I258057

公告本

發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：92124076

※ 申請日期：92-09-01　　※IPC 分類：G03F 7/027

一、發明名稱：（中文/英文）

噴沙光阻之可光聚合之樹脂組成物

PHOTOPOLYMERIZABLE RESIN COMPOSITION FOR SANDBLAST RESIST

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

可隆股份有限公司

KOLON INDUSTRIES INC.

代表人：（中文/英文）曹正鎬/JO, JUNGHO

住居所或營業所地址：（中文/英文）

大韓民國京畿道果川市別陽洞可隆大廈 1-23

KOLON TOWER 1-23, BYULYANG-DONG, KWACHON-CITY, GYUNGGI-DO, 427-040 REPUBLIC OF KOREA

國　籍：（中文/英文）韓國/KR

三、發明人：（共 3 人）

姓　名：（中文/英文）

1. 崔埈赫 / CHOI, JUN-HYEAK
2. 韓國賢 / HAN, KOOK-HYEON
3. 盧重鉉 / NOH, JUNG-HYUN

國　籍：（中文/英文）1.~3. 大韓民國 / KR

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 韓國；2002/9/3；2002-52692

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種噴砂光阻之可光聚合之樹脂組成物，且特別是有關於一種可光聚合之樹脂組成物，其包含如可光聚合之寡聚物、含有尿烷系(甲基)丙烯酸酯與壬尿烷系環氧乙烷之共聚物的(甲基)丙烯酸酯化合物以及環氧丙烷，其可使得乾膜光阻具有高解析度與高黏著性，以符合近來電漿顯示面板高解析度之需求。

【先前技術】

乾膜光阻是一種廣泛使用於印刷電路板製程中之圖案化基材，而近幾年來，其應用更爲普遍。

目前乾膜光阻已經可以成功地使用在傳統液態光阻所能應用的領域上，因此乾膜光阻以廣泛地使用在積體電路的封裝或者導線架(lead frame)、球格陣列(BGA)封裝等製程中。近來乾膜光阻也常用來圖案化銦錫氧化物(ITO)透明電極或電漿顯示面板的阻隔壁。

以乾膜光阻來形成電漿顯示面板其後玻璃基板上的隔板時，其形成的步驟包括以加熱滾筒漿乾膜光阻疊合在具有隔板的電漿顯示面板基材上。疊合步驟係在移除乾膜光阻上的保護膜之後，以疊合機將乾膜光阻(DFR)的光阻層疊合在隔板材料上。典型的疊合步驟，其疊合的速度爲 0.5 至 3.5 公尺/分鐘，溫度爲攝氏 100 至 130 度，加熱滾筒的壓力爲 10 至 90psi。

在疊合步驟之後，讓玻璃基板閒置 15 分鐘以上，以使其更爲穩固，然後，再以具有所需圖案的光罩對乾膜光阻

的光阻進行曝光製程。曝光製程中光罩上方的紫外線，藉由光阻中的光起始劑而使得光阻中被曝光的區域產生聚合反應。更具體地說，光阻中所含的氧被耗盡，且單體產生聚合反應之後，被活化的單體會聚合而產生交聯。光阻中未曝光的區域則維持其本質而不會產生交聯。

之後，進行顯影，以移除光阻中未曝光的區域。鹼可顯影之乾膜光阻係使用碳酸鉀或碳酸鈉的水溶液做爲顯影液。在此步驟中，係藉由顯影液與其黏着聚合物中的羧酸之間所產生的皂化反應將光阻中未曝光的區域移除；而光阻中曝光固化的區域則留在隔板材料上。

其後，將表面上具有圖案化乾膜光阻的玻璃基底進行噴沙製程，以形成隔板圖案。在進行噴沙製程中，係以乾膜光阻圖案做爲保護層，以避免其下方的隔板材料剝離。

然後，進行剝除製程，以移除乾膜光阻圖案，接著，再進行加熱(firing)，以固化隔板材料，形成隔板構件。

以印刷電路板最常使用的 NaOH 或 KOH 水溶液，對紫外線固化的乾膜光阻進行剝除製程時，隔板中未被加熱的部分可能會倒塌。此問題可使用胺類做爲剝除溶液或將製程稍做改變即可解決。然而，以胺類做爲剝除溶液時，由於使用了研磨的材料，因此會有一些乾膜光阻的碎粒殘留在隔板的表面上，而產生嚴重的缺陷。

此外，乾膜光阻的表面過於粗糙，其共形性(conformability)低，將會造成其與後玻璃基板之間黏着不佳的問題。

習知噴刷光阻的樹脂組成物的實例包括日本專利公報

特開昭第 60-10242 號專利所揭露的噴沙樹脂組成物，其包括一具有末端(甲基)丙烯酸酯基之尿烷化合物、一單官能基的乙烯系不飽和化合物以及一光起始劑；日本專利公報特開昭第 55-103554 號專利所揭露的噴沙樹脂組成物，其包括一不飽和聚酯、一不飽和單體以及一起始劑；以及日本專利公報特開平第 2-69754 號專利所揭露的噴沙樹脂組成物，其包括一聚乙烯醇與一偶氮樹脂。

這一些樹脂組成物均是液態，非常難以處理，而且其塗佈的厚度難以控制。

日本專利公報特開平第 6-161097 號專利以及特開平第 6-161098 號專利描述一種光可聚合樹脂組成物，其包括一分子末端具有乙烯系不飽和雙鍵之尿烷寡聚物、纖維素衍生物或含有乙烯系不飽和雙鍵之化合物以及一光起始劑。

韓國第 198725 號專利、美國第 6200733、5924912、6311947 號專利以及日本專利公報特開平第 8-5474 號專利、特開平第 11-119430 號與第 2000-66391 號專利係揭露一種噴沙樹脂的製造方法，該噴沙樹脂包括一光起始劑、一鹼可溶聚合物與末端具有(甲基)丙烯酸酯基的尿烷化合物，其中(甲基)丙烯酸酯基的尿烷化合物例如是衍生自末端具有羥基的聚醚或聚酯化合物、二異氰酸酯化合物以及具有羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物。

依照以上所述之方法，彈性與可撓性佳的噴砂樹脂具有良好的鹼顯影性，但是以末端具有(甲基)丙烯酸酯基的尿烷化合物做爲反應寡聚物，其反應性低、抗鹼顯影性不佳且塗布的強度低。因此，上述的方法難以使用在高解析度

