

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-165338

(P2005-165338A)

(43) 公開日 平成17年6月23日(2005.6.23)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/40	G03F 7/40 521	2H025
C03C 8/04	C03C 8/04	2H096
C03C 8/10	C03C 8/10	4G062
C03C 8/12	C03C 8/12	4J011
C08F 2/46	C08F 2/46	5C027
審査請求 有 請求項の数 19 O L (全 22 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-357957 (P2004-357957)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(22) 出願日	平成16年12月10日 (2004.12.10)	(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
(62) 分割の表示 原出願日	特願平8-164656の分割 平成8年6月25日 (1996.6.25)	(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
		(72) 発明者	岩永 慶二 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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を可能にするパターン形成方法を提供する。

【解決手段】無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペーストの塗布工程、露光工程、現像工程、および、焼成工程を含み、感光性ペーストとして、前記露光工程の露光波長における厚さ40 μmあたりの全光線透過率が50%以上である感光性ペーストを用いることを特徴とするパターン形成方法によって解決できる。もしくは、無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペーストの塗布工程、露光工程、現像工程、および、焼成工程を含み、感光性ペーストとして、前記露光工程の露光波長における厚さ40 μmあたりの正規透過率が10%以上である感光性ペーストを用いることを特徴とするパターン形成方法によって解決できる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペーストの塗布工程、露光工程、現像工程、および、焼成工程を含み、感光性ペーストとして、前記露光工程の露光波長における厚さ40 μmあたりの全光線透過率が50%以上である感光性ペーストを用いることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 2】

無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペーストの塗布工程、露光工程、現像工程、および、焼成工程を含み、感光性ペーストとして、前記露光工程の露光波長における厚さ40 μmあたりの正規透過率が10%以上である感光性ペーストを用いることを特徴とするパターン形成方法。

10

【請求項 3】

感光性ペーストとして、50～95重量部の無機微粒子と5～50重量部の有機成分を必須成分とする感光性ペーストを用いる請求項1または請求項2に記載のパターン形成方法。

【請求項 4】

感光性ペーストに含まれる無機微粒子として、ガラス微粒子を用いる請求項1～3のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 5】

ガラス微粒子として、熱軟化温度が350～600 のガラス微粒子を用いる請求項4記載のパターン形成方法。

20

【請求項 6】

ガラス微粒子として、平均屈折率が、1.5～1.65の範囲のガラス微粒子を用いる請求項4または請求項5に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

ガラス微粒子として、平均粒子径が、1.5～8 μmの範囲のガラス微粒子を用いる請求項4～6のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 8】

ガラス微粒子として、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種類を含有し、その含有率の合計が3～20重量%のガラス微粒子を用いる請求項4～7のいずれかに記載のパターン形成方法。

30

【請求項 9】

ガラス微粒子として、酸化ビスマス、酸化鉛、酸化亜鉛のうち少なくとも1種類を含有し、その含有率の合計が5～50重量%のガラス微粒子を用いる請求項4～8のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 10】

ガラス微粒子として、球形率80個数%以上のガラス微粒子を用いる請求項4～9のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 11】

ガラス微粒子として、線熱膨張係数が $50 \sim 90 \times 10^{-7}$ のガラス微粒子を用いる請求項4～10のいずれかに記載のパターン形成方法。

40

【請求項 12】

感光性ペーストとして、有機成分中に、分子内にカルボキシル基を含有する重量平均分子量500～10万のオリゴマーもしくはポリマーを10～90重量%含む感光性ペーストを用いる請求項1～11のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 13】

感光性ペーストは、有機成分として、分子内に不飽和二重結合を有する重量平均分子量500～10万のオリゴマーもしくはポリマーを10～90重量%含むものである請求項1～12のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項 14】

50

感光性ペーストは、有機成分として、分子内にカルボキシル基と不飽和二重結合を含有する重量平均分子量500～10万のオリゴマーもしくはポリマーを10～90重量%含むものである請求項1～13のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項15】

感光性ペーストは、有機成分として、有機染料を0.05～5重量%含むものである請求項1～14のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項16】

感光性ペーストの25℃での粘度が、500～50000センチ・ポイズである請求項1～15のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項17】

露光波長が、365nm、405nm、420nm、436nm、488nmのいずれかの波長であることを特徴とする請求項1～16のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項18】

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におけるパターン形成に用いる請求項1～17のいずれかに記載のパターン形成方法。

