



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101802710 A

(43) 申请公布日 2010.08.11

- (21) 申请号 200880107510.1 *G03F 7/004* (2006.01)
(22) 申请日 2008.09.17 *G03F 7/027* (2006.01)
(30) 优先权数据 *G03F 7/031* (2006.01)
2007-241007 2007.09.18 JP *G03F 7/40* (2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日 *H01L 21/027* (2006.01)
2010.03.17 *H05K 3/00* (2006.01)
(86) PCT申请的申请数据 *H05K 3/06* (2006.01)
PCT/JP2008/066756 2008.09.17 *H05K 3/18* (2006.01)
(87) PCT申请的公布数据
W02009/038082 JA 2009.03.26
(71) 申请人 旭化成电子材料株式会社
地址 日本东京都
(72) 发明人 筒井大和
(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
(51) Int. Cl.
G03F 7/033 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01)

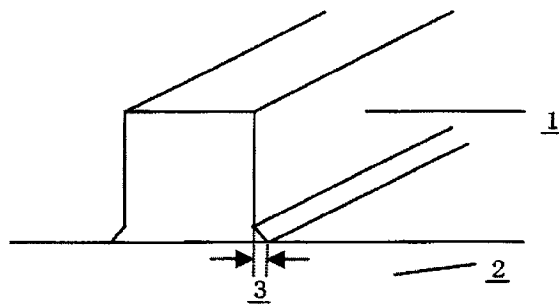
权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图 1 页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物以及其层压体

(57) 摘要

一种感光性树脂组合物, 含有: 20 ~ 90 质量%的 (a) 粘合剂用树脂, 其羧基含量以酸当量计为 100 ~ 600, 作为共聚成分含有特定化合物, 且重均分子量为 5000 ~ 500000; 5 ~ 75 质量%的 (b) 具有至少一个末端烯属不饱和基团的加聚性单体; 以及, 0.01 ~ 30 质量%的 (c) 光聚合引发剂, 且该 (b) 加聚性单体含有特定的加聚性单体。



1. 一种感光性树脂组合物,其含有:

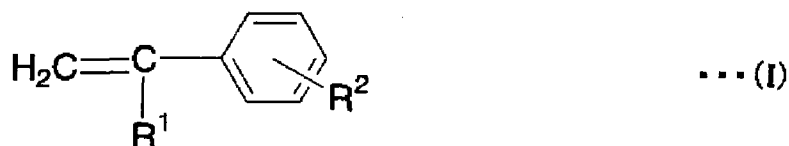
20 ~ 90 质量%的 (a) 粘合剂用树脂,其羧基含量以酸当量计为 100 ~ 600,作为共聚成分含有选自下述通式 (I) 和 (II) 所示的化合物组中的至少一种化合物单元,且重均分子量为 5000 ~ 500000;

5 ~ 75 质量%的 (b) 具有至少一个末端烯属不饱和基团的加聚性单体;以及,

0.01 ~ 30 质量%的 (c) 光聚合引发剂,

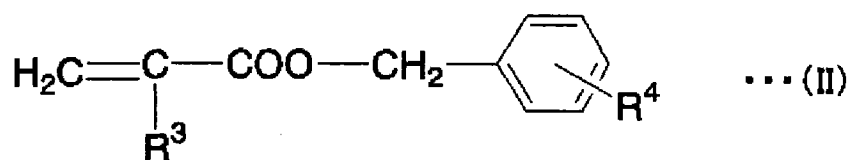
该 (b) 加聚性单体含有选自下述通式 (III) 所示的化合物组中的至少 1 种加聚性单体,

[化学式 1]



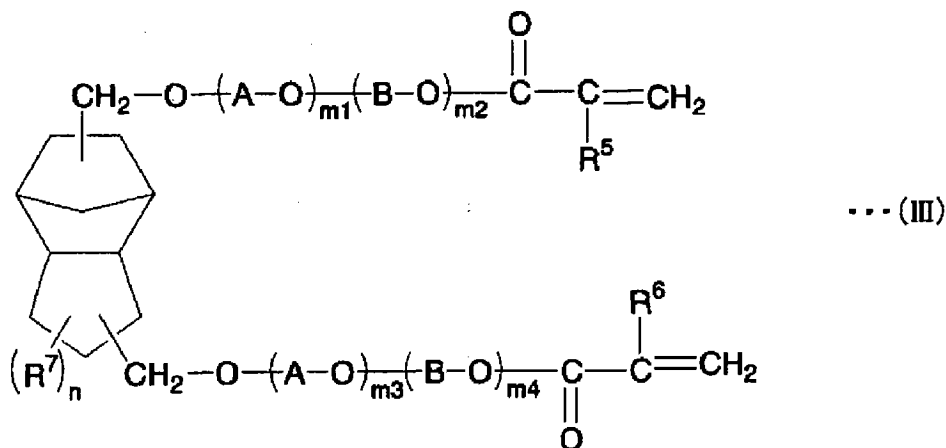
式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示选自由氢原子、卤素原子、羟基、碳原子数 1 ~ 12 的烷基、碳原子数 1 ~ 12 的烷氧基、羧基和卤代烷基所组成的组中的一种基团,

[化学式 2]



式中, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示选自由氢原子、卤素原子、羟基、碳原子数 1 ~ 12 的烷基、碳原子数 1 ~ 12 的烷氧基、羧基和卤代烷基所组成的组中的一种基团,

[化学式 3]



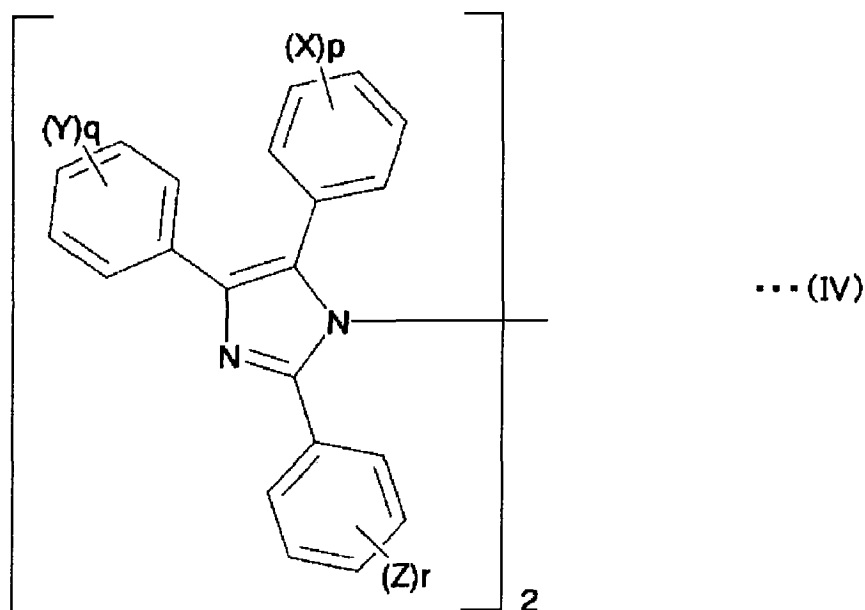
R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基; A 和 B 表示碳原子数 2 ~ 6 的亚烷基,它们可以相同也可以不同,在不同时, $-(\text{A}-\text{O})-$ 和 $-(\text{B}-\text{O})-$ 的重复单元可以是嵌段结构,也可以是无规结构; m_1 、 m_2 、 m_3 和 m_4 是 0 或正整数,它们的总和为 0 ~ 40; R^7 是卤素原子或碳原子数为 1 ~ 3 的烷基, n 是 0 ~ 14 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物,其中,上述通式 (III) 所示的至少一种加聚性单体的含有率相对于总体感光性树脂组合物为 5 ~ 35 质量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物,所述光聚合引发剂 (c) 含有选自下

述通式 (IV) 所示的化合物组中的至少一种 2,4,5-三芳基咪唑二聚物,

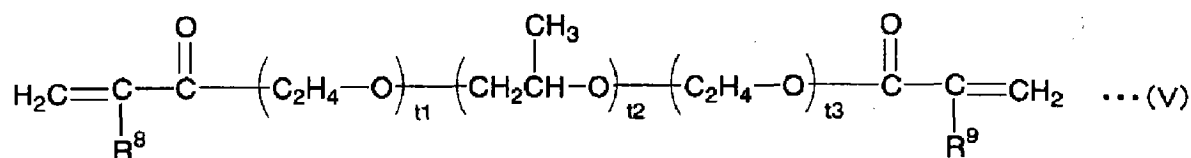
[化学式 4]



式中, X、Y 和 Z 各自独立地表示选自由氢、碳原子数为 1 ~ 5 的烷基和烷氧基、以及卤素基所组成的组中的一种基团, p、q 和 r 各自独立地是 1 ~ 5 的整数。

4. 根据权利要求 1 ~ 3 任一项所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述加聚性单体 (b) 含有选自下述通式 (V) 所示化合物组中的至少 1 种加聚性单体,

[化学式 5]



式中, R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子或甲基, t_1 和 t_3 为 0 ~ 4 的整数, t_2 为 4 ~ 20 的整数。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 任一项所述的感光性树脂组合物, 每 100g 感光性树脂组合物所含的所述加聚性单体 (b) 的末端烯属不饱和基团为 0.10 ~ 0.40 摩尔。