之電漿顯示面板的噴砂製程中。

換言之，傳統的噴砂光阻中的樹脂組成物係包含一光起始劑、一鹼可溶聚合物以及具有末端(甲基)丙烯酸酯基的尿烷化合物，如末端具有羥基、二異氰酸酯化合物以及(甲基)丙烯酸酯化合物的聚醚化合物或聚酯化合物。若是以末端具有(甲基)丙烯酸酯基的尿烷化合物做爲反應寡聚物，其反應性低且抗鹼顯影性不佳，使得乾膜光阻的黏著性下降，並使得乾膜光阻在顯影之後潤澎，而使其解析度大受影響。此外，上述樹脂組成物中的鹼可溶聚合物係選自於(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸酯所形成之共聚物以及具有羧酸基之纖維素所組成之族群之其中之一，其會嚴重影響對於水性鹼溶液的化學的阻抗性，導致圖案在顯影過程中遭到嚴重的破壞，因而難以形成具有高解析度且具有高黏著性的圖案。

【發明內容】

因此，本發明已研究出解決上述含有做爲黏著聚合物的纖維素與做爲反應寡聚物之末端具有(甲基)丙烯酸基之組成物其鹼化學阻抗性被嚴重破壞的問題。並且，已發現使用特定的單官能或多官能反應性不飽和(甲基)丙烯酸以及塑化劑可以大幅增加解析度與鹼化學阻抗性，因此，可以大幅改善乾膜光阻的黏著性，以達到本發明之目的。

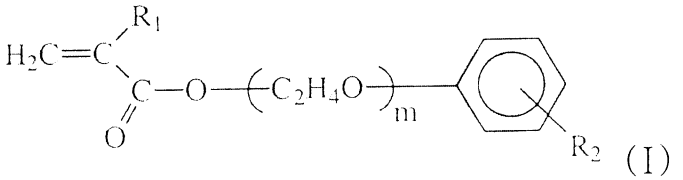
本發明之目的是提供一種做爲噴砂光阻之光可聚合樹脂組成物，其具有符合噴砂光阻所需的彈性與可饒性。本發明可提供一種以微影製程圖案化的阻擋層，其與基底的表面之間具有很好的黏著性與鹼顯影性，且可以在短時間

之內予以剝除。

本發明之另一目的是提供一種做爲噴砂光阻之光可聚合樹脂組成物，其乾膜具有高解析度與高黏著性，符合近來電漿顯示面板高解析度之需求。此組成物包括一(甲基)丙烯酸酯化合物與一塑化劑，其中(甲基)丙烯酸酯化合物包含由尿烷系(甲基)丙烯酸酯、非-尿烷系環氧乙烷以及環氧丙烷。

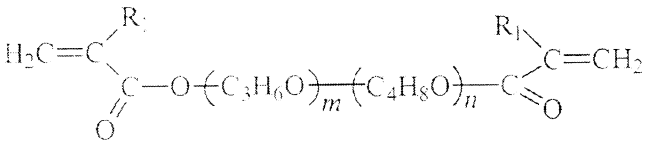
【實施方式】

爲達成本發明之目的，本發明提供一種做爲噴砂光阻之光可聚合樹脂組成物，其包括一水溶鹼溶性黏著聚合物、一光可聚合寡聚物、一光起始劑與一添加物。光可聚合寡聚物包括具有末端烷基之聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯以及聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯至少其中之一。上述之具有末端烷基之聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯係選自於下列化學式 I 至 IV 之化合物所組成之族群其中之一。上述之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯係選自於下列化學式 V 至 VII 之化合物所組成之族群其中之一。



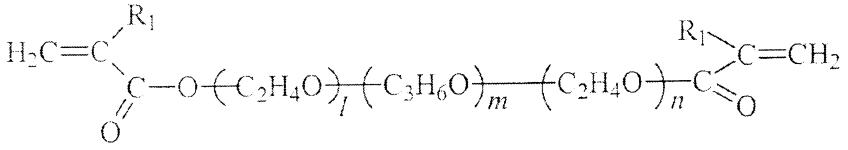
(I)

上式(I)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數。



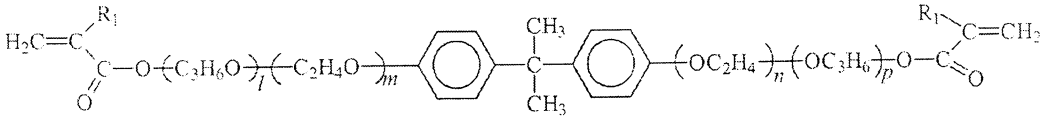
(VI)

上式(VI)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 3-40 之整數。



(VII)

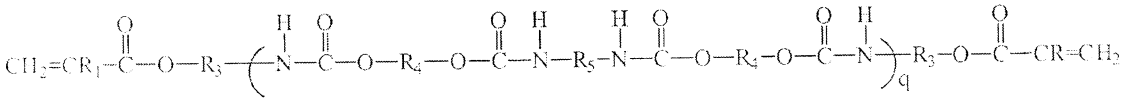
上式(VII)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數；l 爲 1-30 之整數，且 l+m+n 等於 3-50 之整數。



(VIII)

上式(VIII)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數；l 爲 1-30 之整數；p 爲 1-30 之整數，且 l+m+n+p 等於 4-40 之整數。

此外，本發明之噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物包含上述光可聚合寡聚物與至少一種選自於以下式IX表示之具有末端(甲基)丙烯酸酯基之尿烷化合物以及具有末端羥基之聚醚或聚酯化合物之衍生物、二異氰酸酯化合物以及具有末端羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物。



(IX)

上式(IX)中，R_1 和 R 係相同或相異，其包括氫或甲基；R_3

上式(IX)中，R_1和 R 係相同或相異，其包括氫或甲基；R_3爲烯或烯醚；R_4係移除二異氰酸酯衍生物中的二個異氰酸酯基所留下的一個二價殘基；R_5係移除二醇衍生物中的一個羥基所留下的一個二價殘基，二醇衍生物具有一末端羥基且其主鏈爲聚醚或聚酯；q 爲 1-10 之整數。

