



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I766645 B

(45) 公告日：中華民國 111 (2022) 年 06 月 01 日

(21) 申請案號：110113585

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 15 日

(51) Int. Cl. : C07D231/06 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

C08F2/50 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

(30) 優先權：2020/04/22 中國大陸

202010323287.7

(71) 申請人：大陸商常州強力電子新材料股份有限公司 (中國大陸) CHANGZHOU TRONLY NEW ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. (CN)

中國大陸

大陸商常州強力先端電子材料有限公司 (中國大陸) CHANGZHOU TRONLY ADVANCED ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD. (CN)

中國大陸

(72) 發明人：錢曉春 QIAN, XIAOCHUN (CN)

(74) 代理人：吳冠賜；蘇建太；林志鴻

(56) 參考文獻：

TW 200740764A

CN 104892512A

審查人員：呂易理

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 50 頁

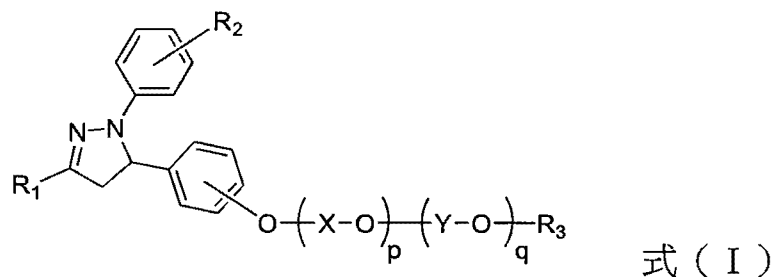
(54) 名稱

乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物、其應用、光固化組合物及光刻膠

(57) 摘要

本發明提供了一種乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物、其應用、光固化組合物及光刻膠。-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O(EO)和/或-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O(PO)的引入使得上述 EO/PO 改性吡唑啉類有機物與光固化體系中其它組分具有優異的相容性，且為固體，添加及使用方便。同時式(I)所示的結構的吸收波段在 360-400nm 之間，特別適合作為增感劑在光固化體系(如含有雙咪唑類光引發劑的體系)中使用，能夠大大提升光固化體系的感光度。在此基礎上，具有上述結構的 EO/PO 改性吡唑啉類有機物具有較高的感性提升性，使用量少，且為固體，添加及使用方便。

特徵化學式：



# 公告本

I766645

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物、其應用、光固化組合物及光刻膠

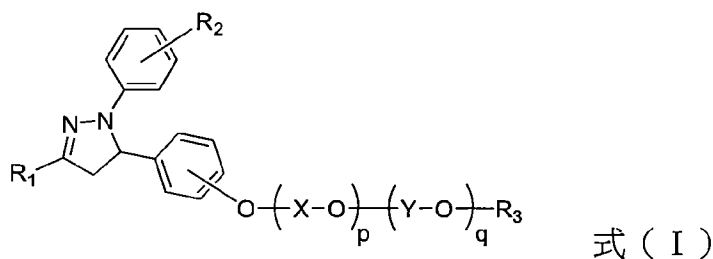
### 【中文】

本發明提供了一種乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物、其應用、光固化組合物及光刻膠。 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  (EO) 和/或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}$  (PO) 的引入使得上述EO/PO改性吡唑啉類有機物與光固化體系中其它組分具有優異的相溶性,且為固體,添加及使用方便。同時式(I)所示的結構的吸收波段在360-400nm之間,特別適合作為增感劑在光固化體系(如含有雙咪唑類光引發劑的體系)中使用,能夠大大提升光固化體系的感光度。在此基礎上,具有上述結構的EO/PO改性吡唑啉類有機物具有較高的感性提升性,使用量少,且為固體,添加及使用方便。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】



## 【發明說明書】

【中文發明名稱】 乙氧基/丙氧基改性的吡啶啉有機物、其應用、光固化組合物及光刻膠

### 【技術領域】

【0001】 本發明涉及光固化領域，具體而言，涉及一種乙氧基/丙氧基改性的吡啶啉有機物、其應用、光固化組合物及光刻膠。

### 【先前技術】

【0002】 紫外光固化技術因固化速度快、環境污染小等優點得到了廣泛應用，其中光引發劑對整個固化體系的固化效率起著決定作用。在實際使用過程中，部分光引發劑由於吸收波長的局限不能很好的引發聚合，往往需要與增感劑配合使用以提高引發效率。增感劑能夠將其吸收的能量不斷傳遞給光引發劑，相當於光化學反應的催化劑。然而增感劑的應用受到諸多因素的制約，例如溶解性、吸收波長的匹配性等。現階段，尋找與光引發劑吸收波長相匹配且相溶性好的增感劑一直是該領域的一個研發熱點。

【0003】 吡啶啉類化合物是一類非常重要的增感劑，已被廣泛使用。但現有的這些吡啶啉類化合物在作為增感劑使用時或多或少地存在著溶解性不理想、感光度提升效果不佳等缺點。

【0004】 乾膜顯影階段通常用鹼性水溶液洗去未曝光的部分，而吡啶啉類化合物因其極低的溶解性在此時會析出並吸附在電路板表面，如此不僅影響乾

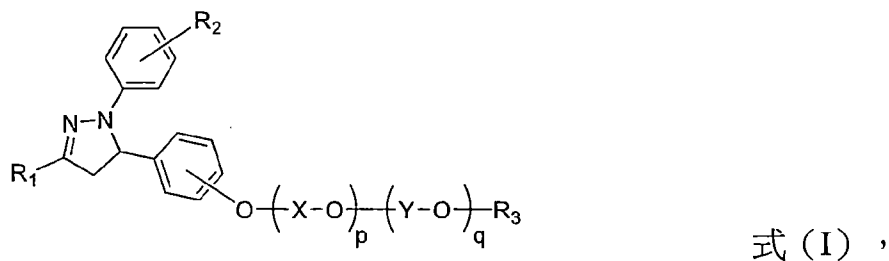
膜的使用，還會降低產品的精密度，因此後續還需要增加電路板表面清潔工序，致使工藝繁瑣，成本大大增加。

【0005】現有文獻提供了一種吡唑啉大分子類增感劑，解決了溶解度與配方相容性等問題，但在實際應用中發現，存在添加量大、感度提升不足、黏度大使用不方便的問題。因此，存在進一步優化的需要。

### 【發明內容】

【0006】本發明的主要目的在於提供一種乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物、其應用、光固化組合物及光刻膠，以解決現有的吡唑啉大分子類增感劑存在添加量大、感度提升不足、黏度大使用不方便的問題。

【0007】為了實現上述目的，根據本發明的一個方面，提供了一種乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物，乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物具有式（I）所示的結構：

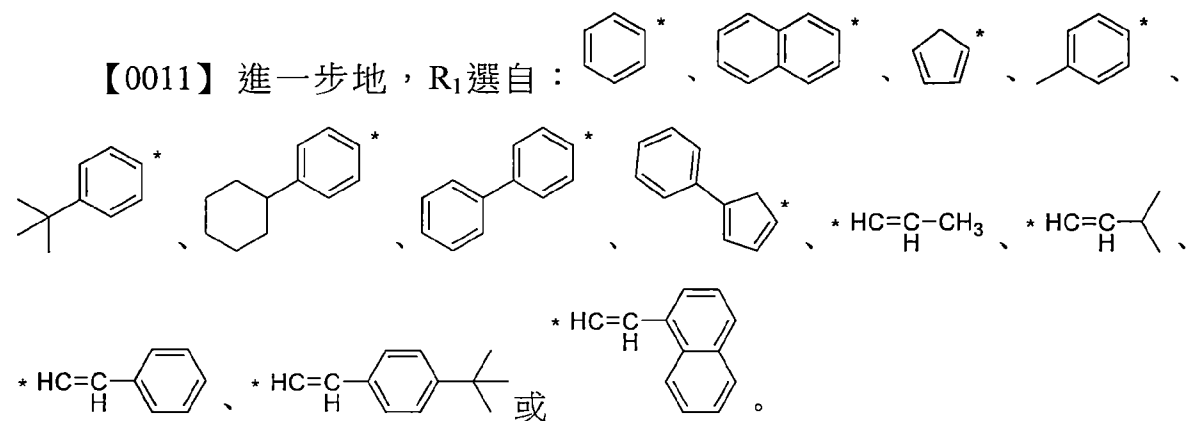


其中，X和Y各自獨立地表示-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-或-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-；p和q各自獨立地表示0~9的整數，且兩者不同時為0；R<sub>1</sub>表示與吡唑啉環具有共軛結構的取代基團；R<sub>2</sub>表示氫、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的直鏈或支鏈烷基、C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>的烷基環烷基或環烷基烷基；R<sub>3</sub>表示氫、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烴基、或C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>芳基烷基。

【0008】進一步地，p+q≤9；較佳地，p+q≤6。

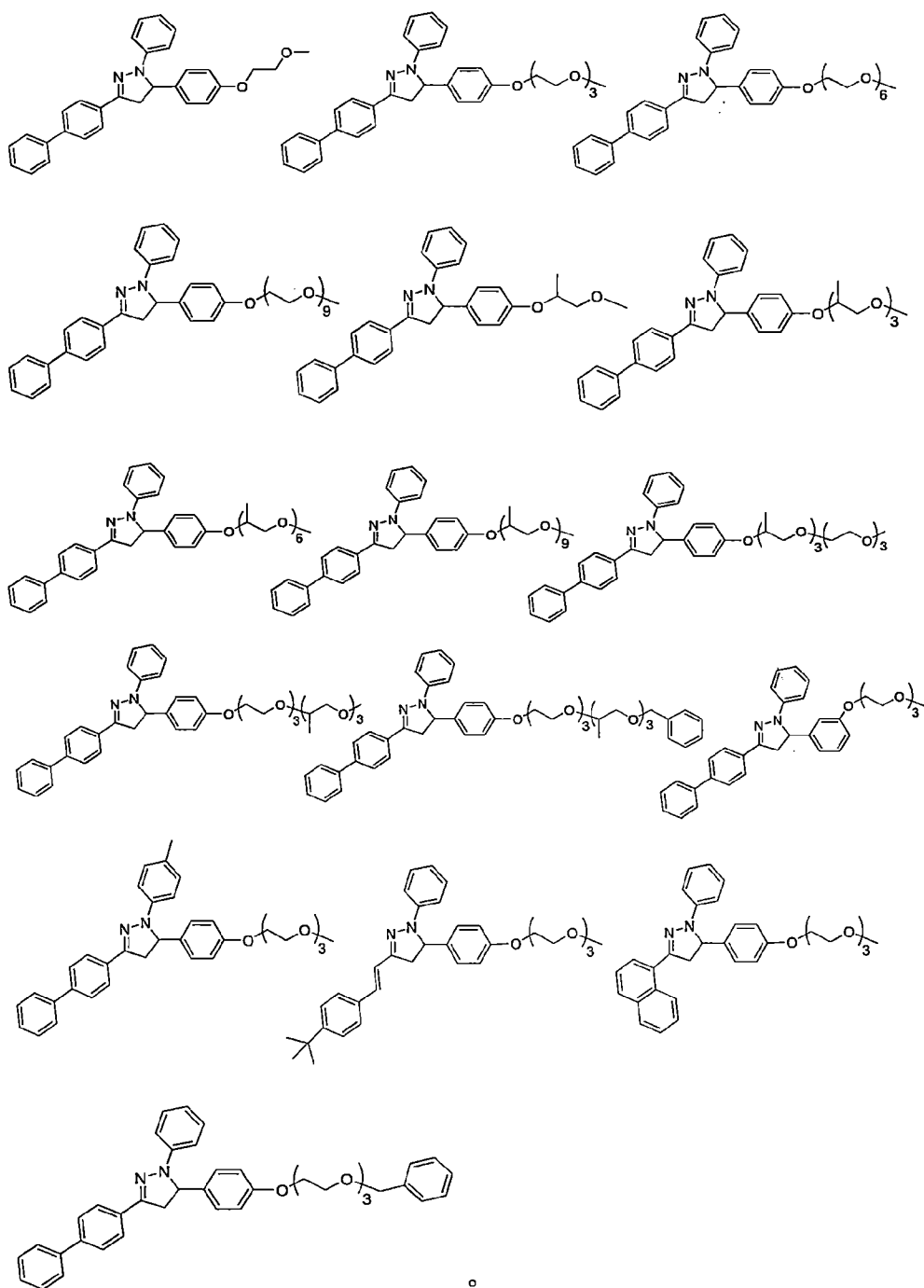
【0009】進一步地， $R_1$ 選自苯基、萘基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、吡啶基、 $C_2 \sim C_{10}$ 鏈烯基、 $C_4 \sim C_8$ 環二烯基，或，基團中的氫原子可各自獨立地被下列基團取代： $C_1 \sim C_{10}$ 的直鏈或支鏈烷基、 $C_4 \sim C_{10}$ 的烷基環烷基或環烷基烷基、 $C_3 \sim C_{10}$ 環烷基、 $C_6 \sim C_{15}$ 芳基、 $C_6 \sim C_{12}$ 烷基芳基、 $C_6 \sim C_{12}$ 芳基烷基、 $C_2 \sim C_{20}$ 雜芳基； $R_2$ 選自氫、 $C_1 \sim C_6$ 的直鏈或支鏈烷基； $R_3$ 選自氫、 $C_1 \sim C_6$ 的直鏈或支鏈烷基、苄基。