【請求項19】

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における隔壁の形成に用いる請求項1～17に記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は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におけるパターン形成方法に関する。本発明において用いられる感光性ペーストは、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をはじめとする各種のディスプレイだけでなく、回路材料等のパターン加工にも用いることができる。

【背景技術】

【0002】

近年、ディスプレイにおいて、小型・高精細化が進んでおり、それに伴って、パターン加工技術も技術向上が望まれている。特に、プラズマディスプレイパネルの隔壁形成には、ガラスなどの無機材料を高精度かつ高アスペクト比でパターン加工をできる材料が望まれている。

【0003】

従来、無機材料のパターン加工を行う場合、無機粉末と有機バインダーからなるペーストによるスクリーン印刷が多く用いられている。しかしながらスクリーン印刷は精度の高いパターンが形成できないという欠点があった。

【0004】

こ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号公報では、感光性ペーストを用いてフォトリソグラフィ技術を形成する方法が提案されている。しかしながら、感光性ペーストの感度や解像度が低いために高アスペクト比、高精細の隔壁が得られないために、例えば80μmを越えるような厚みのものをパターン加工する場合、複数回の加工工程(スクリーン印刷・露光・現像)を必要とするため、工程が長くなる欠点があった。

【0005】

また、特開平2-165538号公報では、感光性ペーストを転写紙上にコーティングした後、転写フィルムをガラス基板上に転写して隔壁を形成する方法が、特開平3-57138号公報では、フォトレジスト層の溝に誘電体ペーストを充填して隔壁を形成する方法がそれぞれ提案されている。また特開平4-109536号公報では、感光性有機フィルムを用いて隔壁を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、転写フィルムやフォトレジストあるいは有機フィルムを必要とするために工程が増えるという問題点があった。また、高精細度や高アスペクト比を有する隔壁を得るには至って

10

20

30

40

50

ない。また、隔壁だけでなく、絶縁体層や誘電体層のパターン加工が必要になる場合があるが、隔壁と同様の問題がある。

【0006】

一方、回路材料の分野では、ICを実装するセラミック基板を精密に加工する技術が必要とされているものの、現状では、スクリーン印刷やパンチングによるパターン形成が行われているため、回路材料の小型化に伴う高精度のパターニング要求に対応するための技術が必要とされている。

【特許文献1】特開平1-296534号公報

【特許文献2】特開平2-165538号公報

【特許文献3】特開平5-342992号公報

【特許文献4】特開平3-57138号公報

【特許文献5】特開平4-109536号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明者らは上記欠点のない感光性ペーストについて鋭意検討した結果、次の発明に到達した。特に、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を可能にするパターン形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、感光性ペーストの光線透過率に注目して検討を進めた結果、全光線透過率および正規透過率を高くすることによって、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工を行うことを特徴とするパターン形成方法に関する。

【0009】

本発明の目的は、無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペーストの塗布工程、露光工程、現像工程、および、焼成工程を含み、感光性ペーストとして、前記露光工程の露光波長における厚さ40 μ mあたりの全光線透過率が50%以上である感光性ペーストを用いることを特徴とする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におけるパターン形成方法によって達成される。

【0010】

また、本発明の目的は無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペーストの塗布工程、露光工程、現像工程、および、焼成工程を含み、感光性ペーストとして、前記露光工程の露光波長における感光性ペーストの厚さ40 μ mあたりの正規透過率が10%以上である感光性ペーストを用いることを特徴とする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におけるパターン形成方法によって達成される。

【発明の効果】

【0011】

本発明のパターン形成方法によって、高アスペクト比かつ高精度のパターン加工が可能になる。これによって、ディスプレイ、回路材料等の厚膜、高精度のパターン加工が可能になり、精細性の向上、工程の簡略化が可能になる。

【0012】

特に、簡便に高精度のプラズマディスプレイパネルの隔壁を形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明において用いられる感光性ペーストとは、無機粒子と感光性の化合物を含む有機成分からなり、感光性の有機成分によるフォトリソグラフィを用いたパターン形成後に焼成を行って、無機物のパターンを作成するものである。

【0014】

ペースト中の無機微粒子の含有率は50~95重量%、さらには、70~95重量%であることが焼成時の収縮率が小さく、焼成による形状変化が小さくなり好ましい。

10

20

30

40

50

【0015】

発明者らは、無機微粒子と感光性化合物を含む有機成分を必須成分とする感光性ペーストに関して鋭意検討を進めた結果、厚さ40 μmあたりの全光線透過率が50%以上であることが、高アスペクト比のパターン加工を行う上で有効な方法であることを見いだした。全光線透過率を測定する光の波長は、ペーストを塗布した後に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。従って、350~650 nmの範囲の波長の光で測定することが好ましい。特に、365 nm、405 nm、420 nm、436 nm、488 nmのいずれかの波長で測定して、上記条件を満足していれば、高アスペクト比のパターンを形成する上で有効である。