本發明是有關於一種噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物，其具有絕佳鹼顯影性，且本發明特別是有關於一種做爲噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物，其具有鹼性化學品之阻抗性，可使光阻在顯影製程之後具有很好的黏著性。此外，噴沙光阻具有絕佳的可饒性與彈性，且可形成非常細小的圖案。

習知(韓國專利第 198725 號以及美國專利第 6,200,733 號、第 5,924,912 號和第 6,322,947 號)係以具有至少一個(甲基)丙烯酸酯基的聚尿烷做爲光可聚合寡聚物，以增進噴沙阻抗性。含有尿烷基化合物具有絕佳的彈性與可饒性且反應性低；而以含有羧酸的纖維素衍生物做爲黏著高分子則會破壞顯影液對鹼性化學品的阻抗性，並且會使得薄膜的黏著性降低。在韓國專利第 198725 號中，光可聚合單體(單官能基獲多官能基單體)爲一種可以選擇性添加的材料，其含量係小於具有末端(甲基)丙烯酸酯基之聚尿烷化合物其重量的 30%。若是光可聚合單體過量，在進行紫外光固化製程之後，所形成的阻抗層易碎，而使得噴沙阻抗性下降。

因此，本發明係使用一種具有特定乙烯系不飽和官能基之光可聚合化合物以及一種具有至少一個(甲基)丙烯酸酯基的聚尿烷化合物做爲光可聚合寡聚物，並且加入一種

塑化劑，以改善乾膜光阻再曝光製程之後的彈性與可饒性，並增進其與顯影液之間的反應性與化學阻抗性，進而使其具有高黏著性與高解析度。

此處所述之"可光聚合樹脂組成物"是有關於一種介於聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜與聚乙烯薄膜之間的光阻層。此光阻層包括(a)一光起始劑、(b)一鹼可顯影之黏著聚合物、(c)一光可聚合寡聚物以及(d)各種添加劑。

光可聚合樹脂組成物在進行噴沙製程時，其與基底之間必須有很好的黏著性，且必須有足夠的彈性與可饒性以在噴沙時提供足夠的耐機械衝擊性。

光可聚合樹脂組成物的各組成如下：

(a)光起始劑

此述所述之"光起始劑"是有關於一種可以使得光可聚合寡聚物經由紫外光或其他的輻射源照射之後開始產生鏈反應的物質。光起始劑是一種在乾膜光阻中非常重要的化合物。

可做爲上述光起始劑之化合物的具體實例包括蒽蕑衍生物如 2-甲基蒽蕑或 2-乙基蒽蕑；或安息香衍生物如安息香甲基醚、二苯甲酮、菲、或 4,4'-二(二甲胺基)二苯甲酮。

此外，上述光起始劑可以是選自於以下所列之化合物：1-羥基環已基苯基酮、2,2—二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙烷-1-酮、2-苯甲基-2-二甲胺基-1-[4-嗎啉苯基]丁烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,4,6-三甲基苯醯基二苯基磷化氫氧化物、1-[4(2-羥基甲氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、2,4-

二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、3,3-二甲基-4-甲氧基苯甲基苯酮、苯甲基苯酮、1-氯-4-丙氧基噻噸酮、1-(4-異丙基苯基)2-己氧基-2-甲基丙烷-1-酮、1-(4-十二烷基苯基)-2-羥基-2-甲基丙烷-1-酮、4-苯醯基-4'-甲基二甲基硫化物、4-二甲基胺基苯甲酸、4-二甲基胺基苯甲酸甲酯、4-二甲基胺基苯甲酸乙酯、4-二甲基胺基苯甲酸丁酯、4-二甲基胺基苯甲酸 2-乙基己酯、4-二甲基胺基苯甲酸 2-異戊酯、2,2-二乙氧基苯乙酮、苯甲酮二甲基乙縮醛、苯甲酮β-甲氧基二乙基乙縮醛、1-苯基-1,2-丙基二肟-o,o'-(2-羰基)乙氧基醚、o-苯醯苯甲酸甲酯、二[4-二甲基胺基苯基]酮、4,4'-二(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'—二氯二苯甲酮、苯甲基、安息香、苯甲氧基安息香、苯乙氧基安息香、異丙氧基安息香、異丁氧基安息香、新-丁氧基安息香、對-二甲基胺基苯乙酮、對-新-丁基三氯苯乙酮、對-新丁基二氯苯乙酮、噻噸酮、2-甲基噻噸酮、2-異丙基甲基噻噸酮、二苯並環庚酮、α,α—二氯-4-苯氧基苯乙酮以及 4-二甲基胺基苯甲酸戊酯。光起始劑的較佳含量是可光聚合樹脂組成物其總重量的 2-10wt.%。

(b)水溶鹼溶性高分子化合物

本發明之光可聚合樹脂組成物中，水溶鹼溶高分子化合物是一種鹼可溶聚合物樹脂，此樹脂選自於(甲基)丙烯酸酯與和(甲基)丙烯酸酯醚之共聚物以及含有羧基之纖維素樹脂所組成之族群。

更具體地說，(甲基)丙烯酸酯與和(甲基)丙烯酸酯醚之共聚物是一種由至少兩種單體共聚合反應之後所形成的共

聚合之丙烯酸聚合物。前述兩種單體係選自於下列所示化合物所組成族群：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯、甲基丙烯酸 2-羥基丙酯、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、苯乙烯或 α -甲基苯乙烯。考慮線性丙烯酸酯聚合物的塗佈能力、乾膜光阻光阻的一致性以及其形成光阻之後的機械強度，其較佳平均分子量爲 20,000 至 150,000，玻璃轉移溫度爲攝氏 20 度至 150 度。羧酸酯黏著聚合物其較佳的含量爲光可聚合樹脂組成物總重量的 20-80wt.%。

較佳的(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酸酯醚之共聚物是 Negami 化學公司的產品-具有較低玻璃轉移溫度的 Hi-pearl M-0619 和 M-0919。

較佳的含有羧基之纖維素包括：羥基乙基羧酸甲基纖維素、乙酸纖維素氫對苯二甲酸酯或羥基丙基甲基纖維素對苯二甲酸酯。在考量穩定性、乾膜的品質、塗佈性、鹼顯影性以及燒蝕性，上述的纖維素以羥基丙基甲基纖維素對苯二甲酸酯較佳。