【0010】進一步地， $R_1$ 選自苯基、萘基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、吡啶基、 $C_2 \sim C_6$ 鏈烯基、 $C_4 \sim C_6$ 環二烯基、 $C_1 \sim C_5$ 烷基取代的苯基、 $C_3 \sim C_6$ 環烷基取代的苯基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基取代鏈烯基、 $C_6 \sim C_{10}$ 烷基芳基取代鏈烯基、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基烷基取代鏈烯基。



【0012】進一步地， $R_2$ 選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、叔丁基或 $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ 。

【0013】進一步地，乙氧基/丙氧基改性的吡啶啉有機物選自以下有機物中的一種或多種：



【0014】本申請的另一方面還提供了一種光固化組合物，包括：(A) 鹼可溶性聚合物、(B) 具有烯屬不飽和雙鍵的化合物、(C) 第一增感劑、(D) 光引發劑和/或第二增感劑、(E) 其它任選的助劑，第一增感劑包括上述乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物，第二增感劑與第一增感劑的種類不同。

【0015】進一步地，鹼可溶性聚合物選自(甲基)丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、環氧系聚合物、脂肪族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、芳香族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、醯胺系樹脂、醯胺環氧系樹脂、醇酸系樹脂以及酚醛系樹脂組成的群組中的一種或多種。

【0016】進一步地，具有烯屬不飽和雙鍵的化合物選自 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和羧酸與多元醇反應而得的化合物、雙酚A類(甲基)丙烯酸酯化合物、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和羧酸與含縮水甘油基的化合物反應而得的化合物、分子內具有氨酯鍵的(甲基)丙烯酸酯化合物、壬基苯氧基多乙烯氧基丙烯酸酯、 $\gamma$ -氯- $\beta$ -羥基丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、 $\beta$ -羥基乙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、 $\beta$ -羥基丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、苯二甲酸類化合物、(甲基)丙烯酸烷基酯組成的群組中的一種或多種。

【0017】進一步地，助劑選自供氫體、染料、顏料、光顯色劑、填充劑、增塑劑、穩定劑、塗佈助劑和剝離促進劑組成的群組中的一種或多種。

【0018】本申請的又一方面還提供了一種乙氧基/丙氧基改性的吡啶啉有機物在光固化領域中的應用。

【0019】本申請的又一方面還提供了一種光刻膠，光刻膠包括上述光固化組合物。

【0020】應用本發明的技術方案，由於 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  (EO) 和/或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}$  (PO) 的引入使得上述EO/PO改性吡啶啉類有機物與光固化體系中其它組分具有優異的相容性，且為固體，添加及使用方便。同時式(I)所示的結構的吸收波段在360-400nm之間，特別適合作為增感劑在光固化體系(如含有雙咪唑類光引發劑的體系)中使用，能夠大大提升光固化體系的感光

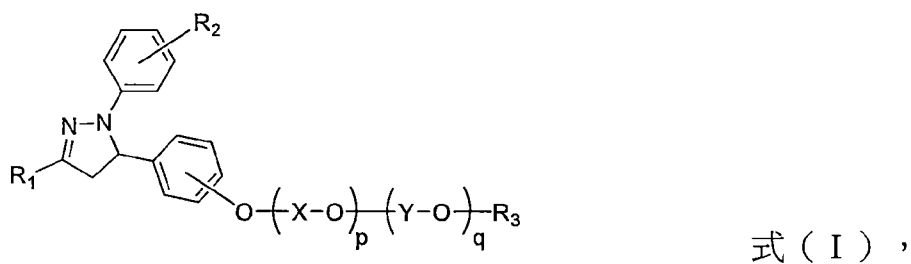
度。在此基礎上，具有上述結構的EO/PO改性吡唑啉類有機物具有較高的感性提升性，使用量少，且為固體，添加及使用方便。

### 【實施方式】

【0021】 需要說明的是，在不衝突的情況下，本申請中的實施例及實施例中的特徵可以相互組合。下面將結合實施例來詳細說明本發明。

【0022】 本申請中的術語「淤渣」和「顯影垃圾」是指在顯影液中積累起來的物質，它不溶於顯影液並會再沉積於已顯影的基底上，從而降低顯影液的效率。

【0023】 正如背景技術所描述的，現有的吡唑啉大分子類增感劑存在添加量大、感度提升不足、黏度大使用不方便的問題。為了解決上述技術問題，本申請提供了一種乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物，乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物具有式（I）所示的結構：



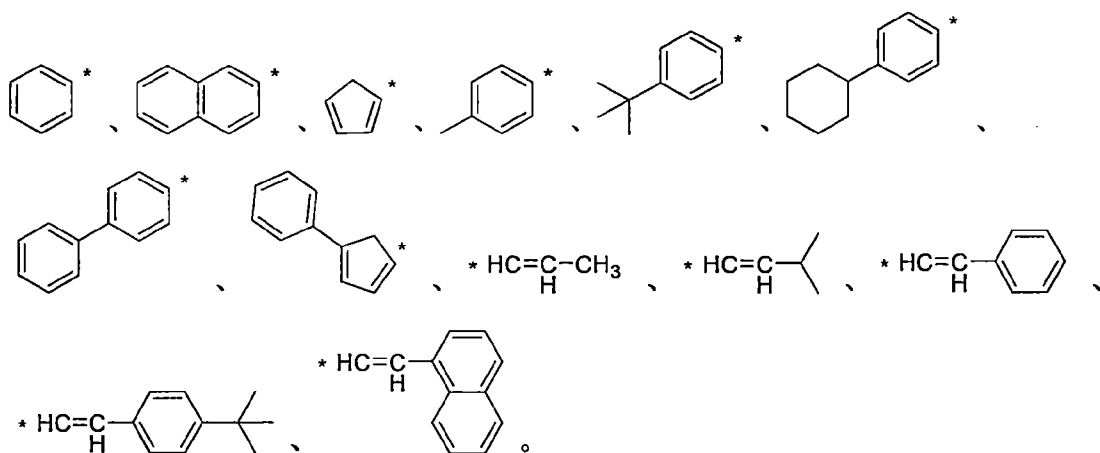
其中，X和Y各自獨立地表示-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-或-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-；p和q各自獨立地表示0~9的整數，且兩者不同時為0；R<sub>1</sub>表示與吡唑啉環具有共軛結構的取代基團；R<sub>2</sub>表示氫、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的直鏈或支鏈烷基、C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>的烷基環烷基或環烷基烷基；R<sub>3</sub>表示氫、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烴基、或C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>芳基烷基。

【0024】由於-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O (EO) 和/或-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O (PO) 的引入使得上述EO/PO改性吡啶噁啉類有機物具有優異的水溶性或水乳化性能，且為固體，添加及使用方便。同時式 ( I ) 所示的結構的吸收波段在360-400nm之間，特別適合作為增感劑在光固化體系（如含有雙咪啶類光引發劑的體系）中使用，能夠大大提升光固化體系的感光度。在此基礎上，具有上述結構的EO/PO改性吡啶噁啉類有機物具有較高的感性提升性，使用量少，且添加及使用方便。

【0025】從成本、製備收率等方面考慮，在一種較佳的實施方式中， $p+q \leq 9$ ；更佳地， $p+q \leq 6$ 。

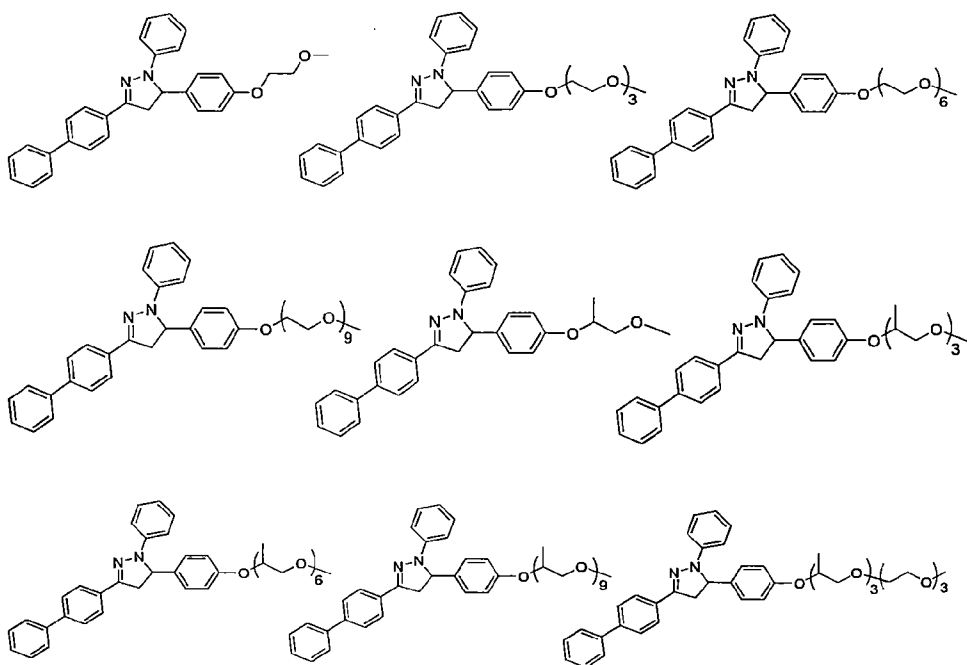
【0026】為了進一步提高EO/PO改性吡啶噁啉類有機物的綜合性能，在一種較佳的實施方式中，R<sub>1</sub>選自苯基、萘基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、吡啶基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>鏈烯基、C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub>環二烯基，或，所述基團中的氫原子可各自獨立地被下列基團取代：C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的直鏈或支鏈烷基、C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>的烷基環烷基或環烷基烷基、C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>環烷基、C<sub>6</sub>~C<sub>15</sub>芳基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>烷基芳基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>芳基烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>雜芳基；R<sub>2</sub>選自氫、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直鏈或支鏈烷基；R<sub>3</sub>選自氫、C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>的直鏈或支鏈烷基、苄基。