【0016】

さらには、60%以上であることが好ましい。ただし、無機微粒子と感光性有機成分を含む感光性ペーストにおいて、全光線透過率が90%を超える値とすることは、困難である。

【0017】

また、365 nm、405 nm、420 nm、436 nm、488 nmのいずれかの波長での正規透過率が10%以上である感光性ペーストを用いることによって、高精度のパターンを形成できることを見いだした。好ましくは正規透過率が20%以上であることが、高アスペクト比のパターンを形成する上で重要である。ただし、無機微粒子と感光性有機成分を含む感光性ペーストにおいて、正規透過率が90%を超える値とすることは、困難である。

【0018】

光線透過率の測定は、島津製作所製の分光光度計(UV-3101PC)を用いて行った。測定条件は次の通りである。

試料厚み : 40 μm

試料セル : 石英

スリット幅 : 7.5 nm

測定速度 : SLOW (約100 nm/min)

光源 : ハロゲンランプ

測定波長 : 360~850 nm

白板 : BaSO₄ (サンプル側)

副白板 : BaSO₄ (リファレンス側)

入射角 : 0°

試料室 : マルチパーパス大形試料室ユニット(島津製作所社製MPC-3100型)

積分球 : 60 積分球

積分球窓 : 入口窓 12(W) × 20(H) mm

出口窓 12(W) × 24(H) mm

ホトマル窓(球の下側) : 16 mm

PbSセル窓(球の上側) : 16 mm

積分球の開口比率 : 12.9%

検出器 : ホトマルおよびPbSセル

データ処理 : MCB17JH20/PC9801

石英セル上に乾燥後厚みが40 μm厚みなるように感光性ペーストを塗布した後、試料の上から石英セルを乗せて、測定サンプルを調整する。

【0019】

その後、上記の仕様・条件で、全光線透過率T₁を測定した後、積分球の直進光を測定する部分(白板:出口窓にとりつける部分)を取りはずし、直進光の光を検出しないようにして、拡散透過率T₂(散乱等によって直進せずに透過した光の割合である拡散透過率)を測定した。さらに、次式に従って、正規透過率T₃を計算により求めた。

【0020】

$$T_3 = (T_1 - T_2) / T_1$$

10

20

30

40

50

T 1 : 全光線透過率

T 2 : 拡散透過率

T 3 : 正規透過率

全光線透過率を高くするためには、全光線透過率が高い有機成分および無機成分を用いることが有効である。また、正規透過率を高くするためには、有機成分中の各成分がより均一に分散していることが必要である。無機微粒子に関しては、無機微粒子の全光線透過率が高いことと共に、粉末内部の組成が均一であることが重要であり、気泡などの組成ムラが無いことが重要である。

【0021】

さらには、ガラス粉末の平均屈折率と有機成分の平均屈折率を整合することも、正規透過率の向上には有効である。平均屈折率が1.5~1.65のガラス粉末を用いて、有機成分として、次式を満たす平均屈折率を有する有機成分を用いることが有効な方法である。

10

【0022】

$$-0.03 < N1 - N2 < 0.07$$

N 1 : ガラス粉末の平均屈折率

N 2 : 有機成分の平均屈折率

屈折率を測定する光の波長は、ペーストを塗布した後に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。従って、350~650nmの範囲の波長の光で測定することが好ましい。特に、365nm、405nm、420nm、436nm、488nmのいずれかの波長で測定して、上記式を満足していれば、その波長での正規透過率向上、ひいては、パターン形成性向上に有効である。

20

【0023】

本発明において用いられる感光性ペーストは、無機微粒子、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示す。

【0024】

無機微粒子としては、一般的なものであれば特に限定はない。ガラス、セラミックス(アルミナ、コーディライト等)、金属(金、白金、銀、銅、ニッケル、パラジウム、タングステン、酸化ルテニウムやこれらの合金)等を用いることができるが、ガラス、セラミックス等が、透明性に優れるため好ましい。特にケイ素酸化物、ホウ素酸化物またはアルミニウム酸化物を必須成分とするガラスやセラミックスが好ましく用いられる。これらは、絶縁体であり、絶縁パターンの形成、特に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の形成に好ましく用いられる。

