

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3638660号

(P3638660)

(45) 発行日 平成17年4月13日(2005.4.13)

(24) 登録日 平成17年1月21日(2005.1.21)

(51) Int. Cl.⁷

F I

G03F 7/027

G03F 7/027 513

B24C 1/04

B24C 1/04 C

C08F 299/06

C08F 299/06

G03F 7/004

G03F 7/004 512

G03F 7/032

G03F 7/032

請求項の数 8 (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-107703
 (22) 出願日 平成7年5月1日(1995.5.1)
 (65) 公開番号 特開平8-305017
 (43) 公開日 平成8年11月22日(1996.11.22)
 審査請求日 平成14年4月24日(2002.4.24)

(73) 特許権者 000005821
 松下電器産業株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (73) 特許権者 000220239
 東京応化工業株式会社
 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
 (74) 代理人 100071825
 弁理士 阿形 明
 (74) 代理人 100095153
 弁理士 水口 崇敏
 (72) 発明者 竹花 宏
 大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業
 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、それを用いたサンドブラスト用感光性ドライフィルム及びそれを用いた食刻方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 末端水酸基をもつポリエステルとジイソシアネートと水酸基をもつアクリレート又はメタクリレートとから得られる末端にアクリレート又はメタクリレート基をもつウレタン化合物、(B) 酸価50~250mg/KOHのアルカリ可溶性高分子化合物及び(C) 光重合開始剤を含有する組成物において、(A) 成分を形成する末端水酸基をもつポリエステルがラクトン系モノマーの開環重合体であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項2】

(B) 成分のアルカリ可溶性高分子化合物がカルボキシル基含有セルロース樹脂である請求項1記載の感光性樹脂組成物。 10

【請求項3】

(A) 末端水酸基をもつポリエステルとジイソシアネートと水酸基をもつアクリレート又はメタクリレートとから得られる末端にアクリレート又はメタクリレート基をもつウレタン化合物、(B') 酸価50~250mg/KOHのカルボキシル基含有セルロース樹脂及び(C) 光重合開始剤を含有する組成物において、(A) 成分を形成する末端水酸基をもつポリエステルがポリカーボネートジオールであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項4】

(C) 成分の光重合開始剤が水素引き抜き型光重合開始剤である請求項1ないし3のい 20

ずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

たわみ性フィルム上に請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光層を、さらにその上に離型フィルム層を積層したことを特徴とするサンドブラスト用感光性ドライフィルム。

【請求項 6】

被処理体表面に請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光層を設け、ホトリソグラフィーによりレジストパターンを形成させたのち、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面食刻方法。

【請求項 7】

被処理体表面に請求項 5 記載のドライフィルムの離型フィルムを除去した面を密着させ、感光層を積層し、ホトリソグラフィーによりレジストパターンを形成させたのち、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面食刻方法。

【請求項 8】

被処理体がプラズマディスプレイパネルである請求項 6 又は 7 記載の表面食刻方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、新規な感光性樹脂組成物、さらに詳しくいえば硬化時にサンドブラストに対し十分に耐える柔軟性を有し、かつその際発生する静電気の放電による短絡あるいはそれによる表面損傷を生じることのないレジストパターンを形成しうる感光性樹脂組成物、それを用いたサンドブラスト用感光性ドライフィルム及びそれを用いた表面食刻方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来よりガラス、大理石、プラスチックの表面を食刻してレリーフを形成する手段の一つとして、サンドブラスト処理が知られている。このサンドブラスト処理は、金属パターンと絶縁パターンが併存する回路基板、特にプラズマディスプレイの金属パターンやセラミックス、蛍光体などの絶縁パターンを形成させる際にも利用されている。この場合は、被処理体上に感光性樹脂層を設け、ホトリソグラフィーによりマスクパターンを形成させたのち、研磨剤を吹き付けて、非マスク部分を選択的に食刻することにより行われる。

【0003】

そして、前記感光性樹脂層の材料としては、不飽和ポリエステル、不飽和モノマー及び光重合開始剤からなる感光性樹脂組成物（特開昭 55 - 103554 号公報）や、ポリビニルアルコールとジアゾ樹脂からなる感光性樹脂組成物（特開平 2 - 69754 号公報）が提案されている。

【0004】

しかしながら、これらの感光性樹脂組成物により被処理体上にレジストパターンを形成させ、サンドブラスト処理を行うと、被処理体表面に帯電している静電気の放電を生じ、被処理体としてガラスや大理石を用いた場合にはしみや欠けの原因となるし、回路基板を作成する場合には配線パターンや絶縁層の損傷による短絡の原因となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような実情に鑑み、サンドブラスト処理時のマスクパターンに要求される基本的な弾性及び柔軟性を有し、被処理体への密着性が優れた硬化物を形成することができ、かつアルカリ現像性がよく、ドライフィルムに成形可能な上に静電気を帯電しにくく、放電を生じない感光性樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