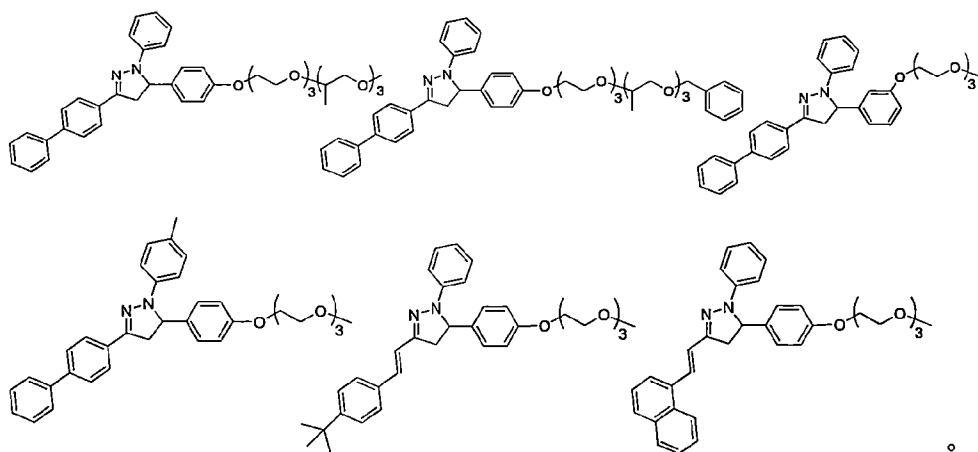
【0027】為了進一步提高R<sub>1</sub>與式 ( I ) 所示增感劑的共軛性，以提高其光靈敏性，較佳地，R<sub>1</sub>選自苯基、萘基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、吡啶基、C<sub>2</sub>~C<sub>6</sub>鏈烯基、C<sub>4</sub>~C<sub>6</sub>環二烯基、C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub>烷基取代的苯基、C<sub>3</sub>~C<sub>6</sub>環烷基取代的苯基、C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>芳基取代鏈烯基、C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>烷基芳基取代鏈烯基、C<sub>6</sub>~C<sub>10</sub>芳基烷基取代鏈烯基。為了進一步降低EO/PO改性吡啶噁啉類有機物的合成難度，更佳地，R<sub>1</sub>選自以下基團中的一種：



【0028】為了降低合成難度，同時提高增感劑的水溶性或水乳化性能，在一種較佳的實施例中， $R_2$ 選自氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、叔丁基或 $CH_3C(CH_2CH_3)_2-$ 。

【0029】在一種較佳的實施例中，乙氧基/丙氧基改性的吡啶啉有機物選自以下有機物中的一種或多種：



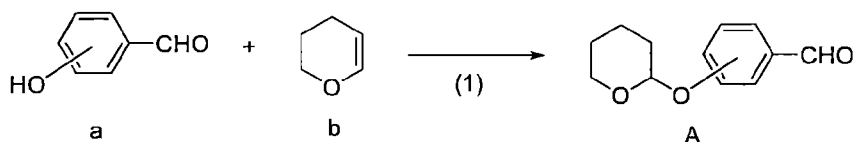


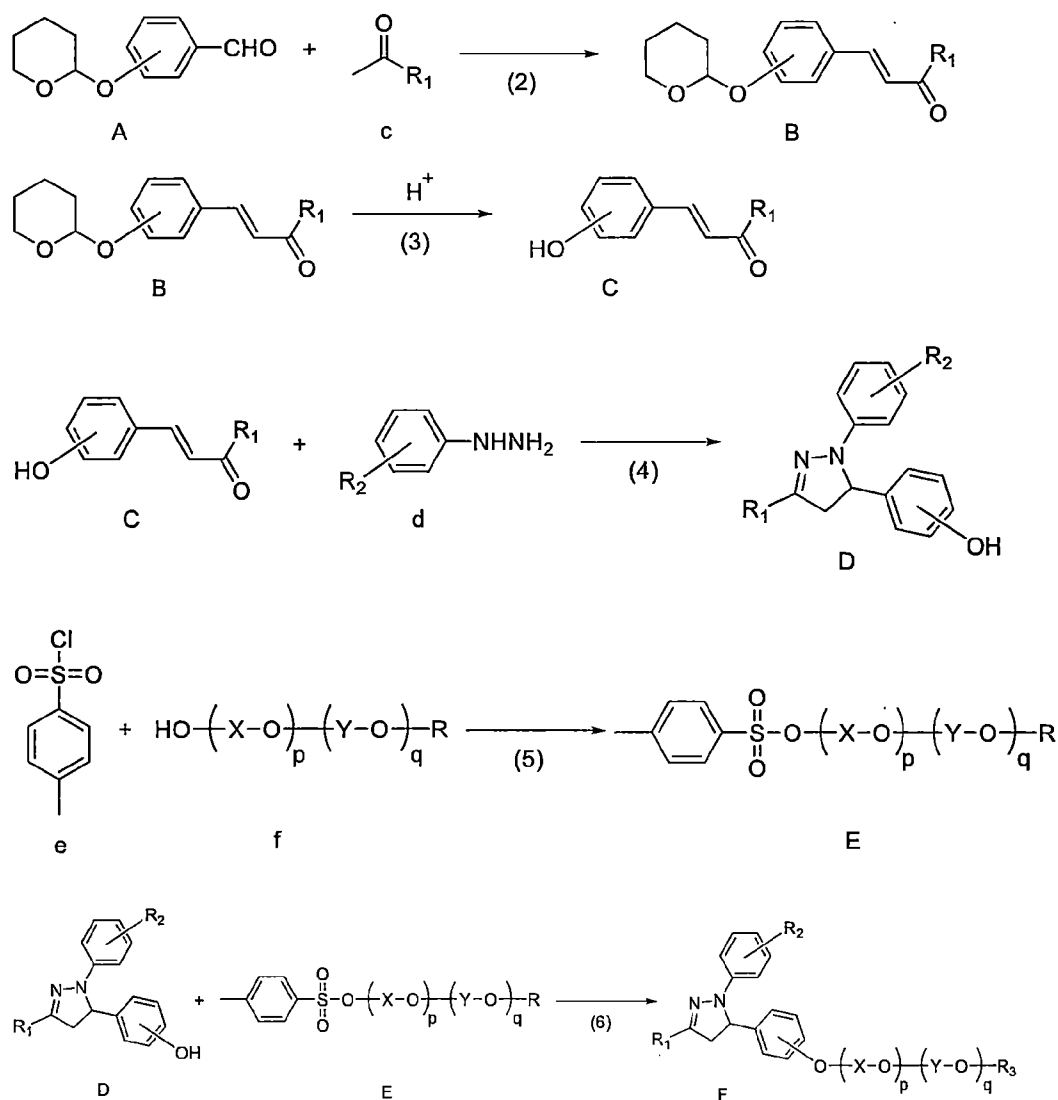
【0030】 相比於其它結構的增感劑，上述幾種增感劑具有光靈敏度好、使用時黏度適宜、密合性好、合成難度低等優點。

【0031】 本發明一方面還提供了一種式（ I ）所示的EO/PO改性吡唑啉類增感劑的製備方法，包括以下步驟：

- (1) 原料 a 和原料 b 在含催化劑的溶劑中反應得到中間體 A；
- (2) 中間體 A 與原料 c 在強鹼作用下反應得到中間體 B；
- (3) 中間體 B 在酸作用下反應得到中間體 C；
- (4) 中間體 C 與原料 d 在冰醋酸中於 30-100°C 反應 2-20h 得到中間體 D；
- (5) 原料 e 和原料 f 在含縛酸劑的溶劑中反應得到中間體 E；
- (6) 中間體 D 和中間體 E 在含縛酸劑的溶劑中反應得到產物 F。

【0032】 反應方程式如下所示：





【0033】本發明的增感劑是對現有化合物結構的改進和優化。如上述合成路線所示，其製備方法中涉及的合成涉及吡唑啉環結構構建、醚化等，均是有機化學領域的常規工藝。在明確了合成工藝及其原理的情況下，具體的工藝參數對本領域技術人員而言是容易確定的。例如可參見中國專利CN1515557A和國際專利WO2009/060235A中記載的內容，在此將其全文引入以作為參考。

【0034】較佳地，在步驟（1）中，使用的溶劑並沒有特別限定，只要是能夠溶解反應試劑且不參與反應的那些常規有機試劑即可，例如二氯甲烷、二

氯乙烷、甲苯、苯、二甲苯等。催化劑可選自甲基磺酸、對甲苯磺酸、對甲苯磺酸吡啶鹽。反應溫度為0~50°C，反應時間通常為2~10h。

【0035】較佳地，在步驟(2)中，所述的強鹼是氫氧化鉀或氫氧化鈉等。反應在有機溶劑中進行，對溶劑種類沒有特別限定，一般為甲醇、乙醇等醇類溶劑。反應溫度和反應時間根據原料c的結構不同而有所差異，通常而言，反應溫度為0~80°C，反應時間通常為2~10h。

【0036】較佳地，在步驟(3)中，該反應是一個水解反應過程，典型地，可將中間體B溶於含有酸的諸如二氯甲烷、二氯乙烷等烴類溶劑中進行。所述的酸可以是鹽酸、醋酸、甲磺酸等。反應溫度為0~50°C，反應時間通常為1~10h。

【0037】較佳地，在步驟(5)中，對使用的溶劑種類並沒有特別限定，只要能夠溶解反應原料且對反應無不良影響即可，例如二氯甲烷、二氯乙烷、乙腈、N, N-二甲基甲醯胺等。所述縛酸劑可以是碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸鉀、甲醇鈉、吡啶、三乙胺等。反應溫度為0~100°C，反應時間通常為1~6h。

【0038】較佳地，在步驟(6)中，對使用的溶劑種類並沒有特別限定，只要能夠溶解反應原料且對反應無不良影響即可，例如乙腈、N, N-二甲基甲醯胺、N, N-二乙基甲醯胺等。所述縛酸劑可以是碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸鉀、甲醇鈉、吡啶、三乙胺等。反應溫度為60~140°C，反應時間通常為4~10h。

【0039】本申請的另一方面還提供了一種光固化組合物，包括：(A) 鹼可溶性聚合物、(B) 具有烯屬不飽和雙鍵的化合物、(C) 增感劑、(D) 光引發劑、(E) 其它助劑，增感劑包括式(I)所示的增感劑。

【0040】本發明的上述EO/PO改性吡啶啉類增感劑溶解性能優異，吸收波段在360-400nm之間，特別適合作為增感劑在光固化體系特別是含有雙咪啉類光

引發劑的體系中使用，對感光度的提升效果優異。本發明的上述EO/PO改性吡啶啉類增感劑應用於感光性樹脂組合物時，組合物具有相容性好、感光度高、分辨率高、附著力高、顯影性優異的特點，且顯影時具有較好的親水性，能顯著減少循環使用時顯影液中的淤渣量，使得顯影液可重複多次、有效使用。

【0041】本發明的EO/PO改性吡啶啉類增感劑可水溶或水可乳化，該特性消除或至少減少了顯影劑和剝離劑溶液中浮渣和殘餘物的積累以及未固化光致抗蝕劑在設備和印刷電路板上浮渣和殘餘物的沉積，能夠提高印刷電路板的良率。

#### 【0042】 (A) 鹼可溶性聚合物

【0043】鹼可溶性聚合物可賦予感光性樹脂組合物成膜功能。作為鹼可溶性聚合物，只要是具有這樣特性的聚合物就可以適用，並沒有特別的限制。

【0044】在一種較佳的實施例中，鹼可溶性聚合物選自(甲基)丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、環氧系聚合物、脂肪族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、芳香族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、醯胺系樹脂、醯胺環氧系樹脂、醇酸系樹脂以及酚醛系樹脂組成的群組中的一種或多種。

