

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5731994号  
(P5731994)

(45) 発行日 平成27年6月10日 (2015. 6. 10)

(24) 登録日 平成27年4月17日 (2015. 4. 17)

(51) Int. Cl.		F 1			
<b>G03F</b>	<b>7/40</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/40	5 2 1
<b>G03F</b>	<b>7/035</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/035	
<b>G03F</b>	<b>7/027</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/027	5 1 3

請求項の数 3 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2012-14694 (P2012-14694)	(73) 特許権者	000005980
(22) 出願日	平成24年1月27日 (2012. 1. 27)		三菱製紙株式会社
(65) 公開番号	特開2013-156306 (P2013-156306A)		東京都墨田区両国二丁目10番14号
(43) 公開日	平成25年8月15日 (2013. 8. 15)	(72) 発明者	入澤 宗利
審査請求日	平成26年4月17日 (2014. 4. 17)		東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	後閑 寛彦
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	梶谷 邦人
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内
		(72) 発明者	中川 邦弘
			東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製紙株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 サンドブラスト処理

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理体上に感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を貼り付け、露光した後に、非露光部をアルカリ現像液によって洗い流し、続いてサンドブラスト処理を施し、被処理体を加工するサンドブラスト処理、又は、感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を露光した後に、非露光部をアルカリ現像液によって洗い流し、レジスト画像を形成し、該レジスト画像を被処理体に貼り付け、被処理体上にレジスト画像を形成し、続いてサンドブラスト処理を施し、被処理体を加工するサンドブラスト処理において、

感光性樹脂組成物が、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)光重合開始剤、(C)ウレタン(メタ)アクリレート化合物、(D)ウレタンビーズを含有することを特徴とするサンドブラスト処理。

【請求項2】

(D)ウレタンビーズの平均粒子径が10 μm以下である請求項1記載のサンドブラスト処理。

【請求項3】

(D)ウレタンビーズのガラス転移温度が-10以下である請求項1又は2記載のサンドブラスト処理。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、サンドブラスト処理に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ガラス、石材、金属、プラスチック、セラミック等を切削し、レリーフ形成するに際しては、サンドブラスト処理による加工が行われている。被処理体上にマスク材としてフォトリソグラフィ法等によりパターンングされた感光性樹脂層を設け、しかる後、研磨剤を吹き付けて非マスク部を選択的に切削するサンドブラスト処理が行われている。

【0003】

このサンドブラスト処理用のマスク材として用いられる感光性樹脂組成物としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート化合物及び光重合開始剤を含む、ネガ型の感光性樹脂組成物が一般的である。アルカリ可溶性樹脂としては、セルロース誘導体、又は、カルボキシル基含有アクリル樹脂が使用されている(例えば特許文献1~3参照)。

10

【0004】

感光性樹脂組成物の耐ブラスト性を高くするためには、硬化後の被膜の弾性を高くする必要があり、そのために、ウレタン(メタ)アクリレート化合物の配合量をできるだけ多くする必要があった。しかしながらウレタン(メタ)アクリレート化合物の配合量を多くすると、硬化前の感光性樹脂組成物層の粘着性が増加してしまい、露光の際におけるフォトマスクの汚染、ドライフィルムとした際のエッジフュージョンの問題が生じた。そのため、耐ブラスト性を犠牲にして、ウレタン(メタ)アクリレート化合物の配合量を低くして、硬化前の感光性樹脂組成物層の粘着性を低くする必要があった。

20

【0005】

一方、サンドブラスト用感光性樹脂組成物として、アルカリ可溶性樹脂、ウレタン(メタ)アクリレート化合物、光重合開始剤及び有機フィラーを含有する感光性樹脂組成物が検討されている(例えば特許文献4参照)。特に、有機フィラーとしては、(メタ)アクリル酸エステルポリマーが好適とされていて、有機フィラーを添加することによって、チキソトロピー性の改善により感光性樹脂組成物の塗工が良好になり、また、焼成時に焼成残渣が発生しないという効果があった。しかしながら、耐ブラスト性の向上には至らなかった。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第3449572号公報

