

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96134106

※申請日期：96年09月12日

※IPC分類：G03F 7/027 (2006.01)
C08F 299/10 (2006.01)
H05K 3/06 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 感光性樹脂組成物，感光性元件，光阻圖型之形成方法及印刷電路板之製造方法
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 日立化成工業股份有限公司
(英) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.
代表人：(中) 1. 長瀬寧次
(英) 1. NAGASE, YASUJI
地 址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
(英) 1-1 Nishi-Shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 163-0449
Japan
國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 味岡芳樹
(英) AJIOKA, YOSHIKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN
2. 姓 名：(中) 小柳浩二
(英) KOYANAGI, KOUJI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN
3. 姓 名：(中) 渡邊滿明
(英) WATANABE, MITSUAKI
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/09/13 ; 2006-247966 ☒ 有主張優先權
2. 日本 ; 2007/06/22 ; 2007-165303 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於感光性樹脂組成物、感光性元件、光阻圖型之形成方法及印刷電路板之製造方法。

【先前技術】

先前技術，在印刷電路板的製造領域中作為蝕刻或鍍敷等所使用的光阻材料，已廣為人知的有感光性樹脂組成物，或藉由在支持薄膜上形成由此感光性樹脂組成物所成的感光性樹脂組成物層，以保護薄膜被覆感光性樹脂組成物層而得到的感光性元件。

使用感光性元件時，印刷電路板例如依下述作法製造，首先將感光性元件的感光性樹脂組成物層層壓於電路形成用基板上，此時，與感光性樹脂組成物層接觸支持薄膜的面為相反側的面，密著於電路形成用基板之應形電路的面，藉此，可一邊剝離保護薄膜一邊進行；接著，透過遮罩薄膜等曝光成為影像狀（圖型狀）後，用顯影液去除未曝光部份，而形成光阻圖型；接著，將此光阻圖型作為遮罩施以蝕刻或鍍敷處理使其形成電路圖型，最後將硬化部份從基板上剝離去除。

如此的印刷電路板的製造方法中，作為去除感光性元件的未曝光部份之顯影液，通常只要是具有某程度的溶解或分散感光性樹脂組成物層的能力即可使用，由環境性及安全性的觀點而言，現在以使用碳酸鈉水溶液或碳酸氫鈉

水溶液之鹼顯影液爲主流，所使用的感光性樹脂組成物，被要求具有曝光後不會因爲顯影液或水洗的噴壓而破裂之蓋孔性，亦即優異的蓋孔（tenting）信賴性。提議含 2 官能或 3 官能單體之感光性樹脂組成物，作爲此蓋孔信賴性優異的感光性樹脂組成物（參考例如專利文獻 1~5）。

專利文獻 1：國際公開第 01-092958 號文獻

專利文獻 2：特開 2000-214583 號公報

專利文獻 3：特許第 3251446 號公報

專利文獻 4：特開 2005-31639 號公報

專利文獻 5：特許第 3199600 號公報

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

惟，會有含有 2 官能單體之感光性樹脂組成物，並非一定是蓋孔信賴性充足者，而，含有 3 官能單體之感光性樹脂組成物，所得到的硬化膜變得硬又脆之傾向。

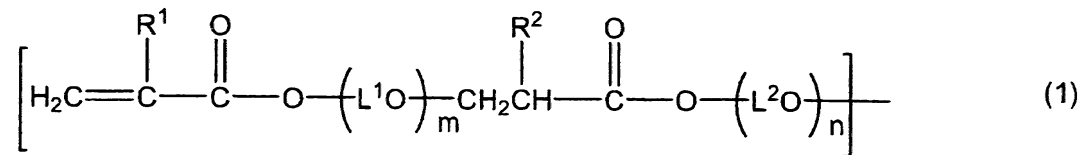
本發明係鑑於上述事情而完成之發明，其目的在於提供可形成具有充分的機械強度及柔軟性之硬化膜，且蓋孔信賴性充分優異之感光性樹脂組成物，以及使用其之感光性元件、光阻圖型之形成方法及印刷電路板之製造方法。

〔用以解決課題之手段〕

本發明提供感光性樹脂組成物，其爲含有（A）黏合劑聚合物、（B）具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物

及 (C) 光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，該 (B) 成份含有具有下述一般式 (1) 所表示的有機基之光聚合性化合物，

[化 1]

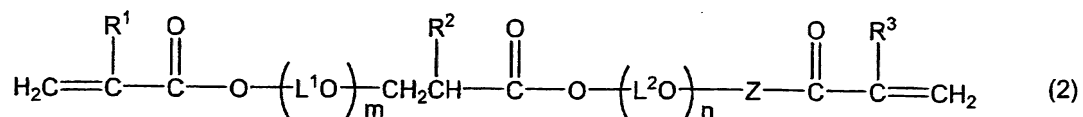


式中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或甲基， L^1 及 L^2 各自獨立地表示碳數 1~6 的伸烷基， m 及 n 各自獨立地表示以使 m 與 n 的總和成為 0~50 之方式選出之 0~50 之整數。

本發明的感光性樹脂組成物中，上述 (A)、(B) 及 (C) 成份為必須成份，(B) 成份藉由含有具有上述一般式 (1) 所表示的有機基之光聚合性化合物，可形成具有充分的機械強度及柔軟性之硬化膜，可達成充分優異的蓋孔信賴性。此處，可得到上述效果的理由未必明確，惟本發明者等推測是因為上述一般式 (1) 所表示的有機基的存在所產生的影響，但主要原因並不限定於此。

具有上述一般式 (1) 所表示的有機基之光聚合性化合物，為下述一般式 (2) 所表示之光聚合性化合物較佳，

[化 2]

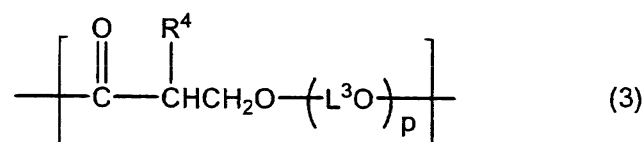


式中， R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子或甲基， L^1 及 L^2 各自獨立地表示碳數 1~6 的伸烷基， Z 表示單鍵或 2 價的有機基， m 及 n 各自獨立地表示以使 m 與 n 的總和成為 0~50 之方式選出之 0~50 之整數。

如此的感光性樹脂組成物，可形成具有更優異的機械強度及柔軟性之硬化膜，可更提高蓋孔信賴性。

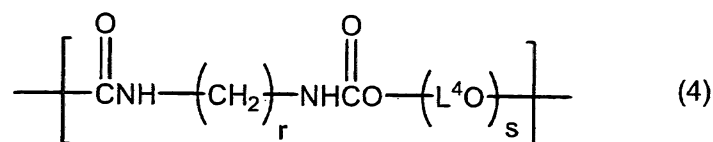
上述一般式 (2) 中， Z 為下述一般式 (3) 或 (4) 所表示之 2 價的有機基較佳。

〔化 3〕



式中， R^4 表示氫原子或甲基， L^3 表示碳數 1~6 的伸烷基， p 表示 0~25 的整數；

〔化 4〕



式中， L^4 表示碳數 1~6 的伸烷基， r 表示 1~25 的整數， s 表示 0~25 的整數。

藉此，可更有效的發揮本發明所謂的優異蓋孔信賴性的效果。

本發明提供具備支持薄膜、與被形成於該支持薄膜之由上述的感光性樹脂組成物所成的感光性樹脂組成物層之感光性元件。

如此的感光性元件，藉由具備由本發明的感光性樹脂組成物所成的感光性樹脂組成物層，可使其成為由該感光性樹脂組成物層所成的硬化膜具有充分的機械強度及柔軟性，可達成充分優異的蓋孔信賴性。

本發明提供光阻圖型之形成方法，其係在電路形成用基板上層合上述感光性元件的感光性樹脂組成物層，以形成圖像狀之方式對該感光性樹脂組成物照射活性光線，使曝光部感光硬化，而去除曝光部以外的部份。

依據本發明的光阻之形成方法，可在電路形成用基板上以高生產性形成高密度的光阻。

而且本發明提供印刷電路板之製造方法，其係具備：對藉由上述光阻圖型之形成方法形成有光阻圖型之電路形成用基板，進行蝕刻或鍍敷後形成電路圖型之步驟。

依據本發明的印刷電路板之製造方法，因為藉由上述光阻圖型之形成方法可在電路形成用基板上形成優良的光阻圖型，故可生產性佳地製造被高密度化的印刷電路板。

〔發明之效果〕

依據本發明，可提供可形成具有充分的機械強度及柔軟性之硬化膜，且蓋孔信賴性充分優異之感光性樹脂組成物，以及使用其之感光性元件、光阻圖型之形成方法及印刷電路板之製造方法。