【0045】在一種較佳的實施例中，上述鹼可溶性聚合物可經由聚合性單體進行自由基聚合而得到。作為聚合性單體，包括但不限於：苯乙烯、乙烯基甲苯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對乙基苯乙烯、對氯苯乙烯等在 $\alpha$ -位或在芳香族環上被取代的可聚合的苯乙烯衍生物；丙烯醯胺、雙丙酮丙烯醯胺等丙烯醯胺衍生物；丙烯腈、乙烯基正丁基醚等乙烯基醇的醚類衍生物；(甲基)丙烯酸、 $\alpha$ -溴代(甲基)丙烯酸、 $\alpha$ -氯代(甲基)丙烯酸、 $\beta$ -呋喃基(甲基)丙烯酸、 $\beta$ -苯乙基(甲

基)丙烯酸等(甲基)丙烯酸衍生物；(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、(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)丙烯酸縮水甘油酯、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2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、(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)丙烯酸縮水甘油酯等(甲基)丙烯酸酯類化合物；馬來酸、馬來酸酐、馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單異丙酯等馬來酸單酯；富馬酸、肉桂酸、 $\alpha$ -氰基肉桂酸、衣康酸、巴豆酸、丙醇酸、N-乙基己內醯胺；N-乙基吡咯烷酮等。這些聚合性單體可以單獨使用，也可以兩種以上組合使用。

**【0046】** 從顯影性和密合性的角度考慮，為了提高鹼可溶性聚合物的顯影性和密合性，較佳使用含羧基的鹼可溶性聚合物，上述具有羧基的鹼可溶性聚合物包括但不限於：包含(甲基)丙烯酸作為單體單元的丙烯酸樹脂，其通過使用(甲基)丙烯酸作為單體單元導入羧基；除(甲基)丙烯酸以外進一步包含(甲基)丙烯酸烷基酯作為單體單元的共聚物；以及除(甲基)丙烯酸以外進一步含有除(甲基)丙烯酸和(甲基)丙烯酸烷基酯以外的聚合性單體（如具有乙烯性不飽和基團的單體）作為單體成分的共聚物。

**【0047】** 在另一種較佳的實施例中，含羧基的鹼可溶性聚合物可通過具有羧基的聚合性單體與其它聚合性單體進行自由基聚合而得到，特別是由(甲基)丙烯酸酯、乙烯性不飽和羧酸和其它可共聚單體共聚而成的(甲基)丙烯酸酯系聚合物。

**【0048】** 上述(甲基)丙烯酸酯包括但不限於：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)

丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸酯二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸糠基酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等。這些(甲基)丙烯酸酯可以單獨使用，也可以兩種以上組合使用。

**【0049】** 上述乙烯性不飽和羧酸包括但不限於：丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸，較佳為丙烯酸、甲基丙烯酸。這些乙烯性不飽和羧酸可以單獨使用，也可以兩種以上組合使用。

**【0050】** 上述其它可共聚單體包括但不限於：(甲基)丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸正丁酯、苯乙烯、乙烯基萘、(甲基)丙烯晴、乙酸乙烯基酯、乙烯基環己烷等。這些其它可共聚單體可以單獨使用，也可以兩種以上組合使用。

**【0051】** 上述鹼可溶性聚合物可以單獨一種使用，也可以兩種以上組合使用。作為組合兩種以上使用的鹼可溶性聚合物，可以為由不同共聚成分構成的兩種以上的鹼可溶性聚合物、不同重均分子量的兩種以上的鹼可溶性聚合物、不同分散度的兩種以上的鹼可溶性聚合物等。

**【0052】** 在本發明的感光性樹脂組合物中，對鹼可溶性聚合物的重均分子量沒有特別限制，其應與具體應用環境相適應。從機械強度與鹼顯影性方面綜合考慮，為了進一步提高鹼可溶性聚合物的鹼顯影性能和其成膜後的機械強度，較佳地，鹼可溶性聚合物的重均分子量較佳為15000~200000，更佳為30000~150000，特佳為30000~120000。當重均分子量大於15000時，曝光後耐顯影液性有進一步提高的傾向，當該重均分子量小於200000時，顯影時間有變得更

短的傾向，且可以保持與光引發劑等其它組分的相容性。鹼可溶性聚合物的重均分子量通過凝膠滲透色譜法（GPC）進行測定，通過使用標準聚苯乙烯的標準曲線進行換算而得到。

【0053】 從鹼顯影性良好的角度考慮，鹼可溶性樹脂的酸值較小時，鹼可溶性樹脂的顯影速度較慢；酸值較大時，鹼可溶性樹脂的密合性較小，顯影後，易出現組合物貯存穩定性降低、黏度上升的問題。為了進一步提高鹼可溶性聚合物的顯影性能和密合性，鹼可溶性聚合物的酸值較佳為50~300mgKOH/g，更佳為50~250mgKOH/g，進一步較佳為70~250mg KOH/g，特佳為100~250mgKOH/g。

【0054】 鹼可溶性樹脂的分子量分佈[重均分子量(Mw)/數均分子量(Mn)]較佳為1.5~6.0，特佳為1.8~3.7。當分子量分佈處於所述範圍時，顯影性優異。

【0055】 在100重量份感光性樹脂組合物中，鹼可溶性聚合物在組合物中的含量較佳為20~70重量份，更佳為30~60重量份。當鹼可溶性聚合物的含量在20重量份以上，可確保感光性樹脂組合物對於鍍敷處理、蝕刻處理等的耐久性得到提高，當含量在70重量份以下，有利於提高感光性樹脂組合物的靈敏度。

#### 【0056】 (B) 具有烯屬不飽和雙鍵的化合物

【0057】 具有烯屬不飽和雙鍵的化合物可促進感光性樹脂組合物成膜。對具有烯屬不飽和雙鍵的化合物沒有特別限定，只要在分子內具有至少一個乙烯性不飽和鍵的光聚合性化合物就可以使用。較佳地，具有烯屬不飽和雙鍵的化合物包括但不限於 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和羧酸與多元醇反應而得的化合物、雙酚A類(甲基)丙烯酸酯化合物、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和羧酸與含縮水甘油基的化合物反應而得的化合物、

分子內具有氨基鍵的(甲基)丙烯酸酯化合物等氨基甲酸酯單體、壬基苯氧基多乙稀氧基丙烯酸酯、 $\gamma$ -氯- $\beta$ -羥基丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯酸醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、 $\beta$ -羥基乙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯酸醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、 $\beta$ -羥基丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯酸醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、苯二甲酸類化合物、(甲基)丙烯酸烷基酯組成的群組中的一種或多種。相比於其它種類的有烯屬不飽和雙鍵的化合物，選用上述幾種有利於進一步提高感光性樹脂的成膜性，並降低其成本。

**【0058】** 在一種較佳的實施例中，上述 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和羧酸與多元醇反應而得的化合物包括但不限於：亞乙基數為2-14的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亞丙基數為2-14的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亞乙基數為2-14且亞丙基數為2-14的聚亞乙基·聚亞丙基二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO, PO改性三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四(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、聚丙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯組成的群組中的一種或多種。

**【0059】** 在另一種較佳的實施例中，雙酚A類(甲基)丙烯酸酯化合物包括但不限於：2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯酸醯氧基多乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯酸醯氧基多丙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯酸醯氧基多丁氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯酸醯氧基多乙氧基多丙氧基]苯基}丙烷等。

**【0060】** 更佳地，上述2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯酸醯氧基多乙氧基]苯基}丙烷包括但不限於2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯酸醯氧基二乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)

丙烯醯氧基三乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基四乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基五乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基六乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基七乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基八乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基九乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基十乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基十一乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基十二乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基十三乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基十四乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基十五乙氧基]苯基}丙烷、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基十六乙氧基]苯基}丙烷組成的群組中的一種或多種。

【0061】更佳地，上述2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基多乙氧基]苯基}丙烷的1分子內的氧化乙烷基數較佳為4-20，更佳為8-15。這些化合物可以單獨使用，也可兩種以上組合使用。

【0062】在一種較佳的實施例中，上述分子內具有氨基鍵的(甲基)丙烯酸酯化合物包括但不限於：在β位具有OH基的(甲基)丙烯酸類單體和二異氰酸酯化合物的加成反應產物、三[(甲基)丙烯醯氧基四亞乙基二醇異氰酸酯]六亞甲基異氰脲酸酯、EO改性氨基二(甲基)丙烯酸酯、PO改性氨基二(甲基)丙烯酸酯、EO, PO改性氨基二(甲基)丙烯酸酯等。其中，二異氰酸酯化合物包括但不限於異佛爾酮二異氰酸酯、2, 6-甲苯二異氰酸酯、2, 4-甲苯二異氰酸酯和1, 6-六亞甲基二異氰酸酯組成的群組中的一種或多種。

【0063】在一種較佳的實施例中，上述壬基苯氧基多乙氧基丙烯酸酯包括但不限於：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、壬基苯氧基六烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基七烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基八烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基九烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十一烯氧基丙烯酸酯組成的群組中的一種或多種。

【0064】 在一種較佳的實施例中，上述苯二甲酸類化合物包括但不限於： $\gamma$ -氯- $\beta$ -羥基丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯酸醯氧基乙基鄰苯二甲酸酯、 $\beta$ -羥基烷基- $\beta'$ -(甲基)丙烯酸醯氧基烷基鄰苯二甲酸酯組成的群組中的一種或多種。

【0065】 在一種較佳的實施例中，上述(甲基)丙烯酸烷基酯但不限於(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸仲丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸羥甲酯、(甲基)丙烯酸羥乙酯、(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羥丙酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、乙氧基化壬基酚(甲基)丙烯酸酯、丙二醇聚丙稀醚二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化聚四氫呋喃二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯組成的群組中的一種或多種。更佳地，(甲基)丙烯酸烷基酯包括但不限於(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(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)丙烯酸酯組成的群組中的一種或多種。

【0066】從提高分辨率、耐鍍覆性、密合性的角度來看，為了提高感光性樹脂的分辨率、耐鍍覆性、密合性，較佳地，具有烯屬不飽和雙鍵的化合物選自雙酚A類(甲基)丙烯酸酯化合物和/或分子內具有氨基鍵的(甲基)丙烯酸酯化合物。

【0067】從可以提高靈敏度和解析度的角度來看，為了提高感光性樹脂的靈敏度和解析度，較佳地，具有烯屬不飽和雙鍵的化合物為雙酚A類(甲基)丙烯酸酯化合物。

【0068】雙酚A類(甲基)丙烯酸酯化合物的市售品包括但不限於：2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基多乙氧基]苯基}丙烷（新中村化學工業株式會社制，BPE-200）、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基多丙氧基]苯基}丙烷（新中村化學工業株式會社制，BPE-5000；日立化成株式會社制，FA-321M）、2, 2-雙{4-[(甲基)丙烯醯氧基多丁氧基]苯基}丙烷（新中村化學工業株式會社，BPE-1300）等。

【0069】在一種較佳的實施例中，在100重量份感光性樹脂組合物中，具有烯屬不飽和雙鍵的化合物(B)的含量為20~50重量份，更佳為25~45重量份。當所述具有烯屬不飽和雙鍵的化合物的含量在20重量份以上時，感光性樹脂組合物的靈敏度和解析度會進一步提高；當其含量在50重量份以下，感光性樹脂組合物更易薄膜化，且對於蝕刻處理的耐久性進一步提高。

#### 【0070】第一增感劑(C)

【0071】上述第一增感劑(C)為上述EO/PO改性吡啶啉類增感劑中的一種或多種，結構如上文所述。

【0072】為了進一步提高光固化組合物的增感性，較佳地，在100重量份感光性樹脂組合物中，第一增感劑（C）（EO/PO改性吡啶啉類增感劑）的含量為0.001~10重量份，較佳0.005~5重量份。若含量過小，存在光致靈敏度下降的缺陷；如果含量過大，則存在光阻圖案趨於變寬超過光掩模線寬的缺陷。將增感劑的用量限定在上述範圍內有利於提高光固化組合物的光致靈敏度和清晰度。

