

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710187255.3

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/16 (2006.01)

H05K 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2008年5月21日

[11] 公开号 CN 101183217A

[22] 申请日 2007.11.15

[21] 申请号 200710187255.3

[30] 优先权

[32] 2006.11.15 [33] JP [31] 2006-309096

[71] 申请人 太阳油墨制造株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 柴崎阳子 加藤贤治 有马圣夫

[74] 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所
代理人 刘新宇 李茂家

权利要求书4页 说明书30页 附图1页

[54] 发明名称

感光性组合物

[57] 摘要

一种感光性组合物，其特征在于，其通过插入光掩模曝光产生紫外线的灯所发出的光的一次性曝光法、或者通过使用产生紫外线的灯所发出的光或激光的直接描绘法形成图案潜像，用碱性水溶液使该图案潜像显影化，其中，其曝光前的干燥涂膜每25 μm厚度，在355~405nm的波长范围的吸光度的最大值与最小值之差在0.3以内，以及将该组合物涂布于载体膜上之后干燥得到的干膜。

R^1 表示氢原子、苯基(可被碳原子数1~6的烷基、苯基、或者卤原子取代)、碳原子数1~20的烷基(可被1个以上羟基取代、可在烷基链中间具有1个以上氧原子)、碳原子数5~8的环烷基、碳原子数2~20的烷酰基或苯甲酰基(可被碳原子数1~6的烷基或苯基取代),

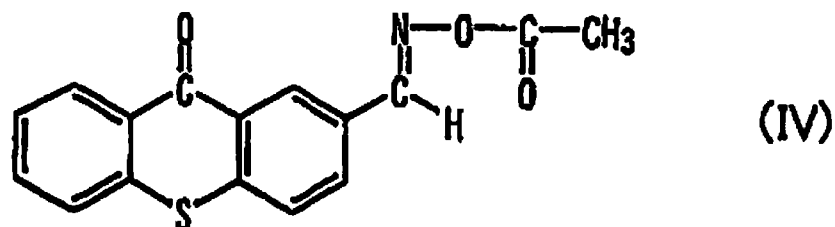
R^2 表示苯基(可被碳原子数1~6的烷基、苯基、或者卤原子取代)、碳原子数1~20的烷基(可被1个以上羟基取代、可在烷基链中间具有1个以上氧原子)、碳原子数5~8的环烷基、碳原子数2~20的烷酰基或苯甲酰基(可被碳原子数1~6的烷基或苯基取代),

R^3 和 R^4 各自独立表示碳原子数1~12的烷基或芳烷基,

R^5 和 R^6 各自独立表示氢原子、碳原子数1~6的烷基、或者两者结合而成的环状烷醚基,

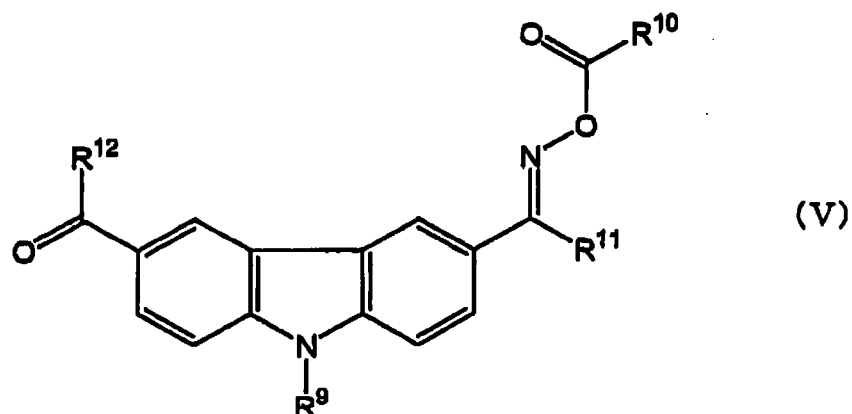
R^7 和 R^8 可各自独立表示碳原子数1~10的直链状或支链状的烷基、环己基、环戊基、芳基、或者被卤原子、烷基或烷氧基取代的芳基,其中, R^7 和 R^8 的一个为 $R-C(=O)-$ 基团(这里, R 为碳原子数1~20的烃基)。

5. 根据权利要求4所述的感光性组合物,其特征在于,所述具有式(I)所示的基团的肟酯系光聚合引发剂包括式(IV)的化合物。



6. 根据权利要求4所述的感光性组合物,其特征在于,所述具有式(I)所示的基团的肟酯系光聚合引发剂包括式(V)

的化合物，



式中，

R⁹表示氢原子、卤原子、碳原子数1~12的烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基、苯甲酰基、碳原子数2~12的烷酰基、碳原子数2~12的烷氧羰基（构成烷氧基的烷基的碳原子数为2以上时，烷基可被1个以上羟基取代，可在烷基链中间具有1个以上氧原子）、或者苯氧羰基，

R¹⁰、R¹²各自独立表示苯基（可被碳原子数1~6的烷基、苯基、或者卤原子取代）、碳原子数1~20的烷基（可被1个以上羟基取代、可在烷基链中间具有1个以上氧原子）、碳原子数5~8的环烷基、碳原子数2~20的烷酰基或苯甲酰基（可被碳原子数1~6的烷基或苯基取代），

R¹¹表示氢原子、苯基（可被碳原子数1~6的烷基、苯基、或者卤原子取代）、碳原子数1~20的烷基（可被1个以上羟基取代、可在烷基链中间具有1个以上氧原子）、碳原子数5~8的环烷基、碳原子数2~20的烷酰基或苯甲酰基（可被碳原子数1~6的烷基或苯基取代）。

7. 根据权利要求3所述的感光性组合物，其特征在于，所述颜料（C）包括酞菁蓝系颜料。

8. 根据权利要求3所述的感光性组合物，其特征在于，还

包含在分子中具有2个以上环状醚基和/或环状硫醚基的热固化性成分(D)。

9. 根据权利要求1所述的感光性组合物, 其特征在于, 所述一次性曝光法或直接描绘法所使用的光源选自高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、半导体激光以及固体激光之中。

10. 根据权利要求1所述的感光性组合物, 其特征在于, 可适合用作厚 $15\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ 的干燥涂膜。

11. 干膜, 其将权利要求1所述的感光性组合物涂布于载体膜上之后干燥而得到。

感光性组合物

技术领域

本发明涉及可用于一次性曝光法和直接描绘法的任一种、在激光直接描绘法中可不论激光波长的长短而使用的感光性组合物、以及将该组合物涂布于载体膜上之后干燥得到的干膜。

背景技术

印刷线路板的最外层设置有阻焊剂膜这样的永久保护膜。为了形成该阻焊剂膜，广泛采用可正确形成微细图案的光致抗蚀剂法。其中，从考虑环境方面等出发，碱显影型的光致抗蚀剂法成为主流。

作为光致抗蚀剂法的一种方法，一直以来广泛使用插入光掩模将产生紫外线的灯所发出的光曝光到基材上的干燥阻焊涂膜整面上的一次性曝光法(日本特开平01-141904)。该一次性曝光法对于光掩模与基材的位置吻合是必要的，该位置吻合需要时间。进而，基材由于其形成电路时的热经历而尺寸变化，容易产生尺寸偏离设计值。与此相对，光掩模由于不产生如上述那样的尺寸变化，因而无法对该基材尺寸的偏移进行位置修正。越是微细的图案，受到基材尺寸偏移的影响越大，越难以形成正确的图案潜像。为了形成正确的图案潜像，有必要测定各基材形成电路后的尺寸，并对各基材制作与其对应的光掩模，非常复杂。但是，一次性曝光法由于将灯所发出的光一次性曝光于干燥阻焊涂膜整面而完成，因而具有可高速形成图案潜像的优点。

