

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3757886号
(P3757886)

(45) 発行日 平成18年3月22日(2006.3.22)

(24) 登録日 平成18年1月13日(2006.1.13)

(51) Int. Cl.	F I
CO8F 2/44 (2006.01)	CO8F 2/44 A
CO8F 291/12 (2006.01)	CO8F 2/44 C
HO5K 1/09 (2006.01)	CO8F 291/12
HO5K 3/02 (2006.01)	HO5K 1/09 D
HO5K 3/20 (2006.01)	HO5K 3/02 B

請求項の数 16 (全 24 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-81422 (P2002-81422)	(73) 特許権者	000006231
(22) 出願日	平成14年3月22日(2002.3.22)		株式会社村田製作所
(65) 公開番号	特開2003-335808 (P2003-335808A)		京都府長岡京市東神足1丁目10番1号
(43) 公開日	平成15年11月28日(2003.11.28)	(72) 発明者	久保田 正博
審査請求日	平成15年10月22日(2003.10.22)		京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(31) 優先権主張番号	特願2002-17482 (P2002-17482)		株式会社村田製作所内
(32) 優先日	平成14年1月25日(2002.1.25)	(72) 発明者	伊波 通明
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京都府長岡京市天神二丁目26番10号
(31) 優先権主張番号	特願2002-68508 (P2002-68508)		株式会社村田製作所内
(32) 優先日	平成14年3月13日(2002.3.13)	(72) 発明者	渡辺 静晴
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		京都府長岡京市天神二丁目26番10号
			株式会社村田製作所内
		審査官	▲吉▼澤 英一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光反応性樹脂組成物、それを用いた回路基板およびセラミック多層基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多価金属粉末および/または多価金属酸化物粉末を含有する無機粉末と、エチレン性不飽和2重結合を有するアルカリ可溶性の第1のポリマーと、エチレン性不飽和2重結合を有するモノマーと、光反応開始剤と、有機溶剤と、ピロリドン環を側鎖に有する第2のポリマーと、を含有することを特徴とする光反応性樹脂組成物。

【請求項2】

前記無機粉末に含有される多価金属粉末は銅粉末であり、前記銅粉末は銅酸化物で被覆されていることを特徴とする請求項1に記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項3】

前記銅粉末中の酸素含有量が、0.4重量%~1.2重量%であることを特徴とする請求項2に記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項4】

前記第2のポリマーは、ビニルピロリドンとエチレン性不飽和2重結合を有するモノマーとの共重合体であることを特徴とする、請求項1から請求項3のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項5】

10

20

前記第2のポリマーは、エチレン性不飽和2重結合を有しかつ酸性官能基を有しないモノマーを含有することを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項6】

前記第2のポリマーは、ポリビニルピロリドンであることを特徴とする請求項4に記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項7】

前記第2のポリマーのFikentscher粘性特性値が、15～60であることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項8】

前記第2のポリマーは、前記無機粉末に含有される多価金属粉末100重量部に対して、0.1重量部～5重量部含有されていることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物。

10

【請求項9】

前記第2のポリマーは、前記無機粉末に含有される多価金属酸化物粉末100重量部に対して、0.01重量部～1重量部含有されていることを特徴とする請求項1から請求項8のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項10】

前記有機溶剤は、1分子中にヒドロキシル基を2つ有するジオール化合物を含有することを特徴とする、請求項1から請求項9のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物。

20

【請求項11】

前記有機溶剤は、前記第2のポリマーに対して、10重量倍～50重量倍含有されていることを特徴とする請求項1から請求項10のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項12】

1分子中にヒドロキシル基を4つ以上有する多価アルコールをさらに含有することを特徴とする、請求項1から請求項11のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物。

【請求項13】

請求項1から請求項12のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物を基板に塗付する工程と、
前記光反応性樹脂組成物を露光、現像して、前記基板上に所定のパターンを形成する工程と、
前記パターンを焼付ける工程と、を備えることを特徴とする回路基板の製造方法。

30

【請求項14】

請求項1から請求項12のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物を支持体上に塗布する工程と、
前記光反応性樹脂組成物を露光、現像して、前記支持体上に所定のパターンを形成する工程と、
前記支持体上に形成された前記パターンを基板上に転写する工程と、
前記パターンを焼付ける工程と、を備えることを特徴とする回路基板の製造方法。

【請求項15】

請求項1から請求項12のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物をセラミックグリーンシートに塗付する工程と、
前記光反応性樹脂組成物を露光、現像して、前記セラミックグリーンシート上に所定のパターンを形成する工程と、
前記パターンが形成されたセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、
前記積層体を焼付ける工程と、を備えることを特徴とするセラミック多層基板の製造方法。

40

【請求項16】

請求項1から請求項12のいずれかに記載の光反応性樹脂組成物を支持体に塗付する工程

50

と、
前記光反応性樹脂組成物を露光、現像して、前記支持体上に所定のパターンを形成する工程と、
前記支持体上に形成された前記パターンをセラミックグリーンシート上に転写する工程と、
前記パターンが形成されたセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、
前記積層体を焼付ける工程と、を備えることを特徴とするセラミック多層基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

基板表面や、多層基板を構成する各基板上に、所望のパターンを形成する際などに用いられる光反応性樹脂組成物と、該光反応性樹脂組成物を用いた回路基板およびセラミック多層基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、移動体通信機器、衛星放送受信機器、コンピュータなどに用いられる高周波電子部品は、小型かつ高性能であることが強く求められている。また、高周波電子部品の配線パターンに関しても、その高密度化および信号の高速化への対応が要求されており、その高密度化や信号の高速化を達成するためには、配線パターンの微細化および厚膜化、ビアホール

【0003】

の微細化が必要である。従来より、高周波電子部品の配線パターンやビアホールの形成には、スクリーン印刷法が用いられる。すなわち、配線パターンは、有機バインダや有機溶媒からなる有機ビヒクルと導電性金属粉末などを混合した導体ペーストを所定のスクリーンマスクを介して印刷し、焼付けることにより形成される。また、ビアホールは、有機ビヒクル中にガラスなどの絶縁性無機粉末を混合した絶縁体ペーストを所定のスクリーンマスクを介して印刷した後、形成されたビアホール用孔に導体ペーストを充填し、焼付けることにより形成される。

【0004】

しかし、上記のスクリーン印刷法では、にじみやかすれなどにより、配線パターンやビアホールの微細化に対応しきれないという問題があった。また、スクリーン印刷法では、レベリング時にパターン縁端部がダレて、パターン中央部よりも厚みが薄い状態となる。高周波では、パターン縁端部に電流が集中する、いわゆる縁端効果が顕著なため、パターン縁端部の厚みが薄いことは、高周波における信号の高速化に不利に働くという問題もあった。

【0005】

そこで、特開平1-296534号公報などでは、光反応性樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィ法を提案している。これは、無機粉末（配線パターン形成には導電性金属粉末、ビアホール形成にはガラス粉末）に、アルカリ可溶性ポリマー、エチレン性不飽和2重結合を有するモノマー、光反応開始剤などからなる光反応性有機成分を含有させた光反応性樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥後、マスクを当接し、露光後、アルカリ現像液で現像してパターンング後、焼成して所定形状の配線パターンまたはビアホールを形成するというものである。この方法によれば、スクリーン印刷法にくらべて、微細かつ厚膜の配線パターン、および微細なビアホールを形成することができる。さらには、パターン中央部とパターン縁端部との厚みがほとんど変わらない均一な膜厚のパターンを形成することができる。したがって、スクリーン印刷法に比べて、高周波における高密度化や信号の高速化に有利な配線パターンやビアホールを得ることができる。しかしながら、上記の方法では、光反応性樹脂組成物の感度が悪く、パターン形成の解像度が悪いなどの問題が発生する。