6. 一种感光性树脂层压体, 其包含支撑体和在其上层压的权利要求 1 ~ 5 任一项所述的感光性树脂组合物。

7. 一种抗蚀图案形成方法, 其包括使用权利要求 6 所述的感光性树脂层压体在基板上形成感光性树脂层的层压工序、曝光工序和显影工序。

8. 根据权利要求 7 所述的抗蚀图案形成方法, 其中, 在前述曝光工序中, 进行直接绘制。

9. 一种印刷线路板的制造方法, 其包括对利用权利要求 7 或 8 所述的方法形成了抗蚀图案的基板进行蚀刻或镀敷的工序。

10. 一种引线框的制造方法, 其包括对利用权利要求 7 或 8 所述的方法形成了抗蚀图案的基板进行蚀刻的工序。

11. 一种半导体封装体的制造方法, 其包括对利用权利要求 7 或 8 所述的方法形成了抗

蚀图案的基板进行蚀刻或镀敷的工序。

12. 一种凸块的制造方法,其包括对利用权利要求7或8所述的方法形成了抗蚀图案的基板进行蚀刻或镀敷的工序。

13. 一种具有凹凸图案的基材的制造方法,其包括通过喷砂对利用权利要求7或8所述的方法形成了抗蚀图案的基板进行加工的工序。

感光性树脂组合物以及其层压体

技术领域

[0001] 本发明涉及能通过碱性水溶液显影的感光性树脂组合物、将该感光性树脂组合物层压在支撑体上的感光性树脂层压体、使用该感光性树脂层压体在基板上形成抗蚀图案的方法以及该抗蚀图案的用途。更详细地说,涉及一种感光性树脂组合物,其提供适用于如下用途的抗蚀图案:印刷线路板的制造;挠性印刷线路板的制造;IC 芯片搭载用引线框(以下称为引线框)的制造;以金属掩模制造等的金属箔精密加工、BGA(球栅阵列封装)或 CSP(芯片尺寸封装)等半导体封装体制造;以 TAB(自动载带键合)或 COF(覆晶薄膜:在薄膜状的微细线路上搭载半导体 IC 的材料)为代表的带状基板的制造;半导体凸块的制造;平板显示器领域中的 ITO 电极、寻址电极、或电磁波屏蔽体等部件的制造;以及通过喷砂工艺加工基材时的保护掩模部件。

背景技术

[0002] 目前,印刷线路板通过光刻法制造。所谓的光刻法,是指在基板上涂布感光性树脂组合物,并通过图案曝光使该感光性树脂组合物的曝光部分聚合固化,通过显影液除去未曝光部分而在基板上形成抗蚀图案,进行蚀刻或镀敷处理而形成导体图案,然后,从该基板上剥离除去该抗蚀图案,从而在基板上形成导体图案的方法。

[0003] 在上述光刻法中,在基板上涂布感光性树脂组合物时,可以使用下述方法的任一种:在基板上涂布抗蚀剂溶液并使其干燥的方法;或将依次层压支撑体、由感光性树脂组合物构成的层(以下称为“感光性树脂层”。)以及根据需要的保护层得到的感光性树脂层压体(以下称为“抗蚀干膜”。)层压到基板上的方法。而且,在印刷线路板的制造中,大多使用后者的抗蚀干膜。

[0004] 以下简单描述使用上述抗蚀干膜制造印刷线路板的方法。

[0005] 首先,在抗蚀干膜具有例如聚乙烯薄膜等的保护层的情况下,从感光性树脂层将其剥离。接着,使用层压机按照基板、感光性树脂层、支撑体(通常由聚对苯二甲酸乙二醇酯等形成)的顺序将感光性树脂层和支撑体层压到覆铜层压板等基板上。然后,通过具有线路图案的光掩模,使该感光性树脂层在超高压汞灯发出的含有 i 射线(365nm)的紫外线下曝光,从而使曝光部分聚合固化。然后剥离支撑体。接着,通过具有弱碱性的水溶液等显影液,将感光性树脂层的未曝光部分溶解或分散除去,在基板上形成抗蚀图案。

[0006] 接着,在形成抗蚀图案后形成电路的工艺大致分为 2 种方法。第一方法是将没有被抗蚀图案覆盖的覆铜层压板等的铜面蚀刻除去,然后用比显影液强的碱性水溶液除去抗蚀图案部分的方法。这种情况中,出于工序的简化,大多情况下采用用固化膜覆盖贯通孔(通孔),然后蚀刻的方法(盖孔法, tenting)。第二方法是对与上述相同的铜面上进行铜镀敷处理,根据需要再进行钎料、镍和锡等的镀敷处理,然后同样除去抗蚀图案部分,再蚀刻露出的覆铜层压板等的铜面的方法(镀敷法)。蚀刻中使用氯化铜、氯化亚铁、铜氨络合物溶液、硫酸/过氧化氢水溶液等酸性蚀刻液。

[0007] 伴随着近年来印刷线路板中线路间隔的微细化,为了以良好的成品率来制造窄间

距的图案,对抗蚀干膜要求高分辨率和高附着力。

[0008] 进而,在显影后有时在固化抗蚀剂和基板的边界部分出现被称作折边(固化抗蚀剂根部)(参照图1)的半固化抗蚀剂,如果该折边变大,则抗蚀剂之间的折边连接,分辨率不充分,这与蚀刻工序后出现导体图案的不稳固的问题有关。因此,要求显影后的固化抗蚀剂的折边非常小的干膜抗蚀剂。

[0009] 另外,最近,出于以良好的成品率来制造窄间距图案的观点,镀敷法变得愈加重要。镀敷法中,抗蚀剂的耐镀敷液性是重要的,如果耐镀敷液性不充分,则在镀敷前处理时处理液浸渗到抗蚀剂和基板之间,固化后的抗蚀剂出现底切,容易出现抗蚀剂从基板浮起的现象。出现这种现象会导致镀敷润渗(镀敷漫及到抗蚀剂的下部的现象),所以期待耐镀敷液性优异的光致抗蚀剂。

[0010] 在专利文献1中公开了一种感光性树脂组合物的分辨率、附着力、耐镀敷液性、剥离特性、浮渣产生性,但关于分辨率、附着力、耐镀敷液性目前的现状还不能说是充分应对,其中所述感光性树脂组合物含有甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/丙烯酸2-乙基己酯的四元共聚物和三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯。

[0011] 专利文献1:日本特开2001-154348号公报

发明内容

[0012] 发明要解决的问题

[0013] 本发明的目的在于,提供作为蚀刻抗蚀剂或镀敷抗蚀剂等的抗蚀剂材料具有特别优异的高分辨率和高附着力、且显影后的折边非常小、进而耐镀敷液性优异的感光性树脂组合物、和使用该感光性树脂组合物的感光性树脂层压体。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 上述目的可以通过本发明的如下方案实现。即本发明内容如下。

[0016] 1. 一种感光性树脂组合物,其含有:

[0017] 20~90质量%的(a)粘合剂用树脂,其羧基含量以酸当量计为100~600,作为共聚成分含有选自下述通式(I)和(II)所示的化合物组中的至少一种化合物单元,且重均分子量为5000~500000;

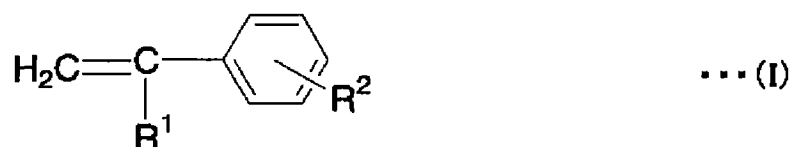
[0018] 5~75质量%的(b)具有至少一个末端烯属不饱和基团的加聚性单体;以及,

[0019] 0.01~30质量%的(c)光聚合引发剂,

[0020] 该(b)加聚性单体含有选自下述通式(III)所示的化合物组中的至少1种加聚性单体,

[0021] [化学式1]

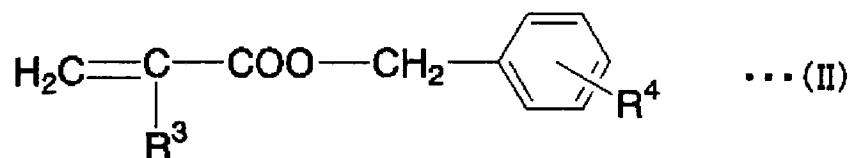
[0022]



[0023] 式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示选自由氢原子、卤素原子、羟基、碳原子数1~12的烷基、碳原子数1~12的烷氧基、羧基和卤代烷基所组成的组中的一种基团,

[0024] [化学式2]

