

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4129906号
(P4129906)

(45) 発行日 平成20年8月6日(2008.8.6)

(24) 登録日 平成20年5月30日(2008.5.30)

(51) Int. Cl.		F I	
H05K	3/46	(2006.01)	H05K 3/46 K
C03C	4/04	(2006.01)	C03C 4/04
B41J	2/16	(2006.01)	B41J 3/04 I03H
C03C	3/095	(2006.01)	C03C 3/095
C03C	10/12	(2006.01)	C03C 10/12

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2002-25872 (P2002-25872)	(73) 特許権者	000113263
(22) 出願日	平成14年2月1日(2002.2.1)		HOYA株式会社
(65) 公開番号	特開2003-226548 (P2003-226548A)		東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(43) 公開日	平成15年8月12日(2003.8.12)	(74) 代理人	110000109
審査請求日	平成17年1月12日(2005.1.12)		特許業務法人特許事務所サイクス
前置審査		(72) 発明者	蜂谷 洋一
			東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー ヤ株式会社内
		審査官	増山 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性ガラス及びその加工方法並びにインクジェットプリンタ用部品の製造方法及び半導体基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

不純物としての TiO_2 の混入を防止しながらガラスを熔融して得た、重量%表示で、 SiO_2 70~85%、 Al_2O_3 0.1~10%、 Li_2O 5~20%、 CeO_2 0.001~0.1%、 Ag 及び/又は Au 0.001~0.1%、 Sb_2O_3 0~1%、を含み、上記成分の合計含有量が90%以上であり、任意成分として Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 SnO_2 及び/又は F を含み、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 CeO_2 、 Ag 及び/又は Au 、 Sb_2O_3 、並びに Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 SnO_2 、及び/又は F の合計含有量が99.9%以上であり、かつ TiO_2 の含有量が150ppm以下である感光性ガラスからなる基板を露光して露光部分に対応する潜像を形成し、潜像からなる露光部分を結晶化し、結晶化した露光部分をエッチング処理により除去して貫通孔を形成する工程、貫通孔を形成したガラス基板を750~900 で熱処理して結晶化する工程、さらには前記貫通孔に金属を充填して両面電極とする工程を備える、貫通孔を形成した結晶化ガラスからなる半導体実装用両面配線用基板の製造方法。

【請求項2】

750~900 で熱処理して結晶化したガラスは、リチウムジシリケートが析出したものである請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】

感光性ガラスが、 CeO_2 を含み、波長250nmにおける分光透過率(厚さ1mmに換

算した値)が11%以上であり、かつ大気中にて、波長290~340nmの紫外線を500~700mJ/cm²の範囲のいずれかのエネルギー密度で照射した後、580で2時間加熱した後の波長500nmにおける分光透過率(厚さ1mmに換算した値)が10%以下となる透過率特性を有する請求項1~2のいずれかに記載の製造方法。

【請求項4】

感光性ガラスが、波長310nmにおける分光透過率(厚さ1mmに換算した値)が70~80%であることを特徴とする請求項3に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線照射によって選択的な結晶化が可能な感光性ガラス及びその加工方法、前記感光性ガラスを用いたインクジェットプリンタ用流路やノズルなどの部品及び半導体基板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

Ag、Au、Cuなどの感光成分と増感剤としてCeを含有するガラスは、感光性ガラスとして知られている。感光性ガラスを露光(特に紫外線を照射)して熱処理することによって、感光成分が金属コロイド化し結晶成長時の結晶核となる。感光性ガラスを露光する場合、紫外線を遮蔽する光学マスクを用いることによって、ガラス中の任意の部分に結晶核となる金属コロイドを形成することができる。露光済みガラスに熱処理を施すことにより、露光部分に選択的に結晶相を析出させることができる。結晶化した部分とガラスではエッチング速度比が異なる。このような感光性ガラスの代表的用途は、結晶相を析出した部分とガラスのままの部分とのエッチング速度比を利用した化学切削性ガラスであり、機械加工や等方エッチングでは得られない複雑で微細な高精度加工が可能であることから、工業的に非常に有用である。

【0003】

ところが、特に増感剤としてCeO₂を含む感光性ガラスは、露光感度にむらがあり、感度が低すぎるか、又は逆に高すぎるといった問題があった。良好な感度が得られないと、感光性ガラスを用いた加工を行う場合に加工条件が安定しないという問題や、加工精度が低下してしまうという問題が生じる。このような問題は、感光性ガラスを用いたインクジェットプリンタ用部品や半導体基板の製造において、生産性向上、低コスト化の阻害要因となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、良好な加工が可能な感光性ガラス及び前記ガラスの加工方法、並びに前記感光性ガラスを用いたインクジェットプリンタ用部品及び半導体基板の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、感光性ガラスの感度改善のために鋭意研究を行い、感光性ガラスの感度は溶解ロット間でばらついており、それに伴い、溶解ロット間で結晶化挙動も異なり、目視での色やエッチング速度に大きな変動が生じていることを見出した。そこで、感度特性の大きく異なるロットのガラスを分析したところ、その組成に殆ど差はなく、基本成分の含有量にも差は見られなかった。ガラスの熔融、攪拌は充分行われており、ガラスの均質性に問題はないという前提の下、更に研究を重ねた結果、未露光の感光性ガラスの透過率と露光感度との間に特有の傾向があること、及び露光・熱処理を施した後の分光透過率と露光感度との間にも特有の傾向があることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