本発明者らは、サンドブラスト用レジストパターンとして好適な感光性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の末端にアクリレート又はメタクリレート基をもつウレタン化合物と、アルカリ可溶性高分子化合物と光重合開始剤とを含有する感光性樹脂組成物がサンドブラスト用レジストパターンに要求される性能を有し、かつ静電気の放電が少ない光硬化物を与えることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

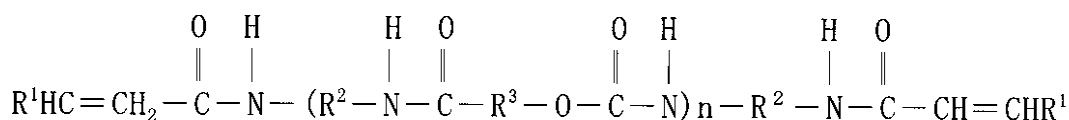
【0007】

すなわち、本発明は、(A)末端水酸基をもつポリエステルとジイソシアネートと水酸基をもつアクリレート又はメタクリレートとから得られる末端にアクリレート又はメタクリレート基をもつウレタン化合物、(B)酸価50～250mg/KOHのアルカリ可溶性高分子化合物及び(C)光重合開始剤を含有する組成物において、(A)成分を形成する末端水酸基をもつポリエステルがラクトン系モノマーの開環重合体であることを特徴とする感光性樹脂組成物、(A)末端水酸基をもつポリエステルとジイソシアネートと水酸基をもつアクリレート又はメタクリレートとから得られる末端にアクリレート又はメタクリレート基をもつウレタン化合物、(B')酸価50～250mg/KOHのカルボキシル基含有セルロース樹脂及び(C)光重合開始剤を含有する組成物において、(A)成分を形成する末端水酸基をもつポリエステルがポリカーボネートジオールであることを特徴とする感光性樹脂組成物、たわみ性フィルム上にこの感光性樹脂組成物からなる感光層を、さらにその上に離型フィルム層を積層したことを特徴とするサンドブラスト用感光性ドライフィルム及び被処理体表面に前記感光性樹脂組成物又は感光性ドライフィルムを用いて感光層を設け、ホトリソグラフィーによりレジストパターンを形成させたのち、サンドブラスト処理を行うことを特徴とする表面食刻方法を提供するものである。

【0008】

本発明の感光性樹脂組成物において(A)成分の末端にアクリレート又はメタクリレート基をもつウレタン化合物のうち、末端水酸基をもつラクトン系モノマーの開環重合体を用いたものは、この開環重合体に過剰モルのジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基をもつポリエステルを形成させたのち、さらにこのイソシアネート基に対し等モル量の末端水酸基をもつアクリレート又はメタクリレートを反応させることにより得られるもので、一般式

【化1】



(式中のR¹は水素原子又はメチル基、R²はジイソシアネートから2個のイソシアネート基を除いた残基、R³はラクトンの開環重合により得られる末端水酸基含有ポリエステルから末端水酸基及び末端カルボキシル基を除いた残基であり、nは1～5の整数である)

で表わされる化学構造を有する。

【0009】

このウレタン化合物を形成するために用いられるラクトン型ポリエステルはラクトンの開環重合により得られるが、このラクトンの例としては、パレロラクトン、カプロラクトン、プロピオラクトン、メチルプロピオラクトン、メチルプロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトン、ジメチルプロピオラクトンなどが挙げられる。

【0010】

また、(A)成分の末端にアクリレート又はメタクリレート基をもつウレタン化合物のうち、ポリエステルとして、ポリカーボネートジオールを用いたものは、例えばビスフェノールA、ヒドロキノン、ジヒドロキシシクロヘキサンなどのジオールと、ジフェニルカーボネート、ホスゲン、無水コハク酸などのカルボニル化合物との反応により得られるポ

リカーボネートジオールに過剰モルのジイソシアネートを反応させて、末端にイソシアネート基をもつポリエステルを形成させたのち、さらにこのイソシアネート基に対し、等モル量の末端水酸基をもつアクリレート又はメタクリレートを反応させることにより得られる。

【0011】

【0012】

これらのポリエステルは、分子量200～4000の範囲のものが好ましい。

【0013】

次に、これらの末端水酸基をもつポリエステルと反応させるジイソシアネートとしては、ジメチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、2,2ジメチルペンタン1,5ジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、2,5ジメチルヘキサン1,6ジイソシアネート、2,2,4トリメチルペンタン1,5ジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2,2,4トリメチルヘキサジイソシアネート、2,4,4トリメチルヘキサジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの脂肪族又は脂環式のジイソシアネート化合物が好ましい。芳香族系の骨格を有するジイソシアネート化合物は、ウレタン化合物の絶縁抵抗値が上昇するとともに、基材に対する接着性が低下し、膜減りがやや大きくなる。

