(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3873407号
(P3873407)
(45)発行日　平成19年1月24日(2007.1.24)　(24)登録日　平成18年11月2日(2006.11.2)

(51)Int.Cl.			F I		
C03C	8/16	(2006.01)	C03C	8/16	
C03C	8/18	(2006.01)	C03C	8/18	
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
			G03F	7/004	505

請求項の数 12　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願平9-305676
(22)出願日　平成9年11月7日(1997.11.7)
(65)公開番号　特開平10-182185
(43)公開日　平成10年7月7日(1998.7.7)
審査請求日　平成14年2月19日(2002.2.19)
(31)優先権主張番号　特願平8-294962
(32)優先日　平成8年11月7日(1996.11.7)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　堀内　健
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　井口　雄一朗
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内
(72)発明者　正木　孝樹
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内

審査官　山崎　直也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性ガラスペースト

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ガラス粉末を含む無機粉末と感光性化合物を含む有機成分からなる感光性ガラスペーストであって、該ガラス粉末の屈折率が１．５～２の範囲であり、かつ、Ｒｕ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、ＣｕおよびＮｉの群から選ばれた少なくとも１種の金属またはその酸化物を該ガラス粉末量の０．５～５重量％含有することを特徴とする感光性ガラスペースト。

【請求項２】

ガラス粉末の屈折率が１．５～１．８の範囲であることを特徴とする請求項１記載の感光性ガラスペースト。

【請求項３】

含有する金属または金属酸化物がガラス粉末表面に付着していることを特徴とする請求項１または２記載の感光性ガラスペースト。

【請求項４】

含有する金属または金属酸化物がガラス粉末表面を被覆していることを特徴とする請求項１または２記載の感光性ガラスペースト。

【請求項５】

無機粉末の６０重量％以上がガラス粉末であることを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。

【請求項６】

酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも１種類を３～２０重量％

含むガラス粉末を用いることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。
【請求項７】
ガラス粉末が、酸化物換算表記で
酸化リチウム　　２～１５重量％
酸化珪素　　１５～５０重量％
酸化ホウ素　　１５～４０重量％
酸化バリウム　　２～１５重量％
酸化アルミニウム　　６～２５重量％
の成分を含有することを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。
【請求項８】
ガラス粉末が、酸化ビスマス、酸化鉛、酸化亜鉛のうち少なくとも１種類をガラス中に、５～５０重量％含むことを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。
【請求項９】
ガラス粉末が、酸化物換算表記で
酸化ビスマス　　１０～４０重量％
酸化珪素　　３～５０重量％
酸化ホウ素　　１０～４０重量％
酸化バリウム　　８～２０重量％
酸化亜鉛　　１０～３０重量％
の成分を含有することを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。
【請求項１０】
ガラス粉末が、酸化物換算表記で
酸化ビスマス　　２０～５０重量％
酸化珪素　　３～５０重量％
酸化ホウ素　　５～３０重量％
酸化亜鉛　　５～３０重量％
の成分を含有することを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。
【請求項１１】
ガラス粉末のガラス転移点が４３０～５００℃、ガラス軟化点が４７０～５８０℃であることを特徴とする請求項１～１０のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。
【請求項１２】
ガラス粉末の平均粒子径が０．５～５μｍであることを特徴とする請求項１～１１のいずれかに記載の感光性ガラスペースト。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁の作製に用いる感光性ペースト法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）は液晶パネルに比べて高速の表示が可能であり、かつ大型化が容易であることから、ＯＡ機器および広報表示装置などの分野に浸透している。また、高品位テレビジョンの分野などでの進展が非常に期待されている。
【０００３】
このような用途の拡大にともなって、繊細で多数の表示セルを有するカラーＰＤＰが注目

されている。ＰＤＰは、前面ガラス基板と背面ガラス基板との間に備えられた放電空間内で対抗するアノードおよびカソード電極間にプラズマ放電を生じさせ、上記放電空間内に封入されているガスから発生した紫外線を、放電空間内に設けた蛍光体にあてることにより表示を行うものである。この場合、放電の広がりを一定領域に押さえ、表示を規定のセル内で行わせると同時に、かつ均一な放電空間を確保するために隔壁（障壁、リブともいう）が設けられている。
上記の隔壁の形状は、およそ幅３０～８０μｍ、高さ１００～２００μｍであるが、通常は前面ガラス基板や背面ガラス基板にガラスからなる絶縁ペーストをスクリーン印刷法で印刷・乾燥し、この印刷・乾燥工程を１０～２０回繰り返して所定の高さにした後、焼成して形成している。しかしながら、通常のスクリーン印刷法では、特にパネルサイズが大型化した場合に、あらかじめ前面透明平面板上に形成された放電電極と絶縁ガラスペーストの印刷場所との位置あわせが難しく、位置精度が得られ難い問題がある。しかも１０～２０回のガラスペーストの重ね合わせ印刷を行うことによって隔壁および壁体の側面エッジ部の波打ちや裾の乱れが生じ、高さの精度が得られないため、表示品質が悪くなり、また作業性が悪い、歩留まりが低いという問題がある。特に、パターン幅が５０μｍ、ピッチが１００μｍ以下になると隔壁底部がペーストのチクソトロピー性により滲みやすく、シャープで残渣のない隔壁形成が難しくなる問題がある。
【０００４】
ＰＤＰの大面積化、高解像度化にともない、このようなスクリーン印刷による方法では、高アスペクト比、高精細の隔壁の製造がますます技術的に困難となり、かつコスト的に不利になってきている。
【０００５】
これらの問題を改良する方法として、特開平１－２９６５３４号公報、特開平２－１６５５３８号公報、特開平５－３４２９９２号公報、特開平６－２９５６７６号公報では、隔壁を感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術により形成する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では、感光性絶縁ペーストのガラス含有量が少ないために焼成後に緻密な隔壁が得られなかったり、感光性絶縁ペーストの感度や解像度が低い問題があった。このためにスクリーン印刷・露光・現像の工程を繰り返し行うことによって高アスペクト比の隔壁を得る必要があった。しかしながら、印刷・露光・現像を繰り返し行うのでは、位置あわせの問題が生じたり、低コスト化に限界があった。
【０００６】
特開平８－５０８１１号公報では、感光性ガラスペースト法を用いて、隔壁を１回の露光で形成する方法が提案されている。しかしながら、この方法では、隔壁が白色であるため、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイに用いる際に、コントラストが不足するという問題があった。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイなどの黒色隔壁を形成する際に用いる感光性ガラスペーストに関する。
【０００８】
本発明は、黒色粉末を含有した感光性ガラスペーストを用いることにより、黒色隔壁を形成することを目的とする。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
本発明の目的は、ガラス粉末を含む無機粉末と感光性化合物を含む有機成分からなる感光性ガラスペーストであって、該ガラス粉末の屈折率が１．５～２の範囲であり、かつ、Ｒｕ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、ＣｕおよびＮｉの群から選ばれた少なくとも１種の金属またはその酸化物を該ガラス粉末量の０．５～５重量％含有することを特徴とする感光性ガラスペーストによって達成される。
【００１０】

