

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101346665 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200680049396. 2

B32B 27/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 12. 25

G03F 7/20 (2006. 01)

(30) 优先权数据

371639/2005 2005. 12. 26 JP

(56) 对比文件

US 6485838 B1, 2002. 11. 26, 说明书第 2 栏
第 44 行 - 第 3 栏第 53 行, 第 5 栏第 58-63 行, 第
6 栏第 36-44 行, 第 12 样第 16-24 行, 第 41-47
行, 第 19 样第 66 行 - 第 20 样第 10 行、表 1-6, 13.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 06. 26

US 5571569 A, 1996. 11. 05, 全文 .

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2006/325793 2006. 12. 25

审查员 陈琳

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/074778 JA 2007. 07. 05

(73) 专利权人 木本股份有限公司

地址 日本国东京都

(72) 发明人 梶谷邦人 今村顺一

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

G03F 1/14 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

表面保护薄膜

(57) 摘要

本发明的表面保护薄膜，在透明高分子薄膜的一面设置有粘着层，在另一面设置有表面保护层，该表面保护层含有作为剥离性成分的 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角在 100 度以上的缩合反应型硅酮类树脂，且由作为粘合剂成分的 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角在 90 度以下的缩合反应型树脂形成。所述 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角在 90 度以下的缩合反应型树脂，优选含有缩合反应型硅酮类树脂。该表面保护薄膜可对于光致抗蚀剂持续具有极高的剥离性。

1. 一种表面保护薄膜,其是在透明高分子薄膜的一面设置有表面保护层的表面保护薄膜,其特征在于,

所述表面保护层由涂敷组合物的固化物形成,该涂敷组合物具有剥离性成分和粘合剂成分,所述剥离性成分包含生成 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角成为 100 度以上的固化物的缩合反应型硅酮类树脂,所述粘合剂成分包含生成 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角成为 90 度以下的固化物的缩合反应型树脂,

并且,在所述表面保护层的非基材侧即表面侧高浓度地存在来自所述缩合反应型硅酮类树脂的第一区域,在所述表面保护层的基材侧高浓度地存在来自所述缩合反应型树脂的第二区域,且在所述第一区域与所述第二区域的界面化学性地键合有所述剥离性成分和所述粘合剂成分。

2. 一种表面保护薄膜,其是在透明高分子薄膜的一面设置有表面保护层的表面保护薄膜,其特征在于,

在将生成 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角成为 100 度以上的固化物的缩合反应型硅酮类树脂设为树脂 A、将生成 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角成为 90 度以下的固化物的缩合反应型树脂设为树脂 B、将包含在该树脂 B 的范畴中的缩合反应型硅酮类树脂设为树脂 B1,将包含在所述树脂 B 的范畴中的所述树脂 B1 以外的其他缩合反应型树脂设为树脂 B2 时,

所述表面保护层由具有剥离性成分和粘合剂成分的涂敷组合物的固化物形成,所述剥离性成分包含树脂 A,所述粘合剂成分包含以 15 重量%以上 70 重量%以下的范围含有树脂 B1 的树脂 B,并且,在所述表面保护层的非基材侧即表面侧高浓度地存在来自树脂 A 的第一区域,在所述表面保护层的基材侧高浓度地存在来自树脂 B 的第二区域,且在所述第一区域与所述第二区域的界面,通过在树脂 A 和树脂 B2 之间隔着树脂 B1 来化学性地键合所述剥离性成分和所述粘合剂成分。

3. 根据权利要求 1 所述的表面保护薄膜,其特征在于,

相对于所述粘合剂成分 100 重量份,所述缩合反应型硅酮类树脂的比例为 1 重量份~40 重量份。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 中任意一项所述的表面保护薄膜,其特征在于,

在所述透明高分子薄膜的另一面设置有粘着层。

5. 一种表面保护膜用组合物,其特征在于,

具有剥离性成分和粘合剂成分,所述剥离性成分包含生成 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角成为 100 度以上的固化物的缩合反应型硅酮类树脂,所述粘合剂成分包含生成 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角成为 90 度以下的固化物的缩合反应型树脂。

6. 根据权利要求 5 所述的表面保护膜用组合物,其特征在于,

所述缩合反应型树脂含有:生成 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角成为 90 度以下的固化物的缩合反应型硅酮类树脂。