本発明の目的は、以下の発明により達成される。

(1)

10

20

30

40

50

不純物としての TiO_2 の混入を防止しながらガラスを溶融して得た、重量％表示で、 SiO_2 70～85％、 Al_2O_3 0.1～10％、 Li_2O 5～20％、 CeO_2 0.001～0.1％、 Ag 及び/又は Au 0.001～0.1％、 Sb_2O_3 0～1％、を含み、上記成分の合計含有量が90％以上であり、任意成分として Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 SnO_2 及び/又は F を含み、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 CeO_2 、 Ag 及び/又は Au 、 Sb_2O_3 、並びに Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 SnO_2 、及び/又は F の合計含有量が99.9％以上であり、かつ TiO_2 の含有量が150ppm以下である感光性ガラスからなる基板を露光して露光部分に対応する潜像を形成し、潜像からなる露光部分を結晶化し、結晶化した露光部分をエッチング処理により除去して貫通孔を形成する工程、貫通孔を形成したガラス基板を750～900で熱処理して結晶化する工程、さらには前記貫通孔に金属を充填して両面電極とする工程を備える貫通孔を形成した結晶化ガラスからなる半導体実装用両面配線用基板の製造方法。

10

(2)

750～900で熱処理して結晶化したガラスは、リチウムジシリケートが析出したものである(1)に記載の製造方法。

(3)

感光性ガラスが、 CeO_2 を含み、波長250nmにおける分光透過率(厚さ1mmに換算した値)が11％以上であり、かつ大気中にて、波長290～340nmの紫外線を500～700mJ/cm²の範囲のいずれかのエネルギー密度で照射した後、580で2時間加熱した後の波長500nmにおける分光透過率(厚さ1mmに換算した値)が10％以下となる透過率特性を有する(1)～(2)のいずれかに記載の製造方法。

20

(4)

感光性ガラスが、波長310nmにおける分光透過率(厚さ1mmに換算した値)が70～80％であることを特徴とする(3)に記載の製造方法。

【0007】

また、本発明の上記目的は、

(3) CeO_2 を0.001～0.1重量％含み、かつ TiO_2 の含有量が150ppm以下であることを特徴とする感光性ガラスによって達成される。

30

上記感光性ガラス(1)～(3)は、以下の組成を有する態様であることが好ましい。

(4)重量％表示で、

SiO_2	70～85％、
Al_2O_3	0.1～10％、
Li_2O	5～20％、
CeO_2	0.001～0.1％、
Ag と Au の含量	0.001～0.1％、
Sb_2O_3	0～1％、

を含み、かつ上記成分の合計含有量が90％以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の感光性ガラス。

40

【0008】

本発明の上記目的は、

(5)重量％表示で、

SiO_2	70～85％、
Al_2O_3	0.1～10％、
Li_2O	5～20％、
CeO_2	0.001～0.1％、
Ag と Au の含量	0.001～0.1％、
Sb_2O_3	0～1％、

を含み、上記成分の合計含有量が90％以上であり、かつ TiO_2 の含有量が150pp

50

m以下であることを特徴とする感光性ガラスによっても達成される。

【0009】

上記感光性ガラス(4)及び(5)は、以下の態様であることが更に好ましい。

1 B_2O_3 、 P_2O_5 、 Nb_2O_5 の各含有量が、0.1%未満である。

2 任意成分として Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 SnO_2 及び/又はFを含み、かつ前記任意成分の含有量がそれぞれ10重量%未満である。

3 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Li_2O 、 CeO_2 、Ag及び/又はAu、 Sb_2O_3 、並びに Na_2O 、 K_2O 、 ZnO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 SnO_2 、及び/又はFの合計含有量が99.9%以上である。

10

【0010】

上記(1)~(5)の感光性ガラスは、露光して露光部分に対応する潜像を形成し、潜像からなる露光部分を結晶化し、結晶化した露光部分をエッチング処理により除去する工程を備える方法により、加工することができる。この方法によって加工された感光性ガラスは、インクジェットプリンタ部品及び半導体基板に用いることができる。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について更に詳細に説明する。

[感光性ガラス]