作为光致抗蚀剂法的其它方法，还可使用如下的直接描绘法，即，该方法基于来自计算机的数据，使用单一波长的激光、

或者产生紫外线的灯所发出的光，在干燥阻焊涂膜上直接描绘图案潜像（国际公开WO02/096969号）。该直接描绘法中，有利用以青紫激光二极管为光源的h射线（405nm）的光的方法、利用YAG激光的第三高频率355nm的光的方法、以及利用高压汞灯的光（365nm、405nm、433nm）的方法等。该直接描绘法在基材上扫描光而描绘图案潜像。为此，用于在一个基材上形成图案潜像的时间变得比一次性曝光法的时间长，为此具有生产效率降低的倾向。但是，直接描绘法中，对于上述这样的基材的尺寸从设计值的偏移，测定形成电路后的基材的尺寸，通过计算机对从设计值的偏移进行补正，可形成所期望的正确的图案潜像。

因此，对于制造印刷线路板而言，现状是将一次性曝光法和直接描绘法这两个流程并行进行。于是，期望在一次性曝光法和直接描绘法的任意一个方法中使用一种感光性组合物可良好地形成图案潜像。

但是，激光直接描绘用的感光性组合物被调整成具有对于所使用的单一波长适当的感光度，但是曝光作为复合光线的紫外光时，感光到所需以上，具有所得阻焊膜的形状差的问题。另一方面，现有的一次性曝光法所使用的感光性组合物具有200mJ~600mJ的感光度，对于使用直接描绘装置对厚膜的干燥阻焊涂膜曝光使其充分固化来说，该感光度范围小。此外，一次性曝光法所使用的感光性组合物通常通过吸收比较短的波长的紫外光（~370nm）的光聚合引发剂与吸收长波长的紫外光（380nm~）的敏化剂的组合而达成高感光度化和宽的感光波长区域。根据本发明人等的研究，与来自敏化剂的能量移动带来的光聚合引发剂的引发能力相比，直接对光聚合引发剂进行光照射时的引发能力高得多。即，使用一次性曝光法用的感光

性组合物时，具有与照射更长波长的激光相比、照射更短波长的激光时的感光性组合物的感光度高的倾向。因此，照射各自不同波长的激光的激光直接描绘机中，感光性组合物的感光度不同，结果所得阻焊膜的截面形状不同。

发明内容

因此，本发明的目的在于，提供可用于一次性曝光法和直接描绘法的任一种、进而在激光直接描绘法中可不论激光波长的长短而使用的感光性组合物、以及将该组合物涂布于载体膜上之后干燥得到的干膜。

根据本发明的第一方面，提供一种感光性组合物，其特征在于，其通过插入光掩模曝光产生紫外线的灯所发出的光的一次性曝光法、或者通过使用产生紫外线的灯所发出的光或激光的直接描绘法形成图案潜像，用碱性水溶液使该图案潜像显影化，其中，其曝光前的干燥涂膜每25 μm 厚度，在355~405nm的波长范围的吸光度的最大值与最小值之差在0.3以内。

此外，根据本发明的其它方面，提供一种干膜，其在将本发明第一方面的感光性组合物涂布于载体膜上之后干燥而得到。

本发明的感光性组合物为高感光度，且可适合用于通过插入光掩模曝光产生紫外线的灯所发出的光的一次性曝光法、或者通过使用产生紫外线的灯所发出的光或激光的直接描绘法的任意一种。此外，本发明的感光性组合物可不论上述激光波长的长短而适宜使用。

附图说明

图1A-1E为对本发明的感光性组合物的干燥涂膜曝光、并

将其显影后得到的阻焊膜的截面形状的示意图。

具体实施方式

以下对本发明进行更详细地说明。

本发明的感光性组合物通过插入光掩模曝光产生紫外线的灯所发出的光的一次性曝光法、或者通过使用产生紫外线的灯所发出的光或激光的直接描绘法形成图案潜像，用碱性水溶液使该图案潜像显影化，其中，其曝光前的干燥涂膜每 $25\mu\text{m}$ 厚度，在 $355\sim 405\text{nm}$ 的波长范围的吸光度的最大值与最小值之差在 0.3 以内。通过使吸光度之差为 0.3 以内，可不论曝光方法和激光的波长长短而在阻焊剂图案形成中适宜使用该组合物。例如，可得到充分的表面固化性和良好的阻焊膜的形状。进一步优选吸光度之差在 0.2 以内。

作为直接描绘法所使用的激光，优选使用 $355\text{nm}\sim 410\text{nm}$ 的波长范围的激光。

这里，本发明中“曝光前的干燥涂膜每 $25\mu\text{m}$ 厚度，在波长 $355\sim 405\text{nm}$ 的波长范围的吸光度的最大值与最小值之差在 0.3 以内”意味着如后述实施例中详述那样，是指：对于涂布并干燥感光性组合物糊剂而得到的干燥涂膜，制作4个不同的厚度与各干燥涂膜厚度时在波长 $355\sim 405\text{nm}$ 下的吸光度的图表，通过其近似式算出膜厚 $25\mu\text{m}$ 的干燥涂膜的吸光度，所得的吸光度的最大值与最小值之差为 0.3 以内。

此外，本发明中“曝光前的干燥涂膜每 $25\mu\text{m}$ 厚度，在波长 $355\sim 405\text{nm}$ 的吸光度全部在 $0.3\sim 1.2$ 的范围内”意味着如后述实施例中详述那样，是指：对于涂布并干燥感光性组合物糊剂而得到的干燥涂膜，制作4个不同的厚度与各干燥涂膜厚度时在波长 $355\sim 405\text{nm}$ 下的吸光度的图表，通过其近似式算出膜厚

25 μm 的干燥涂膜的吸光度，所得的吸光度在0.3~1.2的范围。

曝光前的干燥涂膜每25 μm 厚度，在355~405nm的波长范围的吸光度的最大值与最小值之差超过0.3时，根据所使用的曝光方法、激光的波长的长短，有时无法将感光性组合物适用于阻焊剂图案的形成中，例如无法得到充分的表面固化性、良好的阻焊膜的形状。

进而，本发明的感光性组合物优选为曝光前的干燥涂膜每25 μm 厚度，在355~405nm的波长范围的吸光度全部在0.3~1.2的范围内。吸光度不足0.3时，无法充分得到表面固化性，故不优选。吸光度超过1.2时，在表面的吸收显著，得不到充分的固化深度，所形成的阻焊膜产生底切（undercut）等，存在无法得到正确的阻焊膜的形状的趋势。

作为本发明的感光性组合物，可使用包含（A）含羧酸树脂、（B）光聚合引发剂以及（C）颜料的物质。

作为（A）含羧酸树脂，可使用分子中含有羧基的公知常用的树脂化合物。从光固化性、耐显影性方面出发，更优选分子中具有烯属不饱和双键的含羧酸感光性树脂。

具体地说，可列举如下述列举的树脂。

可列举：

（1）使（甲基）丙烯酸等不饱和羧酸与其以外的具有不饱和双键的化合物的1种以上共聚而得到的含羧酸树脂；

（2）使（甲基）丙烯酸等不饱和羧酸与其以外的1种以上具有不饱和双键的化合物的共聚物、与（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸3,4-环氧基环己基甲酯等具有环氧基和不饱和双键的化合物、（甲基）丙烯酰氯反应，从而使烯属不饱和基团作为侧基加成，以此得到的含羧酸感光性树脂；

（3）使（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸3,4

- 环氧基环己基甲酯等具有环氧基和不饱和双键的化合物与其以外的具有不饱和双键的化合物的共聚物，与（甲基）丙烯酸等不饱和羧酸反应，使所生成的仲羟基与多元酸酐反应，以此得到的含羧酸感光性树脂；

（4）使马来酸酐等具有不饱和双键的酸酐与其以外的具有不饱和双键的化合物的共聚物，与（甲基）丙烯酸2-羟乙酯等具有羟基和不饱和双键的化合物反应，以此得到的含羧酸感光性树脂；

