

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4723764号  
(P4723764)

(45) 発行日 平成23年7月13日(2011.7.13)

(24) 登録日 平成23年4月15日(2011.4.15)

(51) Int. Cl.		F 1	
<b>G03F 7/095</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/095	
<b>G03F 7/40</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/40	5 2 1

請求項の数 7 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2001-240504 (P2001-240504)	(73) 特許権者	000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
(22) 出願日	平成13年8月8日(2001.8.8)	(72) 発明者	佐藤 弘章 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本 合成化学工業株式会社 中央研究所内
(65) 公開番号	特開2003-50463 (P2003-50463A)	(72) 発明者	勝間 勝彦 大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本 合成化学工業株式会社 中央研究所内
(43) 公開日	平成15年2月21日(2003.2.21)	審査官	倉持 俊輔
審査請求日	平成20年7月16日(2008.7.16)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材面に、ポリオール系化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られる化合物に、アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物を付加させて得られるカルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂を含む耐アルカリ性感光性樹脂組成物層(1)、及びアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物層(2)を順次設け、感光性樹脂組成物層(1)及び(2)にパターンマスクを介して露光を行った後、感光性樹脂組成物層(2)の未露光部分をアルカリ現像し、次いで感光性樹脂組成物層(1)の未露光部分と該未露光部分の下部の基材面をサンドブラスト加工して、凹凸模様を生成させることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項2】

パターンマスクを介して露光を行った後、感光性樹脂組成物層(2)の未露光部分を80～100重量%アルカリ現像し、感光性樹脂組成物層(1)の未露光部分と該未露光部分の下部の基材面を、サンドブラスト加工することを特徴とする請求項1記載のパターン形成方法。

【請求項3】

感光性樹脂組成物層(2)が、カルボキシル基含有樹脂を含む感光性樹脂組成物層であることを特徴とする請求項1～2いずれか記載のパターン形成方法。

【請求項4】

カルボキシル基含有樹脂が、カルボキシル基含有ジオール化合物とジイソシアネート化合

物を反応させて得られる化合物に、ポリオール系化合物を付加させ、更に(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物を付加させて得られるカルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂であることを特徴とする請求項3記載のパターン形成方法。

【請求項5】

カルボキシル基含有樹脂が、カルボキシル基含有ジオール化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られる化合物に、ポリオール系化合物を付加させ、更に(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物を付加させて得られるカルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂を主体とし、これとカルボキシル基含有アクリル系樹脂、カルボキシル基含有セルロース誘導体の1種又は2種を併用した組成物であることを特徴とする請求項4記載のパターン形成方法。

10

【請求項6】

感光性樹脂組成物層(1)が、膜厚40 $\mu\text{m}$ における波長365nmでの透過率が65%以下であることを特徴とする請求項1~5いずれか記載のパターン形成方法。

【請求項7】

感光性樹脂組成物層(1)及び(2)がドライフィルムフォトレジストであることを特徴とする請求項1~6いずれか記載のパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、プラズマディスプレイパネル(PDP)の隔壁形成、電極形成、更にはプリント配線板等の製造のためのパターンを安定して形成する方法に関し、更に詳しくは高精細凹凸模様の形成能に優れた新規なサンドブラスト加工を含むパターン形成方法を提供する。

20

【0002】

【従来の技術】

サンドブラスト加工法によるパターン形成は、凹凸模様の精細化やパネルの大型化の要請に適合できるため、プラズマディスプレイパネル(PDP)の隔壁形成、電極形成等の製造のためのパターン形成に実用化されている。

かかる加工法は、基材面に設けた感光性樹脂組成物層にパターンマスクを介して露光を行ない硬化部(露光部)と未硬化部(未露光部)よりなる画像を形成させた後、未露光部分をアルカリ溶液で現像、除去し次いで露出した基材面をサンドブラスト加工で研削して、凹凸模様を生成させるのである。

30

【0003】

しかしながら、従来行われているサンドブラスト加工法においては、細線パターンの形成に有利であると言ってもせいぜい70 $\mu\text{m}$ 程度のライン幅の形成が限度であり、より鮮明なパネル画面が要請される現在の市場要求を必ずしも満足できず、その対策が望まれるところである。

特に、従来技術では細線パターン間のスペース部、即ちサンドブラスト加工で研削されるスペース部において、研削距離を100 $\mu\text{m}$ 以上、更には200 $\mu\text{m}$ ~300 $\mu\text{m}$ 程度と深くする程、目的とするライン幅やその形状に狂いを生じ易く、その影響はピッチ幅を小さくしようとする程深刻である。

40

従って、基材のサンドブラスト研削を深くしても生成する凸部の形状に悪影響を及ぼすことなく、ライン幅が70 $\mu\text{m}$ 以下好ましくは10 $\mu\text{m}$ ~50 $\mu\text{m}$ 程度の小さい細線パターンを形成することは極めて有用である。

【0004】

そこで、本発明者はかかる事情に鑑み鋭意研究をし、基材面に設けた感光性樹脂組成物層にパターンマスクを介して露光を行った後、未露光部分又は未露光部分と該未露光部分の下部の基材面を、サンドブラスト加工して凹凸模様を生成させる場合、その目的を達成し得ることを見だし、先に特許出願を行った。該方法は露光後のレジスト上のフィルムを剥離除去してから、未露光部分を直接サンドブラス