30

【0025】

無機微粒子の粒子径は、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、1.5μm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10μm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1.5~10μmが好ましく、より好ましくは、2~8μmである。

【0026】

また、比表面積0.2~3m²/gのガラス微粒子を用いることが、パターン形成上において好ましい。

40

【0027】

また、無機微粒子として、形状が球状である無機微粒子を用いることによって、高アスペクト比のパターンニングが可能である。具体的には、球形率80個数%以上であることが好ましい。より好ましくは平均粒子径1.5~4μm、比表面積0.5~1.5m²/g、球形率90個数%以上である。球形率とは、顕微鏡観察において、球形もしくは楕球形の形状を有する粒子の割合であり、光学顕微鏡において、円形、楕円形として観察される。

【0028】

50

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、熱軟化点の低いガラス基板上にパターン形成するため、無機微粒子として、熱軟化温度が350～600のガラス微粒子を60重量%以上含む無機微粒子を用いることが好ましい。熱軟化温度が600以上のガラス微粒子やセラミックス微粒子を添加することによって、焼成時の収縮率を抑制することができるが40重量%以下が好ましい。

【0029】

光線透過率が高いガラス微粒子を用いることによって、より正確な形状のパターンを得ることができる。光線透過率の高いガラス微粒子を使用することに関しては、ガラス微粒子を溶融して厚み40 μ mのガラス板を作製した後、露光する光の波長、特に、365nm、405nm、420nm、436nm、488nmのいずれかの波長での光線透過率を測定し、全光線透過率が70%以上、好ましくは、80%以上のガラス微粒子を使用することが有効である。

10

【0030】

また、焼成時に基板ガラスのそりを生じさせないためには、線熱膨張係数が50～90 $\times 10^{-7}$ 、さらには、60～90 $\times 10^{-7}$ のガラス微粒子を用いることが好ましい。

【0031】

ガラス微粒子中の組成としては、酸化珪素は3～60重量%の範囲で配合することが好ましく、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、ガラス基板への焼き付けが可能になるなどの利点がある。

20

【0032】

酸化ホウ素は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。

【0033】

このようなガラスとしては、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5～50重量%含むガラス微粒子を用いることによって、ガラス基板上にパターン加工できる温度特性を有するガラスペーストを得ることができる。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。

30

【0034】

ビスマス系ガラスとしては、次の組成のガラス粉末を用いることが好ましい。

酸化ビスマス : 10～40重量部
 酸化珪素 : 3～50重量部
 酸化ホウ素 : 10～40重量部
 酸化バリウム : 8～20重量部
 酸化アルミニウム : 10～30重量部

また、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%含むガラス微粒子を用いることによっても得ることができるが、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。

40

【0035】

具体的なガラス組成としては、次に示す組成が好ましい。

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

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

50

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。

【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、ガラス微粒子中に、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、酸化チタン、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。

10

【0038】

一方、回路材料、特に多層基板に用いるための、ガラス材料としては、基板として、ガラス以外にセラミックを用いることができるため、熱軟化温度を600以下にする必要が無く、材料として、酸化アルミニウムの含有量を25~75重量%程度にすることによって、より強度の高い基板形成が可能になる。ただし、回路の信頼性向上のためには、酸化ナトリウム、酸化リチウム、酸化カリウムの合計含有量は、3重量%以下にすることが好ましい。

【0039】

一般に、絶縁体として用いられるガラスは、1.5~1.9程度の屈折率を有している。有機成分の平均屈折率が無機微粒子の平均屈折率と大きく異なる場合は、無機粒子と感光性有機成分の界面での反射・散乱が大きくなり、全光線透過率、正規透過率を向上することが困難であり、高アスペクト比、高精度のパターンが得られない。

20

【0040】

一般的な有機成分の屈折率は1.45~1.7であるため、無機粒子と有機成分の屈折率を整合させるためには、無機粒子の平均屈折率を1.5~1.75にすることが好ましい。さらに好ましくは、屈折率1.5~1.65にすることによって、有機成分の選択の幅が広がる利点がある。

【0041】

無機粒子として、酸化ホウ素や酸化珪素を多く含有するガラスやセラミックを用いた場合は、屈折率が比較的小さいため、有機成分として、1.5~1.6のものを用いることによって、より簡便に屈折率を整合することができる。

30

【0042】

しかし、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等の絶縁層のパターン形成に用いるガラス微粒子は、ガラス基板上での焼成を行う必要があるため、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化亜鉛を含有するガラスを用いる場合が多いが、これらの金属を含有するガラスは屈折率が1.65以上になる場合が多い。