【0014】

ポリエステルとジイソシアネートとの反応の際、得られたイソシアネート基にさらにポリエーテル化合物又はポリエステル化合物の末端にある水酸基が反応しポリウレタンとなることがあるが、このポリエーテル又はポリエステルの繰り返し単位の数としては1～5が好ましい。

【0015】

(A)成分の末端にアクリレート又はメタクリレート基をもつウレタン化合物は、前記したように、水酸基を有するアクリレート又はメタクリレートを末端のイソシアネート基と反応させることによって製造することができる。

【0016】

水酸基をもつアクリレート又はメタクリレートとしては、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、2ヒドロキシエチルアクリレート、2ヒドロキシエチルメタクリレート、3ヒドロキシプロピルアクリレート、3ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールモノアクリレート、エチレングリコールモノメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリールモノメタクリレート、ジペンタエリトリールモノアクリレートなどの水酸基を有するモノマーが挙げられる。この水酸基を有するアクリレート又はメタクリレートは前述のごとく中間体分子の末端のイソシアネート基と反応することにより末端に二重結合が修飾された形でウレタン化合物が得られる。

【0017】

このように本発明において最終的に製造された(A)成分にカルボキシル基を導入した場合、この酸価は70mg/KOH以下、好ましくは20～50mg/KOHにする。酸価が70mg/KOHを超えると、柔軟性がなくなり耐水性に劣るなどして好ましくない。

【0018】

この(A)成分の平均分子量は1000～30000の範囲、特に2000～20000の範囲が好ましい。この範囲が1000未満になると硬化後の被膜の結合力が小さくなり結果として耐サンドプラスト性が低下するので好ましくない。逆に30000を超えると感光性樹脂組成物溶液にしたときの粘度が上昇し塗膜性が悪くなり、作業性が極めて悪化するのでやはり好適ではない。

【0019】

10

20

30

40

50

本発明の感光性樹脂組成物の(B)成分として用いるアルカリ可溶性高分子化合物としては、アクリル酸又はメタクリル酸とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの共重合体や、カルボキシル基含有セルロース樹脂などが好適である。

【0020】

このアクリル酸又はメタクリル酸とアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルとの共重合体に用いられるモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、クロトン酸、ケイ皮酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸モノプロピル、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノプロピル、ソルビン酸、2-ヒドロキシメチルアクリレート、2-ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、ジペンタエリトリールペンタメタクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、テトラヒドロフルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、アクリル酸カルビトール、メタクリル酸カルビトール、カプロラクトン変性テトラフルフリルアクリレート、カプロラクトン変性テトラフルフリルメタクリレート、ジエチレングリコールエトキシアクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、オクチルアクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、トリデシルアクリレート、トリデシルメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレートなどがある。

【0021】

好ましいモノマーの選択としては、アクリル酸又はメタクリル酸とメチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート又はエチルメタクリレートの組み合わせが好ましく、特に前記組み合わせにさらに、n-ブチルアクリレート又はn-ブチルメタクリレートとアクリロニトリル又はメタクリロニトリルを組み合わせたものが好ましい。

【0022】

(B)成分又は(B')成分として用いられるカルボキシル基含有セルロース樹脂としては、ヒドロキシエチル・カルボキシメチルセルロース、セルロースアセテートフタレートなどが好適であり、中でもカルボキシ変性した(A)成分との相容性がよく、ドライフィルムとしたときの被膜形成能に優れ、アルカリ現像性も良好なことからセルロースアセテートフタレートが好適に用いられる。

【0023】

この(A)成分と、カルボキシル基含有セルロース樹脂との配合重量比は、50:50ないし95:5の範囲、好ましくは60:40ないし90:10の範囲、さらに好ましくは65:35ないし85:15の範囲である。

【0024】

このカルボキシル基含有セルロース樹脂の配合量が50重量%を超えると絶縁抵抗値が上昇し、回路基板などのサンドブラスト処理時に放電による回路の損傷が発生するため好ましくない。また5重量%未満では、フィルム状とした時に形成能に欠けコールドフローなどの問題を生ずるため好ましくない。

【0025】

また、(A)成分とカルボキシル基含有セルロース樹脂以外の(B)成分との配合重量

10

20

30

40

50

比は、30 : 70 ないし 95 : 5 の範囲、好ましくは 35 : 65 ないし 85 : 15 の範囲、さらに好ましくは 40 : 60 ないし 70 : 30 の範囲であり配合量が 70 重量%を超えると絶縁抵抗値が上昇する傾向にある。また、これが 5 重量%未満では、フィルム形成能が悪く、フィルム形としたときにコールドフローのような欠陥を生じるので好ましくない。