50

ト加工行うのが特徴であり、この方法により基材へのサンドブラスト研削を深くしてもその凸部の形状に悪影響を及ぼさず、ライン幅やスペース幅の小さい細線パターンを形成することが可能となるのである。

更に、かかる方法において現像時間の短縮やサンドブラスト加工に使用した粉体の回収等の点での有用性から、未露光部分の一部を炭酸ソーダ、炭酸カリウム等のアルカリ水溶液を用いてアルカリ現像行ってから、サンドブラスト加工を実施する方法も提案した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、アルカリ現像とサンドブラスト加工との組み合わせにおいて、アルカリ現像の工業的な実施に当たっては、現像液を循環使用しながら多数のプリント配線基板を連続処理するため、現像時間の経過と共に現像液の活性が低下、いわゆる現像液疲労が起こり、上記の未露光部分の部分的現像における現像度合を一定範囲に調整するのが困難となり、その結果現像されずに残った未露光部分の高さが均一とならず、最終的にブラスト加工した時のブラスト研削距離が変動し製品のバラツキが出る恐れが残っていることが判明した。

【0006】

【問題を解決するための手段】

しかるに、本発明者がかかる課題を解決するため更に検討を続けた結果、基材面に、ポリオール系化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られる化合物に、アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物を付加させて得られるカルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂を含有する耐アルカリ性感光性樹脂組成物層(1)、及びアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物層(2)を順次設け、感光性樹脂組成物層(1)及び(2)にパターンマスクを介して露光を行った後、感光性樹脂組成物層(2)の未露光部分をアルカリ現像、好ましくは80~100重量%アルカリ現像し、次いで感光性樹脂組成物層(1)の未露光部分と該未露光部分の下部の基材面をサンドブラスト加工して、凹凸模様を生成させるパターン形成方法が、かかる目的を達成できることを見出し本発明を完成した。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に述べる。

まず、本発明で使用する基材は特に制限はなく、ガラス、低融点ガラスペースト積層ガラス、銅張プリント配線基板、その他各種セラミック等任意の物が対象となる。

【0008】

かかる基材に設けられる感光性樹脂組成物層(1)及び(2)はベースポリマー、エチレン性不飽和化合物及び光重合開始剤、その他添加剤等を主な成分とする組成物である。

上記においてベースポリマーとしてはウレタンアクリル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース誘導体等任意のものが単独で、又は2種以上併用して使用可能である。

【0009】

本発明の感光性樹脂組成物層(1)は基材側に直接設けられるので、アルカリ現像液によって溶解されない耐アルカリ性でなければならない。特に、カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂(A)をベースポリマーとし、光重合開始剤及び必要に応じてエチレン性不飽和化合物を配合した組成物が使用される。カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂(A)は、ポリオール系化合物とジイソシアネート化合物をn:n+1のモル比で反応させて得られる化合物(I)に、アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物(II)を付加させて得られるものである。

【0010】

ポリオール系化合物としては、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール、アクリル系ポリオール、ポリブタジエン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール等いずれも使用できる。

具体的にはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレン

10

20

30

40

50

グリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ポリブチレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、アラビトール、キシリトール、ガラクトール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリテトラメチレングリコール等の多価アルコールや、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール、該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール、カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール等が挙げられる。

10

これらの中でも分子量が500以上のもの、特に分子量500~4000のものが用いられ、かかる分子量が500未満では耐サンドブラスト性が低下して好ましくない。

#### 【0011】

また、ジイソシアネート系化合物としては、具体的に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、デカメチレンジイソシアネート、ウンデカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、トリデカメチレンジイソシアネート、ペンタデカメチレンジイソシアネート、プテンジイソシアネート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2-ブチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,3-キシリレンジイソシアネート、1,4-キシリレンジイソシアネート等を挙げることができ、好適にはヘキサメチレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートが使用される。

20

ジイソシアネート化合物の分子量は300以下が有利であり、分子量が300を越えるとポリオール系化合物との反応性が低下して好ましくない。

30

#### 【0012】

かかるポリオール系化合物とジイソシアネート系化合物を反応させるにあたっては、公知の反応手段を用いることができ、例えばジイソシアネート系化合物に安定な溶媒(酢酸エチル等)中で60~90の温度で反応させればよい。但し、本発明においては、ポリオール系化合物とジイソシアネート系化合物の反応モル比を理論値として1:2にすること(実際の仕込みに当たっては数%程度の誤差は許容される)が好ましく、かかる条件を逸脱すると両末端にイソシアネート基を付加することができず、後述するエチレン性不飽和基の導入が困難となり好ましくない。

#### 【0013】

次いで、上記の如くポリオール系化合物とジイソシアネート系化合物を反応させて得られた化合物(I)に、アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物(II)を反応させるのであるが、公知の方法を採用でき例えば、上記の化合物(I)溶液中にアクリロイル基含有ヒドロキシ化合物(II)を添加し、50~80の温度で反応させればよい。また、反応を促進するためにジブチルチンスズラウレート等の公知の触媒を添加することもできる。

40

#### 【0014】

かかるアクリロイル基含有ヒドロキシ化合物(II)としては、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、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、上記アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物に -カ

50

ブトラクトンを開環付加した化合物等が挙げられ、好適には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)アクリレートが使用される。