（5）使多官能环氧化合物与（甲基）丙烯酸等不饱和一元羧酸反应，使饱和或不饱和多元酸酐与所生成的羟基反应，以此得到的含羧酸感光性树脂；

（6）使聚乙烯醇衍生物等含羟基聚合物与饱和或不饱和多元酸酐反应，然后使一分子中具有环氧基和不饱和双键的化合物与所生成的羧酸反应，以此得到的含有羟基的含羧酸感光性树脂；

（7）将多官能环氧化合物、（甲基）丙烯酸等不饱和一元羧酸、与一分子中具有至少1个醇羟基和与环氧基反应的醇羟基以外的1个反应基团的化合物（例如，二羟甲基丙酸等）的反应产物，与饱和或不饱和多元酸酐反应，以此得到的含羧酸感光性树脂；

（8）使一分子中具有至少2个氧杂环丁烷环的多官能氧杂环丁烷化合物与（甲基）丙烯酸等不饱和一元羧酸反应，使饱和或不饱和多元酸酐与所得的改性氧杂环丁烷树脂中的伯羟基反应，以此得到的含羧酸感光性树脂；以及

（9）使多官能环氧树脂（例如甲酚酚醛型环氧树脂等）与不饱和一元羧酸（例如（甲基）丙烯酸等）反应，然后使多元酸酐（例如四氢邻苯二甲酸酐等）反应，以此得到含羧酸感光

性树脂，使其再与分子中具有1个环氧乙烷环和1个以上烯属不饱和基团的化合物（例如（甲基）丙烯酸缩水甘油酯等）反应，以此得到的含羧酸感光性树脂等，但并不受这些限制。

这些树脂当中优选的树脂为上述（2）、（5）、（7）、（9）的含羧酸感光性树脂，从光固化性、固化涂膜特性方面出发，特别优选上述（9）的含羧酸感光性树脂。

另外，在本说明书中，（甲基）丙烯酸酯是指总称丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的用语，其它类似的表现也同样。这些丙烯酸酯化合物和甲基丙烯酸酯化合物可单独使用，也可混合2种以上使用。

上述这样的（A）含羧酸树脂由于在主链聚合物的侧链上具有羧基，因而可通过碱性水溶液显影。

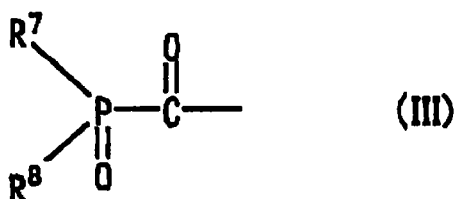
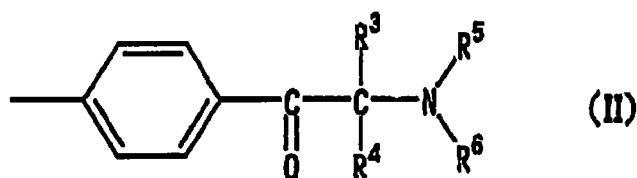
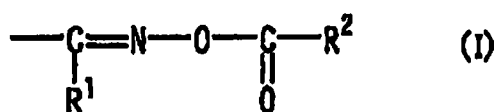
此外，上述（A）含羧酸树脂的酸值优选为40~200mgKOH/g的范围，更优选为45~120mgKOH/g的范围。含羧酸树脂的酸值不足40mgKOH/g时，碱显影变困难，故不优选。另一方面，超过200mgKOH/g时，显影液对曝光部的溶解过度进行，因此线比所需要的更细，根据情况，曝光部分与未曝光部分无区别地在显影液中溶解剥离，描绘正常的阻焊剂图案变困难，故不优选。

此外，上述（A）含羧酸树脂的重均分子量因树脂骨架而不同，通常为2000~150000，进而优选5000~100000的范围。重均分子量不足2000时，不粘手性差，曝光后的涂膜的耐湿性变差，产生显影时膜减少，分辨率大大变差。另一方面，重均分子量超过150000时，显影性显著变差，储藏稳定性变差。

这样的（A）含羧酸树脂的配合量基于本发明的感光性组合物的总质量可从20~60质量%、优选为30~50质量%的范围选择。不足20质量%时，有涂膜强度降低的倾向，故不优选。

另一方面，超过60质量%时，粘性变高，涂布性等降低，故不优选。

作为(B)光聚合引发剂，优选使用选自具有下述通式(I)所示的基团的肟酯系光聚合引发剂、具有下述通式(II)所示的基团的 α -氨基苯乙酮系光聚合引发剂、以及具有下述通式(III)所示的基团的酰基氧化膦系光聚合引发剂所组成的组中的1种以上光聚合引发剂。



式中，

R^1 表示氢原子、苯基(可被碳原子数1~6的烷基、苯基、或者卤原子取代)、碳原子数1~20的烷基(可被1个以上羟基取代、可在烷基链中间具有1个以上氧原子)、碳原子数5~8的环烷基、碳原子数2~20的烷酰基或苯甲酰基(可被碳原子数1~6的烷基或苯基取代)，

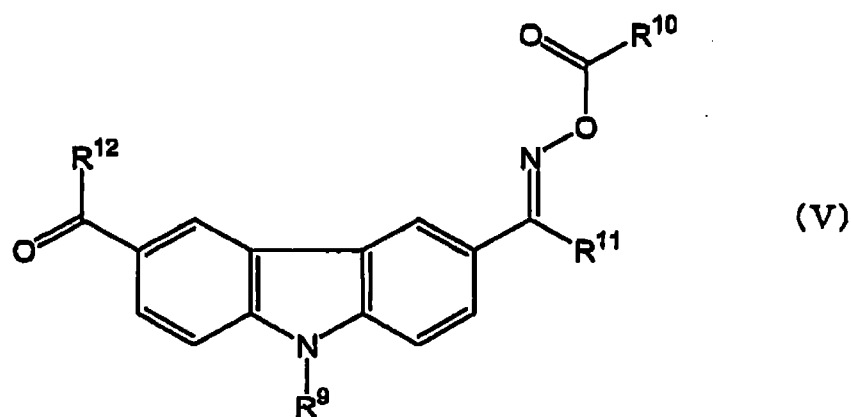
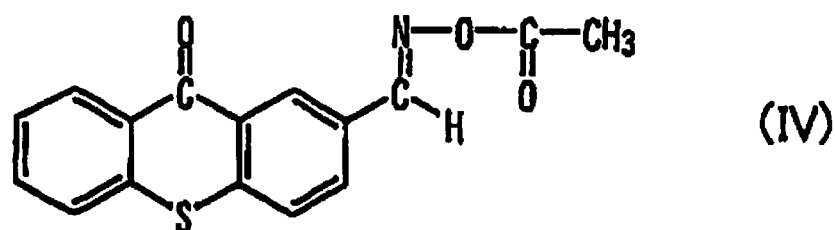
R^2 表示苯基(可被碳原子数1~6的烷基、苯基、或者卤原子取代)、碳原子数1~20的烷基(可被1个以上羟基取代、可在烷基链中间具有1个以上氧原子)、碳原子数5~8的环烷基、碳原子数2~20的烷酰基或苯甲酰基(可被碳原子数1~6的烷基或苯基取代)，

R^3 和 R^4 各自独立表示碳原子数1~12的烷基或芳烷基,

R^5 和 R^6 各自独立表示氢原子、碳原子数1~6的烷基,或者两者结合而成的环状烷醚基,

R^7 和 R^8 可各自独立表示碳原子数1~10的直链状或支链状的烷基、环己基、环戊基、芳基、或者被卤原子、烷基或烷氧基取代的芳基,其中, R^7 和 R^8 的一个为 $R-C(=O)-$ 集团(这里, R 为碳原子数1~20的烃基)。

作为具有前述通式(I)所示的基团的肟酯系光聚合引发剂,可优选列举为下述式(IV)所示的2-(乙酰氧基亚氨基甲基)噻吨-9-酮、下述通式(V)所示的化合物,下述通式(VI)所表示的化合物,



