



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102844709 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 20

(21) 申请号 201180019201. 0

代理人 刘新宇 李茂家

(22) 申请日 2011. 03. 24

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G03F 7/031 (2006. 01)

2010-093694 2010. 04. 15 JP

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/029 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H05K 3/06 (2006. 01)

2012. 10. 15

H05K 3/18 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

(56) 对比文件

PCT/JP2011/057120 2011. 03. 24

JP 特开 2006-91488 A, 2006. 04. 06, 全文.

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 特开 2006-162858 A, 2006. 06. 22, 全文.

W02011/129186 JA 2011. 10. 20

CN 1882879 A, 2006. 12. 20, 全文.

(73) 专利权人 日合墨东株式会社

US 2007/0128550 A1, 2007. 06. 07, 全文.

地址 日本国东京都

JP 特开 2007-156111 A, 2007. 06. 21, 全文.

JP 特开 2009-3177 A, 2009. 01. 08, 全文.

(72) 发明人 寺田刚 丰田大贵

审查员 王小燕

(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

权利要求书2页 说明书16页

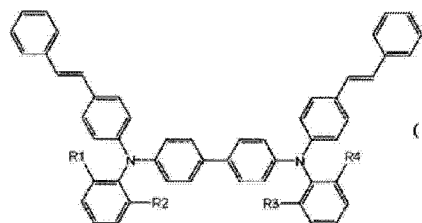
(54) 发明名称

感光性树脂组合物、使用其的光致抗蚀膜、抗蚀图案的形成方法及印刷电路板的制造方法

(57) 摘要

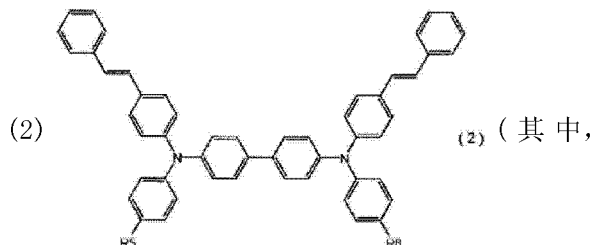
本发明提供一种感光性树脂组合物, 其对波长 350nm~410nm 的光线的灵敏度非常高, 分辨率、密合性、曝光后的印出性优异, 并且可得到稳定的生产量, 而且在溶剂中的溶解性良好, 抗蚀剂中不容易产生析出物。本发明的感光性树脂组合物的特征在于, 其含有 (A) 粘结剂聚合物、(B) 光聚合性化合物、(C) 光聚合引发剂和 (D) 下述通式 (1) 或 (2) 所示的 N,N,N',N' - 四芳基联苯胺衍生

物。



(1) (其中,

式 (1) 中的 R1~R4 分别独立地表示碳数 1~6 的烷基、碳数 1~6 的烷氧基、卤原子、或氨基。) 通式

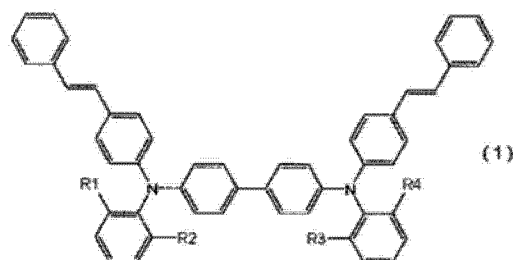


(2) (其中,

式 (2) 中的 R5 及 R6 分别独立地表示碳数 4 以上的烷基、碳数 4 以上的烷氧基、卤原子、或氨基)。

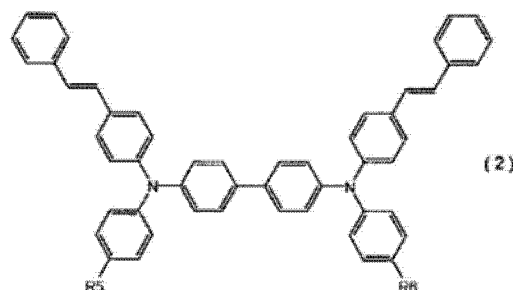
1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,其含有 (A) 粘结剂聚合物、(B) 光聚合性化合物、(C) 光聚合引发剂和 (D) 下述通式 (1) 或 (2) 所示的 N,N,N',N' - 四芳基联苯胺衍生物,

[化学式 1]



其中,式 (1) 中的 R1 ~ R4 分别独立地表示碳数 1 ~ 6 的烷基、碳数 1 ~ 6 的烷氧基、卤原子、或氨基,

[化学式 2]



其中,式 (2) 中的 R5 及 R6 分别独立地表示碳数 4 以上的烷基、碳数 4 以上的烷氧基、卤原子、或氨基。

2. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述 (D) N,N,N',N' - 四芳基联苯胺衍生物的最大吸收波长在 350nm ~ 410nm 的范围内,且波长 355nm 及 405nm 处的摩尔吸光系数均为 40,000 以上。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物,其特征在于,作为所述 (C) 光聚合引发剂,至少含有 (C1) 六芳基双咪唑衍生物。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的感光性树脂组合物,其特征在于,作为所述 (C) 光聚合引发剂,含有 N- 芳基甘氨酸及三芳基膦中的至少一种。

5. 根据权利要求 3 所述的感光性树脂组合物,其特征在于,作为所述 (C) 光聚合引发剂,含有 N- 芳基甘氨酸及三芳基膦中的至少一种。

6. 一种光致抗蚀膜,其包含支撑体及感光性树脂组合物层,且所述感光性树脂组合物层形成于所述支撑体上,其中,所述感光性树脂组合物层包含权利要求 1 ~ 5 中的任一项所述的感光性树脂组合物。

7. 一种抗蚀图案的形成方法,其包括:将包含权利要求 1 ~ 5 中的任一项所述的感光性树脂组合物的感光性树脂组合物层层叠在电路形成用基板上;及对所述感光性树脂组合物层的规定部分照射波长 350nm ~ 410nm 的光线,然后,显影除去所述规定部分以外的部分。

8. 一种印刷电路板的制造方法,其特征在于,对利用权利要求 7 所述的抗蚀图案的形

成方法形成有抗蚀图案的所述电路形成用基板进行蚀刻或镀覆。

感光性树脂组合物、使用其的光致抗蚀膜、抗蚀图案的形成方法及印刷电路板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、尤其是适用于利用波长 350~410nm 的光线进行的直接描绘曝光法的感光性树脂组合物、使用其的光致抗蚀膜、抗蚀图案的形成方法及印刷电路板的制造方法。

背景技术

[0002] 在基板上形成有等离子显示器用布线、液晶显示器用布线、大规模集成电路、薄型晶体管、半导体封装等微细布线或电路的印刷电路板通常经由利用所谓的光刻形成绝缘性抗蚀图案的工序来制造。在光刻中,例如,对设置于基板上的感光性树脂组合物层,隔着具有规定图案的光掩模照射紫外线等光线进行曝光后,利用曝光部和未曝光部在显影液中的溶解性之差,将感光性树脂组合物层显影而形成抗蚀图案。以该抗蚀图案为掩模对基板进行镀覆加工或蚀刻加工等后,除去抗蚀图案,由此在基板上形成布线或电路的导体图案。