#### 【0073】其它光引發劑和/或第二增感劑（D）

【0074】上述感光性組合物中除了包括上述EO/PO改性吡啶啉類增感劑之外，還可以包括光引發劑和其它種類的增感劑，光引發劑也可以採用本領域常用的種類。上述光引發劑和/或第二增感劑包括但不限於：雙咪唑類有機物、吡啶類有機物、芳香族酮類有機物、蔥醌類有機物、苯偶姻和苯偶姻烷基醚類有機物、脲酯類有機物、三嗪類有機物、香豆素類有機物、噻噸酮類有機物中的一種或多種。

【0075】在一種較佳的實施例中，雙咪唑類化合物包括但不限於：2, 2'-二(鄰氯苯基)-4, 4', 5, 5'-四苯基-二咪唑、2, 2', 5-三(鄰氯苯基)-4-(3, 4-二甲氧基苯基)-4', 5'-二苯基-1, 1'-二咪唑、2, 2', 5-三(2-氟苯基)-4-(3, 4-二甲氧基苯基)-4', 5'-二苯基-二咪唑、2, 2'-二(2, 4-二氯苯基)-4, 4', 5, 5'-四苯基-二咪唑、2, 2'-二(2-氟苯基)-4-(鄰氯苯基)-5-(3, 4-二甲氧基苯基)-4', 5'-二苯基-二咪唑、2, 2'-二(2-氯苯基)-4, 4', 5, 5'-四苯基-二咪唑、2, 2'-二(2-甲氧基苯基)-4, 4', 5, 5'-四苯基-二咪唑、2, 2'-二(2-氯-5-硝基苯基)-4, 4'-二(3, 4-二甲氧基苯基)-5, 5'-二(鄰氯苯基)-二咪唑、2, 2'-二(2-氯-5-硝基苯基)-4-(3, 4-二甲氧基苯基)-5-(鄰氯苯基)-4', 5'-二苯

基-二咪唑、2, 2'-二(2, 4-二氯苯基)-4, 4'-二(3, 4-二甲氧基苯基)-5, 5'-二(鄰氯苯基)-二咪唑、2-(2, 4-二氯苯基)-4-(3, 4-二甲氧基苯基)-2', 5'-二(鄰氯苯基)-4', 5'-二苯基-二咪唑、2-(2, 4-二氯苯基)-2'-(鄰氯苯基)-4, 4', 5, 5'-四苯基-二咪唑、2, 2'-二(2, 4-二氯苯基)-4, 4', 5, 5'-四苯基-二咪唑。這些雙咪唑類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0076】 在一種較佳的實施例中，吡啶類化合物包括但不限於：9-苯基吡啶、9-對甲基苯基吡啶、9-間甲基苯基吡啶、9-鄰氯苯基吡啶、9-鄰氟苯基吡啶、1, 7-二(9-吡啶基)庚烷、9-乙基吡啶、9-(4-溴苯基)吡啶、9-(3-氯苯基)吡啶、1, 7-雙(9-吡啶)庚烷、1, 5-雙(9-吡啶)戊烷、1, 3-雙(9-吡啶)丙烷。這些吡啶類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0077】 在一種較佳的實施例中，芳香族酮類化合物包括但不限於：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、1, 1-二氯苯乙酮、二苯甲酮、4-苯甲醯基二苯硫醚、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯硫醚、4-苯甲醯基-4'-乙基二苯硫醚、4-苯甲醯基-4'-丙基二苯硫醚、4, 4'-雙(二乙基氨基)二苯甲酮、4-對甲苯醯基二苯甲酮、2, 4, 6-三甲基二苯甲酮、4-甲基二苯甲酮、4, 4'-雙(二甲氨基)二苯甲酮、4, 4'-雙(甲基、乙基氨基)二苯甲酮、苯乙酮二甲基縮酮、苯偶醯二甲基縮酮、 $\alpha, \alpha'$ -二甲基苯偶醯縮酮、 $\alpha, \alpha'$ -二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙酮、1-羥基環己基苯甲酮、2-羥基-2-甲基-1-對羥乙基醯基苯基丙酮、2-甲基-1-(4-甲醯基苯基)-2-嗎啉-1-丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-嗎啉苯基)-1-丁酮、苯基雙(2, 4, 6-三甲基苯甲醯基)氧磷、2, 4, 6(三甲基苯甲醯基)二苯基氧化磷、2-羥基-1-{3-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苯基]-1, 1, 3-三甲基-茚-5-基}-2-甲基丙酮、2-羥基-1-{1-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苯基]-1, 3, 3-三甲基-茚-5-基}-2-

甲基丙酮、1-(4-異丙基苯基)-2-羥基-2-甲基丙-1-酮、4-(2-羥基乙氧基)-苯基-(2-羥基-2-丙基)酮。這些芳香族酮類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0078】在一種較佳的實施例中，蔥醌類化合物包括但不限於：2-苯基蔥醌、2,3-二苯基蔥醌、1-氯蔥醌、2-甲基蔥醌、2,3-二甲基蔥醌、2-乙基蔥-9,10-二乙酯、1,2,3-三甲基蔥-9,10-二辛脂、2-乙基蔥-9,10-二(4-氯丁酸甲酯)、2-{3-[(3-乙基氧雜環丁烷-3-基)甲氧基]-3-氧代丙基}蔥-9,10-二乙酯、9,10-二丁氧基蔥、9,10-二乙氧基-2-乙基蔥、9,10-二(3-氯丙氧基)蔥、9,10-二(2-羥基乙巰基)蔥、9,10-二(3-羥基-1-丙巰基)蔥。這些蔥醌類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0079】在一種較佳的實施例中，苯偶姻和苯偶姻烷基醚類化合物包括但不限於：苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻苯基醚。這些苯偶姻和苯偶姻烷基醚類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0080】在一種較佳的實施例中，脞酯類化合物包括但不限於：1-(4-苯硫基苯基)-正辛烷-1,2-二酮-2-苯甲酸脞酯、1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基咪唑-3-基]-乙烷-1-酮-乙酸脞酯、1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基咪唑-3-基]-丁烷-1-酮-乙酸脞酯、1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基咪唑-3-基]-丙烷-1-酮-乙酸脞酯、1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基咪唑-3-基]-1-環己基-甲烷-1-酮-乙酸脞酯、1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基咪唑-3-基]-(3-環戊基)-丙烷-1-酮-乙酸脞酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-環戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-苯甲酸脞酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-環己基)-丙烷-1,2-二酮-2-環己基甲酸脞酯、1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基咪唑-3-基]-(3-環戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸脞酯、1-(6-鄰甲基苯甲醯基-9-乙基咪唑-3-基)-(3-環戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-苯甲酸脞酯、1-(4-苯甲醯基二苯硫醚)-(3-環戊基丙酮)-1-脞乙酸酯、

1-(6-鄰甲基苯甲醯基-9-乙基呋唑-3-基)-(3-環戊基丙酮)-1-肟環己基甲酸酯、1-(4-  
 苯甲醯基二苯硫醚)-3-環戊基丙酮)-1-肟環己基甲酸酯、1-(6-鄰甲基苯甲醯基-9-  
 乙基呋唑-3-基)-(3-環戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-鄰甲基苯甲酸肟酯、1-(4-苯硫基苯  
 基)-(3-環戊基)-丙烷-1,2-二酮-2-環己基甲酸肟酯、1-(4-噻吩甲醯基-二苯硫醚-4'-  
 基)-3-環戊基-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-(4-苯甲醯基二苯硫醚)-(3-環戊基)-丙烷-1,  
 2-二酮-2-肟乙酸酯、1-(6-硝基-9-乙基呋唑-3-基)-3-環己基-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、  
 1-(6-鄰甲基苯甲醯基-9-乙基呋唑-3-基)-3-環己基-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-(6-噻吩  
 甲醯基-9-乙基呋唑-3-基)-(3-環己基丙酮)-1-肟乙酸酯、1-(6-呋喃糠甲醯基-9-乙基  
 呋唑-3-基)-(3-環戊基丙酮)-1-肟乙酸酯、1,4-二苯基丙烷-1,3-二酮-2-乙酸肟酯、  
 1-(6-糠醯基-9-乙基呋唑-3-基)-(3-環己基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-(4-苯硫  
 基苯基)-(3-環己基)-丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-(6-呋喃糠甲醯基-9-乙基呋  
 唑-3-基)-(3-環己基丙酮)-1-肟乙酸酯、1-(4-苯硫基苯基)-(3-環己基)-丙烷-1,2-二酮  
 -3-苯甲酸肟酯、1-(6-噻吩甲醯基-9-乙基呋唑-3-基)-(3-環己基)-丙烷-1,2-二酮-2-  
 乙酸肟酯、2-[(苯甲醯氧基)亞氨基]-1-苯基丙烷-1-酮、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(氧  
 代乙醯基)肟、1-(4-苯硫基苯基)-2-(2-甲基苯基)-乙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-(9,  
 9-二丁基-7-硝基芴-2-基)-3-環己基-丙烷-1-酮-乙酸肟酯、1-{4-[4-(噻吩-2-甲醯基)  
 苯硫基]苯基}-3-環戊基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-[9,9-二丁基-2-基]-3-環己  
 基丙基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-[6-(2-苯甲醯氧基亞氨基)-3-環己基丙基-9-  
 乙基呋唑-3-基]辛烷-1,2-二酮-2-苯甲酸肟酯、1-(7-硝基-9,9-二烯丙基芴-2-  
 基)-1-(2-甲基苯基)甲酮-乙酸肟酯、1-[6-(2-甲基苯甲醯基)-9-乙基呋唑-3-基]-3-  
 環戊基-丙烷-1-酮-苯甲酸肟酯、1-[7-(2-甲基苯甲醯基)-9,9-二丁基芴-2-基]-3-環  
 己基丙烷-1,2-二酮-2-乙酸肟酯、1-[6-(呋喃-2-甲醯基)-9-乙基呋唑-3-基]-3-環己

基丙烷-1, 2-二酮-2-乙氧甲醯肟酯。這些肟酯類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0081】 在一種較佳的實施例中，三嗪類化合物包括但不限於：2-(4-乙基聯苯)-4, 6-雙(三氯甲基)-1, 3, 5-三嗪、2-(3, 4-亞甲氧基苯基)-4, 6-雙(三氯甲基)-1, 3, 5-三嗪、3-{4-[2, 4-雙(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸、1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟異丙基-3-{4-[2, 4-雙(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸酯、乙基-2-{4-[2, 4-雙(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、2-乙氧基乙基-2-{4-[2, 4-雙(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、環己基-2-{4-[2, 4-雙(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、苄基-2-{4-[2, 4-雙(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}乙酸酯、3-{氯-4-[2, 4-雙(三氯甲基)-s-三嗪-6-基]苯硫基}丙酸、2, 4-雙(三氯甲基)-6-p-甲氧基苯乙烯基-s-三嗪、2, 4-雙(三氯甲基)-6-(1-p-二甲基胺基苯基)-1, 3-丁二烯基-s-三嗪、2-三氯甲基-4-胺基-6-p-甲氧基苯乙烯基-s-三嗪。這些三嗪類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0082】 在一種較佳的實施例中，香豆素類化合物但不限於：3, 3'-羰基雙(7-二乙胺香豆素)、3-苯甲醯基-7-二乙胺香豆素、3, 3'-羰基雙(7-甲氧基香豆素)、7-二乙氨基-4-甲基香豆素、3-(2-苯並噻唑)-7-(二乙基胺基)香豆素、7-(二乙氨基)-4-甲基-2H-1-苯並吡喃-2-酮[7-(二乙氨基)-4-甲基香豆素]、3-苯甲醯基-7-甲氧基香豆素。這些香豆素類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0083】 在一種較佳的實施例中，噻噸酮類化合物包括但不限於：噻噸酮、2, 4-二甲基噻噸酮、2, 4-二乙基噻噸酮、2, 4-二異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、1-氯-4-丙氧基噻噸酮、異丙基噻噸酮、二異丙基噻噸酮。這些噻噸酮類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0084】 在一種較佳的實施例中，香豆素類化合物包括但不限於：3, 3'-羰基雙(7-二乙胺香豆素)、3-苯甲醯基-7-二乙胺香豆素、3, 3'-羰基雙(7-甲氧基香豆素)、7-二乙氨基-4-甲基香豆素、3-(2-苯並噻唑)-7-(二乙基胺基)香豆素、7-(二乙氨基)-4-甲基-2H-1-苯並吡喃-2-酮[7-(二乙氨基)-4-甲基香豆素]、3-苯甲醯基-7-甲氧基香豆素。這些香豆素類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0085】 在一種較佳的實施例中，噻噸酮類化合物包括：噻噸酮、2, 4-二甲基噻噸酮、2, 4-二乙基噻噸酮、2, 4-二異丙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、1-氯-4-丙氧基噻噸酮、異丙基噻噸酮、二異丙基噻噸酮。這些噻噸酮類化合物可以單獨使用或兩種以上組合使用。

