

(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2010-44259

(P2010-44259A)

(43) 公開日 平成22年2月25日(2010.2.25)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H025
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 502	2H096
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40 501	5C027
H01J 9/02 (2006.01)	H01J 9/02 F	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2008-208943 (P2008-208943)	(71) 出願人	000004178
(22) 出願日	平成20年8月14日 (2008.8.14)		J S R株式会社
			東京都港区東新橋一丁目9番2号
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(72) 発明者	工藤 和生
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内
		(72) 発明者	岡部 尚吾
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S
			R株式会社内

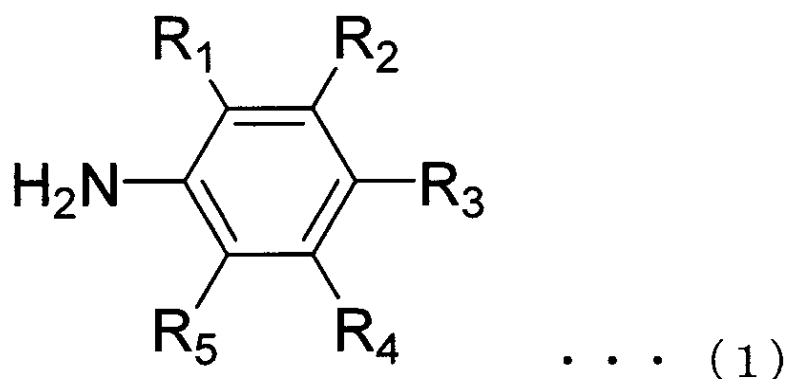
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性ペースト組成物およびパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】アルミニウム粉末と感光性成分とを混合してもゲル化を起こさず、安価で高精細かつ低抵抗なパターンを形成することができる感光性ペースト組成物を提供する。

【解決手段】アルミニウム粉末およびアルミニウム合金粉末から選択される少なくとも1種の金属粉末(A)、アルカリ可溶性樹脂(C)、多官能(メタ)アクリレート(D)、光重合開始剤(E)、溶剤(F)、ならびに下記式(1)で表される化合物および特定のアゾ化合物から選択される少なくとも1種の化合物(G)を含有する感光性ペースト組成物。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アルミニウム粉末およびアルミニウム合金粉末から選択される少なくとも 1 種の金属粉末 (A)、

アルカリ可溶性樹脂 (C)、

多官能 (メタ) アクリレート (D)、

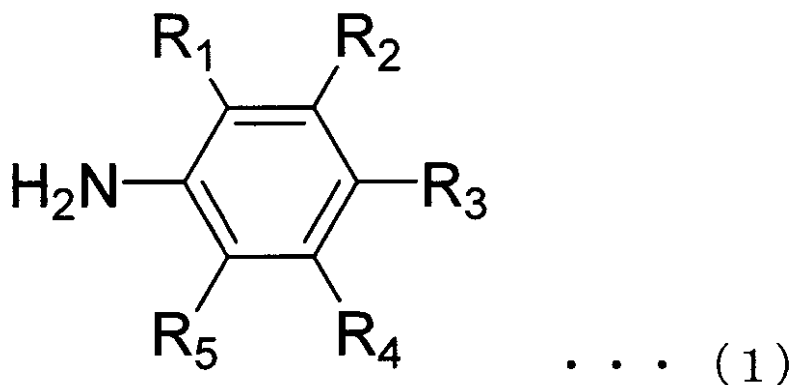
光重合開始剤 (E)、

溶剤 (F)、ならびに

下記式 (1) で表される化合物および下記式 (2) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物 (G)

を含有することを特徴とする感光性ペースト組成物。

【化 1】



[式 (1) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す。]

【化 2】



[式 (2) 中、 R_6 および R_7 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す。]

【請求項 2】

前記金属粉末 (A) の 50 重量 % 粒子径 (D_{50}) が、 $1.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性ペースト組成物。

【請求項 3】

さらにガラス粉末 (B) を含み、

該ガラス粉末 (B) の 50 重量 % 粒子径 (D_{50}) が $0.2 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であり、

該ガラス粉末 (B) の最大粒子径 (D_{max}) が $30 \mu\text{m}$ 未満である

ことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性ペースト組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の感光性ペースト組成物であって、前記ガラス粉末 (B) として、軟化点が $350 \sim 700$ であるガラス粉末を、該組成物全体に対して $0.5 \sim 20$ 重量 % の割合で含有することを特徴とする感光性ペースト組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 の何れかに記載の感光性ペースト組成物であって、前記金属粉末 (A) を、該組成物全体に対して $20 \sim 70$ 重量 % の割合で含有することを特徴とする感光性ペースト組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 の何れかに記載の感光性ペースト組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程、

10

20

30

40

50

該樹脂層を露光処理してパターンの潜像を形成する工程、
該樹脂層を現像処理してパターンを形成する工程、および
該パターンを焼成処理する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性ペースト組成物およびパターン形成方法に関する。さらに詳しくは、フラットパネルディスプレイなどのディスプレイパネル、電子部品の高度実装材料および太陽電池材料などに用いられる、電極を有する回路基板の製造において、高感度かつ高精細なパターンを形成可能な感光性ペースト組成物および該組成物を用いたパターン形成方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、プラズマディスプレイパネル（以下、「PDP」ともいう。）やフィールドエミッションディスプレイ（以下、「FED」ともいう。）などのフラットパネルディスプレイ（以下、「FPD」ともいう。）、電子部品の高度実装材料および太陽電池材料などに用いられる、電極を有する回路基板におけるパターン加工に対して、高密度化および高精細化の要求が高まっている。

【0003】

上記パターン加工においては、フォトリソグラフィー法である感光性ペースト法が従来知られている（例えば、特許文献1参照）。感光性ペースト法は、（1）導電性粉末を含有する感光性ペーストを基板上に塗布して感光性樹脂層を形成し、（2）該樹脂層を露光・現像してパターンニングを行い、（3）得られたパターンを焼成して有機物質を揮発させるとともに導電性粉末を基板に密着させて、電極パターンを形成する技術である。

20

【0004】

上記感光性ペースト法における導電性粉末としては主に銀が用いられている。しかしながら、銀は貴金属であり高価であるため、安価な代替材料が望まれている。

【特許文献1】特開平11-31416号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0005】

本発明者らは銀に代わる安価な導電性粉末として、アルミニウム粉末に着目した。しかしながら、アルミニウム粉末と感光性樹脂とを混合するとゲル化を起こしやすく、ペースト化が困難であるという問題が発生した。

【0006】

本発明は上記問題を解決しようとするものであって、アルミニウム粉末と感光性樹脂とを混合してもゲル化を起こさず、安価で高精細かつ低抵抗なパターンを形成することができる感光性ペースト組成物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】

【0007】

40

本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、アルミニウム粉末とともに特定の化合物を用いることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔6〕に関する。

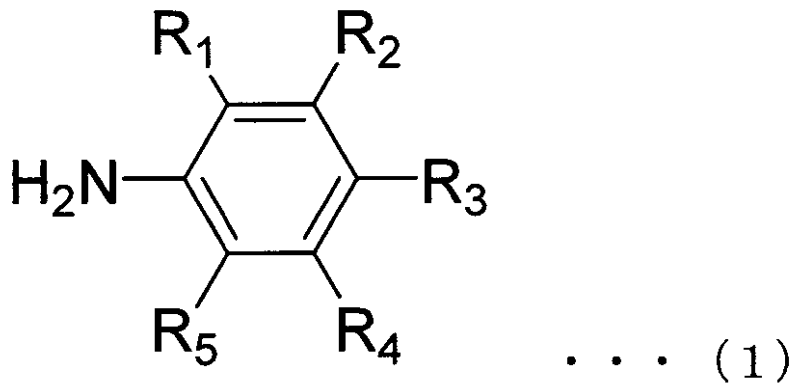
【0008】

〔1〕アルミニウム粉末およびアルミニウム合金粉末から選択される少なくとも1種の金属粉末（A）、アルカリ可溶性樹脂（C）、多官能（メタ）アクリレート（D）、光重合開始剤（E）、溶剤（F）、ならびに下記式（1）で表される化合物および下記式（2）で表される化合物から選択される少なくとも1種の化合物（G）を含有することを特徴とする感光性ペースト組成物。

【0009】

50

【化 1】



10

[式 (1) 中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す。]

【 0 0 1 0 】

【化 2】



[式 (2) 中、 R_6 および R_7 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す。]