10

20

30

40

50

【0006】

そこで、特開2000-204130号公報などでは、アルカリ可溶性ポリマーにエチレン性不飽和2重結合を含有させる方法を提案している。この方法によれば、光反応性樹脂組成物の感度が高くなるので、高解像度のパターンを得ることができる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、エチレン性不飽和2重結合含有アルカリ可溶性ポリマーを使用した光反応性樹脂組成物において、多価金属粉末や多価金属酸化物粉末を含有する無機粉末を使用すると、光反応性樹脂組成物がゲル化する問題が発生する。これは、特開平3-205462号公報などで提案されているベンゾトリアゾールなどの安定化剤の添加では防止できない。これは、以下の理由による。もともと光反応性樹脂組成物は、アルカリ可溶性ポリマー中の酸性官能基（カルボキシル基など）と、多価金属粉末や多価金属酸化物粉末を含有する無機粉末表面の多価金属水酸化物との反応によって、ゲル化しやすい性質を持っている。通常であれば、安定化剤が酸性官能基と多価金属水酸化物の反応を律速にし、ゲル化を防止することができる。しかし、光反応性樹脂組成物の感度を高くするために、アルカリ可溶性ポリマーにエチレン性不飽和2重結合を含有させると、エチレン性不飽和2重結合が多価金属水酸化物に作用して、アルカリ可溶性ポリマー中の酸性官能基と多価金属水酸化物の反応を促進させるため、安定化剤がアルカリ可溶性ポリマー中の酸性官能基と多価金属水酸化物の反応を律速にできず、ゲル化を防止できない。

10

【0008】

光反応性樹脂組成物がゲル化してしまうと、塗布が困難となるばかりか、たとえ塗布できたとしても現像処理が不安定になるなど、その使用自体が困難となる。

20

【0009】

本発明の目的は、感度が高く、かつゲル化しないような光反応性樹脂組成物を提供することである。さらに、その光反応性樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィ法により配線パターンやビアホールを形成した回路基板およびセラミック多層基板の製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る光反応性樹脂組成物は、多価金属粉末および/または多価金属酸化物粉末を含有する無機粉末と、エチレン性不飽和2重結合を有するアルカリ可溶性の第1のポリマーと、エチレン性不飽和2重結合を有するモノマーと、光反応開始剤と、有機溶剤と、ピロリドン環を側鎖に有する第2のポリマーと、を含有することを特徴とする。

30

【0011】

上記光反応性樹脂組成物において、無機粉末に含有される多価金属粉末は銅粉末であり、銅粉末は銅酸化物で被覆されていることが好ましい。

【0012】

上記光反応性樹脂組成物において、銅粉末中の酸素含有量が、0.4重量%～1.2重量%であることが好ましい。

【0013】

上記光反応性樹脂組成物において、第2のポリマーは、ビニルピロリドンとエチレン性不飽和2重結合を有するモノマーとの共重合体であることが好ましい。

40

【0014】

上記光反応性樹脂組成物において、第2のポリマーは、エチレン性不飽和2重結合を有しかつ酸性官能基を有しないモノマーを含有することが好ましい。

【0015】

上記光反応性樹脂組成物において、第2のポリマーは、ポリビニルピロリドンであることが好ましい。

【0016】

上記光反応性樹脂組成物において、第2のポリマーのFickentscher粘性特性値

50

が、15～60であることが好ましい。

【0017】

上記光反応性樹脂組成物において、第2のポリマーは、前記無機粉末に含有される多価金属粉末100重量部に対して、0.1重量部～5重量部含有されていることが好ましい。

【0018】

上記光反応性樹脂組成物において、第2のポリマーは、前記無機粉末に含有される多価金属酸化物粉末100重量部に対して、0.01重量部～1重量部含有されていることが好ましい。

【0019】

上記光反応性樹脂組成物において、有機溶剤は、1分子中にヒドロキシル基を2つ有するジオール化合物を含有することが好ましい。 10

【0020】

上記光反応性樹脂組成物において、有機溶剤は、第2のポリマーに対して、10重量倍～50重量倍含有されていることが好ましい。

【0021】

上記光反応性樹脂組成物は、1分子中にヒドロキシル基を4つ以上有する多価アルコールをさらに含有することが好ましい。

【0022】

また、本発明に係る回路基板の製造方法は、上記光反応性樹脂組成物を基板に塗付する工程と、光反応性樹脂組成物を露光、現像して、基板上に所定のパターンを形成する工程と、パターンを焼付ける工程と、を備えることを特徴とする。 20

【0023】

また、本発明に係る回路基板の製造方法は、上記光反応性樹脂組成物を支持体上に塗布する工程と、光反応性樹脂組成物を露光、現像して、支持体上に所定のパターンを形成する工程と、支持体上に形成された前記パターンを基板上に転写する工程と、パターンを焼付ける工程と、を備えることを特徴とする。

【0024】

また、本発明に係るセラミック多層基板の製造方法は、上記光反応性樹脂組成物をセラミックグリーンシートに塗付する工程と、光反応性樹脂組成物を露光、現像して、セラミックグリーンシート上に所定のパターンを形成する工程と、パターンが形成されたセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、積層体を焼付ける工程と、を備えることを特徴とする。 30

【0025】

また、本発明に係るセラミック多層基板の製造方法は、上記光反応性樹脂組成物を支持体に塗付する工程と、光反応性樹脂組成物を露光、現像して、支持体上に所定のパターンを形成する工程と、支持体上に形成されたパターンをセラミックグリーンシート上に転写する工程と、パターンが形成されたセラミックグリーンシートを積層して積層体を形成する工程と、積層体を焼付ける工程と、を備えることを特徴とする。

【0026】

【作用】

本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、エチレン性不飽和2重結合を有するアルカリ可溶性ポリマーを使用した光反応性樹脂組成物に、ピロリドン環を側鎖に有するポリマーを所定量含有させることにより、光反応性樹脂組成物の感度を高く保ったまま、光反応性樹脂組成物のゲル化を有効に防止できることを見出した。 40

【0027】

すなわち、本発明に係る光反応性樹脂組成物は、ピロリドン環を側鎖に有する第2のポリマーを含有しているため、アルカリ可溶性の第1のポリマーがエチレン性不飽和2重結合を有していても、第1のポリマー中の酸性官能基と、多価金属粉末および/または多価金属酸化物粉末を含有する無機粉末表面の多価金属水酸化物との反応を律速にすることができ、光反応性樹脂組成物のゲル化を防止することができる。 50

【0028】

これは、ピロリドン環を側鎖に有する第2のポリマーと多価金属水酸化物が反応して生じたミクログルが立体障害となり、アルカリ可溶性の第1のポリマー中のエチレン性不飽和2重結合が多価金属水酸化物に作用するのを妨げ、第1のポリマー中の酸性官能基と多価金属水酸化物との反応が律速になるためである。

【0029】

【発明の実施の形態】

本発明に係る光反応性樹脂組成物は、以下の成分を含有する。

A．多価金属粉末および/または多価金属酸化物粉末を含有する無機粉末

B．エチレン性不飽和2重結合を有するアルカリ可溶性の第1のポリマー

C．エチレン性不飽和2重結合を有するモノマー

D．光反応開始剤

E．有機溶剤

F．ピロリドン環を側鎖に有する第2のポリマー

また、本発明に係る光反応性樹脂組成物は、以下の成分をさらに含有していてもよい。

G．1分子中にヒドロキシル基を4つ以上有する多価アルコール

H．紫外線吸収剤

I．チキソトロピック剤

J．可塑剤

また、この他に、消泡剤、分散剤、界面活性剤、重合禁止剤、剥離剤、安定化剤などを含有していてもよい。

【0030】

以下、上記各成分について詳細に説明する。

A．無機粉末

本発明に用いられる無機粉末は、多価金属粉末および/または多価金属酸化物粉末を含有する。なお、多価金属とは、イオンになったときに2価以上の価数を持つ金属のことである。