【発明の実施の形態】
本発明は感光性ガラスペースト中のガラス粉末中に金属または金属酸化物を添加、またはガラス粉末表面に付着、または被覆させることにより黒色化をはかり、黒色の隔壁パターンを形成可能とすることを特徴とする。
【００１１】
本発明は、種々の金属または金属酸化物を添加することによって、隔壁を着色することができる。例えば、感光性ペースト中に黒色の金属酸化物または金属を０．５～５重量％含むことによって、黒色のパターンを形成することができる。
【００１２】
含有させる金属酸化物または金属は、隔壁形成時の焼成後に黒色になるものであれば、ペースト添加時に黒色でなくともよい。好ましい材料としては酸化物が黒色であるＲｕ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｎｉなどの金属が挙げられ、それらを、少なくとも１種以上含ませることが好ましい。さらに好ましくはＣｒ、Ｆｅ、Ｎｉなどの金属粉を混ぜることが効果的に黒色の隔壁になるためよい。
【００１３】
また黒色に着色するために、ガラス粉末を黒色金属または金属酸化物を付着、または被覆させてもよい。
【００１４】
金属をガラス粉末の表面に化学メッキしたのち、４００～５００℃で３０分～数時間焼成することにより、粉末の黒色化が可能となる。具体的には、所望の金属塩または金属錯体の水溶液にガラス粉末を分散させておき、この分散剤に還元剤を添加して、ガラス粉末に金属を析出させ、その後焼成することにより金属を酸化し、黒色とする。
【００１５】
焼成することによって、金属酸化物の添加量が少ない場合は、ガラス粉末表面に金属酸化物の粉末が均一に、点々と付着する。添加量が多い場合は均一に被覆され、薄膜が形成される。この際、用いるガラス粉末としては、平均粒径が０．５～５μｍであることが被覆の容易さから好ましい。
【００１６】
また、付着または被覆する金属は、酸化物が黒色であるＲｕ、Ｃｒ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｍｎ、Ｃｕ、Ｎｉの内、少なくとも１種以上用いることがよい。用いる金属塩または金属錯体は上記金属の塩または錯体であり、水溶性であれば特に限定しないが、たとえばハロゲン化物、シアン化物、硫酸塩、硝酸塩、アンミン錯体、ニトロシル錯体、カルボニル錯体、アクア錯体が好ましい。特に、たとえばＲｕの場合、$2RuCl_2(OH)\cdot 7NH_3\cdot 3H_2O$、$RuO_2(NH_3)_2(OH)_2$、$Na_2RuO_4$、$K_2RuO_4$、$Rb_2RuO_4$、$Cs_2RuO_4$、$(NH_4)_2RuO_4$、$Mg_2RuO_4$、$Ca_2RuO_4$、$Sr_2RuO_4$、$Ba_2RuO_4$、$Ag_2RuO_4$、$Ru(NO)Cl_2\cdot H_2O$、$Ru(NO)Br_2\cdot H_2O$、$Ru(NO)I_3$ が好ましい。
【００１７】
含有、付着または被覆する金属または金属酸化物は、ガラス粉末量の０．５～５重量％であることが、得られた隔壁の黒色度、パターン形成性および焼結性の点で優れていることから好ましい。
【００１８】
０．５重量％より小さいと、黒色度が弱くなり、灰色がかって見え、コントラスト向上に効果がない。また５重量％より大きいと、ガラスの軟化点が上昇したり、熱膨張係数をガラス基板と整合させるのが難しくなる。また、黒色度が強くなりすぎて、紫外線が下部まで到達しなくなり、パターン形成性が低下するので好ましくない。
【００１９】
さらに、黒色以外に、赤、青、緑等に発色する無機顔料を添加したペーストを用いることによって、各色のパターンを形成できる。これらの着色パターンは、プラズマディスプレイのカラーフィルターなどに好適に用いることができる。

【００２０】
パターン形成性の容易さから、ガラス粉末の屈折率は１．５～２の範囲にあるのが好ましい。感光性ガラスペースト法を用いる場合には、有機成分の平均屈折率がガラス粉末の平均屈折率と大きく異なる場合は、ガラス粉末と感光性有機成分の界面での反射・散乱が大きくなり、精細なパターンが得られない。一般的な有機成分の屈折率は１．４５～１．７であるため、パターン形成性を向上させるためには、ガラス粉末と有機成分の屈折率を整合させ、ガラス粉末の平均屈折率を１．５～２にすることが好ましい。さらにパターン形成性を向上させるには１．５～１．８がより好ましい。
【００２１】
ガラス材質の屈折率測定は、感光性ガラスペースト法で露光する光の波長で測定することが効果を確認する上で正確である。特に、３５０～６５０ｎｍの範囲の波長の光で測定することが好ましい。さらには、ｉ線（３６５ｎｍ）もしくはｇ線（４３６ｎｍ）での屈折率測定が好ましい。
【００２２】
本発明の感光性ペーストは、無機粉末、感光性成分を含有する有機成分を必須成分とするが、各成分に関する詳細を以下にする。
【００２３】
無機粉末の粒子径は、作製しようとするパターンの形状を考慮して選ばれるが、体積平均粒子径（Ｄ５０）が、０．５μｍ以上であることが、パターン形成上好ましく、さらには、２μｍ以上であることがより好ましい。ただし、Ｄ５０が５μｍ以上になると、高精度のパターン形成時に表面凹凸が生じるため、Ｄ５０が０．５～５μｍが好ましい。また、比表面積０．２～３m^2／ｇのガラス粉末を用いることが、パターン形成上好ましい。
【００２４】
プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁に用いる場合は、無機粉末の６０重量％以上にガラス粉末を用いることが好ましい。６０重量％以下になると、焼結性を阻害する原因となり、最適な焼結温度が上昇し、形成した隔壁の強度が不足したり、基板そりの原因になることがあり、好ましくない。
【００２５】
ガラス粉末としては、次のような酸化物を含む組成物であることが好ましい。酸化珪素はガラス中に、３～６０重量％の範囲で配合することが好ましい。３重量％未満の場合はガラス層の緻密性、強度や安定性が低下し、また熱膨張係数が所望の値から外れ、ガラス基板とのミスマッチが起こりやすい。また６０重量％以下にすることによって、熱軟化点が低くなり、ガラス基板への十分な焼き付けが可能となる。
【００２６】
酸化ホウ素はガラス中に、５～５０重量％の範囲で配合することによって、電気絶縁性、強度、熱膨張係数、絶縁層の緻密性などの電気、機械および熱的特性を向上することができる。５０重量％を越えるとガラスの安定性が低下する。
【００２７】
酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのうち少なくとも１種類を２～２０重量％含むガラス粉末を用いることによって、ガラス基板上に低温焼成で隔壁が形成できる感光性ガラスペーストを得ることができる。リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の酸化物は添加量としては、２０重量％以下、好ましくは、１５重量％以下にすることによって、ペーストの安定性を向上することができる。また、ガラス転移点、ガラス軟化点を下げることができることから、低温焼成が可能となる。
【００２８】
酸化ナトリウム、酸化リチウム、酸化カリウム等のアルカリ金属の酸化物を合計で２～１０重量％含有するガラスを用いることがより好ましい。熱軟化温度、熱膨張係数のコントロールが容易になるだけでなく、ガラスの平均屈折率を低くでき、有機物との屈折率差を小さくすることが容易になる。２％より小さい時は、熱軟化温度の制御が難しくなる。１０％より大きい時は、放電時にアルカリ金属酸化物の蒸発によって輝度低下をもたらす。