【0026】

このようなアルカリ可溶性高分子化合物のうち、カルボキシル基含有セルロース樹脂は光硬化後の感光性樹脂組成物の絶縁抵抗値を上昇させることが少ないため好適である。

【0027】

(B)成分又は(B')成分としては、50 ~ 250 mg / KOH、より好ましくは 80 ~ 200 mg / KOH の酸価のものが用いられる。この酸価が 50 mg / KOH 末端になると現像不良を起こすことがあるし、また、250 mg / KOH を超えると、柔軟性がなくなったり耐水性が劣化する。

【0028】

次に(C)成分の光重合開始剤としては、1 ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2 ジメトキシ 1, 2 ジフェニルエタン 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、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) ブタン 1 オン、2 ヒドロキシ 2 メチル 1 フェニルプロパン 1 オン、2, 4, 6 トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、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, 4 ジエチルチオキサントン、2 クロロチオキサントン、2, 4 ジメチルチオキサントン、3, 3 ジメチル 4 メトキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、1 クロロ 4 プロポキシチオキサントン、1 (4 イソプロピルフェニル) 2 ヒドロキシ 2 メチルプロパン 1 オン、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、4 ベンゾイル 4' メチルジメチルスルフィド、4 ジメチルアミノ安息香酸、4 ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4 ジメチルアミノ安息香酸 2 エチルヘキシル、4 ジメチルアミノ安息香酸 2 イソアミル、2, 2 ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジル メトキシエチルアセタール、1 フェニル 1, 2 プロパンジオン 2 (o エトキシカルボニル)オキシム、o ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4 ジメチルアミノフェニル)ケトン、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、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン n ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、p ジメチルアミノアセトフェノン、p t e r t ブチルトリクロロアセトフェノン、p t e r 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 イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、ジクロロ 4 フェノキシアセトフェノン、ペンチル 4 ジメチルアミノベンゾエートなどを挙げるができる。

【0029】

これらの中で好ましいものは、2, 2 ジメトキシ 1, 2 ジフェニルエタン 1 オン、2, 4, 6 トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2, 4 ジエチルチオキサントン、2 クロロチオキサントン、2, 4 ジメチルチオキサントン、チオキサントン、2 メチルチオキサントン、2 イソプロピルチオキサントン、3, 3 ジメチル 4 メトキシベンゾフェノン、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 ジメチルアミノ安息香酸、4 ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4 ジメチルアミノ安息香酸 2 エチルヘキシル、4 ジメチルアミノ安息香酸 2 イソアミル、o ベンゾイル安息香酸メチルなどであり、特に水

10

20

30

40

50

素引き抜き型の光重合開始剤である 2, 4 ジエチルチオキサントン、2 クロロチオキサントン、2, 4 ジメチルチオキサントン、チオキサントン、2 メチルチオキサントン、2 イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン系化合物や 3, 3 ジメチル 4 メトキシベンゾフェノン、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などのベンゾフェノン系化合物などの水素引き抜き型光重合開始剤と、これらチオキサントン系、ベンゾフェノン系化合物に対し光重合促進効果があり、かつ分子中に窒素原子を有する 4 ジメチルアミノ安息香酸、4 ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4 ジメチルアミノ安息香酸 2 エチルヘキシル、4 ジメチルアミノ安息香酸 2 イソアミル、o ベンゾイル安息香酸メチルや、ペンチル 4 ジメチルアミノベンゾエートとの組み合わせは硬化後の感光性樹脂のパターン形状に優れ、光重合開始剤自体による絶縁抵抗値の上昇を招くことがないため好適に用いられる。

10

【0030】

光重合開始剤は感光性樹脂固形分 100 重量部中に、0.1 ~ 20 重量部の範囲で含有することができる。

【0031】

さらに本発明組成物の紫外線照射硬化後のガラス転移点は、-40 ~ 100、より好ましくは 30 ~ 80 である。このガラス転移点が -40 未満になると、感光性樹脂組成物の塗膜性が悪くなるので好ましくない。また、ガラス転移点が 100 を超えると硬化後の感光性樹脂の柔軟性が失われるため耐サンドブラスト性が低下する。

20

【0032】

本発明では必要により光重合性単量体を添加することによって感度を向上させ、現像時の膜減りや膨潤を防ぐことができる。

【0033】

このような光重合性単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチル、2 ヒドロキシエチルアクリレート、2 ヒドロキシエチルメタクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルアクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテルメタクリレート、グリセロールアクリレート、グリセロールメタクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2 エチルヘキシルアクリレート、2 エチルヘキシルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレートなどの単官能モノマー、エ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メタクリレート、トリ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メタクリレート、テトラ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メタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、ジペンタエリトリールペンタメタクリレート、ジペンタエリトリールヘキサアクリレート、ジペンタエリトリールヘキサメタクリレート、1, 6 ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6 ヘキサンジオールジメタクリレート、カルドエポキシジアクリレートなどの多官能モノマーを使用することができる。

