



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104111583 B

(45)授权公告日 2019.01.01

(21)申请号 201410381347.5

(22)申请日 2006.05.22

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104111583 A

(43)申请公布日 2014.10.22

(30)优先权数据
2005-150133 2005.05.23 JP
2006-105416 2006.04.06 JP

(62)分案原申请数据
200680017652.X 2006.05.22

(73)专利权人 日立化成株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 宫坂昌宏 熊木尚

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 金鲜英 何杨

(51)Int.Cl.
G03F 7/027(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/00(2006.01)

(56)对比文件
US 5221595 A,1993.06.22,
JP H05179226 A,1993.07.20,
CN 1205784 A,1999.01.20,
US 4845011 A,1989.07.04,
US 5221595 A,1993.06.22,

审查员 王碧琛

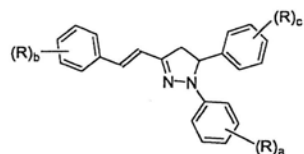
权利要求书3页 说明书18页 附图5页

(54)发明名称

感光性树脂组合物,感光性元件,光致抗蚀图形的形成方法及印刷电路板的制造方法

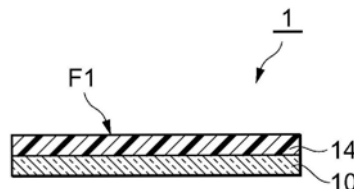
(57)摘要

本发明涉及感光性树脂组合物,感光性元件,光致抗蚀图形的形成方法及印刷电路板的制造方法。本发明提供一种感光性树脂组合物,其特征为,含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物、(C1)下述通式(1)所表示的化合物,

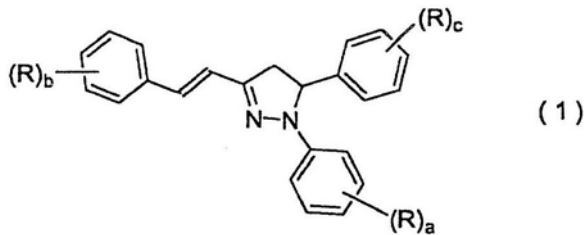


(1)式(1)中,至少1

个R表示碳数1~10的烷氧基,a、b及c的总和为1~6;a、b及c的总和为2~6时,同一分子中的复数的各个R相同或相异。



1. 一种感光性树脂组合物在用于通过直接绘图曝光法形成光致抗蚀图形中的应用,其特征为,所述感光性树脂组合物含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物、(C1)下述通式(1)所表示的化合物,进一步含有(C2)2,4,5-三芳基咪唑二聚物或其衍生物,



式(1)中,至少1个R表示异丙基或碳数4~12的烷基,a、b及c的总和为1~6;a、b及c的总和为2~6时,同一分子中的复数的各个R相同或相异,

所述(A)成分为含有丙烯酸系聚合物的成分,所述丙烯酸系聚合物具有来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单体单元与来自丙烯酸的烷基酯和/或甲基丙烯酸的烷基酯的单体单元作为构成单元,

所述(B)成分含有含双酚A骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。

2. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述R为选自由正丁基、叔丁基、叔辛基及十二烷基所组成的组中的1种以上的烷基。

3. 根据权利要求1所述的应用,其中,相对于所述(A)成分与所述(B)成分的总量100质量份,所述(C1)成分的配合量为0.05~0.8质量份。

4. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述(A)成分的重均分子量为40000~80000。

5. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述(A)成分的重均分子量为45000~80000。

6. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述(A)成分进一步含有来自苯乙烯的单体单元作为构成单元。

7. 根据权利要求6所述的应用,其中,以粘合剂聚合物的总量为基准,所述(A)成分中来自苯乙烯的所述单体单元的含量为3~30质量%。

8. 根据权利要求6所述的应用,其中,以粘合剂聚合物的总量为基准,所述(A)成分中来自苯乙烯的所述单体单元的含量为4~28质量%。

9. 根据权利要求6所述的应用,其中,以粘合剂聚合物的总量为基准,所述(A)成分中来自苯乙烯的所述单体单元的含量为5~27质量%。

10. 根据权利要求1所述的应用,其中,相对于所述(A)成分及所述(B)成分的总量100质量份,所述(B)成分的配合量为20~80质量份。

11. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述(B)成分包含具有1个乙烯性不饱和键的单官能性的光聚合性化合物、与具有2个以上的乙烯性不饱和键的多官能性的光聚合性化合物。

12. 根据权利要求1所述的应用,其中,相对于所述(A)成分与所述(B)成分的总量100质量份,所述(C2)2,4,5-三芳基咪唑二聚物或其衍生物的配合量为3~5质量份。

13. 根据权利要求1所述的应用,其中,a、b和c各自表示0~2的整数。

14. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述a、b和c的总和为1或2。

15. 根据权利要求1所述的应用,其被使用于曝光于在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光下形成光致抗蚀图形。

16. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述(C1)成分的最大吸收波长为370nm以上且未满420nm。

17. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述(C1)成分的最大吸收波长为380nm以上且未满400nm。

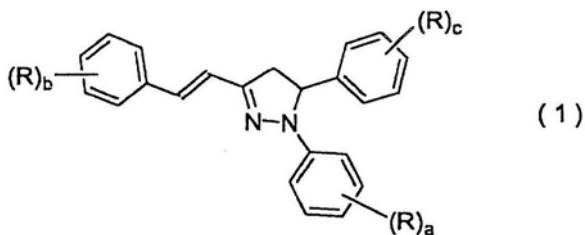
18. 根据权利要求1所述的应用,其中,所述感光性树脂组合物还含有无色结晶紫。

19. 根据权利要求18所述的应用,其中,所述无色结晶紫的配合比例相对于所述(A)成分与所述(B)成分的合计量100质量份为0.01~10质量份。

20. 根据权利要求18所述的应用,其中,所述无色结晶紫的配合比例相对于所述(A)成分与所述(B)成分的合计量100质量份为0.05~5质量份。

21. 一种感光性元件在用于通过直接绘图曝光法形成光致抗蚀图形中的应用,其特征为,所述感光性元件具备支撑体和设置于该支撑体上的含有感光性树脂组合物的感光层,进一步含有(C2) 2,4,5-三芳基咪唑二聚物或其衍生物,

所述感光性树脂组合物含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物、(C1)下述通式(1)所表示的化合物,



式(1)中,至少1个R表示异丙基或碳数4~12的烷基,a、b及c的总和为1~6;a、b及c的总和为2~6时,同一分子中的复数的各个R相同或相异,

所述(A)成分为含有丙烯酸系聚合物的成分,所述丙烯酸系聚合物具有来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单体单元与来自丙烯酸的烷基酯和/或甲基丙烯酸的烷基酯的单体单元作为构成单元,

所述(B)成分含有含双酚A骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。

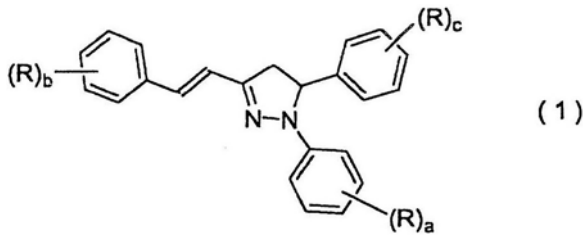
22. 一种光致抗蚀图形的形成方法,其特征为具备下述工序:

感光层形成工序,在基板上形成含有感光性树脂组合物的感光层,

曝光工序,使所述感光层的规定部分曝光于在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光,以及

显影工序,使经曝光的所述感光层进行显影形成光致抗蚀图形,

所述感光性树脂组合物含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物、(C1)下述通式(1)所表示的化合物,进一步含有(C2) 2,4,5-三芳基咪唑二聚物或其衍生物,



式(1)中,至少1个R表示异丙基或碳数4~12的烷基,a、b及c的总和为1~6;a、b及c的总和为2~6时,同一分子中的复数的各个R相同或相异,

所述(A)成分为含有丙烯酸系聚合物的成分,所述丙烯酸系聚合物具有以来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单体单元与来自丙烯酸的烷基酯和/或甲基丙烯酸的烷基酯的单体单元作为构成单元,

所述(B)成分含有含双酚A骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,
通过直接绘图曝光法进行所述曝光工序。

23.一种印刷电路板的制造方法,其特征为具备下述工序:

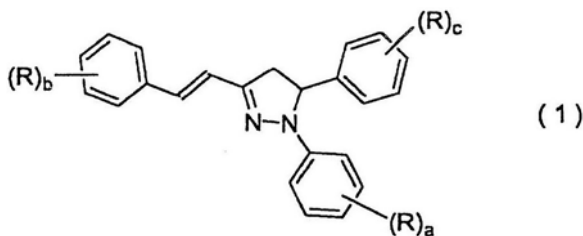
感光层形成工序,在基板上形成含有感光性树脂组合物的感光层,

曝光工序,使所述感光层的规定部分曝光于在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光,

显影工序,使经曝光的所述感光层进行显影形成光致抗蚀图形,以及

导体图形形成工序,以所述光致抗蚀图形为基础,在所述基板上形成导体图形,

所述感光性树脂组合物含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物、(C1)下述通式(1)所表示的化合物,进一步含有(C2)2,4,5-三芳基咪唑二聚物或其衍生物,



式(1)中,至少1个R表示异丙基或碳数4~12的烷基,a、b及c的总和为1~6;a、b及c的总和为2~6时,同一分子中的复数的各个R相同或相异,

所述(A)成分为含有丙烯酸系聚合物的成分,所述丙烯酸系聚合物具有以来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单体单元与来自丙烯酸的烷基酯和/或甲基丙烯酸的烷基酯的单体单元作为构成单元,

所述(B)成分含有含双酚A骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,
通过直接绘图曝光法进行所述曝光工序。

感光性树脂组合物,感光性元件,光致抗蚀图形的形成方法及 印刷电路板的制造方法

[0001] 本发明是申请号为200680017652X(国际申请号为PCT/JP2006/310134)、申请日为2006年5月22日、发明名称为“感光性树脂组合物,感光性元件,光致抗蚀图形的形成方法及印刷电路板的制造方法”的发明申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明是关于感光性树脂组合物、感光性元件、光致抗蚀图形的形成方法及印刷电路板的制造方法。