本発明の感光性ガラスは、 CeO_2 を含み、波長250nmにおける分光透過率が11%以上であり、かつ、大気中にて、波長290~340nmの紫外線を500~700mJ/cm²の範囲のいずれかのエネルギー密度で照射した後、580℃で2時間加熱した後の波長500nmにおける分光透過率が10%以下となる透過率特性を有することにより、良好な感度特性を達成するものである。

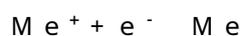
20

【0012】

CeO_2 を含む感光性ガラスでは、紫外線を照射すると、



という光電子反応が起こる。 Ce^{3+} イオンから放出された光電子の一部が感光性イオン Me^+ に捕らえられ、



30

という反応が起こる。この反応後、ガラスを450~600℃程度の温度で熱処理すると、上記金属原子Meが集合し、金属コロイドとなる。尚、感光性ガラスを露光する場合、紫外線を遮断する光学マスクを用いることによって、最初の Ce^{3+} イオンの光電子反応が起こる場所を制御できるため、ガラス中の任意の部分に結晶核となる金属コロイドを形成することができる。金属コロイドを析出したガラスは、金属コロイドの大きさと数に依存した吸収を有するため、着色ガラスとして光学フィルターなどの用途に用いることができる。更に、金属コロイドが析出した感光性ガラスをさらに熱処理することにより、露光部分に選択的に結晶相を析出させることができる。

【0013】

[波長250nmにおける分光透過率]

40

本発明者らは、極短波長(波長300nm未満)における透過率、特に波長250nmにおける分光透過率が高い感光性ガラスは、露光感度が高いことを新規に見出した。波長250nmにおける分光透過率に影響を及ぼす成分としては、 TiO_2 、 P_2O_5 、 Nb_2O_5 、 PbO 、 Fe_2O_3 が挙げられる。以下に、上記成分と露光感度との相関について説明する。

CeO_2 を感光成分として含む感光性ガラスにおいて結晶核となる金属コロイドを形成するためには、 Ce^{3+} イオンの光電子反応によって放出された電子が、 Ag^+ などの感光性イオンに捕獲されることが必須である。それに対し、本発明者らは、 TiO_2 が感光性ガラスにおいて金属コロイドの形成を阻害する成分であることを初めて見出した。即ち、感光性ガラスに TiO_2 が含まれると、感光性イオンによって捕獲されるべき電子が、Ti

50

O₂によってトラップされ、金属コロイドの形成が阻害される結果、結晶化度が高く優れた解像度を有する感光性ガラスを得ることができなくなることが判明した。

また、P₂O₅、Nb₂O₅、PbO、Fe₂O₃は、紫外線を吸収する成分であり、光電子反応に使用されるべき紫外線を吸収してしまうため、露光感度の低下を引き起こす。

【0014】

そこで、本発明の感光性ガラスでは、上記不純物成分の混入を示す指標となる波長250nmにおける分光透過率を11%以上とする。好ましくは15~30%、更に好ましくは20~30%である。上記値が11%より低いと、上記成分の影響により露光感度が低下し、露光及び熱処理によって結晶が十分析出しないため、結晶化度の高い感光性ガラスを得ることができない。

10

【0015】

[波長500nmにおける分光透過率]

更に、本発明では、感光性ガラスの、大気中にて、波長290~340nmの紫外線を500~700mJ/cm²の範囲のいずれかのエネルギー密度で照射した後、580で2時間加熱した後の波長500nmにおける分光透過率を10%以下とする。好ましくは0~5%、更に好ましくは0~1%である。上記の露光・熱処理後の波長500nmにおける分光透過率は、感光性ガラスにおける結晶化の進行の程度を表す指標となるものであり、この値が10%を超える感光性ガラスは、露光感度が低く、高い結晶化度を実現することができない。

【0016】

20

本発明では、感光性ガラスの波長250nmにおける分光透過率を11%以上とするために、感光性ガラスの波長250nmにおける分光透過率を低下させる成分であるTiO₂などを含まない原料を使用すると共に、製造プロセスにおいて上記成分が混入することを可能な限り防ぐ必要がある。そのための方法としては、例えばTiO₂などが含有・付着されていないルツボ(SiO₂製、Pt製など)を使用する方法が挙げられる。また、先にTiO₂などの不純物成分を含有するガラスを溶融した溶融設備を使用すると、TiO₂などを含まない原料ガラスを使用したとしても、微量の不純物成分が混入する原因となる。よって、このような場合には、空焚きをして炉内を清浄する方法や、TiO₂などを含まないガラスで溶解槽を洗浄する等の方法等により、不純物成分の混入を防ぐ必要がある。

30

上記方法によって不純物の混入を排除することにより、上記の露光・熱処理後の波長500nmにおける分光透過率が10%以下である、露光感度が高く、結晶化が良好に進行した感光性ガラスを得ることができる。