さらにアルカリ金属の酸化物の添加量はペーストの安定性を向上させるためにも、１０重量％より小さいことが好ましく、さらに好ましくは８重量％以下である。

【００２９】

特に、アルカリ金属の中では酸化リチウムを用いることによって、比較的ペーストの安定性を高くすることができ、また、酸化カリウムを用いた場合は、比較的少量の添加でも屈折率を制御できる利点があることから、アルカリ金属酸化物の中でも、酸化リチウムと酸化カリウムの添加が有効である。

【００３０】

酸化リチウムを含むガラス組成としては、酸化物換算表記で

酸化リチウム	２～１５重量％
酸化珪素	１５～５０重量％
酸化ホウ素	１５～４０重量％
酸化バリウム	２～１５重量％
酸化アルミニウム	６～２５重量％

の組成を含むものを５０重量％以上含有することが好ましい。

【００３１】

また、上記組成で、酸化リチウムの代わりに、酸化ナトリウム、酸化カリウムを用いても良いが、ペーストの安定性の点で、酸化リチウムが好ましい。

【００３２】

酸化ビスマス、酸化鉛、酸化亜鉛のうち少なくとも１種類をガラス中に、５～５０重量％含むガラス粉末を用いることによっても、ガラス基板上に低温焼成で隔壁が形成できる感光性ガラスペーストを得ることができる。５０重量％を越えるとガラスの耐熱温度が低くなり過ぎてガラス基板上への焼き付けが難しくなる。特に、酸化ビスマスを５～５０重量％含有するガラスを用いることは、ペーストのポットライフが長いなどの利点がある。

【００３３】

酸化ビスマスを含有するガラスは熱軟化温度や耐水性向上の点から好ましいが、酸化ビスマスを１０重量％以上含むガラスは、屈折率が１．６以上になるものが多い。このため酸化ナトリウム、酸化リチウム、酸化カリウムなどのアルカリ金属の酸化物と酸化鉛を併用することによって、熱軟化温度、熱膨張係数、耐水性、屈折率のコントロールが容易になる。

【００３４】

酸化ビスマスを含むガラス組成としては、酸化物換算表記で

酸化ビスマス	１０～４０重量％
酸化珪素	３～５０重量％
酸化ホウ素	１０～４０重量％
酸化バリウム	８～２０重量％
酸化亜鉛	１０～３０重量％

の組成を含むことが好ましい。

【００３５】

または

酸化ビスマス	２０～５０重量％
酸化珪素	３～５０重量％
酸化ホウ素	５～３０重量％
酸化亜鉛	５～３０重量％

の組成を含むことが好ましい。

【００３６】

また、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化亜鉛のような金属酸化物と酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムのようなアルカリ金属酸化物の両方を含有するガラスによって、より低いアルカリ含有量で熱軟化温度や線熱膨張係数のコントロールが容易になる。

【００３７】

また、ガラス粉末中に、酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなど、特に酸化アルミニウム、酸化バリウム、酸化亜鉛を添加することにより、硬度や加工性を改良することができるが、熱軟化点、熱膨張係数、屈折率の制御の点からは、その含有量は４０重量％以下が好ましく、より好ましくは２５重量％以下である。
感光性ガラスペースト法に用いるガラス粉末の量は、ガラス粉末と有機成分の和に対して６５～８５重量％であるのが好ましい。
【００３８】
６５重量％より小さいと、焼成時の収縮率が大きくなり、隔壁の断線、剥がれの原因となるため、好ましくない。また、焼成時に多くの有機成分が焼失することにより、空孔が発生しやすく、好ましくない。さらにパターン太り、現像時の残膜の発生が起こりやすい。８５重量％より大きいと、感光性成分が少ないことにより、パターンの形成性が悪くなる。
【００３９】
プラズマディスプレイやプラズマアドレス液晶ディスプレイの隔壁に用いる場合は、ガラス転移点、熱軟化点の低いガラス基板上にパターン形成する。
【００４０】
そこで、本発明は、ガラス転移点が４３０～５００℃、ガラス軟化点が４７０～５８０℃であるガラス粉末を含むことが好ましい。
【００４１】
ガラス転移点が５００℃、熱軟化点が５８０℃より高いと、高温で焼成しなければならず、焼成の際に基板に歪みが生じる。またガラス転移点が４３０℃、熱軟化点が４７０℃より低い材料は、その後の工程で、蛍光体を塗布、焼成する際に隔壁に歪みが生じ、剥がれ、断線の原因になるため好ましくない。
【００４２】
また、基板ガラスに用いられる一般的な高歪点ガラスの線膨張係数が８０～９０×10^{-7}／°Ｋである。基板のそりを防ぐ点で優れていることから、隔壁を構成するガラス材料の線熱膨張係数は５０～９０×10^{-7}／Ｋであることが好ましい。さらに好ましくは、６０～９０×10^{-7}／Ｋであることが良い。この範囲外では、線膨張係数の差により、基板のそりが生じる。
本発明の隔壁材料にガラス軟化点が６５０～８５０℃であるフィラーを１０～５０重量％含ませてもよい。これにより、感光性ガラスペースト法において、パターン形成後の焼成時の収縮率が小さくなり、パターン形成が容易になる。フィラーとしては、熱軟化温度が６００℃以上の高融点ガラスやセラミックスなどを用いることができる。
【００４３】
高融点ガラス粉末としては、酸化珪素、酸化アルミニウムを１５重量％以上含有するガラス粉末が好ましく、これらの含有量合計がガラス粉末中５０重量％以上であることが、必要な熱特性を持たせるためには有効である。一例としては、以下の組成を含有するガラス粉末を用いることが好ましい。
【００４４】
酸化珪素　　：１５～５０重量％
酸化ホウ素　　：　５～２０重量％
酸化アルミニウム：１５～５０重量％
酸化バリウム　：　２～１０重量％
有機成分は、感光性モノマー、感光性オリゴマー、感光性ポリマーのうち少なくとも１種類から選ばれる感光性成分を含有し、さらに必要に応じて、バインダー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、増感剤、増感助剤、重合禁止剤、可塑剤、増粘剤、有機溶媒、酸化防止剤、分散剤、消泡剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤などの添加剤成分を加えることも行われる。
【００４５】