[0003] 另一方面,作为抗蚀图案的形成方法,不使用光掩模而将图案的数字数据直接描绘在抗蚀剂上的所谓的直接描绘曝光法备受瞩目。由于该直接描绘曝光法不需要光掩模,因此,是适于少量多品种用途、大型基板制造、交货期短等的描绘手法。在直接描绘曝光法中,还有使用可见光激光作为光源的曝光方法,但在那种情况下,需要在暗室或红色灯下处理对可见光具有灵敏度的抗蚀剂,因此存在作业效率方面的问题。

[0004] 根据上述情况,近年来,提出了使用短波长范围的可见光的直接描绘曝光法,例如使用水银灯光源光(主波长 365nm)、固体激光光源光(YAG 激光三次谐波、主波长 355nm)、氮化镓系半导体蓝色激光光源光(主波长 405nm)等的直接描绘曝光法。

[0005] 然而,由于目前的感光性树脂组合物或光致抗蚀膜是对以波长 365nm 的光线为中心的水银灯光源的全波长曝光而设计的,因此,例如,在通过用滤波器等截断了 99.5% 以上的水银灯光源光中波长 365nm 以下的光线得到的活性光线或半导体激光的波长 405nm 的光线进行的曝光中,感光性树脂组合物、光致抗蚀膜的灵敏度变低。因而,生产量(单位时间的生产率)低,难以得到充分的分辨率及良好的抗蚀剂形状。于是,下述专利文献 1~3 中提出了可应用于直接描绘的感光性树脂组合物。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1:日本特开 2005-208561 号公报

[0009] 专利文献 2:日本特开 2006-154740 号公报

[0010] 专利文献 3:日本特开 2009-58537 号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 上述专利文献 1 及 2 中记载的敏化剂存在如下问题,虽然对用波长 405nm 的光进

行曝光是有效的,但是对于波长 355nm~365nm 的光却无法得到充分的灵敏度。另外,上述专利文献 3 中记载的吡啶化合物虽然对波长 350nm~410nm 的全波长范围具有灵敏度,但是仍然还不能说充分,而且,由于波长 355~365nm 处的吸光度与波长 405nm 处的吸光度有较大差异(参照专利文献 3 的表 3),因此,使用波长 355~365nm 的光的情况与使用波长 405nm 的光的情况,固化所需要的曝光量(灵敏度)产生较大差异(参照专利文献 3 的表 4~6),难以得到稳定的生产量。

[0013] 另外,为了提高灵敏度,还有增加敏化剂的含量的方法,但其存在以下的问题:当敏化剂在溶剂中的溶解性低时,将感光性树脂组合物涂布在支撑薄膜上并进行干燥后,有时产生敏化剂析出之类的现象。

[0014] 因此,本发明的目的在于,提供感光性树脂组合物、使用其的光致抗蚀膜、抗蚀图案的形成方法及印刷电路板的制造方法,所述感光性树脂组合物对于利用波长 350~410nm 的光线、例如 YAG 固体激光三次谐波(主波长 355nm)、水银灯光源光(主波长 365nm)及蓝色半导体激光光源光(主波长 405nm)的任一种光线进行的描绘,都能得到充分的灵敏度及分辨率、稳定的生产量,而且在溶剂中的溶解性良好。

[0015] 用于解决问题的方案

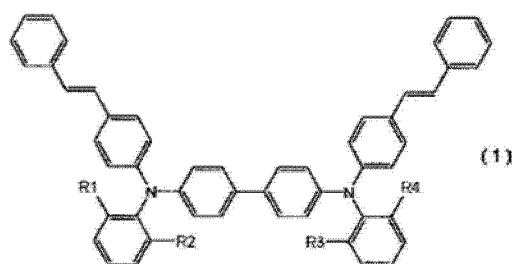
[0016] 本发明人等为了实现上述目的而反复进行了深入研究,结果发现,通过使用最大波长在 350nm~410nm 的范围内的活性光源进行固化的感光性树脂组合物中含有特定的光敏化剂,对波长 350nm~410nm 的光线的灵敏度非常高,且分辨率、密合性、曝光后的印出性优异,并且可得到稳定的生产量,进而在溶剂中的溶解性良好,由该组合物得到的抗蚀剂中不容易产生析出物,因此可以实现上述目的,从而完成了本发明。

[0017] 本发明包含以下方式。

[0018] [1] 一种感光性树脂组合物,其特征在于,其含有(A)粘结剂聚合物、(B)光聚合性化合物、(C)光聚合引发剂和(D)下述通式(1)或(2)所示的 N,N,N',N' - 四芳基联苯胺衍生物。

[0019] [化学式 1]

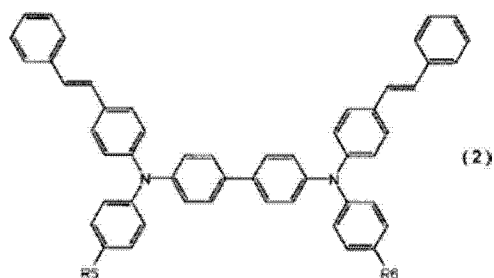
[0020]



[0021] (其中,式中的 R1~R4 分别独立地表示碳数 1~6 的烷基、碳数 1~6 的烷氧基、卤原子、或氨基。)

[0022] [化学式 2]

[0023]



[0024] (其中,式中的 R5 及 R6 分别独立地表示碳数 4 以上的烷基、碳数 4 以上的烷氧基、卤原子、或氨基。)

[0025] [2] 根据 [1] 所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述 (D) N, N, N', N' - 四芳基联苯胺衍生物的最大吸收波长在 350nm~410nm 的范围内,且波长 355nm 及 405nm 处的摩尔吸光系数均为 40,000 以上。

[0026] [3] 根据 [1] 或 [2] 所述的感光性树脂组合物,其特征在于,作为所述 (C) 光聚合引发剂,至少含有 (C1) 六芳基双咪唑衍生物。

[0027] [4] 根据 [1] ~ [3] 中的任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于,其还含有 N- 芳基甘氨酸及三芳基膦中的至少一种。

[0028] [5] 一种光致抗蚀膜,其包含支撑体及感光性树脂组合物层,且所述感光性树脂组合物层形成于所述支撑体上,其中,所述感光性树脂组合物层包含 [1] ~ [4] 中的任一项所述的感光性树脂组合物。

[0029] [6] 一种抗蚀图案的形成方法,其包括:将包含 [1] ~ [4] 中的任一项所述的感光性树脂组合物的感光性树脂组合物层层叠在电路形成用基板上;及对所述感光性树脂组合物层的规定部分照射波长 350nm~410nm 的光线,然后,显影除去所述规定部分以外的部分。