【0017】

[波長310nmにおける分光透過率]

CeO₂を含む本発明の感光性ガラスは、波長310nmにおける分光透過率(厚さ1mmに換算した値、以下同様)が、70~80%であることが好ましく、更に好ましくは75~80%であることが適当である。本発明の感光性ガラスに含まれる、光電子反応を引き起こす成分であるCe³⁺は、波長310nm付近の光を吸収する。よって、波長310nmにおける分光透過率は、Ce³⁺量の指標として用いることができる。波長310nmにおける分光透過率が上記範囲内であれば、露光感度が適当でコロイド形成及び結晶化が良好に進行した感光性ガラスを得ることができる。それに対し、波長310nmにおける分光透過率が70%未満であると、感度が高すぎて工程中の光に敏感になりすぎ、例えば光学マスクでマスキングした部分も感光し易い等、加工性に劣るといった問題がある。一方、上記分光透過率が80%を越えると、Ce³⁺の量が少なく露光感度が低く、コロイド形成及び結晶化が不十分である。

40

【0018】

[感光性ガラス組成]

本発明のCeO₂を含む感光性ガラスは、感光成分としてAgおよび/またはAuを含み、かつ基本成分としてSiO₂、Al₂O₃、Li₂Oを含むガラス(SiO₂-Al₂O₃-

50

Li₂O系ガラス)であることが好ましい。

SiO₂-Al₂O₃-Li₂O系の感光性ガラスを約450~600の温度で熱処理した後に、さらに約550~650で熱処理を続けると、金属コロイドを結晶核としてリチウムメタシリケート(Li₂SiO₃)結晶が析出する。結晶化が進むと成長した結晶によって光が散乱され、不透明な結晶化ガラスとなる。

リチウムメタシリケート結晶が析出した部分は結晶化前のガラスに比べて、希フッ酸などに対する溶解速度が極めて大きいため、部分的に結晶化させたガラスを酸に浸漬すると、光が照射され結晶化した部分が選択的に除去され、ガラスのみを残すことができる。

さらにこの種のガラスは約750~900で熱処理すると、リチウムジシリケート(Li₂Si₂O₅)およびSiO₂が析出し、化学的、機械的に強いガラスセラミックスとなる

10

本発明の感光性ガラスは、この現象を利用して、インクジェットプリンタ用流路やノズルやドットプリンター用ワイヤーガイドを作製するための材料、半導体基板用穴あきガラスなどに用いることができる。

【0019】

以下、本発明の感光性ガラス成分の好ましい組成について説明する。

尚、特に断らない限り、「%」は、「重量%」を表す。

(1) CeO₂

本発明において、感光性ガラスに含まれるCeO₂量は、0.001~0.1%であることが好ましく、更に好ましくは0.005~0.01%であることが適当である。CeO₂量が上記範囲内であれば、波長310nmにおける分光透過率が70~80%の範囲であり、適度な露光感度を示す感光性ガラスを得ることができる。

20

尚、B₂O₃は、CeO₂と同様に、波長310nmにおける吸収を増大させる成分である。従って、波長310nmにおける分光透過率の値をCeO₂量の指標として用いるためには、感光性ガラスに含まれるB₂O₃量を低く抑えることが好ましい。よって、本発明では、感光性ガラスに含まれるB₂O₃量を0.1%未満に抑えることが好ましく、より好ましくは100ppm未満に制御することが適当である。B₂O₃含有量が上記範囲内であれば、波長310nmにおける分光透過率の値から、感光性ガラスに含まれるCeO₂量を評価することができる。

【0020】

30

(2) 不純物成分

TiO₂

TiO₂は、Ce³⁺イオンの光電子反応によって放出された電子をトラップし、金属コロイドの形成を妨げる成分である。よって、本発明の感光性ガラスでは、良好な感度特性を実現するためにTiO₂を可能な限り排除する必要がある。そのため、本発明の感光性ガラスに含まれるTiO₂量は150ppm以下であることが好ましく、更に好ましくは100ppm以下であることが適当である。TiO₂量が150ppm以下であれば、TiO₂によりトラップされる電子が少なく、コロイド形成を良好に進行させることができる。

【0021】

40

P₂O₅、Nb₂O₅

上記二成分は、TiO₂より影響は少ないが、波長250nmにおける分光透過率を下げ不純物として露光感度を低下させる成分である。よって、本発明の感光性ガラスでは、P₂O₅及びNb₂O₅の量を、それぞれ0.1%未満に制御することが好ましく、より好ましくは100ppm未満に制御することが適当である。

【0022】

PbO、Fe₂O₃

上記二成分は、紫外線を吸収する成分であり、TiO₂のように微量混入が感度に極めて大きな影響を与える成分ではないが、露光感度の低下の原因となる。よって、本発明では、感光性ガラス中のPbO、Fe₂O₃の含有量を0.1%未満とすることが好ましく、ガ