背景技术

[0003] 在印刷电路板、等离子显示器用电路板、液晶显示器用电路板、大规模集成电路、薄型晶体管、半导体封装等的微细电子回路,一般而言是经由所谓的光学蚀刻法(光微影术)形成光致抗蚀图形的工序而制造。光学蚀刻法为例如依下述作法于基板上形成导体图形,首先在设置于基板上的感光层上,通过具有规定图形的光掩模膜照射紫外线等光进行曝光,然后通过曝光部与非曝光部的溶解度不同的显影液进行显影后形成光致抗蚀图形,接着通过以该光致抗蚀图形作为光掩模对基板进行镀覆加工、蚀刻加工等,在基板上形成导体图形。

[0004] 特别是于印刷电路板、半导体封装等表面封装技术领域,正积极进行使电子回路的配线更高密度化的技术开发,所以要求以10 μm 以下尺寸形成构成配线的导体图形,因此,对于光学蚀刻法所使用的感光性树脂组合物,要求10 μm 以下尺寸的分辨率。

[0005] 此外,对于感光性组合物则要求更高的感光度化。伴随着配线的高密度化,由于电源线的电阻而引起电压降低的问题会有显著化的倾向。对于此问题,通过使光致抗蚀图形的膜厚变厚,使构成电路的导体层厚至10 μm 左右以上是有效的。为了以高生产性形成膜厚呈厚的光致抗蚀图形,要求感光性树脂更高感光度化。

[0006] 另一方面,作为光致抗蚀图形的形成方法,不使用光掩模图形而直接绘图光致抗蚀图形的所谓的直接绘图曝光法受到注目,认为依据该直接绘图曝光法,可形成高生产性且高分辨率的光致抗蚀图形。于是,近年渐渐可实际使用振荡出波长405nm的激光器,寿命长且高输出率的氮化镓系蓝色激光源作为光源,期望通过在直接绘图曝光法中使用这样的短波长的激光,可形成对于以往技术而言制造困难的高密度的光致抗蚀图形。作为这样的直接绘图曝光法,由Ball Semiconductor公司提案使用Texas Instruments公司所提倡的DLP(Digital Light Processing,数字光学处理)系统的方法,而适用于此方法的曝光装置已开始实用化。

[0007] 而且,意图通过使用如上述的蓝色激光等激光作为活性光线的直接绘图曝光法来形成光致抗蚀图形的感光性树脂组合物,目前为止已有几个提案(参考例如专利文献1、2)。

[0008] 专利文献1:日本特开2002-296764号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2004-45596号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

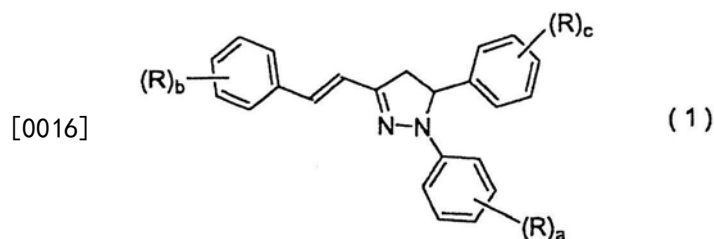
[0011] 但是,以往技术的感光性树脂组合物,通过直接绘图曝光法形成高密度的光致抗蚀图形时,从感光度与分辨率的观点来说并不够充足。

[0012] 因此,本发明的目的是提供能以充足的感光度及分辨率进行通过直接绘图曝光法形成光致抗蚀图形的感光性树脂组合物、使用该感光性树脂组合物的感光性元件、光致抗蚀图形的形成法及印刷电路板的制造方法。

[0013] 解决课题的手段

[0014] 本发明为解决上述的课题,提供含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物及(C1)下述通式(1)所表示的化合物的感光性树脂组合物。

[0015] [化1]



[0017] 这里,式(1)中,R系至少1个表示碳数1~10的烷氧基或碳数1~12的烷基,a、b及c的总和为1~6,而a、b及c的总和为2~6时,同一分子中的复数的各个R可相同或不同。

[0018] 本发明的感光性树脂组合物,通过组合如上述的特定成分而构成,故能以充足的感光度及分辨率进行通过直接绘图曝光法形成光致抗蚀图形。本发明人认为,通过使用含有如上述(C1)成分这样的具有特定的取代基的吡唑啉衍生物的光聚合引发剂,能够得到如上述的感光度和分辨率提高的效果。

[0019] 此外,本发明的感光性树脂组合物的上述(C1)成分中,优选a、b及c各自地表示0~2的整数。

[0020] 本发明的感光性树脂组合物,其(A)成分优选含有来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单体单元与来自丙烯酸的烷基酯和/或甲基丙烯酸的烷基酯的单体单元作为构成单元的丙烯酸系聚合物,藉此,可以更进一步提高碱显影性及光照射后的抗蚀剂剥离性。

[0021] 本发明的感光性树脂组合物,除了上述成分,优选还含有作为(C2)成分的2,4,5-三芳基咪唑二聚物或其衍生物,此(C2)成分与(C1)成分同样具有作为光聚合引发剂的功能。通过并用(C1)成分与(C2)成分作为光聚合引发剂,产生更进一步提高感光度及分辨率的相乘效果,同时也可提高对于基板的密合性。

[0022] 本发明的感光性树脂组合物,相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,优选(B)成分的配合量为20~80质量份、(C1)成分的配合量为0.001~5.0质量份。

[0023] 此外,在上述通式(1)所表示的化合物中,R表示碳数1~10的烷氧基或碳数1~3的烷基时,该R为甲氧基和/或异丙基较佳,而a、b及c的总和为1~2较佳。

[0024] 再者,在上述通式(1)所表示的化合物中,R表示碳数4~12的烷基时,该R可为1种以上选自由正丁基、叔丁基、叔辛基及十二烷基所组成的组中的烷基。吡唑啉衍生物具有这样的取代基时,可以使感光性树脂组合物的感光度及分辨率非常充足。

[0025] 本发明的感光性树脂组合物,优选被使用于以在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光进行曝光来形成光致抗蚀图形,特别优选被使用于以在390nm以上且未满410nm的波长范围内具有波峰的光进行曝光来形成光致抗蚀图形。通过使用在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光作为活性光线的直接绘图曝光法等,可轻易形成高密度的光致抗蚀图形。本发明的感光性树脂组合物,对于通过这种特定波长的光形成光致抗蚀图形而言特别有用。

[0026] 此处,「具有波峰」意味着在规定的波长范围内光强度显示出极大值。

[0027] 该本发明的感光性树脂组合物,优选(C1)成分的最大吸收波长为370nm以上且未满420nm,「最大吸收波长」意味着吸光度达到最高的波长。作为使用以往的感光性树脂组合物中所含有的成分,而得到适用于上述直接绘图曝光法等感光性树脂组合物的手段,有单纯地增加光聚合引发剂的添加量,以增大全波长的吸光度,对于在390nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光也增大其吸光度而确保感光度的方法。但以往的含有4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮作为引发剂的感光性树脂组合物,其最大吸收波长为365nm附近。因此,在390nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光,位于感光性树脂组合物的吸光度的波峰(最大吸收波长:365nm)的波脚部。故如果照射的光的波长偏差几纳米左右,则其感光度变动极大。另一方面,直接绘图曝光法等所使用的激光,具有某程度的波长分布,照射时的波长具有几纳米左右的振动幅度。由上述可知,仅单纯的增加光聚合引发剂的添加量,会有降低感光度稳定性的倾向。

[0028] 另一方面,上述本发明的感光性树脂组合物,以在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光进行曝光时,通过使(C1)成分的最大吸收波长为370nm以上且未满420nm,即使所吸收的光的波长偏差几纳米左右,其感光度的变动也会充分地抑制,因此,对于照射光的波长的几纳米左右的偏差,也可更进一步良好地应对。

[0029] 此外,(C1)成分的最大吸收波长如果未满370nm,则对于在390nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光(例如405nm的激光),会有感光度降低的倾向,如果最大吸收波长为420nm以上,则在黄光环境下会有稳定性降低的倾向。

[0030] 本发明提供具备支撑体、设置于该支撑体上的含有上述本发明的感光性树脂组合物的感光层的感光性元件,该感光性元件通过具备上述本发明的感光性树脂组合物作为感光层,而能以充足的感光度及分辨率进行通过直接绘图曝光法形成光致抗蚀图形。所以,该感光性元件可适用于具有高密度的配线图形的印刷电路板的制造等。

[0031] 本发明提供光致抗蚀图形的形成方法,其具备:于基板上形成含有上述感光性树脂组合物的感光层的感光层形成工序、及使感光层的规定部分曝光于在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光的曝光工序、以及使经曝光的感光层显影形成光致抗蚀图形的显影工序。此外,本发明提供印刷电路板的制造方法,其具备上述工序以外,还具备以所形成的光致抗蚀图形为基础,于该基板上形成导体图形的导体图形形成工序。

[0032] 本发明的光致抗蚀图形的形成方法,优选具备于基板上形成含有上述感光性树脂组合物的感光层的感光层形成工序、使感光层的规定部分曝光于在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光的曝光工序、及使经曝光的感光层显影形成光致抗蚀图形的显影工序。此外,本发明提供印刷电路板的制造方法,其具备上述工序以外,还具备以所形成的光致抗蚀图形为基础,于该基板上形成导体图形的导体图形形成工序。

[0033] 根据上述光致抗蚀图形的形成方法及印刷电路板的制造方法,可通过使用本发明的感光性树脂组合物,以高生产性在基板上形成高密度的光致抗蚀图形或导体图形。

[0034] 发明效果

[0035] 依据本发明,提供能以充足的感光度及分辨率进行通过直接绘图曝光法形成光致抗蚀图形的感光性树脂组合物、使用其的感光性元件、光致抗蚀图形的形成方法、印刷电路板的制造方法。