所使用的黏著聚合物的實例如下：Hi-pearl M-0619(分子量爲 60,200；Mw/Mn 爲 1.93；酸值爲 124.5 毫克 KOH/克)、KOLON BP-120(分子量爲 75,400；Mw/Mn 爲 1.93；酸值爲 124.5 毫克 KOH/克)、乙酸纖維素氫對苯二甲酸酯(CAP)、ALDRICH(目錄 32,807-3)、羥基丙基甲基纖維素對苯二甲酸酯(HPMCP)以及 ALDRICH(目錄 43, 519-8)。

(c)光可聚合寡聚物

本發明之光可聚合寡聚物包括(c-1)、(c-2)、(c-3)化合物至少其中之一。(c-1)是一種具有一末端烷基聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯化合物，如上式(I)至(VI)所示之至少其中一種化合物。(c-2)是一種選自於上式(V)至(VIII)之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯化合物。(c-3)係一種如上式(IX)所示之具有末端(甲基)丙烯酸酯基的尿烷化合物如具有末端(甲基)丙烯酸酯基之聚醚或聚酯化合物之衍生物、二異氰酸酯化合物以及具有末端羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物。

將(c-1)和(c-2)其中一種化合物與(c-3)化合物混合做爲可光聚合寡聚物時，以每 100 重量份的 (c-3)化合物含有 5-70 重量份的(c-1)或(c-2)較佳。若是每 100 重量份的 (c-3)化合物所含的(c-1)或(c-2)化合物的含量超過 70 重量份，則會使得乾膜的彈性降低並且使其噴沙阻抗性下降。

特別是在以(c-1)或(c-2)化合物做爲可光聚合寡聚物時，在以紫外光照射固化之後，乾膜將變硬而不具有耐噴沙機械衝擊力的可饒性。解決此問題較佳的方式是加入塑化劑。

以上式(IX)所表示之化合物做爲可光聚合寡聚物時，其化合物如下所示。可和含有聚酯或聚醚的二醇衍生物反應的二異氰酸酯化合物，其較佳的具體實例包括：脂肪族或環脂族二異氰酸酯化合物以及芳香環二異氰酸酯化合物，如二甲撐二異氰酸酯、三甲撐二異氰酸酯、四甲撐二異氰酸酯、五甲撐二異氰酸酯、六甲撐二異氰酸酯、七甲撐二異氰酸酯、1,5-二異氰酸酯基-2,2-二甲基戊烷、八甲撐二異

氰酸酯、1,6-二異氰酸酯基-2,5-二甲基己烷、1,5-二異氰酸酯基-2,2,4-三甲基己烷、九甲撐二異氰酸酯、1,6-二異氰酸酯基-2,2,4-三甲基己烷、1,6-二異氰酸酯基-2,4,4-三甲基己烷、十甲撐二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、2,4-二甲苯二異氰酸酯、2,6-二甲苯二異氰酸酯、二苯基戊烷-4,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二異氰酸酯、二苯基甲烷-2,2'-二異氰酸酯、1-二異氰酸酯基-3-二異氰酸酯基甲基-3,5,5-三甲基-環己烷、1,5-萘二異氰酸酯或 1,4-萘二異氰酸酯。

上述二醇衍生物中的"聚醚"是有關於一種由環氧乙烷、環氧丙烷和四氫呋喃進行開環反應而形成的均相或共聚合物，其包含聚酯基或聚醚基，可與二異氰酸酯反應。上述二醇衍生物中的"聚酯"是有關於一種內酯進行開環聚合反應而形成的聚酯化合物，其中內酯例如是δ-戊內酯、ε-己內酯、β-丙內醯酯、α-甲基-β-丙內醯酯、β-甲基-β-丙內醯酯、α，α—二甲基-β-丙內醯酯或β，β—4二甲基-β-丙內醯酯。上述具有末端羥基且其主鏈爲聚醚或聚酯的"二醇衍生物"是有關於一種二醇化合物，如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇或 1,2-丙二醇或二丙二醇；及二羧酸衍生物如乙二酸酯或苯二甲酸酯。

以上述化合物做爲光可聚合述酯組成物，如光可聚合寡聚物，(c-1)具有一末端烷基聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯化合物、(c-2)聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯化合物以及(c-3)具有末端(甲基)丙烯酸酯基的尿烷化合物如具有末端(甲基)丙烯酸酯基之聚醚或聚酯化合物之衍生物三者中至少一種化合物，二異氰酸酯化合物以及具有羥基之(甲基)丙烯酸酯化

合物，其相較於單獨以具有末端(甲基)丙烯酸酯基之尿烷化合物做爲光可聚合寡聚物，可以大幅改善其反應性。特別是在此例中，相較於以具有羧酸纖維素化合物之樹脂組成所形成之水溶鹼溶高分子化合物，光可聚合樹脂組成物其經過紫外光照射而固化的區域在進行顯影之後，其表面上的損壞可明顯改善，因此其具有高解析度，可用來製造高解析度的電漿顯示面板。

水溶鹼溶高分子化合物和光可聚合寡聚物之間的重量比在 70:30 至 5:95 之間較佳。若超出上述範圍，乾膜的塗布特性會變差，或者會有邊緣熔化的現象產生，其被稱之爲"冷流(cold flow)"。

以(c-1)或(c-2)化合物做爲可光聚合寡聚物時，具有上述的優點，但是乾膜的可饒性將變差而不耐噴沙的機械衝擊。解決此問題較佳的方式，如上所述，是添加塑化劑。

本發明可以使用的塑化劑如下所述。

爲了增加乾膜在進行紫外光固化之前或之後的可饒性以及塗佈的效果，可在可聚合樹脂組成物中加入塑化劑。最主要的塑化劑包括對苯二甲酸酯如對苯二甲酸二丁酯、對苯二甲酸二庚酯、對苯二甲酸二辛酯或對苯二甲酸二烯丙基酯；二醇酯如二醋酸三乙二醇酯或二醋酸四乙二醇酯；醯胺如對-二甲苯磺醯胺、苯磺醯胺或 N-正-丁基-苯磺醯胺；脂肪二羧酸酯如二異丙基己二酸酯、馬來酸二辛酯；磷酸酯如磷酸三苯酯；以及檸檬酸三丁酯、三醋酸丙三醇酯或二辛基丁基 4,5—二環氧環己烷-1,2—二羧酸酯。塑化劑的適當含量爲可光聚合樹脂組成物的固態重量的