【0031】

A₁．多価金属粉末

例えば、本発明に係る光反応性樹脂組成物を用いて、セラミック多層基板の配線パターンやセラミック電子部品の電極パターンを形成する場合、上記無機粉末に多価金属粉末を含有させるとよい。また、このようにパターン形成を行う場合、多価金属粉末に加えて、銀、白金、アルミニウムなどの導電性金属粉末を含有させてもよい。また、多価金属粉末に加えて、後述する多価金属酸化物粉末を含有させることにより、焼成後の配線導体と基板との密着力を向上させることもできる。

【0032】

上記多価金属粉末は球状であることが好ましく、平均粒径 d_{50} が $1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ 、比表面積が $0.1 \sim 2.0\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。平均粒径、および比表面積において上記範囲を外れると、パターン形成が困難になることがある。

【0033】

また、上記多価金属粉末としては、銅、ニッケル、パラジウム、モリブデン、タングステンなどが挙げられる。この中で、銅は、光反応性樹脂組成物のゲル化を引き起こす作用が強い。しかし、本発明によれば、このような作用を有する銅粉末を用いてもゲル化を防止することができる。したがって、本発明によれば、安価で導電性の高い配線導体を形成することができる。

【0034】

また、上記のような銅粉末の問題点は、銅粉末の表面を銅酸化物で被覆することにより克服できる。このように銅粉末の表面を銅酸化物で被覆したものをを用いることにより、光反応性樹脂組成物のゲル化をさらに効果的に防止することができる。

【0035】

10

20

30

40

50

銅粉末の表面を銅酸化物で被覆する方法としては、銅粉末を酸素含有雰囲気中で室温以上の温度に加熱するなどの方法が挙げられる。この方法によれば、銅粉末表面の銅酸化物の状態を制御しやすく、緻密な銅酸化物膜を形成することができる。

【0036】

なお、銅粉末の表面を銅酸化物で被覆する場合、銅粉末中の酸素含有量は、0.4重量%～1.2重量%であることが好ましい。酸素含有量が0.4重量%未満であると、十分に銅粉末表面が銅酸化物で被覆されず、ゲル化防止の効果があまり得られないことがある。一方、酸素含有量が1.2重量%を超えると、銅酸化物がもろくなり、ゲル化防止の効果があまり得られないことがある。

【0037】

A₂. 多価金属酸化物粉末

一方、例えば、本発明に係る光反応性樹脂組成物を用いて、ビアホールを有するセラミック基板やセラミックグリーンシートを作製する場合、上記無機粉末に多価金属酸化物粉末を含有させるとよい。上記多価金属酸化物粉末としては、ガラス粉末やセラミック粉末などを用いることができる。

【0038】

上記ガラス粉末としては、SiO₂-PbO系、SiO₂-ZnO系、SiO₂-Bi₂O₃系、SiO₂-K₂O系、SiO₂-Na₂O系、SiO₂-PbO-B₂O₃系、SiO₂-ZnO-B₂O₃系、SiO₂-Bi₂O₃-B₂O₃系、SiO₂-K₂O-B₂O₃系、SiO₂-Na₂O-B₂O₃系のガラスなどが挙げられる。

【0039】

上記セラミック粉末としては、結晶化ガラス系、ガラス複合系、非ガラス系の公知のセラミック粉末を用いることができる。具体的には、Al、Ba、Ti、Sr、Pb、Zr、Mn、Co、Ni、Fe、Y、Nb、LaおよびRuからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価金属の酸化物などが挙げられる。

【0040】

また、上記多価金属酸化物粉末は球状であることが好ましく、平均粒径d₅₀が0.1μm～5.0μm、比表面積が1.0～10.0m²/gであることが好ましい。平均粒径、および比表面積において上記範囲を外れると、ビアホール形成が困難になることがある。

【0041】

B. 第1のポリマー

本発明に用いられる第1のポリマーは、エチレン性不飽和2重結合を有し、アルカリ可溶性のバインダーポリマーである。

【0042】

上記第1のポリマーとしては、セルロース系、アクリル系など各種の樹脂を用いることができるが、特に、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を含むものであることが望ましい。このようなポリマーを使用することにより、光反応性樹脂組成物を現像する際、アルカリ系または水系の現像液で現像処理を容易に行うことができる。

【0043】

側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体を含むポリマーは、例えば、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物を共重合させることにより製造することができる。不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸およびこれらの無水物などが挙げられる。一方、エチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸エステル、フマル酸モノエチルなどのフマル酸エステルなどが挙げられる。

【0044】

側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体にエチレン性不飽和2重結合を含有させる方法としては、以下のような公知のものを用いることができる。・アクリル系共重合体の側鎖のカルボキシル基に、これと反応可能な、例えばエポキシ基などの官能基を有す

10

20

30

40

50

るアクリル系モノマーを付加する方法。

・側鎖のカルボキシル基の代わりにエポキシ基が導入されてなるアクリル系共重合体に、不飽和モノカルボン酸を反応させた後、さらに飽和または不飽和多価カルボン酸無水物を導入する方法。

【0045】

側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体としては、平均分子量 (M_w) が 50000 以下、かつ酸価が 50 ~ 150 のものが望ましい。この範囲を超えると、パターン形成が困難となる。

【0046】

C. エチレン性不飽和 2 重結合を有するモノマー

本発明に用いられるモノマーは、エチレン性不飽和 2 重結合を有する光硬化性のモノマーである。

【0047】

上記モノマーとしては、ヘキサンジオールトリアクリレート、トリプロピレングリコールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、1、3-ブタンジオールジアクリレート、1、4-ブタンジオ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、テトラ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、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、プロポキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化グリセリルトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1、4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1、6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1、3-ブチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレートなどが挙げられる。

【0048】

D. 光反応開始剤

本発明に用いられる光反応開始剤としては、ベンジル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルジメチルケタール、2-n-ブトキシ-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-クロロチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、3、3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2、4-ジメチルチオキサントン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2、2-ジメトキシ-1、2-ジフェニルエタン-1-オン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、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ン-1-オン、メチルベンゾイルフォルメート、1-フェニル-1、2-プロパン

10

20

30

40

50

ジオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシム、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) - 1 - ブタノン、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、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が挙げられる。

【 0 0 4 9 】

E . 有機溶剤

本発明に用いられる有機溶剤としては、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール類、エチルカルビトールアセテートなどのアルコールアセテート類などが挙げられる。また、本発明に用いられる有機溶剤の沸点は、170 ~ 300 であることが好ましい。沸点が170 に満たない場合、光反応性樹脂組成物を基板などに塗布している最中に有機溶剤が蒸発し、光反応性樹脂組成物の粘度が変化してしまうことがある。一方、沸点が300 を超える場合、本発明に係る光反応性樹脂組成物を乾燥させた際に、有機溶剤が蒸発しにくくなる。

10

【 0 0 5 0 】

また、上記有機溶剤は、1分子中にヒドロキシル基を2つ有するジオール化合物を含有することが好ましい。これにより、ジオール化合物が、第2のポリマーと多価金属水酸化物とが反応して生じたマイクロゲルの成長を妨げるため、光反応性樹脂組成物のゲル化をさらに防止することができる。

【 0 0 5 1 】

ジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ブテンジオール、ヘキサメチレングリコール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどが挙げられる。

20

【 0 0 5 2 】

また、上記有機溶剤は、第2のポリマーに対して、10重量倍 ~ 50重量倍含有されることが好ましい。10重量倍未満の場合、第2のポリマーと多価金属水酸化物との反応から生じるマイクロゲルが大きくなりすぎ、かえって光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。一方、50重量倍を超える場合、光反応性樹脂組成物の粘度が低くなりすぎ、光反応性樹脂組成物を基板などに均一に塗布できなくなることがある。