〔實施發明之最佳形態〕

以下必要時參考圖式，詳細說明關於本發明的較佳實施型態。再者，圖式中同一要素附上同一符號，省略重複說明。此外，上下左右等的位置關係，在沒有特別的限制下，係基於圖式中所表示的位置關係，而且圖式的尺寸比率並非侷限於圖示的比率者。此外，本說明書中「（甲基）丙烯酸酯」係意味「丙烯酸酯」及與其對應的「甲基丙烯酸酯」，同樣的「（甲基）丙烯基」係意味「丙烯基」及與其對應的「甲基丙烯基」，「（甲基）丙烯鹽基」係意味「丙烯鹽基」及與其對應的「甲基丙烯鹽基」。

（感光性樹脂組成物）

本發明的感光性樹脂組成物，其為含有（A）黏合劑聚合物（以下依情況亦稱為「（A）成份」）、（B）具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物（以下依情況亦稱為「（B）成份」）及（C）光聚合起始劑（以下依情況亦稱為「（C）成份」）之感光性樹脂組成物，上述（B）成份為含有具有一般式（1）所表示的有機基之光聚合性化合物。

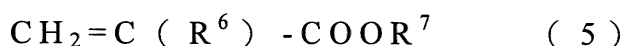
以下各自詳細說明關於（A）成份、（B）成份及（C）成份。

（A）成份之黏合劑聚合物，可列舉例如丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、環氧樹脂、鹽胺樹脂、鹽胺環氧樹脂、醇酸樹脂、苯酚樹脂等，由鹼顯影性優異的觀點而言，使用丙烯酸樹脂較佳，此等可1種單獨使用或組合2種以上使

用。

如此的 (A) 黏合劑聚合物，例如可藉由使聚合性單體進行自由基聚合等而製造，作為上述的聚合性單體，可列舉例如苯乙烯、乙烯甲苯、 α -甲基苯乙烯等 α -位或芳香族環中被取代之可聚合的苯乙烯衍生物，二丙酮丙烯醯胺等丙烯醯胺、丙烯腈、乙烯-n-丁醚等乙烯醇的酯類，(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸環氧丙酯、2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、 α -溴(甲基)丙烯酸、 α -氯(甲基)丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、 β -苯乙烯基(甲基)丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單異丙酯等馬來酸單酯，富馬酸、肉桂酸、 α -氰肉桂酸、衣康酸、巴豆酸及丙炔酸。

上述(甲基)丙烯酸烷基酯，可列舉例如一般式(5)所表示的化合物，此等的化合物的烷基被羥基、環氧基、鹵素基等取代之化合物。



式中， R^6 表示氫原子或甲基， R^7 表示碳數 1~12 的烷基，上述碳數 1~12 的烷基，可列舉例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一

烷基、十二烷基及此等的結構異構物。

上述一般式（5）所表示的化合物，例如（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸戊酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸庚酯、（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸 2-乙基己酯、（甲基）丙烯酸壬酯、（甲基）丙烯酸癸酯、（甲基）丙烯酸十一烷酯、（甲基）丙烯酸十二烷酯，此等可單獨 1 種使用或組合 2 種以上使用。

此外，本發明所使用的（A）黏合劑聚合物，由使鹼顯影性更優異之觀點而言，以具有羧基較佳，如此的（A）黏合劑聚合物，可使具有羧基之聚合性單體與其他聚合性單體經自由基聚合而製造，上述具有羧基之聚合性單體，以如上述的（甲基）丙烯酸為佳。

黏合劑聚合物所具有的羧基的比率，係具有羧基之聚合性單體相對於所使用的全部聚合性單體之比例，由謀求鹼顯影性與鹼耐性的平衡之觀點而言，以 12~50 質量%為佳，12~40 質量%份較佳，15~30 質量%更佳，15~25 質量%極佳。此具有羧基之聚合性單體的比例低於 12 質量%時，會有鹼顯影性劣化的傾向，超過 50 質量%則會有鹼耐性劣化的傾向。

此外，黏合劑聚合物，由更提高可撓性之觀點而言，含有苯乙烯或苯乙烯衍生物作為聚合性單體較佳，藉由使用苯乙烯或苯乙烯衍生物作為聚合性單體使用，感光性樹

脂組成物的密合性及剝離特性皆變優異。

此苯乙烯或苯乙烯衍生物的含量，由更確實地提高感光性樹脂組成物的密合性及剝離特性之觀點而言，以構成黏合劑聚合物之聚合性單體的總量為基準，以 0.1~30 質量%為佳，以 1~28 質量%較佳，以 1.5~27 質量%特別佳。此含量低於 0.1 質量%時，會有密合性降低之傾向，超過 30 質量%時，會有剝離片變大，及剝離時間變長之傾向。

再者，本發明中，「苯乙烯衍生物」之意，係指苯乙烯中的氫原子被取代基（烷基等有機基或鹵素原子等）取代者。

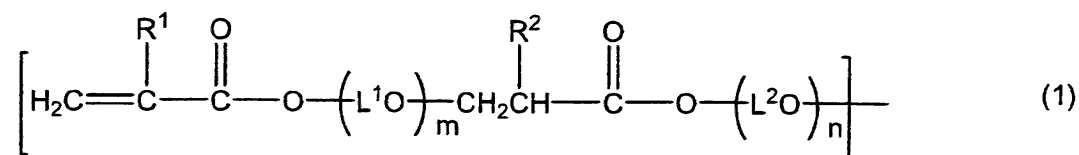
黏合劑聚合物的重量平均分子量，由謀求機械強度及鹼顯影性的平衡的觀點而言，以 20000~300000 為佳，以 40000~150000 較佳，以 50000~100000 更佳。此量平均分子量低於 20000 時，會有耐顯影液性降低之傾向，超過 300000 時，會有顯影時間變長之傾向。再者，本發明中之質量平均分子量，藉由凝膠滲透色譜法（GPC）測量，使用標準聚苯乙烯所製成的檢量線所換算之值。

此等黏合劑聚合物，單獨 1 種或組合 2 種以上使用，組合 2 種以上使用時之黏合劑聚合物，可列舉例如由不同的共聚成份所成的 2 種以上的黏合劑聚合物、不同重量平均分子量的 2 種以上的黏合劑聚合物、不同分散度的 2 種以上的黏合劑聚合物。

接著，說明關於（B）成份，本發明中之（B）成份係具有乙烯性不飽和基之光聚合性化合物，係含有具有下述

一般式（1）所表示的有機基之光聚合性化合物。

〔化 5〕

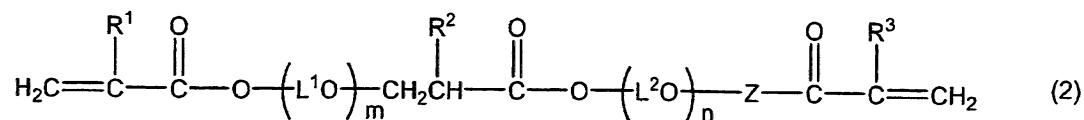


一般式（1）中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或甲基， L^1 及 L^2 各自獨立地表示碳數 1~6 的伸烷基， m 及 n 各自獨立地表示以使 m 與 n 的總和成為 0~50 之方式選出之 0~50 之整數。

本發明的感光性樹脂組成物，藉由含有具有下述一般式（1）所表示的有機基之光聚合性化合物作為（B）成份，可形成具有優異的機械強度及柔軟性之硬化膜，不僅充分的提高蓋孔信賴性，親水性及耐顯影液性亦優異者。

此外，由更提高親水性、耐顯影液性及硬化膜的機械強度之觀點而言，具有上述一般式（1）所表示的有機基之光聚合性化合物，係為下述一般式（2）所表示之化合物較佳。

〔化 6〕



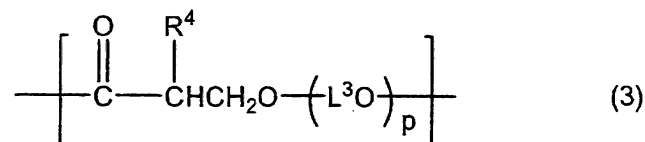
一般式（2）中， R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子或甲基， L^1 及 L^2 各自獨立地表示碳數 1~6 的伸烷基， Z 表示單鍵或 2 價的有機基， m 及 n 各自獨立地表示以使 m 與 n 的總和成為 0~50 之方式選出之 0~50 之整數。