30

40

【0034】

このような光重合性単量体は、(A)成分 100 重量部に対し、20 重量部を超えない範囲で配合することが好ましい。20 重量部を超えるとドライフィルム状としたときにコ

50

ールドフローが起こりやすくなるとともに、紫外線照射硬化後の感光性樹脂組成物の弾性が少なくなるため耐サンドブラスト性の低下をもたらすという不都合が生じる。

【0035】

本発明では上記成分の他に粘度調整などの目的のために必要に応じて、アルコール類、ケトン類、酢酸エステル類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルエステル類、石油系溶剤などを適宜加えることができる。

【0036】

具体的には、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、2-メトキシブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、4-メトキシブチルアセテート、2-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-エチル-3-メトキシブチルアセテート、2-エトキシブチルアセテート、4-エトキシブチルアセテート、4-プロポキシブチルアセテート、2-メトキシペンチルアセテート、3-メトキシペンチルアセテート、4-メトキシペンチルアセテート、2-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-3-メトキシペンチルアセテート、3-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、4-メチル-4-メトキシペンチルアセテート、メチルラクテート、エチルラクテート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、メチルブチレート、エチルブチレート、プロピルブチレートなどのほか、「スワゾール」[丸善石油化学(株)製]、「ソルベツ」[東燃石油化学(株)製]などの製品名で入手可能な石油系溶剤などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

また、染料、重合禁止剤、絶縁抵抗値調整のためのカーボンや金属粒子などの導電性物質、カチオン系、アニオン系又は両性界面活性剤なども必要に応じ適宜添加することができる。染料としては、例えばオーラミン、ローダミン、メチルバイオレット、メチレンブルー、マラカイトグリーンなどが、重合禁止剤としては、例えばトリ-p-ニトロフェニルメチル、p-ベンゾキノ、p-tert-ブチルカテコール、ジチオベンゾイルジスルフィドなどが、また界面活性剤としては、例えばアルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、脂肪族アミン塩、アミノカルボン酸塩などがそれぞれ用いられる。

【0038】

本発明の感光性樹脂組成物の硬化後の絶縁抵抗値は電圧1000V印加時で 2.0×10^{11} 未満、特に好ましくは 5.0×10^{10} 未満であることが好ましい。この絶縁抵抗値が 2.0×10^{11} 以上となるとサンドブラスト処理時に静電気が帯電しやすくなり、被処理体に損傷を起こしたり、回路基板にあっては損傷によって短絡を起こしやすくなるため好ましくない。

【0039】

本発明の感光性樹脂組成物は用途に応じて、液状のまま被処理体の上に塗布して感光性樹脂組成物層を形成する方法、スクリーン印刷法によって形成する方法、前もってたわみ性フィルム上に感光性樹脂組成物層を形成、乾燥しておき、この感光性ドライフィルムを被処理体に貼り付けてサンドブラスト処理する方法のいずれの方法も用いることができる。ドライフィルム状とすることで電子部品などの精密な位置合わせを必要とする場合、あ

10

20

30

40

50

らかじめ形成された樹脂パターンを転写する必要がないため、正確な位置に樹脂パターンを形成することができ精度の高い食刻が実現できる。また、樹脂ペースト層などの食刻の際にペースト層中へ感光性樹脂組成物がもぐり込まないため好適である。

【0040】

図1には感光性ドライフィルムを構成する積層構造の一例であって、たわみ性のフィルム1上に本発明の感光性樹脂組成物層2が形成されている。さらに、この上には、離型フィルム3が被着され、一体化されている。

【0041】

フィルム1は本発明の感光性樹脂組成物層2を支持するものであり、適度なたわみ性を有する必要がある。例えば、15～125 μm 厚程度のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムが好ましいが、この他に、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムも使用可能である。

10

【0042】

感光性樹脂組成物層2は、前述した各成分を混合し、所望により溶剤などを添加した溶液をアプリケーション、バーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーターなどにより乾燥膜厚10～100 μm となるように塗布したものである。

【0043】

離型フィルム3は、未使用時に感光性樹脂組成物層2を安定して保護しておくためのものであり、使用時に剥ぎ取られ除去される。従って、未使用時には剥がれず、使用に際しては容易に剥すことのできる適度な離型性を有する必要がある。このような条件を満たす離型フィルム3としては、シリコンをコーティングまたは焼き付けした厚さ15～125 μm 程度のPETフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが好適である。