30

【 0 0 5 3 】

F . 第2のポリマー

本発明に用いられる第2のポリマーは、ピロリドン環を側鎖に有する。このようなポリマーとしては、たとえば、ピロリドン環を側鎖に有するモノマーとエチレン性不飽和2重結合を有するモノマーとの共重合体などが挙げられる。

【 0 0 5 4 】

上記ピロリドン環を側鎖に有するモノマーとしては、ビニルピロリドン、アリルピロリドン、ブテニルピロリドンなどが挙げられる。これらのモノマーの中でも、ビニルピロリドンは、ピロリドン環につく官能基の長さが短いため、第2のポリマーに含まれるピロリドン環の相対的密度が高い。したがって、ピロリドン環を側鎖に有するモノマーとしてビニルピロリドンを用いた場合、光反応性樹脂組成物のゲル化を効果的に防止することができる。

40

【 0 0 5 5 】

上記エチレン性不飽和2重結合を有するモノマーとしては、第1のポリマーの説明箇所列挙したモノマーを用いることができる。ただし、上記第2のポリマーにおいて、エチレン性不飽和2重結合を有するモノマーは、酸性官能基を有しないことが好ましい。酸性官能基としては、カルボシキル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、アクリル基などが挙げられる。このような酸性官能基を有するモノマーを用いると、第2のポリマーと多価金属水酸化物との反応から生じるマイクロゲルが大きくなりすぎ、かえって光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。

50

【0056】

さらに、上記ピロリドン環を側鎖に有するモノマーおよび上記エチレン性不飽和2重結合を有するモノマーとして、ともにビニルピロリドンを選択すると、上記第2のポリマーはポリビニルピロリドンになる。このように、第2のポリマーとしてポリビニルピロリドンを用いた場合、第2のポリマーに含まれるピロリドン環の相対的密度が高まり、第2のポリマーと多価金属水酸化物とが反応しやすくなるため、光反応性樹脂組成物のゲル化をさらに効果的に防止することができる。

【0057】

なお、上記第2のポリマーにおけるエチレン性不飽和2重結合を有するモノマーとしてビニルピロリドンを選択しない場合、第2のポリマーにおけるエチレン性不飽和2重結合を有するモノマーの割合は、90モル%以下であることが好ましい。上記モノマーの割合が90モル%を超えると、第2のポリマーと多価金属水酸化物との反応が進行しにくくなるため、光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。

10

【0058】

また、上記第2のポリマーのFikentscher粘性特性値は、15~60であることが好ましい。本発明において、前記Fikentscher粘性特性値(以降、F特性値と略す)とは、以下の数式で求められるものを示す。なお、式中、 r_{el} は、25において毛細管粘度計により測定される第2のポリマー水溶液の水に対する相対粘度を表し、 c は、第2のポリマー水溶液中の第2のポリマーの濃度(%)を表す。

$$F = (1.5 \log r_{el} - 1) / (0.15 + 0.003c) + (300c \cdot \log r_{el} + (c + 1.5c \cdot \log r_{el})^2)^{1/2} / (0.15c + 0.003c^2) \quad 20$$

F特性値が15未満の場合、第2のポリマーと多価金属水酸化物との反応から生じるマイクロゲルが小さくなるため、第1のポリマー中の酸性官能基と多価金属水酸化物との反応を妨げる作用が弱まり、光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。一方、F特性値が60を超えると上記マイクロゲルが大きくなりすぎ、かえって光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。

【0059】

また、上記第2のポリマーは、上記無機粉末に含有される多価金属粉末100重量部に対して、0.1重量部~5重量部含有されていることが好ましい。0.1重量部未満の場合、第2のポリマーと多価金属水酸化物との反応から生じるマイクロゲルの量が少なくなるため、光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。一方、5重量部を超えると上記マイクロゲルの量が多くなるため、かえって光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。

30

【0060】

また、上記第2のポリマーは、上記無機粉末に含有される多価金属水酸化物粉末100重量部に対して、0.01重量部~1重量部含有されていることが好ましい。0.01重量部未満の場合、第2のポリマーと多価金属水酸化物との反応から生じるマイクロゲルの量が少なくなるため、光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。一方、1重量部を超えると上記マイクロゲルの量が多くなるため、かえって光反応性樹脂組成物がゲル化することがある。

【0061】

G. 多価アルコール

本発明に用いられる多価アルコールは、1分子中にヒドロキシル基を4つ以上有する。このような多価アルコールが含有されることにより、第2のポリマーと多価金属水酸化物との反応によるマイクロゲルの形成が促進されるため、光反応性樹脂組成物のゲル化をさらに防止することができる。

40

【0062】

上記多価アルコールとしては、トレイトール、エリトリール、アラビトール、キシリトール、リビトール、アドニトール、グルシトール、マンニトール、イジトール、タリトール、ガラクトール、マリトール、ペルセイトール、ボレミトールなどが挙げられる。

【0063】

50

H. 紫外線吸収剤

光反応性樹脂組成物に紫外線吸収剤を含有させることにより、露光光線の吸収性を向上できるとともに、光散乱による露光不良を抑えることができる。紫外線吸収剤としては、アゾ系赤色顔料、アミン系赤色染料などが挙げられる。

【0064】

I. チキソトロピック剤

チキソトロピック剤としては、一般に「増粘・ダレ止・沈降防止剤」、「ダレ止・沈降防止剤」、「顔料湿潤・分散・沈降防止剤」と言われているものを使用することができる。「増粘・ダレ止・沈降防止剤」としては、植物重合油系、ポリエーテル・エステル型界面活性剤、水添ひまし油系、水添ひまし油系とアמיד系の混合物、脂肪酸アמידワックス系などが挙げられる。また、「ダレ止・沈降防止剤」としては、特殊脂肪酸系、硫酸エステル型・アニオン系界面活性剤、酸化ポリエチレン系、酸化ポリエチレン系とアמיד系の混合物などが挙げられる。また、「顔料湿潤・分散・沈降防止剤」としては、脂肪酸系多価カルボン酸、高分子ポリエステルのアミン塩、ポリエーテル・エステル型アニオン系界面活性剤、高分子量ポリカルボン酸の長鎖アミン塩、長鎖ポリアミノアמידと高分子酸ポリエステルの塩、長鎖ポリアミノアמידとリン酸の塩、特殊変性ポリアמיד系、リン酸エステル系界面活性剤、高分子ポリエステル酸のアמידアミン塩などが挙げられる。

【0065】

また、その他、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アルギン酸ソーダ、カゼイン、カゼイン酸ソーダ、キサントガム、ポリエーテルワレン変成物、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、モンモタロナイト、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛、オクチル酸アルミニウム、デキストリン脂肪酸エステル、ジベンジリデンソルビトール、植物系重合油、表面処理炭酸カルシウム、有機ベントナイト、シリカ、チタニア、ジルコニア、アルミナなどの微粉末をチキソトロピック剤として使用することが可能である。