【特許文献2】特許第3846958号公報

【特許文献3】特開平10-69851号公報

【特許文献4】特開2002-148798号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の課題は、高い耐ブラスト性を有すると共に、硬化前の感光性樹脂組成物の粘着性が低く、フォトマスクの汚染及びエッジフュージョンが少ないサンドブラスト用感光性樹脂組成物を用いたサンドブラスト処理を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために鋭意検討した結果、被処理体上に感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を貼り付け、露光した後に、非露光部をアルカリ現像液によって洗い流し、続いてサンドブラスト処理を施し、被処理体を加工するサンドブラスト処理、又は、感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を露光した後に、非露光部をアルカリ現像液によって洗い流し、レジスト画像を形成し、該レジスト画像を被処理体に貼り付け、被処理体上にレジスト画像を形成し、続いてサンドブラスト処理を施し、被処理体を加工するサンドブ

50

ラスト処理において、感光性樹脂組成物が、(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)光重合開始剤、(C)ウレタン(メタ)アクリレート化合物、(D)ウレタンビーズを含有することを特徴とするサンドブラスト処理によって、上記課題を解決した。

【0009】

また、(D)ウレタンビーズの平均粒子径が10 μm以下であることが好ましいことを見出した。

【0010】

また、(D)ウレタンビーズのガラス転移温度が-10以下であることが好ましいことを見出した。

【発明の効果】

10

【0011】

本発明のサンドブラスト処理に用いられる感光性樹脂組成物は、(C)ウレタン(メタ)アクリレート化合物の配合量が高くなっても、(D)ウレタンビーズを含有することで粘着性が低下し、従来から問題であったフォトマスクの汚染やエッジフュージョンを低減することができる。また、(D)ウレタンビーズを含有したとしても、従来の感光特性、現像性等を損なうことなく、さらにはファインパターンが要求される際には、(D)ウレタンビーズの粒子径を小さくすることで解像性が損なわれないという効果が得られる。また、ウレタンビーズを含有することで耐ブラスト性が向上し、その効果は、(D)ウレタンビーズのガラス転移温度が低いものほど、より大きいという効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

20

【0012】

【図1】ドライフィルムの構成を示した断面図である。

【図2】ドライフィルムの構成を示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明のサンドブラスト処理に用いられる感光性樹脂組成物(以下、「感光性樹脂組成物」と略す場合がある)について詳細に説明する。

【0014】

(A)アルカリ可溶性樹脂としては、アルカリ可溶性セルロース誘導体、カルボキシル基含有アクリル樹脂等が挙げられる。

30

【0015】

アルカリ可溶性セルロース誘導体としては、セルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート等が挙げられる。

【0016】

カルボキシル基含有アクリル樹脂としては、(メタ)アクリレートを主成分とし、これにエチレン性不飽和カルボン酸を共重合させてなるアクリル系重合体が挙げられる。また、その他の共重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体を共重合させてもよい。

【0017】

40

上記(メタ)アクリレートとしては、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-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、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、グリシジル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

50

## 【 0 0 1 8 】

上記エチレン性不飽和カルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸が好適に用いられ、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のジカルボン酸や、それらの無水物やハーフエステルを用いることもできる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。

## 【 0 0 1 9 】

上記その他の共重合可能なエチレン性不飽和基を有する単量体としては、例えば、スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エトキシスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-プロモスチレン、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ビニルトルエン、酢酸ビニル、ビニル-*n*-ブチルエーテル等が挙げられる。

10

## 【 0 0 2 0 】

(A) アルカリ可溶性樹脂の酸価は、30~500 mg KOH/g であることが好ましく、100~300 mg KOH/g であることがより好ましい。この酸価が、30 mg KOH/g 未満ではアルカリ現像の時間が長くなる傾向があり、一方、500 mg KOH/g を超えると、耐プラスト性が低下する場合がある。

## 【 0 0 2 1 】

また、(A) アルカリ可溶性樹脂の質量平均分子量は、10,000~200,000 であることが好ましく、10,000~150,000 であることがより好ましい。質量平均分子量が10,000 未満では、本発明に用いられる感光性樹脂組成物を被膜状態に形成するのが困難になることがあり、一方、200,000 を超えると、アルカリ現像液に対する溶解性が悪化する傾向がある。