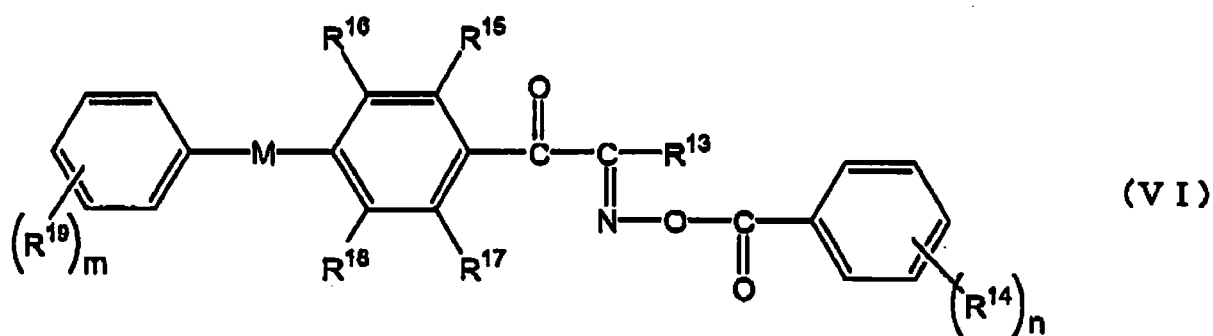
式中,

R^9 表示氢原子、卤原子、碳原子数1~12的烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基、苯甲酰基、碳原子数2~12的烷酰基、碳原子数2~12的烷氧羰基(构成烷氧基的烷基的碳原子数为2以

上时, 烷基可被1个以上羟基取代, 可在烷基链中间具有1个以上氧原子)、或者苯氧羰基,

R^{10} 、 R^{12} 各自独立表示苯基(可被碳原子数1~6的烷基、苯基、或者卤原子取代)、碳原子数1~20的烷基(可被1个以上羟基取代、可在烷基链中间具有1个以上氧原子)、碳原子数5~8的环烷基、碳原子数2~20的烷酰基或苯甲酰基(可被碳原子数1~6的烷基或苯基取代),

R^{11} 表示氢原子、苯基(可被碳原子数1~6的烷基、苯基、或者卤原子取代)、碳原子数1~20的烷基(可被1个以上羟基取代、可在烷基链中间具有1个以上氧原子)、碳原子数5~8的环烷基、碳原子数2~20的烷酰基或苯甲酰基(可被碳原子数1~6的烷基或苯基取代),



式中,

R^{13} 和 R^{14} 分别独立表示碳原子数1~12的烷基,

R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 以及 R^{19} 分别独立表示氢原子或碳原子数1~6的烷基,

M表示O、S或NH, 以及

m和n表示0~5的整数,

其中, 更优选式(IV)所示的2-(乙酰氧基亚氨基甲基)噻吨-9-酮以及式(V)所示的化合物。作为市售品, 可列举

西巴特殊化学品公司制造的CGI-325、IRGACURE OXE01、以及IRGACURE OXE02等。这些脲酯系光聚合引发剂可以单独或组合2种以上使用。

作为具有前述通式(II)所示的基团的 α -氨基苯乙酮系光聚合引发剂,可列举2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、2-(二甲基氨基)-2-[4-(甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉)苯基]-1-丁酮、以及N,N-二甲基氨基苯乙酮等。作为市售品,可列举西巴特殊化学品公司制造的IRGACURE 907、IRGACURE 369、以及IRGACURE 379等。

作为具有前述通式(III)所示的基团的酰基氧化膦系光聚合引发剂,可列举2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、以及双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦等。作为市售品,可列举BASF公司制造的Lucirin TPO、西巴特殊化学品公司制造的IRGACURE 819等。

这样的(B)光聚合引发剂的配合量相对于100质量份前述(A)含羧酸树脂为0.01~30质量份,优选为可从0.5~15质量份的范围选择。不足0.01质量份时,在铜上的光固化性不足,涂膜剥离,耐化学品等涂膜特性降低,故不优选。另一方面,超过30质量份时,(B)光聚合引发剂在阻焊涂膜表面的光吸收变激烈,存在深部固化性降低的倾向,故不优选。

另外,具有前述式(I)所示的基团的脲酯系光聚合引发剂的情形中,其配合量相对于100质量份前述(A)含羧酸树脂,期望优选为0.01~20质量份,更期望优选为选自0.01~5质量份的范围。这样的脲酯系光聚合引发剂(I),由于存在与铜箔

的表面与铜原子反应，作为光聚合引发剂的功能失活的情况，因而优选并用 α -氨基苯乙酮系光聚合引发剂(II)等。

作为本发明的感光性组合物所含的(C)颜料，优选含有酞菁蓝系颜料。本发明人等发现，添加酞菁蓝系颜料的组合物，对405nm的单一波长的光(激光)，可以以更低曝光量得到表面固化性。该酞菁蓝系颜料的敏化效果的理由并不明确，但例如对每25 μm 膜厚的吸光度不足0.3的感光性组合物添加酞菁蓝系颜料使吸光度为0.3以上，仅此就可以以低曝光量同时得到充分的表面固化性和固化深度。此外，该敏化效果，对表面的反应性(光泽改善)中有效果，固化深度反而变恶化。即，发挥反射曝光的光这样的作用。该作用对阻焊膜的形状的稳定化也有效。作为酞菁蓝系颜料，可列举 α 型铜酞菁蓝、 α 型单氯铜酞菁蓝、 β 型铜酞菁蓝、 ϵ 型铜酞菁蓝、钴酞菁蓝以及无金属酞菁蓝等。

只要感光性组合物的干燥涂膜在355~405nm的波长下的吸光度的最大值与最小值之差为每25 μm 厚度在0.3以内的范围，则这样的颜料(C)的适当的添加量可任意添加，例如，相对于100质量份(A)含羧酸树脂为0.01~5质量份的范围。

除此以外，作为本发明的感光性组合物中可适合使用的光聚合引发剂、光引发助剂和敏化剂，可列举苯偶姻化合物、苯乙酮化合物、蒽醌化合物、噻吨酮化合物、缩酮化合物、二苯甲酮化合物、吨酮化合物以及叔胺化合物等。

举出苯偶姻化合物的具体例子，例如苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚以及苯偶姻丙醚。

举出苯乙酮化合物的具体例子，例如苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮以及1,1-二氯苯乙酮。

举出葱醌化合物的具体例子，例如2-甲基葱醌、2-乙基葱醌、2-叔丁基葱醌以及1-氯葱醌。

举出噻吨酮化合物的具体例子，例如2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮以及2,4-二异丙基噻吨酮。

举出缩酮化合物的具体例子，例如苯乙酮二甲基缩酮以及苯甲酰二甲基缩酮。

举出二苯甲酮化合物的具体例子，例如二苯甲酮、4-苯甲酰二苯基硫、4-苯甲酰-4'-甲基二苯基硫、4-苯甲酰-4'-乙基二苯基硫以及4-苯甲酰-4'-丙基二苯基硫。

举出叔胺化合物的具体例子，例如乙醇胺化合物；具有二烷基氨基苯结构的化合物，例如4,4'-二甲基氨基二苯甲酮（日本曹达公司制造NISSOCURE MABP）、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮（Hodogaya Chemical Co., LTD.制造的EAB）等二烷基氨基二苯甲酮、7-（二乙基氨基）-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮（7-（二乙氨基）-4-甲基香豆素）等含二烷基氨基的香豆素化合物、4-二甲基氨基安息香酸乙酯（日本化药公司制造的KAYACURE EPA）、2-二甲基氨基安息香酸乙酯（International Bio-Synthetics公司制造的Quantacure DMB）、4-二甲基氨基安息香酸（正丁氧基）乙酯（International Bio-Synthetics公司制造的Quantacure BEA）、对二甲基氨基安息香酸异戊基乙酯（日本化药公司制造的KAYACURE DMBI）、4-二甲基氨基安息香酸2-乙基己酯（Van Dyk公司制造Esolol 507）以及4,4'-二乙基氨基二苯甲酮（Hodogaya Chemical Co., LTD.制造的EAB）。