一般式 (1) 及 (2) 中， L^1 及 L^2 中之碳數 1~6 的伸烷基，可列舉伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基、伸異丁基、伸戊基、伸新戊基、伸己基，但伸乙基較佳。 L^1 及 / 或 L^2 為伸異丙基 $[-CH(CH_3)CH_2-]$ ，及 2 價基之 $-(L^1-O)-$ 及 / 或 $-(L^2-O)-$ 複數存在，則伸異丙基的鍵結方向，會有伸甲基與此 2 價的基中的氧鍵結的情況及不鍵結的情況之 2 種情況，此伸異丙基的鍵結方向，可為 1 種的鍵結方向，亦 2 種的鍵結方向混和存在。

此外， m 及 / 或 n 為 2 以上時，2 以上的 L^1 及 / 或 L^2 可各自相同或不同，而且， L^1 及 / 或 L^2 為用 2 種以上的伸烷基構成時，2 種以上的 $-(L^1-O)_m-$ 及 / 或 $-(L^2-O)_n-$ 的鍵結形態可各自獨立地為無規共聚合、嵌段共聚合的任一種，而且 m 及 n 各自獨立， m 及 n 的總和為 0~50，但由親水性及耐顯影液性的觀點而言， m 及 n 的總和為 1~40 為佳，10~40 更佳，15~35 特別佳。

而且，上述 Z 為下述一般式 (3) 或 (4) 所表示之 2 價的有機基較佳。

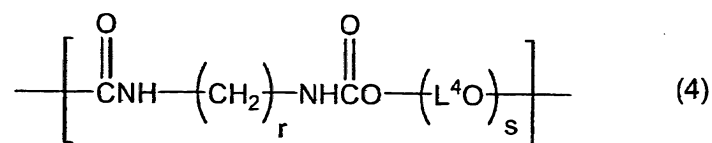
[化 7]



一般式 (3) 中， R^4 表示氫原子或甲基， L^3 表示碳數 1~6 的伸烷基，此外， p 表示 0~25 的整數，但由親水性及耐顯影液性的觀點而言，以 1~20 的整數為佳，5~15 的整數為更佳。

L^3 中之碳數 1~6 的伸烷基，可列舉例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基、伸異丁基、伸戊基、伸新戊基、伸己基，但伸乙基較佳。 L^3 為伸異丙基，及 2 價基之 $-(L^3-O)-$ 複數存在，則伸異丙基的鍵結方向，會有伸甲基與此 2 價的基中的氧鍵結的情況及不鍵結的情況之 2 種情況，此伸異丙基的鍵結方向，可為 1 種的鍵結方向，亦可 2 種的鍵結方向混合存在。而且， L^3 為用 2 種以上的伸烷基構成時，2 種以上的 $-(L^3-O)_p-$ 的鍵結形態可為無規共聚合、嵌段共聚合的任一種。

[化 8]



一般式 (4) 中， L^4 表示碳數 1~6 的伸烷基， r 表示 1~25 的整數。由更提高親水性、耐顯影液性、所得到的硬化膜的機械強度及柔軟性之觀點而言， r 為 2~10 的整數為佳，4~8 的整數更佳； s 表示 0~25 的整數，由親水性及耐顯影液性之觀點而言， s 為 1~20 的整數為佳，5~15 的整數更佳。

L^4 中之碳數 1~6 的伸烷基，可列舉例如伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基、伸異丁基、伸戊基、伸新戊基、伸己基，但伸乙基較佳。 L^4 為伸異丙基，及 2 價基之 $-(L^4-O)-$ 複數存在，則伸異丙基的鍵結方向，會有伸甲基與此 2 價的基中的氧鍵結的情況及不鍵結的情況之 2 種情況，此伸異丙基的鍵結方向，可為 1 種的鍵結方向

，亦可 2 種的鍵結方向混合存在。此外 s 為 2 以上時，2 以上的 L^4 可各自相同或不同， L^4 為用 2 種以上的伸烷基構成時，2 種以上的 $-(L^4-O)_s$ -的鍵結形態可為無規共聚合、嵌段共聚合的任一種。

具有上述一般式 (1) 所表示的有機基之光聚合性化合物，例如可對具有 α, β -不飽和羰基之化合物藉由含有 (甲基) 丙烯醯基之化合物的 1,4-加成反應而製造，具有 α, β -不飽和羰基之化合物，可列舉 α, β -不飽和酮、 α, β -不飽和酯、 α, β -不飽和醯胺。含有 (甲基) 丙烯醯基之化合物，可列舉例如 $R-H$ 、 $R-X$ 、 $R-OH$ 、 $R-SH$ 、 $R-M$ 、 $R-O-M$ 、 $R-S-M$ 所表示的化合物。其中， R 表示具有 (甲基) 丙烯醯基之有機基， X 表示鹵素原子， M 表示金屬原子，2 種以上的金屬鹽或金屬與非金屬的鹽。

此外，除了具有上述一般式 (1) 所表示的光聚合性化合物之外，可含有具有其他的乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物作為 (B) 成份，其他的具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物，可列舉例如使多元醇與 α, β -不飽和羧酸反應而得到的化合物、2,2-雙 (4- (甲基) 丙烯氧基聚乙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙 (4- (甲基) 丙烯氧基聚丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙 (4- (甲基) 丙烯氧基聚乙氧基聚丙氧基) 苯基) 丙烷等雙酚 A 系 (甲基) 丙烯酸酯化合物、使含環氧丙基之化合物與 α, β -不飽和羧酸反應而得到的化合物，具有尿烷之 (甲基) 丙烯酸酯化合物等尿烷單體、 γ -氯- β -羥基丙基- β' -(甲基) 丙烯醯基氧基

乙基-o-丁酸酯、 β -羥基乙基- β' -(甲基)丙烯醯基氧基乙基-o-丁酸酯、 β -羥基丙基- β' -(甲基)丙烯醯基氧基乙基-o-丁酸酯、(甲基)丙烯酸烷酯等。此等中由提高密合性之觀點而言，又以含有雙酚 A 系(甲基)丙烯酸酯化合物或具有尿烷鍵之(甲基)丙烯酸酯化合物作為(B)成份較佳，此外，由提高感度及解析度之觀點而言，以含有雙酚 A 系(甲基)丙烯酸酯化合物較佳，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

上述 2,2-雙(4-(甲基)丙烯氧基聚乙氧基)苯基)丙烷，可列舉 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基三乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基四乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基五乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基六乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基七乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基八乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基九乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十一乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十三乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十四乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十五乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基

十六乙氧基) 苯基) 丙烷等。此等中之 2,2-雙(4-(甲基丙烯氧基五乙氧基) 苯基) 丙烷，係可以 BPE-500 (新中村化學工業股份有限公司製，商品名) 由商業上取得；此外，2,2-雙(4-(甲基丙烯氧基十五乙氧基) 苯基) 丙烷，係可以 BPE-1300 (新中村化學工業股份有限公司製，商品名) 由商業上取得，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

上述 2,2-雙(4-(甲基) 丙烯氧基聚丙氧基) 苯基) 丙烷，可列舉 2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基二丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基三丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基四丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基五丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基六丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基七丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基八丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基九丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基十丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基十一丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基十二丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基十三丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基十四丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基十五丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙(4-((甲基) 丙烯氧基十六丙氧基) 苯基) 丙烷等，此等可單獨使用或組合 2 種

以上使用。

上述 2,2-雙 (4- ((甲基) 丙烯氧基聚乙氧基聚丙氧基) 苯基) 丙烷，可列舉例如 2,2-雙 (4- ((甲基) 丙烯氧基二乙氧基八丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙 (4- ((甲基) 丙烯氧基四乙氧基四丙氧基) 苯基) 丙烷、2,2-雙 (4- ((甲基) 丙烯氧基六乙氧基六丙氧基) 苯基) 丙烷等，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