20

## 【 0 0 2 2 】

(B) 光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、*N,N*-テトラメチル-4,4-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、*N,N*-テトラエチル-4,4-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン；2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物；ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体；9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体；*N*-フェニルグリシン、*N*-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物等が挙げられる。上記2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体における2つの2,4,5-トリアリールイミダゾールのアリール基の置換基は、同一であって対称な化合物を与えてもよいし、相違して非対称な化合物を与えてもよい。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸の組み合わせのように、チオキサントン系化合物と3級アミン化合物とを組み合わせてもよい。これらは単独で、又は2種類以上を組み合わせで使用される。

30

40

## 【 0 0 2 3 】

50

(C)ウレタン(メタ)アクリレート化合物とは、多価ヒドロキシル基を有する化合物と多価イソシアネート化合物とが反応した末端イソシアネート基を有する化合物と、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物との反応生成物が挙げられる。前記多価ヒドロキシル基を有する化合物としては、ヒドロキシル基を有するポリエステル類、ポリエーテル類等が挙げられるが、ポリエステル類としては、ラクトン類が開環重合したポリエステル類、ポリカーボネート類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロピレングリコール等のアルキレングリコールと、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸等のジカルボン酸との縮合反応で得られたポリエステル類が挙げられる。前記ラクトン類としては、具体的には -バレロラクタン、 -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- -プロピオラクトン等が挙げられる。また、前記ポリカーボネート類としては、具体的にはビスフェノールA、ヒドロキノン、ジヒドロキシシクロヘキサノン等のジオールと、ジフェニルカーボネート、ホスゲン、無水コハク酸等のカルボニル化合物との反応生成物が挙げられる。また、前記ポリエーテル類としては、具体的にはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール等を挙げる事ができる。

10

## 【0024】

上記多価ヒドロキシル基を有する化合物と反応する多価イソシアネート化合物としては、具体的に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-トリメチルヘキサレンジイソシアネート、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等の脂肪族又は脂環式のジイソシアネート化合物を挙げる事ができ、その化合物の単独又は2種類以上の混合物が使用できる。

20

## 【0025】

さらに、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物としては、具体的に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等を挙げる事ができ、またそれらに -カプロラクトンを1~10mol付加した化合物等を挙げる事ができる。

30

## 【0026】

本発明に係わる(C)ウレタン(メタ)アクリレート化合物は、カルボキシル基を含有していてもよい。カルボキシル基を含有することで、樹脂層除去液に対する溶解性が向上する傾向にある。カルボキシル基を含有する(C)ウレタン(メタ)アクリレート化合物は、最初に、ジイソシアネート化合物と、カルボキシル基を有するジオール化合物とを両末端にイソシアネート基が残るように反応させ、次いでこの反応物の末端イソシアネート基に、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート化合物を反応させる等によって得ることができる。

40

## 【0027】

(D)ウレタンビーズは、平均粒子径が1~200μmのものがよく、さらには10μm以下のものが好ましい。平均粒子径が小さい方が、レジスト画像の解像性に優れる。平均粒子径は、レーザー回折・散乱式粒度分布計により測定した体積平均粒子径の値である。また、(D)ウレタンビーズのガラス転移温度は、35以下が好ましく、さらには-10以下が好ましい。ガラス転移温度が小さい方が、耐プラスト性が高くなる。ガラス転移温度は、JIS K7121に準じて測定した値である。

## 【0028】

50

(D)ウレタンビーズの製造方法は、例えばポリイソシアネート化合物とポリオール化合物とを含有する有機相を、水と分散剤とを含有する水槽中に粒子状に分散させて反応させる方法(例えば、特開2004-107476号公報等)が挙げられる。また、懸濁安定剤を含む水中にポリイソシアネートプレポリマーを粒子状に分散させて反応させる方法(例えば、特許第3100977号公報等)が挙げられる。