【0015】

本発明の感光性樹脂組成物層(1)中においてベースポリマーとして、カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂(A)単独のみならず、耐アルカリ性を損なわない範囲で、かかる樹脂以外に軟化温度が30以上の高分子化合物、特にカルボキシル基含有アクリル系樹脂、カルボキシル基含有セルロース誘導体等任意のものが1種又は2種併用して使用可能である。かかる併用により感光性樹脂組成物層をドライフィルムフォトリソグラフィ(DFR)の形態で使用する場合、特に該フィルムをロール状に巻き取って保存する際に、ロール端部からの感光性樹脂組成物層のエッジフュージョンが効率良く防止できる効果が期待できる。

10

カルボキシル基含有アクリル系樹脂あるいはカルボキシル基含有セルロース誘導体を併用する場合、その混合量はカルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂に対して50重量%以下、好ましくは3~40重量%が適当である。

【0016】

上記で言うカルボキシル基含有アクリル樹脂は、主として(メタ)アクリル酸アルキルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体である。

該(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしてはメチル(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、iso-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、tert-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、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、好ましくはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートの使用が有用である。

20

【0017】

エチレン性不飽和カルボン酸としては(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アコニット酸、ケイ皮酸、モノアルキルマレート、モノアルキルフマレート、モノアルキルイタコネート、無水シトラコン酸、シトラコン酸等が挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸である。

30

【0018】

アクリル樹脂を共重合によって製造する時に、他の共重合可能なモノマーを併用することもでき、該モノマーとしては、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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(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-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の水酸基含有不飽和モノマー、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルピニルケトン、N-ピニルピロリドン、プロピオン酸ピニル、ステアリン酸ピニル、塩化ピニル、塩化ピニリデン、酢酸ピニル、スチレン等が挙げられ、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、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、酢酸ピニル、スチレンが有用である。

40

軟化温度の調整は共重合モノマーの種類や重合度を調節することによって達成される。

尚、軟化温度の測定は熱機械的分析機(パーキンエルマー社製:TMA7)を使用し、0~200の温度範囲、10昇温、110mN荷重の条件にて測定する。

【0019】

又カルボキシル基含有セルロース誘導体としてはヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテート、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、セルロースア

50

セテートヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプルピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプルピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート等が代表例として例示される。

【0020】

本発明の感光性樹脂組成物層(2)は、アルカリ現像されなければならないので組成物中のベースポリマーとしては、カルボキシル基含有樹脂が好適に使用されカルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂、カルボキシル基含有アクリル系樹脂、カルボキシル基含有ポリエステル系樹脂、カルボキシル基含有セルロース誘導体等任意のものが単独で、又は2種以上併用して使用可能である。カルボキシル基含有樹脂の酸価は10~250mg KOH/gが適当である。

10

上記において耐サンドブラスト性及びアルカリ現像性のバランスの点で、特にカルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂(B)が有用であり、それ単独で又は(B)を主体としこれとカルボキシル基含有アクリル系樹脂あるいはカルボキシル基含有セルロース誘導体を併用するのが有利である。カルボキシル基含有アクリル系樹脂あるいはカルボキシル基含有セルロース誘導体を併用する場合、その混合量は(B)に対して50重量%以下、好ましくは3~40重量%が適当である。

【0021】

感光性樹脂組成物層(2)で用いるカルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂(B)は、カルボキシル基含有ジオール化合物と前記感光性樹脂組成物層(1)で説明したと同様のジイソシアネート化合物を1:2のモル比で反応させて得られる化合物(IV)に、前記感光性樹脂組成物層(1)で説明したと同様のポリオール系化合物(II)を付加させ、更に同じく前記感光性樹脂組成物層(1)で説明したと同様の(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物(III)を付加させて得られるものであり、更にはかかるカルボキシル基含有ジオール化合物の分子量が500以下で、更に化合物(IV)の(B)中に占める重量割合は15~65重量%が好ましい。かかるジオール化合物の分子量が500を越えると反応溶媒への溶解性が低下してジイソシアネート系化合物との反応性が低下する。また、かかるジイソシアネート系化合物の分子量が300を越えると前記感光性樹脂組成物層(1)で説明したと同様に、ジオール化合物との反応性が低下して好ましくない。

20

【0022】

上記の分子量が500以下のカルボキシル基含有ジオール化合物としては、具体的に酒石酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸、2,2-ビス(ヒドロキシエチル)ブタン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ジヒドロキシメチル酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、ホモゲンチジン酸等を挙げることができ、好適には2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸が使用される。

30

【0023】

かかるジオール化合物とジイソシアネート化合物を反応させるにあたっては、公知の反応手段を用いることができ、例えばジイソシアネートに安定な溶媒(酢酸エチル等)中で60~90の温度で反応させればよい。

40

但し、本発明においては、上記の如くジオール化合物とジイソシアネート化合物の反応モル比を理論値として1:2にすること(実際の仕込みに当たっては数%程度の誤差は許容される)が好ましく、かかる条件を逸脱すると両末端にイソシアネートを付加することができず、後述するエチレン性不飽和基の導入が困難となり好ましくない。

【0024】

次いで、上記の如くジオール化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物(IV)に、ポリオール系化合物(II)を付加反応させる。