感光性成分としては、光不溶化型のものと光可溶化型のものがあり、光不溶化型のものとして、
（Ａ）分子内に不飽和基などを１つ以上有する官能性のモノマー、オリゴマー、ポリマーを含有するもの
（Ｂ）芳香族ジアゾ化合物、芳香族アジド化合物、有機ハロゲン化合物などの感光性化合物を含有するもの
（Ｃ）ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などいわゆるジアゾ樹脂といわれるもの等がある。

【００４６】

また、光可溶型のものとしては、
（Ｄ）ジアゾ化合物の無機塩や有機酸とのコンプレックス、キノンジアゾ類を含有するもの
（Ｅ）キノンジアゾ類を適当なポリマーバインダーと結合させた、例えばフェノール、ノボラック樹脂のナフトキノン－１，２－ジアジド－５－スルフォン酸エステル等がある。

【００４７】

本発明において用いる感光性成分は、上記のすべてのものを用いることができる。感光性ペーストとして、無機粉末と混合して簡便に用いることができる感光性成分は、（Ａ）のものが好ましい。

【００４８】

感光性モノマーとしては、炭素－炭素不飽和結合を含有する化合物で、その具体的な例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ｎ－プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ｎ－ブチルアクリレート、ｓｅｃ－ブチルアクリレート、ｓｅｃ－ブチルアクリレート、イソ－ブチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、ｎ－ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、２－エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、グリシジルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート、イソボニルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、アリル化シクロヘキシルジアクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，３－ブチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールジアクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリグリセロールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、フェニルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、１－ナフチルアクリレート、２－ナフチルアクリレート、ビスフェノールＡジアクリレート、ビスフェノールＡ－エチレンオキサイド付加物のジアクリレート、ビスフェノールＡ－プロピレンオキサイド付加物のジアクリレート、チオフェノールアクリレート、ベンジルメルカプタンアクリレート等のアクリレート、また、これらの芳香環の水素原子のうち、１～５個を塩素または臭素原子に置換したモノマー、もしくは、スチレン、ｐ－メチルスチレン、ｏ－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、塩素化スチレン、臭素化スチレン、α－メチルスチレン、塩素化α－メチルスチレン、臭素化α－メチルスチレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレン、カルボキシメチルスチレン、ビニルナフタレ

ン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、および、上記化合物の分子内のアクリレートを一部もしくはすべてをメタクリレートに変えたもの、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、１－ビニル－２－ピロリドンなどが挙げられる。本発明ではこれらを１種または２種以上使用することができる。

【００４９】

これら以外に、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を加えることによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【００５０】

これらモノマーの含有率は、ガラス粉末と感光性成分の和に対して、５～３０重量％が好ましい。これ以外の範囲では、パターンの形成性の悪化、硬化後の硬度不足が発生するため好ましくない。

【００５１】

バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル－メタクリル酸エステル共重合体、α－メチルスチレン重合体、ブチルメタクリレート樹脂などがあげられる。

【００５２】

また、前述の炭素－炭素二重結合を有する化合物のうち少なくとも１種類を重合して得られたオリゴマーやポリマーを用いることができる。重合する際に、これら光反応性モノマーの含有率が、１０重量％以上、さらに好ましくは３５重量％以上になるように、他の感光性のモノマーと共重合することができる。

【００５３】

共重合するモノマーとしては、不飽和カルボン酸等の不飽和酸を共重合することによって、感光後の現像性を向上することができる。不飽和カルボン酸の具体的な例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸、またはこれらの酸無水物などがあげられる。

【００５４】

こうして得られた側鎖にカルボキシル基等の酸性基を有するポリマーもしくはオリゴマーの酸価（ＡＶ）は５０～１８０、さらには７０～１４０の範囲が好ましい。酸価が５０未満であると、現像許容幅が狭くなる。また、酸価が１８０を越えると未露光部の現像液に対する溶解性が低下するようになるため現像液濃度を濃くすると露光部まで剥がれが発生し、高精細なパターンが得られにくい。

【００５５】

以上示した、ポリマーもしくはオリゴマーに対して、光反応性基を側鎖または分子末端に付加させることによって、感光性を持つ感光性ポリマーや感光性オリゴマーとして用いることができる。好ましい光反応性基は、エチレン性不飽和基を有するものである。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基などがあげられる。

【００５６】

このような側鎖をオリゴマーやポリマーに付加させる方法は、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドを付加反応させて作る方法がある。

【００５７】

グリシジル基を有するエチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、アリルグリシジルエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトニルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル、イソクロトン酸グリシジルエーテルなどがあげられる。

【００５８】

イソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物としては、（メタ）アクリロイルイソシアネート、（メタ）アクリロイルエチルイソシアネート等がある。

【００５９】

また、グリシジル基やイソシアネート基を有するエチレン性不飽和化合物やアクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドまたはアリルクロライドは、ポリマー中のメルカプト基、アミノ基、水酸基やカルボキシル基に対して０．０５～１モル当量付加させることが好ましい。