【0086】 在一種較佳的實施例中，在100重量份感光性樹脂組合物中，其它光引發劑和/或第二增感劑(D)的總含量為0.01~10重量份。

#### 【0087】 (E) 其它助劑

【0088】 除了上述各組分，任選地，本發明的感光性樹脂組合物中還可以根據需要包含適量的其它助劑。在一種較佳的實施例中，助劑包括但不限於供氫體、染料、顏料、光顯色劑、填充劑、增塑劑、穩定劑、塗佈助劑、剝離促進劑中的一種或多種。

【0089】 上述光固化組合物中，供氫體在具體種類方面沒有特別限制。較佳地，供氫體包括但不限於：胺類化合物、羧酸類化合物、含有巰基的有機硫化合物或醇類化合物。這些化合物可單獨使用，或以其中的兩種及以上組合使用。可選地，供氫體包括但不限於：三乙醇胺、4-二甲氨基苯甲酸甲酯、4, 4'-雙(二甲氨基)二苯甲酮、4, 4'-雙(二乙氨基)二苯甲酮、苯基硫代乙酸、甲基苯基

硫代乙酸、乙基苯基硫代乙酸、二甲氧基苯基硫代乙酸、氯苯基硫代乙酸、二氯苯基硫代乙酸、N-苯基甘氨酸、苯氧基乙酸、萘基硫代乙酸、N-萘基甘氨酸、萘氧基乙酸、2-巯基苯並噻唑(MBO)、2-巯基苯並咪唑(MBI)、十二烷基硫醇、乙二醇雙(3-巯基丁酸酯)等。

【0090】 在一種較佳的實施例中，染料、顏料及光顯色劑包括但不限於：三(4-二甲基氨基苯基)甲烷（即隱色結晶紫，LCV）、三(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)甲烷、熒烷染料、甲苯磺酸一水合物、鹼性品紅、酞菁系染料（如酞菁綠和/或酞菁藍）、金胺鹼、副品紅、結晶紫、甲基橙、尼羅藍2B、維多利亞藍、孔雀綠、金剛綠、鹼性藍20、豔綠、伊紅、乙基紫、赤蘚紅鈉鹽B、甲基綠、苯酚酞、茜素紅S、百里香酚酞、甲基紫2B、喹那定紅、玫瑰紅鈉瓊脂、米塔尼爾黃、百里香酚磺酞、二甲苯酚藍、甲基橘、橘IV、二苯基流卡巴脞、2,7-二氯熒光素、泛甲基紅、剛果紅、本佐紅紫4B、 $\alpha$ -萘基紅、非那西汀、甲基紫、維多利亞純藍BOH、羅丹明6G、二苯基胺、二苄基苯胺、三苯基胺、N,N-二乙基苯胺、二-對伸二胺、對甲苯胺、苯並三氮唑、甲基苯丙三唑、4,4'-聯二胺、鄰氯苯胺、白色結晶紫、白色孔雀綠、白色苯胺、白色甲基紫、偶氮系染料以及二氧化鈦。這些染料、顏料及光顯色劑可以單獨一種使用，也可兩種以上混合使用。

【0091】 在一種較佳的實施例中，填充劑包括但不限於：二氧化矽、氧化鋁、滑石、碳酸鈣、硫酸鋇等填充劑（不包含上述無機顏料）。填充劑可以單獨一種使用，也可兩種以上混合使用。

【0092】 在一種較佳的實施例中，增塑劑包括但不限於：鄰苯二甲酸酯（如鄰苯二甲酸二丁酯、鄰苯二甲酸二庚酯、鄰苯二甲酸二辛酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯），磺醯胺類有機物（如三甘醇二乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯等乙二醇酯，

對甲苯磺醯胺、苯磺醯胺、正丁基苯磺醯胺)、磷酸酯類有機物(如磷酸三苯酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三苯基磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、甲苯基二苯基磷酸酯、三二甲苯基磷酸酯、2-萘基二苯基磷酸酯、甲苯基二2,6-二甲苯基磷酸酯、芳香族縮合磷酸酯、三(氯丙基)磷酸酯、三(三溴新戊基)磷酸酯、含鹵縮合磷酸酯)、醇酯類有機物(如二辛酸三甘醇酯、二(2-乙基己酸)三甘醇酯、二庚酸四甘醇酯)、癸二酸二乙酯、辛二酸二丁酯、磷酸三(2-乙基乙酯)、Brij30 ( $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_4OH$ )、和 Brij35 ( $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{20}OH$ ) 等。在上述光固化組合物中，增塑劑可以單獨一種使用，也可兩種以上混合使用。

**【0093】** 在一種較佳的實施例中，穩定劑包括但不限於：氫醌、1,4,4-三甲基-重氮二環(3.2.2)-壬-2-烯-2,3-二氧化物、1-苯基-3-吡啶烷酮、對甲氧基苯酚、烷基和芳基取代的氫醌和醌、叔丁基鄰苯二酚、1,2,3-苯三酚、樹脂酸銅、萘胺、 $\beta$ -萘酚、氯化亞銅、2,6-二叔丁基對甲酚、吩噻嗪、吡啶、硝基苯、二硝基苯、對甲苯醌和氯醌等。在上述光固化組合物中，穩定劑可以單獨一種使用，也可兩種以上混合使用。

**【0094】** 在一種較佳的實施例中，塗佈助劑包括但不限於：丙酮、甲醇、甲基醇、乙基醇、異丙基醇、甲基乙基酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、乳酸乙酯、環己酮、 $\gamma$ -丁內酯、二氯甲烷等。在上述光固化組合物中，塗佈助劑可以單獨一種使用，也可兩種以上混合使用。

**【0095】** 在一種較佳的實施例中，剝離促進劑包括(但不限於)：苯磺酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、苯酚磺酸，甲基、丙基、庚基、辛基、癸基、十二烷

基等烷基苯磺酸等。在上述光固化組合物中，剝離促進劑可以單獨一種使用，也可兩種以上混合使用。

【0096】 在一種較佳的實施例中，在100重量份感光性樹脂組合物中，其它助劑的含量為1~10重量份。

【0097】 本申請的又一方面還提供了一種式(I)乙氧基/丙氧基改性的吡啶有機物在光固化領域中的應用。

【0098】 由於 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$  (EO) 和/或 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}$  (PO) 的引入使得上述EO/PO改性吡啶類有機物具有優異的水溶性或水乳化性能，且為固體，添加及使用方便。同時式(I)所示的結構的吸收波段在360-400nm之間，特別適合作為增感劑在光固化體系（如含有雙咪唑類光引發劑的體系）中使用，能夠大大提升光固化體系的感光度。在此基礎上，具有上述結構的EO/PO改性吡啶類有機物具有較高的感性提升性，使用量少，且添加及使用方便。

#### 【0099】 <乾膜和濕膜應用>

【0100】 本發明的感光性樹脂組合物可以製備成乾膜，即感光性樹脂層疊體，並應用於印刷電路板、保護圖案、導體圖案、引框線、半導體封裝的製造中，經過不同的工序在不同的基材上形成所需要的圖案。

【0101】 本發明的感光性樹脂組合物也可以通過濕膜塗佈機直接塗佈至各對應製造步驟中對應的基材上，即作為濕膜應用於印刷電路板、保護圖案、導體圖案、引框線、半導體封裝的製造中，經過不同的工序在不同的基材上形成所需要的圖案。

#### 【0102】 乾膜應用

【0103】本發明的乾膜即感光性樹脂層疊體，其包含：感光性樹脂組合物形成的感光性樹脂層以及支撐該感光性樹脂層的支撐體。

【0104】通常，乾膜的製作包括：將感光性樹脂組合物塗佈在支撐體上，乾燥以形成感光性樹脂層；任選地，根據需要貼合覆蓋膜（保護層）。較佳地，上述乾燥步驟的乾燥條件是在60~100°C下乾燥0.5~15min。感光性樹脂層的厚度較佳為5~95 $\mu\text{m}$ 。感光性樹脂的厚度包括但不限於上述範圍，而將其限定在上述範圍內有利於提高其絕緣性和解析性。更佳地，感光性樹脂的厚度為10~50 $\mu\text{m}$ ，進一步較佳為15~30 $\mu\text{m}$ 。

【0105】作為支撐體，具體實例可以是各種類型的塑膠膜，如聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯萘二酸酯、聚丙烯、聚乙烯、纖維素乙酸酯、聚甲基丙烯酸烷酯、甲基丙烯酸酯共聚物、聚氯乙烯、聚乙烯醇、聚碳酸酯、聚苯乙烯、玻璃紙、氯乙烯共聚物、聚醯胺、聚亞醯胺、乙烯氯-乙酸乙烯酯共聚物、聚四氟乙烯、聚三氟乙烯。此外，亦可使用由兩種或以上材料所組成的複合材料。較佳地，使用的是具有極佳光穿透性的聚對苯二甲酸乙二醇酯。支撐體的厚度較佳為5-150 $\mu\text{m}$ ，更佳為10-50 $\mu\text{m}$ 。

【0106】對感光性樹脂組合物的塗佈方式並無特殊限制，例如可使用噴塗法、滾筒式塗佈法、旋轉式塗佈法、狹縫式塗佈法、壓縮塗佈法、簾塗法、染料塗佈法、線條塗佈法、刮刀塗佈法、輥塗法、刮塗法、噴塗法、浸塗法等常規方法。

【0107】在一種較佳的實施方式中，本發明提供上述乾膜在製造印刷電路板中的應用，包括：

(1) 層疊工序：將感光性樹脂層疊體層疊於基板上；

(2) 曝光工序：對感光性樹脂層疊體中的感光性樹脂層進行曝光，以圖像狀照射活性光線使曝光部分進行光固化；

(3) 顯影工序：將感光性樹脂層的未曝光部分用顯影液去除，以形成保護圖案；

(4) 導體圖案形成工序：對覆銅層疊板或柔性基板表面的未被保護圖案覆蓋的部分進行刻蝕或鍍覆；

(5) 剝離工序：將保護圖案從該覆銅層疊板或柔性基板剝離。

**【0108】** 在一種較佳的實施例中，層疊工序中採用的基板包括但不限於覆銅層疊板、柔性基板、金屬板、金屬覆膜絕緣板和具有大規模集成電路的晶片中的一種或多種。

**【0109】** 本發明提供上述乾膜在製造半導體封裝中的應用，當層疊工序中感光性樹脂層疊體層疊於金屬板上，導體圖案形成工序中對未被保護圖案覆蓋的部分進行刻蝕。當層疊工序中感光性樹脂層疊體層疊於具有大規模集成電路的晶片上，導體圖案形成工序中對未被保護圖案覆蓋的部分進行鍍覆。