かかる付加反応においては、公知の方法を採用することができ、例えば、上記の如くジオ

50

ール化合物とジイソシアネート化合物を反応させて得られた化合物(Ⅰ)溶液中にポリオール系化合物(Ⅱ)を添加し、60～90の温度で反応させればよい。また、反応を促進するためにジブチルチンラウレート等の公知の触媒を添加することもできる。

【0025】

更に、上記で得られた化合物に(メタ)アクリロイル基含有ヒドロキシ化合物(Ⅲ)を付加させることにより、カルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂(B)が得られるのであるが、本発明では、上記の如く化合物(Ⅳ)の(B)中に占める重量割合が15～65重量%であることが好ましく、かかる含有量が15重量%未満では硬化レジストの十分な強度が得られず、逆に65重量%を越えると硬化レジストの耐サンドプラスト性が低下して好ましくない。

10

該化合物(Ⅳ)の重量割合を調整するには、上記の反応において化合物(Ⅳ)(Ⅱ)(Ⅲ)の割合をコントロールすればよい。

(B)の酸価は10～90mg KOH/g、望ましくは20～70mg KOH/gにすることが耐サンドプラスト性及びアルカリ現像性のバランスの点で有利である。酸価の調整にあたっては、上記の各薬剤の反応モル数やポリオール系化合物の分子量を選択すれば良い。

【0026】

本発明で使用できるカルボキシル基含有樹脂として(B)以外に、カルボキシル基含有アクリル系樹脂、カルボキシル基含有セルロース誘導体が例示される。

カルボキシル基含有アクリル樹脂は、主として(メタ)アクリル酸アルキルエステルとエチレン性不飽和カルボン酸との共重合体である。アクリル樹脂の酸価は50～250mg KOH/gの範囲が適当である。

20

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしてはメチル(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、iso-プロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、iso-ブチル(メタ)アクリレート、tert-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、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、好ましくはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが有用である。

30

【0027】

エチレン性不飽和カルボン酸としては(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、アコニット酸、ケイ皮酸、モノアルキルマレート、モノアルキルフマレート、モノアルキルイタコネート、無水シトラコン酸、シトラコン酸等が挙げられ、好ましくは(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸である。

【0028】

アクリル樹脂を共重合によって製造する時に、他の共重合可能なモノマーを併用することもでき、該モノマーとしては、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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(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-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の水酸基含有不飽和モノマー、グリシジル(メタ)アクリレート、アシルグリシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアシルピニルケトン、N-ピニルピロリドン、プロピオン酸ピニル、ステアリン酸ピニル、塩化ピニル、塩化ピニリデン、酢酸ピニル、スチレン等が挙げられ、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、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、酢酸ピニル、スチレンが有用である。

40

【0029】

50

カルボキシル基含有セルロース誘導体としてはヒドロキシプルピルメチルセルロースアセテート、ヒドロキシプルピルメチルセルロースアセテートサクシネート、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプルピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプルピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート等が代表例として例示される。該誘導体の酸価は50～250mg KOH/gの範囲が適当である。

【0030】

また、本発明ではアルカリ現像性を損なわない範囲で、カルボキシル基含有樹脂にカルボキシル基を含有しない樹脂を併用することにより、硬化部の耐サンドブラスト性を向上させることができる。

その効果は、カルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂(B)にカルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂(A)を併用する場合が顕著である。

実用的には、カルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂(B)/カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂(A)、カルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂(B)/カルボキシル基含有アクリル樹脂/カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂(A)、カルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂(B)/カルボキシル基含有セルロース誘導体/カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂(A)、カルボキシル基含有ウレタンアクリル系樹脂(B)/カルボキシル基含有アクリル樹脂/カルボキシル基含有セルロース誘導体/カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂(A)等の組み合わせで構成するのが望ましい。

【0031】

本発明において、感光性樹脂組成物層(1)及び感光性樹脂組成物層(2)のいずれの場合も、上記ウレタンアクリル系樹脂をベースポリマーとして使用する時には、光重合開始剤(C)が併用される。(C)としては特に限定されず、公知の光重合開始剤を用いることができるが、ベンゾフェノン、P,P'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、P,P'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、P,P'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン、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、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、ベンジルジフェニルジスルフィド、ベンジルジメチルケタール、ジベンジル、ジアセチル、アントラキノン、ナフトキノン、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、ジクロロアセトフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、フェニルグリオキシレート、ヒドロキシイソブチルフェノン、ジベゾスパロン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、トリブロモフェニルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホンが挙げられる。

【0032】

又2,4,6-[トリス(トリクロロメチル)]-1,3,5-トリアジン、2,4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシナフチル)-1,3,5-トリアジン、2,4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(ピペロニル)-1,3,5-トリアジン、2,4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシステリル)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン誘導体、アクリジン及び9-フェニルアクリジン等のアクリジン誘導体、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(o-フルオロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(o-メトキシフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(p-メトキシフェニル)-4,

10

20

30

40

50

5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 1' - ビイミダゾール、2, 4, 2', 4' - ビス [ ビ ( p - メトキシフェニル ) ] - 5, 5' - ジフェニル - 1, 1' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス ( 2, 4 - ジメトキシフェニル ) - 4, 5, 4', 5' - ジフェニル - 1, 1' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス ( p - メチルチオフェニル ) - 4, 5, 4', 5' - ジフェニル - 1, 1' - ビイミダゾール、ビス ( 2, 4, 5 - トリフェニル ) - 1, 1' - ビイミダゾール等や公昭 45 - 37377号公報に開示される 1, 2' -、1, 4' -、2, 4' - で共有結合している互変異性体等のヘキサアリアルビイミダゾール誘導体、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、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、そのほかにも 2 - ベンゾイル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - [ 4 - モルフォリノフェニル ] - ブタンなどを挙げる事ができ、好適にはヘキサアリアルビイミダゾール誘導体の使用が有利である。