7. 根据权利要求 6 所述的表面保护膜用组合物,其特征在于,

含有所述缩合反应型树脂的 15 重量%以上且 70 重量%以下的生成 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角成为 90 度以下的固化物的缩合反应型硅酮类树脂。

表面保护薄膜

[0001] 技术区域

[0002] 本发明涉及一种具有剥离性的表面保护薄膜，特别是涉及一种适合用于在印制电路板制作工序等中对具有粘着性的光致抗蚀剂进行曝光时的原稿（光刻掩膜）的表面的表面保护薄膜。

背景技术

[0003] 通常，印制电路布线板或树脂凸版是通过向液状光致抗蚀剂等具有粘着性的光致抗蚀剂粘附并曝光光刻掩膜（曝光用原稿）来制成的。因此，若在光刻掩膜表面不进行某些处理，则曝光完了后，在从光致抗蚀剂剥离光刻掩膜时，部份的光致抗蚀剂将会附着在光刻掩膜表面，即使擦拭，仍会残留在光刻掩模上，将产生导致曝光精度不良的问题。因为上述原因，一直以来在光刻掩膜上的相对于光致抗蚀剂的一面，设置具有剥离性的表面保护膜，来防止光致抗蚀剂附着在光刻掩膜上的情形。

[0004] 作为这种光刻掩膜用的表面保护薄膜，已提出在塑料薄膜的一面具备具有剥离性的表面保护层，而在另一面具有粘着层的薄膜（专利文献 1）。作为构成表面保护层的材料，通常使用硅酮类树脂等具有剥离性的树脂。

[0005] 然而即使是在这种表面保护薄膜，也不能完全防止光致抗蚀剂附着在表面保护层，每当在表面保护层反覆进行曝光时，因每次都少量附着的光致抗蚀剂，导致曝光时的光被遮蔽或增加光散射性等问题，或者成为曝光时的阻碍。另外，附着的光致抗蚀剂的表面凹凸转印到基板（抗蚀剂）上，成为因损伤而导致的不良。

[0006] 为了解决这样的问题，也为了去除残留在表面保护膜上的光致抗蚀剂和其他灰尘等等，需定期地使用清洁溶剂来清洁（擦拭操作）表面保护膜的表面。（专利文献 2）

[0007] 然而这种操作相当烦琐，并且为了提高产量，希望减少清洁次数或者省去清洁工序。

[0008] 专利文献 1：特开平 11-7121 号公报（技术方案）

[0009] 专利文献 2：特开 2003-96409 号公报（发明欲解决的课题）

发明内容

[0010] 因此本发明的目的在于，提供一种相对于光致抗蚀剂可持续极高的剥离性的表面保护薄膜。

[0011] 为了实现所述课题，研究后发现，每当反覆曝光操作时，表面保护膜上都会附着少量光致抗蚀剂，从而表面保护膜的剥离性逐渐丧失。

[0012] 因此，本发明的发明者们，为了实现这样的目的，潜心研究的结果，发现通过利用含有作为剥离性成分的 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角为 100 度以上的缩合反应型硅酮类树脂、和作为粘合剂成分的 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角为 90 度以下的缩合反应型树脂来构成表面保护膜，即可以解决上述课题，以至完成本发明。

[0013] 也就是说，本发明的表面保护薄膜是在透明高分子薄膜的一面设置有表面保护层

的表面保护薄膜，其特征在于，表面保护层含有作为剥离性成分的 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角为 100 度以上的缩合反应型硅酮类树脂，并含有作为粘合剂成分的 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角为 90 度以下的缩合反应型树脂。

[0014] 另外，本发明的表面保护薄膜的特征为：作为所述与水的接触角为 90 度以下的缩合反应型树脂，含有缩合反应型硅酮类树脂。

[0015] 另外，本发明的表面保护薄膜的特征为：所述与水的接触角为 100 度以上的缩合反应型硅酮类树脂的比例相对于所述粘合剂成分 100 重量份，为 1 重量份～40 重量份。

[0016] 在本发明的表面保护薄膜的一实施方式中，在透明高分子薄膜的另一面设置有粘着层。

[0017] 另外，本发明的表面保护层用组合物的特征为，含有：JIS R3257 :1999 中的与水的接触角为 100 度以上的缩合反应型硅酮类树脂；和 JISR3257 :1999 中的与水的接触角为 90 度以下的缩合反应型树脂。