[0030] [7] 一种印刷电路板的制造方法,其特征在于,对利用 [6] 所述的抗蚀图案的形成方法形成了抗蚀图案的所述电路形成用基板进行蚀刻或镀覆。

[0031] 需要说明的是,本发明中的“印刷电路板”是形成有构成电路和 / 或布线的导体图案的基板,不限于经由通过印刷的掩蔽而制造的布线板。另外,“印刷电路板”并不限于在绝缘基板上形成有单层导体图案的印刷电路板,还包括多层导体图案借助通孔连接的各向异性导电性的多层印刷电路板。

[0032] 发明的效果

[0033] 本发明的感光性树脂组合物使用 (D) 上述通式 (1) 或 (2) 所示的 N, N, N', N' - 四芳基联苯胺衍生物 (以下也称为 (D) 化合物) 作为敏化剂,因此,对波长 350nm~410nm 的光线的灵敏度非常高,且分辨率、密合性、曝光后的印出性(焼き出し性)优异。另外,本发明的感光性树脂组合物在使用波长 355~365nm 的光的情况与使用波长 405nm 的光的情况下固化所需要的曝光量(灵敏度)之差小,因此可得到稳定的生产量。进而,作为敏化剂的 (D) 化合物在用于感光性树脂组合物的溶剂中显示出优异的溶解性,因此,根据本发明的感光性树脂组合物,可以得到不容易发生敏化剂析出的良好的感光性树脂组合物的溶液。在溶解性低的化合物的情况下,抗蚀图案上容易产生析出物,形成布线图案时发生断线、短路等缺陷的可能性变高,尤其,在产生敏化剂的析出物的情况下,曝光光无法透射,因此会阻碍析出物的下部的感光性树脂组合物的光固化,会发生图案塌心等不良情况,并且曝光灵敏度也会受到显著损害,因而,期望在有机溶剂中具有较高的溶解性。因而,根据使用本发明

的感光性树脂组合物的本发明的光致抗蚀膜、抗蚀图案的形成方法及印刷电路板的制造方法,即使利用波长 350nm~410nm 的光线进行曝光,分辨率、密合性、曝光后的印出性也优异,可得到稳定的生产量,而且可以得到不容易发生敏化剂析出的情况的良好抗蚀剂形状。

具体实施方式

[0034] 下面,详细地说明本发明。首先,对本发明的感光性树脂组合物进行说明。

[0035] [感光性树脂组合物]

[0036] 本发明的感光性树脂组合物含有(A) 粘结剂聚合物、(B) 光聚合性化合物、(C) 光聚合引发剂和(D) 后述的通式(1)或(2)所示的N,N',N'-四芳基联苯胺衍生物。

[0037] 作为(A) 粘结剂聚合物,例如,可举出:丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、环氧系聚合物、酰胺系聚合物、酰胺环氧系聚合物、醇酸系聚合物、酚系聚合物等,可以单独使用这些聚合物中的一种或组合使用其中的两种以上。在这些聚合物中,优选含羧基聚合物。

[0038] 作为含羧基聚合物,可示例:丙烯酸系聚合物、聚酯系聚合物、聚酰胺系聚合物、环氧系聚合物等,其中,优选使用以(甲基)丙烯酸酯为主要成分、使其与乙烯性不饱和羧酸及根据需要的其他可共聚的单体共聚而得到的丙烯酸系聚合物,下面,对这种丙烯酸系聚合物进行说明。但本发明中所使用的丙烯酸系聚合物并不限于以下丙烯酸系聚合物。需要说明的是,(甲基)丙烯酸是指丙烯酸或与其相应的甲基丙烯酸,(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或与其相应的甲基丙烯酸酯,(甲基)丙烯酰基是指丙烯酰基或与其相应的甲基丙烯酰基。

[0039] 这里所谓以(甲基)丙烯酸酯为主要成分的含羧基聚合物,是包含(甲基)丙烯酸酯最多的共聚物,相对于全部共聚成分,优选含有50重量%以上、尤其60重量%以上、进而70重量%以上(甲基)丙烯酸酯。

[0040] 作为上述(甲基)丙烯酸酯,例如,可举出:(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)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯等烷基的碳数为1~20、优选1~10的脂肪族(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸苄基酯等芳香族(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯等含氨基(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯等含羟基(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等含环氧基(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯等,这些(甲基)丙烯酸酯可以单独使用或两种以上组合使用。

[0041] 作为上述乙烯性不饱和羧酸,例如,可优选使用丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸等单羧酸,也可以使用马来酸、富马酸、衣康酸等二羧酸、它们的酸酐、半酯,这些乙烯性不饱和羧酸可以单独使用或两种以上组合使用。其中,特别优选丙烯酸、甲基丙烯酸。

[0042] 作为上述其他可共聚的单体,例如,可举出(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸2,2,3,3-四氟丙酯、丙烯酰胺、二丙酮丙烯酰胺、苯乙烯、乙烯基萘、乙烯基环己烷、乙烯基甲苯、乙酸乙烯基酯、烷基乙烯基醚、(甲基)丙烯腈等,这些单体可以单独使用或两种以上组合使用。

[0043] 对于这种丙烯酸系聚合物,重均分子量优选为0.5万~20万、进一步优选为1万~10万,酸值优选为100~300mgKOH/g、进一步优选为120~250mgKOH/g。

[0044] 如果上述重均分子量过低,则有时固化后的感光性树脂组合物变脆,相反地如果过高,则有分辨率、抗蚀剂剥离性下降的倾向。另外,如果上述酸值过小,则有分辨率、抗蚀剂剥离性下降的倾向,相反地如果过大,则有细线密合性下降的倾向。

[0045] 上述丙烯酸系聚合物的玻璃化温度(T_g)优选为30~150℃的范围、进一步优选为60~120℃的范围。如果玻璃化温度过低,则感光性树脂组合物容易流动,作为光致抗蚀膜做成卷轴状时有发生熔边的倾向,另一方面,如果玻璃化温度过高,则用作光致抗蚀膜时有对基板表面的凹凸的追随性下降的倾向。

[0046] 作为本发明中使用的(B)光聚合性化合物,没有特别限制,可举出:具有1个聚合性不饱和基团的单体、具有2个聚合性不饱和基团的单体、具有3个以上聚合性不饱和基团的单体,可以单独使用这些单体中的一种或组合使用其中的两种以上。

[0047] 作为具有1个聚合性不饱和基团的单体,例如,可举出:(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸2-羟丁酯、(甲基)丙烯酸2-苯氧基-2-羟丙酯、邻苯二甲酸2-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟丙酯、(甲基)丙烯酸3-氯-2-羟丙酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、2-(甲基)丙烯酰氧乙基酸式磷酸酯、邻苯二甲酸衍生物的半(甲基)丙烯酸酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺等,这些单体可以单独使用或两种以上组合使用。