20

【0044】

感光性樹脂の酸素減感作用を防ぐとともに、露光時に密着されるマスクパターンの粘着を防止するために、たわみ性フィルムと感光性樹脂組成物層との間に水溶性樹脂層を設けてもよい。水溶性樹脂層は、ポリビニルアルコール又は部分けん化ポリ酢酸ビニルの水溶性ポリマーの5～20重量%水溶液をバーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーターなどを用いて乾燥膜厚1～10 μm となるように塗布、乾燥することにより形成される。この水溶性樹脂層の形成の際に上記水溶性ポリマー水溶液中にエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを添加すると水溶性樹脂層のたわみ性が増すとともに、たわみ性フィルム1との離型性が向上するので好ましい。

30

【0045】

水溶液の調製に際しては、液の粘度、消泡などを考慮して溶媒、例えばメタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトンなどあるいは市販の水性消泡剤などを加えることができる。

【0046】

図2は、上述のごとく作製したドライフィルムを用いて被処理体5を食刻する方法を経時的に説明するための図である。

同図(a)には、図1に示したドライフィルムの離型フィルム3を剥ぎ取り、この剥ぎ取りを終えたドライフィルムを上下逆さにして導体パターン5、絶縁層4が積層された基材6上に密着させ、たわみ性フィルム1を剥した状態が示されている。2は感光性樹脂組成物層である。密着に際しては、通常、絶縁層4、導体パターン5が積層された基材6を予め加熱しておき、この上にドライフィルムを置いて押圧する、いわゆる熱圧着方式が採られる。感光性樹脂組成物層2には、前記(A)成分のカルボキシ変性ウレタン化合物が添加されているため、絶縁層4との密着性は極めて良好となる。

40

【0047】

次いで同図(b)に示されるように所定のマスクパターンを備えるマスク7を感光性樹脂組成物層2の上に密着させ、しかる後、この上から低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、アーク灯、キセノンランプなどを用いて紫外線8を露光させる。また、紫外線の他

50

にエキシマレーザ、X線、電子線などを照射することもできる。本発明に係る感光性樹脂組成物を用いると、耐サンドブラスト性が高く、高感度でありまた作業性もよい。なお、離型フィルム3はマスク7を介して露光したのち剥ぎ取ることができる。この露光処理後、マスク7を取り去り、現像を行う。

【0048】

同図(c)には、現像後の様子が示される。現像によって、感光性樹脂組成物層2の紫外線未露光部が除去され、露光部の樹脂層9のみが残留する。この現像に用いる現像剤としては、汎用のアルカリ現像液を用いることができる。現像液に用いるアルカリ成分の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウムなどアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩、ベンジルアミン、ブチルアミンなどの第一級アミン、ジメチルアミン、ジベンジルアミン、ジエタノールアミンなどの第二級アミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの第三級アミン、モルホリン、ピペラジン、ピリジンなどの環状アミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのポリアミン、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルベンジルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルフェニルベンジルアンモニウムヒドロキシドなどのアンモニウムヒドロキシド類、トリメチルスルホニウムヒドロキシド、ジエチルメチルスルホニウムヒドロキシド、ジメチルベンジルスルホニウムヒドロキシドなどのスルホニウムヒドロキシド類、その他コリン、ケイ酸塩含有緩衝液などが挙げられる。

10

【0049】

本発明の感光性樹脂組成物は硬化後の絶縁抵抗値が低いため、サンドブラスト処理時に放電による、絶縁層4、導体パターン5、基材6の損傷が起こりにくく、サンドブラスト時の食刻精度が高くなる。

20

【0050】

同図(d)には、サンドブラスト処理後の様子が示される。樹脂層9は従来の感光性ドライフィルムに比較して耐摩耗性が高いため、目的の深さの食刻が終了する前に摩耗してしまうということはない。サンドブラストに用いるブラスト材としては、公知の種々のものが用いられ、例えば、ガラスビーズ、SiC、SiO₂、Al₂O₃、ZrOなどの2~100μm程度の微粒子が用いられる。

【0051】

サンドブラスト処理をした後、樹脂層9をアルカリ水溶液で剥離させて同図(e)に示されるような食刻された製品が完成する。なお、樹脂層9をアルカリ水溶液で剥離させる代わりに樹脂層9を焼失させることも可能である。

30

特に本発明のサンドブラスト用感光性樹脂組成物、またはこれを用いたサンドブラスト用感光性ドライフィルムは電子回路基板、特にプラズマディスプレイパネルの加工時に大きな効果を発揮する。

【0052】

【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

【0053】

【0054】

40

【0055】

参考例 1

末端水酸基を有するポリエステルジオール(カプロラクトン開環重合ポリエステル化物、数平均分子量2500)125重量部、ジフェニルスズジアセテート2重量部及びメチルエチルケトン50重量部を反応器中に入れ、ヘキサメチレンジイソシアネート17重量部を滴下して2時間反応を行い、さらに同じ温度で2ヒドロキシエチルアクリレート13重量部を滴下して2時間反応させることにより、数平均分子量3000のウレタンアクリレートを得た。