0.01-50wt.%，較佳的是 0.01-20wt.%。塑化劑並不限定於以上所述之化合物。

(d)添加劑

本發明所使用的添加劑包括熱聚合起始劑、染料、褪色劑、黏著強化劑以及塑化劑。這一些添加劑的具體實例如美國專利第 5,300,401 號所揭露者。

本發明的最佳施行方式

本發明將以以下之實例詳細說明如後，然其並非用以限定本發明。

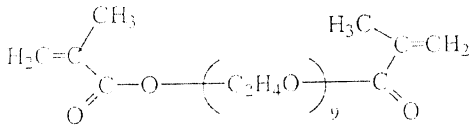
以下實例以及比較例所使用的光可聚合寡聚物如下：

50ADET-1800：上式(V)所示之化合物，其中 R_1=H，m=20，n=16。

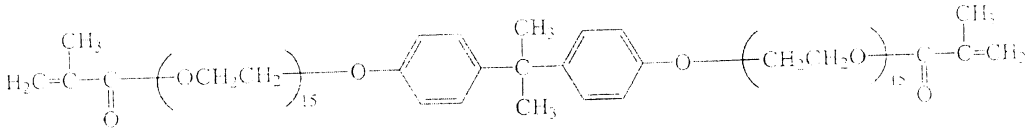
70ANEP-550：上式(II)所示之化合物，其中 $R_2=C_9H_{19}$，m=9，n=3。

PU-280、PU-120：上式(IX)所示之化合物。

9G：



BPE-1300N：



實例 1、2 以及比較例 1 和 2

本發明實例係以所建議的樹脂組成物做爲例示；比較

例 1 係以具有末端不飽和(甲基)丙烯酸酯基之聚尿烷化合物以及本發明所建議的反應性寡聚物所衍生的不飽和(甲基)丙烯酸酯化合物；比較例 2 係以例如是反應性寡聚物、本發明所建議的反應性寡聚物所衍生的不飽和(甲基)丙烯酸酯化合物。

詳細的組成如表 1 至 4 所示。

表 1

實 例 1				
組 成		含量 (重量份)	參考	含量 (Wt. %)
水溶鹼溶性高分子聚合物	CAP(Aldrich)	160.0	25wt.%於甲乙酮中	43.5
光起始劑	二苯甲酮	2.0	5.0	5.4
	4,4'-二(二甲胺基)二苯甲酮	3.0		
染料	無色結晶紫	3.0	3.5	3.8
	鑽石綠 GH	0.5		
穩定劑	磺酸苯酯	0.5	0.5	0.5
光可聚合寡聚物	50ADET-1800(NOF 公司)	10.0	40.0	43.5
	PU-280(Miwon 公司)	20.0		
	PU-210(Miwon 公司)	10.0		
塑化劑	二醋酸三乙二醇酯(Aldrich)	3.0	3.0	3.3
溶劑	甲乙酮	13.0	13.0	-
註：wt. %爲不包含溶劑的固體含量				

表 2

實 例 2				
組 成		含量 (重量份)	參考	含量 (Wt. %)
水溶鹼溶性高分子聚合物	CAP(Aldrich)	130.0	20.3wt.%於甲乙酮中	33.7
光起始劑	二苯甲酮	2.0	5.0	6.4
	4,4'-二(二甲胺基)二苯甲酮	3.0		
染料	無色結晶紫	3.0	3.5	4.5
	鑽石綠 GH	0.5		
穩定劑	磺酸苯酯	0.5	0.5	0.6
光可聚合寡聚物	50ADET-1800(NOF 公司)	20.0	40.0	51.0
	70ANEP-500(NOF 公司)	20.0		
塑化劑	二醋酸三乙二醇酯(Aldrich)	3.0	3.0	3.8
溶劑	甲乙酮	20.0	20.0	-
註：wt. %爲不包含溶劑的固體含量				

表 3

比 較 例 1			
組 成		含量 (重量份)	參考
水溶鹼溶性高分子聚合物	CAP(Aldrich)	120.0	18.8wt.% 於甲乙酮中
光起始劑	二苯甲酮	2.0	5.0
	4,4'-二(二甲胺基)二苯甲酮	3.0	
染料	無色結晶紫	3.0	3.5
	鑽石綠 GH	0.5	
穩定劑	磺酸苯酯	0.5	0.5
光可聚合寡聚物	9G(Shin-nakamura 化學公司)	10.0	40.0
	PU-280(Miwon 公司)	20.0	
	PU-210(Miwon 公司)	10.0	
塑化劑	二醋酸三乙二醇酯(Aldrich)	3.0	3.0
溶劑	甲乙酮	20.0	20.0

表 4

比 較 例 2			
組 成		含量 (重量份)	參考
水溶鹼溶性高分子聚合物	HPMCAP (Aldrich)	180	28.1wt.%於甲乙酮中
光起始劑	二苯甲酮	2.0	5.0
	4,4'-二(二甲胺基)二苯甲酮	3.0	
染料	無色結晶紫	3.0	3.5
	鑽石綠 GH	0.5	
穩定劑	磺酸苯酯	0.5	0.5
光可聚合寡聚物	9G(Shinnakamura 化學公司)	12.5	25.0
	BPE-1300N(Shinnakamura 化學公司)	12.5	
塑化劑	二醋酸三乙二醇酯(Aldrich)	3.0	3.0
溶劑	甲乙酮	20.0	20.0

依照表 1 至 4 之組成與比例配製光可聚合樹脂組成混合液，然後，以塗布棒將混合液塗在 20 微米厚的 PET 薄膜上，使其具有均勻的厚度(40 微米)，接著，在攝氏 80 度的熱空氣烤箱中烘烤 5 分鐘。之後，再將 PE 膜疊合在乾燥的塗布層上以形成一噴沙光阻。