【0043】

そのため、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化亜鉛の含有量を5~15重量%に調整する方法があるが、酸化リチウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム等のアルカリ金属の酸化物を合計で5~20重量%含有するガラス微粒子を用いることによって、平均屈折率をコントロールしやすくなり、ガラス基板上に焼き付け可能な熱軟化温度を有し、平均屈折率を1.5~1.65にすることができ、有機成分との屈折率差を小さくすることが容易になる。本発明における無機微粒子の屈折率測定は、ベッケ法により行うことができる。

40

【0044】

測定する光の波長は、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、365nm、405nm、420nm、436nm、488nmのいずれかの波長での屈折率測定が好ましい。

【0045】

50

種々の金属酸化物を添加することによって、焼成後のパターンに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を1～10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。

【0046】

この際に用いる黒色の金属酸化物として、Cr、Fe、Co、Mn、Cuの酸化物の内、少なくとも1種、好ましくは3種以上を含むことによって、黒色化が可能になる。特に、FeとMnの酸化物をそれぞれ0.5重量%以上含有することによって、より黒色のパターンを形成できる。

【0047】

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。

10

【0048】

また、本発明に用いられる無機微粒子として、成分の異なる微粒子を組み合わせることもできる。特に、熱軟化点の異なるガラス微粒子やセラミックス微粒子を用いることによって、焼成時の収縮率を抑制することができる。

【0049】

ただし、この場合に用いる成分の異なる無機微粒子に関して、それぞれの屈折率差が0.1以下、さらには、0.05以下であることが、精度良くパターン形成する上で重要である。

20

【0050】

本発明において使用される有機成分とは、感光性の有機物を含むペースト中の有機成分（ペーストから無機成分を除いた部分）のことである。

【0051】

本発明に用いる感光性ペーストに関しては、感光性成分の含有率が有機成分中の10重量%以上、さらには、30重量%以上であることが光に対する感度の点で好ましい。

【0052】

有機成分についても光線透過率が高いことが好ましい。露光する光の波長、特に、365nm、405nm、420nm、436nm、488nmのいずれかの波長で測定した、厚み40μmの全光線透過率が70%以上であることが好ましい。

30

【0053】

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、光吸収剤、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、有機あるいは無機の沈殿防止剤やレベリング剤などの添加剤成分を加えることも行われる。

【0054】

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、代表的なものとして、次の(A)～(E)があげられる。

(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

40

(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。

【0055】

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

50

ボラック樹脂のナフトキノン 1, 2 - ジアジド - 5 - スルホン酸エステル等がある。

【0056】

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、無機微粒子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。

【0057】

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、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、イソデキシルアクリレート、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、ステアシルアクリレート、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、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、ベンジメルカプタンアクリレート、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、カルボシキメチルスチレン、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、 α - 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。

【0058】

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。

【0059】

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。

【0060】

重合する際に、これらのモノマーの含有率が 10 重量%以上、さらに好ましくは 35 重

10

20

30

40

50

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。

【0061】

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。

【0062】

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。

【0063】

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。

【0064】

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。

【0065】

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。

【0066】

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、アリルグリシジリエーテル、エチルアクリル酸グリシジル、クロトンニルグリシジリエーテル、クロトン酸グリシジリエーテル、イソクロトン酸グリシジリエーテルなどがあげられる。

【0067】

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。

【0068】

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。

【0069】

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。

【0070】

光重合開始剤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

10

20

30

40

50

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、-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
10
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、トリフェニルホルフィン、カンファーキノン、四臭素化炭素、トリプ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合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。光重合開始剤は、感光性成分に対し、0.05~10重量%の範囲で添加され、より好ましくは、0.1~5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。

【0071】

光吸収剤を添加することも有効である。紫外光や可視光の吸収効果が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。光吸収剤としては有機系染料からなるもの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、アントラキノン系染料、ベンゾフェノン系染料、ジフェニルシアノアクリレート系染料、トリアジン系染料、p-アミノ安息香酸系染料などが使用できる。有機系染料は光吸収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光吸収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。有機染料の添加量は0.05~5重量%が好ましい。0.05重量%以下では光吸収剤の添加効果が減少し、5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0.05~1重量%
30
である。有機染料からなる光吸収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、該有機溶媒中に無機微粒子を混合後、乾燥する方法があげられる。この方法によって無機微粒子の個々の粉末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。