【0056】

参考例 2

50

末端水酸基を有するポリエステルジオール（1，6ヘキサンジオールと無水コハク酸とのエステル交換反応物、数平均分子量3000）150重量部、ジフェニルスズジアセテート2重量部及びメチルエチルケトン30重量部を反応器中に入れ、以下参考例1と同様にしてヘキサメチレンジイソシアネート50.6重量部を滴下して2時間反応を行い、さらに同じ温度で2ヒドロキシエチルアクリレート11.6重量部を滴下し、2時間反応させることにより、数平均分子量9800のウレタンアクリレートを得た。

【0057】

実施例1～5，比較例

表1に記載の各成分をよく攪拌、混練して感光性樹脂組成物を調製した。

【0058】

【表1】

		実施例					比較例
		1	2	3	4	5	
(A) 成分	参考例1の化合物	40					
	参考例2の化合物		40	40	40	40	
(B) 成分	B-1	60	60	60	60	60	
	B-2						90
(C) 成分	C-1	2	2		3	2	2
	C-2	1	1			1	1
	C-3			3			
(D) 成分					4	20	
(E) 成分		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05

【0059】

表中で使用した化合物は次のとおりである。

・アルカリ可溶性高分子化合物

B-1；セルロースアセテートフタレート「KC-71」（和光純薬社製：酸価120、溶剤としてメチルエチルケトン75%含有）

B-2；東亜合成化学社製「OLA-301」（メタクリル酸/ブチルメタクリレート/アクリロニトリル共重合体、分子量約8万、酸価150、溶剤として酢酸エチル50%含有）

・光重合開始剤

C-1；2，4ジエチルチオキサントン

C-2；4ジメチルアミノ安息香酸 2イソアミル

C-3；2，4，6トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド

・光重合性モノマー

D；トリメチロールプロパントリアクリレート

・熱重合禁止剤

E；ジメチルベンジルケタール

【0060】

調製したサンドブラスト用感光性樹脂組成物について、光硬化後の絶縁抵抗値を測定した。測定器としてハイ・レジスタンス・メーター（High Resistance Meter）4339A（ヒューレットパッカード社製）を使用し、ガラス-エポキシ積層基板上にPZT配線を厚さ45μm、線幅625μm、ピッチ1825μmで設け、その上に調製したサンドブラスト用感光性樹脂組成物を乾燥膜厚が50μmとなるようにアプリケーションを用いて塗布、乾燥後、上記測定器にて測定した。また、このサンドブラスト用感光性樹脂組成物が塗布された基板上にケミカルランプを用い、100mJ/cm²

10

20

40

50

の活性エネルギー線量で露光したのち、もう一度上記測定器で測定した。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 2】

例	絶縁抵抗値 (露光前： $\times 10^{10} \Omega$)	絶縁抵抗値 (露光後： $\times 10^{10} \Omega$)
実施例 1	3. 7	4. 4
実施例 2	2. 2	2. 8
実施例 3	5. 4	10. 7
実施例 4	2. 6	3. 1
実施例 5	2. 0	2. 3
比較例	33. 4	206. 9

【 0 0 6 2 】

次に、実施例 1 ~ 4、比較例で調製した感光性樹脂組成物について、ドライフィルム状に形成し、ガラス基板上に I T O パターン、絶縁平坦化層が設けられたプラズマディスプレイパネルの平坦化層の食刻に使用した。

まず、厚さ 50 μm の P E T フィルム (たわみ性フィルム) 上に前記のごとく調製した感光性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が 50 μm となるように塗布し乾燥させて感光性樹脂組成物層を形成し、しかる後、この感光性樹脂組成物層の上に厚さ 25 μm の P E T フィルム (離型フィルム) を被着して感光性ドライフィルムを作成した。

この感光性ドライフィルムを使用するに際し、まず最初に離型フィルムを剥して除去した後、感光性ドライフィルムの感光性樹脂組成物層の面を平坦化層が設けられたプラズマディスプレイパネル上に密着させた。

【 0 0 6 3 】

すなわち、80 に加熱したプラズマディスプレイパネルを加熱しつつ感光性ドライフィルム (感光性樹脂組成物層面) を真空密着させた。しかる後、もう一方の P E T フィルムを剥がして感光性樹脂組成物層を露出させ、この上に、60 μm のライン / スペースを有するマスクを密着させた。その後、このマスクを介して、超高圧水銀灯を用い、100 mJ / cm^2 のエネルギー線量で感光性樹脂組成物層を露光した。

しかる後、0. 2% 炭酸ナトリウム水溶液を用いて 1. 5 kg / cm^2 のスプレー圧で現像した。

【 0 0 6 4 】

さらに、研磨剤として二酸化ケイ素 800 を使用し、プラスト圧 4 kg / cm^2 で 180 秒間サンドブラスト処理した。その後、温度 540 ~ 560 で 5 時間プラズマディスプレイパネルの焼成を行った。このときの、各サンドブラスト用感光性ドライフィルムの現像性、パターン形状、サンドブラスト処理後のパターンの状態及び焼成後のプラズマディスプレイパネルの状態を観察した結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 5 】