[0018] 另外，本发明的表面保护膜用组合物中，所述缩合反应型树脂含有 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角为 90 度以下的缩合反应型硅酮类树脂。在本发明的表面保护膜用组合物中，缩合反应型树脂例如含有：15 重量%以上且 70 重量%以下的该缩合反应型硅酮类树脂。

[0019] 根据本发明可防止光致抗蚀剂附着在表面保护膜，即使不进行清洁，也可以维持对光致抗蚀剂的极高度剥离性。

具体实施方式

[0020] 接着说明本发明的表面保护层用组合物与表面保护薄膜。

[0021] 本发明的表面保护层用组合物为含有与水的接触角为 100 度以上的缩合反应型硅酮类树脂，以及与水的接触角为 90 度以下的缩合反应型树脂的组合物。本发明的表面保护层用组合物可用于形成：在高分子薄膜等基材设置有表面保护层的表面保护薄膜的表面保护层，以及直接设置在应保护表面的材料（例如：光刻掩膜）的表面上的表面保护膜。

[0022] 本发明的表面保护薄膜是在透明高分子薄膜的一面设置有表面保护层，另一面设置有粘着层的表面保护薄膜，表面保护薄膜由本发明的表面保护层用组合物所形成。以下，将说明有关本发明的表面保护薄膜的实施方式。

[0023] 作为透明高分子薄膜，只要为曝光时所使用的紫外线的穿透率高的薄膜既可，可使用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、三乙酰纤维素、丙烯酸、聚氯乙烯等透明性出色的高分子薄膜。尤其双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的机械强度、尺寸稳定性出色，因此特别适合使用。另外，在这些透明高分子薄膜上设置适宜的易粘接层等而成的薄膜也广泛使用。

[0024] 透明高分子薄膜的厚度，因为会影响到析像度，所以越薄越好，但是考虑到操作性，厚度的下限为 1 μm 以上，优选为 2 μm 以上，进一步优选为 4 μm 以上，其上限为 100 μm 以下，优选为 25 μm 以下，进而优选为 12 μm 以下的范围。

[0025] 设置在透明高分子薄膜的与设置有表面保护层的面相反面上的粘着层，可使用一般使用的丙烯酸类粘着剂、橡胶类粘着剂，氨基甲酸酯类粘着剂、硅酮类粘着剂等公知的透明粘合剂。本发明的表面保护薄膜，因为目的在于保护图像等，因此粘合剂最好是透明的，

并且其本身具有很高的耐候性。作为这种粘着剂，优选氨基甲酸酯交联性或环氧交联性的高分子量的丙烯酸类的粘着剂。另外，也可使用具备防静电等性能的粘着剂。

[0026] 或者也可在设置有防静电层的透明高分子薄膜的一面设置粘着层。

[0027] 为了不妨碍透明性（析像度），并能获得适度的粘着性，作为粘着层的厚度的下限为 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上，优选为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上的范围，其上限为 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下，优选为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下，进而优选为 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下的范围。

[0028] 另外，为了不让因其粘着性而使表面保护薄膜的操作性降低，也可以适宜地在粘着层贴合表面已实施剥离处理的剥离薄膜。

[0029] 设置在透明高分子薄膜的另一表面的表面保护层，由具有剥离性的表面保护层构成，并由剥离性成分与粘合剂成分构成。

[0030] 剥离性成分是赋予对于光致抗蚀剂的高剥离性的成分，主要由 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角为 100 度以上的缩合反应型硅酮类树脂（以下也称高接触角缩合反应型树脂）构成。另外，粘合剂成分是赋予对于透明高分子薄膜的高的粘接性的成分，主要由 JIS R3257 :1999 中的与水的接触角为 90 度以下的缩合反应型树脂（以下也称低接触角缩合反应型树脂）构成。

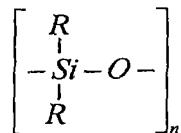
[0031] 使用含有这两种缩合反应型树脂的表面保护层用组合物，在基材上形成表面保护层时，在涂膜干燥的过程中，高接触角缩合反应型树脂会自律地偏在于表面侧，而低接触角缩合反应型树脂则会偏在于基材侧。在两者的界面上剥离性成分与粘合剂成分进行缩合反应而结合。如此一来，通过使用上述两种类的缩合反应型树脂，在表面保护层表面，具备高剥离性的剥离性成分高浓度地存在，因此可得到高剥离性。另外，因为剥离性成分高浓度地存在的区域与粘合剂成分高浓度地存在的区域，会因为构成两成分的树脂的缩合反应而结合，因此剥离性成分不会从涂膜上剥落，可维持剥离性。