【0029】

(D)ウレタンビーズとしては、例えば、根上工業製アートパール(登録商標)、三洋化成工業製メルテックス(登録商標)等が挙げられる。

【0030】

本発明に用いられる感光性樹脂層には、必要に応じて、上記成分(A)~(D)以外の成分を含有させてもよい。このような成分としては、光重合性単量体、溶剤、熱重合禁止剤、可塑剤、着色剤(染料、顔料)、光発色剤、光減色剤、熱発色防止剤、充填剤、消泡剤、難燃剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、熱硬化剤、撥水剤及び撥油剤等が挙げられ、各々0.01~20質量%程度含有することができる。これらの成分は、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0031】

上記光重合性単量体とは、成分(C)ウレタン(メタ)アクリレート化合物以外の、分子内に少なくとも1個の重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物である。例えば、多価アルコールに、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_m$  - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_m$  - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、エチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド変性(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの光重合性化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

【0032】

また、上記光重合性単量体としては、分子内に3個以上の重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物を使用してもよい。分子内に3個以上の重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ(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、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(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、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレートのうち少なくとも1種を含有するものが挙げられる。

【0033】

本発明に用いられる感光性樹脂組成物において、成分(A)の配合量は、成分(A)、(B)、(C)、(D)の総量に対して15~55質量%であることが好ましく、25~45質量%であることがより好ましい。成分(A)の配合量が15質量%未満では、被膜性が悪くなる場合や、アルカリ現像性が低下する場合がある。成分(A)の配合量が55質量%を超えると、耐ブラスト性が低下することがある。

【0034】

成分(B)の配合量は、成分(A)、(B)、(C)、(D)の総量に対して0.1~10質量%であることが好ましく、0.2~5質量%であることがより好ましい。成分(B)の配合量が0.1質量%未満では、光重合性が不十分となる傾向がある。一方、10質量%を超えると、露光の際に感光性樹脂層の表面で吸収が増大して、感光性樹脂層内部の光架橋が不十分となる傾向がある。

【0035】

成分(C)の配合量は、成分(A)、(B)、(C)、(D)の総量に対して10~60質量%であることが好ましく、30~50質量%であることがより好ましい。成分(C)の配合量が10質量%未満では、耐ブラスト性の低下、また、光感度が不十分となる傾向がある。一方、60質量%を超えると、膜表面の粘着性が増加する傾向にある。

【0036】

10

20

30

40

50

成分(D)の配合量は、成分(A)、(B)、(C)、(D)の総量に対して3~30質量%であることが好ましく、5~20質量%であることがより好ましい。成分(D)の配合量が3質量%未満では、耐ブラスト性の低下、エッジフュージョンの発生、硬化前における粘着性の増加等の傾向にある。一方、30質量%を超えると、解像性や光感度が不十分となる傾向がある。

#### 【0037】

本発明に用いられる感光性樹脂組成物は、図1に示すように、支持体1、感光性樹脂層3、カバーフィルム4が積層したドライフィルムの構成としてもよい。また、図2に示すように、支持体1、剥離層2、感光性樹脂層3、カバーフィルム4が積層したドライフィルムの構成としてもよい。支持体1とは、活性光線を透過させる透明フィルムが好ましい。厚みは薄い方が、光の屈折が少ないので好ましく、厚い方が、塗工安定性に優れるため好ましいが、10~100 $\mu\text{m}$ が好ましい。このようなフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート等のフィルムが挙げられる。剥離層2としては、ポリビニルアルコール、アルカリ可溶性樹脂とウレタン(メタ)アクリレートの混合物などが挙げられる。カバーフィルム4とは、未硬化又は硬化した感光性樹脂層を剥離できればよく、離型性の高い樹脂が用いられる。例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、シリコン等の離型剤が塗工されたポリエチレンフィルム等が挙げられる。感光性樹脂層3は、感光性樹脂組成物からなる層である。

10

#### 【0038】

ドライフィルムの使用方法には、直接法及び間接法がある。直接法は、まず、カバーフィルム4を除去し、次に、被処理体上に感光性樹脂層3が接触するようにしてラミネータ等を利用して貼り付ける。次に、支持体1側からレリーフ画像にあったマスクフィルムを介して露光した後に支持体1を剥離する。もしくは、解像性を要求する場合は、支持体1を剥離したのち剥離層側からレリーフ画像にあったマスクフィルムを介して露光する。露光した部分は硬化される。次に、非露光部をアルカリ現像液によって洗い流し、水洗を実施する。続いてサンドブラスト処理を施し、被処理体を加工する。