#### **【0110】 濕膜應用**

**【0111】** 本發明的感光性樹脂組合物可以濕膜方式直接塗佈在基板上使用，以用於印刷電路板、保護圖案、導體圖案、引框線、半導體封裝等的製造。

**【0112】** 非限制性地，可利用輥塗、刮塗、噴塗、浸塗等常規方法將感光性樹脂組合物塗佈於基板上，乾燥後形成感光性樹脂層。

**【0113】** 在基板上形成感光性樹脂層後，後續工序如曝光工序、顯影工序、導體圖案形成工序和剝離工序，均可參照乾膜應用的方式進行。

【0114】 曝光工序中，曝光可以列舉出掩模曝光法（佈線圖的負或正掩模圖形將活性光線呈圖像狀地照射的方法）、投影曝光法，也可以採用通過激光直接成像曝光法、數字光學處理曝光法等直接描畫曝光法將活性光線呈圖像狀地照射的方法。作為活性光線的光源，可使用公知的光源，如碳弧燈、汞蒸氣弧燈、超高壓示燈、高壓示燈、氙燈、氬氣激光等氣體激光、YAG 激光等固體激光、半導體激光和氮化鎵系藍紫色激光等有效放射出紫外線的光源。此外，還可以使用照相用泛光燈、日光燈等有效放射出可見光的光源。本發明的感光性樹脂組合物對活性光線的光源種類沒有特別限制，曝光量較佳為 10~1000mJ/cm<sup>2</sup>。

【0115】 顯影工序中，將感光性樹脂層的未曝光部分用顯影液去除。在感光性樹脂層上存在支撐體的情況下，可利用自動剝離器等先除去支撐體，然後再使用顯影液（如鹼性水溶液、水系顯影液、有機溶劑等）除去未曝光部分。較佳地，鹼性水溶液包括但不限於 0.1-5 重量%的碳酸鈉溶液、0.1~5 重量%的碳酸鉀溶液或 0.1~5 重量%的氫氧化鈉溶液，pH 值較佳為 9~11。更佳地，上述鹼性水溶液還包括表面活性劑、消泡劑或有機溶劑中的一種或多種。顯影的方式包括但不限於浸漬、噴霧、刷洗等常規方式。

【0116】 刻蝕處理中，以形成於基板上的抗蝕圖案（即保護圖案）作為掩模，將未被覆蓋的電路形成用基板的導體層刻蝕除去，從而形成導體圖案。刻蝕處理的方法可以根據待去除的導體層而選擇。例如，作為蝕刻液可以列舉出氧化銅溶液、氧化鐵溶液、鹼蝕刻溶液、過氧化氫系蝕刻液等。

【0117】 鍍敷處理中，以形成於基板上的抗蝕圖案為掩模，在未被覆蓋的電路形成用基板的絕緣板上鍍覆銅和焊錫等。鍍敷處理後，除去抗蝕圖案從而形成導體圖案。鍍敷處理的方法包括但不限於電鍍處理，或無電解鍍覆處理，較佳為無電解鍍覆處理。更佳地，無電解鍍覆處理包括但不限於：銅鍍敷（硫酸銅鍍敷和/或焦磷酸銅鍍敷）、焊錫鍍敷（如高均勻焊錫（high-throw solder）鍍敷）、鎳鍍敷（瓦特浴（硫酸鎳-氯化鎳）鍍敷和/或氨基磺酸鎳鍍敷）、或金鍍敷（硬質金鍍敷和/或軟質金鍍敷）。

【0118】 抗蝕圖案的除去可以通過比顯影工序中使用的鹼性水溶液鹼性更強的水溶液來進行剝離。作為強鹼性水溶液的實例，可使用例如 1~10 重量%的氫氧化鈉水溶液。

【0119】 以下結合具體實施例對本申請作進一步詳細描述，這些實施例不能理解為限制本申請所要求保護的範圍。

#### 【0120】 1. EO/PO改性吡啶啉類增感劑的製備

##### 【0121】 1.1 產物 C1 的製備

##### 【0122】 1.1.1 中間體 A 的製備

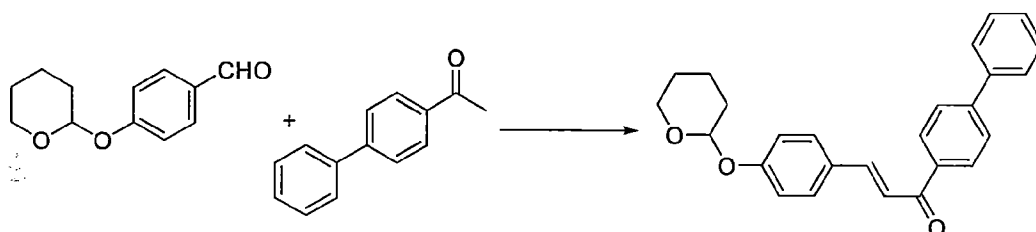


【0123】 向四口燒瓶中依次投入 183.1g 對羥基苯甲醛、5.0g 對甲苯磺酸吡啶鹽、300.0mL 二氯乙烷，控溫  $45\pm 5^{\circ}\text{C}$  滴加 126.0g 二氫吡喃，滴加時間約 1h，滴加完畢後繼續攪拌 2h。HPLC 中控反應進程，對羥基苯甲醛剩餘小於 1%時，

結束保溫。向反應體系中緩慢滴加 52.0g 30%氫氧化鈉水溶液，分去水層，下層有機層用 100.0g 純水洗滌一次，旋蒸除去二氯甲烷，得到 275.2g 中間體 A，純度 98.12%，直接用於下步反應。

【0124】 使用LCMS確認中間體A的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到207與208分子碎片峰，產品的分子量為206，與T+1和T+2吻合。

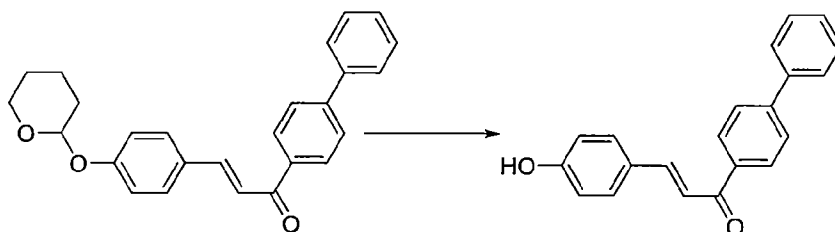
【0125】 1.1.2 中間體B的製備



【0126】 向四口燒瓶中依次投入247.1g中間體A、235.2g聯苯乙酮、300.0mL 甲醇，控溫 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 滴加80.0g 40%氫氧化鈉水溶液，滴加時間約2h，滴加完畢後繼續攪拌6h。HPLC中控反應進程，聯苯乙酮剩餘小於1%時，結束保溫。過濾得 415.6g中間體B，純度93.65%，直接用於下步反應。

【0127】 使用LCMS確認中間體B的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到 385與386分子碎片峰，產品的分子量為384，與T+1和T+2吻合。

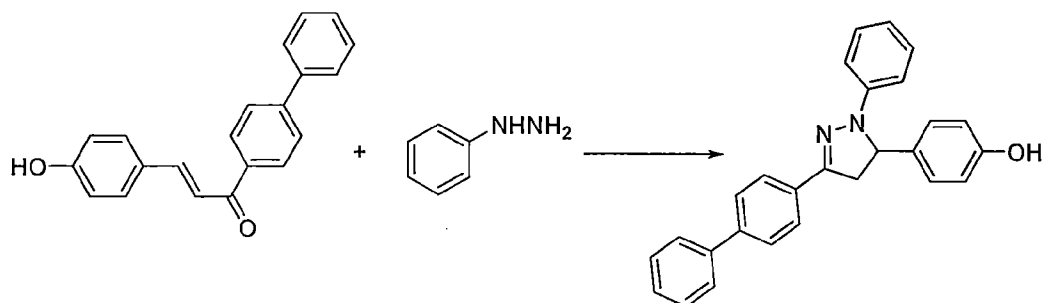
【0128】 1.1.3 中間體C的製備



【0129】 向四口燒瓶中依次投入384.4g中間體B、50.0g 37%的濃鹽酸、500.0mL二氯乙烷，控溫 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 繼續攪拌6h。HPLC中控反應進程，中間體B剩餘小於1%時，結束保溫。過濾，烘乾得210.5g中間體C，純度98.95%。

【0130】 使用LCMS確認中間體B的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到301與302分子碎片峰，產品的分子量為300，與T+1和T+2吻合。

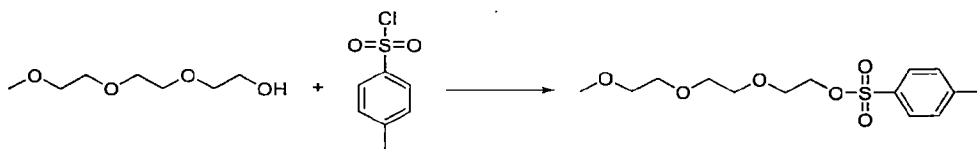
【0131】 1.1.4 中間體D的製備



【0132】 向四口燒瓶中依次投入180.0g中間體C、500.0mL冰醋酸，控溫 $50\pm 5^{\circ}\text{C}$ 滴加108.0g苯肼，滴加時間約2h，滴加完畢後繼續攪拌8h。過濾，甲醇重結晶，烘乾得214.5g中間體D，純度99.65%。

【0133】 使用LCMS確認中間體B的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到391與392分子碎片峰，產品的分子量為390，與T+1和T+2吻合。

【0134】 1.1.5 中間體E的製備

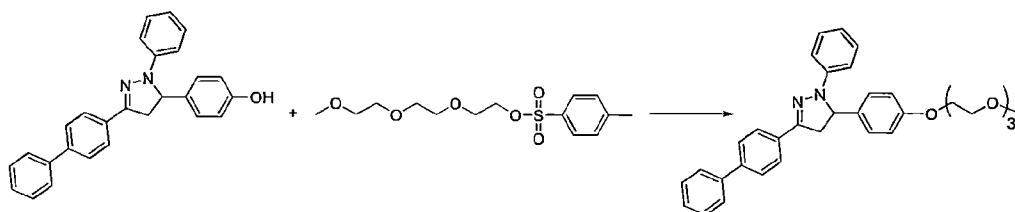


【0135】 向四口燒瓶中依次投入56.1g對甲苯磺酰氯、50.0g三乙二醇單甲醚、200.0g二氯甲烷和0.5g 4-二甲氨基吡啶，升溫至 $30^{\circ}\text{C}$ 後，滴加34.0g三乙胺，

約30min滴加完畢，然後保溫反應。HPLC中控反應進程，對甲苯磺醯氯剩餘小於1%時，結束保溫。反應液抽濾後，濾液用100g純水水洗3次，用無水硫酸鈉乾燥後，過濾，濃縮，得到80.3g中間體E，純度96.51%。無需做進一步提純，直接用於下一步反應。

【0136】 使用LCMS確認中間體E的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到319與320分子碎片峰，產品的分子量為318，與T+1和T+2吻合。

【0137】 1.1.6 產物C1的製備



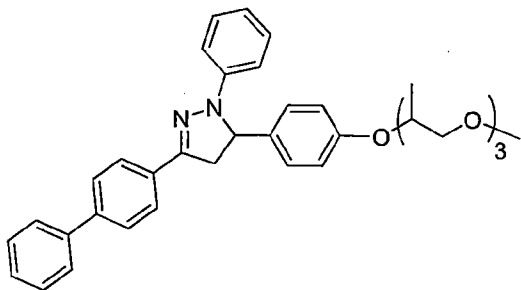
【0138】 向四口燒瓶中依次投入68.0g中間體E、250.0g 乙腈、73.6g中間體D和49.1g碳酸鉀，開啟攪拌，升溫至80°C，保溫反應。HPLC中控反應進程，中間體D剩餘小於1%時，結束保溫。加入300g純水和300g乙酸乙酯，分去水層，上層有機層用水洗滌二次，減壓蒸餾乙酸乙酯至一倍量後，加入100mL甲醇，過濾，烘乾後得到92.2g產物C1，純度99.12%。

【0139】 使用LCMS確認產物C1的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到537與538分子碎片峰，產品的分子量為536，與T+1和T+2吻合。

【0140】 使用核磁進一步確認產物C1的結構，數據如下：

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ) 7.83 (d, 2H), 7.74 (d, 4H), 7.49 (t, 2H), 7.39 (t, 1H), 7.22 (d, 2H), 7.17 (t, 2H), 7.05 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 6.73 (t, 1H), 5.46 (dd, 1H), 4.06 (t, 2H), 3.71 (t, 2H), 3.57 (d, 2H), 3.56-3.22 (m, 8H), 3.14 (s, 3H) ppm.