上述使多元醇與 α, β -不飽和羧酸反應而得到的化合物，可列舉例如乙烯基數為 2~14 之聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、丙烯基數為 2~14 之聚丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、乙烯基數為 2~14 且丙烯基數為 2~14 之聚乙烯聚丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、三羥甲基丙烷乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、三羥甲基丙烷四乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、三羥甲基丙烷五乙氧基三 (甲基) 丙烯酸酯、四羥甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、四羥甲基丙烷四 (甲基) 丙烯酸酯、丙烯基數為 2~14 之聚丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯、二季戊四醇六 (甲基) 丙烯酸酯。

上述尿烷單體，可列舉例如 β 位上具有羥基之 (甲基) 丙烯酸基單體與異氰爾酮二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、1,6-六伸甲基二異氰酸酯等

二異氰酸酯化合物之加成反應物，參〔（甲基）丙烯酸基四乙二醇異氰酸酯〕六伸甲基三聚異氰酸酯、EO 改性尿烷二（甲基）丙烯酸酯、EO,PO 改性尿烷二（甲基）丙烯酸酯等。再者，「EO」表示環氧乙烷，被 EO 改性的化合物為具有環氧乙烷基的嵌段結構；此外，「PO」表示環氧丙烷，被 PO 改性的化合物為具有環氧丙烷基的嵌段結構；EO 改性尿烷二（甲基）丙烯酸酯，可列舉例如「UA-11」（新中村化學工業（股）製，商品名），此外，EO,PO 改性尿烷二（甲基）丙烯酸酯，可列舉例如「UA-13」（新中村化學工業（股）製，商品名）。

（C）成份之光聚合起始劑，可列舉例如二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮（米蚩酮）、N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-（4-嗎啉基苯基）-丁酮-1、2-甲基-1-〔4-（甲基硫）苯基〕-2-嗎啉基-丙酮-1 等芳香族酮，2-乙基蒽醌、菲醌、2-tert-丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯並蒽醌、2,3-苯並蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、2-甲基-1,4-萘醌、2,3-二甲基蒽醌等醌類，苯偶因甲基醚、苯偶因乙基醚及苯偶因苯基醚等之苯偶因醚化合物，苯偶因、甲基苯偶因及乙基苯偶因等之苯偶因化合物，苄基二甲基酮縮醇等之苄基衍生物，2-（o-氯苯基）-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-（o-氯苯基）-4,5-二（甲氧基苯基）咪唑二聚物、2-（o-氟苯基）-4,5-苯基咪唑二聚物、2-（o-

甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(p-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等之2,4,5-三芳基咪唑二聚物，9-苯基吡啶及1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷等之吡啶衍生物，N-苯基甘胺酸、N-苯基甘胺酸衍生物、香豆素化合物、噁唑系化合物。此外，2個2,4,5-三芳基咪唑的芳基的取代基可賦予相同且對稱的化合物，亦可賦予不同且非對稱的化合物，此外，如二乙基噻噸與二甲基胺基苯甲酸之組合，亦可組合噻噸酮系化合物與3級胺化合物，此等中由密合性及感度的觀點而言，以2,4,5-三芳基咪唑二聚物為更佳，此等可單獨使用或組合2種以上使用。

(A) 聚合物黏合劑的含有比例，係相對於(A)成份與(B)成份的合計量100質量份，以30~80質量份為佳，50~70質量份為較佳。此含有比例未達30質量份，則會有感光硬化物易變脆，及形成感光性元件時塗膜性變不足的傾向；超過80質量份，則會有光感度不足的傾向。

(B) 光聚合性化合物的含有比例，係相對於(A)成份與後述的(B)成份的合計量100質量份，以20~60質量份為佳，30~55質量份為較佳。此含有比例低於20質量份，則會有光感度變不足的傾向，含有比例超過60質量份，會有感光硬化物變脆，及形成感光性元件時塗膜性變不足的傾向。(B) 光聚合性化合物中，具有一般式(1)所表示的有機基之聚合性化合物的含有比例，由蓋孔信賴性及解析度的觀點而言，1~95質量%較佳，5~80質量%為

更佳，15~50 質量%為特別佳。

(C) 光聚合起始劑的含有比例，係相對於(A)成份與(B)成份的合計量 100 質量份，以 0.01~20 質量份為佳，0.2~5 質量份為較佳，1~4.5 質量份為更佳。此含有比例低於 0.01 質量份則會有光感度變不足的傾向，含有比例超過 20 質量份，則會有因為曝光時組成物的表面的吸收增大而內部的感光硬化變不足的傾向。

再者，本發明的感光性樹脂組成物中，必要時可單獨含有或組合 2 種以之孔雀綠等染料、三溴苯基砒、無色結晶紫等之光發色劑、熱發色防止劑、p-甲苯磺醯胺等可塑劑、顏料、填充劑、消泡劑、難燃劑、穩定劑、密合性賦予劑、塗平劑、剝離促進劑、抗氧化劑、香料、顯影劑、熱交聯劑等之添加劑。此等的添加劑的添加量，係相對於(A)成份與(B)成份的總量 100 質量份而言為 0.01~20 質量份較佳。

此外，本發明的感光性樹脂組成物，必要時可溶解於甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基溶纖素、乙基溶纖素、甲苯、N,N-二甲基甲醯胺、丙二醇單甲基醚等之溶劑或此等的混合溶劑而成為固體成份 30~60 質量%左右的溶液後塗佈。

本發明的感光性樹脂組成物，並沒有特別的限制，但較佳係以液狀光阻塗佈於金屬面，例如銅、銅系合金、鎳、鉻、鐵、不鏽鋼等鐵系合金等，較佳為銅、銅系合金、鐵系合金的表面上乾燥後，必要時被覆保護薄膜後使用，

或是以感光性元件型態使用。

由本發明的感光性樹脂組成物所成的感光性樹脂組成物的厚度，依用途而不同，但以乾燥後的厚度而言 $1\sim 200\mu\text{m}$ 為佳， $1\sim 100\mu\text{m}$ 為較佳，厚度低於 $1\mu\text{m}$ 則會有在工業上的塗佈變困難的傾向，超過 $200\mu\text{m}$ 則會有雖然蓋孔信賴性提高，但感度不足及光阻底部的感光硬化性降低的傾向。

（感光性元件）

本發明的感光性元件，其係具備支持薄膜、與被形成於該支持薄膜之由本發明的感光性樹脂組成物所成的感光性樹脂組成物層。此外，本發明的感光性元件，再具備以接觸於感光性樹脂組成物層的支持薄膜之相反側的面的方式下被層合的保護薄膜。

圖 1 表示較佳實施形態的感光性元件的截面構成之模擬圖，如圖 1 中所示，感光性元件 1 係由支持薄膜 10、與被設置於支持薄膜 10 上的感光性樹脂組成物層 20、與被設置於感光性樹脂組成物層 20 上之保護薄膜 30，其中，感光性樹脂組成物層 20 係使用上述的感光性樹脂組成物所形成的層。

作為支持薄膜 10，可列舉例如聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜、聚酯薄膜等具有耐熱性及耐溶劑性之聚合物薄膜。此等中由透明性的觀點而言，使用聚對苯二甲酸乙二醇酯較佳。再者，此等的聚合物薄

膜，因為之後必須可從感光性樹脂組成物層 20 去除，故不可為施以變成無法去除之表面處理者、或無法去除的材質。

此支持薄膜 10 的厚度，以 $1\sim 100\mu\text{m}$ 為佳， $1\sim 30\mu\text{m}$ 較佳。支持薄膜的厚度低於 $1\mu\text{m}$ ，則會有機械強度降低，及塗佈感光性樹脂組成物時或在顯影前剝離支持薄膜時，支持薄膜變得易破之傾向；另一方面，此厚度超過 $100\mu\text{m}$ ，則會有解析度降低的傾向，及價格變高的傾向。

感光性樹脂組成物層 20，例如可在支持薄膜 10 上塗佈本發明的感光性樹脂組成物後，經由乾燥而形成。塗佈係可藉由例如輥軋塗佈、點塗佈（comma coating）、照相凹版塗佈、氣刀刮塗、擠壓式塗佈、棒塗佈、噴霧塗佈等習知的方法進行，此外，乾燥可以 $70\sim 150^{\circ}\text{C}$ 進行 $5\sim 30$ 分鐘左右。

於支持薄膜 10 上塗佈感光性樹脂組成物時，必要時可塗佈將感光性樹脂組成物溶解於甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、甲苯、N,N-二甲基甲醯胺、丙二醇單甲基醚等之溶劑或此等的混合溶劑之固體成份 $30\sim 60$ 質量%左右的溶液較佳，但是，此時乾燥後的感光性樹脂組成物層 20 中的殘留有機溶劑量，為了防止後續步驟的有機溶劑的擴散，為 2 質量%以下為佳。