附图说明

[0036] [图1]表示本发明的感光性元件的一实施方式的模型截面图。

[0037] [图2]表示本发明实施例涉及的感光层的UV吸收光谱的图。

[0038] [图3]表示本发明实施例涉及的感光层的UV吸收光谱的图。

[0039] [图4]表示本发明实施例涉及的感光层的UV吸收光谱的图。

[0040] [图5]表示本发明的实施例及比较例涉及的感光层的UV吸收光谱的图。

[0041] [图6]表示本发明的实施例及比较例涉及的感光层的UV吸收光谱的图。

[0042] 符号说明

[0043] 1:感光性元件

[0044] 10:支撑体

[0045] 14:感光层

具体实施方式

[0046] 实施发明的最佳方式

[0047] 以下,根据需要参考附图,详细说明关于本发明的较适合的实施方式。再者,附图中同一要素附上同一符号,省略重复说明。此外,上下左右等的位置关系,在没有特别的限制下,基于图中所表示的位置关系。而且图面的尺寸比率并非拘限于图示出的比率。此外,本说明书中「(甲基)丙烯酸」系意味「丙烯酸」及与其对应的「甲基丙烯酸」,「(甲基)丙烯酸酯」系意味「丙烯酸酯」及与其对应的「甲基丙烯酸酯」,「(甲基)丙烯酰氧基」系意味「丙烯酰氧基」及与其对应的「甲基丙烯酰氧基」,「(甲基)丙烯酰基」系意味「丙烯酰基」及与其对应的「甲基丙烯酰基」。

[0048] 本实施方式形式的感光性树脂组合物为,含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物及(C1)上述通式(1)所表示的吡啶啉衍生物的组合物。

[0049] 作为(A)成分的粘合剂聚合物,只要是可均匀的溶解或分散树脂组合物中的其它成分的高分子即可,并没有特别的限制。作为(A)成分,可列举例如丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、环氧系树脂、酰胺系树脂、酰胺环氧系树脂、醇酸系树脂、酚系树脂等。这些可单独或组合2种以上作为(A)成分使用,其中从碱显影性优异的观点,以及光照射后的抗蚀剂的剥离性优异的观点出发,优选(A)成分中含有丙烯酸系聚合物。此外,更优选该丙烯酸系聚合物具有来自丙烯酸和/或甲基丙烯酸的单体单元、与来自丙烯酸的烷基酯和/或甲基丙烯酸的烷基酯的单体单元两者作为构成单元,此处,「丙烯酸系聚合物」意味着主要具有来自具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体的单体单元的聚合物。

[0050] 上述丙烯酸系聚合物,通过使具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体进行自由基聚合

等而制造。作为具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体,可列举例如丙烯酰胺、丙烯腈、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、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 -苯乙炔基(甲基)丙烯酸等,这些可单独或组合2种以上作为聚合性单体使用。再者,这些单体中作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举(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-乙基己酯及它们的结构异构体等,这些聚合性单体可使用单独1种或组合2种以上使用。

[0051] 此外,作为丙烯酸系聚合物,除了如上述的具(甲基)丙烯酸基的聚合性单体的外,苯乙烯、乙烯甲苯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯及对乙基苯乙烯等可聚合的苯乙烯衍生物,乙烯基叔丁基醚等乙烯醇的酯类,马来酸、马来酸酐、马来酸单甲酯、马来酸单乙酯及马来酸单异丙酯等马来酸单酯,富马酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂酸、衣康酸、巴豆酸、丙炔酸等1种或2种以上的聚合性单体也可共聚。

[0052] 粘合剂聚合物,为了达到碱显影性特别优异,优选具有羧基,作为具有羧基的粘合剂聚合物,可列举例如作为上述的丙烯酸系聚合物的含有具有羧基的聚合性单体(较佳为甲基丙烯酸)作为单体单元的聚合物。

[0053] 在此,粘合剂聚合物具有羧基时,其酸值以30~200mgKOH/g为佳,以45~150mgKOH/g更佳;酸值未满足30mgKOH/g时,会有显影时间变长的倾向,酸值超过200mgKOH/g时,则会有曝光后光固化的感光层的耐显影液性降低的倾向。

[0054] 此外,由密合性及剥离特性皆优异的观点出发,优选粘合剂聚合物含有苯乙烯或苯乙烯衍生物作为聚合性单体。粘合剂聚合物以其总量为基准,优选含有3~30质量%,更优选含有4~28质量%,进一步优选含有5~27质量%的苯乙烯或苯乙烯衍生物。该含量未满足3质量%时,会有密合性劣化的倾向,超过30质量%时,会有剥离片变大、剥离时间变长的倾向。含有苯乙烯或苯乙烯衍生物作为单体单元的粘合剂聚合物,优选为作为如上述的丙烯酸系聚合物的具有(甲基)丙烯酸基的聚合性单体同时与苯乙烯或苯乙烯衍生物共聚后的聚合物。

[0055] 而且,必要时粘合剂聚合物也可具有乙烯性不饱和键等感光性基团。

[0056] 粘合剂聚合物优选分散度(重均分子量/数均分子量)为1.0~3.0,更优选为1.0~2.0,分散度超过3.0则会有粘接性及分辨率降低的倾向,此处,本实施方式中的重均分子量及数均分子量是,通过凝胶渗透色谱法(GPC)测量,以标准聚苯乙烯作为标准试料所换算的数值。

[0057] 粘合剂聚合物的重均分子量(使用凝胶渗透色谱法测量(GPC)所测量的标准聚苯乙烯换算值),优选为5000~300000,更优选为40000~150000,特别优选为45000~80000。重均分子量未满足5000时,会有耐显影液性降低的倾向,超过300000时,会有显影时间变长的倾向。

[0058] 粘合剂聚合物由单独1种聚合物构成或由组合2种以上的聚合物构成。组合2种以上的聚合物时,可列举例如共聚成分互为不同的2种以上的共聚物、重均分子量互为不同的2种以上的聚合物、分散度不同的2种以上的聚合物等的组合。此外,可使用日本特开平11-

327137号公报记载的具有多重模态分子量分布的聚合物作为粘合剂聚合物。

[0059] 作为(A)成分的粘合剂聚合物在感光性树脂组合物中的配合比例为,相对于(A)成分与后述的(B)成分的合计量100质量份,以20~80质量份为佳,30~70质量份较佳,40~60质量份更佳。若该配合比例未满足20质量份,则与配合比例位于上述范围内的组合物比较,则由感光性树脂组合物所形成的感光性树脂组合物层曝光后固化的部份易变脆,作为感光性元件使用时会有涂膜性劣化的倾向,若配合比例超过80质量份,则与配合比例位于上述范围内的组合物比较,会有光感度不足的倾向。

[0060] 作为(B)成分的具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物,具有1个以上的乙烯性不饱和键者即可,特别佳为组合具有1个乙烯性不饱和键的单官能性的光聚合性化合物、与具有2个以上的乙烯性不饱和键的多官能性的光聚合性化合物作为(B)成分使用。

[0061] 作为(B)成分具有的乙烯性不饱和键,只要可光聚合即可,并没有特别的限制,可列举例如(甲基)丙烯酸酯基等 α, β -不饱和羰基。具有作为乙烯性不饱和键的 α, β -不饱和羰基的光聚合性化合物,可列举例如多元醇的 α, β -不饱和羧酸酯、含有双酚A骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物、含有缩水甘油基的化合物的 α, β -不饱和羧酸加成物、含有氨基键的(甲基)丙烯酸酯化合物、壬基苯氧基聚乙烯氧基丙烯酸酯、含有苯二甲酸骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯酸烷基酯等,这些可单独使用1种或组合2种以上使用。它们中从耐镀性、密合性的观点考虑,以含有双酚A骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物及含有氨基键的(甲基)丙烯酸酯化合物为佳,特别佳为含有双酚A骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0062] 作为多元醇的以 α, β -不饱和羧酸酯,可列举例如乙烯基数为2~14的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙烯基数为2~14的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙烯基数为2~14且丙烯基数为2~14的聚乙烯·聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO,PO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(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)丙烯酸酯等,这些可使用单独1种或组合2种以上使用。再者,上述化合物名称中,「EO改性」系意味着具有环氧乙烷基的嵌段结构的化合物,「PO改性」系意味着具有环氧丙烷基的嵌段结构的化合物。

[0063] 作为含有双酚A骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,只要是含有双酚骨架(由双酚A的2个酚性羟基去除氢原子的结构),而且具有甲基丙烯酸酯基及丙烯酸酯基中的至少一个的化合物即可,并没有特别的限制。具体而言,可列举2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚丙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚丁氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基)苯基)丙烷等。

[0064] 2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基)丙烷,优选环氧乙烷基的数为4~20个,更优选为8~15个。具体而言,作为2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基)丙烷,可列举2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基三乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基四乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基五乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基六乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基七乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基

八乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基九乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基十乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基十一乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基十二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基十三乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基十四乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基十五乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基十六乙氧基)苯基)丙烷等。

[0065] 上述化合物中,2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基五乙氧基)苯基)丙烷,可在商业上获得“BPE-500”(新中村化学工业(株)制,商品名);此外,2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基十五乙氧基)苯基)丙烷,可在商业上获得“BPE-1300”(新中村化学工业(株)制,商品名)。

[0066] 作为含有氨基键的(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举例如 β 位上具有OH基的(甲基)丙烯酸类单体与二异氰酸酯化合物(异氟尔酮二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等)的加成反应物、及三((甲基)丙烯酰氧基四乙二醇异氰酸酯)六亚甲基三聚异氰酸酯、E0改性氨基二(甲基)丙烯酸酯、E0,P0改性氨基二(甲基)丙烯酸酯等。作为E0改性氨基二(甲基)丙烯酸酯的市售品,可列举例如「UA-11」(新中村化学工业(株)制,商品名),此外,作为E0,P0改性尿烷二(甲基)丙烯酸酯的市售品,可列举例如「UA-13」(新中村化学工业(株)制,商品名),这些可单独使用或组合2种以上使用。

[0067] 作为壬基苯氧基聚乙烯氧基丙烯酸酯,可列举例如壬基苯氧基四乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基五乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基六乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基七乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基八乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基九乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十乙氧基丙烯酸酯及壬基苯氧基十一乙氧基丙烯酸酯,这些可单独使用或组合2种以上使用。