將噴沙光阻上的 PE 膜移除，然後以熱壓滾筒將其疊合在玻璃基底上。接著，以一個寬爲 10 至 200 微米、間距爲 5 微米的光罩進行噴沙光阻的黏著性與解析度量測。光罩上用以測量黏著性的圖案爲線/間距=x：400 (單位：微米)；而用以測量解析度的圖案其線/間距=400：y (單位：微米)。噴沙光阻的反應性係以 21 步驟薄片機(21-step tablet，Stouffer Graphic Arts 設備公司)測量其感光度來予以評估。在測量噴沙光阻的重要特性-噴沙阻抗性時，係將 PE 膜移除，並將乾膜疊合在玻璃基底上，藉由 5 千瓦的準直紫外光以 100mJ/cm^2 的輻射能量(乾膜實際的曝光能量=光罩下方所測得的紫外光能量)進行曝光。在移除 PE 膜之後，使基底和噴沙噴嘴之間的距離保持在 1cm 左右，藉由噴沙噴嘴以 1.5kg/cm^2 的壓力噴灑研磨劑，並同時測量乾膜的塗布層是否被完全移除。

乾膜其固化區域對於顯影液之阻抗性的測量，係在進行顯影之後，還未將樹脂溶液乾燥之前，在固化區域的表面上撥出波紋，以測量噴沙光阻其沒有被溶解的程度。在此例中，固化區域之表面有些微被溶解時評估爲"小"；完全被溶解時評估爲"大"；而介於"大"與"小"之間者，則評估爲"中等"。

其結果如表 5 所示。

表 5

	曝光能量*1	例 1	例 2	比較例 1	比較例 2
感光度*2	70	8/21	8.5/21	6/21	9/21
	100	9/21	9.5/21	6.5/21	10.5/21
	150	10/21	11/21	7.5/20	13/21
解析度*3 (微米)	30	40	35	55	80
	40	47	40	65	100
	50	60	45	75	130
薄膜黏著性 (微米)	30	40	30	50	30
	40	30	25	40	25
	50	25	20	30	25
固化的表面在顯影後被顯影液破壞的情形		中等	小	大	小
噴沙阻抗性(sec)		180	150	130	90

*1：爲圖案的曝光能量，亦即乾膜光阻的曝光能量爲(mJ/cm^2)

*2：感光度係以 Stouffer 21 等級薄片測量

*3：解析物係以線與間距爲 1:1 的環形線測量

-限制：HAKUTO MACH 610i；溫度爲攝氏 115 度；壓力爲 4 kgf/cm^2 ；速度爲 2.5 m/mm；預熱溫度爲攝氏 80 度

-曝光：Perkin-Elmer ™ OB7120(平行輻射曝光設備)

-顯影：顯影液 Na_2CO_3 0.5wt.%；溫度攝氏 30 度；噴灑壓力 1.5 kgf/cm^2；破裂點 65%

工業應用

如上所述，本發明之光可聚合樹脂包括可光聚合寡聚

物如具有烷基末端基之聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯之化合物以及一種選自於末端具有(甲基)丙烯酸酯基之尿烷化合物如具有末端(甲基)丙烯酸酯基之聚醚或聚酯化合物之衍生物、二異氰酸酯化合物以及具有末端羥基之(甲基)丙烯酸酯化合物之化合物，且更包括一塑化劑。相較於習知使用於乾膜的光阻，如含有末端(甲基)丙烯酸酯基之尿烷化合物光阻或同時包含具有末端(甲基)丙烯酸酯基之尿烷化合物與不飽和(甲基)丙烯酸酯化合物之樹脂。含有上述可光聚合之樹脂組成物之光阻可以增進其反應性。而且，習知以含有羧基之纖維素化合物之樹脂組成物做爲水溶鹼溶性聚合物時，其固化的區域在顯影之後其表面上損壞的狀況非常嚴重；而將上述之可光聚合之樹脂組成物其固化的區域顯影之後，其表面上損壞的狀況可明顯改善。因此，本發明可提供一種具有高解析度之噴砂光阻，並且可製造一種高解析度之電漿顯示面板。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者爲準。

五、中文發明摘要：

本發明是有關於一種做爲噴砂光阻之可光聚合之樹脂組成物，此組成物包括如可光聚合之寡聚物、具有末端烷基之聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯之化合物具有(甲基)丙烯酸酯基末端基之尿烷化合物如具有(甲基)丙烯酸酯基末端基之聚醚或聚酯化合物之衍生物、二異氰酸酯化合物以及具有羥基末端基之(甲基)丙烯酸酯化合物。相較於習知使用於乾膜的光阻，如含有(甲基)丙烯酸酯末端基之尿烷化合物光阻或同時具有包含(甲基)丙烯酸酯末端基之尿烷化合物與不飽和(甲基)丙烯酸酯化合物，含有上述可光聚合之樹脂組成物之光阻可以增進其反應性。以含有羧基之纖維素化合物之樹脂組成物做爲水溶鹼溶性聚合物，其固化的區域顯影之後表面上損壞的狀況非常嚴重，而將上述之可光聚合之樹脂組成物其固化的區域顯影之後，其表面上損壞的狀況可明顯改善。因此，本發明可提供一種具有高解析度之噴砂光阻，並且可製造一種高解析度之電漿顯示面板。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a photopolymerizable resin composition for sandblast resist, which comprises, as a photopolymerizable oligomer, a polyaikylene glycol mono(meth)acrylate compound having a terminal alkyl group, a compound selected from polyalkylene glycol di(meth)acrylate compounds, and further a compound selected from urethane compounds having a terminal (meth)acrylate group as derived

from a polyether or polyester compound having a terminal hydroxyl group, a diisocyanate compound and a (meth)acrylate compound having a hydroxyl group. The resist containing the photopolymerizable resin composition exhibits much improved reactivity relative to the resist using a urethane compound having a terminal (meth)acrylate group alone or in combination with an unsaturated (meth)acrylate compound, which has been conventionally used for dry films. Particularly, it guarantees remarkable improvement in the damage on the surface of the photopolymerizable resin composition after development for the cured regions, which damage is much serious for the resin composition using a cellulose compound having a carboxyl group as an aqueous alkali-soluble polymer. Consequently, a sandblast resist for realization of high resolution or fabrication of high-resolution PDPs can be provided according to the present invention.