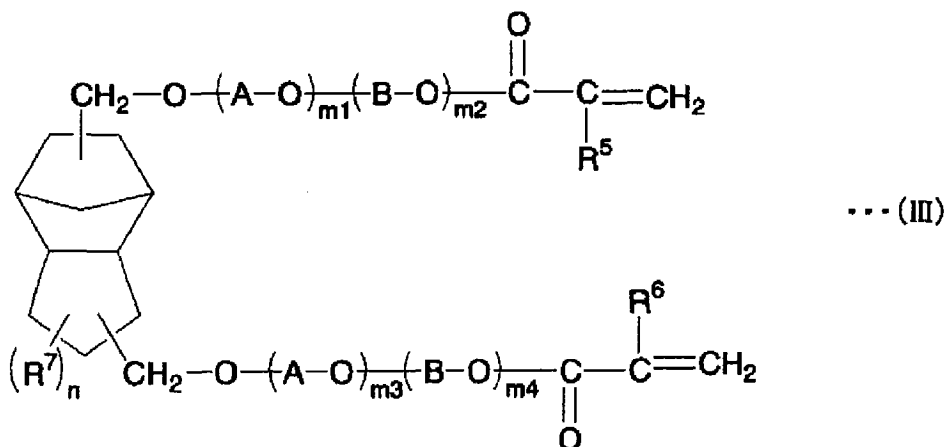
[0025]



[0026] 式中, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示选自由氢原子、卤素原子、羟基、碳原子数 1 ~ 12 的烷基、碳原子数 1 ~ 12 的烷氧基、羧基和卤代烷基所组成的组中的一种基团,

[0027] [化学式 3]

[0028]



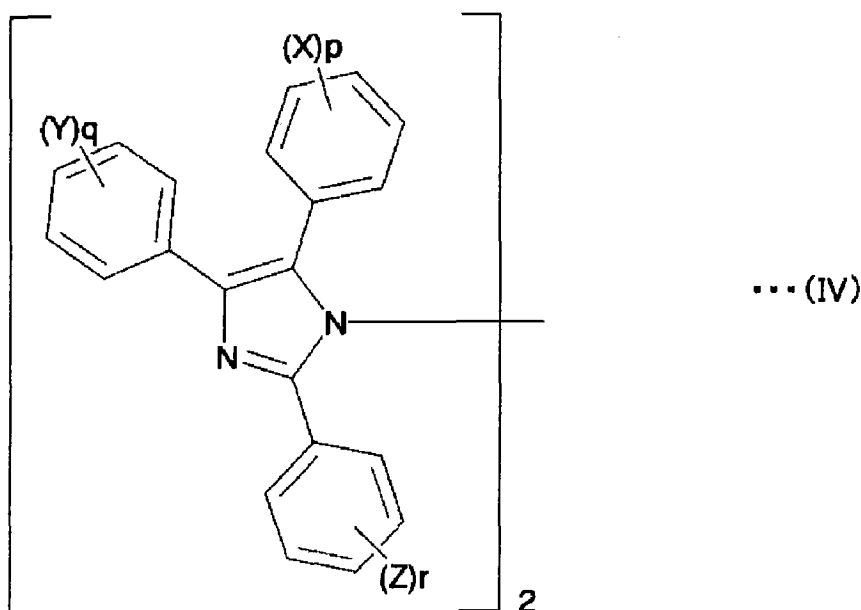
[0029] R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基; A 和 B 表示碳原子数 2 ~ 6 的亚烷基, 它们可以相同也可以不同, 在不同时, $-(\text{A}-\text{O})-$ 和 $-(\text{B}-\text{O})-$ 的重复单元可以是嵌段结构, 也可以是无规结构; $m1$ 、 $m2$ 、 $m3$ 和 $m4$ 是 0 或正整数, 它们的总和为 0 ~ 40; R^7 是卤素原子或碳原子数为 1 ~ 3 的烷基, n 是 0 ~ 14 的整数。

[0030] 2. 根据前述 1. 所述的感光性树脂组合物, 其中, 上述通式 (III) 所示的至少一种加聚性单体的含有率相对于总体感光性树脂组合物为 5 ~ 35 质量%。

[0031] 3. 根据前述 1. 或 2. 所述的感光性树脂组合物, 所述光聚合引发剂 (c) 含有选自下述通式 (IV) 所示的化合物组中的至少一种 2,4,5-三芳基咪唑二聚物,

[0032] [化学式 4]

[0033]

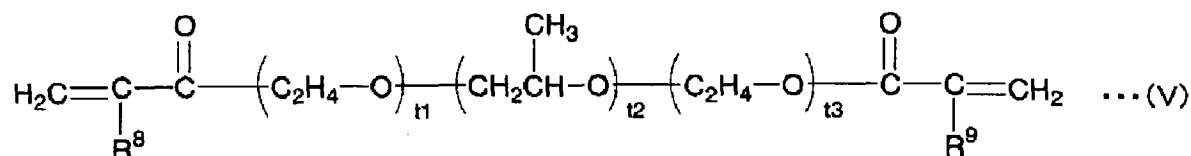


[0034] 式中, X、Y 和 Z 各自独立地表示选自氢、碳原子数为 1 ~ 5 的烷基和烷氧基、以及卤素基所组成的组中的一种基团, p、q 和 r 各自独立地是 1 ~ 5 的整数。

[0035] 4. 根据前述 1. ~ 3. 任一项所述的感光性树脂组合物, 其中, 所述加聚性单体 (b) 含有选自下述通式 (V) 所示化合物组中的至少 1 种加聚性单体,

[0036] [化学式 5]

[0037]



[0038] 式中, R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子或甲基, t_1 和 t_3 为 0 ~ 4 的整数, t_2 为 4 ~ 20 的整数。

[0039] 5. 根据前述 1. ~ 4. 任一项所述的感光性树脂组合物, 每 100g 感光性树脂组合物所含的所述加聚性单体 (b) 的末端烯属不饱和基团为 0.10 ~ 0.40 摩尔。

[0040] 6. 一种感光性树脂层压体, 其包含支撑体和在其上层压的前述 1. ~ 5. 任一项所述的感光性树脂组合物。

[0041] 7. 一种抗蚀图案形成方法, 其包括使用前述 6. 所述的感光性树脂层压体在基板上形成感光性树脂层的层压工序、曝光工序和显影工序。

[0042] 8. 根据前述 7. 所述的抗蚀图案形成方法, 其中, 在前述曝光工序中, 进行直接绘制。

[0043] 9. 一种印刷线路板的制造方法, 其包括对利用前述 7. 或 8. 所述的方法形成了抗蚀图案的基板进行蚀刻或镀敷的工序。

[0044] 10. 一种引线框的制造方法, 其包括对利用前述 7. 或 8. 所述的方法形成了抗蚀图案的基板进行蚀刻的工序。

[0045] 11. 一种半导体封装体的制造方法, 其包括对利用前述 7. 或 8. 所述的方法形成了抗蚀图案的基板进行蚀刻或镀敷的工序。

[0046] 12. 一种凸块的制造方法, 其包括对利用前述 7. 或 8. 所述的方法形成了抗蚀图案

的基板进行蚀刻或镀敷的工序。

[0047] 13. 一种具有凹凸图案的基材的制造方法,其包括通过喷砂对利用前述7. 或8. 所述的方法形成了抗蚀图案的基板进行加工的工序。

[0048] 发明的效果

[0049] 本发明的感光性树脂组合物、感光性树脂层压体、以及使用它们形成抗蚀图案的方法、印刷线路板、引线框、封装体、凸块、和具有凹凸图案的基材的制造方法可以发挥如下效果:特别是具有优异的高分辨率和高附着力,并且显影后的折边非常小,进而耐镀敷液性优异。

附图说明

[0050] 图1是固化抗蚀剂和基板的边界部分的折边(固化抗蚀剂根部)的说明简图。

[0051] 附图标记说明

[0052] 1 固化抗蚀图案

[0053] 2 基板

[0054] 3 折边

具体实施方式

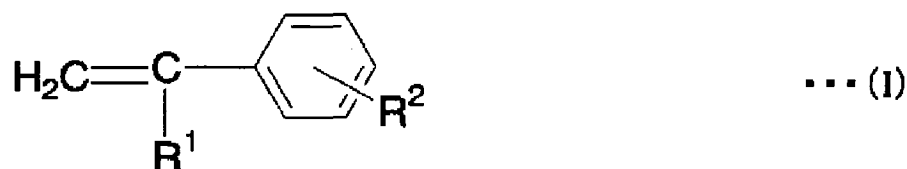
[0055] 以下,对本发明进行具体的说明。

[0056] (a) 粘合剂用树脂

[0057] 本发明所用的粘合剂用树脂(a)为:羧基含量以酸当量计为100~600,作为共聚成分含有选自下述通式(I)和(II)所示的化合物组中的至少一种化合物,且重均分子量为5000~500000的粘合剂用树脂。

[0058] [化学式6]

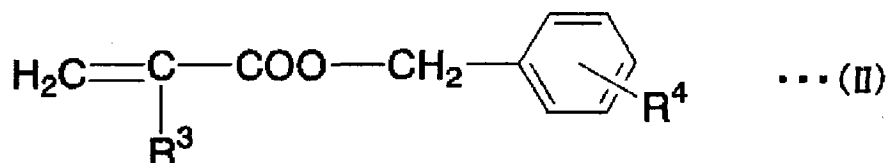
[0059]



[0060] (式中, R^1 表示氢原子或甲基, R^2 表示选自由氢原子、卤素原子、羟基、碳原子数1~12烷基、碳原子数1~12的烷氧基、羧基和卤代烷基所组成的组中的一种基团。)

[0061] [化学式7]

[0062]