[0068] 作为上述含有苯二甲酸骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,只要是含有苯二甲酸骨架(从苯二甲酸的2个羧基去除氢原子的结构),而且具有甲基丙烯酸酯基及丙烯酸酯基中的至少一个的化合物即可,并没有特别的限制。具体而言,可列举例如 γ -氯- β -羟基丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、 β -羟基烷基- β' -(甲基)丙烯酰氧基烷基-邻苯二甲酸酯等。

[0069] 作为(B)成分的具有乙烯性不饱和键的光聚合性化合物的配合比例,相对于(A)成分与(B)成分的合计量100质量份,以20~80质量份为佳,30~70质量份更佳,40~60质量份更佳。若配合比例未满20质量份,与配合比例位于上述范围内比较,会有感光度变不足的倾向,若配合比例超过80质量份,与配合比例位于上述范围内比较,会有光固化部变脆的倾向。

[0070] 作为(C1)成分的吡啶啉衍生物,只要是上述通式(1)所表示的化合物即可,并没有特别的限制。式(1)中,R系至少1个表示碳数1~10的烷氧基、或碳数1~12的烷基,a、b及c的总和为1~6,a、b及c的总和为2~6时,同一分子中的复数的R可各自相同或相异。

[0071] (C1)成分中的R可为直链状或支链状,R可列举例如甲氧基、异丙基、正丁基、叔丁基、叔辛基、十二烷基,这些并没有特别的限制。此外,通式(1)中的a、b及c的总和为1~6更佳,为1~4更佳,为1或2特别佳。

[0072] (C1)成分中,由进一步提高感光度及溶解性的观点出发,优选R为表示碳数1~10的烷氧基或碳数1~3的烷基的吡啶啉衍生物。此外,由合成的容易度及提高感光度的观点

出发,特别优选为1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯基)-5-(4-甲氧基苯基)-吡啶啉,由合成的容易度及进一步提高溶解度的观点出发,特别优选为1-苯基-3-(4-异丙基苯乙烯基)-5-(4-异丙基苯基)-吡啶啉。

[0073] 此外,(C1)成分的最大吸收波长,由使用本发明的感光性树脂组合物进行直接绘图曝光法时可更确实的获得感光度及分辨率的观点出发,370nm以上且未滿420nm较佳,380nm以上且未滿400nm更佳。

[0074] 作为(C1)成分的吡啶啉衍生物的具体例,可列举1-(4-甲氧基苯基)-3-苯乙烯基-5-苯基-吡啶啉、1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯基)-5-(4-甲氧基苯基)-吡啶啉、1,5-双(4-甲氧基苯基)-3-(4-甲氧基苯乙烯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基苯基)-3-苯乙烯基-5-苯基-吡啶啉、1-苯基-3-(4-异丙基苯乙烯基)-5-(4-异丙基苯基)-吡啶啉、1,5-双(4-异丙基苯基)-3-(4-异丙基苯乙烯基)-吡啶啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-5-(4-叔丁基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-甲氧基苯乙烯基)-5-(4-甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基苯基)-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-5-(4-叔丁基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-异丙基苯乙烯基)-5-(4-异丙基苯基)-吡啶啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(4-异丙基苯乙烯基)-5-(4-异丙基苯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基-苯基)-3-(4-甲氧基苯乙烯基)-5-(4-甲氧基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(3,5-二甲氧基苯乙烯基)-5-(3,5-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(2,6-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,6-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(2,5-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,5-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(2,3-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,3-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(2,4-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,4-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(3,5-二甲氧基苯乙烯基)-5-(3,5-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(2,6-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,6-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(2,5-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,5-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(2,3-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,3-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(2,4-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,4-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(3,5-二甲氧基苯乙烯基)-5-(3,5-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(2,6-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,6-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(2,5-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,5-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(2,3-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,3-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(2,4-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,4-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基苯基)-3-(3,5-二甲氧基苯乙烯基)-5-(3,5-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯乙烯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基苯基)-3-(2,6-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,6-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基苯基)-3-(2,5-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,5-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基苯基)-3-(2,3-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,3-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-异丙基苯基)-3-(2,4-二甲氧基苯乙烯基)-5-(2,4-二甲氧基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-苯乙烯基-5-苯基-吡啶啉、1-苯基-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-5-(4-叔丁基苯基)-吡啶啉、1,5-双(4-叔丁基苯基)-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-吡啶啉、1-(4-叔辛基苯基)-3-苯乙烯基-5-苯基-吡啶啉、1-苯基-

3-(4-叔辛基苯乙烯基)-5-(4-叔辛基苯基)-吡啶啉、1,5-双-(4-叔辛基苯基)-3-(4-叔辛基苯乙烯基)-吡啶啉、1-(4-十二烷基苯基)-3-苯乙烯基-5-苯基-吡啶啉、1-苯基-3-(4-十二烷基苯乙烯基)-5-(4-十二烷基苯基)-吡啶啉、1-(4-十二烷基苯基)-3-(4-十二烷基苯乙烯基)-5-(4-十二烷基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔辛基苯基)-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-5-(4-叔丁基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-叔辛基苯乙烯基)-5-(4-叔辛基苯基)-吡啶啉、1-(4-十二烷基苯基)-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-5-(4-叔丁基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(4-十二烷基苯乙烯基)-5-(4-十二烷基苯基)-吡啶啉、1-(4-十二烷基苯基)-3-(4-叔辛基苯乙烯基)-5-(4-叔辛基苯基)-吡啶啉、1-(4-叔辛基苯基)-3-(4-十二烷基苯乙烯基)-5-(4-十二烷基苯基)-吡啶啉、1-(2,4-二正丁基苯基)-3-(4-十二烷基苯乙烯基)-5-(4-十二烷基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(3,5-二叔丁基苯乙烯基)-5-(3,5-二叔丁基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(2,6-二叔丁基苯乙烯基)-5-(2,6-二叔丁基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(2,5-二叔丁基苯乙烯基)-5-(2,5-二叔丁基苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(2,6-二正丁基苯乙烯基)-5-(2,6-二正丁基苯基)-吡啶啉、1-(3,4-二叔丁基苯基)-3-苯乙烯基-5-苯基-吡啶啉、1-(3,5-二叔丁基苯基)-3-苯乙烯基-5-苯基-吡啶啉、1-(4-叔丁基苯基)-3-(3,5-二叔丁基苯乙烯基)-5-(3,5-二叔丁基苯基)-吡啶啉及1-(3,5-二叔丁基苯基)-3-(3,5-二叔丁基苯乙烯基)-5-(3,5-二叔丁基苯基)-吡啶啉。

[0075] (C1)成分可使用单独1种或组合2种以上使用。

[0076] (C1)成分的配合比例,相对于(A)成分与(B)成分的合计量100质量份,以0.001~5.0质量份为佳,0.05~0.8质量份较佳,0.01~2.0质量份更佳,0.1~0.5质量份特别佳,0.2~0.4质量份为极佳。若该配合比例超出上述范围时,与配合比例位于上述范围内比较,则会有感光度变不足的倾向,配合比例超过80质量份,与配合比例位于上述范围内比较,会有很难使感光度及分辨率两者皆充足的倾向。

[0077] 本发明涉及的该(C1)成分的吡啶啉衍生物可用公知的方法合成。该吡啶啉衍生物,可使用例如日本特许第2931693号公报中所记载的合成方法或依据依据其的合成方法获得。例如首先将特定的苯甲醛及丙酮或特定的苯乙酮化合物,以公知的缩合方法,例如在水-醇的混合溶剂中碱性物质的存在下进行缩合;或者将特定的苯甲醛化合物与特定的苯乙酮化合物,于有机溶剂中碱性催化剂例如哌啶的存在下进行缩合;接着,将通过这些缩合所得到的苯基苯乙烯酮化合物与特定的胍化合物,使用公知的方法进行缩合,例如通过使其于乙酸中或醇中进行反应,可得到本发明涉及的吡啶啉衍生物。

[0078] 此外,本发明相关的(C1)成分的吡啶啉衍生物可由市售品取得,作为市售的(C1)成分,可获得1-苯基-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-5-(4-叔丁基苯基)-吡啶啉((株)日本化学工业所制)。

[0079] 本发明人等,认为本实施方式的感光性树脂组合物在直接绘图曝光法中可实现充足的高感光度及分辨率的主要原因之一,可列举(C1)成分的吡啶啉衍生物与其它成分的并用。

[0080] 本实施方式的感光性树脂组合物,由密合性及感光度的观点出发,除了(C1)成分外,优选还含有(C2)成分2,4,5-三芳基咪唑二聚物或其衍生物作为光聚合引发剂,通过使用上述(C2)成分,可实现进一步的高感光度化及高分辨率化的效果。

[0081] 作为2,4,5-三芳基咪唑二聚物,可列举例如2-(邻氯代苯基)-4,5-二苯基咪唑二

聚物、2-(邻氯代苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(邻氟代苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等,这些可单独1种或组合2种以上作为(C2)成分使用。

[0082] 作为(C2)成分的2,4,5-三芳基咪唑二聚物或其衍生物的配合比例,相对于(A)成分与(B)成分的合计量100质量份,以0.1~20质量份为佳,0.5~10质量份更佳,1~5质量份更佳,3~5质量份特别佳。若该配合比例低于0.1质量份时,会有很难通过配合(C2)成分而充分达到上述效果的倾向,若超过20质量份时,则会有阻碍其它成分所能达到的效果的倾向。

[0083] 而且,除了(C1)及(C2)成分外,必要时可在感光性树脂组合物中再添加香豆素衍生物,二苯甲酮,N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米蚩酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮等N,N'-四烷基-4,4'-二氨基二苯甲酮,2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1,2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代-丙酮-1等芳香族酮,烷基蒽醌等醌类,苯偶姻烷基醚等苯偶姻醚化合物,苯偶姻、烷基苯偶姻等苯偶姻化合物,苄基二甲基酮缩醇等苄基衍生物、9-苯基吡啶、1,7-双(9,9-吡啶基)庚烷等吡啶衍生物,N-苯基甘氨酸,N-苯基甘氨酸衍生物等光聚合引发剂。