20

[2] 前記金属粉末 (A) の 5 0 重量 % 粒子径 (D_{50}) が、 $1.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記 [1] に記載の感光性ペースト組成物。

【 0 0 1 1 】

[3] さらにガラス粉末 (B) を含み、該ガラス粉末 (B) の 5 0 重量 % 粒子径 (D_{50}) が $0.2 \sim 4.0 \mu\text{m}$ であり、該ガラス粉末 (B) の最大粒子径 (D_{max}) が $30 \mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする前記 [1] または [2] に記載の感光性ペースト組成物。

【 0 0 1 2 】

[4] 前記 [3] に記載の感光性ペースト組成物であって、前記ガラス粉末 (B) として、軟化点が $350 \sim 700$ であるガラス粉末を、該組成物全体に対して $0.5 \sim 20$ 重量 % の割合で含有することを特徴とする感光性ペースト組成物。

30

【 0 0 1 3 】

[5] 前記 [1] ~ [4] の何れかに記載の感光性ペースト組成物であって、前記金属粉末 (A) を、該組成物全体に対して $20 \sim 70$ 重量 % の割合で含有することを特徴とする感光性ペースト組成物。

【 0 0 1 4 】

[6] 前記 [1] ~ [5] の何れかに記載の感光性ペースト組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程、該樹脂層を露光処理してパターンの潜像を形成する工程、該樹脂層を現像処理してパターンを形成する工程、および該パターンを焼成処理する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

40

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明の感光性ペースト組成物は、アルミニウム粉末と感光性樹脂とを含有していながらゲル化を起こさず、安価で高精細かつ低抵抗なパターンを形成することができる。

従って、本発明の感光性ペースト組成物は、FPDの配線を構成する部材の形成、電子部品の高度実装材料の部材の形成、および太陽電池の部材の形成に好適に使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明に係る感光性ペースト組成物およびパターン形成方法について、詳細に説

50

明する。なお、以下では前記感光性ペースト組成物を用いて形成された露光前の層を「感光性樹脂層」ともいう。

【0017】

〔感光性ペースト組成物〕

本発明に係る感光性ペースト組成物は、アルミニウム粉末およびアルミニウム合金粉末から選択される少なくとも1種の金属粉末(A)、アルカリ可溶性樹脂(C)、多官能(メタ)アクリレート(D)、光重合開始剤(E)、溶剤(F)、ならびに以下に説明する特定の化合物(G)を含有することを特徴とする。また、任意成分としてガラス粉末(B)や添加剤などを含有してもよい。

【0018】

なお、本発明において、「無機粒子」とは金属粉末(A)およびガラス粉末(B)などの成分を指し、「感光性樹脂」はアルカリ可溶性樹脂(C)、多官能(メタ)アクリレート(D)、光重合開始剤(E)および溶剤(F)から構成される。

【0019】

<金属粉末(A)>

本発明で用いられる金属粉末(A)は、アルミニウム粉末およびアルミニウム合金粉末から選択される少なくとも1種の金属粉末である。本発明においては銀などの高価な貴金属ではなく安価な金属粉末(A)を主に用いるため、安価なパターンを形成することができる。

【0020】

上記アルミニウム合金粉末としては、例えば、Al-Cu系合金粉末、Al-Mg系合金粉末、Al-Sn系合金粉末、Al-Cu-Si系合金粉末、Al-Si系合金粉末、Al-Si-Mg系合金粉末、Al-Mn系合金粉末、Al-Mg-Mn系合金粉末、Al-Zn-Mg系合金粉末、Al-Zn-Mg-Cu系合金粉末、Al-Si-Cu-Mg系合金粉末、Al-Cu-Ni-Mg系合金粉末、Al-Si-Cu-Ni-Mg系合金粉末が挙げられる。

【0021】

金属粉末(A)の平均粒子径は、作製しようとするパターンの形状を考慮して適宜選択されるが、50重量%粒子径(D50)が1.0~20.0μmであることが好ましく、3.0~10.0μmであることがより好ましい。金属粉末(A)の平均粒子径が前記範囲にあると、露光工程における露光光が感光性樹脂層の底部まで充分到達し、高精細なパターンを得ることができる。なお、本発明において、平均粒子径はレーザー回折法によって測定される値である。また、金属粉末(A)の形状は特に限定されないが、球状、不定形またはフレーク状であることが好ましい。

【0022】

本発明において、感光性ペースト組成物全体に対する金属粉末(A)の含有量は、好ましくは20~70重量%、より好ましくは25~65重量%、さらに好ましくは30~60重量%である。金属粉末(A)の含有量が前記範囲にあると、焼成工程において金属粉末(A)の酸化を防止することができ、低抵抗かつ高精細なパターンを製造できる。また、前記パターンは基板との密着性にも優れる。

【0023】

また、本発明においては、金属粉末(A)とともに、本発明の目的を損なわない範囲で他の金属粉末(例えば、K、Na、Li、Pt、Au、Ag、Cu、Sn、Ni、Fe、Zn、W、Mo、およびこれらの化合物(ただし、ガラス粉末(B)で例示される酸化物を除く。))を用いてもよい。例えば、前記他の金属粉末は、金属粉末(A)100重量部に対して、25重量部以下の量で用いることができる。

【0024】

<ガラス粉末(B)>

本発明に係る感光性ペースト組成物には、ガラス粉末(B)を添加することが好ましい。ガラス粉末(B)は前記組成物により形成される焼結体の用途(FPD部材、電子部品

10

20

30

40

50

の種類)に応じて、適宜選択することができる。

【0025】

例えば、本発明に係る感光性ペースト組成物を用いて電極を形成する場合には、ガラス粉末(B)として、軟化点が350~700であるガラス粉末を用いることが好ましく、軟化点が400~620であるガラス粉末を用いることがより好ましい。

【0026】

ガラス粉末の軟化点が上記範囲を下回ると、感光性樹脂層の焼成工程において、結着樹脂などの有機物質が完全に分解除去されない段階でガラス粉末が溶融してしまうため、電極中に有機物質の一部が残留することがある。この結果、前記電極が着色されて、その光透過率が低下する傾向がある。一方、ガラス粉末の軟化点が上記範囲を上回ると、感光性樹脂層を高温で焼成する必要があるために、ガラス基板に歪みなどが発生しやすい。

10

【0027】

好適なガラス粉末(B)としては、例えば、

1. 酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素($PbO - B_2O_3 - SiO_2$ 系)の混合物、
2. 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素($ZnO - B_2O_3 - SiO_2$ 系)の混合物、
3. 酸化鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム($PbO - B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3$ 系)の混合物、
4. 酸化鉛、酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素($PbO - ZnO - B_2O_3 - SiO_2$ 系)の混合物、
5. 酸化ビスマス、酸化ホウ素、酸化ケイ素($Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ 系)の混合物、
6. 酸化亜鉛、酸化リン、酸化ケイ素($ZnO - P_2O_5 - SiO_2$ 系)の混合物、
7. 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化カリウム($ZnO - B_2O_3 - K_2O$ 系)の混合物、
8. 酸化リン、酸化ホウ素、酸化アルミニウム($P_2O_5 - B_2O_3 - Al_2O_3$ 系)の混合物、
9. 酸化亜鉛、酸化リン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム($ZnO - P_2O_5 - SiO_2 - Al_2O_3$ 系)の混合物、
10. 酸化亜鉛、酸化リン、酸化チタン($ZnO - P_2O_5 - TiO_2$ 系)の混合物、
11. 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化カリウム($ZnO - B_2O_3 - SiO_2 - K_2O$ 系)の混合物、
12. 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化カリウム、酸化カルシウム($ZnO - B_2O_3 - SiO_2 - K_2O - CaO$ 系)の混合物、
13. 酸化亜鉛、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化カリウム、酸化カルシウム、酸化アルミニウム($ZnO - B_2O_3 - SiO_2 - K_2O - CaO - Al_2O_3$ 系)の混合物、
14. 酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化アルミニウム($B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3$ 系)の混合物、
15. 酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化ナトリウム($B_2O_3 - SiO_2 - Na_2O$ 系)の混合物が挙げられる。これらの中では、特に環境に配慮した無鉛ガラスが好ましい。

20

30

【0028】

ガラス粉末(B)の平均粒子径は、作製しようとするパターンを考慮して適宜選択されるが、50重量%粒子径(D_{50})が0.2~4.0 μm であり、最大粒子径(D_{max})が30 μm 未満であることが好ましく、50重量%粒子径(D_{50})が0.5~3.8 μm であり、最大粒子径(D_{max})が25 μm 以下であることがより好ましい。さらに、10重量%粒子径(D_{10})が0.05~0.5 μm 、90重量%粒子径(D_{90})が10~20 μm であることが好ましい。ガラス粉末(B)の平均粒子径が前記範囲にあると、露光工程における露光光が感光性樹脂層の底部まで充分到達し、高精細なパターンを得ることができる。