[0032] 另一方面，仅通过作为粘合剂成分的低接触角缩合反应型树脂是无法获得剥离性的。另外，若只有作为剥离性成分的高接触角缩合反应型树脂，其与透明高分子薄膜间的粘接性不佳，另外机械性强度也差，与印制电路板接触时的耐擦伤性也不足。此外，在将高接触角缩合反应型硅酮类树脂作为粘合剂成分与非缩合反应型树脂的树脂组合的情况下，或者在将低接触角缩合反应型树脂作为剥离性成分与非缩合反应型硅酮类树脂的树脂组合的情况下，因为剥离性成分与粘合剂成分无法结合，因此无法获得持续的剥离性。

[0033] 缩合反应型硅酮类树脂为具备如下式（1）的硅氧烷主链的硅酮类树脂，包括：作为侧链的有机官能团 R 以及 / 或者末端基，生成硅烷醇基的水解性基即水解后再生硅烷醇基（Si-OH），进而脱水缩合而在主链间形成硅氧烷键的基团；和疏水性基。作为水解性基，可以举出例如乙酸基、肟基、甲氧基、酰胺基、丙烯氨基等。另外，作为疏水性基，可以举出如苯基、烷基、氟化烷基等。通过适宜选择导入这些构成有机官能团 R 的水解性基与疏水性基，可以调整缩合反应型硅酮类树脂的与水的接触角。具体来说，疏水性基的比例越高越可以扩大接触角。另外越是减少疏水性基的比例，增加水解性基，则越能缩小接触角。

[0034] [化 1]

[0035]



[0036] 作为高接触角的缩合反应型硅酮类树脂,可使用例如:将二甲基聚硅氧烷作为基础聚合物的侧链以及 / 或者末端基具有苯基、烷基、氟化烷基的树脂等,从缩合反应性的观点来说,可以使用含有生成硅烷醇基的水解性基例如乙酸基、肟基、甲氧基、酰胺基、丙烯氨基等的树脂。

[0037] 作为剥离性成分,在不妨碍涂膜的功能的范围内,可以添加上述缩合反应型硅酮类树脂以外的剥离性成分。作为其他剥离性成分,例如,可以举出在侧链或末端基不具有水解性的硅油(二甲基聚硅氧烷)等。在添加其他剥离性成分时,缩合反应型硅酮类树脂在剥离性成分中所占的比例优选在 90% 以上。

[0038] 低接触角缩合反应型树脂是作为粘合剂成分来发挥作用,使用其与水的接触角在 90 度以下,优选在 85 度以下的树脂。关于低接触角缩合反应型树脂,也可以通过适当调整构成作为侧链的有机官能团的水解性基以及疏水性基的比例来调整缩合反应型树脂与水之间的接触角。作为此类树脂,可以使用缩合反应型硅酮类树脂,缩合反应型醇酸树脂,缩合反应型蜜胺树脂,缩合反应型丙烯酸树脂,缩合反应型聚酯树脂等。

[0039] 尤其,缩合反应型硅酮类树脂,因在溶液状态下与剥离性成分的硅酮类树脂的相溶性好,故优选,例如可以使用具有生成硅烷醇基的水解性基的树脂。此外,在缩合反应型树脂中含有的硅酮成分(硅酮类树脂)的下限优选为 15 重量% 以上,上限优选为 70 重量% 左右。通过控制在这样的范围内,可以使作为粘合剂成分的其他缩合反应型树脂与作为剥离性成分的高接触角缩合反应型硅酮类树脂间,隔着作为粘合剂成分的缩合反应型硅酮类树脂而相互结合,因此能提高与透明性高分子薄膜的粘接性,进而向涂膜赋予充分的固化性或相对于光致抗蚀剂中含有的溶剂的充分的机械强度和耐擦伤性。

[0040] 另外在不妨碍涂膜的功能的范围内,还可以添加作为粘合剂成分的缩合反应型树脂以外的树脂。作为缩合反应型树脂以外的树脂,可以举出例如,热塑性丙烯酸树脂,热塑性环氧树脂等。对于在全部粘合剂成分中的缩合反应型树脂的比例而言,作为下限为 70 重量% 以上左右。