【0072】

本発明において、無機微粒子に含まれる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
40
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無機微粒子の表面処理の一例を上げると、無機微粒子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、これら微粒子が十分に浸すことができるように溶液中に1~24時間浸漬する。浸漬後、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/無機微粒子)は0.05~5重量%が好ましい。

【0073】

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
50

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、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。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0.05~10重量%、より好ましくは0.1~10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。

10

【0074】

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、0.001~1重量%である。

20

【0075】

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。

【0076】

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、ペースト中に0.001~1重量%である。

30

【0077】

本発明において用いられる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、-ブチロラクトン、プロモベンゼン、クロロベンゼン、ジプロモベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモ安息香酸、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。

40

【0078】

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

50

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。

【0079】

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く、365nm、405nm、420nm、436nm、488nmのいずれかの波長での屈折率測定が好ましい。

【0080】

また、有機成分が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。

【0081】

有機成分の屈折率としては、1.5～1.65の範囲であることが好ましく、より好ましくは、1.5～1.6である。

【0082】

特に、ガラス微粒子の平均屈折率が1.55～1.65の範囲、有機成分の平均屈折率が1.5～1.6の場合が、ガラス微粒子および有機成分の選択の幅が広がると共に、正規透過率の向上を行い易いという利点がある。

【0083】

ただし、ガラス基板上に焼き付けを行うことができる酸化ビスマスや酸化鉛を10重量%以上含有するガラス粉末は、屈折率が1.6以上になる場合があり、この場合は有機物の屈折率を高くする必要がある。

【0084】

この場合、有機成分中に高屈折率成分を導入する必要があるが、有機成分中に硫黄原子、臭素原子、ヨウ素原子、ナフタレン環、ビフェニル環、アントラセン環、カルバゾール環を有する化合物を10重量%以上用いることが高屈折率化に有効である。ただし、これら化合物の種類によっては、光吸収による透過率低下を招く場合があるので、20%以下にする事が好ましい。また、ベンゼン環を20重量%以上含有することによって、高屈折率化ができる。

【0085】

特に、硫黄原子もしくはナフタレン環を10重量%以上含有することによって、より簡便に有機成分を高屈折率化することができる。ただし、含有量が60重量%以上になると光感度が低下するという問題が発生するので、硫黄原子とナフタレン環の合計含有量が10～60重量%の範囲であることが好ましい。

【0086】

有機成分の屈折率を高くする方法としては、感光性モノマーやバインダー中に、硫黄原子、ナフタレン環を持つ化合物を用いることが有効である。

【0087】

分子内に硫黄原子を原子を含有するモノマーとしては、次の一般式(a)、(b)または(c)で示される化合物が上げられる。構造式中のRは水素原子もしくはメチル基、XはSまたはO、lは1～3の整数、m、n、p、qは0～3の整数を示す。

【0088】

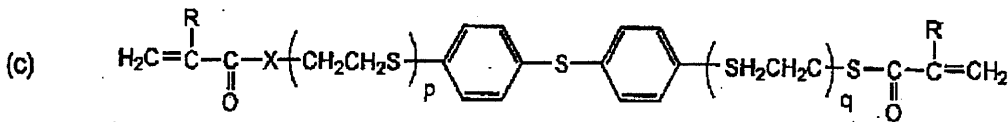
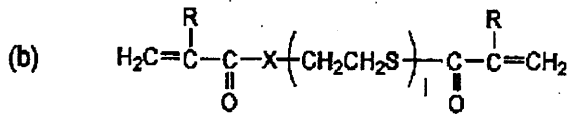
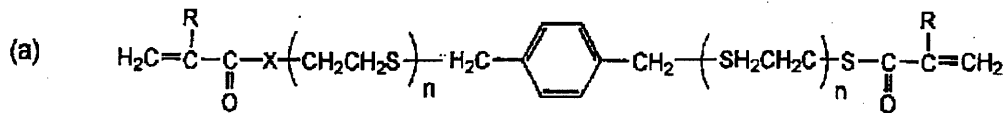
10

20

30

40

【化1】



10

20

【0089】

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、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として3～10重量%添加することができる。

【0090】

感光性ペーストは、通常、無機微粒子、光吸収剤、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。

【0091】

ペーストの粘度は無機微粒子、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。ブレードコーター法やダイコーター法などを用いる場合は、2000～20000cpsが好ましい。

30

【0092】

次に、本発明のいける感光性ペーストを用いたパターン加工の一例について説明するが、本発明はこれに限定されない。

【0093】

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、パーコーター、ロールコーター、ダイコーター、ブレードコーター等一般的な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。