40

【0029】

本発明において、感光性ペースト組成物全体に対するガラス粉末(B)の含有量は、好ましくは0.5~20重量%、より好ましくは1.0~10重量%、さらに好ましくは2

50

． 0 ～ 8 ． 0 重量 % である。ガラス粉末 (B) の含有量が前記範囲にあると、焼成工程においてアルミニウム粉末 (A) の酸化を防止することができ、低抵抗なパターンを製造できる。また、前記パターンは基板との密着性にも優れる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明において、感光性ペースト組成物全体に対する上記無機粒子の含有量は、 1 0 ～ 9 5 重量 % であることが好ましい。

< アルカリ可溶性樹脂 (C) >

本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂 (C) は、アルカリ可溶性であれば特に限定されない。本発明において「アルカリ可溶性」とは、目的とする現像処理が可能な程度にアルカリ性の現像液に溶解する性質をいう。

10

【 0 0 3 1 】

アルカリ可溶性樹脂 (C) としては、以下のアルカリ可溶性官能基含有モノマー (C 1) と (メタ) アクリル酸誘導体 (C 2) との共重合体が好ましい。

アルカリ可溶性官能基含有モノマー (C 1)

アルカリ可溶性官能基含有モノマー (C 1) としては、例えば、(メタ) アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸、コハク酸モノ (2 - (メタ) アクリロイロキシエチル) 、 2 - メタクリロイロキシエチルフタル酸、 2 - アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、 2 - アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、 2 - アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、 2 - アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、 ω - カルボキシ - ポリカプロラクトンモノ (メタ) アクリレートなどのカルボキシル基含有モノマー類；

20

2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、 (α - ヒドロキシメチル) アクリレートなどの水酸基含有モノマー類；

o - ヒドロキシスチレン、 m - ヒドロキシスチレン、 p - ヒドロキシスチレンなどのフェノール性水酸基含有モノマー類などの、アルカリ可溶性官能基と不飽和結合とを有するモノマーが挙げられる。

【 0 0 3 2 】

これらの中では、(メタ) アクリル酸、 2 - メタクリロイロキシエチルフタル酸、 2 - アクリロイルオキシエチルヒドロゲンフタレート、 2 - アクリロイルオキシプロピルヒドロゲンフタレート、 2 - アクリロイルオキシプロピルヘキサヒドロヒドロゲンフタレート、 2 - アクリロイルオキシプロピルテトラヒドロヒドロゲンフタレート、 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートが好ましい。

30

【 0 0 3 3 】

アルカリ可溶性官能基含有モノマー (C 1) を共重合することにより、樹脂にアルカリ可溶性を付与することができる。アルカリ可溶性官能基含有モノマー (C 1) 由来の構成単位の含有量は、アルカリ可溶性樹脂 (C) の全構成単位中、通常は 5 ～ 9 0 重量 % 、好ましくは 1 0 ～ 8 0 重量 % 、特に好ましくは 1 5 ～ 7 0 重量 % である。

【 0 0 3 4 】

40

(メタ) アクリル酸誘導体 (C 2)

(メタ) アクリル酸誘導体 (C 2) としては、アルカリ可溶性官能基含有モノマー (C 1) と共重合可能な (メタ) アクリル酸誘導体であれば特に限定されないが、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、 n - ブチル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、 2 - メトキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - エトキシエチル (メタ) アクリレート、 2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、トリチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボロニル (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレートなどの上記モノマー (C 1) 以外の (メタ) アクリレート類が挙げられる。

50

【 0 0 3 5 】

また、本発明では、(メタ)アクリル酸誘導体(C2)の代わりに、あるいは(メタ)アクリル酸誘導体(C2)とともに、例えば、スチレン、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどから得られるポリマーの一方の鎖末端に、(メタ)アクリロイル基、アリル基、ビニル基などの重合性不飽和基を有するマクロモノマーを用いてもよい。

【 0 0 3 6 】

ラジカル重合開始剤

上記共重合の際、ラジカル重合開始剤を用いることが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、ビニル単量体の重合に用いられるラジカル重合開始剤を使用できる。例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサカルボニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリック酸)などのアゾ化合物；t-ブチルパーオキシビバレート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、クミルパーオキシ2-エチルヘキサノエートなどのパーオキシエステル類の有機過酸化物が挙げられる。これらのラジカル重合開始剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 7 】

上記ラジカル重合開始剤の使用量は、上記共重合に使用する全モノマー(マクロモノマーを含む。以下同じ。)100重量部に対して、通常は0.1~10重量部程度である。

連鎖移動剤

上記共重合の際、連鎖移動剤を用いてもよい。連鎖移動剤としては、例えば、 α -メチレンスチレンジイマー、t-ドデシルメルカプタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、テトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタンが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

上記連鎖移動剤の使用量は、上記共重合に使用する全モノマー100重量部に対して、通常は0.1~10重量部程度である。

アルカリ可溶性樹脂(C)の重量平均分子量(以下「Mw」ともいう。)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算値で、好ましくは5000~100000、より好ましくは10000~90000である。Mwは、上記モノマーの共重合割合、組成、連鎖移動剤、重合温度などの条件を適宜選択することにより制御することができる。Mwが前記範囲を下回ると、現像後の膜荒れが発生しやすくなり、また、Mwが前記範囲を上回ると、未露光部の感光性樹脂層の現像液に対する溶解性が低下し、解像度が低下する場合がある。

【 0 0 3 9 】

アルカリ可溶性樹脂(C)のガラス転移温度(Tg)は、好ましくは0~120、より好ましくは10~100である。ガラス転移温度が前記範囲を下回ると、塗膜にタックを生じやすく、ハンドリングがしにくい傾向にある。また、ガラス転移温度が前記範囲を上回ると、支持体であるガラス基板などとの密着性が悪くなる。なお、前記ガラス転移温度は、アルカリ可溶性官能基含有モノマー(C1)、(メタ)アクリル酸誘導体(C2)の量を変更することによって適宜調節することができる。

【 0 0 4 0 】

アルカリ可溶性樹脂(C)の酸価は、好ましくは20~200mg KOH/g、より好ましくは30~160mg KOH/gである。酸価が前記範囲を下回ると、未露光部の感光性樹脂層がアルカリ現像液で速やかに除去されず、高精細なパターン形成が困難となる傾向にある。また、酸価が前記範囲を上回ると、露光光によって硬化した部分もアルカリ現像液に浸食されやすくなり、高精細なパターン形成が困難となる傾向にある。

【 0 0 4 1 】

< 多官能 (メタ) アクリレート (D) >

本発明に係る感光性ペースト組成物には、感光性成分が含まれる。前記感光性成分としては、一般的に光不溶化型の成分と光可溶化型の成分とがある。

【 0 0 4 2 】

光不溶化型の成分としては、例えば、(i) 分子内に不飽和基などを1つ以上有する感光性モノマーまたはオリゴマー、(ii) 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、(iii) ジアゾ系アミンとホルムアルデヒドとの縮合物などのいわゆるジアゾ樹脂が挙げられる。

【 0 0 4 3 】

光可溶化型の成分としては、例えば、(iv) ジアゾ化合物と無機酸または有機酸との錯体、キノンジアゾ類、(v) 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高分子成分 (例えば、フェノール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) が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

本発明においては、上記感光性成分を用いることができるが、上記無機粒子と混合して簡便に用いることができる点で、上記(i)に分類される多官能(メタ)アクリレートが必須成分として用いられる。

【 0 0 4 5 】

本発明で用いられる多官能(メタ)アクリレート(D)としては、例えば、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、2, 5 - ヘキサンジ(メタ)アクリレート、1, 4 - ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリグリセロールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)タクリレート類；

ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンPO変性トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)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(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ)アクリレート、ベンジルメルカプタントリ(メタ)アクリレートなどの3官能以上の(メタ)アクリレート類；

上記化合物中の芳香環の水素原子のうち、1 ~ 5個を塩素原子または臭素原子に置換したモノマーが挙げられる。これらの多官能(メタ)アクリレート(D)は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 6 】

本発明において、上記感光性樹脂全体に対する多官能(メタ)アクリレート(D)の含有量は、露光光に対する感度の点から、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10 ~ 60重量%である。