上述当中，优选噻吨酮化合物和叔胺化合物。从深部固化性方面出发，本发明的组合物优选含有噻吨酮化合物，其中，优选2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮以

及2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮化合物。

这样的噻吨酮化合物的配合量相对于100质量份上述(A)含羧酸树脂优选为20质量份以下,更优选为10质量份以下的比例。噻吨酮化合物的配合量过多时,厚膜固化性降低,产品的成本提高,故不优选。

作为叔胺化合物,优选具有二烷基氨基苯结构的化合物,其中,特别优选二烷基氨基二苯甲酮、或者最大吸收波长在350~410nm的含二烷基氨基的香豆素化合物。作为二烷基氨基二苯甲酮化合物,由于4,4'-二乙基氨基二苯甲酮毒性也低,故优选。最大吸收波长在350~410nm的含二烷基氨基的香豆素化合物由于最大吸收波长在紫外线区域,因而当然可提供着色少且无色透明的感光性组合物,还可提供使用着色颜料时反应着色颜料自身的颜色的着色阻焊膜。特别是7-(二乙基氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮由于对波长400~410nm的激光显示优异的敏化效果,故优选。

作为这样的叔胺化合物的配合量,相对于100质量份上述(A)含羧酸树脂,优选为0.1~20质量份,更优选为0.1~10质量份的比例。叔胺化合物的配合量为0.1质量份以下时,存在无法得到充分的敏化效果的倾向。超过20质量份时,存在叔胺化合物导致的干燥阻焊涂膜的表面的光吸收变激烈、深部固化性降低的倾向。

这些光聚合引发剂、光引发助剂以及敏化剂单独或作为两种以上的混合物使用。

这样的光聚合引发剂、光引发助剂以及敏化剂的总量相对于100质量份前述(A)含羧酸树脂优选为35质量份以下的范围。超过35质量份时,存在由于它们的光吸收导致深部固化性降低的倾向。

本发明的感光性组合物中，为了赋予耐热性，可配合(D)分子中具有2个以上环状醚基和/或环状硫醚基(以下简称为环状(硫)醚基)的热固化性成分。

这样的(D)分子中具有2个以上环状(硫)醚基的热固化性成分，为分子中具有2个以上3元环、4元环或5元环的环状醚基或环状硫醚基的任意一方或双方的基团的化合物。例如可列举，分子内具有至少2个以上环氧基的化合物、即多官能环氧化合物(D-1)；分子内具有至少2个以上氧杂环丁烷基的化合物、即多官能氧杂环丁烷化合物(D-2)；分子内具有2个以上硫醚基的化合物、即环硫化物树脂(D-3)等。

作为前述多官能环氧化合物(D-1)，可列举例如，Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的EPIKOTE828、EPIKOTE834、EPIKOTE1001、EPIKOTE1004、大日本油墨化学工业公司制造的EPICLON840、EPICLON850、EPICLON1050、EPICLON2055、东都化成公司制造的EPOTOTE YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、Dow Chemical Company制造的D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、西巴特殊化学品公司的Araldit 6071、Araldit 6084、Araldit GY250、Araldit GY260、住友化学工业公司制造的Sumi-Epoxy ESA-011、ESA-014、ELA-015、ELA-128、旭化成工业公司制造的A.E.R.330、A.E.R.331、A.E.R.661、A.E.R.664等(均为商品名)的双酚A环氧树脂、Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的EPIKOTE YL903、大日本油墨化学工业公司制造的EPICLON152、EPICLON165、东都化成公司制造的EPOTOTE YDB-400、YDB-500、Dow Chemical Company制造的D.E.R.542、西巴特殊化学品公司制造的Araldit 8011、住友化学工业公司制造的Sumi-Epoxy ESB-400、ESB-700、旭化成工业公司制造的

A.E.R.711、A.E.R.714等(均为商品名)的溴化环氧树脂; Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的EPIKOTE152、EPIKOTE154、Dow Chemical Company制造的D.E.N.431、D.E.N.438、大日本油墨化学工业公司制造的EPICLON N - 730、EPICLON N - 770、EPICLON N - 865、东都化成公司制造的EPOTOTE YDCN - 701、YDCN - 704、西巴特殊化学品公司的Araldit ECN1235、Araldit ECN1273、Araldit ECN1299、Araldit XPY307、日本化药公司制造的EPPN - 201、EOCN - 1025、EOCN - 1020、EOCN - 104S、RE - 306、住友化学工业公司制造的Sumi - Epoxy ESCN - 195X、ESCN - 220、旭化成工业公司制造的A.E.R. ECN - 235、ECN - 299等(均为商品名)的酚醛型环氧树脂; 大日本油墨化学工业公司制造的EPICLON830、Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的EPIKOTE807、东都化成公司制造的EPOTOTE YDF - 170、YDF - 175、YDF - 2004、西巴特殊化学品公司的Araldit XPY306等(均为商品名)的双酚F型环氧树脂; 东都化成公司制造的EPOTOTE ST - 2004、ST - 2007、ST - 3000(商品名)等加氢双酚A型环氧树脂; Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的EPIKOTE604、东都化成公司制造的EPOTOTE YH - 434、西巴特殊化学品公司的Araldit MY720、住友化学工业公司制造的Sumi - Epoxy ELM - 120等(均为商品名)的缩水甘油基胺型环氧树脂; 西巴特殊化学品公司的Araldit CY - 350(商品名)等乙内酰脲型环氧树脂; DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES,LTD.制造的Celloxide 2021、西巴特殊化学品公司的Araldit CY175、CY179等(均为商品名)的脂环式环氧树脂; Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的YL - 933、Dow Chemical Company制造的T.E.N.EPPN - 501、EPPN - 502等(均为商品名)的三羟基苯基甲烷型环氧树脂; Japan

Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的YL - 6056、YX - 4000、YL - 6121 (均为商品名) 等的二甲酚型或双酚型环氧树脂或这些的混合物; 日本化药公司制造EBPS - 200、旭电化工业公司制造的EPX - 30、大日本油墨化学工业公司制造的EXA - 1514 (商品名) 等双酚S型环氧树脂; Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的EPIKOTE 157S (商品名) 等双酚A酚醛型环氧树脂; Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的YL - 931、西巴特殊化学品公司的Araldit CY163等 (均为商品名) 的四酚羟基乙烷型环氧树脂; 西巴特殊化学品公司的Araldit PT810、日产化学工业公司制造的TEPIC等 (均为商品名) 的杂环式环氧树脂; 日本油脂公司制造的BLEMMER DGT等对苯二甲酸二缩水甘油酯树脂; 东都化成公司制造的ZX - 1063等的四缩水甘油基二甲苯酚乙烷树脂; 新日铁化学公司制造ESN - 190、ESN - 360、大日本油墨化学工业公司制造的HP - 4032、EXA - 4750、EXA - 4700等含萘基的环氧树脂; 大日本油墨化学工业公司制造的HP - 7200、HP - 7200H等的具有二环戊二烯骨架的环氧树脂; 日本油脂公司制造的CP - 50S、CP - 50M等的甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚合系环氧树脂; 还有环己基马来酰亚胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚环氧树脂; 环氧改性的聚丁二烯橡胶衍生物(例如 DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES,LTD.制造的PB - 3600等); CTBN改性环氧树脂(例如东都化成公司制造的YR - 102、YR - 450) 等, 但并不限于这些。这些环氧树脂可单独或组合2种以上使用。这些当中特别优选酚醛型环氧树脂、杂环式环氧树脂、双酚A型环氧树脂或这些的混合物。

作为前述多官能氧杂环丁烷化合物(D - 2), 可列举双[(3 - 甲基 - 3 - 氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基]醚、双[(3 - 乙基 - 3 - 氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基]醚、1,4 - 双[(3 - 甲基 - 3 - 氧

杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基)甲基]苯、丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁烷基)甲酯、这些的低聚物或共聚物等多官能氧杂环丁烷类,此外还有氧杂环丁烷醇和酚醛树脂、聚(对羟基苯乙烯)、cardo型双酚类、杯芳烃类、间苯二酚杯芳烃(calixresorcinarene)类、或者倍半硅氧烷(silsesquioxane)等与具有羟基的树脂的醚化物等。除此以外,具有氧杂环丁烷环的不饱和单体与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物等。

作为前述分子中具有2个以上环状硫醚基的化合物(D-3),可列举例如,Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.公司制造的双酚A型环硫化物树脂 YL7000等。此外,可使用用同样的合成方法将酚醛型环氧树脂的环氧基的氧原子代替成硫原子的环硫化物树脂等。

前述分子中具有2个以上环状(硫)醚基的热固化性成分(D)的配合量,相对于前述含羧酸树脂的1当量羧基,优选为0.6~2.0当量,更优选为0.8~1.5当量的范围。分子中具有2个以上环状(硫)醚基的热固化性成分(D)的配合量不足0.6时,阻焊膜中残留羧基,耐热性、耐碱性、电绝缘性等降低,因此不优选。另一方面,超过2.0当量时,低分子量的环状(硫)醚基残留于干燥涂膜中,从而涂膜的强度等降低,故不优选。

使用上述分子中具有2个以上环状(硫)醚基的热固化性成分(D)时,优选含有热固化催化剂。作为这样的热固化催化剂,可列举例如,咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等

咪唑衍生物；双氰胺、苄基二甲胺、4-(二甲基氨基)-N,N-二甲基苄基胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苄基胺、4-甲基-N,N-二甲基苄基胺等的胺化合物、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼等肼化合物；三苯基膦等磷化合物等，此外作为市售品，例如四国化成工业公司制造的2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(均为咪唑系化合物的商品名)、SAN-APRO公司制造的U-CAT3503N、U-CAT3502T(均为二甲胺的嵌段异氰酸酯化合物的商品名)、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002(均为二环式脒化合物及其盐)等。特别是，并不限于这些，只要为环氧树脂、氧杂环丁烷化合物的热固化催化剂、或者促进环氧基和/或氧杂环丁烷基与羧基的反应的物质即可，可单独或混合2种以上使用。此外，还可使用三聚氰二胺、乙酰基三聚氰二胺、苯代三聚氰二胺、密胺、2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰氧基乙基-均三嗪、2-乙烯基-2,4-二氨基-均三嗪、2-乙烯基-4,6-二氨基-均三嗪·异氰脲酸加成物、2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰氧基乙基-均三嗪·异氰脲酸加成物等均三嗪衍生物，优选为将这些发挥密合性赋予剂的作用的化合物与前述热固化催化剂一起使用。

这些热固化催化剂的配合量为通常的量的比例是充分的，例如，相对于100质量份(A)含羧酸树脂或分子中具有2个以上环状(硫)醚基的热固化性成分(D)的配合量，优选为0.1~20质量份、更优选为0.5~15.0质量份。

本发明的感光性组合物为了提高其涂膜的物理强度等，根据需要可配合填充剂。作为这样的填充剂，可使用公知常用的无机或有机填充剂，特别优选使用硫酸钡、球状二氧化硅和滑石。进而，还可使用在具有1个以上烯属不饱和基团的化合物、前述多官能环氧树脂(D-1)中分散有纳米二氧化硅的Hanse

- Chemie公司制造的NANOCRYL(商品名)XP 0396、XP 0596、XP 0733、XP 0746、XP 0765、XP 0768、XP 0953、XP 0954、XP 1045(均为产品型号名)、Hanse - Chemie公司制造的NANOCRYL(商品名)XP 0516、XP 0525、XP 0314(均为产品型号名)。这些可单独或配合2种以上。

相对于100质量份上述(A)含羧酸树脂,这些填充剂的配合量优选为300质量份以下,更优选为0.1~300质量份、特别优选为0.1~150质量份。填充剂的配合量超过300质量份时,感光性组合物的粘度变高,印刷性降低,固化物变脆,故不优选。

进而,为了合成上述(A)含羧酸树脂、调制组合物,或者为了调整用于涂布到基板、载体膜上的粘度,本发明的感光性组合物可使用有机溶剂。

作为这样的有机溶剂,可列举酮类、芳香族烃类、二醇醚类、二醇醚醋酸酯类、酯类、醇类、脂肪族烃、石油系溶剂等。更具体地说,为甲乙酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烃类;溶纤剂、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚类;醋酸乙酯、醋酸丁酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇丁醚醋酸酯等酯类;乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类;辛烷、癸烷等脂肪族烃;石油醚、石脑油、加氢石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂等。这样的有机溶剂可单独或作为2种以上的混合物使用。

本发明的感光性组合物可进一步根据需要配合氢醌、氢醌单甲醚、叔丁基儿茶酚、1,2,3-苯三酚、吩噻嗪等公知常用的热阻聚剂、微粉二氧化硅、有机膨润土、蒙脱石等公知常用的增稠剂、硅酮系、氟系、高分子系等消泡剂和/或流平剂、咪唑

系、噻唑系、三唑系等的硅烷偶联剂、抗氧化剂、防锈剂等这样的公知常用的添加剂类。

本发明的感光性组合物例如通过前述有机溶剂调整为适合涂布方法的粘度，并通过浸涂法、流涂法、辊涂法、棒涂法、丝网涂布法、帘涂法等方法在形成有电路的基板上涂布，并在约60~100℃的温度下使组合物中所含的有机溶剂挥发干燥(暂时干燥)，从而可形成不沾手的涂膜。该本发明的感光性组合物的干燥涂膜优选具有15~100μm的厚度。此外，将本发明的感光性组合物涂布到载体膜上并使其干燥，从而可得到干膜。将卷绕的膜贴合于形成有电路的基板上，剥离载体膜，从而可在形成有电路的基板上形成阻焊膜。然后，以接触式或非接触式插入光掩模进行曝光，形成图案潜像，或者使用直接描绘装置(激光直接成像装置或紫外线直接成像装置)描绘图案潜像，然后，通过碱性水溶液(例如0.3~3%碳酸钠水溶液)将未曝光部分显影，从而形成阻焊剂图案。进而，含有热固化性成分时，例如加热至约140~180℃的温度使其热固化，从而使前述(A)含羧酸树脂的羧基与分子中具有2个以上环状(硫)醚基的热固化性成分(D)的环状(硫)醚基反应，可形成耐热性、耐化学药品性、耐吸湿性。密合性、电特性等各特性优异的固化涂膜。

作为用于上述基板的基材，可列举使用纸酚醛树脂、纸环氧树脂、玻璃布环氧树脂、玻璃聚酰亚胺、玻璃布/无纺布环氧树脂、玻璃布/纸环氧树脂、合成纤维环氧树脂、氟·聚乙烯·PPO·氰酸酯等的高频电路用覆铜层压板等材质的全部型号(FR-4等)的覆铜层压板、其它的聚酰亚胺膜、PET膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圆板等。

在涂布本发明的感光性组合物后进行的挥发干燥，可使用

热风循环式干燥炉、IR炉、电热板、对流炉等（使用具备用蒸气的空气加热方式的热源的装置并使干燥机内的热风逆流接触的方法以及通过喷嘴吹向支持体的方式）来进行。

本发明的感光性组合物的曝光方法、即一次性曝光法或直接描绘法所使用的光源可从高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、半导体激光以及固体激光当中选择。此外，其曝光量因本发明的感光性组合物的干燥膜厚等而不同，通常为5~100mJ/cm²、优选为5~60mJ/cm²、进一步优选为5~30mJ/cm²的范围内。作为直接描绘装置，可使用例如PENTAX Corporation制造、Hitachi Via Mechanics, Ltd.制造、BALL Semiconductor Inc.制造等装置。

作为前述显影方法，可列举浸渍法、喷淋法、喷射法、涂刷法等。作为显影液，可使用氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、磷酸钠、硅酸钠、氨、四甲基氢氧化铵等的碱性水溶液。