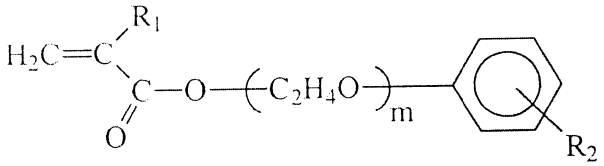
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（　　）圖。

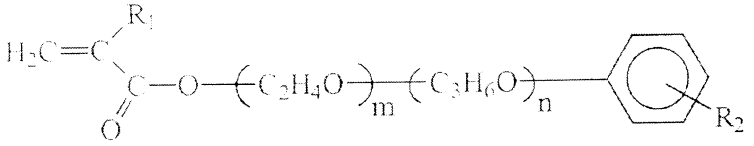
(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

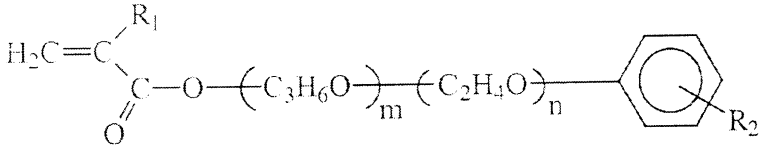


R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數



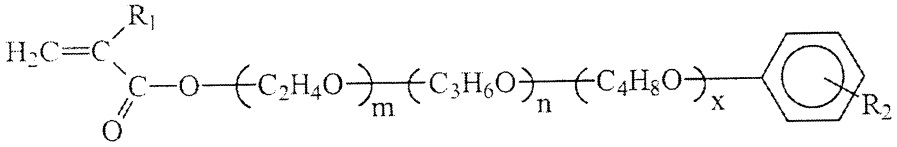
(II)

上式(II)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 2-50 之整數。



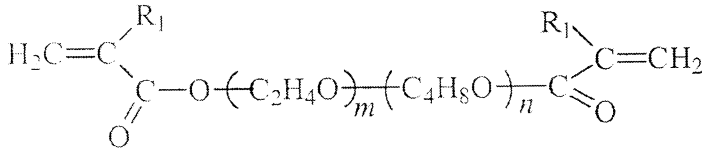
(III)

上式(III)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 2-50 之整數。



(IV)

上式(IV)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數；x 爲 1-30 之整數，且 m+n+x 等於 6-30。



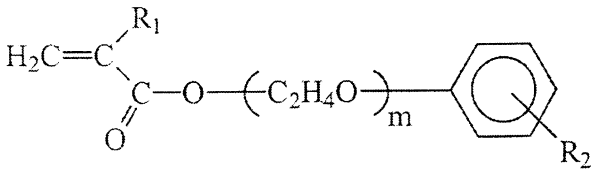
(V)

上式(V)中的 R_1 爲氫或甲基； m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 3-40 之整數。

十、申請專利範圍：

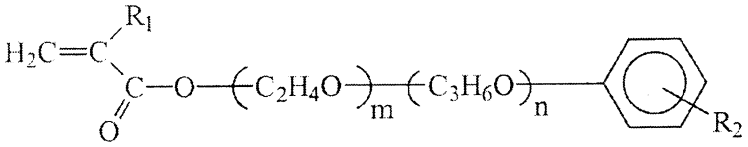
1.一種噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物，其包括一 20 至 70wt.%的水溶鹼溶性黏著聚合物、一 15 至 66.5wt.%的光可聚合寡聚物、一 2 至 8 wt.%的光起始劑以及一 4 至 6 wt.%的添加劑，

該光可聚合寡聚物包括下式(I)至(IV)所表示的具有末端烷基的聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯化合物以及下式(V)至(VIII)所表示的聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯化合物之中至少一種化合物，



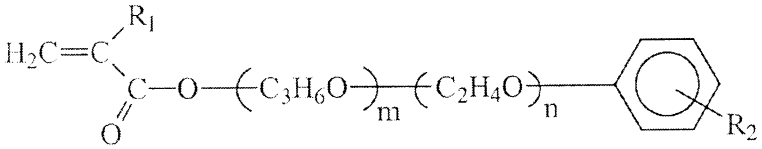
(I)

上式(I)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數，



(II)

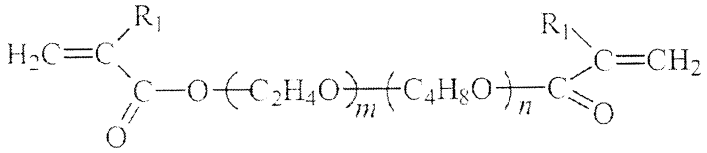
上式(II)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 2-50 之整數，



(III)

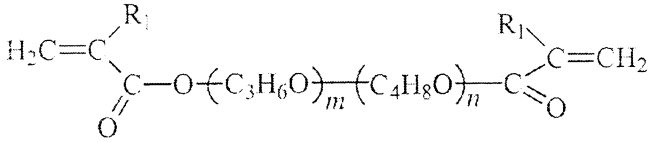
上式(III)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；

m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 2-50 之整數，



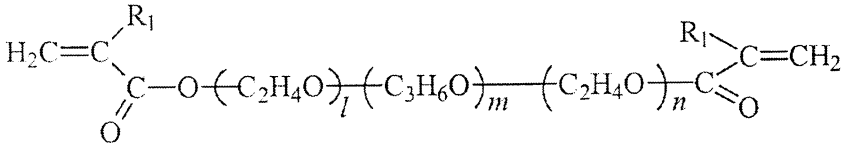
(V)

上式(V)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 3-40 之整數，



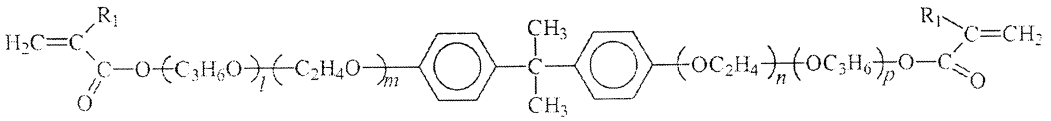
(VI)

上式(VI)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 3-40 之整數，



(VII)

上式(VII)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數；l 爲 1-30 之整數，且 l+m+n 等於 3-50 之整數，



(VIII)

上式(VIII)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數；l 爲 1-30 之整數；p 爲 1-30 之整數，且 l+m+n+p 等於 4-40 之整數。

2.一種噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物，其包括一 20 至 70wt.%的水溶鹼溶性黏著聚合物、一 15 至 66.5wt.%的

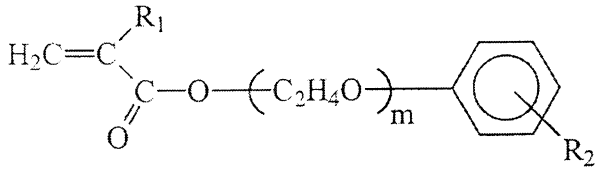
光可聚合寡聚物、一 2 至 8 wt.%的光起始劑以及一 4 至 6 wt.%的添加劑，