[0048] 作为具有2个聚合性不饱和基团的单体,例如,可举出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇·聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、含氧乙烯基双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、含氧丙基双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、含氧乙烯基·氧丙基双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、邻苯二甲酸二缩水甘油酯二(甲基)丙烯酸酯、羟基新戊酸改性新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯等,这些单体可以单独使用或两种以上组合使用。其中,尤其优选使用含氧乙烯基双酚A型二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇·聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯。

[0049] 作为具有3个以上聚合性不饱和基团的单体,例如,可举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯酰氧基乙氧基三羟甲基丙烷、甘油聚缩水甘油基醚聚(甲基)丙烯酸酯等,这些单体可以单独使用或两种以上组合使用。

[0050] 对于(B)光聚合性化合物的含量,理想的是,相对于(A)粘结剂聚合物100重量份,选自10~300重量份、尤其40~200重量份、进而65~150重量份的范围。如果(B)光聚合性化合物过少,则有导致固化不良、挠性下降、显影速度延迟的倾向,如果(B)光聚合性化合物过多,则有导致粘性增大、冷变形、固化抗蚀剂的剥离速度下降的倾向。

[0051] 作为本发明中使用的(C)光聚合引发剂,例如,可举出:(C1)六芳基双咪唑衍生物、(C2)N-芳基甘氨酸、(C3)烷氨基二苯甲酮、(C4)吡啉衍生物、二氨基蒽醌等蒽醌衍生物、三乙酸核黄素、二苯甲酮、苯偶酰二甲基缩酮、噻吨酮衍生物、烷氨基苯甲酸烷基酯、三嗪衍生物、香豆素6等香豆素衍生物、三苯基膦、三甲苯基膦、三(二甲苯基)膦、三联苯基

膦、三萘基膦、三蒽基膦、三菲基膦等三芳基膦等,这些光聚合引发剂可以单独使用或两种以上组合使用。

[0052] 作为(C1)六芳基双咪唑衍生物,例如,可举出:2,2'-双(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四(3-甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2,3-二氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四(3-甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2,5-二氯苯基)-4,4',5,5'-四(3-甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2,6-二氯苯基)-4,4',5,5'-四(3-甲氧基苯基)双咪唑、2,2',4,4'-四(2-氯苯基)-5,5'-双(3-甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基双咪唑、2,2',4,4'-四(2-氯苯基)-5,5'-双(4-甲氧基苯基)双咪唑、2,2',4,4'-四(2-氯苯基)-5,5'-双(2,3-二甲氧基苯基)双咪唑、2,2',4,4'-四(2-氯苯基)-5,5'-双(3,4-二甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(4-甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(3,4-二甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四(3,4,5-三甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,5-双(3-甲氧基苯基)-4',5'-二苯基双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,5-双(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5,5'-三苯基双咪唑等,其中,优选2,2',4,4'-四(2-氯苯基)-5,5'-双(3-甲氧基苯基)双咪唑、2,2',4,4'-四(2-氯苯基)-5,5'-双(2,3-二甲氧基苯基)双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5,5'-三苯基双咪唑、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基双咪唑,这些六芳基双咪唑衍生物可以单独使用或两种以上组合使用。

[0053] 作为(C2)N-芳基甘氨酸,例如,可举出:N-苯基甘氨酸、N-苯基甘氨酸丁酯、N-对甲基苯基甘氨酸乙酯、N-甲氧基苯基甘氨酸等,其中,优选N-苯基甘氨酸,这些N-芳基甘氨酸可以单独使用或两种以上组合使用。

[0054] 作为(C3)烷氨基二苯甲酮,例如,可举出:4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、3,3'-二甲氨基-4-甲氧基二苯甲酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮等,其中,尤其优选4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮,这些烷氨基二苯甲酮可以单独使用或两种以上组合使用。

[0055] 作为(C4)吡啶衍生物,例如,可举出:9-苯基吡啶、9-(对甲基苯基)吡啶、9-(对乙基苯基)吡啶、9-(对正丙基苯基)吡啶、9-(对异丙基苯基)吡啶、9-(对正丁基苯基)吡啶、9-(对叔丁基苯基)吡啶、9-(对甲氧基苯基)吡啶、9-(对乙氧基苯基)吡啶、9-(对乙酰苯基)吡啶、9-(对二甲氨基苯基)吡啶、9-(对氰基苯基)吡啶、9-(对氯苯基)吡啶、9-(对溴苯基)吡啶、9-(间甲基苯基)吡啶、9-(间正丙基苯基)吡啶、9-(间异丙基苯基)吡啶、9-(间正丁基苯基)吡啶、9-(间叔丁基苯基)吡啶、9-(间甲氧基苯基)吡啶、9-(间乙氧基苯基)吡啶、9-(间乙酰苯基)吡啶、9-(间二甲氨基苯基)吡啶、9-(间二乙氨基苯基)吡啶、9-(间氰基苯基)吡啶、9-(间氯苯基)吡啶、9-(间溴苯基)吡啶、9-甲基吡啶、9-乙基吡啶、9-正丙基吡啶、9-异丙基吡啶、9-氰基乙基吡啶、9-羟乙基吡啶、9-氯乙基吡啶、9-甲氧基吡啶、9-乙氧基吡啶、9-正丙氧基吡啶、9-异丙氧基吡啶、1,7-双(9-吡啶基)庚烷、苯基苯并吡啶、9-氯乙氧基吡啶等,其中,优选9-苯基吡啶、1,7-双(9-吡啶基)庚烷,这些吡啶衍生物可以单独使用或两种以上组合使用。

[0056] 对本发明的感光性树脂组合物而言,从高灵敏度化的观点考虑,作为光聚合引发

剂 (C), 优选至少含有 (C1) 六芳基双咪唑衍生物、尤其优选含有 (C1) 六芳基双咪唑衍生物及其他光聚合引发剂、进而优选含有 (C1) 六芳基双咪唑衍生物及 (C2) N- 芳基甘氨酸。

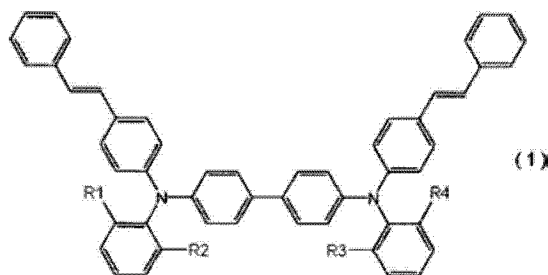
[0057] 对于 (C) 光聚合引发剂的含量, 相对于 (A) 粘结剂聚合物与 (B) 光聚合性化合物的总量 100 重量份, 优选为 0.5~10 重量份、尤其优选为 1~8 重量份、进一步优选为 1.5~6 重量份。如果 (C) 光聚合引发剂的含量过少, 则有无法得到必要的灵敏度的倾向, 而且如果过多则有在感光性树脂组合物中产生不溶物的倾向。