[0084] 本实施方式的感光性树脂组合物,除了上述各成分的外,优选还含有无色结晶紫,由此,本实施方式的感光性树脂组合物可更均衡得提高感光度及分辨率,无色结晶紫具有作为吸收光而发出特定颜色的光发色剂的性质,被认为该性质为实现上述效果的原因。

[0085] 由使该效果更有效地实现的观点出发,本实施方式的感光性树脂组合物中的无色结晶紫的配合比例,相对于(A)成分与(B)成分的合计量100质量份,以0.01~10质量份为佳,0.05~5质量份更佳。

[0086] 本实施方式的感光性树脂组合物中,除了如以上所说明的成分,必要时可含有相对于(A)成分与(B)成分的合计量100质量份而言为0.01~20质量份左右的孔雀绿等染料、三溴苯基砷、无色结晶紫以外的光发色剂、热发色防止剂、对甲苯砷酰胺等可塑剂、颜料、填充剂、消泡剂、阻燃剂、稳定剂、密合性赋予剂、流平剂、剥离促进剂、抗氧化剂、香料、显影剂、热交联剂等其它添加剂。

[0087] 本实施方式的感光性树脂组合物,优选可被使用于曝光于在350nm以上且未滿440nm(更佳为335~365nm或405nm)的波长范围内具有波峰的光下形成光致抗蚀图形。

[0088] 在350nm以上且未滿440nm的波长范围内具有波峰的光,可为公知的光源,可列举碳弧灯、水银蒸气电弧灯、高压水银灯、氙灯、Ar离子激光器及半导体激光器等可有效地放射紫外线或可见光的光源。

[0089] 此外,作为可有效地使用于后述的直接绘图法的光源,可列举振荡364nm的光的氩气激光器、振荡355nm的光的固体UV激光器、振荡405nm的光的氮化镓系蓝色激光器等,其中由较容易形成光致抗蚀图形的观点出发,较适合使用氮化镓系蓝色激光器。另外,亦可使用日立Via Mechanics公司制的「DE-1AH」(商品名)等数字直接曝光机。

[0090] 或者可使用高压水银灯等水银灯作为光源的光中截止99.5%以上的波长365nm以下的光的活性光线(例如h线)。作为用于截止波长365nm以下的光的滤光镜,可列举SIGMA光机公司制的锐截止滤波器「SCF-100S-39L」(商品名)、朝日分光会社制的分光滤光镜「HG0405」(商品名)等。

[0091] 如上述说明的感光性树脂组合物,作为液状抗蚀剂涂布于铜、铜系合金、铁、铁系合金等金属面上后,干燥后,必要时被覆保护薄膜而使用,或者以下述的感光性元件形态而使用于光学蚀刻法。

[0092] 图1为表示本实施方式的感光性元件的一较佳实施方式的模型截面图,图1中所示的感光性元件1由支撑体10与设置于支撑体10上的感光层14所构成,感光层14由上述本实施方式的感光性树脂组合物构成。

[0093] 感光层14的厚度并没有特别的限制,但以1~100 μm 左右为佳。此外,与感光层14上的支撑体10的相反侧面F1上亦可被覆保护膜。作为该保护膜,可列举聚乙烯、聚丙烯等膜等。优选与感光层14的粘接力小于支撑体10与感光层14的粘接力,此外,以低鱼眼的薄膜为佳。

[0094] 作为支撑体10,可适宜使用聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯、聚酯等薄膜,其厚度较佳为1~100 μm 。

[0095] 此外,感光性元件1中除了如上述的支撑体10、感光层14及保护膜外,也可进一步设置缓冲层、粘接层、光吸收层、阻气层等中间层及保护层。

[0096] 感光性元件1,例如可以通过在支撑体10上涂布感光性树脂组合物后,干燥后形成感光层14而制得。涂布可使用例如辊涂布、点涂布(comma coater)、照相凹版涂布、气刀刮涂、模具涂布、棒涂布等公知的方法进行,此外,干燥可以在70~150 $^{\circ}\text{C}$ 下、用5~30分钟左右进行。

[0097] 于支撑体10上涂布感光性树脂组合物时,优选的是,必要时涂布将感光性树脂组合物溶解于甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基溶纤素、乙基溶纤素、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇单甲基醚等溶剂或它们的混合溶剂中所形成的固体成分为30~60质量%左右的溶液。但是,此时为了防止后续工序的有机溶剂的扩散,优选使干燥后的感光层中的残留有机溶剂量为2质量%以下。

[0098] 所得到的感光性元件1,可直接或在感光层14上再层合上述保护膜后,以圆筒状的卷芯进行卷绕等来贮藏。再者,卷绕时,优选使支撑体10位于外侧而卷绕,卷芯可适宜使用由聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、ABS树脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)等塑料形成的卷芯。

[0099] 卷成圆筒状的感光性元件卷筒的端面上,优选设置用于保护端面的端面隔膜,由耐边缘熔融(edge fusion)的观点出发,优选设置防湿端面隔膜。此外,优选卷成圆筒状的感光性元件,用透湿性小的黑色薄片包装起来后进行捆包。

[0100] 本实施方式的光致抗蚀图形的形成方法,具备下述工序:于基板上形成含上述本实施方式的感光性树脂组合物的感光层的感光层形成工序、使感光层的规定部分曝光于在规定的波长内具有波峰的光的曝光工序以及使经曝光的感光层显影形成光致抗蚀图形的显影工序。

[0101] 更具体而言,本实施方式的光致抗蚀图形的形成方法,具备下述工序:于基板上形成含有上述本实施方式的感光性树脂组合物的感光层的感光层形成工序、使感光层的规定部分曝光于在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的光的曝光工序及使经曝光的感光层显影形成光致抗蚀图形的显影工序。以下,说明关于这种情况下的光致抗蚀图形的形成方法。

[0102] 在感光层形成工序中,可适宜使用上述本实施方式的感光性元件。使用感光性元

件时,若感光性元件具有保护膜时将其去除后,一边以70~130℃左右加热感光层,一边在减压下或常压下,以0.1~1MPa(1~10kgf/cm²左右)左右的压力压粘而层合于基板上,在基板上形成感光层。作为该基板,可适宜使用例如由玻璃纤维强化环氧树脂等绝缘性材料所构成的层的单面或双面上设置有铜箔的贴铜层合板。

[0103] 在曝光工序中,层合于基板上的感光层中,对于对应于所希望的光致抗蚀图形的规定部分,照射光(活性光线)。曝光,可以通过隔着光掩模图形进行的光掩模曝光法、及激光直接绘图曝光法及DLP曝光法等直接绘图曝光法进行,但由分辨率等观点出发,直接绘图曝光法较佳。作为上述活性光线的光源,可使用公知的光源,例如碳弧灯、水银蒸气电弧灯、高压水银灯、氙灯、Ar离子激光器及半导体激光器等可有效地放射紫外线或可见光等的光源。

[0104] 本实施方式由高感光度及高分辨率的观点出发,适宜使用直接绘图法。作为直接绘图法所使用的光源,可举出振荡364nm的光的氩气激光器、振荡355nm的光的固体UV激光器、振荡405nm的光的氮化镓系蓝色激光器等,其中由较容易形成光致抗蚀图形的观点出发,较适合使用氮化镓系蓝色激光器。另外,亦可使用日立Via Mechanics公司制的「DE-1AH」(商品名)等数字直接曝光机。

[0105] 采用直接绘图法时,不需要使用为了形成布线图形所用的光具(phototool)。此外,光源为振荡特定波长的光的激光器时,亦不需要使用锐截止滤波器。

[0106] 作为上述光,可使用来自发出在350nm以上且未满440nm的波长范围内具有波峰的活性光线的光源的光,或使用通过经滤光器分光等而使波峰被调整在上述波长范围内的光,关于其它光源的详细内容,与说明感光性树脂组合物的上述内容相同。

[0107] 曝光后,在感光层上具有支撑体时将其去除后,通过用碱性水溶液、水系显影液及有机溶剂等显影液的湿式显影或干式显影等将未曝光部分去除而显影,从而形成光致抗蚀图形,显影的方式并没有特别的限制,但可使用例如浸渍方式、喷雾方式、刷洗方式、拍打方式(スラッピング,slapping)等的方法进行显影。

[0108] 作为显影所使用的碱性水溶液,可列举例如0.1~5质量%的碳酸钠水溶液、0.1~5质量%碳酸钾水溶液、0.1~5质量%的氢氧化钠水溶液等。此外,使碱性水溶液的pH位于9~11的范围内较佳。其温度可根据感光层的溶解性等适当的调节。碱性水溶液中可另外加入表面活性剂、消泡剂、有机溶剂等。再者,在显影工序后形成导体图形前,必要时可通过60~250℃左右的加热或0.2~10J/cm²左右的曝光,使形成了光致抗蚀图形的树脂进一步固化。

[0109] 本实施方式的印刷电路板的制造方法,以上述作法所形成的光致抗蚀图形为基础,经由在该基板上形成导体图形的导体图形形成工序,制造印刷电路板。导体图形的形成,以经显影的光致抗蚀图形作为光掩模,将未被掩盖而露出的铜箔部分,用蚀刻、镀覆等公知的方法进行处理,作为进行镀覆的方法,可列举例如铜镀、焊料镀(SOLDER PLATED)、镍镀、金镀等。此外,蚀刻可使用例如氯化铜溶液、氯化铁溶液、碱蚀刻溶液等进行。可通过采用这些方法,在光致抗蚀图形的沟的部分(基板的露出部份)选择性形成导体层,从而形成导体图形。或者,与此相反,亦可在被显影后残留的感光层保护的部分选择性形成导体层。

[0110] 通过将由蚀刻或镀覆法处理后形成光致抗蚀图形的感光层经由例如使用比显影所使用的碱性水溶液更强碱性的水溶液等进行剥离的工序,而得到形成了规定的导体图形的印刷电路板。作为强碱性的水溶液,可使用例如1~10质量%的氢氧化钠水溶液、1~10质量%的氢氧化钾水溶液等。作为剥离感光层的方法,可列举例如浸渍方式、喷雾方式等。