50

ラスから完全に排除することが最も好ましい。尚、環境への影響を考慮すると、特に PbO を排除することが好ましい。

【0023】

(3) ガラス成分

SiO₂

SiO₂ はガラスの基本成分であり、リチウムメタシリケート及びリチウムジシリケートを形成するために不可欠な成分でもある。本発明では、感光性ガラスに含まれる SiO₂ 量を、70～85% とすることが好ましく、75～85% とすることがより好ましい。上記範囲内であれば、耐失透性及び化学的耐久性が良好で、かつ加工性に優れた感光性ガラスを得ることができる。それに対し、SiO₂ 含有量が70%未満ではガラスの耐失透性、化学的耐久性が悪化し、85%を越えるとガラスの熔融性が低下する。

10

【0024】

Al₂O₃

Al₂O₃ はガラスの耐失透性を向上させると同時に化学的耐久性や熱膨張特性を調整できる成分である。本発明の感光性ガラスでは、Al₂O₃ の含有量を0.1～10% とすることが好ましく、1～6% とすることがより好ましい。Al₂O₃ 含有量が上記範囲内であれば、Al₂O₃ を添加することによる効果を得ることができる。尚、Al₂O₃ 含有量が10%を越えると、リチウムメタシリケートが析出しにくくなるという問題がある。

【0025】

Li₂O

Li₂O もリチウムメタシリケート及びリチウムジシリケートを形成するために不可欠な成分である。本発明の感光性ガラスでは、Li₂O の含有量を5～20% とすることが好ましく、8～13% とすることがより好ましい。Li₂O 含有量が上記範囲内であれば、ガラスを熔融した際の粘度が適当であり、かつ耐失透性、化学的耐久性が良好な感光性ガラスを得ることができる。

20

【0026】

Ag 及び / 又は Au

Ag 及び / 又は Au は、感光成分として不可欠な成分である。これらは個別に使用することができるが、Ag 及び Au は、いずれもガラスへの溶解度が小さいため、併用した方が品質が安定し、高解像度の感光性ガラスを得ることができる。本発明の感光性ガラスでは、Ag 及び Au の合計量（いずれか一方を含む場合は単独の量）を、0.001%以上、0.1%未満とすることが好ましく、より好ましくは0.01～0.07% とすることが適当である。Ag 及び / 又は Au の含有量が上記範囲内であれば、露光及び熱処理により結晶相が析出し、良好な解像度を示す感光性ガラスを得ることができる。但し、Ag 及び / 又は Au の含有量が0.1%以上であると、Ag 及び / 又は Au がガラス中に溶け残りやすくなるという問題がある。

30

【0027】

Sb₂O₃

Sb₂O₃ は脱泡剤及びCeの還元剤として働く成分である。本発明の感光性ガラスに含まれるSb₂O₃ は、0.01%以上、1%未満であることが好ましく、更に好ましくは0.1～0.5%であることが適当である。Sb₂O₃ 含有量が上記範囲内であれば、良好な脱泡効果及び還元効果を得ることができる。尚、Sb₂O₃ 含有量が1%以上であると、感光成分を熱還元する傾向が増加してしまうため好ましくない。

40

【0028】

その他の成分

Na₂O、K₂O、ZnO、MgO、CaO、SrO、BaO、SnO₂ 及びFは必須成分ではないが、感光性ガラスの結晶化特性、熱膨張特性の調整、清澄などの目的で、それぞれ10%未満の範囲で適宜用いることができる。上記各成分の含有量が10%以上になると、耐失透性、化学的耐久性などに悪影響を与える。

【0029】

50

以上より、本発明において感光性ガラスは、以下の組成を有することが好ましい。

SiO ₂	70 ~ 85 %、
Al ₂ O ₃	0.1 ~ 10 %、
Li ₂ O	5 ~ 20 %、
CeO ₂	0.001 ~ 0.1 %、
AgとAuの含量	0.001 ~ 0.1 %
Sb ₂ O ₃	0 ~ 1 %

尚、本発明の感光性ガラスは、露光感度低下の原因となる不純物成分を含まないことが好ましいため、上記成分の合計含有量を、90 %以上とすることが好ましい。

【0030】

上記範囲にあつて、より好ましい範囲は、

SiO ₂	75 ~ 85 %、
Al ₂ O ₃	1 ~ 6 %、
Li ₂ O	8 ~ 13 %

である。

好ましい範囲、より好ましい範囲にあつて、Na₂O、K₂O、ZnO、MgO、CaO、SrO、BaO、SnO₂及び/又はFの含有量をそれぞれ10 %未満とすることが更に好ましい。