感光性樹脂組成物層 20 的厚度，依用途而不同，但以乾燥後的厚度而言 $1\sim 200\mu\text{m}$ 為佳， $1\sim 100\mu\text{m}$ 較佳。支持薄膜的厚度低於 $1\mu\text{m}$ ，則會有塗佈在工業上變難的傾向，

超過 $200\mu\text{m}$ 則會有雖然蓋孔信賴性提高了，但感光變不足，及光阻底部的光硬化性降低的傾向。

保護薄膜 30，可使用例如聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚丙烯薄膜、聚乙烯薄膜、聚酯薄膜等具有耐熱性及耐溶劑性之聚合物薄膜。感光性元件 1 中，保護薄膜 30 可使用與上述的支持薄膜 10 相同的聚合物薄膜。

保護薄膜 30 與感光性樹脂組成物層 20 之間的黏著力，爲了容易從感光性樹脂組成物層 20 剝離保護薄膜 30，小於感光性樹脂組成物層 20 與支持薄膜 10 之間的黏著力較佳。

此外，保護薄膜，以低魚眼的薄膜爲佳。再者，「魚眼」之意，係指將材料藉由熱熔融、混練、2 軸拉伸、澆鑄法等製造薄膜時，材料的異物、未溶解物、氧化劣化物等跑進薄膜中。

保護薄膜 30 的厚度，以 $1\sim 100\mu\text{m}$ 爲佳， $5\sim 50\mu\text{m}$ 較佳， $5\sim 30\mu\text{m}$ 更佳， $15\sim 30\mu\text{m}$ 特別佳。保護薄膜的厚度低於 $1\mu\text{m}$ ，則在層壓時，會有保護薄膜易破裂的傾向；超過 $100\mu\text{m}$ ，則會有價格變高的傾向。

感光性元件 1，可再具有緩衝層、黏著層、光吸收層、阻氣層等中間層。

此外，感光性元件 1，例如可保持原本的平板狀的形態，或捲繞於圓筒狀的卷芯上成爲卷筒狀的形態貯藏，再者，此時，以支持薄膜 10 位於外側的狀態下卷起來爲佳。

此外，感光性元件 1 為不具有保護薄膜 30 之 2 層構成時，該相關的感光性元件，可保持原本的平板狀的形態，或在與感光性樹脂組成物層 20 的支持薄膜側相反側的面上再層合保護薄膜，捲繞於圓筒狀的卷芯上成為卷筒狀的形態貯藏。

卷芯只要是先前技術所使用者即可，並沒有特別的限制，可列舉例如聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、ABS 樹脂（丙烯酸腈-丁二烯-苯乙烯共聚物）等之塑膠所成者。此外，卷成圓筒狀之感光性元件（感光性元件卷筒）的端面上，由端面保護的觀點而言，設置用端面分離器較佳，又由耐熔邊（edge fusion）的觀點而言，再設置防濕端面分離器較佳，此外，梱包感光性元件 1 時，用透濕性小的黑色薄片包裝起來後進行梱包較佳。

< 光阻圖型的形成方法 >

本發明的光阻圖型之形成方法，其係在電路形成用基板上層合由本發明的感光性樹脂組成物所成的感光性樹脂組成物層或本發明的感光性元件的感光性樹脂組成物層，對感光性樹脂組成物層的所定部份照射活性光線，使曝光部感光硬化，接著，去除曝光部以外的部份。再者，「電路形成用基板」之意，係指具備絕緣層、與形成於該絕緣層上的導體層之基板。

本發明的光阻圖型之形成方法，係藉由包括使用具有

保護薄膜之上述感光性元件 1 時，緩慢地將感光性元件 1 的保護薄膜 30 從感光性樹脂組成物層 20 剝離，同時將緩慢露出的感光性樹脂組成物層 20 的面的部份，藉由使其密合於電路形成用基板的應形成電路之面，於電路形成用基板上層合感光性樹脂組成物層 20 之層合步驟，與對於被層合的感光性樹脂組成物層 20 的應曝光的所定部份照射活性光線而形成曝光部之曝光步驟，與接下來去除曝光部以外的未曝光部之顯影步驟，而形成光阻圖型。

層合步驟中於電路形成用基板上層合感光性樹脂組成物層之層合方法，可列舉去除保護薄膜後，一邊加熱感光性樹脂組成物層一邊將感光性樹脂組成物層壓著於電路形成用基板之層合方法。再者，此操作由密合性及隨動性的觀點而言，在減壓下層合較佳。感光性元件的層合，係以 $70\sim 130^{\circ}\text{C}$ 加熱感光性樹脂組成物層及 / 或電路形成用基板較佳，壓著壓力為 $0.1\sim 1.0\text{MPa}$ ($1\sim 10\text{kgf/cm}^2$ 左右) 的壓力較佳，但不特別限定於此等條件。此外，若如上述以 $70\sim 130^{\circ}\text{C}$ 加熱感光性樹脂組成物層，不需要事先使電路形成用基板進行預熱處理。再者，為了更提高層合性，可進行電路形成用基板的預熱處理，此外，層合感光性樹脂組成物層之電路形成用基板的表面，通常為金屬面，但並沒有特別限制。

於曝光步驟中形成曝光部之方法，可列舉介由被稱為底片圖型 (ARTWORK) 之負或正光罩圖型以形成圖像狀之方式照射活性光線之方法 (遮罩曝光法)。此時，感光

性樹脂組成物層上存在的支持薄膜，對於活性光線而言為透明時，可介由支持薄膜照射活性光線，支持薄膜為遮光性時，去除支持薄膜後對感光性樹脂組成物層照射活性光線，此外，亦可採用藉由使用雷射曝光法之直接繪圖曝光以形成圖像狀之方式照射活性光線。

活性光線的光源，可使用習知的光源，例如碳極電弧燈、水銀蒸氣電弧燈、超高壓水銀燈、高壓水銀燈、氙燈等可有效地放射紫外線、可見光者，此外，可使用 Ar 離子雷射及半導體雷射等之可有效地放射紫外線或可見光者，而且，可使用照相用緊急照明燈泡、太陽燈等之可有效地放射可見光者。

顯影步驟中之去除曝光部以外的部份之方法，可列舉感光性樹脂組成物層上支持薄膜存在時，首先去除支持薄膜，然後，用濕式顯影、乾式顯影去除曝光部以外的部份後顯影之方法，藉此形成光阻圖型。

濕式顯影時，使用例如鹼性水溶液、水系顯影液及有機溶劑等之對應於感光性樹脂組成物的顯影液，藉由例如噴霧方式、搖動浸漬、刷洗方式、洗滌方式等習知的方法進行顯影。

顯影液可使用鹼性水溶液等之安全且安定、及操作性佳者，上述鹼性水溶液的鹼可使用例如鋰、鈉或鉀的氫氧化物等之氫氧化鹼、鋰、鈉、或鉍之碳酸鹽或碳酸氫鹽等之碳酸鹼、磷酸鉀、磷酸鈉等之鹼金屬磷酸鹽、焦磷酸鈉、焦磷酸鉀等鹼金屬焦磷酸鹽等。

此外，顯影用的鹼性水溶液，以 0.1~5 質量%碳酸鈉的稀薄溶液、0.1~5 質量%碳酸鉀的稀薄溶液、0.1~5 質量%氫氧化鈉的稀薄溶液、0.1~5 質量%四硼酸鈉的稀薄溶液較佳，此外，顯影所使用的鹼性水溶液的 pH 在 9~11 的範圍內較佳。其溫度可配合感光性樹脂組成物層的顯影性而調節，此外，鹼性水溶液中，可再混入表面活性劑、消泡劑、用於促進顯影的少量有機溶劑。

水系顯影液，可列舉由水或鹼水溶液與一種以上的有機溶劑所成的顯影液，等，其中，鹼水溶液中所含有的鹼，除了上述的鹼以外，可列舉例如硼砂或甲基矽酸鈉、氫氧化四甲基銨、乙醇胺、乙二胺、二乙撐三胺、2-胺基-2-羥基甲基-1,3-丙二醇、1,3-二胺丙醇-2、嗎啉。有機溶劑可列舉例如 3 丙酮醇、丙酮、乙酸乙酯、具有碳數 1~4 的烷氧基之烷氧基乙醇、乙醇、異丙醇、丁醇、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二乙二醇單丁基醚。此等可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