[0111] 采用如上述的制造方法,可适合制造具有小孔径贯通孔的多层印刷电路板等印刷电路板。

[0112] 以上,说明了关于本发明的较佳实施方式,但本发明并非局限于上述的实施方式。

[0113] 实施例

[0114] 以下,通过实施例更详细地说明本发明,但本发明并非局限于这些实施例。

[0115] [实施例1~7、比较例1、2]

[0116] <调制感光性树脂组合物溶液>

[0117] 将表1所示的各原料、表2、3所示的(C1)成分、表3所示的4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮(表3以「EAB」表示),依各表的配合量均匀混合后,调制实施例1~7及比较例1、2的感光性树脂组合物的溶液。再者,作为(C1)成分,使用1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯基)-5-(4-甲氧基苯基)吡啶啉(表2以「PYR-M」表示)、1-苯基-3-(4-异丙基苯乙烯基)-5-(4-异丙基苯基)吡啶啉(表2以「PYR-I」表示)、及1-苯基-3-(4-叔丁基苯乙烯基)-5-(4-叔丁基苯基)吡啶啉(表3以「PYR-B」表示)。

[0118] 由可均衡地更进一步提高感光度及分辨率二者的观点出发,对于溶剂PYR-M、PYR-I及PYR-B的溶解性更高,这是较适合的。此外,溶解性高则感光性树脂组合物溶液的调制变容易,其操作性优异。在23℃对于100mL的甲苯溶剂它们的溶解度如表4所示。

[0119] [表1]

[0120]

	原料	配合量(g)
(A)成分	甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯(重量比25/50/25,重均分子量:55000)的 2-甲氧基乙醇/甲苯溶液, 固体成分酸值:163.1mgKOH/g	54 (固体成分)
(B)成分	双酚 A 骨架 EO 改性二甲基丙烯酸酯	46
(C2)成分	2,2'-双(邻氯代苯基)-4,5-4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑	3.7
发色剂	无色结晶紫 (LCV)	0.5
染料	孔雀绿(MKG)	0.03
溶剂	丙酮	10
	甲苯	7
	N,N-二甲基甲酰胺	3
	甲醇	3

[0121] [表2]

[0122]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
(C1)成分	PYR-M 配合量(g)	0.2	0.5	0.8	---	---	---
	PYR-I 配合量(g)	---	---	---	0.2	0.5	0.8
感光层膜厚(μm)		25	25	25	25	25	25
O.D.值 (吸光度)	365nm	0.52	0.73	1.00	0.48	0.68	1.00
	405nm	0.53	0.77	1.00	0.49	0.70	1.00
感光度(mJ/cm ²)		66	51	40	68	52	39
分辨率 (μm)	ST=14/41	15	16	16	15	15	16
	ST=17/41	15	16	18	15	16	18
	ST=20/41	16	18	18	15	18	18

[0123] [表3]

[0124]

		比较例 1	比较例 2	实施例 7
PYR-B 配合量(g)		---	---	0.2
EAB 配合量(g)		---	0.4	---
感光层膜厚(μm)		25	25	25
O.D.值 (吸光度)	365nm	0.21	1.70	0.44
	405nm	0.13	0.52	0.45
感光度(mJ/cm ²)		557	120	95
分辨率 (μm)	ST=14/41	16	20	15
	ST=17/41	18	18	16
	ST=20/41	20	20	20

[0125] [表4]

[0126]

	PYR-M	PYR-I	PYR-B
溶解度(g)	3	20	5.2

[0127] <感光性元件>

[0128] 将依照上述所调制的实施例1~7、比较例1、2的感光性树脂组合物的溶液均匀涂

布于16 μ m厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上,然后将已涂布的溶液(涂膜),使用热风对流式干燥器以70 $^{\circ}$ C干燥10分钟及以100 $^{\circ}$ C干燥10分钟,在作为支撑体的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的单面上,得到设置了含有上述感光性树脂组合物的感光层的感光性元件。感光层的膜厚为25 μ m。

[0129] 使用UV分光光度计((株)日立制作所制的U-3310分光光度计)测量感光层相对于曝光波长的光学密度(O.D.值)。测定是,使用与作为支撑体同种类的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜作为参照,通过吸光度模块连续测量到550~300nm为止而得到UV吸收光谱,将在365nm、405nm的吸光度的值,作为各波长的O.D.值。UV吸收光谱示于图2,图中,(c1)为实施例1、(c2)为实施例4、(c3)为实施例7相关的UV吸收光谱。在图2中,于约340~420nm的波长范围内的(c2)及(c3)的光谱几乎重叠。实施例4与实施例7的吸光度,在照射365nm的光时,各为0.48及0.44,照射405nm的光时,各为0.49及0.45。此外,在实施例1(PYR-M)、4(PYR-I)及7(PYR-B)中的最大吸收波长(吸光度成为最大的波长)的值,各为385.2nm、386.2nm及387.2nm。

[0130] <光致抗蚀图形的形成>

[0131] 准备在玻璃纤维强化环氧树脂层的两面上层合铜箔(厚度35 μ m)的双面贴铜层合板(日立化成工业(株)制,「MCL-E-67」(商品名))。将该层合板的铜表面,使用装上相当于#600的刷子的研磨机(三启(株)制)研磨,水洗后以空气流使其干燥。接着,一边将双面贴铜层合板以80 $^{\circ}$ C加温,一边将上述所得到的感光性元件,以感光层侧密合于铜箔表面来贴合,一边以120 $^{\circ}$ C加热,一边以0.4MPa加压。然后,冷却至23 $^{\circ}$ C,而得到双面贴铜层合板的两面上设置了感光层的层合板。

[0132] 接着,在位于上述层合板的最外层的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的表面上,依序层合具有41格阶梯式曝光表(stage step tablet)的光具以及具有作为分辨率评估用底片(ネガ)的线宽/间隔宽为6/6~35/35(单位: μ m)的电路图形的光具。在光具的41格阶梯式曝光尺是,浓度范围0.00~2.00、浓度阶梯0.05、曝光表平板(矩形)的大小为20mm \times 187mm,各格子(矩形)的大小3mm \times 12mm。进而,在其上设置作为对波长为405nm \pm 30nm的光进行分光的带通滤波器(bandpass filter)的朝日分光株式会社制的分光滤光镜「HG0405」(商品名)。

[0133] 在此状态下,使用以5kW短电弧灯作为光源的平行光曝光机(オーク制作所制,「EXM-1201」(商品名)),以41格阶梯式曝光表显影后的残留阶梯格数成为14格、17格、20格的曝光量进行曝光,此时,将41格阶梯式曝光表显影后的残留阶梯格数成为17格的曝光量作为感光度。此外,使用紫外线累计光量计及受光器,测量透过带通滤波器的光的照度,将照度 \times 曝光时间作为曝光量。此外,使用「UIT-150-A」(商品名,USHIO电机株式会社制,亦可作为照度计)作为紫外线累计光量计、使用「UVD-S405」(商品名,感光度波长区域:320nm~470nm,绝对校正波长:405nm)作为受光器。

[0134] 接着,去除聚对苯二甲酸乙二醇酯,将经曝光的感光层,通过用1.0重量%碳酸钠水溶液以30 $^{\circ}$ C喷雾24秒去除未曝光部分后,进行显影处理。可干净地去除未曝光部分,而且将线未产生蛇行、缺口所生成的线宽之间的间隔宽的最小值作为分辨率。该分辨率及上述感光度的值,二者数值均越小为越佳值。

[0135] 关于实施例1~7及比较例1、2的感光性树脂组合物所进行的如上述的评估结果,

汇总示于表2及表3中。

[0136] [实施例8~13、比较例3]

[0137] <调制感光性树脂组合物溶液>

[0138] 将表5所示的各原料、表6所示的(C1)成分及无色结晶紫,依照各表的配合量均匀混合后,调制实施例8~13及比较例3的感光性树脂组合物的溶液。再者,作为(C1)成分,使用1-苯基-3-(4-叔丁基-苯乙烯基)-5-(4-叔丁基-苯基)-吡啶啉((株)日本化学工业公司制,表3的「PYR-B」)。该吡啶啉衍生物的最大吸收波长 λ_{\max} (吸光度成为最大的波长)的值为387.2nm。

[0139] [表5]

[0140]

原料		配合量(g)
(A)成分	甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯(重量比25/50/25,重均分子量:55000)的2-甲氧基乙醇/甲苯溶液, 固体成分酸值:163.1mgKOH/g	54 (固体成分)
(B)成分	双酚A骨架的EO改性二甲基丙烯酸酯	46
(C2)成分	2,2'-双(邻氯代苯基)-4,5-4',5'-四苯基-1,2'-联咪唑	3.7
染料	孔雀绿	0.03
溶剂	丙酮	10
	甲苯	7
	N,N-二甲基甲酰胺	3
	甲醇	3

[0141] [表6]

[0142]

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	比较例 3
(C1)成分配合量(g)		0.30	0.50	0.70	0.25	0.25	0.25	---
无色结晶紫配合量 (g)		0.30	0.30	0.30	0.30	0.50	1.0	0.30
感光层膜厚(μm)		25	25	25	25	25	25	25
O.D.值 (吸光度)	365nm	0.673	0.998	1.229	1.202	0.504	0.515	0.063
	405nm	0.725	1.183	1.482	1.221	0.570	0.586	0.107
感光度(mJ/cm ²)		94	71	63	83	83	75	557
分辨率 (μm)	ST=14/41	18	25	25	14	18	16	35
	ST=17/41	16	18	20	16	20	18	30
	ST=20/41	16	18	20	16	25	20	30

[0143] <感光性元件>

[0144] 将如上述所调制的实施例8~13、比较例3的感光性树脂组合物的溶液,均匀涂布于16μm厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上。然后将已涂布的溶液(涂膜),使用热风对流式干燥器以70℃干燥10分钟及以100℃干燥10分钟,在作为支撑体的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的单面上,得到设置了含有上述感光性树脂组合物的感光层的感光性元件。感光层的膜厚为25μm。