通过使本发明的感光性组合物固化而得到的阻焊膜的膜厚优选最大为15~100μm。

以下，通过实施例对本发明进行说明，但本发明并不限于这些。

<含羧酸树脂的合成>

在具备搅拌器、温度计、回流冷却管、滴液漏斗和氮气导入管的2升可分离烧瓶中，加入660g甲酚酚醛型环氧树脂（日本化药（株）制造、EOCN-104S、软化点92℃、环氧当量=220g/当量）、作为溶剂的421.3g卡必醇乙酸酯和180.6g溶剂石脑油，在90℃下加热搅拌并溶解。接着，暂且冷却至60℃，加入216g丙烯酸、4.0g作为反应催化剂的三苯基膦、1.3g作为阻聚剂的甲基氢醌，在100℃下使其反应12小时，得到酸值为0.2mgKOH/g

的反应产物。向其中加入241.7g四氢邻苯二甲酸酐，加热至90℃，使其反应6小时。由此，得到不挥发成分 = 65质量%、固体成分酸值 = 77mgKOH/g、双键当量（每1摩尔不饱和基的树脂的g重量） = 400g/当量、重均分子量 = 7000的含羧酸树脂的溶液。以下，将该含羧酸树脂的溶液称为A-1清漆。

实施例1~6、比较例1~2

将表1所示的成分以该表所示的量（质量份）配合并搅拌，用三辊磨磨机使其分散，分别得到感光性组合物。

表1

	实施例						比较例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
A-1清漆	154	154	154	154	154	154	154	154
光聚合引发剂(B-1)* ¹	1	1	0.8	0.8	1.12			
光聚合引发剂(B-2)* ²	0.25	0.35	0.20	0.20	0.38		1	0.4
光聚合引发剂(B-3)* ³	6	6	6	6	6	6	6	12
光聚合引发剂(B-4)* ⁴	1	1	1	1	1	15	1	
敏化剂(C-1)* ⁵		1				1		1
敏化剂(C-2)* ⁶			0.1					0.5
敏化剂(C-3)* ⁷				0.5				
化合物(D-2)* ⁸	20	20	20	20	20	20	20	20
填充剂(E-1)* ⁹	130	130	130	130	130	130	130	130
热固化性成分(F-1-1)* ¹⁰	15	15	15	15	15	15	15	15
热固化性成分(F-1-2)* ¹¹	30	30	30	30	30	30	30	30
酞菁蓝	0.13	0.13	0.13	0.13			0.13	0.8
黄色颜料* ¹²	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	0.25
微粉密胺	3	3	3	3	3	3	3	3
硅酮系消泡剂	3	3	3	3	3	3	3	3
DPM* ¹³	5	5	5	5	5	5	5	5
#150* ¹⁴	5	5	5	5	5	5	5	5
备 注	*1: 2-(乙酰氧基亚氨基甲基)噻吨-9-酮 (脲酯系光聚合引发剂(I))							
	*2: 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰脲)乙酮 (西巴特殊化学品公司制造IRGACURE OXE 02) (脲酯系光聚合引发剂(I))							
	*3: 2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮 (氨基苯乙酮光聚合引发剂(II))							
	*4: (2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦 (酰基氧化膦系光聚合引发剂(III))							
	*5: 2,4-二乙基噻吨酮							
	*6: 4,4'-双二乙基氨基二苯甲酮							
	*7: 7-(二乙基氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮							
	*8: 六丙烯酸双季戊四醇酯							
	*9: 硫酸钡(化学工业公司制造B-30)							
	*10: 苯酚酚醛清漆型环氧树脂(日本化药公司制造的EPPN-201)							
	*11: 二甲酚型环氧树脂(Japan Epoxy Resins Co., Ltd.公司制造的YX-4000)							
	*12: 蒽醌系黄色颜料							
	*13: 二丙二醇甲醚乙酸酯							
	*14: 出光石油化学公司制造 芳香族系有机溶剂 商品名Ipsol #150							

为了对使用实施例1~6、比较例1~2的感光性组合物形成的阻焊膜的各个性质进行研究，如下进行试验并评价。

比较例3

使用市售的感光性组合物（太阳油墨制造的PSR-4000G23K）同样进行试验、评价。

（1）吸光度

用涂布器将各感光性组合物涂布到玻璃板上后，使用热风循环式干燥炉在80℃下干燥30分钟，在玻璃板上制造其干燥涂膜。使用紫外可见分光光度计（日本分光株式会社制造 Ubest-V-570DS）以及积分球装置（日本分光株式会社制造 ISN-470）对该玻璃板上的各感光性组合物的干燥涂膜测定吸光度。此外，对与涂布有各感光性组合物的玻璃板相同的玻璃板测定波长范围300~500nm的吸光度基线。由所制作的带有干燥涂膜的玻璃板的吸光度减去基线算出干燥涂膜的吸光度。将涂布器涂布的涂布厚度分四个阶段改变而进行该作业，制作干燥涂膜厚度与吸光度的图表。由该图表求得干燥阻焊膜厚25μm时的吸光度。将实施例1~6、比较例1~2的结果示于表2、比较例3的结果示于表3。

（2）适当曝光量

通过丝网印刷将各感光性组合物涂布于基板的整面上。然后，在80℃的热风循环式干燥炉中使其干燥20分钟，制成试验片。使用各自的曝光装置，对该试验片进行曝光。然后，用1.0质量%的碳酸钠水溶液显影处理60秒钟，得到阻焊膜。对于该所得阻焊膜，将可确认Kodak Step Tablet No.2（21段）中6段的残像感光度的曝光量作为适当曝光量。将实施例1~6、比较例1~2的结果示于表2、比较例3的结果示于表3。

（3）表面固化性

对铜厚 $35\mu\text{m}$ 的覆铜基板进行抛光辊研磨，然后水洗、使其干燥。然后，用丝网印刷法将各感光性组合物涂布于该基板上，在 80°C 的热风循环式干燥炉中干燥60分钟。干燥后，使用各种曝光装置对该干燥涂膜进行曝光。曝光图案使用整面曝光图案。作为这里的曝光量，使用(2)中求得的适当曝光量。曝光后，进行60秒钟显影(30°C 、 0.2MPa 、1质量%碳酸钠水溶液)，接着，在 150°C 下进行60分钟热固化。

使用光泽度计micro-tri-gloss (BYK Gardner公司制造)对这样操作得到的固化涂膜的表面固化性评价入射角 60° 时的光泽度。以光泽度50为评价基准，该数值以上为良好，不足该数值为不良。将实施例1~6、比较例1~2的评价结果示于表2、比较例3的评价结果示于表3。

(4) 固化深度和截面形状

对线/间隔为 $300\mu\text{m}/300\mu\text{m}$ 的宽度、铜厚 $50\mu\text{m}$ 和 $70\mu\text{m}$ 的2个电路图案基板分别进行抛光辊研磨，然后水洗并干燥。在该电路基板上，通过丝网印刷法涂布各感光性组合物，在 80°C 的热风循环式干燥炉中使其干燥30分钟。干燥后，使用各种曝光装置对该干燥涂膜进行曝光。曝光图案使用如下图案，即，在上述间隔部分依次描绘 $30/40/50/60/70/80/90/100\mu\text{m}$ 宽度的线的图案。作为这里的曝光量，使用(2)中求得的适当曝光量(铜厚 $70\mu\text{m}$ 时，其1.5倍的曝光量)。曝光后，使用1.0质量份%碳酸钠水溶液进行显影，从而得到阻焊剂图案。接着，在高压汞灯下以 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量照射紫外光，然后使其热固化60分钟。此时，残留的最小线宽作为固化深度的评价。表中，100以上是指 $100\mu\text{m}$ 宽的线也不残留。

此外，截面形状的评价通过观察固化涂膜的线宽的设计值为 $100\mu\text{m}$ 的线部的截面来进行。这里，铜厚 $50\mu\text{m}$ 时的阻焊膜的