【 0 0 4 7 】

また、本発明の目的を損なわない範囲で、多官能(メタ)アクリレート(D)とともに、スチレン、o - メチルスチレン、m - メチルスチレン、p - 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、γ - メタクロキシプロピルトリメトキシシラン、1 - ビニル - 2 - ピロリドンなどを用いてもよい。

【 0 0 4 8 】

< 光重合開始剤 (E) >

光重合開始剤 (E) としては、例えば、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、4-アジドベンザルアセトフェノン、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、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、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、メチレンアントロン、ジベンゾスベロン、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、ミヒラーケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン、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, 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2, 2'-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、カンファーキノ、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)オキシムなどのカルボニル化合物；

ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィンオキサイド系化合物；

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、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、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、エオシンや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やトリエタノールアミンなどの還元剤との組み合わせが挙げられる。これらの光重合開始剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 9 】

また、上記光重合開始剤とともに、感光性樹脂層の露光感度を向上させるために、増感剤を用いてよい。前記増感剤としては、例えば、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、4-イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、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が挙げられる。これらの増感剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なお、前記増感剤の中には光重合開始剤としても作用するものがある。

【0050】

本発明において、多官能(メタ)アクリレート(D)100重量部に対する光重合開始剤(E)(増感剤も用いる場合は、光重合開始剤と増感剤との合計)の含有量は、好ましくは1~50重量部、より好ましくは2~40重量部である。光重合開始剤(E)の含有量が前記範囲を超えると、焼成後のパターンの形状が劣化することがある。

【0051】

<溶剤(F)>

本発明で用いられる溶剤(F)としては、例えば、ターピネオール、 α -ターピネオール、 β -ターピネオール、 γ -ターピネオール、ジヒドロターピネオール、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロパノール、2-(4-メチル-4-シクロヘキサノール)-2-プロパン、ジヒドロターピネニルアセテート、2-(4-メチル-4-アセトキシシクロヘキシル)-2-プロパン、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-プロパンアセテート、ジヒドロターピニルアセテート、2-(4-メチル-4-アセトキシシクロヘキシル)-2-プロパノール、2-(4-メチル-4-シクロヘキサノール)-2-プロパンアセテート、2-(4-メチル-4-アセトキシシクロヘキシル)-2-プロパンアセテート、2-(1-メチル-1-(4-メチル-3-シクロヘキセニル)エトキシ)エタノール、2-(1-メチル-1-(4-メチルシクロヘキシル)エトキシ)エタノール、2-メトキシ-2-(4-メチル-3-シクロヘキセニル)プロパン、ターピニルメチルエーテル、2-メトキシ-2-(4-メチル-3-シクロヘキシル)プロパン、ジヒドロターピニルメチルエーテル、イソボルニルシクロヘキサノールが挙げられる。これらの溶剤(F)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0052】

本発明において、感光性ペースト組成物全体に対する溶剤(F)の含有量は、作製しようとするパターンに応じて適宜選択されるが、好ましくは15~50重量%、より好ましくは20~40重量%である。

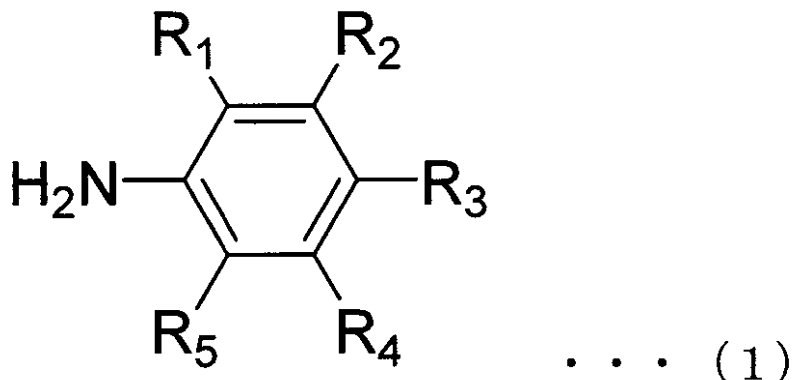
【0053】

<化合物(G)>

本発明で用いられる化合物(G)は、下記式(1)で表される化合物および下記式(2)で表される化合物から選択される少なくとも1種である。本発明においては、化合物(G)を用いることにより、金属粉末(A)と上記感光性樹脂とを混合してもゲル化を防止でき、安価で高精細かつ低抵抗なパターンを形成することができる。

【0054】

【化3】



式(1)中、 $R_1 \sim R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または有機基を表し、好ましくは R_1 、 R_2 、 R_4 および R_5 が水素原子を、 R_3 がハロゲン原子または有機基を表す

。前記有機基としては、例えば、炭素数 1 ~ 7 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基など）、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基など）、アミノ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、チオール基、アルキルチオール基、シアノ基、スルホ基、エステル基、アセトアミド基が挙げられる。また、フェニル基またはフェノキシ基の少なくとも 1 つの水素原子が前記例示の有機基で置換された、置換フェニル基または置換フェノキシ基が挙げられる。これらの中では、アルコキシ基、ヒドロキシ基が好ましい。

【0055】

上記式（1）で表される化合物としては、例えば、アニリン、o, m, p - アニシジン、o, m, p - トルイジン、o, m, p - フェニレンジアミン、o, m, p - フェネチジン、o, m, p - アミノ安息香酸、o, m, p - アミノアセトアニリド、o, m, p - アミノフェノール、o, m, p - アミノチオフェノール、2 - アミノ - 4 - クロロフェノール、o, m, p - アミノ安息香酸エチルエステル、o, m, p - アミノベンゾニトリル、o, m, p - イソプロポキシアニリン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノ安息香酸、ジアニシジン、スルファニル酸が挙げられる。これらの中では、o, m, p - アニシジン、o, m, p - アミノフェノール、o, m, p - イソプロポキシアニリンが好ましい。なお、「o, m, p - 」とは o - 体、m - 体または p - 体を表す。

10

【0056】

【化4】

20



式（2）中、 R_6 および R_7 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または有機基を表す。前記有機基としては、例えば、フェニル基；フェニル基の少なくとも 1 つの水素原子が - N (R_8)₂（ここで、 R_8 は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。2 つある R_8 は同一でも異なってもよい。）、脂肪酸とコレステロールとのエステルである脂肪酸コレステリル基で置換された置換フェニル基が挙げられる。前記脂肪酸としては、例えば、カルボン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプチル酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸が挙げられる。これらの中では、前記置換フェニル基が好ましい。

30

【0057】

上記式（2）で表される化合物としては、例えば、アゾベンゼン、4 - アミノアゾベンゼン、4 - ジメチルアミノアゾベンゼン、4 - ジエチルアミノアゾベンゼン、アゾベンゼン - 4 - カルボン酸コレステリルが挙げられる。これらの中では、4 - ジエチルアミノアゾベンゼンが好ましい。

【0058】

本発明において、感光性ペースト組成物全体に対する化合物（G）の含有量は、現像特性の点から、好ましくは 0.001 重量%以上、より好ましくは 0.005 ~ 10 重量%、さらに好ましくは 0.01 ~ 5 重量%である。

40

【0059】

<添加剤>

本発明に係る感光性ペースト組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、紫外線吸収剤、重合禁止剤、酸化防止剤、可塑剤、増粘剤、分散剤、沈降防止剤、レベリング剤、増感助剤などの添加剤を添加してもよい。

【0060】

紫外線吸収剤

本発明に係る感光性ペースト組成物には、紫外線吸収剤を添加してもよい。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、高解像度のパターンが得られる。

50

【0061】

上記紫外線吸収剤としては、有機系染料および無機系顔料を用いることができ、中でも350～450nmの波長範囲で高い紫外線吸収係数を有する有機系染料および無機系顔料が好ましく用いられる。

【0062】

上記有機系染料としては、例えば、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が挙げられ、上記無機系顔料としては、例えば、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムが挙げられる。これらの中では、信頼性の観点から、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化セリウムなどの無機系顔料が好ましい。

10

【0063】

上記無機系顔料は、ガラス粉末(B)100重量部に対して、好ましくは0.001～5重量部、より好ましくは0.01～1重量部の範囲となる量で添加することができる。上記無機系顔料の添加量が前記範囲を下回ると紫外線吸収剤の添加効果が減少し、前記範囲を上回ると紫外線吸収剤の効果が大きく膜の下部まで光が届かなくなり、パターンを形成できなくなることや成膜強度が保てないことがある。

【0064】

重合禁止剤

本発明に係る感光性ペースト組成物には、保存時における熱安定性を向上させるために、重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤としては、例えば、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、ピロガロールが挙げられる。