特に、本発明の感光性ガラスでは、前述の不純物成分を含むと露光感度が低下するため、上記のガラス成分及び任意成分以外の成分を含まないことが好ましい。従つて、本発明の感光性ガラスの組成は、SiO₂、Al₂O₃、Li₂O、CeO₂、Ag及び/又はAu、Sb₂O₃、並びにNa₂O、K₂O、ZnO、MgO、CaO、SrO、BaO、SnO₂、及び/又はFの合計含有量が99.9 %以上であることが好ましい。

【0031】

[感光性ガラスの製造方法]

本発明の感光性ガラスの製造方法は、特に制限はなく、従来慣用されている方法を用いることができる。例えば、ガラス原料として酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、硫化物などを適宜用い、所望の組成になるように秤量し、混合して調合原料とする。ただし、TiO₂などの不純物が混入しないように、上述のように、原料の選定及び工程における不純物除去には、十分注意を払う必要がある。これを耐熱坩堝に入れ、1400 ~ 1450 程度の温度で熔融し、攪拌、清澄することにより、均質な熔融ガラスを得ることができる。次いで、熔融ガラスを成形枠に鑄込み、ガラスブロックを形成した後、ガラスの徐冷点近くに加熱した炉に移し、室温まで冷却することにより、感光性ガラスを得ることができる。

【0032】

[分光透過率の測定方法]

本発明において、分光透過率を測定する方法を以下に説明する。

上記の方法によって得られたガラスブロックから、厚さ1 mmの研磨ガラスを作製し、分光透過率測定用試料とする。分光透過率は、分光光度計を用いて、大気中、波長200 ~ 700 nmの範囲の透過率を測定する。

【0033】

[感光性ガラスの加工方法]

次に、本発明における感光性ガラスの加工方法について説明する。

まず、微細加工を行う前に、所望のサイズに感光性ガラスを加工し、高精度が要求される面については研磨加工を施しておく。次に微細加工パターンが形成されている光学マスクを用意し、ガラスに重ねて紫外線を照射する。光学マスクとしては通常の紫外線露光用リソグラフィに使用されるものを用いることができる。

露光は、波長290 ~ 340 nmの紫外線を500 ~ 700 mJ / cm²の範囲のいずれかのエネルギー密度で照射する。エネルギー密度は、上記波長感度の紫外線照度計により算出する。照度計の受光部に、波長290 ~ 340 nmを透過するバンドパス光学フィル

10

20

30

40

50

ターを通した紫外線を入射して測定する。

露光後、このガラスを450～600、好ましくは580付近で熱処理して露光部分を結晶化する。熱処理後、部分的に結晶化したガラスに必要な応じて研磨加工した後にエッチング液でエッチングし、結晶化部分を選択的にエッチングする。このようにして所望のパターンを形成した後、エッチングを止め、ガラスを洗浄する。この工程において、フッ酸水溶液を好適なエッチング液として使用することができる。結晶化によって析出する結晶相としては、 Li_2SiO_3 （リチウムメタシリケート）を例示することができる。

次に、必要な応じて化学的、機械的強度向上などの目的から、ガラスを750～900、好ましくは850付近で熱処理し、ガラスセラミックスにしてもよい。この結晶化によって析出する結晶相としては $Li_2Si_2O_5$ （リチウムジシリケート）を例示することができる。

10

上記加工方法は微細加工や高精度が要求される加工に好適である。

【0034】

[インクジェットプリンタ部品の製造方法]

本発明の感光性ガラスは、微細加工や高精度が要求される加工に好適であり、特にインクの流路モジュールやヘッド等のインクジェットプリンタ用部品の原料として用いることができる。即ち、感光性ガラスを露光して露光部分に対応する潜像を形成し、潜像からなる露光部分を結晶化し、結晶化した露光部分をエッチング処理により除去する工程を備えるインクジェットプリンタ部品の製造方法において、本発明の感光性ガラスを用いることにより、インクジェットプリンタ部品の製造することができる。

20

本発明の感光性ガラスを用いてインクジェットプリンタ部品の製造する方法としては、インクの流路をエッチングにより除去したガラスを重ね合わせ、750～900、好ましくは850付近で熱処理し、結晶化と同時にガラスセラミックスを融着させ、冷却後、必要な応じて、切断、研磨、洗浄を施し、圧電素子や電極を接着し、駆動回路と接続することにより、インクジェットプリンタ部品の製造する方法を挙げることができる。

【0035】

[半導体基板の製造方法]

本発明の感光性ガラスは、半導体基板の原料としても好適に用いることができる。即ち、感光性ガラスを露光して露光部分に対応する潜像を形成し、潜像からなる露光部分を結晶化し、結晶化した露光部分をエッチング処理により除去する工程を備える半導体基板の製造方法において、本発明の感光性ガラスを用いることにより、半導体基板を製造することができる。