20

#### 【0039】

間接法は、被処理体にドライフィルムをラミネート又は密着露光が実施できない場合に用いることが多い。まず、ドライフィルムをレリーフ画像にあったマスクフィルムを介して露光した後に支持体1を剥離する。もしくは、解像性を要求する場合は、支持体1を剥離したのち剥離層側からレリーフ画像にあったマスクフィルムを介して露光する。露光した部分は硬化される。次に、非露光部をアルカリ現像液によって洗い流し、水洗を実施する。これによりカバーフィルム4上にレジスト画像が形成される。レジスト画像を被処理体に、水系粘着剤等を利用して貼り付ける。次に、カバーフィルム4を剥離し、被処理体上にレジスト画像を形成する。続いてサンドブラスト処理を施し、被処理体を加工する。

30

#### 【0040】

感光性樹脂層の厚みは、10~150 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、30~120 $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。この感光性樹脂層の厚みは、厚みが大きすぎると、解像性の低下、コスト高、等の問題が発生しやすくなる。逆に薄すぎると、耐ブラスト性が低下する傾向にある。

40

#### 【実施例】

#### 【0041】

以下、実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

#### 【0042】

(実施例1~10、比較例1~4)

表1に示す各成分を混合し、感光性樹脂組成物を得た。なお、表1における各成分配合量の単位は、質量部を表す。得られた塗工液を、ワイヤーバーを用いて、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(商品名:R310、25 $\mu\text{m}$ 厚、三菱化学ポリエステルフィルム社製)上に塗工し、80 $^{\circ}\text{C}$ で8分間乾燥し、溶剤成分をとばし、PETフィル

50

ムの片面上に実施例1～10、比較例1～4の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層（乾燥膜厚：50μm）を設けた感光性フィルムを得た。

【0043】

【表1】

成分		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
A成分	(A-1)	33	33	33	33	33	33	33
B成分	(B-1)	2	2	2	2	2	2	2
	(B-2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C成分	(C-1)	43	43	43	43	43	43	43
D成分	(D-1)	18						
	(D-2)		18					
	(D-3)			18				
	(D-4)				18			
	(D-5)					18		
	(D-6)						18	
	(D-7)							18
	(D-8)							
その他成分	(E-1)	4	4	4	4	4	4	4
	(E-2)							
	(E-3)							
溶剤	MEK	100	100	100	100	100	100	100

10

20

成分		実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A成分	(A-1)	33	40	40	36	48	33	40
B成分	(B-1)	2	2	2	2	2	2	2
	(B-2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C成分	(C-1)	43	48	48	58	45	43	48
D成分	(D-1)							
	(D-2)							
	(D-3)							
	(D-4)							
	(D-5)		5					
	(D-6)							
	(D-7)			5				
	(D-8)	18						
その他成分	(E-1)	4	5	5	4	5	4	5
	(E-2)						18	
	(E-3)							5
溶剤	MEK	100	100	100	100	100	100	100

30

【0044】

表1において、各成分は以下の通りである。

(A-1)メチルメタクリレート/n-ブチルアクリレート/メタクリル酸を質量比58/15/27で共重合させた共重合樹脂（質量平均分子量70000）、

40

(B-1)2-(2-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体

(B-2)4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

(C-1)EBECRYL(登録商標)210(ダイセル・サイテック(株)製)

(D-1)アートパール(登録商標)C-200透明(根上工業(株)製、平均粒子径32μm、ガラス転移温度-13℃)

(D-2)アートパール(登録商標)C-400透明(根上工業(株)製、平均粒子径15μm、ガラス転移温度-13℃)

(D-3)アートパール(登録商標)C-600透明(根上工業(株)製、平均粒子径10μm、ガラス転移温度-13℃)

50

(D-4) アートパール(登録商標) C-800 透明(根上工業(株)製、平均粒子径 6  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 - 13 )

(D-5) アートパール(登録商標) P-800 T(根上工業(株)製、平均粒子径 6  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 - 34 )

(D-6) アートパール(登録商標) CF-600 T(根上工業(株)製、平均粒子径 10  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 9 )