【0066】

J. 可塑剤

可塑剤としては、ジメチルフタレート、ジ - n - オクチルフタレート、ビス - 2 - エチルヘキシルフタレートなどのノルマルアルキルフタレート類、ジ - 2 - エチルヘキシルフタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート、エチルフタルエチルグリコレート、ブチルフタルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル類、トリ - 2 - エチルヘキシルトリメリテート、トリ - n - アルキルトリメリテート、トリイソノニルトリメリテート、トリイソデシルトリメリテートなどのトリメリット酸エステル類、ジメチルアジペート、ジブチルアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジブチルジグリコールアジペート、ジ - 2 - エチルヘキシルアゼテート、ジメチルセバケート、ジ - 2 - エチルヘキシルセバケート、ジ - 2 - エチルヘキシルマレート、アセチル - トリ - (2 - エチルヘキシル) シトレート、アセチルトリブチルシトレート、アセチルトリブチルシトレートなどの脂肪酸二塩基酸エステル類、ポリエチレングリコールベンゾエート、トリエチレングリコール - ジ - (2 - エチルヘキソエート)、ポリグリコールエーテルなどのグリコール誘導体、グリセロールトリアセテート、グリセロールジアセチルモノラウレートなどのグリセリン誘導体、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸などからなるポリエステル類、分子量 300 ~ 3000 の低分子量ポリエーテル、同低分子量ポリスチレン、同低分子量ポリスチレン、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ - 2 - エチルヘキシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、2 - エチルヘキシルジフェニルホスフェートなどの正リン酸エステル類、メチルアセチルリシノレートなどのリシノール酸エステル類、ポリ - 1, 3 - ブタンジオールアジペートなどのポリエステル、エポキ

10

20

30

40

50

シ化大豆油などのエポキシ化エステル類、グリセリントリアセテート、2-エチルヘキシルアセテートなどの酢酸エステル類などが挙げられる。

【0067】

【実験例】

以下、本発明の実施例を示して、本発明をさらに詳細に説明する。

(1) セラミックグリーンシートの作製

ホウ珪酸系ガラス粉末 37.3 g、アルミナ粉末 24.9 g、メタクリル酸/メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で 25/75 の共重合体 (重量平均分子量 = 50,000) 6.2 g、エタノール 3.1 g、および、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 0.5 g を混合して得られたスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、100℃にて1時間乾燥させてシート厚み 30 μm のセラミックグリーンシートを作製した。

10

【0068】

(2) 光反応性樹脂組成物の作製

本実施例において、光反応性樹脂組成物の作製に使用した各材料は、以下のものである。

A. 多価金属粉末および/または多価金属酸化物粉末を含有する無機粉末

A₁. 多価金属粉末

銅粉末 a : 銅粉末を空气中、200℃・70RH%下において放置し、表面を酸化処理したもの

20

酸素含有量 0.5 重量%、平均粒径 3 μm、球状

銅粉末 b : 粒径 0.1 μm 以下の CuO 粉末を銅粉末に吹きつけることにより、CuO で被覆したもの

酸素含有量 0.5 重量%、平均粒径 3 μm、球状

銅粉末 c : 酸化処理を行っていないもの

酸素含有量 0.2 重量%、平均粒径 3 μm、球状

銅粉末 d : 銅粉末を酸素含有雰囲気中、200℃・70RH%下において放置し、表面を酸化処理したもの

30

酸素含有量 0.3 重量%、平均粒径 3 μm、球状

銅粉末 e : 銅粉末 D と同様の方法で表面を酸化処理したもの

酸素含有量 1.0 重量%、平均粒径 3 μm、球状

銅粉末 f : 銅粉末 D と同様の方法で表面を酸化処理したもの

酸素含有量 1.5 重量%、平均粒径 3 μm、球状

40

A₂. 多価金属酸化物粉末

ガラス粉末 a : SiO₂-Bi₂O₃-B₂O₃ ガラス
平均粒径 3 μm、球状

ガラス粉末 b : SiO₂-PbO-B₂O₃ ガラス
平均粒径 3 μm、球状

B. エチレン性不飽和 2 重結合を有するアルカリ可溶性の第 1 のポリマー

ポリマー : メタクリル酸/メタクリル酸メチルを共重合させたのち、メタクリル酸に対して 0.2 倍モル量のエポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートが付加反応さ

50

せた、エチレン性不飽和 2 重結合含有アクリル系共重合体

$M_w = 20000$ 、酸価 = 118

C. エチレン性不飽和 2 重結合を有するモノマー

モノマー : エトキシ変性トリメチロールプロパントリアクリレート D. 光反応開始剤

開始剤 a : 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ン - 1 - オン

開始剤 b : 2 , 4 - ジエチルチオキサントン

E. 有機溶剤

有機溶剤 a : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

10

有機溶剤 b : ペンタメチレングリコール

F. ピロリドン環を側鎖に有する第 2 のポリマー

PVP12 : ポリビニルピロリドン (F 特性値 = 12)

PVP15 : ポリビニルピロリドン (F 特性値 = 15)

PVP30 : ポリビニルピロリドン (F 特性値 = 30)

PVP90 : ポリビニルピロリドン (F 特性値 = 90)

P (VP / AA) : 50 % ビニルピロリドンと 50 % アクリル酸の共重合体 $M_w = 100000$

P (VP / VA) : 50 % ビニルピロリドンと 50 % ビニルアセテートの共重合体 $M_w = 100000$

20

G. 多価アルコール

多価アルコール a : グルシトール (ヒドロキシル基 6 つ)

多価アルコール b : グリセリン (ヒドロキシル基 3 つ)

多価アルコール c : エリトリトール (ヒドロキシル基 4 つ)

H. 紫外線吸収剤

紫外線吸収剤 : アゾ系染料

その他

分散剤 : 多価カルボン酸系分散剤、固形分濃度 50 %

安定化剤 : 1、2、3 - ベンゾトリアゾール

上記各材料を下記の表 1 ~ 4 に示す組成となるように、秤量、混合し、3 本ロールミルによる混練を行い、光反応性樹脂組成物の試料 1 ~ 32 を作製した。

30

【 0069 】

(3) ゲル化日数の評価

まず、光反応性樹脂組成物の試料 1 ~ 32 を、アルミナ基板上にスピンコーターによって塗布し、これを 100 にて 1 時間乾燥して、均一な塗膜ができているかを評価した。次に、得られた塗膜に炭酸ナトリウム水溶液による現像処理を行うことにより、塗膜が除去されるかを評価した。

【 0070 】

そして、光反応性樹脂組成物の各試料を室温・除湿の条件下で保存しながら、上記の評価を 10 日おきに行い、均一な塗膜ができなくなるか、塗膜が除去できなくなった日をゲル化日数として、このゲル化日数を基準に各試料を比較した。この結果を表 1 ~ 表 4 に示す。なお、表中、印の付された試料は本発明の請求範囲外である。

40

【 0071 】

【 表 1 】

試料番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A ₁	銅粉末 a (g)	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110
A ₂	ガラス粉末 b (g)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
B	ポリマー (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
C	モノマー (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
D	開始剤 a (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	開始剤 b (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E	有機溶剤 a (g)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	有機溶剤 b (g)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
F	PVP12 (g)	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-
	PVP15 (g)	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
	PVP30 (g)	1.0	-	-	-	-	-	0.05	0.11	4.4	6.6
	PVP90 (g)	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
	P (VP/AA) (g)	-	1.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	P (VP/VA) (g)	-	-	-	-	-	1.0	-	-	-	-
G	多価アルコール a (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
H	紫外線吸収剤 (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	分散剤 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ゲル化日数 (日)	≥90	20	30	≥90	20	60	60	≥90	≥90	60

10

20

【 0 0 7 2 】

【 表 2 】

試料番号		※11	12	13	14	15	16	17	18	19
A ₁	銅粉末 a (g)	110	110	110	110	110	110	110	110	110
A ₂	ガラス粉末 b (g)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
B	ポリマー (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
C	モノマー (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
D	開始剤 a (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	開始剤 b (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E	有機溶剤 a (g)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	4.0	4.0	15.0	15.0
	有機溶剤 b (g)	15.0	15.0	15.0	15.0	0.0	4.0	6.0	35.0	45.0
F	PVP30 (g)	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
G	多価アルコール a (g)	1.0	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	多価アルコール b (g)	-	-	1.0	-	-	-	-	-	-
	多価アルコール c (g)	-	-	-	1.0	-	-	-	-	-
H	紫外線吸収剤 (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	分散剤 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	安定化剤 (g)	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	ゲル化日数 (日)	10	40	40	≥90	40	60	≥90	≥90	≥90