30

本発明の感光性ガラスを用いて半導体基板を製造する方法としては、エッチングによって貫通孔を形成したガラス基板を、必要な応じて750～900で熱処理してガラスセラミックス化した後、貫通孔にメッキ等の方法で両面の導通をとり、貫通孔の部分を両面電極として、配線をパターンニングして半導体基板を製造する方法を挙げることができる。

また、本発明の感光性ガラスは、ドットプリンタのワイヤガイドなどにも使用することができる。

【0036】

【実施例】

40

以下、実施例により本発明をさらに説明する。

(実施例1～8)

光学ガラス級の純度の原料を使用し、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、硫酸塩などの原料を表1の組成になるように秤量して混合した調合原料を、白金坩堝に入れ、1400～1450に加熱、熔融、攪拌し、均質化、清澄を行った後、鑄型に流し込んだ。ガラスが固化した後、次いでガラスの徐冷点近くに加熱しておいた電気炉に移し、室温まで徐冷した。得られたガラスの組成は、表1に示した組成と同じである。

得られた各ガラスを厚さ1mmのテストピースに加工し、表面研磨を施した後、紫外線露光機を用いて紫外線（波長290～340nm）を550mJ/cm²のエネルギー密度で照射し、次いで580で2時間熱処理し結晶化させた。析出した結晶を表1に示す。

50

露光、熱処理後のテストピースをフッ酸水溶液でエッチングし、結晶化した部分を除去した。その際の加工結果を表1に示す。実施例1～7の各ガラスでは良好な加工が可能であった。

また、実施例8については、露光部と未露光部とのコントラストや、感度の点で実施例1～7のガラスに劣るものの高精度が要求される加工を除けば、使用可能な範囲内のものである。実施例8のガラスは、マンニットを添加して溶融したものである。マンニットは有機物でありガラス化の際に燃焼しガラスの酸素を奪い炭酸ガスを発生することから還元状態を模すために添加した。還元状態のもとにガラス溶融を行うと、ガラス中の金属成分が還元されて金属コロイドが析出しやすくなるため、コントラストが低いガラスになる。従って、より好ましい感光性ガラスを溶融する際には、溶融雰囲気酸化性雰囲気とすることが好ましい。

10

【0037】

各ガラスの分光透過率は溶融して得られたガラスブロックから厚さ1mmの研磨ガラスを作製し、分光透過率測定装置を用いて測定した。分光透過率のデータを表1に示す。表1において、波長250nm及び波長310nmの分光透過率は熱処理前のガラスの透過率であって、厚さ1mmに換算した値である。

また、実施例1～8の各ガラスとも、前記測定方法により、大気中にて、波長290～340nmの紫外線を500mJ/cm²のエネルギー密度で照射した後、580で2時間加熱処理したものの波長500nmにおける分光透過率(厚さ1mm換算)はすべて10%以下である。

20

【0038】

(比較例1～3)

次に、表1に示す比較例1～3のガラスを用意し、同様のテストを行った。比較例1及び2のガラスは結晶が析出せず、比較例3のガラスは結晶は析出したものの、コントラストが低く、いずれも感光性ガラスとしての使用には不適なものであった。

【0039】

前記測定方法により、大気中にて、波長290～340nmの紫外線を500mJ/cm²のエネルギー密度で照射した後、580で2時間加熱処理した実施例1、2、比較例1、2の分光透過率曲線を図1に示す。実施例1、2のガラスを用いた場合、波長500nmでの分光透過率は5%未満(厚さ1mm換算値)であるが、比較例1、2では同波長における分光透過率は10%よりも大きくなっている。

30

【0040】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3	
ガラス組成 (wt%)	SiO ₂	80.2	80.2	75.9	83.0	81.7	80.8	80.7	80.2	80.2	80.2	
	Al ₂ O ₃	5.0	5.0	7.0	1.8	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	Li ₂ O	10.0	10.0	13.0	12.0	7.7	15.0	10.0	10.0	10.0	10.0	
	K ₂ O	4.0	4.0	4.0	3.0	5.0	0.0	4.0	4.0	4.0	4.0	
	ZnO	0.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5	
	Ag	0.05	0.05	0.01	0.02	0.05	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	
	Au	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	
	CeO ₂	0.01	0.01	0.005	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	Sb ₂ O ₃	0.2	0.2	0.1	0.2	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.1	100.0	100.0	100.0	
	TiO ₂	20	70	20	20	20	20	20	20	220	20	
	B ₂ O ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	P ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
不純物成分 (ppm)	Nb ₂ O ₅	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	マンニット	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	250nm	20	15	18	20	19	19	20	14	5	10	
	310nm	76	76	76	76	76	76	76	67	76	77	
	保持温度	580	580	580	580	580	580	580	580	580	580	
	保持時間	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	析出結晶	Li ₂ SiO ₃	無し	無し	Li ₂ SiO ₃							
	使用結果	良好	使用可、但し低コントラスト	使用不可	使用不可	使用不可 (低コントラスト)						
	露光熱処理後の透過率 (%)	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	59	19	12