20

【0065】

上記重合禁止剤は、感光性ペースト組成物全体に対して、好ましくは0.001～1重量%の範囲となる量で添加することができる。

酸化防止剤

本発明に係る感光性ペースト組成物には、保存時における感光性樹脂の酸化を防止するために、酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤としては、例えば、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が挙げられる。

30

【0066】

上記酸化防止剤は、感光性ペースト組成物全体に対して、好ましくは0.001～1重量%の範囲となる量で添加することができる。

40

密着助剤

本発明に係る感光性ペースト組成物には、感光性樹脂層とガラス基板などの支持体との密着性を向上させるために、密着助剤を添加してもよい。密着助剤としては、シラン化合物が好適に用いられる。

【0067】

シラン化合物の具体例としては、n-プロピルジメチルメトキシシラン、n-ブチルジメチルメトキシシラン、n-デシルジメチルメトキシシラン、n-ヘキサデシルジメチルメトキシシラン、n-イコサンジメチルメトキシシラン、n-プロピルジエチルメトキシシラン、n-ブチルジエチルメトキシシラン、n-デシルジエチルメトキシシラン、n-

50

ヘキサデシルジエチルメトキシシラン、n - イコサンジエチルメトキシシラン、n - ブチルジプロピルメトキシシラン、n - デシルジプロピルメトキシシラン、n - ヘキサデシルジプロピルメトキシシラン、n - イコサンジプロピルメトキシシラン、n - プロピルジメチルエトキシシラン、n - ブチルジメチルエトキシシラン、n - デシルジメチルエトキシシラン、n - ヘキサデシルジメチルエトキシシラン、n - イコサンジメチルエトキシシラン、n - プロピルジエチルエトキシシラン、n - ブチルジエチルエトキシシラン、n - デシルジエチルエトキシシラン、n - ヘキサデシルジエチルエトキシシラン、n - イコサンジエチルエトキシシラン、n - ブチルジプロピルエトキシシラン、n - デシルジプロピルエトキシシラン、n - ヘキサデシルジプロピルエトキシシラン、n - イコサンジプロピルエトキシシラン、n - プロピルジメチルプロポキシシラン、n - ブチルジメチルプロポキシシラン、n - デシルジメチルプロポキシシラン、n - ヘキサデシルジメチルプロポキシシラン、n - イコサンジメチルプロポキシシラン、n - プロピルジエチルプロポキシシラン、n - ブチルジエチルプロポキシシラン、n - デシルジエチルプロポキシシラン、n - ヘキサデシルジエチルプロポキシシラン、n - イコサンジエチルプロポキシシラン、n - ブチルジプロピルプロポキシシラン、n - デシルジプロピルプロポキシシラン、n - ヘキサデシルジプロピルプロポキシシラン、n - イコサンジプロピルプロポキシシラン、n - プロピルメチルジメトキシシラン、n - ブチルメチルジメトキシシラン、n - デシルメチルジメトキシシラン、n - ヘキサデシルメチルジメトキシシラン、n - イコサンメチルジメトキシシラン、n - プロピルエチルジメトキシシラン、n - ブチルエチルジメトキシシラン、n - デシルエチルジメトキシシラン、n - ヘキサデシルエチルジメトキシシラン、n - イコサンエチルジメトキシシラン、n - ブチルプロピルジメトキシシラン、n - デシルプロピルジメトキシシラン、n - ヘキサデシルプロピルジメトキシシラン、n - イコサンプロピルジメトキシシラン、n - プロピルメチルジエトキシシラン、n - ブチルメチルジエトキシシラン、n - デシルメチルジエトキシシラン、n - ヘキサデシルメチルジエトキシシラン、n - イコサンメチルジエトキシシラン、n - プロピルエチルジエトキシシラン、n - ブチルエチルジエトキシシラン、n - デシルエチルジエトキシシラン、n - ヘキサデシルエチルジエトキシシラン、n - イコサンエチルジエトキシシラン、n - ブチルプロピルジエトキシシラン、n - デシルプロピルジエトキシシラン、n - ヘキサデシルプロピルジエトキシシラン、n - イコサンプロピルジエトキシシラン、n - プロピルメチルジプロポキシシラン、n - ブチルメチルジプロポキシシラン、n - デシルメチルジプロポキシシラン、n - ヘキサデシルメチルジプロポキシシラン、n - イコサンメチルジプロポキシシラン、n - プロピルエチルジプロポキシシラン、n - ブチルエチルジプロポキシシラン、n - デシルエチルジプロポキシシラン、n - ヘキサデシルエチルジプロポキシシラン、n - イコサンエチルジプロポキシシラン、n - ブチルプロピルジプロポキシシラン、n - デシルプロピルジプロポキシシラン、n - ヘキサデシルプロピルジプロポキシシラン、n - イコサンプロピルジプロポキシシラン、n - プロピルトリメトキシシラン、n - ブチルトリメトキシシラン、n - デシルトリメトキシシラン、n - ヘキサデシルトリメトキシシラン、n - イコサントリメトキシシラン、n - プロピルトリエトキシシラン、n - ブチルトリエトキシシラン、n - デシルトリエトキシシラン、n - ヘキサデシルトリエトキシシラン、n - イコサントリエトキシシラン、n - プロピルトリプロポキシシラン、n - ブチルトリプロポキシシラン、n - デシルトリプロポキシシラン、n - ヘキサデシルトリプロポキシシラン、n - イコサントリプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) 3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - (2 - アミノエチル) 3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2 - (3, 4 - エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、N - (1, 3 - ジメチルブチリデン) - 3 - (トリエトキシシリル) - 1 - プロパンアミン、N, N' - ビス - [3 - (トリメトキシシリル) プロピル] エチレンジアミンが挙げられる。こ

れらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0068】

上記密着助剤は、アルカリ可溶性樹脂(C)100重量部に対して、好ましくは0.05～15重量部、より好ましくは0.1～10重量部の範囲となる量で添加することができる。

【0069】

溶解促進剤

本発明に係る感光性ペースト組成物には、現像液への十分な溶解性を発現させる目的で、溶解促進剤を添加することが好ましい。溶解促進剤としては、界面活性剤が好ましく用いられる。前記界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、脂肪酸が挙げられる。

10

【0070】

上記フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、BM CHIMIE社製「BM-1000」、「BM-1100」、大日本インキ化学工業(株)製「メガファックF142D」、「同F172」、「同F173」、「同F183」、住友スリーエム(株)製「フロラードFC-135」、「同FC-170C」、「同FC-430」、「同FC-431」、旭硝子(株)製「サーフロンS-112」、「同S-113」、「同S-131」、「同S-141」、「同S-145」、「同S-382」、「同SC-101」、「同SC-102」、「同SC-103」、「同SC-104」、「同SC-105」、「同SC-106」が挙げられる。

20

【0071】

上記シリコン系界面活性剤の市販品としては、例えば、東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製「SH-28PA」、「SH-190」、「SH-193」、「SZ-6032」、「SF-8428」、「DC-57」、「DC-190」、信越化学工業(株)製「KP341」、新秋田化成(株)製「エフトップEF301」、「同EF303」、「同EF352」が挙げられる。

【0072】

上記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類が挙げられる。

30

【0073】

上記ノニオン系界面活性剤の市販品としては、例えば、花王(株)製「エマルゲンA-60」、「A-90」、「A-550」、「B-66」、「PP-99」、共栄社化学(株)製「(メタ)アクリル酸系共重合体ポリフロ-No.57」、「同No.90」が挙げられる。

【0074】

上記脂肪酸としては、例えば、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、パルミトイル酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、リノレン酸、ノナデカン酸、アラキジン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセレン酸、ネルボン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸が挙げられる。なお、上記脂肪酸を金属粉末(A)の包接剤として用いることもできる。

40

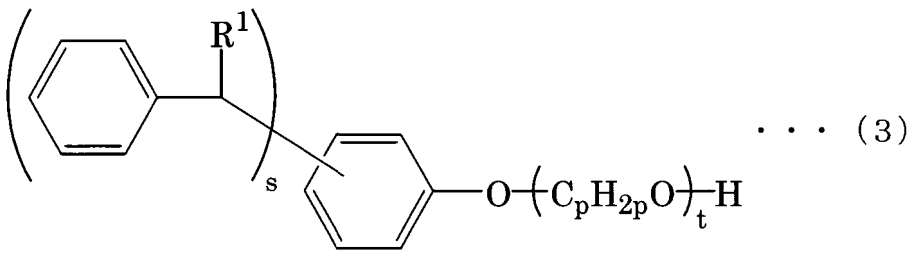
【0075】

上記界面活性剤の中では、現像時に未露光部の感光性樹脂層の除去が容易であることから、ノニオン系界面活性剤が好ましく、ポリオキシエチレンアリールエーテル類がより好ましく、特に下記式(3)で表される化合物が好ましい。