※印は、本発明の請求範囲外

【 0 0 7 3 】

【 表 3 】

10

20

試料番号		20	21	22	23	24
A ₁	銅粉末 b (g)	110	-	-	-	-
	銅粉末 c (g)	-	110	-	-	-
	銅粉末 d (g)	-	-	110	-	-
	銅粉末 e (g)	-	-	-	110	-
	銅粉末 f (g)	-	-	-	-	110
A ₂	ガラス粉末 b (g)	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
B	ポリマー (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
C	モノマー (g)	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
D	開始剤 a (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	開始剤 b (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E	有機溶剤 a (g)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	有機溶剤 b (g)	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
F	PVP30 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
G	多価アルコール a (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
H	紫外線吸収剤 (g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	分散剤 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	ゲル化日数 (日)	30	20	60	≥90	60

10

20

【 0 0 7 4 】

【 表 4 】

試料番号		25	※26	27	28	29	30	31	32
A ₂	ガラス粉末 a (g)	300	300	300	300	300	300	300	300
B	ポリマー (g)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
C	モノマー (g)	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0	60.0
D	開始剤 a (g)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	開始剤 b (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
E	有機溶剤 a (g)	150	150	150	150	150	150	150	150
	有機溶剤 b (g)	150	150	150	150	150	150	150	150
F	PVP30 (g)	10.0	-	0.02	0.03	0.3	3.0	30.0	40.0
G	多価アルコール a (g)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
H	紫外線吸収剤 (g)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	分散剤 (g)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	安定化剤 (g)	-	10.0	-	-	-	-	-	-
	ゲル化日数 (日)	≥90	10	60	≥90	≥90	≥90	≥90	60

30

40

※印は、本発明の請求範囲外

50

【 0 0 7 5 】

表 1 ~ 表 4 から明らかなように、PVP30 を添加した試料 1 が 90 日以上使用可能であるのに対して、PVP30 を添加しなかった試料 11, 26 は、10 日で使用不可能になったことがわかる。

【 0 0 7 6 】

また、PVP30 の代わりに P(VP/AA) や P(VP/VA) を添加した試料 2, 6 は、それぞれ 20 日、60 日で使用不可能になったことがわかる。

【 0 0 7 7 】

また、F 特性値が 15 ~ 60 のポリビニルピロリドンを使用した試料 1, 4 が 90 日以上使用可能なのに対して、F 特性値が 15 未満か 60 を超えているポリビニルピロリドンを使用した試料 3, 5 は、それぞれ 30 日、20 日で使用不可能になったことがわかる。

10

【 0 0 7 8 】

また、銅粉末 100 重量部に対する PVP30 添加量が 0.1 重量部以上、5 重量部以下である、試料 1, 8, 9 が 90 日以上使用可能であるのに対して、PVP30 添加量が 0.1 重量部未満か 5 重量部を超えている試料 7, 10 は 60 日で使用不可能になったことがわかる。

【 0 0 7 9 】

また、1 分子中にヒドロキシル基を 4 つ以上有する多価アルコールを添加した試料 1, 14 が 90 日以上使用可能であるのに対して、多価アルコールを添加しなかった試料 12、およびヒドロキシル基を 3 つしか有していない試料 13 は、40 日で使用不可能になったことがわかる。

20

【 0 0 8 0 】

また、ジオール化合物である有機溶剤 B を添加した試料 1 が 90 日以上使用可能であるのに対して、有機溶剤 B を添加しなかった試料 15 は、40 日で使用不可能になったことがわかる。

【 0 0 8 1 】

また、PVP30 に対する有機溶剤添加量が 10 重量倍以上、50 重量倍以下である、試料 1, 17 ~ 19 が 90 日以上使用可能であるのに対して、有機溶剤添加量が 10 重量倍未満である試料 16 は、60 日で使用不可能になったことがわかる。

【 0 0 8 2 】

また、CuO 粉末を吹きつけて CuO 被覆した銅粉末 B を用いた試料 20 が、20 日で使用不可能になったのに対して、被覆処理をまったく行っていない銅粉末 A を使用した試料 21 は、10 日で使用不可能になったことがわかる。さらには、空気中加熱による表面酸化処理を行った銅粉末 A を使用すれば、試料 1 から明らかなように、90 日以上使用可能となることがわかる。

30

【 0 0 8 3 】

また、酸素含有量が 0.4 重量%以上、1.2 重量%以下である銅粉末を使用した試料 1, 23 が 90 日以上使用可能であるのに対して、酸素含有量が 0.4 重量%未満、もしくは 1.2 重量%を超えている試料 22, 24 は、60 日で使用不可能になったことがわかる。

40

【 0 0 8 4 】

また、PVP30 を添加した試料 25 が 90 日以上使用可能であるのに対して、PVP30 を添加しなかった試料 26 は、10 日で使用不可能になったことがわかる。

【 0 0 8 5 】

また、ガラス粉末 100 重量部に対する PVP30 添加量が 0.01 重量部以上、1 重量部以下である試料 25, 28 ~ 31 が 90 日以上使用可能であるのに対して、PVP30 添加量が 0.01 重量部未満か 1 重量部を超えている試料 27, 32 は、60 日で使用不可能になったことがわかる。

【 0 0 8 6 】

(4) 銅パターン形成

50

90日以上使用可能であった、光反応性樹脂組成物の試料1, 4, 8, 9, 14, 17~19, 23を、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にスピンコーターによって塗布し、これを100℃にて1時間乾燥して、20μm厚の塗膜を形成した。このとき、PVP30に対して、有機溶剤を50重量倍を超えて含有していた試料19は、粘度が低すぎたため均一に塗布できなかった。

【0087】

次に、得られた塗膜に露光処理を行った。ここでは、ライン/スペース(L/S)=20/20(μm)のパターンが描画されたマスクを通して、高圧水銀灯からの活性光線を、250mJ/cm²の露光量で照射した。

【0088】

その後、炭酸ナトリウム水溶液による現像処理を行うことにより、前記PETフィルム1上にL/S=20/20(μm)のパターンを形成した。

【0089】

さらに、PETフィルムのパターン形成面を、aで作製したセラミックグリーンシートと重ね合わせ、10MPa、60℃の条件下で1分間熱プレスを行った。

【0090】

その後、セラミックグリーンシートからPETフィルムを剥離し、セラミックグリーンシート上にパターンを転写、形成した。

【0091】

さらに、同様の方法でパターン形成されたセラミックグリーンシートを5枚作成した。次いで、これらのセラミックグリーンシートを重ね合わせ、200MPa、60℃の条件下で1分間熱プレスを行った。そして、脱脂処理を施した後、900℃下、N₂中で焼成し、L/S=10/30(μm)のパターンが表層、内層に形成された多層アルミナ基板を得た。

【0092】

【実施例】

(実施例1; 配線パターンの形成方法)

以下、本発明に係る光反応性樹脂組成物(導電性金属粉末含有)を用いた配線パターンの形成方法を、図1を参照しつつ、具体的に説明する。なお、ここでは、光反応性樹脂組成物がネガ型である場合を例にとって説明するが、フォトマスクパターンを明暗反転させることにより、ポジ型の光反応性樹脂組成物を用いることも可能である。

【0093】

まず、スピンコーター、スクリーン印刷、ドクターブレード法などにより、図1(a)に示すように、本発明に係る光反応性樹脂組成物を支持体1上に塗布し、40~100℃、10分~2時間の条件で乾燥して光反応性樹脂組成物による塗膜2を形成する。