[0041] 作为剥离性成分的缩合反应型硅酮类树脂,相对于粘合剂成分 100 重量份,其上限优选为 40 重量份以下,进而优选为 20 重量份以下,其下限优选为 1 重量份以上,进而优选为 2 重量份以上。将下限设为 1 重量份以上,是因为若少于 1 重量份,则将很难获得剥离效果。另外,将上限设为 40 重量份以下,是因为若多于 40 重量份,则对于包含在光致抗蚀剂中的溶剂将很难获得充分的机械强度和耐擦伤性,与透明性高分子薄膜的粘接性变差,而且即使多添加也不能提高剥离性的效果。

[0042] 在本发明的表面保护层用组合物中,也可含有用于促进与上述高接触角缩合反应型硅酮类树脂以及低接触角缩合反应型树脂之间的缩合反应的催化剂。作为催化剂,可以使用金属脂肪酸盐,金属醇盐等公知的催化剂。具体而言,可使用锡化合物,锆化合物,钛系化合物等。

[0043] 本发明的表面保护薄膜,可通过缩合反应使各成分结合,由此可以提高机械强度、耐擦伤性,或者减少剥离性成分从涂膜上的脱落,也就是减少剥离性成分往印制电路板上

的转印,以及改善剥离持续性。

[0044] 在表面保护层中,为了在表面保护层形成凹凸,除这些树脂以外,还可以添加无机颜料或树脂粒等微粒等。作为这种微粒,可以使用碳酸钙,碳酸镁,硫酸钡,硅石,氢氧化铝,高岭土,粘土,滑石等无机颜料,或丙烯酸树脂粒子,聚苯乙烯树脂粒子,聚氨酯树脂粒子,聚乙烯树脂粒子,苯鸟粪胺树脂粒子,环氧树脂粒子等树脂粒。这些微粒的添加量,因微粒的种类,表面保护层的厚度而不同,无法一概而论,不过通常占构成表面保护层的全部固体成分中的0.05重量%~9.5重量%左右。另外,这种微粒的平均粒径,因表面保护层的厚度而异,无法一概而论,不过通常为0.1μm~10μm左右,优选使用0.5μm~5μm的微粒。通过这样形成凹凸,可以设置与光致抗蚀剂的适当的间隙,使粘附曝光时的除空能力良好,进而能防止粘附曝光时产生中性环。

[0045] 作为表面保护层的厚度,虽没有特别限定,不过从不使曝光时光掩膜的析像度低下的观点来看,优选厚度薄,另外,从表面保护层的表面硬度、反复进行粘附曝光而导致的表面保护层的削减,初期的剥离性以及剥离性的持续等观点出发,具体而言厚度为0.2μm~5μm,优选为0.4μm~2.5μm。

[0046] 就如上所述的表面保护层或粘着层而言,配合各构成成分或所需的其他成分,使其溶解或分散于适当的溶剂中而配制涂布液,并将该涂布液通过辊涂法,棒涂法,喷涂法,气刀刮涂法等公知的方法涂敷在透明性高分子薄膜上,干燥后使用恰当必要的固化方法使其固化来形成。

[0047] 如上所述利用本实施方式,通过在欲保护的构件隔着粘着层贴合表面,可容易地形成表面保护膜。此外,在保持表面保护膜的膜表面硬度的同时,不使其沾上污渍,因此对于光致抗蚀剂能维持极高的剥离性。

[0048] 另外,作为表面保护薄膜,如以上的实施方式所说明般,通常为具有粘着层薄膜,不过在本发明的表面保护薄膜中,并非必需粘着层,没有粘着层的薄膜也包含于本发明中。

[0049] 实施例

[0050] 以下通过实施例进一步说明本发明。另外,只要没有特别注明,“份”、“%”为重量基准。

[0051] [实施例 1]

[0052] 将下述组成的表面保护层用涂布液通过棒涂法涂布在厚度为6μm的透明高分子薄膜(REMIRROR:东丽公司)的一表面,在120℃下加热5分钟使其固化,形成厚度约为1μm的表面保护层。并且在另一面涂布下述组成的粘着层用涂布液,干燥后形成厚度约为2μm的粘着层,制作表面保护薄膜。在粘着层上为方便操作,贴合厚度为25μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯剥离薄膜(MRB:三菱化学聚酯薄膜公司)。