水系顯影液，係使有機溶劑的濃度成為 2~90 質量%較佳，其溫度可配合顯影性調整，而且，水系顯影液的 pH，在可充分進行光阻的顯影的範圍內儘可能降低，使 pH 為 8~12 為佳，pH 為 9~10 更佳，此外，水系顯影液中，可少量添加界面活性劑、消泡劑等。

有機溶劑系顯影液，可列舉例如 1,1,1-三氯乙烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、環己酮、甲基異丁酮、 γ -丁內酯。此等的有機溶劑，為了防止起火，以 1~20

質量%範圍添加水較佳。

上述的顯影液，必要時可合併 2 種以上使用。

顯影方式，可列舉例如浸漬方式、水閘（paddle）方式、噴霧方式、刷洗方式、洗滌方式等之方法，此等中使用高壓噴霧方式，由解析度提高的觀點而言較佳。

本發明的光阻圖型之形成方法中，必要時亦可進行 60~250℃ 左右的加熱或 0.2~10mJ/cm² 左右的曝光，使光阻圖型再硬化，作為顯影後的處理。

< 印刷電路板之製造方法 >

本發明的印刷電路板之製造方法，其係具備：對藉由上述本發明的光阻圖型之形成方法形成有光阻圖型之電路形成用基板，進行蝕刻或鍍敷後形成電路圖型之步驟。

電路形成用基板的蝕刻及鍍敷，係所形成的光阻圖型作為光罩，對電路形成用基板的導體層進行。蝕刻所使用的蝕刻液，可列舉例如氯化銅溶液、氯化鐵溶液、鹼蝕刻溶液、過氧化氫系蝕刻液。此等中由蝕刻因子優良的觀點而言，使用氯化鐵溶液較佳。此外，進行鍍敷時的鍍敷法，可列舉例如硫酸銅鍍敷、焦磷酸銅等銅鍍敷、高均一性焊鍍（high throw solder plating）等焊鍍，瓦特浴（硫酸鎳-氯化鎳）鍍敷、胺基磺酸鎳鍍敷等之鎳鍍敷，硬金鍍敷、軟金鍍敷等金鍍敷。

蝕刻或鍍敷結束後，光阻圖型係例如可使用比顯影所使用的鹼性水溶液更強的鹼性水溶液進行剝離，此強鹼性

水溶液，可列舉例如 1~10 質量%氫氧化鈉水溶液、1~10 質量%氫氧化鉀水溶液等。剝離方式可列舉例如浸漬方式、噴霧方式等，此等可單獨使用或合併使用。

經由上述作法可得到印刷電路板，但在本實施形態的印刷電路板之製造方法中，不僅適用於單層的印刷電路板的製造，亦可適用於多層印刷電路板的製造。此外，採用如上述的製造方法，可適用於製造具有小孔徑貫通孔之多層印刷電路板。

以上，說明了關於本發明的較佳實施型態，但本發明並非侷限於上述實施型態者。

【實施方式】

以下，藉由實施例更詳細說明本發明，但本發明並非侷限於此等實施例之發明。

< 合成例 1 >

在具備攪拌機、迴流冷卻器、溫度計、滴下漏斗及氮氣導入管之燒瓶中，加入甲基溶纖劑與甲苯之混合液（甲基溶纖劑/甲苯=3/2（質量比），以下稱為「溶液 s」）400g，一邊吹入氮氣一邊攪拌，加熱至 80℃。另一方面，準備混合作為單體之甲基丙烯酸 100g、甲基丙烯酸甲酯 250g、丙烯酸乙酯 100g 及苯乙烯 50g，與偶氮雙異丁腈 0.8g 之溶液（以下稱為「溶液 a」），接著於被加熱至 80℃ 的溶液 s 中用 4 小時滴入溶液 a 後，在以 80℃ 攪拌下保

溫 2 小時，而且，將在 100g 的溶液 s 中溶解偶氮雙異丁腈 1.2g 的溶液，用 10 分鐘滴入至燒瓶內。然後，一邊攪拌滴入後的溶液，一邊以 80℃ 保溫 3 小時，於 90℃ 中加熱 30 分鐘，以 90℃ 保溫 2 小時後，冷卻後得到黏合劑聚合物溶液。此黏合劑聚合物溶液中，加入丙酮使不揮發成份（固體成份）成為 50 質量%進行調製，得到作為（A）成份之黏合劑聚合物的溶液。所得到的黏合劑聚合物的重量平均分子量為 80000，GPC 的條件如下述。

（ GPC 條件 ）

泵：日立 L-6000 型（（股）日立製作所製，商品名）

管柱：Gelpack GL-R420 + Gelpack GL-R430 + Gelpack GL-R440（合計 3 支）（日立化成工業（股）製，商品名）

溶離液：四氫呋喃

測量溫度：25℃

流量：2.05mL/分鐘

檢測器：日立 L-3300 型 RI（（股）日立製作所製，商品名）

< 合成例 2 >

在具備攪拌機、溫度計、滴下漏斗及氮氣導入管之燒瓶中，加入氫化鈉（60%油分散劑）1.0g，加入乾燥己烷

洗淨氫化鈉，洗淨氫化鈉後，一邊吹入氮氣一邊加入乾燥四氫呋喃 200g，將十乙二醇單丙烯酸酯 10.2g 用 30 分鐘滴入至燒瓶內，以室溫（25℃）攪拌 1 小時，接著將冷卻至 0℃，將乾燥四氫呋喃 200g 及聚乙二醇 #400 二丙烯酸酯（新中村化學工業（股）製，商品名「A-400」）10.4g 的混合液，用 60 分鐘滴入至燒瓶內，以 0℃ 攪拌 1 小時，更於室溫（25℃）攪拌 2 小時，接著，於燒瓶內加入 1N 鹽酸後停止反應，分離有機層與水層。用四氫呋喃萃取水層中殘留的有機物，與上述的有機層一起依照飽和碳酸氫鈉水溶液、飽和食鹽水的順序洗淨，在有機層中加入硫酸鈉進行乾燥後，由減壓濃縮得到（B1）成份。

< 合成例 3 >

除了將聚乙二醇 #400 二丙烯酸酯的使用量變更爲 5.2g 以外，其餘進行與合成例 2 同樣的操作，得到（B2）成份。

< 合成例 4 >

除了使用 EO 改性尿烷二丙烯酸酯（新中村化學工業（股）製，商品名「UA-11」）15.6g，取代聚乙二醇 #400 二丙烯酸酯以外，其餘進行與合成例 2 同樣的操作，得到（B3）成份。

< 合成例 5 >

除了使用 UA-11（新中村化學工業（股）製，商品名）7.8g，取代聚乙二醇#400 二丙烯酸酯以外，其餘進行與合成例 2 同樣的操作，得到（B4）成份。

（感光性樹脂組成物的調製）

將表 1 所示的材料依同表中所示的摻合量（單位：質量份）進行摻合，調製實施例及比較例的感光性樹脂組成物。

〔 表 1 〕

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2
(A)成份		120 (固形分 60)	120 (固形分 60)	120 (固形分 60)	120 (固形分 60)	120 (固形分 60)	120 (固形分 60)
(B) 成份	(B1)成份	15	-	-	-	-	-
	(B2)成份	-	15	-	-	-	-
	(B3)成份	-	-	15	-	-	-
	(B4)成份	-	-	-	15	-	-
	BPE-500 ¹⁾	15	15	15	15	15	15
	A-400 ²⁾	-	-	-	-	15	-
	APG-400 ³⁾	-	-	-	-	-	15
	FA-MECH ⁴⁾	10	10	10	10	10	10
(C) 成份	(C1)成份 ⁵⁾	4	4	4	4	4	4
	(C2)成份 ⁶⁾	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
添加劑	孔雀綠	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	隱色結晶紫	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
溶劑	丙酮	10	10	10	10	10	10
	甲苯	10	10	10	10	10	10
	甲醇	10	10	10	10	10	10

1) 2,2'-雙〔4-(甲基丙烯氧基十五乙氧基)苯基〕丙烷(新中村化學工業(股)製)

2) 聚乙二醇#400 二丙烯酸(新中村化學工業(股)製)

3) 聚丙二醇#400 二丙烯酸酯(新中村化學工業(股)製)

4) γ -氯- β -羥基丙基- β' -(甲基)丙烯醯基氧基乙基-o-丁酸酯(日立化成工業(股)製)