10

## 【0033】

光重合開始剤 ( C ) の配合量としては、上記のベースポリマー 100 重量部に対して 0.1 ~ 20 重量部、より望ましくは、1 ~ 7 重量部である。かかる配合量が 0.1 重量部未満では感度が著しく低下して良好な作業性が得られず、逆に 20 重量部を越えると感光性樹脂組成物をドライフィルムフォトレジスト ( DFR ) 化して製品化したときの保存安定性が低下して好ましくない。

## 【0034】

更に本発明においては、ロイコ染料 ( D ) を含有することも好ましく、かかるロイコ染料 ( D ) としては、ビス ( 4 - N, N - ジエチルアミノ - o - トリル ) メチレンジルチオフェニルメタン、ビス ( 4 - N, N - ジエチルアミノ - o - トリル ) ベンジルチオフェニルメタン、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン、ロイコダイヤモンドグリーン等が挙げられ、中でもロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーン、ロイコダイヤモンドグリーンの 1 種または 2 種以上が好適に用いられる。かかるロイコ染料 ( D ) の配合量は、ベースポリマー 100 重量部に対して 0.05 ~ 3 重量部、より望ましく 0.1 ~ 1 重量部である。かかる配合量が 0.05 重量部未満では感度が著しく低下して良好な作業性が得られず、逆に 3 重量部を越えると DFR 化したときの保存安定性が低下して好ましくない。

20

## 【0035】

本発明で使用する感光性樹脂組成物には、上記の ( A ) ~ ( D ) 以外に、エチレン性不飽和化合物が併用されても良く、かかる化合物の具体例として 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、2 - ヒドロキシブチル ( メタ ) アクリレート、2 - フェノキシ - 2 - ヒドロキシプロピル ( メタ ) アクリレート、2 - ( メタ ) アクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロピルフタレート、3 - クロロ - 2 - ヒドロキシプロピル ( メタ ) アクリレート、グリセリンモノ ( メタ ) アクリレート、2 - ( メタ ) アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、フタル酸誘導体のハーフ ( メタ ) アクリレート、N - メチロール ( メタ ) アクリルアミド等の単官能モノマーが挙げられる。

30

## 【0036】

又エチレングリコールジ ( メタ ) アクリレート、ジエチレングリコールジ ( メタ ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ ( メタ ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ ( メタ ) アクリレート、プロピレングリコールジ ( メタ ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ ( メタ ) アクリレート、ブチレングリコールジ ( メタ ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ ( メタ ) アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノール A 型ジ ( メタ ) アクリレート、プロピレンオキサイド変性ビスフェノール A 型ジ ( メタ ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ ( メタ ) アクリレート、グリセリンジ ( メタ ) アクリレート、ペンタエリスリトールジ ( メタ ) アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ ( メタ ) アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ ( メタ ) アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ ( メタ ) アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ ( メタ ) アクリレート等の 2 官能モノマ

40

50

一、トリメチロールプロパントリ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート等の3官能以上のモノマーなどのエチレン性不飽和化合物を配合することもできる。

【0037】

かかるエチレン性不飽和化合物の配合量は、ベースポリマー100重量部に対して、0~20重量部が好ましく、更には0~10重量部で、かかる配合量が20重量部を越えると硬化レジストが硬くなり過ぎて、耐サンドブラスト性の低下を招いて好ましくない。

【0038】

また、そのほかクリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、プリリアントグリーン、パテントブルー、メチルバイオレット、ピクトリアブルー、ローズアニリン、パラフクシン、エチレンバイオレット等の着色染料、密着性付与剤、可塑剤、酸化防止剤、熱重合禁止剤、溶剤、表面張力改質材、安定剤、連鎖移動剤、消泡剤、難燃剤などの添加剤を適宜添加することができる。

特に、ガラス等の透明な基材の上下両面に異形の凹凸模様を形成させるために上下両面から露光をするとき、片面の光が他方面の感光性樹脂組成物層を透過しないように、P、P-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ブチルメトキシジベンゾイルメタン等の光吸収剤、特に紫外線吸収剤を配合しておくのが望ましく、光吸収剤の配合量は、膜厚40μmにおける波長365nmでの感光性樹脂組成物相の透過率が65%以下となるように調整すればよい。尚、該紫外線吸収剤として先に述べた光重合開始剤(C)と重複するものもあるが、開始剤と吸収剤の両者の機能をもつものを使用することも適宜行われる。

【0039】

基材面に上記感光性樹脂組成物層(1)及び(2)を設ける方法としては特に制限はないが、該感光性樹脂組成物はこれをポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルムなどのベースフィルム面に塗工した後、その塗工面の上からポリエチレンフィルム、ポリビニルアルコール系フィルムなどの保護フィルムを被覆してDFRとした形状での使用が有利である。