40

【0094】

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、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

50

、 - (メタクリロキシプロピル)トリメトキシシラン、 (2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、 - クロロプロピルトリメトキシシラン、 -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 - 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。 10

【0095】

本発明において用いられる感光性ペーストをポリエステルフィルムなどの上に塗布することによって、回路材料やディスプレイに用いる感光性グリーンシートを得ることができる。

【0096】

塗布した後、露光装置を用いて露光を行う。露光は通常の写真工法で行われるように、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。

【0097】

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。 20

【0098】

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。

【0099】

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/cm²の出力の超高圧水銀灯を用いて0.5~30分間露光を行なう。 30

【0100】

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、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。

【0101】

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ので好ましい。 40

【0102】

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がある。 50

【0103】

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、現像を行なうが、この場合、浸漬法やスプレー法、ブラシ法で行なう。

【0104】

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。

10

【0105】

有機アルカリとしては、一般的な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れば可溶部が除去されずに、アルカリ濃度が高すぎれば、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良くない。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。

【0106】

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、空气中、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。

20

【0107】

焼成温度は400~1000で行う。ガラス基板上にパターン加工する場合は、520~610の温度で10~60分間保持して焼成を行う。

【0108】

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。

【実施例】

【0109】

以下に、本発明実施例を用いて、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(%)は重量%である。

30

【0110】

実施例1

ガラス微粒子および有機成分からなる感光性ペーストを作成した。作成手順は、まず、有機成分の各成分を80に加熱しながら溶解し、その後、無機微粒子を添加し、混練機で混練することによってペーストを作成した。粘度は溶媒量によって調整した。溶媒量(γ-ブチラクトン)はペースト中に10~40%になるように調整した。

【0111】

次に、30cm角の石英基板上に60μm厚みの塗布、80で30分乾燥した後、40μm厚みの乾燥ペースト層を形成した上に石英基板をのせて調整したサンプルを用いて、透過率測定用のサンプルを調整した。光線透過率の測定は、島津製作所製の分光光度計(UV-3101PC)を用いて436nmの波長の光に関して行った。

40

【0112】

パターン形成用サンプルは次の手順で行った。まず、ソーダガラス基板上に、スクリーン印刷法による複数回塗布によって、180μmの乾燥後厚みになるように塗布を行った後、80で30分乾燥した。

【0113】

次に、フォトマスクを介して露光を行った。マスクは、ピッチ220μm、線幅60μm、プラズマディスプレイにおけるストライプ状の隔壁パターン形成が可能になるように

50

設計したクロムマスクである。露光は、 $50 \text{ mW} / \text{cm}^2$ の出力の超高圧水銀灯で $15 \text{ J} / \text{cm}^2$ の紫外線露光を行った。その後、モノエタノールアミンの1%水溶液に浸漬して、現像を行った。

【0114】

さらに、得られたガラス基板を 120°C で1時間乾燥した後、 560°C で1時間焼成を行った。焼成により約20%程度の収縮が生じる。

【0115】

評価は、パターン形状(線幅 $50 \mu\text{m}$ 、高さ、 $140 \mu\text{m}$ 、ピッチ $220 \mu\text{m}$ がターゲット)を電子顕微鏡観察によって観察した。

【0116】

表3に示すペーストを用いて、パターン作成を行った。良好なパターンが形成できた。ペースト組成は露光工程時(乾燥工程後)の組成である。また、有機成分の屈折率は、ペースト中の有機成分だけを調整して、塗布および乾燥工程後に、エリプソメトリー法によって、 25° における 436 nm の波長の光に関して測定を行った。無機微粒子の屈折率測定は、ベッケ法により 436 nm の波長の光に関して測定を行った。

10

【0117】

実施例2

ペースト組成を表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン作成を行った。良好なパターンが形成できた。

【0118】

実施例3

ペースト組成を表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン作成を行った。良好なパターンが形成できた。

20

【0119】

実施例4

表3に示す組成の感光性ペーストを用いて、実施例1と同様にしてアルミナセラミック基板上でパターン作成を行った。焼成は 850°C で行った。良好なパターンが形成できた。