[0063] (式中, R^3 表示氢原子或甲基, R^4 表示选自由氢原子、卤素原子、羟基、碳原子数1~12烷基、碳原子数1~12的烷氧基、羧基和卤代烷基所组成的组中的一种基团。)

[0064] 粘合剂用树脂(a)所含的羧基的量优选以酸当量计为100以上600以下,更优选

为 250 以上 450 以下。所谓的酸当量,是指其中具有 1 当量羧基的粘合剂用树脂的质量。

[0065] 为了赋予感光性树脂层对于碱性水溶液的显影性、剥离性,粘合剂中的羧基是必须的。从提高耐显影性、并提高分辨率和附着力的观点出发,优选该酸当量为 100 以上,从提高显影性和剥离性的观点出发,优选该酸当量为 600 以下。酸当量的测定使用平沼产业株式会社制造的平沼自动滴定装置 (COM-555),使用 0.1mol/L 的氢氧化钠通过电位差滴定法进行。

[0066] 本发明使用的粘合剂用树脂 (a) 的重均分子量为 5000 ~ 500000。从提高显影性和分辨率的观点出发,该重均分子量为 500000 以下,从抑制将感光性树脂层压体卷绕成筒状的情况下感光性树脂组合物从筒端面渗出的现象即熔边的观点出发,该重均分子量为 5000 以上。。为了更好地发挥本发明的效果,粘合剂用树脂的重均分子量更优选为 5000 ~ 100000,进一步优选为 5000 ~ 60000。

[0067] 重均分子量是通过日本分光株式会社制造的凝胶渗透色谱 (GPC) (泵 :Gulliver、PU-1580 型 ;柱 :昭和电工 (株) 制造的 Shodex (注册商标) (KF-807、KF-806M、KF-806M、KF-802.5) 4 根串联 ;流动层溶剂 :四氢呋喃 ;利用聚苯乙烯标准样品 (使用昭和电工株式会社制造的 Shodex STANDARD SM-105) 绘制的标准曲线) 以聚苯乙烯换算求得的。

[0068] 本发明使用的粘合剂用树脂 (a) 可以通过从下述 2 种单体中各选出一种或一种以上的单体并使其共聚而得到。

[0069] 第一单体是分子中具有一个聚合性不饱和基团的羧酸或酸酐。可以列举出例如 (甲基) 丙烯酸、富马酸、肉桂酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸酐、马来酸半酯。

[0070] 第二单体是非酸性的、分子中具有一个聚合性不饱和基团的化合物。该化合物以保持感光性树脂层的显影性、在蚀刻和镀敷工序中的耐性、固化膜的可挠性等各种特性的方式来选择,并且含有选自上述通式 (I) 和 (II) 所示的化合物组中的至少一种化合物作为必须成分。

[0071] 作为上述通式 (I) 所示的化合物,可列举出苯乙烯以及苯乙烯衍生物,例如 α -甲基苯乙烯、对羟基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、对氯苯乙烯。

[0072] 作为上述通式 (II) 所示的化合物,可列举例如, (甲基) 丙烯酸苄酯、(甲基) 丙烯酸 4- 羟基苄酯、(甲基) 丙烯酸 4- 甲氧基苄酯、(甲基) 丙烯酸 4- 甲基苄酯、(甲基) 丙烯酸 4- 氯苄酯。

[0073] 特别是,作为选自上述通式 (I) 和 (II) 所示的化合物组中的至少一种化合物,从显影后的折边产生性低 (没有折边或非常小) 的观点出发,优选使用苯乙烯,另外,从分辨率、附着力、和折边产生性的观点出发,更优选使用 (甲基) 丙烯酸苄酯。

[0074] 在 1 分子粘合剂用树脂 (a) 中共聚的、选自上述通式 (I) 和 (II) 所示的化合物组中的至少一种化合物的用量,相对于粘合剂用树脂 (a) 优选为 10 质量%以上 95 质量%以下。该用量从分辨率和附着力、耐镀液性、折边产生性的观点出发优选为 10 质量%以上,从显影性的观点出发优选为 95 质量%以下。更优选为 20 质量%以上 90 质量%以下,进一步优选为 25 质量%以上 80 质量%以下。

[0075] 作为本发明所使用的粘合剂用树脂 (a),作为第二单体,除了作为必须成分的上述通式 (I) 和 / 或 (II) 的化合物以外,也可以并用它们以外的公知的单体作为共聚成分。可列举出例如 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸正丙酯、(甲基) 丙

烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 4-羟基丁酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、甲基丙烯酸缩水甘油酯,这些可以单独使用也可以 2 种以上组合使用。

[0076] 本发明所用的粘合剂用树脂 (a) 优选如下进行合成:将上述第一单体和第二单体混合,用溶剂例如丙酮、甲乙酮、异丙醇稀释,向所得溶液中适量添加自由基聚合引发剂例如过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈,并进行加热搅拌,由此来进行合成。也有一边向反应液中滴加一部分混合物,一边进行合成的情况。也有在反应结束后,还要加入溶剂来调节至所需的浓度的情况。作为合成方法,除溶液聚合外,也可使用本体聚合、悬浮聚合和乳液聚合。

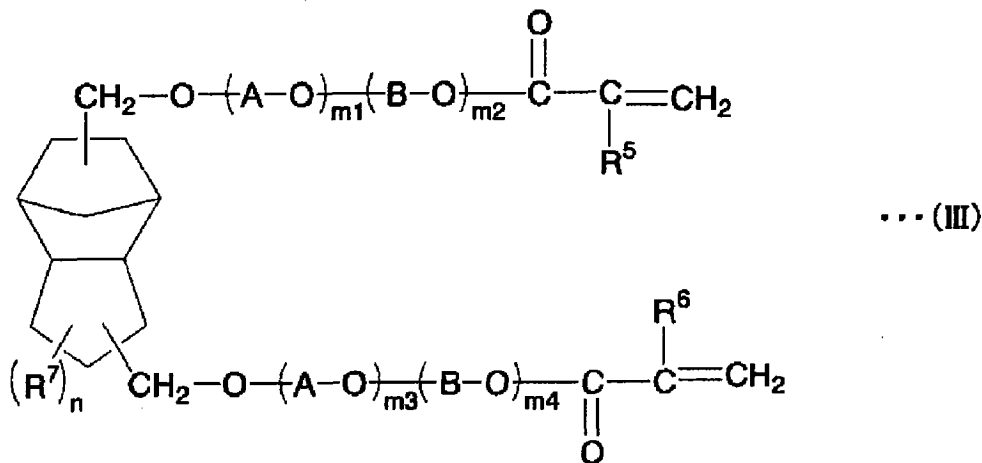
[0077] 本发明所用的粘合剂用树脂 (a) 的相对于感光性树脂组合物(固体成分,下面也相同)的总和的比例在 20 ~ 90 质量%的范围,优选为 30 ~ 70 质量%。从经曝光、显影形成的抗蚀图案具有作为抗蚀剂的特性,例如在盖孔、蚀刻、和各种镀敷工序中的充分耐性等的观点出发,该比例优选为 20 质量%以上 90 质量%以下。

[0078] (b) 加聚性单体

[0079] 本发明所用的加聚性单体 (b) 是具有至少一个末端烯属不饱和基团的加聚性单体。加聚性单体 (b) 包含选自下述通式 (III) 所示化合物组中的至少 1 种加聚性单体作为必须成分。

[0080] [化学式 8]

[0081]



[0082] (R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子或甲基。A 和 B 表示碳原子数 2 ~ 6 的亚烷基,它们任选相同或不同,在不同时, -(A-O)- 和 -(B-O)- 的重复单元任选是嵌段结构,或是无规结构。 m_1 、 m_2 、 m_3 和 m_4 是 0 或正整数,它们的总和为 0 ~ 40。 R^7 是卤素原子或碳原子数为 1 ~ 3 的烷基, n 是 0 ~ 14 的整数。)

[0083] 选自上述通式 (III) 所示化合物组中的至少 1 种的加聚性单体的 A 和 B 优选为亚乙基或亚丙基。另外,从分辨率和附着力的观点出发,优选 $m_1+m_2+m_3+m_4$ 为 40 以下,更优选为 20 以下,进一步优选为 10 以下。 n 优选为 0。

[0084] 作为上述通式 (III) 所示的至少一种的加聚性单体的具体例,有三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化学工业株式会社制 NK エステル A-DCP) 和三环癸烷二甲醇二甲基丙

烯酸酯（新中村化学工业株式会社制 NK エステル DCP）

[0085] 在本发明中，选自上述通式 (III) 所示化合物组中的至少 1 种加聚性单体的含量，优选相对于总体感光性树脂组合物为 5 ~ 40 质量% 的实施方案。从得到分辨率、附着力、和耐镀敷液性的观点出发，该含量优选为 5 质量% 以上，从显影性的观点出发优选为 40 质量% 以下。更优选含量的范围是 7 ~ 35 质量%，进一步优选的范围是 9 ~ 30 质量%。