5) 2-(o-氯代苯基)-4,5-二苯基咪唑 2 聚物

6) N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮

接著，將所得到的感光性樹脂組成物的溶液，均勻塗佈於 $16\mu\text{m}$ 厚的聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜（PET 薄膜，帝人（股）製，商名品「G2-16」）上，使用 100°C 的熱風對流式乾燥器乾燥 10 分鐘後，得到用聚乙烯製的保護薄膜（TAMAPOLY（股）製，商品名「NF-13」）被覆的感光性元件，感光性樹脂組成物層的乾燥後的膜厚為 $40\mu\text{m}$ 。

〔蓋孔信賴性的評估〕

如圖 2 所示，在兩面被貼上厚度 $35\mu\text{m}$ 的銅箔之 1.6mm 厚的貼銅層合板（日立化成工業（股）製，「MCL-E-67」（商品名））上，用起模機製作直徑 4mm 、 5mm 及 6mm 的孔徑之各自分開的圓孔 41 及 3 個圓孔連在一起之 3 連孔 42，製作圓孔 41 及 3 連孔 42 時所產生的毛邊，使用具有相當於 #600 的刷子之研磨機（三啓（股）製）去除，將其作為孔破裂數測量用基板 40。

將所得到的孔破裂數測量用基板 40 於 80°C 加溫，於其銅表面上，將實施例及比較例所得到的感光性元件，一邊剝離保護薄膜一邊使感光性樹脂組成物層向著孔破裂數測量用基板 40，以 120°C 、 0.4MPa 的條件層合，層合後，冷卻孔破裂數測量用基板 40，在孔破裂數測量用基板的溫度成為 23°C 時，在 PET 薄膜面上，使 41 段階梯密度片（富士軟片（股）製，商品名「日立 41 段階梯密度片」）緊密黏著，用具有高壓水銀燈之曝光機（ORC（股）製

，商品名「HMW-201B」），以 23 段為感光硬化之曝光量使感光性樹脂組成物層進行感光硬化。

曝光後，於室溫（25℃）放置 15 分鐘，接著，剝離為支持體的 PET 薄膜，以 30℃ 藉由噴霧 1 質量 % 碳酸鈉水溶液 60 秒而顯影。顯影後，測量被形成於 3 連孔 42 上的硬化膜（光阻）的孔破製數，算出異形蓋孔破裂率，此異形蓋孔破裂率愈小，可評估其蓋孔信賴性愈好。

而且，關於被形成於孔徑 4mm 的圓孔 41 上的硬化膜，使用插入徑 1.5mm 的圓柱，用電流計（股）RHEOTECH 製）測量破裂為止的強度與拉伸，如此作法所測量的強度及拉伸數值愈大，可評估為蓋孔信賴性愈好，此等結果列示於表 2。

〔光感度〕

關於實施例及比較例所得到的各感光性元件，藉由以下的方法在貼銅層合板上層壓感光性樹脂組成物層，得到層合物，亦即，在兩面被層合銅箔（厚度 35mm）之玻璃環氧劑的貼銅層合板（日立化成工業（股）製，「MCL-E-67」）上，使用具有相當於 #600 的刷子之研磨機（三啓（股）製）進行研磨、水洗後，用空氣流進行乾燥，然後，所得到的貼銅層合板於 80℃ 加溫，一邊從感光性樹脂組成物層剝離感光性元件的保護薄膜，一邊將感光性樹脂組成物層，用 110℃ 加熱輥軋，以 1.5m/分鐘的速度層壓於上述貼銅層合板上，得到層合物。

在上述層合物的 PET 薄膜上，載置作為底片之日立 41 段階梯密度片，使用具有高壓水銀燈之曝光機（ORC 製作所製，商品名「HMW-201B」），使感光性樹脂組成物層進行曝光，接著，剝離 PET 薄膜，藉由噴霧 30℃ 的 1 質量%碳酸鈉水溶液 60 秒，去除未曝光部份，以階梯密度片的 23 段光硬化之曝光量作為光感度，結果列示於表 2，此數值愈小，表示光感度愈高。

〔解析度〕

使用與上述「光感度」的評估同樣的條件製作層合物，接著，將具有日立 41 段階梯密度片之光照圖、具有作為解析評估用負片之線寬/間隔寬為 10/10~47/47（單位： μm ）的電路圖型之光照圖，緊密黏著於層合物的 PET 薄膜上，接著，使用具有高壓水銀燈之曝光機，以日立 41 段階梯密度片的顯影後的殘留階梯密度片段數成為 23 段之照射能量進行曝光，接著，剝離 PET 薄膜，藉由噴霧 30℃ 的 1 質量%碳酸鈉水溶液 60 秒，去除未曝光部份後進行顯影，此時，解析度係藉由可乾淨地去除未曝光部份之線寬間的間隔寬的最小值（單位： μm ）進行評估，結果列示於表 2，此數值愈小表示解析度愈佳。

〔 表 2 〕

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2
光感度(mJ/cm ²)	62	65	64	67	62	75
解析度(μ m)	27	30	30	32	27	30
異形蓋孔破裂率(%)	20	20	15	18	42	50
強度(N)	5.0	5.1	5.3	5.3	4.3	4.0
拉伸(mm)	1.2	1.2	1.5	1.4	0.9	0.9

由表 2 所示的結果可以很清楚的了解，確認本發明的感光性樹脂組成物（實施例 1~4），異形蓋孔破裂率低，強度及拉伸的數值大。相對於此，比較例 1 及 2 的感光性樹脂組成物，異形蓋孔破裂率高，強度及拉伸的數值小。由此可確認，依據本發明的感光性樹脂組成物，可形成具有充分的機械強度及柔軟性之硬化膜，可達成充分優異的蓋孔信賴性。此外，依據本發明，可提供使用上述的感光性樹脂組成物的感光性元件、光阻圖型之形成方法及印刷電路板之製造方法。

產業上可利用性

依據本發明，可提供可形成具有充分的機械強度及柔軟性之硬化膜，且蓋孔信賴性充分優異之感光性樹脂組成物，以及使用其之感光性元件、光阻圖型之形成方法及印刷電路板之製造方法。

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕表示本發明的感光性元件的較佳實施形態之

模擬截面圖。

〔圖 2〕表示用於評估異形蓋孔破裂率之孔破裂數測量用基板之平面圖。

〔圖 3〕圖 2 中以 A 表示的範圍中之 3 連孔的擴大圖。

【主要元件符號說明】

1：感光性元件

10：支持體

20：感光性樹脂組成物

30：保護薄膜

40：孔破裂數測量用基板

41：圓孔

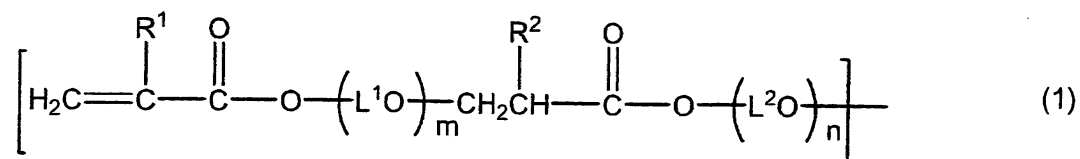
42：3 連孔

43：貼銅層合板

五、中文發明摘要

發明之名稱：感光性樹脂組成物，感光性元件，光阻圖型之形成方法及印刷電路板之製造方法

本發明係提供感光性樹脂組成物，其為含有（A）黏合劑聚合物、（B）具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物及（C）光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，該（B）成份含有具有下述一般式（1）所表示的有機基之光聚合性化合物，



式中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或甲基， L^1 及 L^2 各自獨立地表示碳數 1~6 的伸烷基， m 及 n 各自獨立地表示以使 m 與 n 的總和成為 0~50 之方式選出之 0~50 之整數。

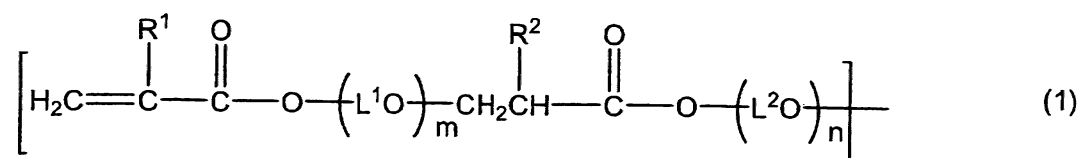
六、英文發明摘要

發明之名稱：

十、申請專利範圍

1. 一種感光性樹脂組成物，其為含有（A）黏合劑聚合物、（B）具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物及（C）光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，其特徵係該（B）成份含有具有下述一般式（1）所表示的有機基之光聚合性化合物，