【００６０】

感光性ガラスペースト中の感光性ポリマー、感光性オリゴマーおよびバインダーからなるポリマー成分の量としては、パターン形成性、焼成後の収縮率の点で優れていることから、ガラス粉末と感光性成分の和に対して、５～３０重量％であることが好ましい。この範囲外では、パターン形成が不可能もしくは、パターンの太りがでるため好ましくない。

【００６１】

光重合開始剤としての具体的な例として、ベンゾフェノン、ｏ－ベンゾイル安息香酸メチル、４，４－ビス（ジメチルアミン）ベンゾフェノン、４，４－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４－ジクロロベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４－メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニル－２－フェニルアセトフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、ｐ－ｔ－ブチルジクロロアセトフェノン、チオキサントン、２－メチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、ベンジル、ベンジルジメチルケタノール、ベンジルメトキシエチルアセタール、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、アントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、２－アミルアントラキノン、β－クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンゾスベロン、メチレンアントロン、４－アジドベンザルアセトフェノン、２，６－ビス（ｐ－アジドベンジリデン）シクロヘキサノン、２，６－ビス（ｐ－アジドベンジリデン）－４－メチルシクロヘキサノン、２－フェニル－１，２－ブタジオン－２－（ｏ－メトキシカルボニル）オキシム、１－フェニル－プロパンジオン－２－（ｏ－エトキシカルボニル）オキシム、１，３－ジフェニル－プロパントリオン－２－（ｏ－エトキシカルボニル）オキシム、１－フェニル－３－エトキシ－プロパントリオン－２－（ｏ－ベンゾイル）オキシム、ミヒラーケトン、２－メチル－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノ－１－プロパノン、ナフタレンスルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、Ｎ－フェニルチオアクリドン、４，４－アゾビスイソブチロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリブロモフェニルスルホン、過酸化ベンゾインおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組み合わせなどがあげられる。本発明ではこれらを１種または２種以上使用することができる。

【００６２】

光重合開始剤は、感光性成分に対し、０．０５～３０重量％の範囲で添加され、より好ましくは、０．１～３０重量％である。重合開始剤の量が少なすぎると、光感度が不良となり、光重合開始剤の量が多すぎれば、露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【００６３】

紫外線吸収剤を添加することも有効である。紫外線吸収効果の高い化合物を添加することによって高アスペクト比、高精細、高解像度が得られる。紫外線吸収剤としては有機系染料からなるもの、中でも３５０～４５０ｎｍの波長範囲で高ＵＶ吸収係数を有する有機系染料が好ましく用いられる。具体的には、アゾ系染料、アミノケトン系染料、キサンテン系染料、キノリン系染料、アミノケトン系染料、アントラキノン系、ベンゾフェノン系、ジフェニルシアノアクリレート系、トリアジン系、ｐ－アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は吸光剤として添加した場合にも、焼成後の絶縁膜中に残存しないで吸光剤による絶縁膜特性の低下を少なくできるので好ましい。これらの中でもアゾ系およ

びベンゾフェノン系染料が好ましい。

【００６４】

有機染料の添加量はガラス粉末に対して０．０５～１重量％が好ましい。０．０５重量％以下では紫外線吸光剤の添加効果が減少し、１重量％を越えると焼成後の絶縁膜特性が低下するので好ましくない。より好ましくは０．１～０．１８重量％である。

【００６５】

有機染料からなる紫外線吸光剤の添加方法の一例を上げると、有機染料を予め有機溶媒に溶解した溶液を作製し、それをペースト作製時に混練する方法以外に、該有機溶媒中にガラス粉末を混合後、乾燥する方法があげられる。この方法によってガラス粉末の個々の粒子表面に有機の膜をコートしたいわゆるカプセル状の粉末が作製できる。

【００６６】

本発明において、無機粉末に含まれるＰｂ、Ｆｅ、Ｃｄ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｍｇなどの金属および酸化物がペースト中に含有する感光性成分と反応してペーストが短時間でゲル化し、塗布できなくなる場合がある。このような反応を防止するために安定化剤を添加してゲル化を防止することが好ましい。用いる安定化剤としては、トリアゾール化合物が好ましく用いられる。トリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール誘導体が好ましく用いられる。この中でも特にベンゾトリアゾールが有効に作用する。本発明において使用されるベンゾトリアゾールによるガラス粉末の表面処理の一例を上げると、無機粉末に対して所定の量のベンゾトリアゾールを酢酸メチル、酢酸エチル、エチルアルコール、メチルアルコールなどの有機溶媒に溶解した後、これら粉末が十分に浸すことができるように溶液中に１～２４時間浸積する。浸積後、好ましくは２０～３０℃下で自然乾燥して溶媒を蒸発させてトリアゾール処理を行った粉末を作製する。使用される安定化剤の割合（安定化剤／無機粉末）は０．０５～５重量％が好ましい。

【００６７】

増感剤は、感度を向上させるために添加される。増感剤の具体例としては、２，４－ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、２，３－ビス（４－ジエチルアミノベンザル）シクロペンタノン、２，６－ビス（４－ジメチルアミノベンザル）シクロヘキサノン、２，６－ビス（４－ジメチルアミノベンザル）－４－メチルシクロヘキサノン、ミヒラーケトン、４，４－ビス（ジエチルアミノ）－ベンゾフェノン、４，４－ビス（ジメチルアミノ）カルコン、４，４－ビス（ジエチルアミノ）カルコン、ｐ－ジメチルアミノシンナミリデンインダノン、ｐ－ジメチルアミノベンジリデンインダノン、２－（ｐ－ジメチルアミノフェニルビニレン）－イソナフトチアゾール、１，３－ビス（４－ジメチルアミノベンザル）アセトン、１，３－カルボニル－ビス（４－ジエチルアミノベンザル）アセトン、３，３－カルボニル－ビス（７－ジエチルアミノクマリン）、Ｎ－フェニル－Ｎ－エチルエタノールアミン、Ｎ－フェニルエタノールアミン、Ｎ－トリルジエタノールアミン、Ｎ－フェニルエタノールアミン、ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、３－フェニル－５－ベンゾイルチオテトラゾール、１－フェニル－５－エトキシカルボニルチオテトラゾールなどがあげられる。

【００６８】

本発明ではこれらを１種または２種以上使用することができる。なお、増感剤の中には光重合開始剤としても使用できるものがある。増感剤を本発明の感光性ペーストに添加する場合、その添加量は感光性成分に対して通常０．０５～３０重量％である。増感剤の量が少なすぎれば光感度を向上させる効果が発揮されず、増感剤の量が多すぎれば露光部の残存率が小さくなりすぎるおそれがある。