(D-7) アートパール(登録商標) JB-800 T(根上工業(株)製、平均粒子径 6  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 52 )

(D-8) アートパール(登録商標) CE-800 T(根上工業(株)製、平均粒子径 6  $\mu\text{m}$ 、ガラス転移温度 34 )

(E-1) ペンタエリスリトールトリアクリレート

(E-2) アートパール(登録商標) G-800 透明(根上工業(株)製、アクリルビーズ、平均粒子径 6  $\mu\text{m}$ )

(E-3) アートパール(登録商標) GR-400 透明(根上工業(株)製、アクリルビーズ、平均粒子径 15  $\mu\text{m}$ )

MEK メチルエチルケトン(2-ブタノン)

#### 【0045】

感光性樹脂層がガラス板に接するように、実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 4 の感光性フィルムを厚み 3 mm のガラス板に貼り付け、次に、50、70、100、150、200  $\mu\text{m}$  ライン & スペースのパターンを有するフォトマスクを介して露光した。次いで、PET フィルムを剥がし、1.0 質量% 炭酸ナトリウム水溶液にてアルカリ現像を実施し、非露光部の感光性樹脂層を除去した。この際、実施例 3 ~ 10 及び比較例 1 ~ 3 については、70  $\mu\text{m}$  ライン & スペースを解像できることが分かった。また、実施例 1 は、200  $\mu\text{m}$  ライン & スペースが解像でき、実施例 2 及び比較例 4 は、150  $\mu\text{m}$  ライン & スペースが解像できた。(D) ウレタンビーズ又はアクリルビーズの平均粒子径が小さい方が、解像性が高く、平均粒子径が 10  $\mu\text{m}$  以下であることがより好ましいことを確認できた。

#### 【0046】

次に、炭化珪素粉(ナニワ研磨工業製、GC#1200)を用いて、サンドブラスト処理を実施した。実施例 5、7、9 及び 10 では、深さ方向へ 1 mm まで切削できた。また、実施例 1 ~ 4 では、深さ方向へ 700  $\mu\text{m}$  まで切削できた。実施例 6 及び 8 では、深さ方向へ 300  $\mu\text{m}$  まで切削できた。一方、(D) ウレタンビーズを含有していない比較例 1 ~ 4 では、100  $\mu\text{m}$  まで切削すると、感光性樹脂層が消失して、それ以上の研磨ができなかった。よって、(D) ウレタンビーズを含有することによって、耐ブラスト性が大幅に向上することが分かり、また、ガラス転移温度が低いものほど効果が大きく、ガラス転移温度が - 10 以下であることがより好ましいことが分かった。

#### 【0047】

一方、エッジフュージョンを調べるために、上記感光性フィルムを 10 cm x 10 cm にカットして 10 枚重ね合わせ、黒ポリ袋にいれ、30、60% RH の雰囲気にて 8 日間保存した。保存後取り出し、カットしたフィルムの端部を確認したところ、(D) ウレタンビーズを含有する実施例 1 ~ 10 並びにアクリルビーズを含有する比較例 3 及び 4 の感光性フィルムは、10 枚シート同士の貼り付きはなかった。一方、比較例 1 及び 2 の感光性フィルムは、端部から感光性樹脂層がはみ出し、10 枚のフィルムの端部がくっつき、エッジフュージョンが発生した。よって、アクリルビーズを使用した場合には、高い耐ブラスト性とエッジフュージョンの発生しにくい特性を両立させることはできないが、ウレタンビーズを使用した場合には 2 つの特性を両立させることができることが分かった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0048】

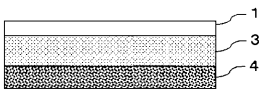
本発明は、広くサンドブラスト処理に利用できる。

#### 【符号の説明】

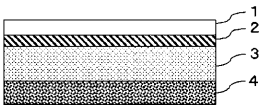
#### 【0049】

- 1 支持体
- 2 剥離層
- 3 感光性樹脂層
- 4 カバーフィルム

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 国際公開第2011/062053(WO, A1)  
国際公開第2012/081295(WO, A1)  
特開2006-199834(JP, A)  
特開2008-233617(JP, A)  
特開2005-321783(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18  
G03F 7/40