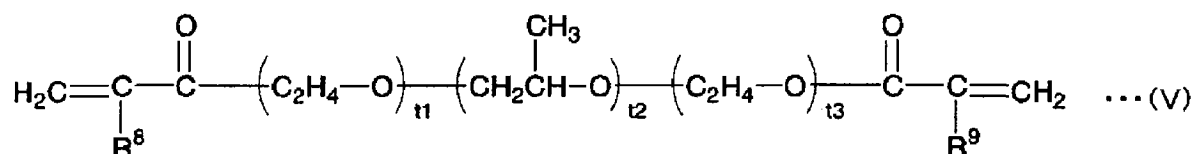
[0086] 作为本发明的感光性树脂组合物所使用的加聚性单体 (b)，除了上述化合物以外还可以使用具有至少一个末端烯属不饱和基团的公知化合物。

[0087] 可以列举例如 4- 壬基苯基七乙二醇二丙二醇丙烯酸酯、2- 羟基-3- 苯氧基丙基丙烯酸酯、苯氧基六乙二醇丙烯酸酯、邻苯二甲酸酐与丙烯酸 2- 羟基丙酯的半酯化合物与环氧丙烷的反应物（日本触媒化学制造、商品名 OE-A200）、4- 正辛基苯氧基五丙二醇丙烯酸酯、2,2- 双〔4-（甲基）丙烯酰氧基多乙氧基〕苯基〕丙烷、2,2- 双〔（4- 丙烯酰氧基多乙氧基）环己基〕丙烷、2,2- 双〔（4- 甲基丙烯酸氧基多乙氧基）环己基〕丙烷、1,6- 己二醇（甲基）丙烯酸酯、1,4- 环己二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚氧代烷二醇二（甲基）丙烯酸酯例如聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚氧化乙烯聚氧代丙二醇二（甲基）丙烯酸酯等、2- 二（对羟基苯基）丙烷二（甲基）丙烯酸酯、甘油三（甲基）丙烯酸酯、含有尿烷基的多官能团（甲基）丙烯酸酯（例如六亚甲基二异氰酸酯与五丙二醇单甲基丙烯酸酯的尿烷化物）、以及异氰脲酸酯化合物的多官能（甲基）丙烯酸酯。这些可单独使用也可以 2 种以上组合使用。

[0088] 其中，从显影性的观点来看，加聚性单体 (b) 含有选自下述通式 (V) 所示化合物组中的至少 1 种加聚性单体是本发明的优选实施方案。

[0089] [化学式 9]

[0090]



[0091] （式中， R^8 和 R^9 各自独立地表示氢原子或甲基。 t_1 和 t_3 为 0 ~ 4 的整数， t_2 为 4 ~ 20 的整数。）

[0092] 作为选自上述通式 (V) 所示化合物组中的至少 1 种加聚性单体，可以列举出例如，四丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、七丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、九丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、十五丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、在六丙二醇的两端加成二甘醇而成的二（甲基）丙烯酸酯、在十二丙二醇的两端加成二甘醇而成的二（甲基）丙烯酸酯。在本发明中，选自上述通式 (V) 所示化合物组中的至少 1 种的加聚性单体的用量，相对于总体感光性树脂组合物为 5 ~ 30 质量% 为优选实施方案。加聚性单体的用量从分辨率、附着力、显影性的观点出发，优选为 5 质量% 以上，从显影性的观点来看优选为 30 质量% 以下。更优选的范围是 5 ~ 25 质量%，进一步优选的范围是 5 ~ 20 质量%。

[0093] 本发明感光性树脂组合物中所含的加聚性单体 (b) 的用量相对于总体感光性树脂组合物在 5 ~ 75 质量% 的范围，更优选的范围是 15 ~ 70 质量%。从抑制固化不良和显影时间延迟的观点出发，该量为 5 质量% 以上，此外，从抑制冷流和固化抗蚀剂的剥离延迟

的观点出发,该量为 75 质量%以下。

[0094] 在本发明的感光性树脂组合物中,每 100g 感光性树脂组合物所含的加聚性单体 (b) 的末端烯属不饱和基团的摩尔数为 0.10 ~ 0.40,这从分辨率和耐蚀刻液性的观点出发是优选的实施方案。

[0095] 这里的末端烯属不饱和基团是指加聚性单体的结构中的可由光聚性引发剂引起光聚合的活性基团,是指丙烯酸基和甲基丙烯酸基。

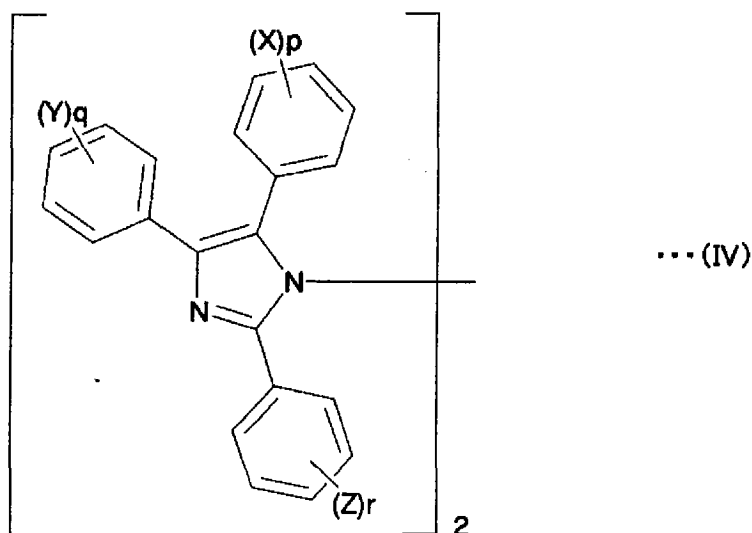
[0096] 为了保持较高的曝光后的交联密度、抑制显影时的溶胀、保持分辨率和附着力、在蚀刻时不会发生蚀刻液从抗蚀线底面浸染而使铜线不稳固等问题,该值优选为 0.10 以上,为了保持适度高的交联密度、不降低固化膜的柔软性,该值优选为 0.40 以下。上述值的更优选范围是 0.12 ~ 0.35,进一步优选的范围是 0.15 ~ 0.30。

[0097] (c) 光聚合引发剂

[0098] 作为本发明中使用的光聚合引发剂 (c),从高分辨率的观点来看,含有下述通式 (IV) 所示的至少一种的 2,4,5-三芳基咪唑二聚物是优选的实施方案。

[0099] [化学式 10]

[0100]



[0101] (式中,X、Y和Z各自独立地表示选自由氢、碳原子数为1~5的烷基和烷氧基、及卤素基团所组成的组中的至少一种基团,p、q和r各自独立地是1~5的整数。)

[0102] 上述通式 (IV) 所示的化合物,将2个洛粉碱 (Lophine) 基键合起来的共价键连接在1,1'-、1,2'-、1,4'-、2,2'-、2,4'-、或4,4'-位,但优选连在1,2'-位的化合物。2,4,5-三芳基咪唑二聚物有例如2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻氯苯基)-4,5-二(间甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等,特别优选2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物。

[0103] 在本发明的感光性树脂组合物中,在含有上述通式 (IV) 所示的至少一种的2,4,5-三芳基咪唑二聚物时的比例,优选为0.1~20质量%。从分辨率和附着力的观点出发为0.1质量%以上,从显影凝聚性的观点出发为20质量%以下。更优选的范围是0.5~15质量%,进一步优选的范围是1~10质量%。

[0104] 作为本发明中使用的光聚合引发剂 (c),优选并用上述通式 (IV) 所示的2,4,5-三芳基咪唑二聚物和对氨基苯基酮。作为对氨基苯基酮可以列举出例如对氨基二苯甲酮、对

丁氨基苯乙酮、对二甲氨基苯乙酮、对二甲氨基二苯甲酮、P, P' - 双(乙氨基)二苯甲酮、P, P' - 双(二甲氨基)二苯甲酮(又名:米蚩酮)、P, P' - 双(二乙氨基)二苯甲酮、P, P' - 双(二丁氨基)二苯甲酮。

[0105] 另外,与吡唑啉化合物例如 1- 苯基 -3-(4- 叔丁基苯乙烯基) -5-(4- 叔丁基苯基) - 吡唑啉并用也是优选的实施方案。

[0106] 另外,除了上述所示的化合物的光聚合引发剂以外,还可以并用其他的光聚合引发剂。这里所指的光聚合引发剂是可以被各种活性光线例如紫外线等活化而引发聚合的化合物。

[0107] 作为其他的光聚合引发剂,有醌类,例如 2- 乙基蒽醌、2- 叔丁基蒽醌,芳香族酮类例如二苯甲酮、苯偶姻,苯偶姻醚类例如苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚,吖啶化合物例如,9- 苯基吖啶,苯偶酰二甲基缩酮、苯偶酰二乙基缩酮。

[0108] 另外,还可以是例如噻吨酮、2,4- 二乙基噻吨酮、2- 氯噻吨酮等噻吨酮类,与二甲氨基安息香酸烷基酯化合物等叔胺化合物的组合。

[0109] 另外,还有脲酯类例如 1- 苯基 -1,2- 丙二酮 -2-O- 苯甲酰基脲、1- 苯基 -1,2- 丙二酮 -2-(O- 乙氧羰基) 脲。另外也可以使用 N- 芳基 - α - 氨基酸化合物,其中特别优选 N- 苯基甘氨酸。