【0120】

比較例1

ペースト組成を表3に示すように変更した以外は、実施例1と同様にしてパターン作成を行った。良好なパターンを形成することができなかった。

30

【0121】

【表 1】

表 1 感光性有機成分

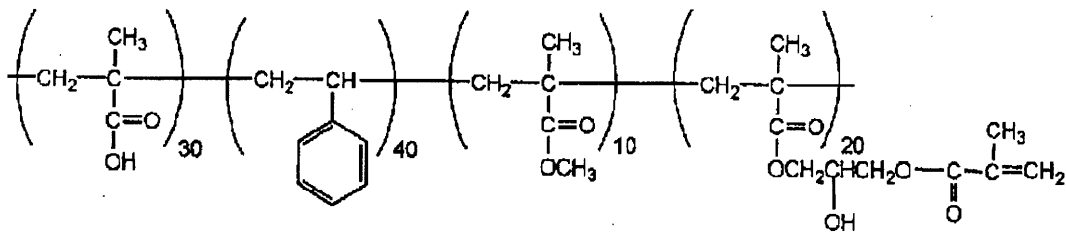
		有機成分 1	有機成分 2	有機成分 3	有機成分 4
組成					
	感光性モノマー	TMP TA	14.0%	14.0%	14.0%
		BNEXS-MA		14.0%	
	感光性ホリマー	ポリマー 1	20.0%	20.0%	20.0%
	光重合開始剤	MTPMP	4.0%	4.0%	4.0%
		EPA	0.5%	0.5%	0.5%
		DET	4.3%	1.3%	4.3%
	有機染料	スダン	0.2%	0.2%	0.2%
	有機溶媒	γ-BL	57.0%	57.0%	57.0%
乾燥後の屈折率		1.55	1.52	1.57	1.57
全光線透過率		90%	91%	89%	91%

10

20

【 0 1 2 2 】

【化3】



10

【0128】

(重量平均分子量：43000、酸価：90)

MTPMP：2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1

EPA：p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

DET：2,4-ジエチルチオキサントン

スダン：アゾ系染料、C₂₄H₂₀N₄O

-BL：-ブチロラクトン

【0129】

【表3】

20

表3

	有機成分	無機微粒子	全光線透過率	正規透過率	パターン形成性
実施例1	有機成分1 35%	無機成分1 65%	55%	36%	良好
実施例2	有機成分2 35%	無機成分2 65%	70%	34%	良好
実施例3	有機成分3 35%	無機成分1 65%	62%	28%	良好
実施例4	有機成分1 35%	無機成分4 65%	72%	24%	良好
比較例1	有機成分2 35%	無機成分3 65%	48%	3%	不良

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/004	G 0 3 F 7/004 5 0 1	5 C 0 4 0
G 0 3 F 7/038	G 0 3 F 7/038 5 0 1	
H 0 1 J 9/02	H 0 1 J 9/02 F	
H 0 1 J 11/02	H 0 1 J 11/02 B	

F ターム(参考)	2H025	AA02	AA03	AB14	AB20	AC01	AD01	BC13	BC42	BC52	BC85
		BJ06	CA00	CB57	CC13	FA17	FA29				
	2H096	AA27	BA05	BA06	EA02	GA08	HA01				
	4G062	AA08	AA10	BB01	BB05	DA03	DA04	DA05	DA06	DB03	DB04
		DB05	DC01	DC02	DC03	DC04	DC05	DD01	DE01	DE02	DE03
		DE04	DE05	DF01	DF02	DF03	DF04	DF05	EA01	EA02	EA03
		EA04	EA10	EB01	EB02	EB03	EB04	EC01	EC02	EC03	EC04
		ED01	ED02	ED03	ED04	EE01	EE02	EE03	EE04	EE05	EF01
		EG01	EG02	EG03	EG04	EG05	FA01	FA10	FB01	FB02	FB03
		FB04	FB05	FC01	FC02	FC03	FC04	FC05	FD01	FE01	FF01
		FG01	FH01	FJ01	FK01	FL01	GA01	GA02	GA03	GA04	GA05
		GA10	GB01	GC01	GD01	GE01	HH01	HH03	HH05	HH07	HH09
		HH11	HH13	HH15	HH17	HH20	JJ01	JJ03	JJ05	JJ07	JJ10
		KK01	KK03	KK05	KK07	KK10	MM07	MM12	NN01	NN29	NN32
	4J011	PA15	QA03	QA06	QA07	QA09	QA12	QA13	QA18	QA22	QA23
		QA24	QC02	SA05	SA07	SA22	SA25	SA26	SA27	SA28	SA51
		SA54	SA61	SA63	SA64	SA65	SA79	SA83	SA84	SA87	WA01
		WA02									
	5C027	AA09									
	5C040	GF18	GF19	KA09	KA16	KB09	MA26				