【００６９】

重合禁止剤は、保存時の熱安定性を向上させるために添加される。重合禁止剤の具体的な例としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンのモノエステル化物、Ｎ－ニトロソジフェニルアミン、フェノチアジン、ｐ－ｔ－ブチルカテコール、Ｎ－フェニルナフチルアミン、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－メチルフェノール、クロラニール、ピロガロールなどが挙げられる。重合禁止剤を添加する場合、その添加量は、感光性ペースト中に、通常、０．０

０１～１重量％である。
【００７０】
可塑剤の具体的な例としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリンなどがあげられる。
【００７１】
隔壁の空孔を減少させるために、ポリエチレングリコール（分子量４００～８００）などのアルキレングリコール系の消泡剤を添加するのが効果的である。ペースト中の気泡を減少させ、焼成前の隔壁パターン中の空孔を減少させることができる。
酸化防止剤は、保存時におけるアクリル系共重合体の酸化を防ぐために添加される。酸化防止剤の具体的な例として２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、２，６－ジ－ｔ－４－エチルフェノール、２，２－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、２，２－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４－ビス－（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス－（２－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス－（２－メチル－４－ヒドロキシ－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、ビス［３，３－ビス－（４－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド］グリコールエステル、ジラウリルチオジプロピオナート、トリフェニルホスファイトなどが挙げられる。酸化防止剤を添加する場合、その添加量は通常、添加量は、ペースト中に、通常、０．００１～１重量％である。
【００７２】
本発明の感光性ペーストには、溶液の粘度を調整したい場合、有機溶媒を加えてもよい。このとき使用される有機溶媒としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルエチルケトン、ジオキサン、アセトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、テトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、γ－ブチロラクトン、ブロモベンゼン、クロロベンゼン、ジブロモベンゼン、ジクロロベンゼン、ブロモ安息香酸、クロロ安息香酸などやこれらのうちの１種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。
【００７３】
感光性ガラスペースト法を用いる場合、上述したようにガラス成分と感光性成分である有機成分の屈折率を近づけることが重要である。
【００７４】
有機成分の屈折率とは、露光により感光性成分を感光させる時点におけるペースト中の有機成分の屈折率のことである。つまり、ペーストを塗布し、乾燥工程後に露光を行う場合は、乾燥工程後のペースト中の有機成分の屈折率のことである。例えば、ペーストをガラス基板上に塗布した後、５０～１００℃で１～３０分乾燥して屈折率を測定する方法などがある。
【００７５】
本発明における屈折率の測定は、一般的に行われるエリプソメトリー法やＶブロック法が好ましく、測定は露光する光の波長で行うことが効果を確認する上で正確である。特に、３５０～６５０ｎｍの範囲中の波長の光で測定することが好ましい。さらには、ｉ線（３６５ｎｍ）もしくはｇ線（４３６ｎｍ）での屈折率測定が好ましい。
【００７６】
また、有機成分が光照射によって重合した後の屈折率を測定するためには、ペースト中に対して光照射する場合と同様の光を有機成分のみに照射することによって測定できる。
【００７７】
また、増感剤は、露光波長に吸収を有しているものが用いられる。この場合、吸収波長近傍では屈折率が極端に高くなるため、増感剤を多量に添加することによって、有機成分の屈折率を向上することができる。この場合の増感剤の添加量は３～１０重量％添加することができる。
【００７８】

感光性ペーストは、通常、無機粉末、紫外線吸光剤、感光性ポリマー、感光性モノマー、光重合開始剤、ガラスフリットおよび溶媒等の各種成分を所定の組成となるように調合した後、３本ローラや混練機で均質に混合分散し作製する。

【００７９】

ペーストの粘度は無機粉末、増粘剤、有機溶媒、可塑剤および沈殿防止剤などの添加割合によって適宜調整されるが、その範囲は２０００～２０万ｃｐｓ（センチ・ポイズ）である。例えばガラス基板への塗布をスクリーン印刷法以外にスピンコート法で行う場合は、２００～５０００ｃｐｓが好ましい。スクリーン印刷法で１回塗布して膜厚１０～２０μｍを得るには、５万～２０万ｃｐｓが好ましい。

【００８０】

次に、感光性ペーストを用いてパターン加工を行う一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【００８１】

ガラス基板やセラミックスの基板、もしくは、ポリマー製フィルムの上に、感光性ペーストを全面塗布、もしくは部分的に塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、ブレードコーター等の方法を用いることができる。塗布厚みは、塗布回数、スクリーンのメッシュ、ペーストの粘度を選ぶことによって調整できる。

【００８２】

ここでペーストを基板上に塗布する場合、基板と塗布膜との密着性を高めるために基板の表面処理を行うことができる。表面処理液としてはシランカップリング剤、例えばビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、トリス－（２－メトキシエトキシ）ビニルシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、γ（２－アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－クロロプロピルトリメトキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシランなどあるいは有機金属例えば有機チタン、有機アルミニウム、有機ジルコニウムなどである。シランカップリング剤あるいは有機金属を有機溶媒、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコールなどで０．１～５％の濃度に希釈したものを用いる。次にこの表面処理液をスピナーなどで基板上に均一に塗布した後に８０～１４０℃で１０～６０分間乾燥することによって表面処理ができる

また、フィルム上に塗布した場合、フィルム上で乾燥を行った後、次の露光工程を行う場合と、ガラスやセラミックの基板上に張り付けた後、露光工程を行う方法がある。

【００８３】

塗布した後、露光装置を用いて露光を行う。露光は通常のフォトリソグラフィーで行われるように、フォトマスクを用いてマスク露光する方法が一般的である。用いるマスクは、感光性有機成分の種類によって、ネガ型もしくはポジ型のどちらかを選定する。また、フォトマスクを用いずに、赤色や青色のレーザー光などで直接描画する方法を用いても良い。

【００８４】

露光装置としては、ステッパー露光機、プロキシミティ露光機等を用いることができる。また、大面積の露光を行う場合は、ガラス基板などの基板上に感光性ペーストを塗布した後に、搬送しながら露光を行うことによって、小さな露光面積の露光機で、大きな面積を露光することができる。