その具体的な態様としては、ベースフィルム面に感光性樹脂組成物層(1)を塗工した後、その塗工面の上から保護フィルムを積層したDFR、及びベースフィルム面に感光性樹脂組成物層(2)を塗工した後、その塗工面の上から保護フィルムを積層したDFRをそれぞれ製造し、(1)(2)を順次基材面に設けたり、ベースフィルム面に感光性樹脂組成物層(1)と(2)を直接積層した形で塗工した後、その塗工面の上から保護フィルムを積層したDFRを基材面に設けたりすることができる。

勿論ディップコート法、フローコート法、スクリーン印刷法等の常法により、基材上に直接塗工することもできる。塗工時にメチルエチルケトン、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサン、メチルセルソルブ、塩化メチレン、1,1,1-トリクロロエタン等の溶剤を併用することもできる。

感光性樹脂組成物層(1)の厚さは2~50μm、好ましくは5~25μmが、感光性樹脂組成物層(2)の厚さは10~100μm、好ましくは30~100μmがそれぞれ適当である。

【0040】

DFRを使用して画像を形成させるため基材面に感光性樹脂組成物層を設けるには、ベースフィルムと感光性樹脂組成物層との接着力及び保護フィルムと感光性樹脂組成物層との接着力を比較し、接着力の低い方のフィルムを剥離してから感光性樹脂組成物層の側を基材側に一段又は二段回で貼り付ける。

【0041】

次いで、他方のフィルム上にパターンマスクを密着させて露光する。感光性樹脂組成物が粘着性を有しないときは、前記他方のフィルムを剥離してからパターンマスクを感光性樹脂組成物層に直接接触させて露光することもできる。

10

20

30

40

50

露光は通常紫外線照射により行い、その際の光源としては、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライドランプ、ケミカルランプなどが用いられる。

露光量は500～30000 J/m<sup>2</sup>程度が実用的である。

紫外線照射後は、必要に応じ加熱を行って、硬化の完全を図ることもできる。

#### 【0042】

次に、露光後のレジスト上のフィルムを剥離除去してから感光性樹脂組成物層(2)の未露光部分を炭酸ソーダ、炭酸カリウム等のアルカリ濃度0.1～2重量%程度の稀薄水溶液を用いてアルカリ現像する。未露光部分は完全に現像、除去された方がサンドブラスト加工後の製品の品質にバラツキがないが、未露光部の80重量%以上、好ましくは90重量%以上が現像されていれば、実用上は問題ない。

10

この過程を経ることによって、アルカリ現像液を循環再使用しながら多数の基板の現像を連続して行っても、経時的な現像度合の変動が全くなく次工程でのサンドブラスト加工の操作条件を特別に厳密な調整をしなくても、安定した加工が実施できる。

従って、感光性樹脂組成物層(1)や基材をサンドブラスト加工を行うことにより、基材へのサンドブラスト研削を深くしてもその凸部の形状に悪影響を及ぼさず、ピッチ幅やスペース幅の小さい細線パターンをもつ均一な品質の製品を連続して形成することが可能となる。

#### 【0043】

サンドブラスト加工は粒子径が0.1～100 μm程度のSiC、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等

20

を用いて、ブラスト圧0.05～10 MPaで吹き付けることにより実施される。最終用途によって感光性樹脂組成物層(1)の未露光部分のみをサンドブラスト研削したり、該未露光部分ばかりでなく更にその下部の基材を研削する。前者はプリント配線基板の製造等に、後者はPDPの隔壁や電極形成、セラミックの加工、SiC基板の加工、シリコンウエハーのダイシングやPZT(圧電素子)の加工、ガラスの食刻等で採用される。

#### 【0044】

かかる加工により基材面に凹凸模様が形成され、次に凸部表面に残存している硬化レジスト(露光部分)の剥離を行う。

硬化レジストのパターンの剥離除去は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの0.1～5重量%程度の濃度のアルカリ水溶液からなるアルカリ剥離液を用いて行う。また、アルカリ水溶液で剥離させる代わりに、硬化レジストのパターンを焼失させることも可能である。

30

#### 【0045】

##### 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

なお、実施例中「%」、「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

まず、以下の手順で感光性樹脂組成物層を持つDFRを調製した。

(i) 耐アルカリ性感光性樹脂組成物層をもつDFR(A-1)

(カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル樹脂の調製)

40

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート200g(0.9mol)と平均分子量1000のエチレングリコール/アジピン酸(反応モル比1.02/0.5)反応物600g(0.6mol)、酢酸エチル373gを仕込み、窒素雰囲気下、80℃で反応させ、残存イソシアネート基が2.3%となった時点で温度を下げ始め、60℃になってから2-ヒドロキシエチルアクリレート71g(0.6mol)を加え、残存イソシアネート基が0.3%となった時に反応を終了して、カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル樹脂を得た。

得られたウレタンアクリル樹脂のイソシアネート含有率は0.3%、酸価は0mg KOH/g、樹脂分72%であった。

#### 【0046】

50

(ドープの調製)

上記のカルボキシル基を含有しないウレタンアクリル樹脂溶液 139部 [固形分換算でウレタンアクリル樹脂 100部]、p, p' -ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 1.0部、ヘキサアリアルピイミダゾール 3部、及びメチルエチルケトン 45部を配合してよく混合し、ドープを調製した。この組成物の膜厚 40 μmにおける 365 nmでの透過率は 4.8%であった。