[0110] 本发明的光聚合引发剂(c)的比例为 0.01 ~ 30 质量%。如果该比例小于 0.01 质量%,则得不到充分的感光度。另外,如果该比例大于 30 质量%,则曝光时通过光掩模的光的衍射容易发生雾浊,结果使分辨率恶化。该含量更优选为 0.1 ~ 15 质量%,进一步优选为 0.1 ~ 10 质量%。

[0111] (d) 其他成分

[0112] 在本发明的感光性树脂组合物中,为了发挥曝光后的对比度(曝光部分和未曝光部分的辨别),可以含有隐色染料。含有隐色染料时的含量优选为 0.1 ~ 10 质量%。作为这样的隐色染料可以列举出三(4- 二甲基氨基 -2- 甲基苯基) 甲烷(又名:隐色结晶紫)、三(4- 二甲基氨基 -2- 甲基苯基) 甲烷(又名:隐性孔雀石绿)、荧烷染料。其中,使用隐色结晶紫时,对比度良好故优选。

[0113] 在感光性树脂组合物中组合使用上述隐色染料和卤素化合物,从附着力和对比度的观点来看是本发明的优选实施方案。

[0114] 作为卤素化合物可以列举出例如,溴代戊烷、溴代异戊烷、溴代异丁烯、溴代乙烯、溴代二苯基甲烷、亚苄基二溴、二溴甲烷、三溴甲基苯基砷、四溴化碳、三(2,3- 二溴苯基) 磷酸酯、三氯乙酰胺、碘代戊烷、碘代异丁烷、1,1,1- 三氯 -2,2- 双(对氯苯基) 乙烷、六氯乙烷、卤化三嗪化合物。作为该卤化三嗪化合物可以列举出 2,4,6- 三(三氯甲基) 均三嗪、2-(4- 甲氧基苯基) -4,6- 双(三氯甲基) 均三嗪。

[0115] 含有卤素化合物时,感光性树脂组合物中的卤素化合物的含量优选为 0.01 ~ 10 质量%。

[0116] 为了提高感光性树脂组合物的操作性,还可以加入上述隐色染料以外的其他着色物质。作为此类着色物质可以列举出例如,品红、酞菁绿、金胺、副品红、结晶紫、甲基橙、尼罗蓝(Nile blue)-2B、维多利亚蓝、孔雀石绿(保土ケ谷化学(株)制,アイゼン(注册商标)MALACHITE GREEN)、碱性蓝 20、钻石绿(保土ケ谷化学(株)制,アイゼン(注册商标)),

DIAMOND GREEN GH)。

[0117] 含有上述着色物质时的添加量,优选在感光性树脂组合物中为 0.001 ~ 1 质量%。0.001 质量%以上的含量具有提高操作性的效果,1 质量%以下的含量具有维持保存稳定性的效果。

[0118] 其中,三溴甲基苯基砒和隐色染料的组合、三嗪化合物和隐色染料的组合是有用的。

[0119] 进而为了提高本发明的感光性树脂组合物的热稳定性、保存稳定性,优选在感光性树脂组合物中含有选自自由基阻聚剂、苯并三唑类、和羧基苯并三唑类所组成的组中的一种以上的化合物。

[0120] 作为此类自由基阻聚剂可以列举出例如,对甲氧基苯酚、氢醌、连苯三酚、萘胺、叔丁基邻苯二酚、氯化亚酮、2,6-二叔丁基-对甲酚、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、亚硝基苯基羟胺铝盐、和二苯基亚硝胺。

[0121] 另外,作为苯并三唑类可以列举出例如,1,2,3-苯并三唑、1-氯-1,2,3-苯并三唑、双(N-2-乙基己基)氨基亚甲基-1,2,3-苯并三唑、双(N-2-乙基己基)氨基亚甲基-1,2,3-苯并三唑、和双(N-2-羟基乙基)氨基亚甲基-1,2,3-苯并三唑。

[0122] 另外,作为羧基苯并三唑类可以列举出例如,4-羧基-1,2,3-苯并三唑、5-羧基-1,2,3-苯并三唑、N-(N,N-二-2-乙基己基)氨基亚甲基羧基苯并三唑、N-(N,N-二-2-羟基乙基)氨基亚甲基羧基苯并三唑、和 N-(N,N-二-2-乙基己基)氨基亚甲基羧基苯并三唑。

[0123] 自由基阻聚剂、苯并三唑类、和羧基苯并三唑类的总和添加量优选为 0.01 ~ 3 质量%,更优选为 0.05 ~ 1 质量%。从赋予感光性树脂组合物保存稳定性的观点出发,该量优选为 0.01 质量%以上,另外,从保持感光度的观点出发,更优选为 3 质量%以下。

[0124] 在本发明的感光性树脂组合物中可以根据需要含有增塑剂。作为此类增塑剂可以列举出例如,聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧化丙烯聚氧化乙烯醚、聚氧化乙烯单甲醚、聚氧化丙烯单甲醚、聚氧化乙烯聚氧丙烯单甲醚、聚氧化乙烯单乙醚、聚氧化丙烯单乙醚、聚氧化乙烯聚氧化丙烯单乙醚等二醇和酯类,邻苯二甲酸二乙酯等邻苯二甲酸酯类,邻甲基苯磺酰胺、对甲基苯磺酰胺、柠檬酸三丁酯、柠檬酸三乙酯、乙酰基柠檬酸三乙酯、乙酰基柠檬酸三正丙酯、乙酰基柠檬酸三正丁酯。

[0125] 含有增塑剂时的量优选在感光性树脂组合物中为 5 ~ 50 质量%,更优选为 5 ~ 30 质量%。从抑制显影延迟、或赋予固化膜柔软性的观点出发,优选为 5 质量%以上,另外从抑制固化不足和冷流的观点出发,优选为 50 质量%以下。

[0126] <感光性树脂组合物调制液>

[0127] 本发明的感光性树脂组合物还可以制成添加溶剂的感光性树脂组合物调制液。作为适合的溶剂,可以列举以甲乙酮(MEK)为代表的酮类以及醇类,例如甲醇、乙醇和异丙醇。优选在感光性树脂组合物中添加溶剂,使得感光性树脂组合物调制液的粘度在 25℃下为 500 ~ 4000mPa·sec。

[0128] <感光性树脂层压体>

[0129] 本发明的感光性树脂层压体包括感光性树脂层和支撑该层的支撑体,还可以根据需要在与感光性树脂层的支撑体相反一侧的表面具有保护层。

[0130] 作为其中使用的支撑体,理想的是能使由曝光光源放射出的光线透过的透明支撑体。作为这样的支撑体,可以列举聚对苯二甲酸乙二酯薄膜、聚乙烯醇薄膜、聚氯乙烯薄膜、氯乙烯共聚物薄膜、聚偏氯乙烯薄膜、偏氯乙烯共聚物薄膜、聚甲基丙烯酸甲酯共聚物薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚丙烯腈薄膜、苯乙烯共聚物薄膜、聚酰胺薄膜和纤维素衍生物薄膜等。这些薄膜还可以根据需要使用经拉伸的薄膜。优选浊度为 5 以下。关于薄膜的厚度,厚度薄的薄膜在图像形成性和经济性的方面是有利的,由于必须维持强度,优选使用 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 的厚度。

[0131] 此外,作为在感光性树脂层压体中所用的保护层的重要特性,就与感光性树脂层的附着力而言,相较于支撑体,保护层方面的附着力足够小且可容易地剥离。例如,可以优选使用聚乙烯薄膜和聚丙烯薄膜等作为保护层。此外,可以使用日本特开昭 59-202457 号公报中所示的剥离性优异的薄膜。保护层的膜厚优选为 $10 \sim 100 \mu\text{m}$,更优选为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

[0132] 本发明的感光性树脂层压体中的感光性树脂层的厚度优选为 $5 \sim 100 \mu\text{m}$,更优选为 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ 。厚度越薄,分辨率越高,此外,厚度越厚,膜强度越强,因此可以根据用途适当选择。

[0133] 依次层压支撑体、感光性树脂层和根据需要设置的保护层而制备本发明的感光性树脂层压体的方法,可以采用目前已知的方法。例如,预先将用于感光性树脂层的感光性树脂组合物制成前述感光性树脂组合物调制液,先使用棒涂机或辊涂机将其涂布到支撑体上,干燥,在支撑体上层压由该感光性树脂组合物构成的感光性树脂层。然后,根据需要,通过在该感光性树脂层上层压保护层,从而能制备感光性树脂层压体。

[0134] < 抗蚀图案形成方法 >

[0135] 使用本发明感光性树脂层压体的抗蚀图案可以通过包括层压工序、曝光工序和显影工序的工序形成。示出具体方法的一个例子。

[0136] 首先,使用层压机进行层压工序。在感光性树脂层压体具有保护层的情况下剥离保护层,然后,使用层压机将感光性树脂层加热压接并层压到基板表面上。此时,感光性树脂层可以仅层压到基板表面的单面上,也可以根据需要层压到两面上。此时的加热温度通常为 $40 \sim 160^\circ\text{C}$ 。此外,通过进行二次以上的该加热压接,能提高所得抗蚀图案对基板的附着力。此时,压接可以使用具有二连辊的二段式层压机,也可以反复多次通过辊来进行压接。