【００８５】

この際使用される活性光源は、たとえば、可視光線、近紫外線、紫外線、電子線、Ｘ線、レーザー光などが挙げられるが、これらの中で紫外線が好ましく、その光源としてはたとえば低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ、殺菌灯などが使用できる。これらのなかでも超高圧水銀灯が好適である。露光条件は塗布厚みによって異なるが、

１～１００ｍＷ／ｃｍ^2 の出力の超高圧水銀灯を用いて０．５～３０分間露光を行う。

【００８６】

塗布した感光性ペースト表面に酸素遮蔽膜を設けることによって、パターン形状を向上することができる。酸素遮蔽膜の一例としては、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）やセルロースなどの膜、あるいは、ポリエステルなどのフィルムが上げられる。

【００８７】

ＰＶＡ膜の形成方法は濃度が０．５～５重量％の水溶液をスピナーなどの方法で基板上に均一に塗布した後に７０～９０℃で１０～６０分間乾燥することによって水分を蒸発させて行う。また水溶液中にアルコールを少量添加すると絶縁膜との塗れ性が良くなり蒸発が容易になるので好ましい。さらに好ましいＰＶＡの溶液濃度は、１～３重量％である。この範囲にあると感度が一層向上する。ＰＶＡ塗布によって感度が向上するのは次の理由が推定される。すなわち感光性成分が光反応する際に、空気中の酸素があると光硬化の感度を妨害すると考えられるが、ＰＶＡの膜があると余分な酸素を遮断できるので露光時に感度が向上すると考えられる。

【００８８】

ポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等の透明なフィルムを用いる場合は、塗布後の感光性ペーストの上に、これらのフィルムを張り付けて用いる方法もある。

【００８９】

露光後、感光部分と非感光部分の現像液に対する溶解度差を利用して、現像を行うが、この場合、浸漬法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法で行う。

【００９０】

用いる現像液は、感光性ペースト中の有機成分が溶解可能である有機溶媒を使用できる。また該有機溶媒にその溶解力が失われない範囲で水を添加してもよい。感光性ペースト中にカルボキシル基等の酸性基を持つ化合物が存在する場合、アルカリ水溶液で現像できる。アルカリ水溶液として水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム水溶液などのような金属アルカリ水溶液を使用できるが、有機アルカリ水溶液を用いた方が焼成時にアルカリ成分を除去しやすいので好ましい。

【００９１】

有機アルカリとしては、アミン化合物を用いることができる。具体的には、テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどが挙げられる。アルカリ水溶液の濃度は通常０．０１～１０重量％、より好ましくは０．１～５重量％である。アルカリ濃度が低すぎると可溶部が除去されず、アルカリ濃度が高すぎると、パターン部を剥離させ、また非可溶部を腐食させるおそれがあり好ましくない。また、現像時の現像温度は、２０～５０℃で行うことが工程管理上好ましい。

【００９２】

次に焼成炉にて焼成を行う。焼成雰囲気や、温度はペーストや基板の種類によって異なるが、空気中、窒素、水素等の雰囲気中で焼成する。焼成炉としては、バッチ式の焼成炉やベルト式の連続型焼成炉を用いることができる。ガラス基板上にパターン加工する場合は、５４０～６１０℃の温度で１０～６０分間保持して焼成を行う。

【００９３】

また、以上の塗布や露光、現像、焼成の各工程中に、乾燥、予備反応の目的で、５０～３００℃加熱工程を導入しても良い。

【００９４】

【実施例】

以下に、本発明を実施例を用いて、具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定はされない。なお、実施例、比較例中の濃度（％）は特にことわらない限り重量％である。

【００９５】

実施例１

溶媒（γ－ブチロラクトン）およびポリマーを４０％溶液となるよう混合し、攪拌しなが

ら６０℃まで加熱しすべてのポリマーを均質に溶解させた。

【００９６】

ポリマーは、４０％のメタアクリル酸（ＭＡＡ）、３０％のメチルメタアクリレート（ＭＭＡ）および３０％のスチレン（Ｓｔ）からなる共重合体のカルボキシル基に対して０．４当量のグリシジルメタアクリレート（ＧＭＡ）を付加反応させた重量平均分子量４３０００、酸価９５の感光性ポリマーを用いた。

【００９７】

ついで溶液を室温まで冷却し、感光性モノマー、増感剤等を表１に示す割合で加えて溶解させた。その後、この溶液を４００メッシュのフィルターを用いて濾過し、有機ビヒクルを作製した。

【００９８】

次に、スダン（アゾ系有機染料）とガラス粉末に対して０．１３％の割合で秤量した。スダンとは化学式$C_{24}H_{20}N_4O$、分子量３８０．４５のアゾ系有機染料である。そのスダンをアセトンに溶解させ、分散剤を加えてホモジナイザで均質に攪拌し、この溶液中にガラス粉末を添加して均質に分散・混合後、ロータリーエバポレータを用いて、１５０～２００℃の温度で乾燥し、アセトンを蒸発させた。こうして有機染料からなる紫外線吸収剤の膜でガラス粉末の表面を均質にコーティングした（いわゆるカプセル処理した）粉末を作製した。

【００９９】

ガラス粉末は、Li_2O　９％、SiO_2　２２％、B_2O_3　３３％、ＢａＯ　４％、Al_2O_3　２３％、ＺｎＯ　２％、ＭｇＯ　７％の組成のものを用いた。ガラス粉末は、あらかじめアトラクターにて微粉末にし、平均粒径２．６μｍ、屈折率１．５８の非球状粉末を使用した。このガラス粉末に５重量％のRuO_2を均一になるよう混合した。

【０１００】

上記有機ビヒクルと上記紫外線吸収剤添加のガラス粉末を表１に示す組成になるように添加し、３本ローラで混合・分散して、感光性ペーストを調整した。

【０１０１】

この感光性ペーストを１００ｍｍ角ガラス基板上に、３２５メッシュのスクリーンを用いてスクリーン印刷により、均一に塗布した。塗布膜にピンホールなどの発生を回避するために塗布・乾燥を数回以上繰り返し行い、膜厚みの調整を行った。途中の乾燥は８０℃で１０分間行った。その後、８０℃で１時間保持して乾燥した。

【０１０２】

続いて、１５０μｍピッチのネガ型のクロムマスクを用いて、上面から５０ｍＪ／ｃｍ^{2}出力の超高圧水銀灯で紫外線露光した。露光量は２．５Ｊ／ｃｍ^{2}であった。

【０１０３】

次に、３５℃に保持したモノエタノールアミンの０．５重量％の水溶液をシャワーで９０秒間かけることにより現像し、その後シャワースプレーを用いて水洗浄し、光硬化していないスペース部分を除去してガラス基板上にストライプ状の隔壁を形成した。