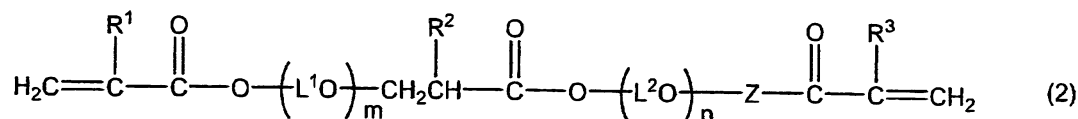
〔化 1〕



〔式（1）中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或甲基， L^1 及 L^2 各自獨立地表示碳數 1~6 的伸烷基， m 及 n 各自獨立地表示以使 m 與 n 的總和成為 0~50 之方式選出之 0~50 之整數〕。

2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中該具有一般式（1）所表示的有機基之光聚合性化合物，為下述一般式（2）所表示之光聚合性化合物，

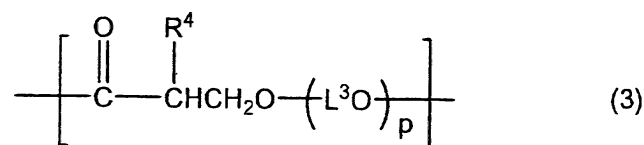
〔化 2〕



〔式（2）中， R^1 、 R^2 及 R^3 各自獨立地表示氫原子或甲基， L^1 及 L^2 各自獨立地表示碳數 1~6 的伸烷基， Z 表示單鍵或 2 價的有機基， m 及 n 各自獨立地表示以使 m 與 n 的總和成為 0~50 之方式選出之 0~50 之整數〕。

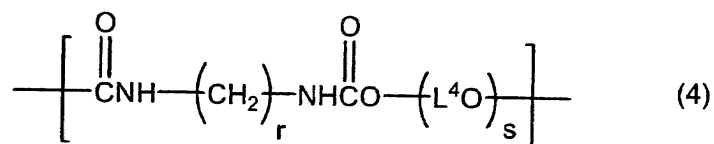
3. 如申請專利範圍第 2 項之感光性樹脂組成物，其中該 Z 為下述一般式 (3) 或 (4) 所表示之 2 價的有機基，

[化 3]



[式 (3) 中， R^4 表示氫原子或甲基， L^3 表示碳數 1~6 的伸烷基，p 表示 0~25 的整數]

[化 4]



[式 (4) 中， L^4 表示碳數 1~6 的伸烷基，r 表示 1~25 的整數，s 表示 0~25 的整數]。

4. 一種感光性元件，其特徵係具備支持薄膜、與被形成於該支持薄膜之由申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之感光性樹脂組成物所成的感光性樹脂組成物層。

5. 一種光阻圖型之形成方法，其特徵係在電路形成用基板上層合申請專利範圍第 4 項之感光性元件的感光性樹脂組成物層，以形成圖像狀之方式對該感光性樹脂組成物照射活性光線，使曝光部感光硬化，而去除曝光部以外的部份。

6. 一種印刷電路板之製造方法，其特徵係具備：對藉由申請專利範圍第 5 項之光阻圖型之形成方法形成有光

阻圖型之電路形成用基板，進行蝕刻或鍍敷後形成電路圖型之步驟。

圖 1

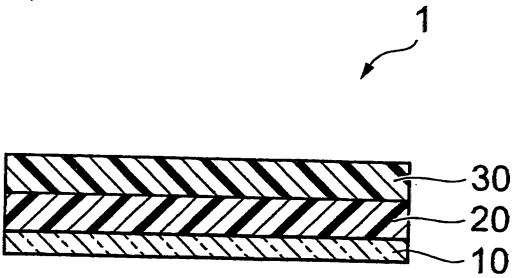


圖2

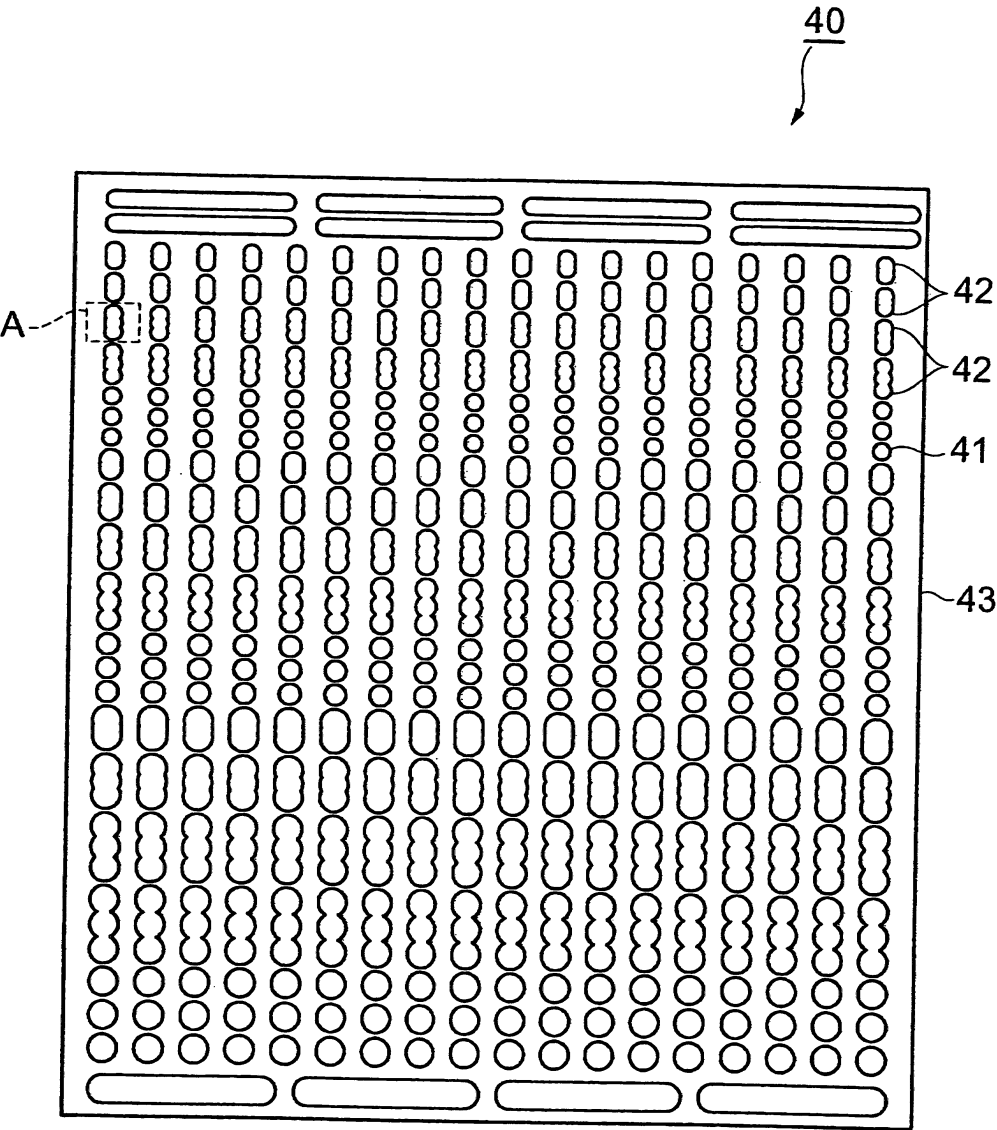
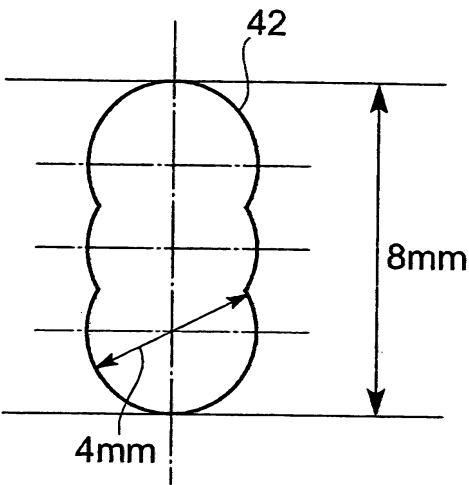


圖 3



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(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：無