50

【 0 0 7 6 】

【 化 5 】



10

上記式 (3) 中、 R^1 は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基、好ましくはメチル基であり、 p は 1 ~ 5 の整数であり、 s は 1 ~ 5 の整数、好ましくは 2 であり、 t は 1 ~ 100 の整数、好ましくは 10 ~ 20 の整数である。

【 0 0 7 7 】

上記溶解促進剤は、アルカリ可溶性樹脂 (C) 100 重量部に対して、好ましくは 0 . 001 ~ 20 重量部、より好ましくは 0 . 01 ~ 15 重量部、特に好ましくは 0 . 1 ~ 10 重量部の範囲となる量で添加することができる。溶解促進剤の含有量が前記範囲にあることにより、現像液への溶解性に優れた組成物が得られる。

【 0 0 7 8 】

< 感光性ペースト組成物の調製 >

20

本発明に係る感光性ペースト組成物は、上述の各成分を所定の組成比となるように調合した後、3本ロールや混練機で均質に混合分散して調製される。

【 0 0 7 9 】

本発明に係る感光性ペースト組成物の粘度は、無機粒子、増粘剤、溶剤、可塑剤および沈殿防止剤などの添加量によって適宜調整することができるが、25 かつ 1 r p m の条件における粘度が、2000 ~ 100000 m P a · s であることが好ましく、5000 ~ 50000 m P a · s であることがより好ましい。

【 0 0 8 0 】

〔パターン形成方法〕

30

本発明に係るパターン形成方法は、上記感光性ペースト組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する工程 (感光性樹脂層形成工程) 、該樹脂層を露光処理してパターンの潜像を形成する工程 (露光工程) 、該樹脂層を現像処理してパターンを形成する工程 (現像工程) 、および該パターンを焼成処理する工程 (焼成工程) を含むことを特徴とする。

【 0 0 8 1 】

< 感光性樹脂層形成工程 >

本工程では、上記感光性ペースト組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する。感光性樹脂層の形成方法としては、例えば、(i) 上記感光性ペースト組成物を基板上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて形成する方法、(ii) 上記感光性ペースト組成物を支持フィルム上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥させて得られる感光性樹脂層を有する転写フィルムを用いて、基板上に該樹脂層を転写する方法などが挙げられる。

40

【 0 0 8 2 】

(i) 上記感光性ペースト組成物を基板上に塗布する方法としては、膜厚が大きく (例えば 20 μ m 以上) 、かつ均一性に優れた塗膜を効率よく形成することができる方法であれば特に限定されない。例えば、ナイフコートによる塗布方法、ロールコートによる塗布方法、ドクターブレードによる塗布方法、カーテンコートによる塗布方法、ダイコートによる塗布方法、ワイヤーコートによる塗布方法、スクリーン印刷装置によるスクリーン印刷法が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

塗膜の乾燥条件は、乾燥後における溶剤の残存割合が 2 重量 % 以内となるように適宜調整すればよく、例えば、乾燥温度が 50 ~ 150 で乾燥時間が 0 . 5 ~ 60 分間程度で

50

ある。

【0084】

上記のようにして形成された感光性樹脂層の厚みは、通常は $2 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $3 \sim 20 \mu\text{m}$ である。なお、上記組成物の塗布を n 回繰り返すことで、 n 層(n は2以上の整数を示す)の感光性樹脂層を有する積層体を形成してもよい。

【0085】

(ii) 上記感光性樹脂層を有する転写フィルムを用いた転写工程の一例を以下に示す。基板の表面に感光性ペースト層の表面が当接するように転写フィルムを重ね合わせ、該転写フィルムを加熱ローラなどにより熱圧着した後、該樹脂層から支持フィルムを剥離除去する。これにより、基板の表面に感光性樹脂層が転写されて密着した状態となる。

10

【0086】

上記支持フィルムは、耐熱性および耐溶剤性を有するとともに可撓性を有する樹脂フィルムであることが好ましい。支持フィルムを形成する樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリフロロエチレンなどの含フッ素樹脂、ナイロン、セルロースが挙げられる。

【0087】

転写条件としては、例えば、加熱ローラの表面温度が $10 \sim 200$ 、加熱ローラによるロール圧が $0.5 \sim 10 \text{ kg/cm}^2$ 、加熱ローラの移動速度が $0.1 \sim 10 \text{ m/分}$ である。また、上記基板は予熱されていてもよく、予熱温度は、例えば $40 \sim 140$ である。

20

【0088】

本発明で用いられる基板としては、例えば、ガラス、シリコン、ポリカーボネート、ポリエステル、芳香族アミド、ポリアミドイミド、ポリイミドなどの絶縁性材料からなる板状部材が挙げられる。これらの中では、耐熱性を有するガラス基板を用いることが好ましい。

【0089】

<露光工程>

上記感光性樹脂層形成工程により基板上に感光性樹脂層を形成した後、露光装置を用いて露光を行う。具体的には、感光性樹脂層の表面に、露光用マスクを介して、紫外線などの露光光を選択的に照射して、該樹脂層にパターンの潜像を形成する。

30

【0090】

露光は通常の写真リソグラフィで行われるように、フォトマスクを用いてマスク露光する方法を採用することができる。前記フォトマスクの露光パターンは、目的によって異なるが、例えば $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 幅のストライプまたは格子である。

【0091】

また、フォトマスクを用いずに、赤色や青色の可視光レーザー光、Arイオンレーザーなどで直接描画する方法を用いてもよい。

露光装置としては、平行光露光機、散乱光露光機、ステッパー露光機、プロキシミティ露光機など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樹脂層を形成した後に、該基板を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。

40

【0092】

露光光としては、例えば、可視光線、近紫外線、紫外線、電子線、X線、レーザー光が挙げられるが、これらの中では紫外線が好ましく、その光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプが挙げられる。これらの中では超高圧水銀灯が好適である。

【0093】

露光条件は、塗布厚みによって異なるが、 $1 \sim 100 \text{ mW/cm}^2$ 出力の超高圧水銀灯を用いて $0.05 \sim 1$ 分間露光を行う。この場合、波長フィルターを用いて光の波長領域

50

を狭くすることによって、光の散乱を抑制し、パターン形成性を向上させることができる。具体的には、i 線 (365 nm) の光をカットするフィルター、あるいは、i 線および h 線 (405 nm) の光をカットするフィルターを用いて、パターン形成性を向上させることができる。

【0094】

< 現像工程 >

上記露光後、露光部分と非露光部分との現像液に対する溶解度差を利用して、感光性樹脂層を現像して該樹脂層のパターンを形成する。現像方法 (例えば、浸漬法、揺動法、シャワー法、スプレー法、パドル法、ブラシ法など) および現像処理条件 (例えば、現像液の種類・組成・濃度、現像時間、現像温度など) などは、感光性樹脂層の種類に応じて適宜選択、設定すればよい。

10

【0095】

現像工程で用いられる現像液としては、感光性樹脂層中の感光性樹脂を溶解可能な有機溶媒が使用できる。また、前記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。感光性樹脂層中にカルボキシル基など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。

【0096】

本発明においては、感光性樹脂層に無機粒子が含まれているが、無機粒子はアルカリ可溶性樹脂 (C) により均一に分散されているため、該樹脂 (C) を現像液で溶解させて洗浄することにより、無機粒子も同時に除去される。

20

【0097】

上記アルカリ水溶液としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸水素ナトリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、アンモニア水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンが挙げられる。

30

【0098】

上記アルカリ水溶液の濃度は、通常は 0.01 ~ 10 重量%、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ることから好ましくない。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。

【0099】

上記アルカリ水溶液には、上述のノニオン系界面活性剤や溶剤などの添加剤が含有されていてもよい。なお、アルカリ現像液による現像処理がなされた後は、通常は水洗処理が施される。

40

【0100】

< 焼成工程 >

上記現像後の感光性樹脂層残留部 (該樹脂層のパターン) に含まれる有機物質を焼失させるために、焼成炉にて該樹脂層のパターンを焼成処理する。

【0101】

焼成雰囲気は、感光性ペースト組成物や基板の種類によって異なるが、空気、オゾン、窒素、水素など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。