厚度约为 $45\mu\text{m}$ ，铜厚 $70\mu\text{m}$ 时的阻焊膜的厚度为 $65\mu\text{m}$ 。截面形状根据图1A-1E的示意图用A~E的五个级别进行评价。图中，1a表示线宽的设计值、1b表示曝光显影后的阻焊膜的形状以及1c表示基板。各评价的状态如下，即，

图1A，A评价：如设计宽度那样的理想状态、

图1B，B评价：发生耐显影性不足等导致的表面层的侵蚀、

图1C，C评价：底切状态、

图1D，D评价：发生晕影等导致的线变宽、

图1E，E评价：发生表面层的线宽和底切。

这里，底切和晕影都是表示从设计值的偏离的术语。底切特别是表示下部比设计值更细，晕影表示上部和下部任一部分或两部分比设计值更宽。

特别是对于A评价，从设计值的偏离在线的上部和下部的均为 $5\mu\text{m}$ 以内。

并不限于A评价，C评价、D评价均为可作为阻焊剂使用的水平。与此相对，B评价、E评价，线、底切部分容易剥离，为难以作为阻焊剂使用的水平，特别是E评价为不可使用的水平。

将实施例1~6、比较例1~2的评价结果示于表2、比较例3的评价结果示于表3。

表2

		实施例						比较例	
		1	2	3	4	5	6	1	2
吸光度 (25 μm)	最大值	0.59	0.68	0.59	0.68	0.54	0.44	0.71	1.22
	最小值	0.39	0.48	0.41	0.49	0.36	0.45	0.35	0.49
	最大值与最小值之差	0.20	0.20	0.18	0.19	0.17	0.01	0.36	0.73
I 线(355nm) 激光曝光 (Orbotech公司制造的曝光机 Paragon-8000)									
适当曝光量 (mJ/cm ²)		20	20	30	30	15	250	40	60
截面形状		A	A	A	A	A	A	A or C	E
固化深度 最小线宽	45μm 厚	50	50	50	50	30	60	60	100以上
	65μm 厚	50	50	50	50	40	90	90	100以上
表面固化性	60°光泽	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
h 线(405nm) 激光曝光 (PENTAX公司制造的曝光机 DI-μ10)									
适当曝光量		40	40	50	50	30	300	100	300
截面形状		A	A	A	A	A or B	A	B	A
固化深度 最小线宽	45μm 厚	30	40	30	40	30	30	30	30
	65μm 厚	40	50	40	50	40	50	40	50
表面固化性	60°光泽	良好	良好	良好	良好	大体上 良好	大体上 良好	不良	大体上 良好
高压汞灯直接描绘曝光 (DAINIPPON SCREEN MFG CO. LTD制造的Mercurex)									
适当曝光量		30	30	30	30	20	200	30	100
截面形状		A	A	A	A	A	A	A	C
固化深度 最小线宽	45μm 厚	30	40	30	40	30	30	40	30
	65μm 厚	40	50	40	50	40	50	60	50
表面固化性	60°光泽	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
高压汞灯一次性曝光 (使用光掩模) (OAK Co., Ltd制造的曝光机 EXP-2960)									
适当曝光量		20	20	20	20	20	200	50	80
截面形状		A	A	A	A	A	A	A	C
固化深度 最小线宽	45μm 厚	30	40	30	40	30	30	30	30
	65μm 厚	40	50	50	50	40	40	60	40
表面固化性	60°光泽	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

表3

吸光度最大值0.99 最小值0.49 差0.50

		355nm 激光直接 描绘机	405nm 激光直接 描绘机	高压汞灯 直接 描绘机	高压汞灯 掩模 曝光
适当曝光量		300mJ	400mJ	300mJ	200mJ
截面形状		E	D	C	A or C
固化深度 最小线宽	45um 厚	50	30	60	30
	65um 厚	—	40	70	50
表面固化性	60° 光泽	良好	不良	良好	良好

由表2和表3可知，曝光前的干燥涂膜每25 μ m厚度在355~405nm的波长范围的吸光度的最大值与最小值之差在0.3以内的本发明的感光性组合物，可适用于任何曝光方法，此外，不论激光的波长的长短均可得到良好的结果。另一方面，吸光度的最大值与最小值之差不在0.3以内的感光性组合物的情形中，根据所使用的曝光法和激光的波长的长短，所得的阻焊膜的特性变得不充分，不适于使用。

实施例7

将由上述表1所示的成分得到的实施例1的感光性组合物用甲乙酮稀释。将该稀释物涂布于载体膜上，在80℃的热风干燥器中加热干燥30分钟，形成厚25 μ m的光固化性热固化性树脂组合物层，在其上贴合上膜（cover film）得到干膜。然后，剥下上膜，并将膜通过热层压贴合于形成有图案的铜箔基板上，如表2所示，用与实施例1相同得条件进行曝光，除去载体膜，然后，用1质量%的碳酸钠水溶液显影60秒钟，得到图像。进而在

150℃的热风干燥器中加热固化60分钟，制作试验基板。用上述试验方法和评价方法对于所得的具有固化覆膜的试验基板进行各特性的评价试验。结果与表2的实施例1的结果相同。

如以上详述那样，根据本发明，可提供使用一次性曝光法和直接描绘法的任意方法作为曝光法都可良好地形成图案潜像的感光性组合物。本发明的感光性组合物不论激光的波长的长短均可适合使用。

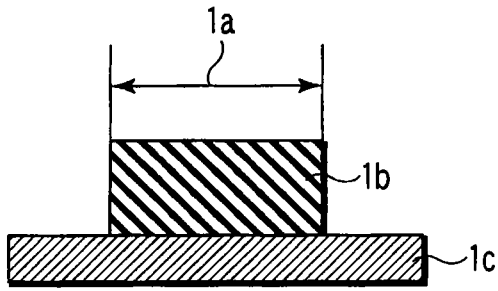


图 1A

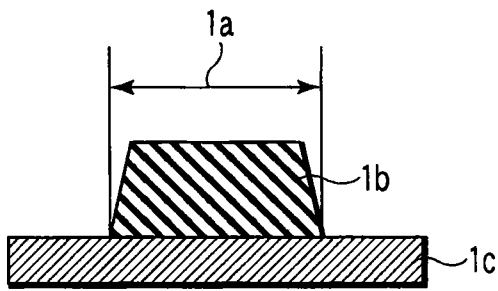


图 1B

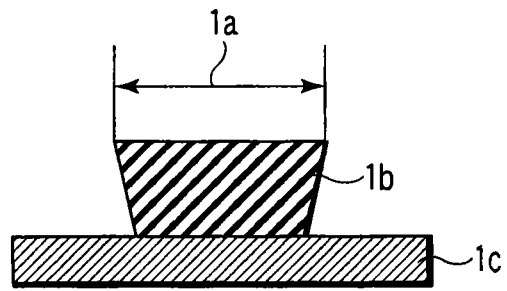


图 1C

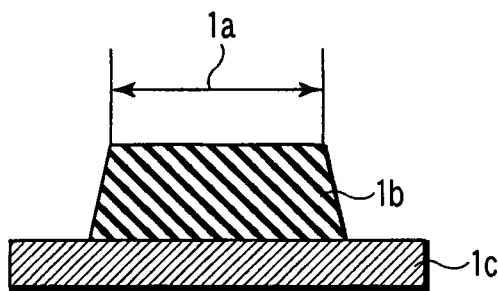


图 1D

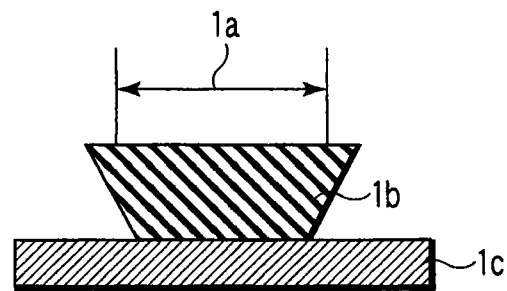


图 1E