[0053] <表面保护层用涂布液>

[0054] • 缩合反应型硅酮类树脂 4 份

[0055] (KS705F:信越化学工业,接触角108度:固体成分30%)

[0056] • 缩合反应型硅酮类树脂 60 份

[0057] (有机硅烷缩合物:蜜胺树脂:醇酸树脂=10:3:7,接触角80度:固体成分30%)

[0058] • 锡系固化催化剂 0.5 份

- [0059] • 颜料 0.1 份
- [0060] (Nipsil SS-15 : 东曹(東ソ一)・硅石)
- [0061] • 甲基乙基甲酮 20 份
- [0062] • 甲苯 20 份
- [0063] <粘着层用涂布液>
- [0064] • 丙烯酸酯共聚合物 10 份
- [0065] (AKONTACK SCL-200 : 固体成分 40%、东亚合成化学)
- [0066] • 甲苯 10 份
- [0067] • 乙酸乙酯 10 份
- [0068] [实施例 2]
- [0069] 除了将实施例 1 的表面保护层涂布液更换成下述的表面保护层涂布液以外,采用与实施例 1 相同的方法来制作表面保护薄膜。
- [0070] <表面保护层用涂布液>
- [0071] • 缩合反应型硅酮类树脂 12 份
- [0072] (KS705F : 信越化学工业,接触角 108 度 : 固体成分 30%)
- [0073] • 缩合反应型硅酮类树脂 60 份
- [0074] (有机硅烷缩合物 : 蜜胺树脂 : 醇酸树脂 = 10 : 3 : 7, 接触角 80 度 : 固体成分 30%)
- [0075] • 锡系固化催化剂 0.5 份
- [0076] • 颜料 0.1 份
- [0077] (Nipsil SS-15 : 东曹・硅石)
- [0078] • 甲基乙基甲酮 16 份
- [0079] • 甲苯 16 份
- [0080] [实施例 3]
- [0081] 除了将实施例 1 的表面保护层涂布液更换成下述的表面保护层涂布液以外,采用与实施例 1 相同的方法来制作表面保护薄膜。
- [0082] <表面保护层用涂布液>
- [0083] • 缩合反应型硅酮类树脂 21 份
- [0084] (KS705F : 信越化学工业,接触角 108 度 : 固体成分 30%)
- [0085] • 缩合反应型硅酮类树脂 60 份
- [0086] (有机硅烷缩合物 : 蜜胺树脂 : 醇酸树脂 = 10 : 3 : 7, 接触角 80 度 : 固体成分 30%)
- [0087] • 锡系固化催化剂 0.5 份
- [0088] • 颜料 0.1 份
- [0089] (Nipsil SS-15 : 东曹・硅石)
- [0090] • 甲基乙基甲酮 12 份
- [0091] • 甲苯 12 份
- [0092] [比较例 1]
- [0093] 除了将实施例 1 的表面保护层涂布液更换成下述的表面保护层涂布液以外,采用

与实施例 1 相同的方法来制作表面保护薄膜。

[0094] < 表面保护层用涂布液 >

[0095] • 加聚型硅酮类树脂 30 份

[0096] (LTC750A : 东丽道康宁硅 (東レダウコーニングシリコン), 接触角 100 度以上 : 固体成分 30 %)

[0097] • 铂系固化催化剂 0.3 份

[0098] • 颜料 0.05 份

[0099] (Nipsil SS-15 : 东曹 • 硅石)

[0100] • 甲苯 70 份

[0101] [比较例 2]

[0102] 除了将实施例 1 的表面保护层涂布液更换成下述的表面保护层涂布液以外, 采用与实施例 1 相同的方法来制作表面保护薄膜。

[0103] < 表面保护层用涂布液 >

[0104] • 缩合反应型硅酮类树脂 30 份

[0105] (KS705F : 信越化学工业, 接触角 100 度以上)

[0106] • 锡系固化催化剂 0.6 份

[0107] • 颜料 0.05 份

[0108] (Nipsil SS-15 : 东曹 • 硅石)