【0102】

焼成処理条件は、パターン中の有機物質が焼失されることが必要であるため、通常は焼

50

成温度が300～1000、焼成時間が10～90分間である。例えば、ガラス基板上にパターン形成する場合は、350～600の温度で10～60分間保持して焼成を行う。

【0103】

<加熱工程>

上記感光性樹脂層形成、露光、現像、焼成の各工程中に、乾燥または予備反応の目的で、50～300の加熱工程を導入してもよい。

【0104】

〔FPD用部材などの製造方法〕

上記工程を含む本発明に係るパターン形成方法により、電極などのFPD用部材、電子部品の回路パターンおよび太陽電池部材の配線パターンなどを形成することができる。このような本発明のFPD用部材の製造方法は、PDPの製造方法に適している。

【実施例】

【0105】

以下、実施例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例における「部」および「%」は、特に断りのない限り、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。

【0106】

まず、物性の測定方法および評価方法について説明する。

〔重量平均分子量(Mw)および重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)(以下、「Mw/Mn」ともいう)の測定方法〕

MwおよびMw/Mnは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(東ソー(株)製「HLC-8220GPC」)により測定したポリスチレン換算の値である。なお、GPC測定は、GPCカラムとして東ソー(株)製「TSKguardcolumn SuperHZM-M」を用い、テトラヒドロフラン(THF)溶媒、測定温度40の条件で行った。

【0107】

〔アルミニウム粉末またはガラス粉末の50重量%粒子径(D50)の測定方法〕

アルミニウム粉末またはガラス粉末の50重量%粒子径(D50)は、(株)島津製作所製「SALD-2100」を用いてレーザー回折法により測定した値である。

【0108】

〔粘度の測定方法〕

感光性ペースト組成物の粘度は、東機産業(株)社製の「VISCOMATE VM-150III TV-33型粘度計コーンプレートタイプ、測定レンジU(フルスケールトルク:5749.61μN・m)、ロータ名称:3°×R12」によりサンプル量1mlで測定した値である。

【0109】

〔体積抵抗の測定方法〕

体積抵抗(μΩ・cm)は、感光性ペースト組成物をガラス基板上に塗布・焼成して該ガラス基板上に膜厚10μmの膜を形成して、これをNPS社製の「Resistivity Processor Model Σ-5」により測定した値である。

【0110】

〔現像後および焼成後のパターンの評価方法〕

現像後および焼成後の試験片を切断して、パターン切断面を走査型電子顕微鏡(日立製作所製「S4300」)で観察してパターンの幅および高さを計測し、それぞれを下記基準で評価した。なお、所望の規格は、パターンの幅が50μm、高さが10μm、間隔が100μmである。

【0111】

(幅)

A: 所望の規格のもの。

10

20

30

40

50

- B：所望の規格 $\pm 3 \mu\text{m}$ 以内のもの。
 C：所望の規格 $\pm 3 \mu\text{m}$ を超えて $\pm 5 \mu\text{m}$ 以内のもの。
 D：所望の規格 $\pm 5 \mu\text{m}$ を超えるもの。
 -：評価不能のもの。

【0112】

〔高さ〕

- A：所望の規格のもの。
 B：所望の規格 $\pm 2 \mu\text{m}$ 以内のもの。
 C：所望の規格 $\pm 2 \mu\text{m}$ を超えて $\pm 4 \mu\text{m}$ 以内のもの。
 D：所望の規格 $\pm 4 \mu\text{m}$ を超えるもの。
 -：評価不能のもの。

10

【0113】

〔合成例1〕

メタクリル酸15g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート15g、n-ブチルメタクリレート40g、2-エチルヘキシルメタクリレート30g、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)1g、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)(堺化学工業(株)製)3gを攪拌機付きオートクレーブに仕込み、窒素雰囲気下において、ジヒドロターピネオール120g中で均一になるまで攪拌した。

【0114】

次いで、上記単量体を80で4時間重合させ、さらに100で1時間重合させた後、室温まで冷却してアルカリ可溶性樹脂(C1)を得た。このアルカリ可溶性樹脂(C1)の重合率は98%であり、アルカリ可溶性樹脂(C1)の重量平均分子量は20000($M_w/M_n=2$)であった。

20

【0115】

〔合成例2〕

合成例1において、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)に代えてトリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)(堺化学工業(株)製)1gを使用したこと以外は合成例1と同様にして、アルカリ可溶性樹脂(C2)を得た。このアルカリ可溶性樹脂(C2)の重合率は98%であり、アルカリ可溶性樹脂(C2)の重量平均分子量は22000($M_w/M_n=2$)であった。

30

【0116】

〔合成例3〕

合成例1において、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)に代えてテトラエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)(堺化学工業(株)製)1gを使用したこと以外は合成例1と同様にして、アルカリ可溶性樹脂(C3)を得た。このアルカリ可溶性樹脂(C3)の重合率は98%であり、アルカリ可溶性樹脂(C3)の重量平均分子量は25000($M_w/M_n=2$)であった。

【0117】

〔調製例1〕

アルカリ可溶性樹脂(C)としてアルカリ可溶性樹脂(C1)30%、多官能(メタ)アクリレート(D)としてトリメチロールプロパン(プロピレンオキシド変性)($n=1$)トリアクリレート10%、光重合開始剤(E)として2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン-1-オン2%、2,4-ジエチルチオキサントン0.5%、溶剤(F)としてジヒドロターピネオール57.5%となる割合で各成分を混合して、感光性樹脂(1)を調製した。

40

【0118】

〔調製例2~5〕

調製例1において、表3に示す組成および割合で各成分を混合したこと以外は調製例1と同様にして、感光性樹脂(2)~(5)を調製した。

【0119】

50

[実施例 1]

金属粉末 (A) として表 1 に示すアルミニウム粉末 (A 1) 5 2 g、ガラス粉末 (B) として表 2 に示すガラス粉末 (B 1) 6 g、感光性樹脂として表 3 に示す感光性樹脂 (1) 4 0 g、化合物 (G) として p - アニシジン 2 g を混練機で混練して、感光性ペースト組成物 (以下、「感光性ペースト」ともいう) を調製した。

【 0 1 2 0 】

上記感光性ペーストを 3 2 5 メッシュのスクリーンを用いてガラス基板 (1 5 0 m m × 1 5 0 m m × 2 . 8 m m) 上に 1 0 0 m m 角の大きさに印刷し、1 2 0 ° で 2 0 分間保持・乾燥して感光性樹脂層を形成した。前記感光性樹脂層の膜厚は 1 0 μ m ± 1 μ m の範囲にあった。

10

【 0 1 2 1 】

次に、ネガ型クロムマスク (パターン幅 5 0 μ m、パターン間隔 1 0 0 μ m) を用いて、2 5 m W / c m² 出力の超高圧水銀灯により、上記感光性樹脂層を上面から紫外線露光した。露光量は 1 0 0 m J / c m² であった。

【 0 1 2 2 】

次に、2 3 ° に保持した炭酸ナトリウムの 0 . 5 % 水溶液を露光後の感光性樹脂層にシャワーで 6 0 秒間かけることにより、該樹脂層を現像した。その後、シャワースプレーを用いて水洗浄した。これにより、光硬化していない非露光部分を除去してガラス基板上に格子状の硬化パターンを形成した。この現像後の硬化パターンを上記評価方法により評価した。結果を表 4 に示す。

20

【 0 1 2 3 】

次に、得られた硬化パターンを 5 8 0 ° で 3 0 分間焼成して電極パターンを形成した。この焼成後の電極パターンを上記評価方法により評価した。結果を表 4 に示す。

[実施例 2 ~ 1 2]

実施例 1 において、表 4 に示す組成の感光性ペーストを調製したこと以外は実施例 1 と同様にして、ガラス基板上に感光性樹脂層、硬化パターンおよび電極パターンを形成した。得られた硬化パターンおよび電極パターンを上記評価方法により評価した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 2 4 】

[実施例 1 3]

金属粉末 (A) として表 1 に示すアルミニウム粉末 (A 1) 5 2 g、ガラス粉末 (B) として表 2 に示すガラス粉末 (B 1) 6 g、感光性樹脂として表 3 に示す感光性樹脂 (1) 4 0 g、化合物 (G) として p - アニシジン 2 g を混練機で混練して、感光性ペーストを調製した。