[0058] 在组合使用 (C1) 六芳基双咪唑衍生物及其他光聚合引发剂的情况下, 例如, 在组合使用 (C1) 六芳基双咪唑衍生物及 (C2) N- 芳基甘氨酸的情况下, 相对于 (A) 粘结剂聚合物与 (B) 光聚合性化合物的总量 100 重量份, (C 1) 六芳基双咪唑衍生物优选为 0.5~8 重量份、尤其优选为 1~7 重量份、进一步优选为 2~5.5 重量份, (C2) N- 芳基甘氨酸优选为 0.005~2 重量份、尤其优选为 0.01~1 重量份、进一步优选为 0.03~0.5 重量份。

[0059] 本发明中使用的 (D) N, N, N', N' - 四芳基联苯胺衍生物为下述通式 (1) 或 (2) 所示的敏化剂。

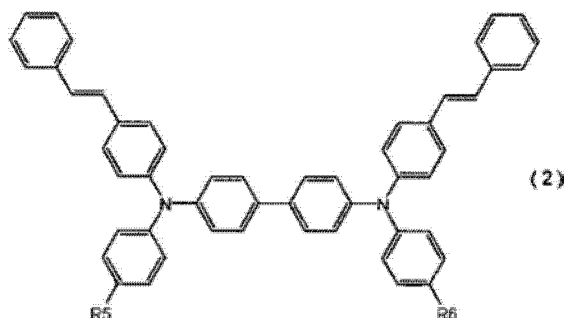
[0060] [化学式 3]

[0061]



[0062] [化学式 4]

[0063]



[0064] 式 (1) 中的 R1~R4 分别独立地表示碳数 1~6 的烷基、碳数 1~6 的烷氧基、卤原子、或氨基, 优选碳数 1~4 的烷基、或碳数 1~4 的烷氧基。式 (2) 中的 R5 及 R6 分别独立地为碳数 4 以上的烷基、碳数 4 以上的烷氧基、卤原子、或氨基, 优选为碳数 4~15 的烷基、或碳数 4~15 的烷氧基, 进一步优选为碳数 4~10 的烷基、或碳数 4~10 的烷氧基。R1~R6 的烷基及烷氧基为支链或直链的烷基及烷氧基。作为卤原子, 例如, 可举出氟、氯、溴、碘等。氨基包括具有官能团的伯氨基或仲氨基。

[0065] 对于 R1~R4, 优选 R1 和 R2 的组合与 R3 和 R4 的组合相同。例如, 如果 R1 和 R2 为甲基和乙基的组合, 则优选 R3 和 R4 也为甲基和乙基的组合。另外, 优选 R5 和 R6 相同。可以单独使用通式 (1) 或 (2) 所示的敏化剂中的一种或组合使用其中的两种以上。

[0066] 作为化学物质的一般特性, 认为与溶剂分子的亲和性、及结晶性对物质的溶解性

有较大影响。对于结晶性,在由于氢键·双键等而构象固定的情况下,认为由于其结晶序列整齐排列而稳定化,因此,分子间的引力增大,溶解性下降。

[0067] 对于通式(1),(2)中的基本骨架N,N',N'-四芳基联苯胺,推测其结构内共有(共振) π 电子且为了稳定化而具有近似平面的结构,其构象固定。因此,成为具有序列整齐的排列的结晶,溶解性低。然而,由于通式(1)中取代基R¹~R⁴位于邻位而成为空间位阻,因此结构的平面性丧失而结晶性下降。另外,在通式(2)中R⁵,R⁶的碳数为4以上的情况下,推测,因具有许多碳-碳单键轴而使自由旋转的范围变宽,结晶的排列紊乱(结晶性下降)、溶解性提高。相对而言,在R⁵,R⁶的碳数为3以下时,认为,因其自由旋转的范围狭窄而结晶性高,无法得到充分的溶解性,因此,如上所述,重要的是碳数为4以上。

[0068] 优选的是,(D)N,N',N'-四芳基联苯胺衍生物的最大吸收波长在350nm~410nm的范围内,且波长355nm及405nm处的摩尔吸光系数均为40,000以上、尤其优选为50,000以上。需要说明的是,摩尔吸光系数的上限通常为500,000。作为上述优选的N,N',N'-四芳基联苯胺衍生物的具体例,可举出:N,N'-双[4-(2-苯基乙烯-1-基)-苯基]-N,N'-双(2-乙基-6-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺、N,N'-双[4-(2-苯基乙烯-1-基)-苯基]-N,N'-双(4-丁基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺。

[0069] 这里,最大吸收波长及摩尔吸光系数可以使用例如UV分光光度计(株式会社日立制作所制造、商品名:U-3300分光光度计等)、基于如下操作测得的吸光度来计算。首先,使用CH₂Cl₂等作为溶剂,制备所测定的(D)化合物的稀溶液(浓度:C(mol·L⁻¹))。接着,在UV分光光度计的测定侧配置放入石英比色皿等中的(D)化合物的稀溶液,在参照侧配置放入石英比色皿等中的溶剂(CH₂Cl₂等),利用吸光度模式在约550~300nm连续测定。然后,用波长405nm(或波长355nm)处得到的吸光度A除以稀溶液的浓度C(mol·L⁻¹)与比色皿的光程长L(cm)的乘积(A/CL),可以计算出(D)化合物的摩尔吸光系数(mol⁻¹·L·cm⁻¹)。另外,在测定的550~300nm的范围中,可以以吸光度最大的波长为(D)化合物的最大吸收波长(nm)进行计算。

[0070] 对于(D)N,N',N'-四芳基联苯胺衍生物的含量,相对于(A)粘结剂聚合物与(B)光聚合性化合物的总量100重量份,优选为0.005~2重量份、尤其优选为0.01~1重量份、进一步优选为0.03~0.5重量份。如果(D)N,N',N'-四芳基联苯胺衍生物的含量过少,则有无法得到必要的灵敏度的倾向,而且如果过多则有图案形状形成倒梯形的倾向,而且有在支撑薄膜上涂布·干燥后析出的倾向。

[0071] 在本发明的感光性树脂组合物中,除了上述(A)~(D)的化合物以外,还可以适当含有结晶紫、孔雀石绿、孔雀石绿色淀、亮绿、钻石绿、专利蓝、甲基紫、维多利亚蓝、维多利亚纯蓝、油溶品蓝、碱性蓝20、玫瑰苯胺、副品红、乙基紫等着色染料、密合性赋予剂、增塑剂、抗氧化剂、热阻聚剂、溶剂、表面张力改性材料、稳定剂、链转移剂、消泡剂、阻燃剂等添加剂。