[0145] 使用UV分光光度计((株)日立制作所制的U-3310分光光度计),与实施例1~7及比较例1、2同样地测量相对于感光层的曝光波长的光学密度(O.D.值)。UV吸收光谱示于图3~图6,(a1)为实施例8、(a2)为实施例9、(a3)为实施例10、(a4)为实施例11、(a5)为实施例12、(a6)为实施例13、(b1)为比较例3相关的UV吸收光谱。

[0146] <光致抗蚀图形的形成>

[0147] 首先与实施例1~7及比较例1、2同样的作法,得到双面贴铜层合板的两面上设置感光层的层合板。接着,在位于上述层合板的最外层的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的表面上,与实施例1~7及比较例1、2同样的作法,依序层合具有41格阶梯式曝光表的光具和具有规定电路图形的光具。进而在其上设置作为分光波长405nm±30nm的光的带通滤波器的朝日分光株式会社制的分光滤光镜「HG0405」(商品名)。

[0148] 在此状态下,以与实施例1~7及比较例1、2同样的作法进行曝光。此时,以41格阶梯式曝光表显影后的残留阶梯格数成为17格的曝光量作为感光度。此外,与上述同样的使用紫外线累计光量计及受光器,测量穿透带通滤波器的光的照度,照度×曝光时间作为曝光量。

[0149] 接着,去除聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,将经曝光的感光层,通过用1.0重量%碳酸钠水溶液以30℃喷洒24秒去除未曝光部分后,进行显影处理。可干净地去除未曝光部分,而且将线未产生蛇行、缺口所生成的线宽间的间隔宽的最小值作为分辨率,该分辨率及上述感光度的值,均数值越小为越佳值。

[0150] 显影处理后的抗蚀剂形状,使用日立扫描型电子显微镜[S-500A]进行观察,抗蚀剂形状接近矩形是令人满意的。

[0151] 对于实施例8~13及比较例3的感光性树脂组合物进行如上述的评估的结果,汇总示于表6。

[0152] [产业上的可利用性]

[0153] 依据本发明,提供了能够以充足的感光度及分辨率进行通过直接绘图曝光法形成光致抗蚀图形的感光性树脂组合物、使用其的感光性元件、光致抗蚀图形的形成方法及印刷电路板的制造方法。