該光可聚合寡聚物包括一混合物，該混合物包括：

至少一種下式(I)至(IV)所表示的具有末端烷基的聚烷二醇單(甲基)丙烯酸酯化合物；

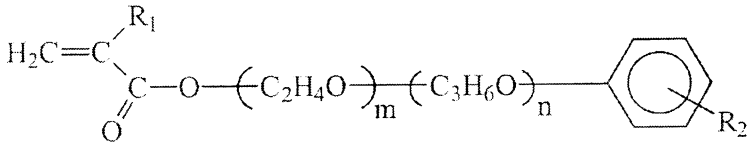
一種選自於下式(V)至(VIII)所表示之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯化合物；以及

至少一種選自於下式(IX)所表示之具有末端(甲基)丙烯酸酯基之聚尿烷化合物、具有末端(甲基)丙烯酸酯基之聚醚或聚酯化合物之衍生物、二異氰酸酯化合物以及具有羥基之(甲基)丙烯酸酯之化合物，



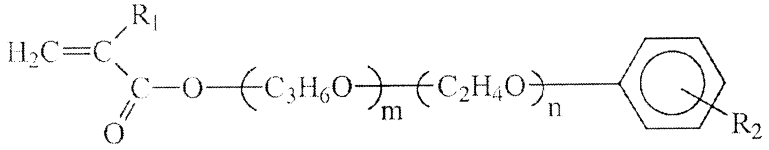
(I)

上式(I)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數，



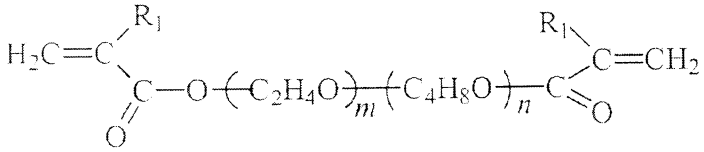
(II)

上式(II)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 2-50 之整數，



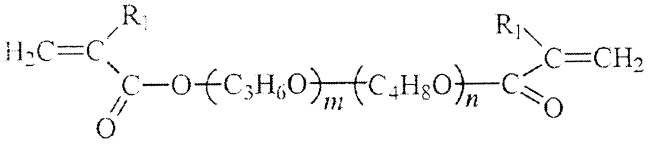
(III)

上式(III)中的 R_1 爲氫或甲基；R_2 爲具有 1-30 個碳的烷基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 2-50 之整數，



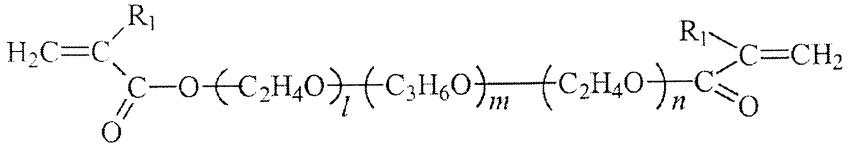
(V)

上式(V)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 3-40 之整數，



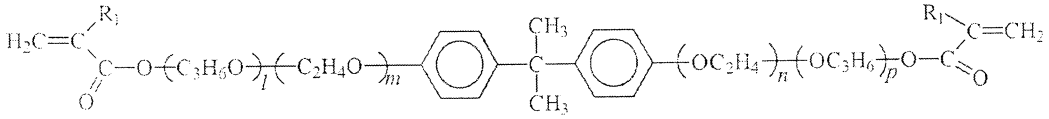
(VI)

上式(VI)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數，且 m+n 等於 3-40 之整數，



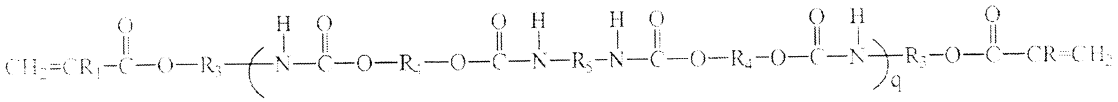
(VII)

上式(VII)中的 R_1 爲氫或甲基； m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數；l 爲 1-30 之整數，且 l+m+n 等於 3-50 之整數，



(VIII)

上式(VIII)中的 R_1 爲氫或甲基；m 爲 1-30 之整數；n 爲 1-30 之整數；l 爲 1-30 之整數；p 爲 1-30 之整數，且 l+m+n+p 等於 4-40 之整數，



(IX)

上式(IX)中，R_1 和 R 係相同或相異，其包括氫或甲基；R_3 爲烯或烯醚；R_4 係移除二異氰酸酯衍生物中的二個異氰酸酯基所留下的一個二價殘基；R_5 係移除二醇衍生物中的一個羥基所留下的一個二價殘基，二醇衍生物具有一末端羥基且其主鏈爲聚醚或聚酯；q 爲 1-10 之整數。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物，其中該鹼溶性黏著聚合物與該光可聚合寡聚物的重量比爲 70：30 至 5：95。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項所述之噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物，其中該光可聚合寡聚物更包括一塑化劑，其含量爲該光可聚合樹脂組成物之固態重量的 3 至 4wt.%。

5.如申請專利範圍第 4 項所述之噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物，其中該塑化劑係選自於對苯二甲酸酯包括對苯二甲酸二丁酯、對苯二甲酸二庚酯、對苯二甲酸二辛酯或對苯二甲酸二烯丙基酯；二醇酯包括二醋酸三乙二醇酯或二醋酸四乙二醇酯；醯胺包括對-二甲苯磺醯胺、苯磺醯胺或 N-正-丁基-苯磺醯胺；脂肪二羧酸酯包括二異丙基己二酸酯、馬來酸二辛酯；磷酸酯包括磷酸三苯酯；以及檸檬酸三丁酯、三醋酸丙三醇酯或二辛基丁基 4,5—二環氧環己烷-1,2—二羧酸酯至少其中之一。

6.如申請專利範圍第 2 項所述之噴沙光阻之光可聚合樹脂組成物，其中該光可聚合寡聚物中每 100 重量份之該

式(IX)所表示的化合物中含有 5-70 重量份之該式(I)至(IV)所表示的化合物或該式(V)至(VIII)所表示之化合物。