[0072] 另外,如果进一步含有酸、三溴甲基苯基砒,则可优化曝光后的印出性,因此优选。作为酸,例如,优选邻苯二甲酸、乙二酸、或R(COOH)_n(其中,R为直链状的碳数1~20的烷基、n为1~3的整数。)所示的酸。酸的配混量通常优选为0.005~1重量%。

[0073] 本发明的感光性树脂组合物可以根据需要溶解于甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇单甲基醚等溶剂或这些溶剂的混合溶剂而制成固体成分30~60重量%左右的溶液。可以使用该溶液作为用于形成后述的

光致抗蚀膜的感光性树脂组合物层的涂布液。

[0074] [光致抗蚀膜]

[0075] 本发明的光致抗蚀膜具备支撑体和形成于所述支撑体上的使用本发明的感光性树脂组合物得到的感光性树脂组合物层。作为支撑体,没有特别限制,例如,可举出:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚丙烯薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜等,其中,特别优选PET薄膜。另外,在预先将光致抗蚀膜做成卷轴状时,出于防止具有粘合性的感光性树脂组合物层向支撑体转移等目的,可以在感光性树脂组合物层上层叠保护膜。作为保护膜,例如,可举出:聚乙烯薄膜、PET薄膜、聚丙烯薄膜、聚乙烯醇薄膜、聚四氟乙烯薄膜、尼龙薄膜等,其中,优选聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜。

[0076] 本发明的光致抗蚀膜可以如下来制造,即,将含有本发明的感光性树脂组合物的涂布液涂敷在支撑体的单面并进行干燥,进而根据需要用保护膜覆盖其涂敷面。更具体而言,可以如下来制造,即,在支撑体的单面,用辊涂法、棒涂法等均匀涂布含有本发明的感光性树脂组合物的涂布液,在50~120℃、或温度依次升高的烘箱中进行干燥,形成感光性树脂组合物层,接着,在该层的上表面加压机层叠保护膜。

[0077] 本发明的光致抗蚀膜中的感光性树脂组合物层的厚度优选为100 μm以下,尤其优选为10~70 μm、进一步优选为15~50 μm。如果上述厚度过厚,则有难以得到充分的密合性、灵敏度的倾向。另外,上述支撑体的厚度通常为5~30 μm、优选为12~20 μm。如果上述厚度过薄,则支撑体过于柔软而不便于操作,相反地如果厚度过厚,则有对覆盖对象的基板表面的凹凸部的追随性下降、或成本上升的倾向。上述保护膜的厚度通常为10~50 μm、优选为10~30 μm。

[0078] 由此得到的本发明的光致抗蚀膜对例如印刷电路板、金属的精密加工的制造工序中所用的抗蚀阻剂(etching resist)、镀覆抗蚀剂有用,尤其,连激光曝光、特别是利用波长350~410nm的光线的曝光也显示出充分的灵敏度,可以得到良好的图案形成。

[0079] [抗蚀图案的形成方法]

[0080] 接着,对本发明的抗蚀图案的形成方法进行说明。本发明的抗蚀图案的形成方法是,将使用本发明的感光性树脂组合物得到的感光性树脂组合物层层叠在电路形成用基板上,对所述感光性树脂组合物层的规定部分(即形成所期望的图案图像的区域)照射波长350nm~410nm的光线,然后显影除去所述规定部分以外的部分。作为电路形成用基板,可举出层叠有由铜、铜系合金等形成的导体膜的刚性基板、柔性基板、42合金、SUS等基板。另外,为了提高上述基板与感光性树脂组合物的密合性,也可以通过机械研磨、利用酸类的化学试剂将基板表面的金属面软蚀刻。

[0081] 在将感光性树脂组合物层层叠于电路形成用基板上时,可以如下来进行,例如,用丝网印刷法等方法将感光性树脂组合物涂布在基板上,使涂膜在50~120℃下干燥。另外,在使用本发明的光致抗蚀膜的情况下,可以根据需要剥离保护膜,并将感光性树脂组合物层一边加热一边压接在基板上,从而将感光性树脂组合物层层叠在电路形成用基板上。

[0082] 接下来,利用激光直接描绘曝光法、DLP(数字光学处理, Digital Light Processing)曝光法等直接描绘曝光法,使用波长350nm~410nm的光线,对目标图案图像进行扫描曝光,直接印在感光性树脂组合物层上。作为上述直接描绘曝光法中使用的光源,可使用汞灯光源、氩激光、YAG激光的3次高次谐波、YVO₄激光的3次高次谐波、半导体激光等。

[0083] 曝光后,根据需要剥离除去支撑体后进行显影。由于本发明的感光性树脂组合物是稀碱显影型,因此,使用碳酸钠、碳酸钾、四甲基氢氧化铵等碱的 0.1~5 重量 % 水溶液进行显影。上述碱性水溶液的 pH 优选为 9~11 的范围,其温度可根据感光性树脂组合物层的显影性来调节。利用该显影,除去感光性树脂组合物层中未曝光部分(去掉目标图案图像的区域),形成抗蚀图案。需要说明的是,在上述碱水溶液中,可以混入表面活性剂、消泡剂、用于促进显影的少量有机溶剂等。

[0084] [印刷电路板的制造方法]

[0085] 接着,对本发明的印刷电路板的制造方法进行说明。本发明的印刷电路板的制造方法中,对利用本发明的抗蚀图案的形成方法形成了抗蚀图案的所述电路形成用基板进行蚀刻或镀覆。即,电路形成用基板的蚀刻及镀覆是以形成的抗蚀图案为掩模、对电路形成用基板的导体膜等进行的。

[0086] 蚀刻通常使用氯化铜-盐酸水溶液、氯化铁-盐酸水溶液等酸性蚀刻液依照常用方法来进行。偶尔也使用氨系碱蚀刻液。另外,作为进行镀覆时的镀覆方法,例如,可举出:硫酸铜镀覆、焦磷酸铜镀覆等铜镀覆、高均一性(high throw)焊料镀覆等焊料镀覆、瓦特浴(硫酸镍-氯化镍)镀覆、氨基磺酸镍等镍镀覆、硬金镀覆、软金镀覆等金镀覆等。在进行镀覆时,优选使用脱脂剂、软蚀刻剂等镀覆预处理剂进行预处理。

[0087] 蚀刻或镀覆结束后,用包含氢氧化钠、氢氧化钾等的浓度 0.1~10 重量 % 左右的碱水溶液的碱剥离液、或 3~15 重量 % 水溶液的有机胺系剥离液(尤其以单乙醇胺为主要成分),进行抗蚀图案的剥离除去。需要说明的是,用抗蚀图案在通孔内填充镀覆等时,有时也在不除去抗蚀图案的情况下在抗蚀图案上层叠导体膜。经由以上工序,可以制造印刷电路板。