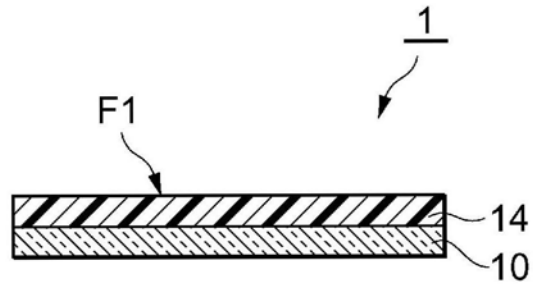


图1

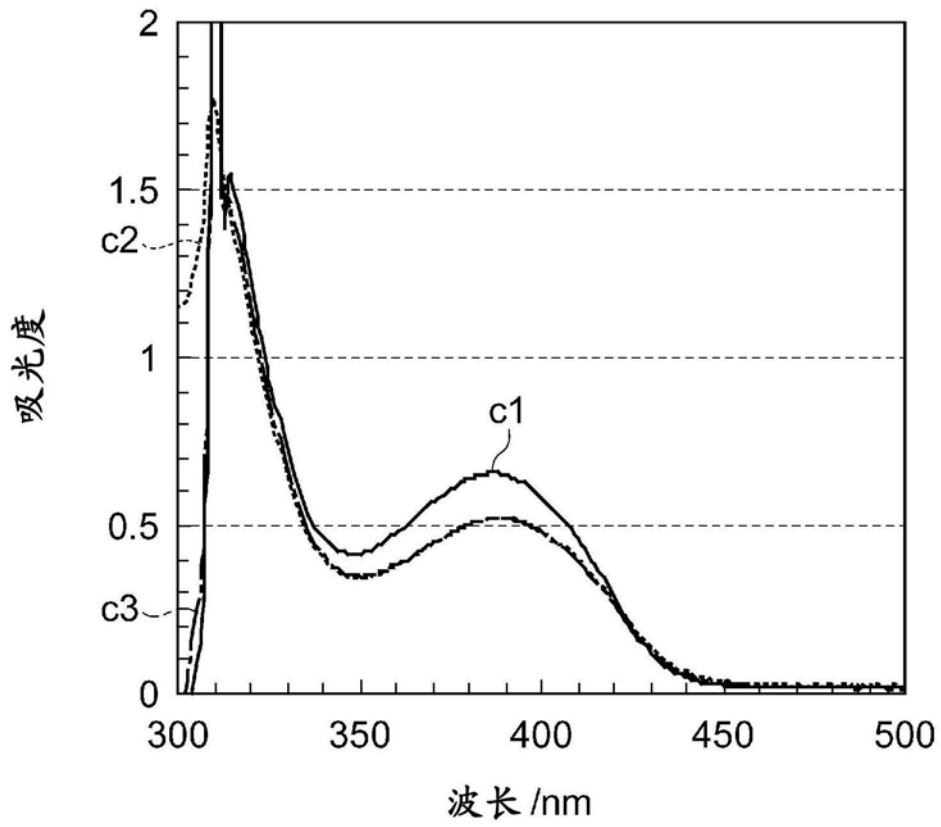


图2

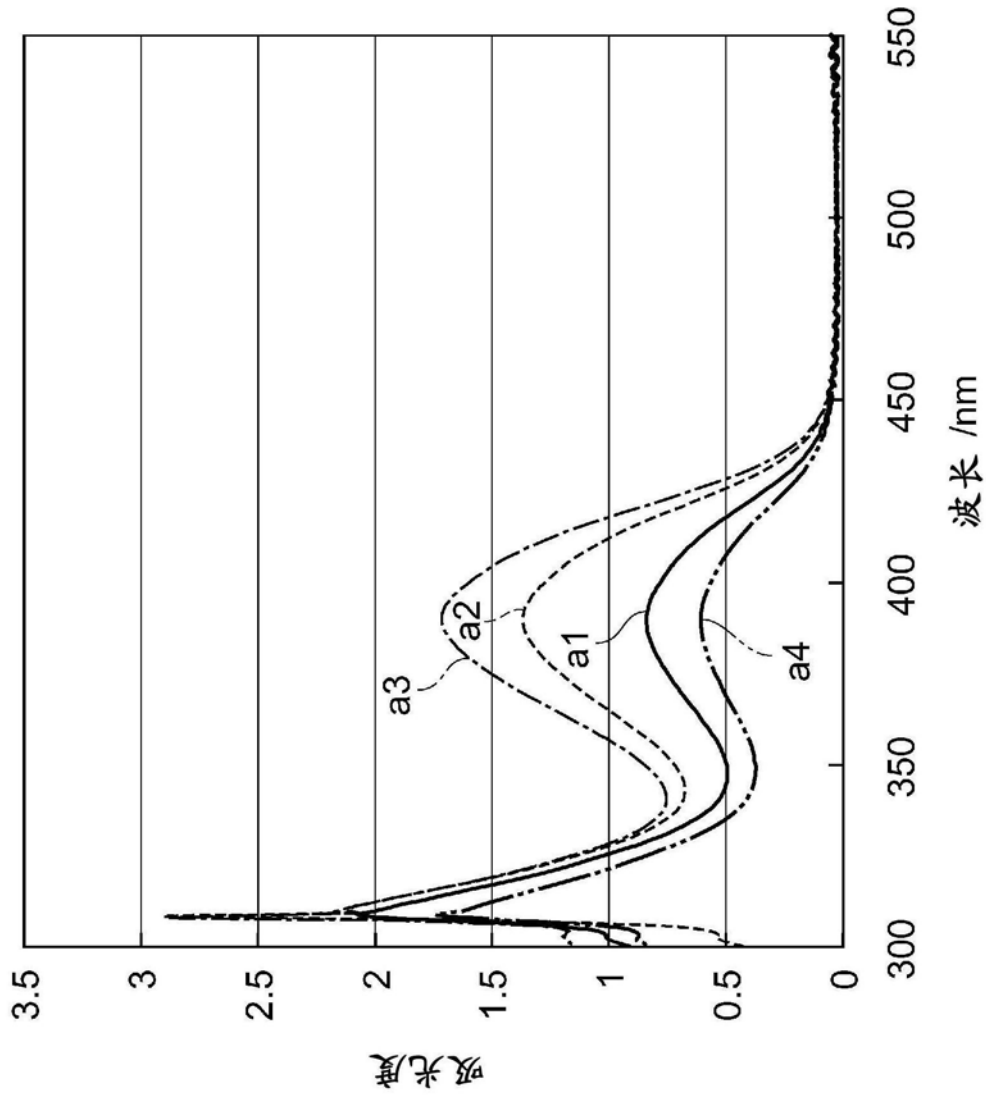


图3

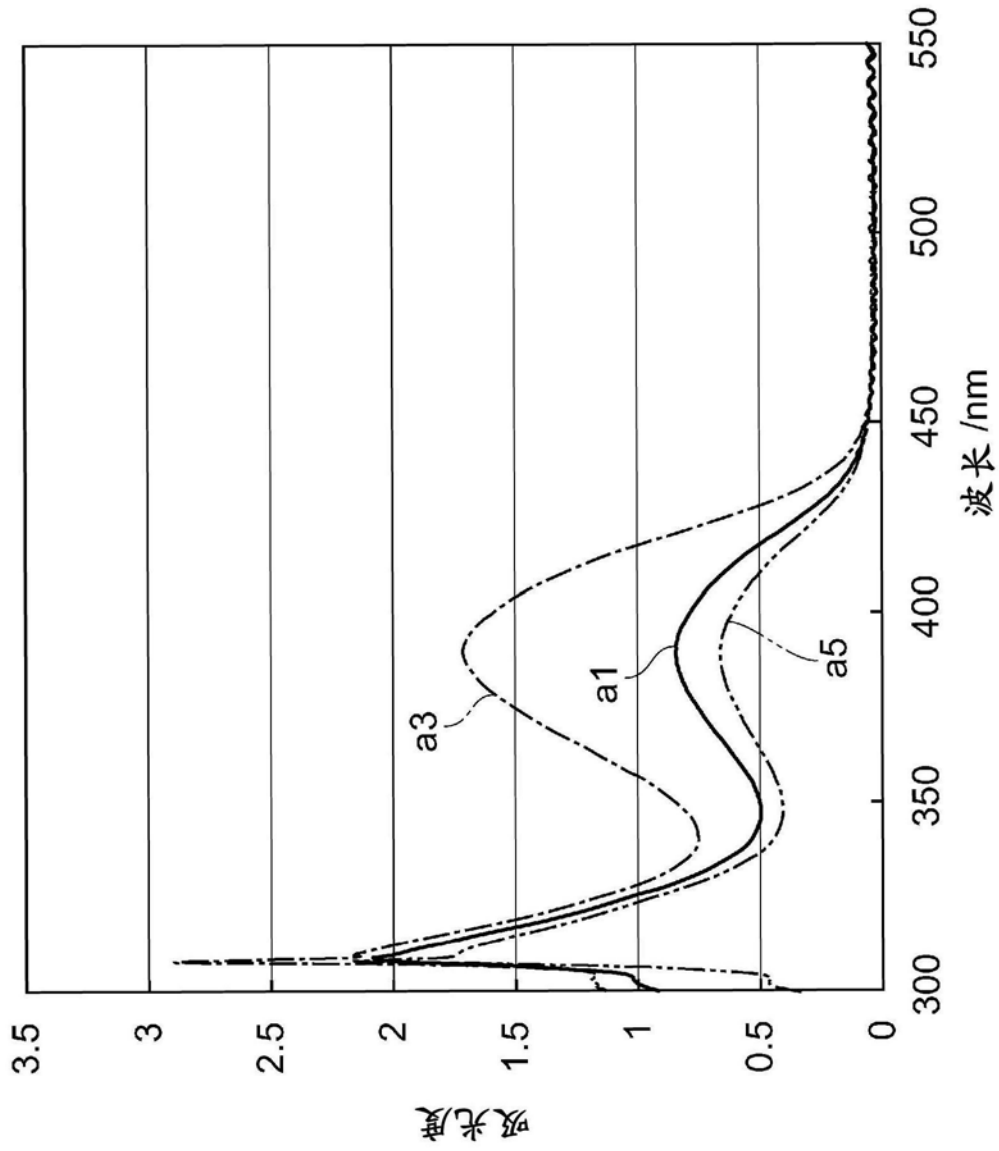


图4

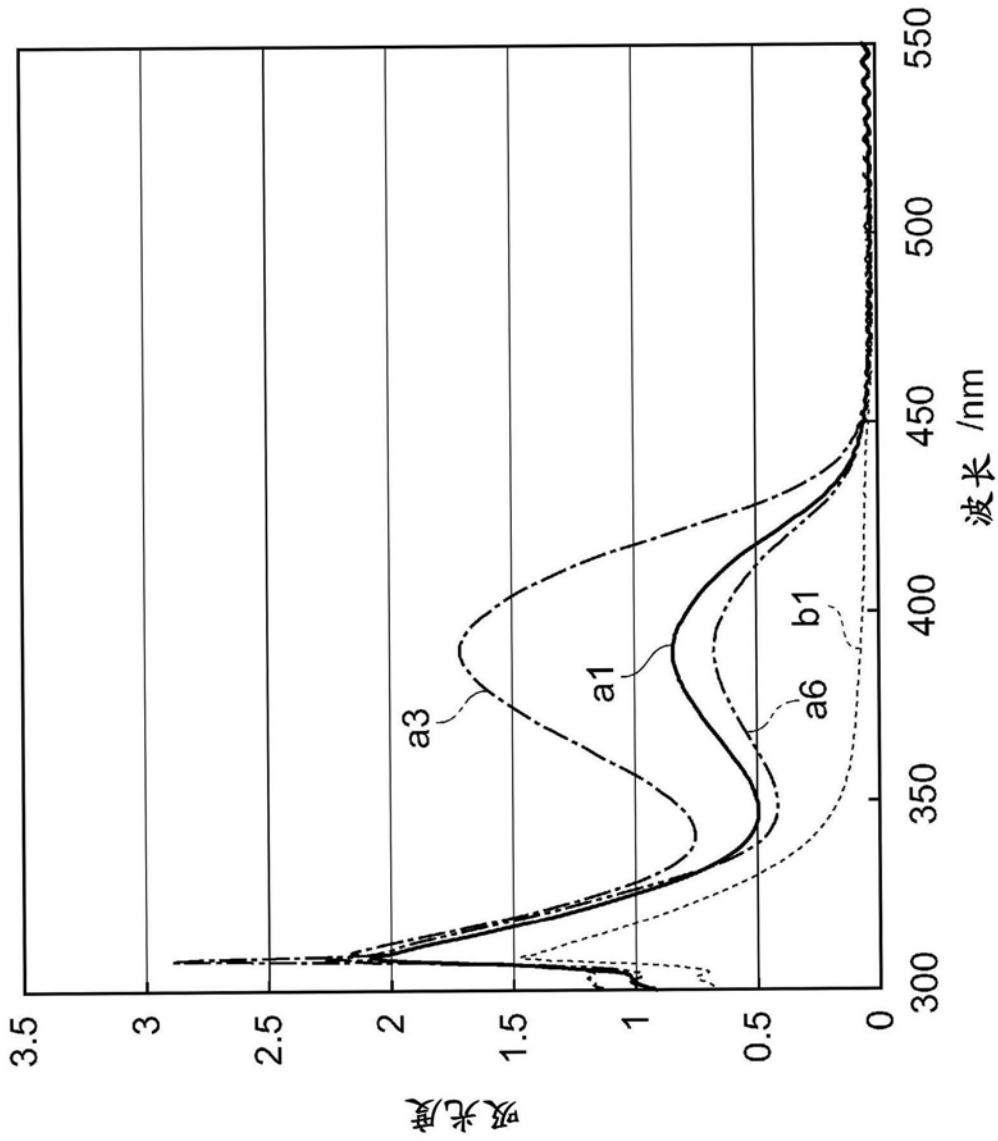


图5

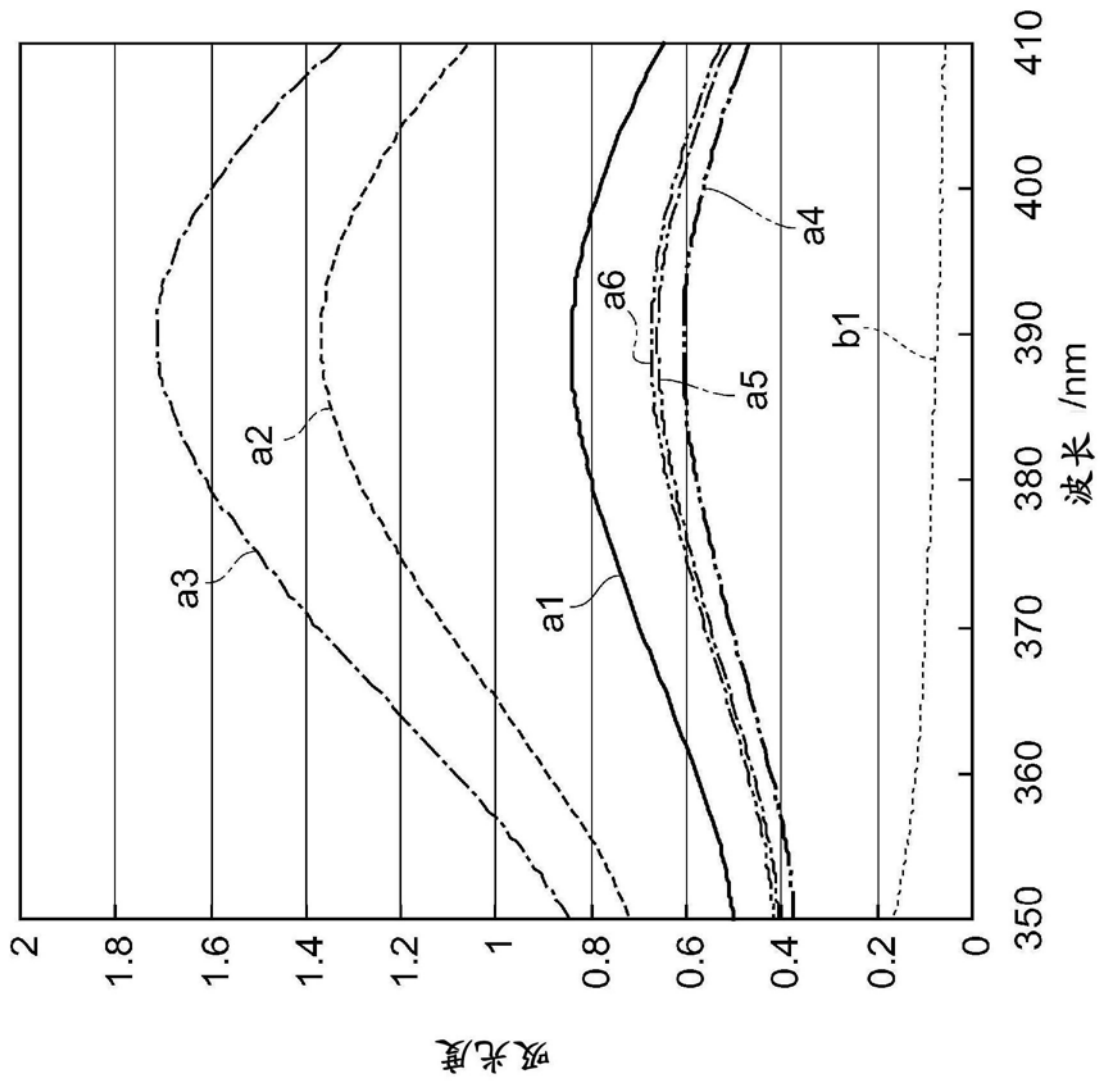


图6