30

【 0 1 2 5 】

支持フィルムとして、予め離型処理したポリエチレンテレフタレート (P E T) フィルム (幅 2 0 0 m m、長さ 3 0 m、厚さ 5 0 μ m) を 2 枚用意し、一方の支持フィルムの上に、上記感光性ペーストをロールコーターにより塗布して塗膜を形成し、形成された塗膜を 1 2 0 ° で 6 0 分間乾燥して溶剤を除去することにより、厚さ 1 0 μ m の感光性樹脂層を形成した。

40

【 0 1 2 6 】

次に、もう一方の支持フィルムを上記感光性樹脂層と貼り合せて、加熱ローラにより熱圧着した。圧着条件は、加熱ローラの表面温度を 9 0 ° 、ロール圧を 4 k g / c m²、加熱ローラの移動速度を 0 . 5 m / 分とした。このようにして、膜厚 1 0 μ m の感光性樹脂層を有する転写フィルムを作製した。

【 0 1 2 7 】

次に、上記転写フィルムから一方の支持フィルムを剥離して、ガラス基板 (1 5 0 × 1 5 0 × 2 . 8 m m) の表面に上記感光性樹脂層を重ね合わせ、残りの支持フィルムを剥離した後、感光性樹脂層を加熱ローラにより熱圧着した。圧着条件は、加熱ローラの表面温度を 9 0 ° 、ロール圧を 4 k g / c m²、加熱ローラの移動速度を 0 . 5 m / 分とした。

50

これにより、ガラス基板の表面に感光性樹脂層が転写されて密着した状態となった。転写された感光性樹脂層の膜厚を測定したところ、 $10\mu\text{m} \pm 1\mu\text{m}$ の範囲にあった。

【0128】

次に、ネガ型クロムマスク（パターン幅 $50\mu\text{m}$ 、パターン間隔 $100\mu\text{m}$ ）を用いて、 $25\text{mW}/\text{cm}^2$ 出力の超高圧水銀灯により、上記感光性樹脂層を上面から紫外線露光した。露光量は $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。

【0129】

次に、23 に保持した炭酸ナトリウムの0.5%水溶液を露光後の感光性樹脂層にシャワーで60秒間かけることにより、該樹脂層を現像した。その後、シャワースプレーを用いて水洗浄した。これにより、光硬化していない非露光部分を除去してガラス基板上に格子状の硬化パターンを形成した。この現像後の硬化パターンを上記評価方法により評価した。結果を表4に示す。

【0130】

次に、得られた硬化パターンを580 で30分間焼成して電極パターンを形成した。この焼成後の電極パターンを上記評価方法により評価した。結果を表4に示す。

[比較例1～4]

実施例1において、表5に示す組成の感光性ペーストを調製したこと以外は実施例1と同様にして、ガラス基板上に感光性樹脂層、硬化パターンおよび電極パターンを形成した。得られた硬化パターンおよび電極パターンを上記評価方法により評価した。結果を表5に示す。

【0131】

[比較例5]

実施例13において、表5に示す組成の感光性ペーストを調製したこと以外は実施例13と同様にして、ガラス基板上に感光性樹脂層、硬化パターンおよび電極パターンを形成した。得られた硬化パターンおよび電極パターンを上記評価方法により評価した。結果を表5に示す。

【0132】

【表1】

表1 アルミニウム粉末の物性

	A1	A2	A3	A4
50重量%粒子径(D50) (μm)	2.0	5.0	10.0	30.0

【0133】

【表2】

表2 ガラス粉末($\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系)の物性

	B1	B2	B3	B4
50重量%粒子径(D50) (μm)	1.0	4.0	10	2.0
最大粒子径(Dmax) (μm)	10	25	50	10
軟化点($^{\circ}\text{C}$)	500	500	550	750

【0134】

10

20

30

40

【表 3】

表3 感光性樹脂の組成

	感光性樹脂 (1)	感光性樹脂 (2)	感光性樹脂 (3)	感光性樹脂 (4)	感光性樹脂 (5)
アルカリ可溶性樹脂 (C)	アルカリ可溶性樹脂 (C1) 30%	アルカリ可溶性樹脂 (C2) 30%	アルカリ可溶性樹脂 (C3) 30%	アルカリ可溶性樹脂 (C1) 30%	アルカリ可溶性樹脂 (C1) 30%
多官能(メタ)アクリレート (D)	TMP3A 10%	TMP3A 10%	TMP3A 10%	PPGDA 10%	TMP3AA 10%
光重合開始剤 (E)	MTPMP 2%	MTPMP 2%	MTPMP 2%	MTPMP 2%	MTPMP 2%
	DETX 0.5%	DETX 0.5%	DETX 0.5%	DETX 0.5%	DETX 0.5%
溶剤 (F)	TNOL 57.5%	TNOL 57.5%	TNOL 57.5%	TNOL 57.5%	TNOL 57.5%

TMP3A：トリメチロールプロパン (PO変性) ($n=1$) トリアクリレート

PPGDA：ポリプロピレングリコール (PO変性) ($n=7$) ジアクリレート

TMP3AA：トリメチロールプロパン (PO変性) ($n=2$) トリアクリレート

MTPMP：2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパン-1-オン

DETX：2, 4-ジエチルチオキサントン

TNOL：ジヒドロターピネオール

【0135】

10

20

30

【表 4】

	アルミニウム粉末 52 g	ガラス粉末 6 g	感光性樹脂 40 g	化合物 (G) 2 g	体積抵抗 ($\times 100 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)	粘度 ($\times 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)	パターン評価		
							現像後		焼成後
							幅	高さ	
実施例 1	A 1	B 1	(1)	p-アニシジン	1	15	A	A	A
実施例 2	A 1	B 1	(1)	p-アミノフェノール	1.5	15	A	A	A
実施例 3	A 1	B 1	(1)	p-イソプロポキシアニリン	1	15	A	A	A
実施例 4	A 1	B 1	(1)	4-ジエチルアミノアゾベンゼン	1.5	15	A	A	A
実施例 5	A 2	B 1	(1)	p-アニシジン	0.5	15	A	A	A
実施例 6	A 3	B 1	(1)	p-アニシジン	0.5	15	C	C	C
実施例 7	A 1	B 2	(1)	p-アニシジン	1	15	B	B	B
実施例 8	A 1	B 3	(1)	p-アニシジン	1	15	C	C	C
実施例 9	A 1	B 1	(2)	p-アニシジン	1	20	B	B	B
実施例 10	A 1	B 1	(3)	p-アニシジン	1	23	C	C	C
実施例 11	A 1	B 1	(4)	p-アニシジン	1	15	A	A	A
実施例 12	A 1	B 1	(5)	p-アニシジン	1	15	A	A	A
実施例 13	A 1	B 1	(1)	p-アニシジン	0.8	15	A	A	A

10

20

30

40

【表 5】

	アルミニウム粉末 52 g	ガラス 粉末 6 g	感光性 樹脂 40 g	化合物 2 g	体積抵抗 ($\times 100 \mu$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	粘度 ($\times 1000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$)	パターン評価		
							現像後		焼成後
							幅	高さ	
比較例 1	A 1	B 1	(1)	フェノール	10	ゲル化	—	—	—
比較例 2	A 1	B 1	(1)	トリフェニルホスフィン	8	ゲル化	—	—	—
比較例 3	A 4	B 4	(1)	ベンゾチオール	6	ゲル化	—	—	—
比較例 4	A 1	B 4	(1)	テトラブチルアンモニウム	6	ゲル化	—	—	—
比較例 5	A 1	B 4	(1)	テトラブチルアンモニウム	5	ゲル化	—	—	—

表 4 に示すように、実施例 1 ～ 13 における現像後および焼成後のパターン評価では、実施例 1 ～ 5 および 11 ～ 13 が特に優れていた。実施例 7 および 9 は良好であった。実

10

20

30

40

50

施例 6、8 および 10 はやや良好であった。実施例 1 ~ 13 における焼成後のパターンの欠けや剥がれなどは見られなかった。実施例 1 ~ 13 における体積抵抗の評価では、何れも $0.5 \sim 1.5 (\times 100 \mu\Omega \cdot \text{cm})$ の範囲に入った。

【0137】

表 5 に示すように、比較例 1 ~ 5 において、感光性ペーストがゲル化して、それ以降のパターンの評価は行えなかった。また、比較例 1 ~ 5 における体積抵抗の評価では、 $5 \sim 10 (\times 100 \mu\Omega \cdot \text{cm})$ の範囲に入った。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA19 AB11 AB14 AB17 AC01 AD01 BC43 CA02 CA09 CB13
CB14 CC08 CC09 CC20 FA17 FA29
2H096 AA27 AA28 BA05 EA02 GA09 HA01
5C027 AA01

【要約の続き】

【選択図】なし