[0088] 实施例

[0089] 下面,举出实施例进一步具体地说明本发明,但本发明只要不超出其主旨就不限定于下面的实施例。需要说明的是,以下“%”“份”是指重量标准。

[0090] • 作为(A)粘结剂聚合物,制备了以下的聚合物。

[0091] [聚合物(1)]

[0092] 使甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸羟乙酯(重量比 25/50/20/5)聚合而得到的、重均分子量 85,000 的 40% 甲基乙基酮溶液。固体成分酸值 = 163.1mgKOH/g。

[0093] [聚合物(2)]

[0094] 使丙烯酸/苯乙烯(重量比 30/70)聚合而得到的、重均分子量 23,000 的 45% 甲基乙基酮溶液。固体成分酸值 = 233.3mgKOH/g。

[0095] • 作为(B)光聚合性化合物,使用以下的化合物。

[0096] [BPE-500:商品名、新中村化学工业株式会社制造]

[0097] 在双酚 A 的两侧分别加成平均 5 摩尔的氧乙烯基而得到的含氧乙烯基双酚 A 型二甲基丙烯酸酯

[0098] [BPE-900:商品名、新中村化学工业株式会社制造]

[0099] 在双酚 A 的两侧分别加成平均 9 摩尔的氧乙烯基而得到的含氧乙烯基双酚 A 型二甲基丙烯酸酯

[0100] [9G:商品名、新中村化学工业株式会社制造]

[0101] 九乙二醇二甲基丙烯酸酯

[0102] • 作为 (C) 光聚合引发剂,使用以下的化合物。

[0103] [HABI]

[0104] 2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基双咪唑

[0105] [NPG]N-苯基甘氨酸

[0106] [三苯基磷]

[0107] • 作为敏化剂,使用以下的化合物。

[0108] [敏化剂(1)]

[0109] N,N'-双[4-(2-苯基乙烯-1-基)-苯基]-N,N'-双(2-乙基-6-甲基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺

[0110] [敏化剂(2)]

[0111] N,N'-双[4-(2-苯基乙烯-1-基)-苯基]-N,N'-双(4-丁基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺

[0112] [敏化剂(3)]

[0113] N,N'-双[4-(2-苯基乙烯-1-基)-苯基]-N,N'-双(4-异丙基苯基)-1,1'-联苯基-4,4'-二胺

[0114] [敏化剂(4)]

[0115] 1-苯基-3-(2-噻吩基)乙烯基-5-(4-叔丁基苯基)吡啶

[0116] [敏化剂(5)]

[0117] N-丁基-9-氯吡啶酮

[0118] 将敏化剂(1)~(5)的波长405nm及355nm处的摩尔吸光系数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) 及最大吸收波长 λ_{max} (nm) 示于表1。摩尔吸光系数及最大吸收波长是使用UV分光光度计(株式会社日立制作所制造、商品名:U-3300分光光度计)、基于如下操作测得的吸光度来计算的。即,首先,使用 CH_2Cl_2 等作为溶剂,制备所测定的敏化剂的稀溶液(浓度: $2.0 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。接着,在UV分光光度计的测定侧配置放入石英比色皿中的敏化剂的稀溶液、在参照侧配置放入石英比色皿中的溶剂(CH_2Cl_2),利用吸光度模式在550~300nm连续测定。然后,用波长405nm(或波长355nm)处得到的吸光度A除以稀溶液的浓度C($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与石英比色皿的光程长L(cm)的乘积(A/CL),计算出敏化剂的摩尔吸光系数($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)。另外,在测定的550~300nm的范围中,计算吸光度最大的波长作为最大吸收波长(nm)。

[0119] [表1]

[0120]

	敏化剂(1)	敏化剂(2)	敏化剂(3)	敏化剂(4)	敏化剂(5)
ϵ (405nm)	68,000	49,000	44,000	15,000	10,000
ϵ (355nm)	56,000	60,000	55,000	9,100	1,700
λ_{max}	392	385	384	375	407

[0121] • 作为添加剂,使用以下的化合物。

[0122] [LCV] 隐色结晶紫

[0123] [MG] 孔雀石绿

[0124] [邻苯二甲酸]

[0125] [TBMPS] 三溴甲基苯基砒

[0126] [实施例 1~8、比较例 1~3]

[0127] 利用如表 2 所示的组成,制备了感光性树脂组合物的甲基乙基酮溶液。用涂抹器将该感光性树脂组合物溶液以干燥后的涂敷膜厚为 40 μm 的方式涂敷在厚度 16 μm 的 PET 薄膜上,在 60°C、90°C 的烘箱中分别干燥 3 分钟,进而从该感光性树脂组合物层上用厚度 21 μm 的聚乙烯薄膜覆盖,得到光致抗蚀膜。对于得到的光致抗蚀膜,如下所述评价以下项目。

[0128] [表 2]

[0129]

	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
粘结剂聚合物											
聚合物(1)	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
聚合物(2)	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1	11.1
光聚合性化合物											
BPE-500	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
BPE-900	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
9G	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
光聚合引发剂											
HABI	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
NPG	-	-	-	-	0.07	-	0.02	-	-	-	-
三苯基膦	-	-	-	-	-	0.3	0.1	-	-	-	-
敏化剂											
敏化剂(1)	0.05	0.1	0.15	0.05	0.1	0.1	0.1	-	-	-	-
敏化剂(2)	-	-	-	-	-	-	-	0.15	-	-	-
敏化剂(3)	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	-
敏化剂(4)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.3	-
敏化剂(5)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.35
添加剂											
LCV	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
MG	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
邻苯二甲 酸	-	-	-	-	0.03	0.03	0.03	-	-	-	-
TBMPS	-	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-
溶剂											
甲基乙基 酮	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12

[0130] [吸光度]

[0131] 对于实施例及比较例得到的光致抗蚀膜,用上述 UV 分光光度计测定感光性树脂组合物层对曝光波长的吸光度 (Abs)。对于吸光度的测定而言,将剥离了聚乙烯薄膜、及 PET 薄膜的感光性组合物层置于测定侧,利用吸光度模式用波长 700~300nm 的光进行连续测定,得到 UV 吸收谱。读取其中波长 405nm 及 365nm 处的吸光度的值。将其结果示于表 3。

[0132] [波长 405nm 处的灵敏度、分辨率、密合性]

[0133] 剥离上述光致抗蚀膜的聚乙烯薄膜后,以感光性树脂组合物层面与覆铜箔基板相接的方式,在层压辊温度 100℃、层压辊压 0.3MPa、层压速度 1.2m/min 下对上述光致抗蚀膜进行层压。其后,使用以透光量逐步减少的方式制作的负片(斯托夫 21 段阶段式曝光表(stouffer 21step tablet))、利用 ORC Manufacturing Co.,Ltd. 制造的 LDI 曝光机 DI-μ 10(主波长为 405nm)对斯托夫 21 段阶段式曝光表整面进行均匀曝光。曝光后,经过 15 分钟后剥离 PET 薄膜,在 27℃下以显影点(未曝光部分完全溶解的时间)的 2 倍的显影时间喷射 0.7% 碳酸钠水溶液,由此溶解除去未曝光部分而得到固化树脂图像。由各曝光量和显影后残留的段数,研究斯托夫 21 段阶段式曝光表显影后的残留分级段数为 6 段的曝光量即灵敏度 (mJ/cm^2)。