[0137] 然后,使用曝光机进行曝光工序。需要时,剥离支撑体,并通过光掩模使用活性光进行曝光。曝光量由光源照度和曝光时间决定。还可以使用光量计进行测定。

[0138] 在曝光工序中,还可以使用无掩模曝光方法。无掩模曝光无需使用光掩模,在基板上通过直接描绘装置进行曝光。作为光源,使用波长为 $350 \sim 410\text{nm}$ 的半导体激光或超高压汞灯等。描绘图案由电脑控制,该情况下的曝光量由曝光光源的照度和基板的移动速度来决定。

[0139] 接着,使用显影装置进行显影工序。在曝光后,感光性树脂层上具有支撑体的情况下将该支撑体除去。接着,使用由碱性水溶液构成的显影液,将未曝光部分显影除去,获得抗蚀图案。作为碱性水溶液,优选 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 的水溶液。这些可以根据感光性树脂层的特性适当选择,通常是 $0.2 \sim 2$ 质量%浓度的 Na_2CO_3 水溶液。还可以在该碱性水溶液中混

入表面活性剂、消泡剂、用于促进显影的少量有机溶剂等。另外，显影工序中的该显影液的温度优选在 20 ~ 40℃ 的范围内保持恒定温度。

[0140] 通过上述工序获得抗蚀图案，但还可以根据情况进行将该抗蚀图案加热到 100 ~ 300℃ 的加热工序。通过进行该加热工序，可以进一步提高耐化学试剂性。加热可以使用热风、红外线或远红外线的方式的加热炉。

[0141] < 印刷线路板的制造方法 >

[0142] 本发明的印刷线路板的制造方法是在通过上述的抗蚀图案形成方法在作为基板的覆铜层压板或挠性基板上形成抗蚀图案后，经过以下的工序来进行的。

[0143] 首先，进行如下工序：在通过显影露出的基板的铜面上，使用已知的方法例如蚀刻法或镀敷法形成导体图案的工序。

[0144] 然后，进行使用具有比显影液强的碱性的水溶液将抗蚀图案从基板剥离的剥离工序，从而获得期望的印刷线路板。对于剥离用的碱性水溶液（以下也称为“剥离液”。）没有特别的限制，通常使用 2 ~ 5 质量 % 浓度的 NaOH 或 KOH 的水溶液。在剥离液中可以加入少量的水溶性溶剂。另外，剥离工序中的该剥离液的温度优选在 40 ~ 70℃ 的范围。

[0145] < 引线框的制造方法 >

[0146] 本发明的引线框制造方法是通过前述抗蚀图案形成方法在作为基板的铜、铜合金或铁系合金等的金属板上形成抗蚀图案后，经过以下的工序进行的。

[0147] 首先，进行对通过显影露出的基板进行蚀刻从而形成导体图案的工序。然后，进行通过与上述印刷线路板的制造方法同样的方法剥离抗蚀图案的剥离工序，从而获得期望的引线框。

[0148] < 半导体封装体的制造方法 >

[0149] 本发明半导体封装体的制造方法可以通过对完成了作为 LSI 的电路形成的芯片通过以下工序进行封装来制造半导体封装体。

[0150] 首先，对于通过显影得到的附着抗蚀图案的基材中的露出了基材的金属部分，实施硫酸铜镀，从而形成导体图案。然后，利用与上述印刷线路板的制造方法同样的方法进行剥离抗蚀图案的剥离工序，再进行蚀刻，以便除去柱状镀敷以外的部分的薄的金属层，封装上述芯片，从而获得期望的半导体封装体。

[0151] < 凸块的制造方法 >

[0152] 为了对完成了作为 LSI 的电路形成的芯片进行封装，本发明的凸块的制造方法按照以下的工序制造。

[0153] 首先，对于通过显影得到的附着抗蚀图案的基材中的露出了基材的金属部分，实施硫酸铜镀，从而形成导体图案。然后，利用与上述印刷线路板的制造方法同样的方法进行剥离抗蚀图案的剥离工序，再进行通过蚀刻除去柱状镀敷以外部分的薄的金属层的工序，从而获得期望的凸块。

[0154] < 具有凹凸图案的基材的制造方法 >

[0155] 通过前述抗蚀图案形成方法形成的抗蚀图案可以作为利用喷砂法对基板进行加工时的保护掩模部件来使用。

[0156] 作为基板，可以列举例如玻璃、硅晶圆、无定形硅、多晶硅、陶瓷、蓝宝石、金属材料等。在这些玻璃等基板上，通过与前述抗蚀图案形成方法相同的方法形成抗蚀图案。然后，

经过以下工序来制成在基板上具有微细凹凸图案的基材：从所形成的抗蚀图案上切削至用于喷上喷砂材料的深度的喷砂处理工序、用碱性剥离液从基板上除去残留于基板上的抗蚀图案部分的剥离工序。上述喷砂处理工序中使用的喷砂材料可以使用公知的物质，例如，使用 SiC、SiO₂、Al₂O₃、CaCO₃、ZrO、玻璃、不锈钢等的粒径为 2 ~ 100 μm 左右的微粒。

[0157] 利用上述喷砂法制造具有凹凸图案的基材的方法可适用于：平板显示器的隔壁的制造、有机 EL 的玻璃盖加工、硅晶圆的打孔加工、以及陶瓷的插针加工。此外可利用于强介电质膜和选自自由贵金属、贵金属合金、高熔点金属以及高熔点金属化合物所组成的组中的金属材料层的电极的制造。

实施例

[0158] 以下，对本发明实施方式的例子进行详细说明。

[0159] (实施例 1 ~ 8、比较例 1 ~ 3)

[0160] 首先说明实施例和比较例的评价用试样的制备方法，然后，示出所得试样的评价方法及其评价结果。

[0161] 1. 评价用试样的制备

[0162] 实施例和比较例中的评价用样品如下制备。

[0163] <感光性树脂层压体的制备>

[0164] 充分搅拌表 1 中所示的组成（其中各成分的数字表示作为固体成分的配合量（质量份）。）的感光性树脂组合物和溶剂，混合而形成感光性树脂组合物调制液，使用棒涂机将其均匀涂布到作为支撑体的 16 μm 厚度的聚对苯二甲酸乙二酯薄膜的表面，在 95℃ 的干燥机中干燥 2.5 分钟，从而形成感光性树脂层。感光性树脂层的厚度为 25 μm。

[0165] 然后，在感光性树脂层的没有层压聚对苯二甲酸乙二酯薄膜的表面上，贴合作为保护层的 21 μm 厚的聚乙烯薄膜，从而获得感光性树脂层压体。

[0166] 在下述表 2 中示出表 1 中的符号表示的感光性树脂组合物调制液中的材料成分 B-1 ~ D-2 的名称。

[0167] <基板整面>

[0168] 作为分辨率、附着力、折边产生性和耐镀敷液性评价用基板使用层压有 35 μm 压延铜箔的 0.4mm 厚的覆铜层压板，在喷射压 0.20MPa 下对该层压板表面进行喷射洗涤研磨（日本カーリット（株）制造，サクランダム R（注册商标）#220）。

[0169] <层压>

[0170] 边剥离感光性树脂层压体的聚乙烯薄膜，边通过热辊层压机（旭化成电子材料元件株式会社制造，AL-70）在辊温度 105℃ 下在整面预热成 60℃ 的覆铜层压板上层压感光性树脂体。空气压力为 0.35MPa，层压速度为 1.5m/min。

[0171] <曝光>

[0172] 使用铬玻璃光掩模，在超高压汞灯（ウシオ电机株式会社制造、投影对准曝光器 UX2003SM-MS04），以 120mJ/cm² 的曝光量进行 i 射线单色曝光。

[0173] <显影>

[0174] 在剥离聚对苯二甲酸乙二酯薄膜后，喷淋规定时间的 30℃ 的 1 质量% Na₂CO₃ 水溶液，溶解除去感光性树脂层的未曝光部分。此时，以未曝光部分的感光性树脂层完全溶解所

需要的最少时间为最小显影时间。

[0175] < 镀敷前处理 >

[0176] 将显影后的耐镀敷性评价基板浸渍在 40℃ 下的酸性脱脂 FRX (10% 水溶液, アトテック ヅヤパン (株) 制) 溶液中 4 分钟。水洗后在室温下浸渍在 10% 的硫酸水溶液中 2 分钟。

[0177] < 硫酸铜镀 >

[0178] 将浓硫酸铜 (Copper Sulfate Conc) (メルテックス (株) 制) 用 19 重量% 的硫酸稀释至 3.6 倍, 添加浓盐酸至 200ppm。然后添加作为光泽剂的 0.4ml/l のカパシツド HL 和 20ml/l のカパシツド GS。使用制作的硫酸铜镀敷液, 利用哈林槽均匀镀敷装置 (株式会社山本镀金试验器社制), 在外加电流 0.4A 下对镀敷前处理后的耐镀敷性评价基板 (6cm×12.5cm) 镀敷 65 分钟。此时的铜镀覆膜的厚度为 21 μm。