[0109] • 甲苯 70 份

[0110] 对于实施例 1 ~ 3, 以及比较例 1 ~ 2 中获得的表面保护薄膜, 通过以下试验而进行了评价, 即, 通过反覆曝光来确认能否使表面保护层持续具有高的剥离性。此外, 对其是否不受光致抗蚀剂中所含有的多元醇等溶剂的侵犯而对光致抗蚀剂保持高的剥离性进行评价。此外, 就表面保护层的耐擦伤性也进行评价, 评价结果如表 1 所示。

[0111] < 初期剥离性的评价 >

[0112] 在具有实施例 1 ~ 3 以及比较例 1 ~ 2 的表面保护薄膜的表面保护层的一面, 贴合宽 18mm 的粘着带 (NICHIBAN cello tape No. 405 : NICHIBAN 公司), 用拉伸试验机 (TENSILON HTM-100 : 东洋 Baldwin 公司) 测定在 300mm/min 的剥离速度下的 180° 剥离力。将测定结果不到 50g/18mm 的表示为 “◎”, 50g/18mm ~ 不到 200g/18mm 的表示为 “○”, 200g/18mm 以上的表示为 “×”。

[0113] < 反覆曝光时的剥离性的评价 >

[0114] 作为光致抗蚀剂 (感光性树脂), 使用乙氧基化双酚 A 二丙烯酸酯 (A-BPE4 : 新中村化学), 向其中再添加 3 重量 % 作为光聚合引发剂的苯乙酮系光自由基聚合引发剂 (Irgacure 84 : Ciba Specialty Chemicals 公司), 然后用棒涂机在聚酯薄膜上涂布所述得到的物质, 以使涂布厚度成为 10 μm, 从而制作试验片 A. 使该试验片 A 的感光性树脂涂布面, 与具有实施例 1 ~ 3 以及比较例 1 ~ 2 的表面保护薄膜的表面保护层的一面粘附在一起, 从具有表面保护层的一面的背面, 使用金属卤化物灯进行 200mJ/cm² 的紫外线曝光后, 剥离试验片 A. 同样的操作进行 100 回后, 在表面保护薄膜的具有表面保护层的一面, 贴合宽 18mm 的粘着带 (NICHIBAN cello tape No. 405 : NICHIBAN 公司), 用拉伸试验机 (TENSILON HTM-100 : 东洋 BALDWIN 公司) 测定在 300mm/min 的剥离速度下的 180° 剥离力。测定结果

不到 50g/18mm 的表示为“◎”, 50g/18mm ~ 不到 200g/18mm 的表示为“○”, 200g/18mm 以上的表示为“×”。

[0115] <耐擦伤性评价>

[0116] 对于具有实施例 1 ~ 3 以及比较例 1 ~ 2 的表面保护薄膜的表面保护层的面, 用渗含有丙二醇一甲醚的纱布, 边施加 100g/cm² 的载荷, 边进行往复 20 回的摩擦, 然后对具有表面保护层的面进行观察。没有表面保护层的变化的表示为“◎”, 有擦拭痕迹但表面保护层没有脱落的表示为“○”, 表面保护层若干脱落的表示为“△”, 表面保护层有明显脱落的表示为“×”。

[0117] [表 1]

[0118]

	初期剥离性评价	根据反复曝光的剥离性评价	耐擦伤性评价
实施例 1	◎	◎	○
实施例 2	◎	◎	○
实施例 3	◎	◎	△
比较例 1	◎	×	×
比较例 2	◎	◎	×

[0119] 由于实施例 1 ~ 2 中, 剥离性成分、粘合剂成分均用缩合反应型硅酮类树脂来形成表面保护层, 因此在初期的剥离性, 根据反覆曝光的剥离性、耐擦伤性中的任一评价中, 都显示了作为表面保护薄膜所具有足够的性能。实施例 3 中, 初期的剥离性、根据反覆曝光的剥离性与其他实施例相同地具有良好的结果, 但由于与其他实施例相比含有较多的剥离性成分, 因此其耐擦伤性稍微弱。

[0120] 在比较例 1 中, 由于使用了在以往的表面保护薄膜中所使用的加聚型硅酮类树脂, 因此在进行根据反覆曝光的剥离性的评价时, 其性能明显下降。

[0121] 在比较例 2 中, 因只使用作为剥离性成分的缩合反应型硅酮类树脂来形成表面保护膜, 所以表面保护层的耐擦伤性明显差, 表面保护层容易受损, 因此容易引起因伤痕的曝光阻碍, 不耐用。