【0041】

(実施例9)

実施例1のガラスを150×150×1mmに加工し両面研磨した後、石英ガラスにクロムでパターンニングしたインクジェットノズル用の光学マスクを重ねて、310nm用紫外線メータで校正した紫外線ランプで500mJ/cm²の照度で露光した。このガラス

プレートを580で2時間結晶化処理した。この処理によって紫外線が照射された部分には Li_2SiO_3 （リチウムメタシリケート）が析出したが、紫外線をマスクした部分は完全にガラスのままであった。この結晶化ガラスを再度軽く両面研磨した後、湿式エッチング装置にセットし、濃度5%のHF（フッ酸）水溶液中でエッチングした。この処理によって結晶化部分のみが溶解するが、貫通しない状態でエッチングを止めると溝が形成され、これが流路となる。ガラスに付着したフッ酸水溶液を洗浄した後、結晶化ガラス同士を重ねて、850で2時間熱処理した。この処理によって結晶化ガラス同士は熱圧着し、さらに全体に $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ （リチウムジシリケート）が析出した。圧着した結晶化ガラスのノズル部分を軽く研磨し、インクジェットプリンタ流路用モジュールを作製した。使用した感光性ガラスの感度、コントラストとも極めて良好なものであったため、高精度のインクジェットプリンタ用部品を容易に製造することができた。

10

【0042】

（実施例10）

実施例1のガラスを150×150×1mmに加工し両面研磨した後、石英ガラスにクロムでパターンニングした半導体基板用の光学マスクを重ねて、同じく紫外線ランプで500mJ/cm²の照度で露光した。このガラスプレートを580で2時間結晶化処理した。この処理によって紫外線が照射された部分には深さ方向に円柱状に Li_2SiO_3 （リチウムメタシリケート）が析出したが、紫外線をマスクした部分は完全にガラスのままであった。この結晶化ガラスを再度軽く両面研磨した後、湿式エッチング装置にセットし、濃度5%のHF（フッ酸）水溶液中でエッチングした。この処理によって結晶化部分を溶解し貫通孔を形成した。ガラスに付着したフッ酸水溶液を洗浄した後、850で2時間熱処理した。この処理によってガラス全体に $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ （リチウムジシリケート）が析出した。結晶化ガラスを軽く両面研磨し半導体実装用穴あき結晶化ガラス基板を作製した。この貫通孔にメッキで金属を充填し、表面に配線パターンを形成することによって表面実装用両面配線基板を作製した。使用した感光性ガラスの感度、コントラストとも極めて良好なものであったため、高精度の表面実装用両面配線基板を容易に製造することができた。

20

【0043】

【発明の効果】

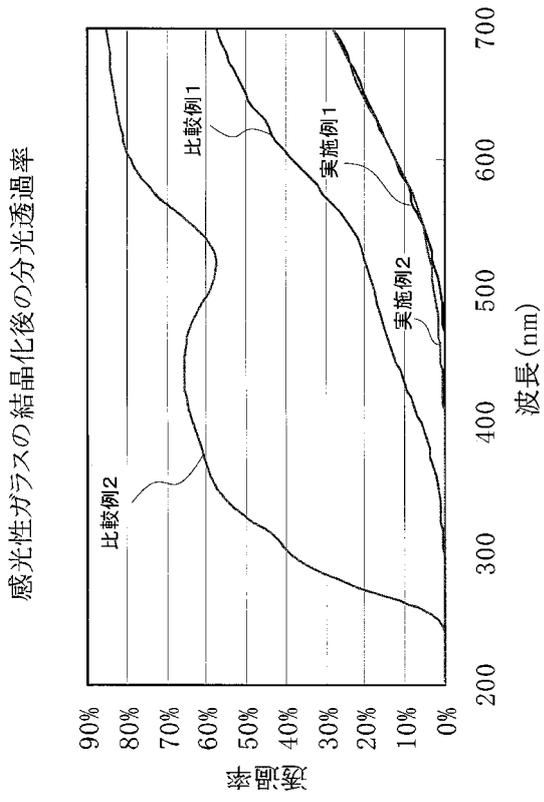
以上のように本発明によれば、加工性の優れた感光性ガラスを提供することができる。また、前記ガラスを用いることにより、良好な加工が可能な感光性ガラスの加工方法ならびに、インクジェットプリンタ用部品及び半導体基板の製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】感光性ガラスの結晶化後の分光透過率を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平03 - 069528 (JP, A)
特公昭37 - 005022 (JP, B1)
特開平02 - 255542 (JP, A)
特開平05 - 078146 (JP, A)

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