なお、実施例 5 で調製した感光性樹脂組成物は、ガラス基板上に I T O パターン、絶縁平坦化層が設けられたプラズマディスプレイパネルの平坦化層上にアプリケーションを用いて乾燥後の膜厚が 50 μm となるように塗布、乾燥後、上記実施例 1 ~ 4、比較例と同様にして露光、現像、サンドブラスト処理、焼成を行った。

【 0 0 6 6 】

各物性の評価は次のようにして行った。

(1) 現像性

A : 30 秒以内に現像作業が終了できた。

10

20

30

40

50

B：30秒以内で現像作業が終了できたが膜減りが10%を超えた。

C：180秒以上現像作業をおこなったが、現像残渣がみられた。

(2) サンドブラスト処理後のパターンの状態

A：パターンの膜減りは20%を超えない範囲であった。

B：パターンの膜減りは20～50%程度であった。

C：パターンの膜減りは50%を超え一部にパターンの欠けがみられた。

(3) 焼成後のプラズマディスプレイパネルの状態

A：ネガマスクに従い、再現性良く平坦化層の食刻が行われていた。

B：下面パネル側から観察したところ電極や絶縁層の一部に放電による微細な損傷がみられなかったものの、サンドブラスト処理中に放電が観察された。

C：下面パネル側から観察したところ電極や絶縁層の一部に放電による損傷がみられ、配線が短絡してしまった。

10

【0067】

【表3】

例	現像性	サンドブラスト処理後のパターンの状態	焼成後のプラズマディスプレイパネルの状態
実施例1	A	A	A
実施例2	A	A	A
実施例3	A	A	B
実施例4	B	B	A
実施例5	A	A	A
比較例	A	B	C

20

【0068】

【発明の効果】

本発明のサンドブラスト用感光性樹脂組成物はドライフィルム状に形成可能であり、弾性、柔軟性が高く、アルカリ現像性に優れ、被処理体への密着性が良いほかに、光硬化後の感光性樹脂組成物の絶縁抵抗値が低く抑えられているため、金属パターンや絶縁パターンが混在する回路基板上にレジストパターンとして設け、サンドブラスト処理による食刻に用いた場合に絶縁層に放電による損傷の発生のないサンドブラスト用感光性樹脂組成物とすることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の感光性ドライフィルムの断面拡大図

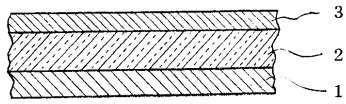
【図2】 本発明の表面食刻方法の手順を示す説明図

【符号の説明】

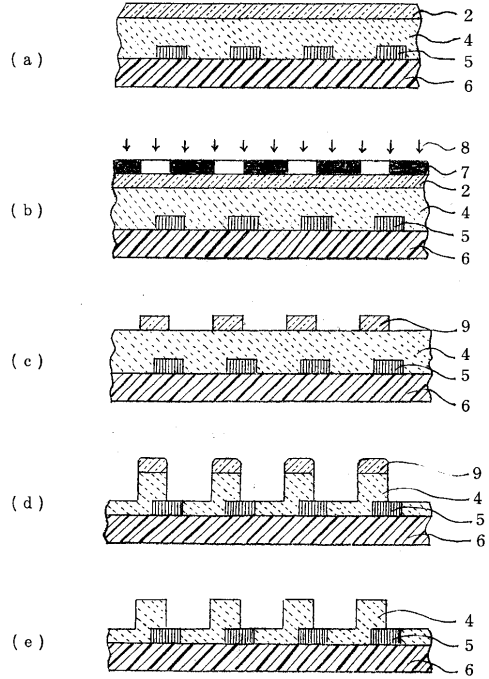
- 1 たわみ性フィルム
- 2 感光性樹脂組成物層
- 3 離型フィルム
- 4 絶縁層
- 5 導体パターン
- 6 基材

40

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷		F I		
H 0 1 J	9/02	H 0 1 J	9/02	F
H 0 1 J	9/14	H 0 1 J	9/14	D

- (72)発明者 山本 哲朗
大阪府高槻市幸町1番1号 松下電子工業株式会社内
- (72)発明者 帯谷 洋之
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内
- (72)発明者 水澤 竜馬
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

審査官 伊藤 裕美

- (56)参考文献 特開平08-292569(JP,A)
特開平06-332171(JP,A)
特開平06-161098(JP,A)
特開平05-128966(JP,A)
特開昭54-014491(JP,A)
特開昭54-153624(JP,A)
特開昭55-036812(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G03F 7/004-7/18