[0179] < 剥离 >

[0180] 向镀敷处理后的评价基板喷射 50℃ 的 3 重量% 的氢氧化钠水溶液, 剥离除去抗蚀剂膜。

[0181] 2. 评价方法

[0182] 以下示出各评价方法。

[0183] (1) 分辨率

[0184] 对层压后经过 15 分钟的分辨率评价用基板, 通过曝光部分与未曝光部分的宽度为 1 : 1 的比例的线图案掩模 (铬玻璃光掩模) 进行曝光。以最小显影时间的 2 倍的显影时间显影, 将正常形成固化抗蚀图案线的最小掩模线宽度作为分辨率的值, 分辨率按照如下进行分级。

[0185] ◎ (优): 分辨率的值为 7.5 μm 以下。

[0186] ○ (良): 分辨率的值超过 7.5 μm, 且为 8.5 μm 以下。

[0187] × (不良): 分辨率的值超过 8.5 μm。

[0188] (2) 附着力

[0189] 对层压后经过 15 分钟的附着力评价用基板, 通过曝光部分与未曝光部分的宽度为 1 : 100 的比例的线图案掩模 (铬玻璃光掩模) 进行曝光。以最小显影时间的 2 倍的显影时间显影, 将正常形成固化抗蚀图案线的最小掩模线宽度作为附着力的值, 附着力按照如下进行分级。

[0190] ◎ (优): 附着力的值为 13 μm 以下。

[0191] ○ (良): 附着力的值超过 13 μm, 且为 14 μm 以下。

[0192] × (不良): 附着力的值超过 14 μm。

[0193] (3) 折边产生性

[0194] 对层压后经过 15 分钟的折边产生性评价用基板, 通过曝光部分与未曝光部分的宽度为 1 : 100 的比例的线图案掩模 (铬玻璃光掩模) 进行曝光。以最小显影时间的 2 倍的显影时间显影, 观察在所得的 15 μm 的抗蚀剂线的根部出现的折边, 折边产生性按照如下进行分级。

[0195] ◎ (优): 完全没有折边出现。

[0196] ○ (良): 折边在线一侧出现的宽度小于 1 μm。

[0197] × (不良):折边在线一侧出现的宽度为 $1\mu\text{m}$ 以上。

[0198] (4) 耐镀敷液性

[0199] 对层压后经过 15 分钟的耐镀敷性评价用基板,通过曝光部分与未曝光部分的宽度为 1 : 100 的比例的线图案掩模 (铬玻璃光掩模) 进行曝光。以最小显影时间的 2 倍的显影时间显影,然后进行硫酸铜镀敷,再剥离固化抗蚀剂。观察剥离抗蚀剂后 $15\mu\text{m}$ 部分的硫酸铜镀敷线,耐镀敷液性按照如下进行分级。

[0200] ○ (良):完全没有硫酸铜镀敷的洇渗。

[0201] △ (一般):硫酸铜镀敷的洇渗的宽度在线一侧小于 $1\mu\text{m}$ 。

[0202] × (不良):硫酸铜镀敷的洇渗的宽度在线一侧为 $1\mu\text{m}$ 以上。

[0203] 3. 评价结果

[0204] 实施例 1 ~ 8 和比较例 1 ~ 3 的评价结果如表 1 所示。

[0205]

表 1

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	比较例1	比较例2	比较例3
B-1	55										
B-2		55									
B-3			55	30	55	55	55	55		55	55
B-4				25					55		
M-1	15	15	15	15	30	8	15		15		
M-2								15			
M-3	15	15	15	15	15	10	10	10	10	25	10
M-4	15	15	15	15		17	10	10	10	10	10
M-5						10	10	10	10	10	25
I-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
I-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
D-2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
溶剂(质量份)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
* 1	0.23	0.23	0.23	0.23	0.23	0.21	0.20	0.21	0.20	0.17	0.15
分辨率	8.5	8	7.5	8.5	7.5	7.5	7.5	7.5	10	8.5	9
附着率	13	13	14	13	13	13	13	13	x	○	x
折边产生性	0.5	0	0	0.5	0.5	0	0	0	2	1	0.5
耐电镀液性	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	○
	0	0	0	0	0	0	0	0	1.5	0	0.5
	○	○	○	○	○	○	○	○	x	○	△

* 1 每 100g 感光性树脂组合物所含的加聚性单体的反应性末端基团的摩尔数

[0206] 表 2

[0207]

符号	成分
B-1	具有甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲酯 / 苯乙烯 (质量比 25/50/25) 的组成、酸当量为 344、重均分子量为 5 万的共聚物的 43 质量% (固体成分) 的甲乙酮溶液
B-2	具有甲基丙烯酸 / 苯乙烯 / 甲基丙烯酸苄酯 (质量比 30/20/50) 的组成、酸当量为 290、重均分子量为 5.5 万的共聚物的 41 质量% (固体成分) 的甲乙酮溶液
B-3	具有甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸苄酯 (质量比 20/80) 的组成、酸当量为 430、重均分子量为 2.5 万的共聚物的 50 质量% (固体成分) 的甲乙酮溶液
B-4	具有甲基丙烯酸 / 甲基丙烯酸甲酯 / 丙烯酸正丁酯 (质量比 25/65/10) 的组成、酸当量为 374、重均分子量为 8 万的共聚物的 34 质量% (固体成分) 的甲乙酮溶液
M-1	三环癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯 (新中村化学株式会社制 NK エステル DCP, 产品名)
M-2	三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯 (新中村化学株式会社制 NK エステル A-DCP, 产品名)
M-3	七丙二醇二甲基丙烯酸酯
M-4	季戊四醇三丙烯酸酯和季戊四醇四丙烯酸酯的 7 : 3 的混合物 (东亚合成 (株) 制, M-306)
M-5	(2,2- 双 [4- (甲基丙烯酰氧基五乙氧基) 苯基] 丙烷 (新中村化学 (株) 制, BPE-500, 产品名)
1-1	2,2'- 双 (2- 氯苯基)-4,4',5,5'- 四苯基 -1,1'- 联咪唑
1-2	4,4'- 双 (二乙氨基) 二苯甲酮
D-1	钻石绿 (保土谷化学 (株) 制, アイゼン (注册商标) DIAMOND GREEN GH)

符号	成分
D-2	隐色结晶紫

[0208]

[0209] 如表 1 所示, 实施例 1 ~ 8 通过采用本发明的构成, 分辨率、附着力、折边产生性、和耐镀敷液性均平衡优异。

[0210] 比较例 1 中, 粘合剂用树脂不含有选自上述通式 (I) 和 (II) 所示的化合物组中的至少一种化合物作为共聚成分, 比较例 2 和比较例 3 不含有选自上述通式 (III) 所示的化合物组中的至少一种加聚性单体作为加聚性单体 (b)。因此可知, 分辨率、附着力、折边产生性、和耐镀敷液性均平衡不优异。

[0211] 工业上的可利用性

[0212] 本发明可以在印刷线路板的制造, IC 芯片搭载用引线框的制造、金属掩模制造等金属箔精密加工、半导体封装体例如 BGA 或 CSP 的制造、带状基板的制造例如 COF 或 TAB、半导体凸块的制造、ITO 电极、寻址电极、电磁波屏蔽体等平板显示器的隔壁的制造、以及通过喷砂工艺制造具有凹凸图案的基材的方法中使用。

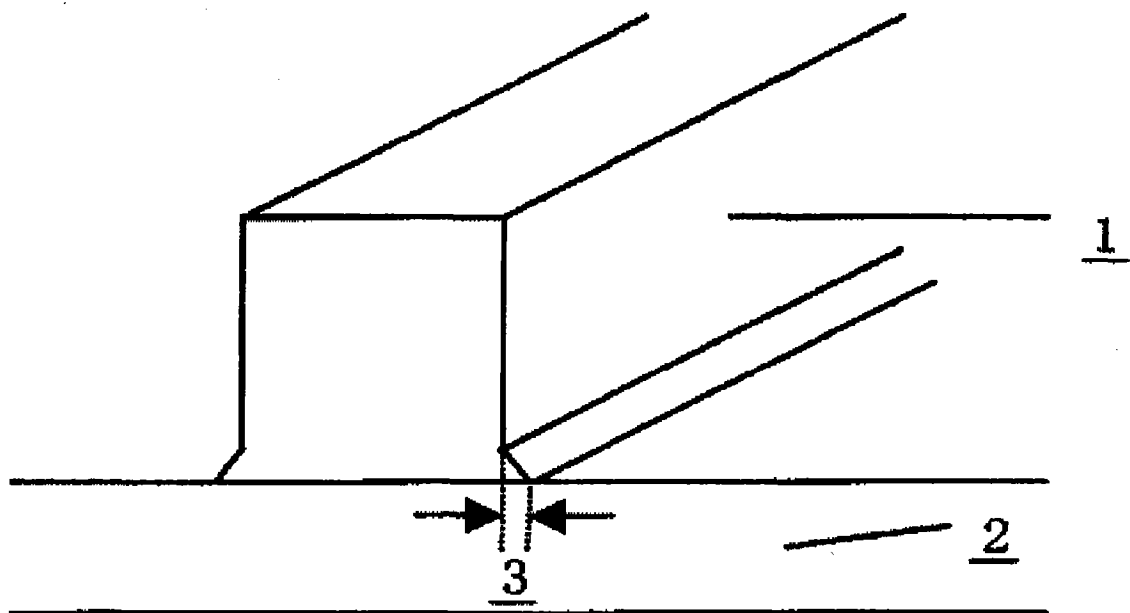


图 1