【0047】

(DFRの作製)

次にドープを、ギャップ 1.5ミルのアプリケーションャーを用いて厚さ 20 μmのポリエステルフィルム上に塗工し、室温で 1分30秒放置した後、60、90、110 のオーブンでそれぞれ 2分間乾燥して、感光性樹脂組成物層の膜厚 10 μmの DFRとした(ただし保護フィルムは設けていない)。

【0048】

(ii) 耐アルカリ性感光性樹脂組成物層をもつ DFR (A-2)

(カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル樹脂の調製)

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4つ口フラスコにヘキサメチレンジイソシアネート 168 g (1.0 mol)、酢酸エチル 330 g 及び分子量 650 ポリテトラメチレングリコール 487.5 g (0.75 mol) を仕込み、窒素雰囲気下、80 で反応させ、残存イソシアネート基が 2.5%となった時点で温度を下げ始め、60 に下がったところで  $\epsilon$ -カプトラクトン変性 2-ヒドロキシアクリレート (ダイセル化学社製「Placcel FA-1」) 115 g (0.5 mol) を加えて 60 で反応を継続した。残存イソシアネート基が 0.3%となった時に反応を終了して、カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル樹脂を得た。

上記で得られたカルボキシル基を含有しないウレタンアクリル樹脂溶液のイソシアネート含有率は 0.3%、酸価は 0 mg KOH / g であった。

上記樹脂溶液を用いて、(A-1)と同じ操作で DFR を得た。

尚、上記組成物の膜厚 40 μmにおける 365 nmでの透過率は 4.6%であった。

【0049】

(iii) 耐アルカリ性感光性樹脂組成物層をもつ DFR (A-3)

(カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル樹脂の調製)

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4つ口フラスコにイソホロンジイソシアネート 200 g (0.9 mol)、酢酸エチル 516.2 g 及び分子量 2000 のポリカプロラクトンジオール (ダイセル化学社製「Placcel 220N」) 900 g (0.45 mol) を仕込み、窒素雰囲気下、80 で反応させ、残存イソシアネート基が 2.7%となった時点で温度を下げ始め、60 に下がったところで 2-ヒドロキシエチルアクリレート 104.4 g (0.9 mol) を加えて 60 で反応を継続した。残存イソシアネート基が 0.3%となった時に反応を終了して、カルボキシル基を含有しないウレタンアクリル樹脂溶液を得た。

得られた樹脂のイソシアネート含有率は 0.3%、酸価は 0 mg KOH / g であった。

上記樹脂溶液を用いて、(A-1)と同じ操作で DFR を得た。

尚、上記組成物の膜厚 40 μmにおける 365 nmでの透過率は 4.9%であった。

【0050】

(イ) アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物層をもつ DFR (B-1)

(カルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂の調製)

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた 4つ口フラスコに、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸 119.5 g (0.89 mol) とイソホロンジイソシアネート 396.2 g (1.78 mol) 酢酸エチル 435 g を仕込み、窒素雰囲気下、80 で反応させ、残存イソシアネート基が 8.3%となった時点で平均分子量 1000 のエチレングリコール / アジピン酸 (反応モル比 1.02 / 0.5) 反応物分子量 445.6 g (0.45 mol) を加え、ジブチルチンラウリレート 0.15 g を

10

20

30

40

50

加えて更に反応させた。残存イソシアネート基が3.0%となった時点で55 に冷却した後、2-ヒドロキシエチルアクリレート102.1g(0.88mol)を加え反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時に反応を終了して、カルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂を得た。

得られたカルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂溶液のイソシアネート含有率は0.3%、酸価は30.5mg KOH/gであった。

【0051】

(ドーブの調製)

上記のカルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂溶液142.9部[固形分換算でウレタンアクリル樹脂100部]、ヘキサアリアルピイミダゾール4.0部、ロイコクリスタルバイオレット0.4部、ダイヤモンドグリーン0.05部及びメチルエチルケトン45.0を配合してよく混合し、ドーブを調製した。

【0052】

(DFRの作製)

次にドーブを、ギャップ8ミルのアプリケーションャーを用いて厚さ20μmのポリエステルフィルム上に塗工し、室温で1分30秒放置した後、60、90、110 のオープンでそれぞれ3分間乾燥して、感光性樹脂組成物層の膜厚50μmのDFRとした(ただし保護フィルムは設けていない)。

【0053】

(ロ)アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物層をもつDFR(B-2)

(カルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂の調製)

温度計、攪拌機、水冷コンデンサー、窒素ガス吹き込み口を備えた4つ口フラスコに、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸85.14g(0.63mol)とヘキサメチレンジイソシアネート213.66g(1.27mol)、酢酸エチル450.23gを仕込み、窒素雰囲気下、78 で反応させ、残存イソシアネート基が7.6%となった時点で分子量600のポリエチレングリコール(II)569.75g(0.95mol)を加え、更にジブチルチンラウリレート0.15gを加えて更に約5時間反応させた。残存イソシアネート基が0.5%となった時点でヘキサメチレンジイソシアネート107.40g(0.64mol)を新たに加えて反応を続け、残存イソシアネート基が2.3%となったところで温度を60 に下げ、2-ヒドロキシエチルアクリレート77.00g(0.66mol)を加え反応させ、残存イソシアネート基が0.3%となった時に反応を終了して、カルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂溶液を得た。

得られたカルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂のイソシアネート含有率は0.3%、酸価は23.0mg KOH/gであった。

上記のカルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂溶液を用いて、前記と同じ操作でDFRを得た。

【0054】

(ハ)アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物層をもつDFR(B-3)

(B-1)で使用したカルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂75部と共にヒドロキシプルピルメチルセルロースアセテートサクシネート(信越化学工業(株)製「HPMCA S AS-L」、酸価は109mg KOH/g)25部を併用した以外は上記と同様にしてDFRを得た。

(ニ)アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物層をもつDFR(B-4)

(B-1)で使用したカルボキシル基含有ウレタンアクリル樹脂と前記(A-1)で使用したカルボキシルを含有しないウレタンアクリル樹脂との混合物で、配合量を固形分換算で前者/後者=65/35した組成物を用いてDFRを得た。

【0055】

実施例1

DFR(A-1)をオープンで60 に予熱したガラス基板上に、ラミネートロール温度70、同ロール圧0.3MPa、ラミネート速度2m/minにてラミネートした。更

10

20

30

40

50

にDFR(A-1)のポリエステルフィルムを剥離した後、同一条件でDFR(B-1)をラミネートし、室温に10分間放置することにより除熱した。オーク製作所製平行露光機「EXM-1201」にて露光を行った。使用したパターンマスクは(1)ライン/スペースが $50\mu\text{m}/150\mu\text{m}$ 、(2)ライン/スペースが $20\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ であり、露光量は $4000\text{J}/\text{m}^2$ であった。この操作を(1)及び(2)についてそれぞれ100枚の基板について行った。

【0056】

露光後、ポリエステルフィルムを剥がし、露光後の基材を0.3%炭酸ナトリウム水溶液を用い30、スプレー圧0.1MPaで45秒間アルカリ現像し、(B-1)の未露光部分を100%現像した。この現像液を再使用して残り199枚の基板についても現像を行った。

10

【0057】

(1)及び(2)についていずれも1枚目、50枚目及び100枚目の上記基板に対して、不二製作所社製の「PNEUMA BLASTER」(ハイパーノズル、エア圧:0.4MPa、切削剤:SiC#600[平均粒径: $23\mu\text{m}$ ]、粉体供給量: $200\text{g}/\text{min}$ )を用いて、ガン高さ2cm、ガン移動幅20cm、ガン移動速度 $20\text{m}/\text{min}$ で4passの条件でサンドブラスト加工を行って(A-1)の未露光部の現像及び基材の研削加工をした。各基板についてサンドブラスト加工距離(加工深さ)及び細線部の長さ(細線部距離)を評価した。結果を表1に示す。

【0058】

20

実施例2~9

表1に示すDFR(A)とDFR(B)の組み合わせで、実施例1に準じて実験を行った。結果を表1に示す。

【0059】

比較例1

実施例1において、DFR(A-1)の使用を省略しDFR(B-1)のみを用いて(但し感光性樹脂組成物層の膜厚は $60\mu\text{m}$ )、又現像時間を30秒として同様の実験を行った。結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

30

	使用したDFR			加工深さ／細線部距離(μm)			
				1枚目	50枚目	100枚目	
実施例1	(A-1)	(B-1)	(1)	168/47	165/46	169/47	
			(2)	115/18	113/18	112/17	
" 2	(A-1)	(B-2)	(1)	168/54	168/52	166/52	
			(2)	113/21	112/21	113/22	
" 3	(A-1)	(B-3)	(1)	169/44	169/44	168/44	
			(2)	114/11	114/11	112/11	
" 4	(A-1)	(B-4)	(1)	166/51	167/50	165/50	10
			(2)	114/20	115/20	113/19	
" 5	(A-2)	(B-1)	(1)	143/47	141/47	144/45	
			(2)	104/15	103/13	103/13	
" 6	(A-2)	(B-2)	(1)	142/53	142/53	142/54	
			(2)	103/20	104/20	102/20	
" 7	(A-2)	(B-3)	(1)	143/42	142/44	143/42	
			(2)	103/10	103/11	104/9	
" 8	(A-3)	(B-2)	(1)	151/54	152/53	150/53	
			(2)	107/20	108/21	107/21	
" 9	(A-3)	(B-4)	(1)	150/50	150/50	152/50	
			(2)	107/20	107/19	110/19	
比較例1		(B-1)	(1)	156/45	149/46	99/47	20
			(2)	115/16	111/17	80/19	

## 【0061】

## 【発明の効果】

本発明では、基材面に設けたカルボキシル基を含有しないウレタンアクリル系樹脂を含む耐アルカリ性の感光性樹脂組成物層及びアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物層にパターンマスクを介して露光を行った後、アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物層の未露光部分をアルカリ現像し、次いで耐アルカリ性の感光性樹脂組成物層の未露光部分と該未露光部分の下部の基材面をサンドブラスト加工して、凹凸模様を生成させることにより、基材のサンドブラスト研削を深くしてもその凸部の形状に悪影響を及ぼすことなく、ピッチ幅の小さい細線パターンを連続的に、しかも安定して形成することが可能である。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2002-239908(JP,A)  
特開平10-301266(JP,A)  
特開平10-138142(JP,A)  
特開平10-069851(JP,A)  
特開昭55-036812(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
G03F 7/004-7/18,7/40  
B24C 1/04