【0094】

次に、図1(b)に示すように、支持体1上の塗膜2に、所望のパターンが描画されたマスク3を介して、高圧水銀灯などからの活性光線4を、20~5000mJ/cm²の露光量で照射し、塗膜2を所定のパターンに露光する。すると、光線の照射された部分(露光部)2aおよび2bは硬化し、後の現像処理によって現像されない領域となる。

【0095】

次に、露光部2a, 2bおよび未露光部2c~2eからなる塗膜2に、炭酸ナトリウム水溶液などの汎用のアルカリ水溶液をスプレーシャワーなどによって作用させ、未露光部2c~2eを前記アルカリ水溶液に溶け出させる(すなわち現像する)ことにより、図1(c)に示すように、支持体1上に配線パターン5a, 5bを形成する。

【0096】

次に、図1(d)に示すように、支持体1上の配線パターン5a, 5bを、一般的な熱プレス装置を用いて1~200MPa、50~150℃の条件下で5秒~5分の時間をかけて基板6上へ熱転写する。

【0097】

10

20

30

40

50

そして、基板 6 から支持体 1 を剥離することにより、図 1 (e) に示すように、基板 6 上に微細かつ高精細の配線パターン 5 a , 5 b (未焼成) が形成される。

【 0 0 9 8 】

この未焼成のパターン配線 5 a , 5 b を所定の温度で焼成する。これにより、本発明に係る光反応性樹脂組成物を用いて配線パターン 5 a , 5 b を形成した基板 6 を製造することができる。

【 0 0 9 9 】

なお、転写用の支持体 1 としては、例えば、ポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ナイロンフィルムなどのフィルム状支持体を好適に用いることができる。なお、基板 6 との剥離性が低い場合があるので、そのような場合は、シリコンコート、ワックスコート、メラミンコートなどの離型処理など、支持体 1 に適宜、公知の表面処理を施してもよい。

10

【 0 1 0 0 】

なお、基板 6 としては、セラミック粉末と有機ビヒクルとを混合したスラリーをシート状に成形したセラミックグリーンシートが挙げられる。また、セラミックグリーンシートは、ガラス粉末が混合されたものであってもよい。

【 0 1 0 1 】

さらに、セラミックグリーンシートは、有機ビヒクルに感光性有機成分を混合した感光性セラミックグリーンシートであって、フォトリソグラフィ法によって微細なビアホールなどを形成したものであってもよい。

20

【 0 1 0 2 】

さらに、具体的には、セラミックグリーンシートとしては、 Al_2O_3 などの絶縁性セラミック粉末、 $BaTiO_3$ などの誘電体セラミック粉末、ニッケル亜鉛フェライト、ニッケル亜鉛銅フェライトなどのフェライト系粉末、 RuO_2 、 $Pb_2Ru_2O_7$ 、 $Bi_2Ru_2O_7$ 、 $Mn \cdot Co \cdot Ni$ の複合酸化物などの導電性セラミック粉末、PZT などの圧電体セラミック粉末などを有するセラミックグリーンシートなどが適宜使用できる。

【 0 1 0 3 】

なお、上記例では、パターンを形成する基板として、セラミックグリーンシートを挙げたが、その他、絶縁体セラミック層や誘電体セラミック層上へのパターン形成など、種々の用途に適用できる。

30

【 0 1 0 4 】

また、図 1 に示した支持体 1 を用いるパターン形成方法のほか、支持体 1 を絶縁性基板とすることによって、転写工程を介さずに、基板に直接本発明に係る光反応性樹脂組成物を塗付した後、フォトリソグラフィにより微細なパターンを形成することも可能である。

【 0 1 0 5 】

(実施例 2 ; ビアホールの形成方法 / 回路基板の製造方法)

次に、本発明に係る光反応性樹脂組成物 (絶縁性無機粉末含有) を用いたビアホールの形成方法を、図 2 の回路基板 (チップコイル) を例にとり、具体的に説明する。

【 0 1 0 6 】

図 2 の分解斜視図に示すチップコイル 1 1 は、内部電極 1 2 a ~ 1 2 d がそれぞれ形成されたアルミナなどからなる絶縁体層 1 3 a ~ 1 3 e が順次積層された積層体であり、図示していないが、両端部に外部電極が配設されている。

40

【 0 1 0 7 】

すなわち、チップコイル 1 1 の内部には、コイルパターンを形成する内部電極 1 2 a ~ 1 2 d が、絶縁体層 1 3 a , 1 3 b 間、絶縁体層 1 3 b , 1 3 c 間、絶縁体層 1 3 c , 1 3 d 間、絶縁体層 1 3 d , 1 3 e 間にそれぞれ設けられており、絶縁体層 1 3 a , 1 3 b 間に設けられる内部電極 1 2 a と、絶縁体層 1 3 d , 1 3 e 間に設けられる内部電極 1 2 d とは、外部電極にそれぞれ接続される。

【 0 1 0 8 】

さらに、絶縁体層 1 3 a , 1 3 b 間に設けられる内部電極 1 2 a は、絶縁体層 1 3 b に形

50

成されたビアホール（図示せず）を介して、絶縁体層 13b, 13c 間に設けられた内部電極 12b と電氣的に接続されており、同様に、内部電極 12b, 12c、および内部電極 12c, 12d とが、それぞれ絶縁体層 13c, 13d に形成されたビアホール（図示せず）を介して電氣的に接続されている。

【0109】

このチップコイル 11 の製造方法について説明する。

チップコイル 11 において、内部電極 12a ~ 12d は、実施例 1 の本発明に係る光反応性樹脂組成物（導電性金属粉末含有）を用いた配線パターン形成方法により形成され、絶縁体層 13b ~ 13d に形成されるビアホールは、本発明に係る光反応性樹脂組成物（絶縁性無機粉末含有）を用いたフォトリソグラフィ法によりパターン形成される。

10

【0110】

まず、無機粉末の主成分として導電性金属粉末を用いた光反応性樹脂組成物（導電性金属粉末含有）を用い、実施例 1 の配線パターン形成方法により、アルミナなどの絶縁体層 13a 上に所望の配線パターンを形成する。次に、脱脂処理後、例えば空气中、850 で 1 次間程度焼成して、スパイラル状の内部電極 12a を形成する。

【0111】

次に、本発明に係る光反応性樹脂組成物（絶縁性無機粉末含有）を用い、実施例 1 の配線パターン形成方法を援用して、内部電極 12a の形成された絶縁体層 13a の上に、ビアホール用孔を有する絶縁体層 13b を形成する。

【0112】

詳しく説明すると、内部電極 12a の形成された絶縁体層 13a の上に、本発明に係る光反応性樹脂組成物（絶縁性無機粉末含有）を塗付し、所定のマスクを当てて、現像、露光し、ビアホール用孔を有する絶縁性無機粉末含有樹脂層を形成する。さらに、前記絶縁性無機粉末含有樹脂層を大気中、所定温度で焼成して、ビアホール用孔を有する絶縁体層 13b を形成する。

20

【0113】

さらに、絶縁体層 13b のビアホール用孔に導体ペーストを充填し、乾燥し、内部電極 12a の一端と内部電極 12b の一端とを接続するためのビアホールを形成する。

【0114】

その後、上記の内部電極 12a を形成したのと同じようにして、絶縁体層 13b 上にスパイラル状の内部電極 12b を形成する。ついで、同様にして、絶縁体層 13c、内部電極 12c、絶縁体層 13d、内部電極 12d を設けることにより、内部電極 12a ~ 12d と絶縁体層 13a ~ 13e が積層された構造を有するチップコイル 11 を得ることができる。

30

【0115】

なお、本発明の回路基板は、チップコイルの他、チップコンデンサ、チップ LC フィルタなどの回路素子用基板や、VCO (Voltage Controlled Oscillator) や PLL (Phase Locked Loop) などのモジュール用基板であってよい。