[0134] 对于分辨率而言,以阶段式曝光表的段数为 6 段的曝光量直描曝光线宽/线距 = $400/12.5 \sim 400/50$ (μm) 的图案数据,由能够通过上述同样的显影处理彻底除去未曝光部分的线距宽的最小值进行评价。

[0135] 另外,对于密合性而言,以阶段式曝光表的段数为 6 段的曝光量直描曝光线宽/线距 = $12.5/400 \sim 50/400$ (μm) 的图案数据,由利用通过上述同样的显影处理、在线不发生蛇行、产生缺口的情况下生成的线宽间的线距宽的最小值进行评价。

[0136] 将其结果作为曝光波长 405nm 时的结果示于表 3。灵敏度、分辨率及密合性的数值越小评价越好。

[0137] [波长 365nm 处的灵敏度、分辨率、密合性]

[0138] 另外,曝光时,作为曝光光源,代替 ORC Manufacturing Co.,Ltd. 制造的曝光机 DI-μ 10(主波长为 405nm),使用配置透射波长 $365\text{nm} \pm 30\text{nm}$ 的光的滤波器、且以 5kW 短弧灯为光源的平行光曝光机(ORC Manufacturing Co.,Ltd. 制造、商品名:EXM-1201),除此以外,与波长 405nm 处的灵敏度测定时同样操作进行灵敏度评价。

[0139] 对于分辨率而言,使用线宽/线距 = $400/6 \sim 400/50$ (μm) 的图案掩模,除此以外,与波长 405nm 处的分辨率评价时同样操作进行分辨率评价。

[0140] 另外,对于密合性而言,使用线宽/线距 = $6/400 \sim 50/400$ (μm) 的图案掩模,除此以外,与波长 405nm 处的密合性评价时同样操作进行密合性评价。

[0141] 将其结果作为曝光波长 365nm 时的结果示于表 3。

[0142] [发色性]

[0143] 对于发色性而言,用分光色差计(日本电色工业株式会社制造、商品名:SQ-2000)测定曝光前后的光致抗蚀膜的对比度差(ΔE)并进行判断。

[0144] 分别测定曝光前的光致抗蚀膜的 L、a、b 值(L_1 、 a_1 、 b_1)和以表 3 中的灵敏度 (mJ/cm^2) 记载的曝光量进行照射并经过 15 分钟后的光致抗蚀膜的 L、a、b 值(L_2 、 a_2 、 b_2),利用下述计算式计算对比度差(ΔE)。

$$[0145] \quad \Delta E = \{ (L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2 \}^{1/2}$$

[0146] 依照下述标准进行发色性的评价。

[0147] ◎ ... $\Delta E > 15$

[0148] ○ ... $5 \leq \Delta E \leq 15$

[0149] × ... $\Delta E < 5$

[0150] [有无析出物]

[0151] 将感光性树脂组合物的甲基乙基酮溶液在室温 (23℃) 下放置 1 日后, 目测观察有无析出物, 评价有无析出物。

[0152] [表 3]

[0153]

		实施例								比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
波长 405nm	Abs ₄₀₅	0.26	0.52	0.80	0.26	0.48	0.48	0.48	0.58	0.49	0.43	0.60
	灵敏度 (mJ/cm ²)	40	30	20	40	8	15	8	30	35	100	50
	分辨率 (μm)	25	25	25	25	35	28	30	25	25	30	30
	密合性 (μm)	25	25	30	25	35	28	30	25	25	30	30
	发色性	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
波长 365nm	Abs ₃₆₅	0.28	0.45	0.65	0.28	0.45	0.45	0.45	0.63	0.53	0.78	0.32
	灵敏度 (mJ/cm ²)	40	30	20	40	8	15	8	25	35	60	100
	分辨率 (μm)	20	20	22	20	30	22	28	20	20	28	28
	密合性 (μm)	20	20	25	20	30	22	28	20	20	28	28
	发色性	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	○	○
有无析出物		无	无	无	无	无	无	无	无	有	无	无

[0154] 如表 3 所示, 对于实施例 1~8 的感光性树脂组合物, 不管在波长 405nm 及 365nm 的哪一个波长处灵敏度都非常高, 分辨率、密合性、曝光后的印出性 (发色性) 优异。尤其是含有 N- 苯基甘氨酸、三苯基磷的实施例 5~7 的感光性树脂组合物的灵敏度非常高。另外, 由于实施例 1~8 的感光性树脂组合物在波长 405nm 和波长 365nm 处的吸光度之差小, 因此固化所需要的曝光量 (灵敏度) 之差小, 可以得到稳定的生产量。而且, 实施例 1~8 的感光性树脂组合物所含的敏化剂在溶剂中的溶解性良好, 抗蚀剂中敏化剂不容易析出, 因此, 在后工序的蚀刻、镀覆时不容易发生故障。

[0155] 另一方面, 对于比较例 1 的感光性树脂组合物, 敏化剂在溶剂中的溶解性低, 在感光性树脂组合物的溶液中、涂敷膜上敏化剂容易析出, 因此, 在后工序的蚀刻、镀覆时有发生故障之虞。另外, 对于比较例 2, 3 的感光性树脂组合物, 不管在波长 405nm 及 365nm 的哪一个波长处灵敏度都低, 而且在波长 405nm 和波长 365nm 处的吸光度之差大, 因此灵敏度之差大, 难以得到稳定的生产量。

[0156] 详细且参照特定的实施方式对本发明进行了说明, 但所属领域的技术人员清楚, 在不偏离本发明的主旨和范围的情况下可以加以各种变更或修改。

[0157] 本申请基于 2010 年 4 月 15 日申请的日本专利申请（日本特愿 2010-093694），其内容作为参照引入本申请中。

[0158] 产业上的可利用性

[0159] 本发明的感光性树脂组合物及光致抗蚀膜对波长 350~410nm 的光线的灵敏度非常高，且分辨率、密合性、曝光后的印出性优异，在波长 355~365nm 和波长 405nm 处灵敏度之差小，而且敏化剂不容易析出，因此，适用于利用波长 350~410nm 的光线进行的直接描绘曝光法。另外，由于本发明的抗蚀图案的形成方法及印刷电路板的制造方法使用本发明的感光性树脂组合物、光致抗蚀膜，因此对用于制造等离子显示器用布线、液晶显示器用布线、大规模集成电路、薄型晶体管、半导体封装等的半加成工艺非常有用。