【０１０４】

このようにして隔壁を形成したガラス基板を、空気中で５６０℃で３０分間焼成を行い、黒色絶縁隔壁を作製した。

【０１０５】

形成した隔壁の断面形状を、走査型電子顕微鏡で観察し、高さ、半値幅を３サンプルずつ測定し、その平均値を算出した。

【０１０６】

結果を表２に示す。黒色の隔壁が得られ、剥がれ、断線もなく、良好なものであった。また実用上の強度も問題なかった。

【０１０７】

実施例２

ガラス組成がLi_2O　１３％、SiO_2　４７％、B_2O_3　２１％、ＢａＯ　５％、Al_2

O_3 ８％、ＺｎＯ ６％、平均粒径３．０μｍ、屈折率１．５８、球状であるガラス粉末を用い、そのガラス粉末表面にＲｕを３重量％になるよう均一に化学メッキし、５８０℃で焼成し黒色とした。また塗布厚みを５０μｍとし、クロムマスクを１００μｍのものにし、露光量を１．２Ｊ／ｃｍ^2 にし、現像時間を７０秒間とし、有機成分の組成を表１のようにした以外は、実施例１と同様にして、検討を行った。結果を表２に示す。

【０１０８】

実施例３

ガラス粉末組成をLi_2O ２％、K_2O １１％、SiO_2 ４７％、$B_2O_3$２１％、ＢａＯ ５％、Al_2O_3 ８％、ＺｎＯ ６％にし、平均粒径３．０μｍ、屈折率１．５３、球状粉末を用い、そのガラス粉末に、ＮｉＯを５重量％混合したものを用いた。また塗布厚みを１５０μｍとし、クロムマスクを１４０μｍピッチに、露光量を１．５Ｊ／ｃｍ^2 にし、感光性ペーストの組成を表１のようにし、現像時間を９０秒間とした以外は、実施例１と同様にして、検討を行った。結果を表２に示す。

【０１０９】

実施例４

組成がBi_2O_3 ２６％、SiO_2 １３％、B_2O_3 １８％、ＢａＯ １４％、Al_2O_3 ４％、ＺｎＯ ２１％、平均粒径３．５μｍ、屈折率１．７３、球状であるガラス粉末を用い、そのガラス表面にＮｉを４重量％になるよう化学メッキ法を用いて付着させ、５８０℃で焼成し、黒色とした。また塗布厚みを１１０μｍとし、クロムマスクを２２０μｍピッチのものに、露光量を７Ｊ／ｃｍ^2 にし、現像時間を５０秒とし、焼成を５８０℃で行った以外は、実施例１と同様にして検討を行った。結果を表２に示す。

【０１１０】

実施例５

ＣｕＯをガラス粉末の５重量％混合し、塗布厚みを１３０μｍとした以外は実施例１と同様にして検討を行った。結果を表２に示す。

【０１１１】

実施例６

Ｆｅ粉末をガラス粉末の５重量％混合し、ほぼ白色のガラス粉末を用いた。また、モノマー(2) の代わりにモノマー(3) を用い、組成を表１のように変更し、塗布厚みを１８０μｍとし、露光量を１Ｊ／ｃｍ^2 にし、現像液濃度を０．２％にし、現像時間を２００秒にした以外は実施例１と同様にして検討を行った。結果を表２に示す。

【０１１４】

比較例１

RuO_2 を０．１％にし、露光量を２Ｊ／ｃｍ^2 にし、現像時間を８０秒にした以外は実施例１と同様にして検討を行った。結果を表２に示す。灰色の隔壁が得られた。

【０１１５】

【表１】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
無機粉末	70	70	75	75	70	70	70
ガラス屈折率	1.58	1.58	1.53	1.73	1.58	1.58	1.58
スダン	0.09	0.09	0.098	0.135	0.09	0.09	0.09
ポリマー	25	37.5	20.83	31.25	25	37.5	25
モノマー①	----	----	----	12.5	----	----	----
モノマー②	20	15	16.67	----	20	----	20
モノマー③	----	----	----	----	----	15	----
開始剤①	3	3	2.5	----	3	4.8	3
開始剤②	----	----	----	2	----	----	----
増感剤	1.8	1.8	1.5	2	1.8	4.8	1.8
EPA	----	----	----	1	----	----	----
可塑剤	----	----	----	1.75	----	----	----
増粘剤	----	----	----	0.5	----	----	----

【０１１６】

【表２】

表2

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
ピッチ（μm）	150	100	140	220	150	150	150
半値幅Lh（μm）	38	34	45	62	42	30	35
高さ（μm）	135	34	96	73	88	120	90
パターン形成性	○	○	○	○	○	○	○
色	黒色	黒色	黒色	黒色	黒色	黒色	灰色

【０１１７】

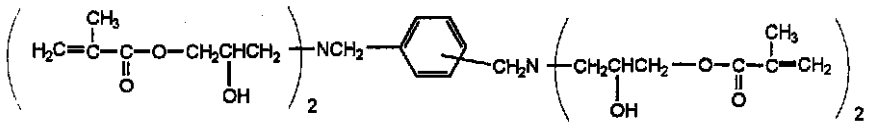
表中の略称に関して、次に示す

スダン　；アゾ系有機染料、化学式$C_{24}H_{20}N_4O$、分子量３８０．４５

モノマー(1)；トリメチロールプロパントリアクリレート・モディファイドＰＯ（”ＴＰＡ３３０”）

モノマー(2)；

【化１】



モノマー(3) ；X_2-N-CH(CH_3)-CH_2-(O-CH_2-CH(CH_3))$_n$-N-X_2

X:-CH_2-CH(OH)-CH_2O-CO-C(CH_3)=CH_2

ｎ＝２～１０

開始剤(1) ；２－ベンジル－２ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１

開始剤(2) ；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパノン

増感剤 ；２，４－ジエチルチオキサントン

ＥＰＡ ；ｐ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

可塑剤 ；ジブチルフタレート（ＤＢＰ）

増粘剤 ；酢酸２－（２－ブトキシエトキシ）エチルに溶解させたSiO_2（濃度１５％）

【０１１８】

【発明の効果】

本発明の感光性ガラスペーストを用いることにより、簡便な方法でプラズマディスプレイまたはプラズマアドレス液晶ディスプレイの黒色の隔壁を形成することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０８－０５０８１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１４４８７１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０４８７６７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C 1/00-14/00