【0116】

また、本発明に係る光反応性樹脂組成物を用いて支持体 1 や基板 6 に微細パターンを形成した後、機能性有機バインダを含む混合物を塗布して積層構造を形成し、焼成などの熱処理を施すことによって、多層回路基板もしくは多層回路素子を製造することもできる。機能性有機バインダを含む混合物としては、前記セラミック粉末と有機バインダを混合したものや銅、銀などの導電性金属粉末に有機バインダを混合したもの、また、さらにガラス粉末を混合したものなどが挙げられる。

40

【0117】

（実施例 3；セラミック多層基板の製造方法）

次に、本発明のセラミック多層基板の製造方法について、図 3 を参照しつつ説明する。

【0118】

セラミック多層基板 21 は、絶縁体層 22a ~ 22e と、誘電体層 23a, 23b とを積

50

層してなる多層回路基板である。セラミック多層基板 21 の内部には、内層パターン 24 a ~ 24 c やビアホール 25 によって、コンデンサパターン、コイルパターン、ストリップラインなどが形成されている。さらに、セラミック多層基板 21 の一方主面上には、チップコンデンサなどのチップ部品 26、厚膜抵抗体 27、半導体 IC 28 などが設けられており、表層パターン 29 や内層パターン 24 a ~ 24 c などにそれぞれ接続されている。

【0119】

次に、このセラミック多層基板 21 の製造方法について説明する。

まず、ガラス粉末、セラミック粉末および有機ビヒクルを混合して、絶縁体セラミックグリーンシート用スラリーを調製する。また、同様にして、誘電体セラミックグリーンシート用スラリーを調製する。次いで、得られた各スラリーをドクターブレード法などによってシート状に成形し、50 ~ 150 の温度で乾燥させて、絶縁体セラミックグリーンシートおよび誘電体セラミックグリーンシートを作製する。

10

【0120】

そして、得られた絶縁体セラミックグリーンシートおよび誘電体セラミックグリーンシート上に、実施例 1 の本発明に係る光反応性樹脂組成物を用いた配線パターンの形成方法にて、コンデンサパターンやコイルパターンなどとなる内層パターン 24 a ~ 24 c を形成する。また、絶縁体セラミックグリーンシートおよび誘電体セラミックグリーンシートには、必要に応じてビアホール 25 を形成する。

【0121】

次に、内層パターン 24 やビアホール 25 が形成された各セラミックグリーンシートを、積み重ね、圧着した後、所定温度にて焼成する。

20

【0122】

さらに、得られた焼成体の外表面に、実施例 1 の本発明に係る光反応性樹脂組成物を用いたパターンの形成方法を適用して、表層パターン 29 を形成し、所定温度にて焼成する。

【0123】

さらに、チップ部品 26、半導体 IC 28 を搭載し、厚膜抵抗体 27 を印刷する。これにより、図 3 に示すようなセラミック多層基板 21 が形成される。

【0124】

【発明の効果】

本発明に係る光反応性樹脂組成物によれば、ピロリドン環を側鎖に有するポリマーを所定量含有しているので、アルカリ可溶性ポリマーがエチレン性不飽和 2 重結合を含有していてもゲル化することなく、感度を高く保ったまま安定して微細かつ厚膜のパターンを形成できる。

30

【0125】

さらに、本発明の回路基板およびセラミック多層基板の製造方法によれば、本発明に係る光反応性樹脂組成物を用い、スクリーン印刷法、スピンコート法などの方法によって基板（もしくは支持体）上に塗布し、これを乾燥後、フォトリソグラフィ法により露光・現像し、所定のパターン（未焼成）を形成した後、焼付けなどの熱処理を施すので、解像度の高いパターンを形成することができ、かつ、従来のスクリーン印刷法では得られない、微細で均一な膜厚の配線パターンやビアホールを形成できる。よって、高周波特性に優れた小型の回路基板もしくは回路素子を製造できる。したがって、高密度化や信号の高速化に十分に対応できる高周波チップ電子部品やセラミック多層基板を製造できる。

40

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る光反応性樹脂組成物によるパターン形成方法の一例を示す概略断面図である。

【図 2】本発明に係る回路基板（チップコイル）の分解斜視図である。

【図 3】本発明に係るセラミック多層基板の概略断面図である。

【符号の説明】

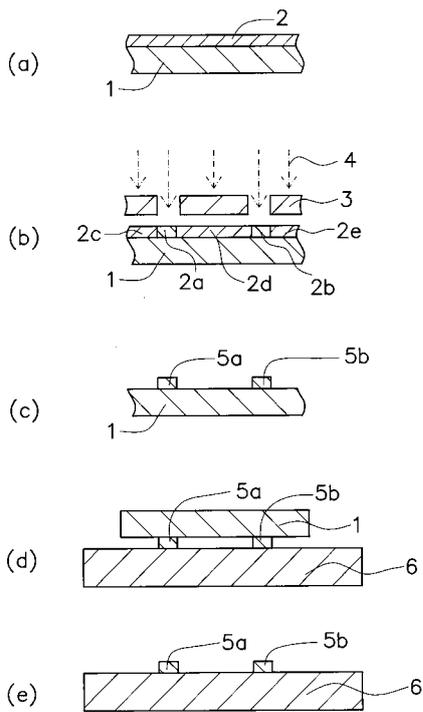
1

支持体

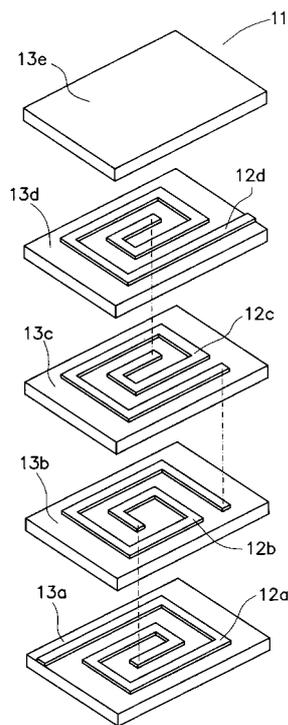
50

- 2 塗膜
- 2 a , 2 b 露光部
- 2 c ~ 2 e 未露光部
- 3 マスク
- 4 活性光線
- 5 a , 5 b パターン
- 6 基板
- 1 1 チップコイル
- 1 2 a ~ 1 2 e 絶縁基板
- 1 3 a ~ 1 3 d 内部電極
- 2 1 セラミック多層基板
- 2 2 a ~ 2 2 e 絶縁体層
- 2 3 a , 2 3 b 誘電体層
- 2 4 a ~ 2 4 c 内層パターン
- 2 5 ビアホール
- 2 6 チップ部品
- 2 7 厚膜抵抗体
- 2 8 半導体 I C
- 2 9 表層パターン

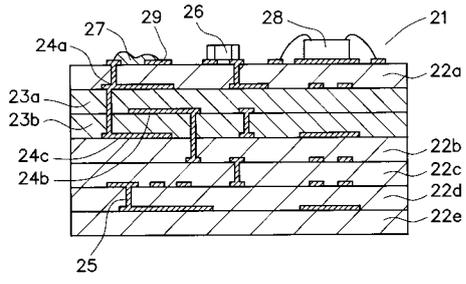
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
H 0 5 K	3/46	(2006.01)	H 0 5 K	3/20	A
H 0 1 L	23/12	(2006.01)	H 0 5 K	3/46	H
			H 0 5 K	3/46	S
			H 0 1 L	23/12	D

- (56) 参考文献 特開 2 0 0 3 - 1 2 3 5 3 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 7 5 0 3 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 1 0 7 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 3 8 6 5 5 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F 2/00-2/60
C08F290/00-299/08
H01L 23/12
H05K 1/00-3/46