【0141】 1.2 產物C2的製備



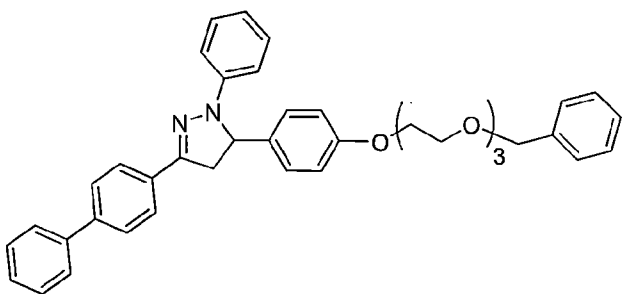
【0142】 參照產物C1的合成方法，將原料f即三乙二醇單甲醚替換成三丙二醇單甲醚，得產物C2，純度99.28%。

【0143】 使用LCMS確認產物C2的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到579與580分子碎片峰，產品的分子量為578，與T+1和T+2吻合。

【0144】 使用核磁進一步確認產物C2的結構，數據如下：

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 7.85 (d, 2H), 7.74 (d, 4H), 7.50 (t, 2H), 7.38 (t, 1H), 7.25 (d, 2H), 7.13 (t, 2H), 7.04 (d, 2H), 6.96 (d, 2H), 6.73 (t, 1H), 5.47 (dd, 1H), 4.06 (m, 1H), 3.71 (m, 2H), 3.56-3.22 (m, 17H), 3.19 (s, 3H) ppm.

【0145】 1.3 產物C3的製備



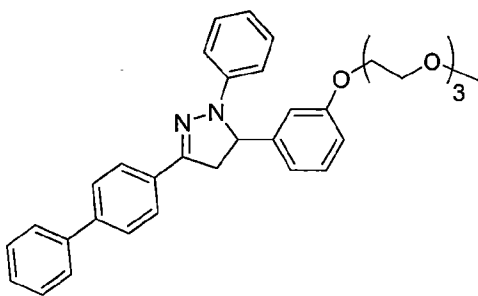
【0146】 參照產物C1的合成方法，將原料f即三乙二醇單甲醚替換成三乙二醇單苄醚，得產物C3，純度99.54%。

【0147】 使用LCMS確認產物C3的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到613與614分子碎片峰，產品的分子量為612，與T+1和T+2吻合。

【0148】 使用核磁進一步確認產物C3的結構，數據如下：

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO-*d*6)  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO-*d*6) 7.84 (d, 2H), 7.77 (d, 4H), 7.63 (d, 2H), 7.45 (t, 2H), 7.39 (t, 3H), 7.25 (d, 2H), 7.15 (t, 2H), 7.02 (d, 2H), 6.95 (d, 2H), 6.72 (t, 1H), 5.48 (dd, 1H), 4.17 (s, 2H), 4.02 (t, 2H), 3.78 (t, 2H), 3.53 (d, 2H), 3.66-3.32 (m, 8H) ppm.

【0149】 1.4 產物C4的製備



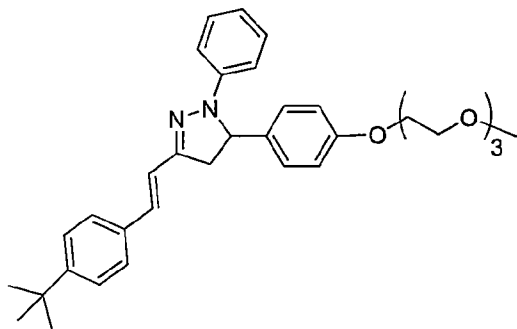
【0150】 參照產物C1的合成方法，將原料a即對羥基苯甲醛替換成間羥基苯甲醛，得產物C4，純度99.17%。

【0151】 使用LCMS確認產物C4的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到537與538分子碎片峰，產品的分子量為536，與T+1和T+2吻合。

【0152】 使用核磁進一步確認產物C4的結構，數據如下：

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO-*d*6) 7.89 (d, 2H), 7.78 (d, 2H), 7.70 (s, 1H), 7.61 (t, 2H), 7.54 (t, 2H), 7.35 (t, 1H), 7.29 (d, 2H), 7.21 (t, 2H), 7.14 (d, 2H), 6.98 (d, 2H), 6.80 (t, 1H), 5.52 (dd, 1H), 4.14 (t, 2H), 3.82 (t, 2H), 3.64 (d, 2H), 3.59-3.24 (m, 8H), 3.23 (s, 3H) ppm.

【0153】 1.5 產物C5的製備



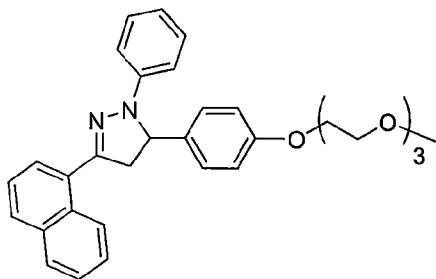
【0154】 參照產物C1的合成方法，將原料c即聯苯乙酮替換成對叔丁基苯甲醛，得產物C5，純度99.49%。

【0155】 使用LCMS確認產物C5的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到543與544分子碎片峰，產品的分子量為542，與T+1和T+2吻合。

【0156】 使用核磁進一步確認產物C5的結構，數據如下：

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 7.84 (s, 1H), 7.76 (d, 2H), 7.44 (d, 2H), 7.39 (t, 2H), 7.33 (d, 2H), 7.04 (s, 1H), 7.02 (t, 1H), 6.91 (d, 2H), 6.80 (d, 2H), 5.29 (dd, 1H), 4.33 (t, 2H), 3.89 (t, 2H), 3.59-3.42 (m, 10H), 3.40 (s, 3H), 1.36 (s, 9H) ppm.

【0157】 1.6 產物C6的製備



【0158】 參照產物C1的合成方法，將原料c即聯苯乙酮替換成1-萘乙酮，得產物C6，純度99.33%。

【0159】 使用LCMS確認產物C6的結構，質譜分析借助儀器附帶軟件得到511與512分子碎片峰，產品的分子量為510，與T+1和T+2吻合。

【0160】 使用核磁進一步確認產物C6的結構，數據如下：

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) 8.50 (d, 1H), 8.52 (d, 1H), 7.99 (t, 1H), 7.94 (d, 2H), 7.73 (t, 1H), 7.43 (t, 1H), 7.34-7.21 (m, 4H), 7.13-6.81 (m, 5H), 5.43 (dd, 1H), 4.11 (t, 2H), 3.72 (t, 2H), 3.58 (d, 2H), 3.65-3.25 (m, 8H), 3.17 (s, 3H) ppm。

## 【0161】 2. 感光性樹脂組合物的製備

【0162】 參照表1中所示配方，將各組分混合均勻制得感光性樹脂組合物。如無特別說明，表1中所示份數均為重量份。

【0163】 表1

代號	實施例						比較例
	1	2	3	4	5	6	1
C1	0.2						
C2		0.2					
C3			0.2				
C4				0.2			
C5					0.2		
C6						0.2	
C7							0.2
A1	44	44	44	44	44	44	44
A2	18	18	18	18	18	18	18
B1	14	14	14	14	14	14	14
B2	10	10	10	10	10	10	10

B3	6	6	6	6	6	6	6
B4	5	5	5	5	5	5	5
D	2	2	2	2	2	2	2
E1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
E2	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
E3	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
E4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
E5	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17	0.17
E6	30	30	30	30	30	30	30
E7	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

【0164】表1中各組分代號表示的含義如下表2中所示。

【0165】表2

成分	代號	具體組分
鹼可溶性 聚合物	A1	丙烯酸類共聚物，丁酮溶液，其中共聚物占 30 重量份，所述共聚物具有甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/丙烯酸正丁酯（質量比 70/20/10）的組成，334 的酸當量和 120000 的重均分子量（常州強力電子新材料股份有限公司）
	A2	丙烯酸類共聚物，丁酮溶液，其中共聚物占 43 重量份，所述共聚物具有甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/丙烯酸正丁酯（質量比 50/30/20）的組成，340 的酸當量和 50000 的重均分子量（常州強力電子新材料股份有限公司）
具有烯屬不飽和 雙鍵的化合物	B1	六亞甲基二異氰酸酯與五丙二醇單甲基丙烯酸酯的脲烷化物（新中村化學工業株式會社）
	B2	二季戊四醇六丙烯酸酯（新中村化學工業株式會社）
	B3	四-壬基苯基七乙二醇二丙二醇丙烯酸酯（旭化成株式會社）
	B4	對三羥甲基丙烷加成了平均 3 摩爾環己烷的三丙烯酸

		酯（日立化成株式會社）
吡唑啉類增感劑	C7	1-苯基-3-聯苯基-5-(4-叔丁基苯基)吡唑啉
其它光引發劑和/ 或增感劑	D	BCIM（常州強力電子新材料股份有限公司）
助劑	E1	孔雀綠（杭州海瑞化工有限公司）
	E2	隱色結晶紫（杭州海瑞化工有限公司）
	E3	5-羧基-1, 2, 3-苯並三唑（阿爾法化工有限公司）
	E4	2, 6-二叔丁基對甲苯酚（杭州海瑞化工有限公司）
	E5	N-苯基甘氨酸（湖北巨勝科技有限公司）
	E6	丙酮
	E7	2-(4-乙基聯苯)-4, 6-雙(三氯甲基)-1, 3, 5-三嗪（常州強力電子新材料股份有限公司）

### 【0166】 3 性能評價

#### 【0167】 3.1 評價方式

#### 【0168】 <乾膜的製作>

【0169】 將感光性樹脂組合物充分攪拌，使用棒塗器將其均勻塗佈在作為支撐體的25 $\mu$ m厚的聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜的表面上，在乾燥機中95 $^{\circ}$ C乾燥5分鐘，形成厚度為40 $\mu$ m的感光性樹脂層，然後在感光性樹脂層的沒有層壓聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜的表面貼合作為保護層的15 $\mu$ m厚的聚乙烯薄膜，獲得乾膜。

#### 【0170】 <基板表面整平>

【0171】 作為基板，使用層壓有35 $\mu$ m厚的軋製銅箔的1.2mm厚的覆銅層壓板，對表面進行濕式拋光輥研磨[3M公司製造的Scotch-Brite（注冊商標）HD#600，通過兩次]。

#### 【0172】 <層壓>

【0173】 將聚乙烯薄膜保護層從乾膜上剝離，然後使用熱輥層壓機（旭化成製造的AL-70），以105°C的輥溫度將其層壓於預熱至60°C的覆銅層壓板上。氣體壓力為0.35MPa，層壓速度為1.5m/min。

【0174】 <曝光>

【0175】 將掩膜放置在作為支撐體的聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜上，通過超高壓汞燈（ORCMANUFACTURINGCO.，LTD.製造的HMW-201KB），以60mJ/cm<sup>2</sup>的照射能量曝光感光層。

【0176】 <顯影>

【0177】 剝離聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜，使用鹼顯影機（FujiKikoCo.，Ltd.製造的乾膜用顯影機），將30°C的1質量%的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液噴霧在感光性樹脂層上，用2倍於最小顯影時間的時間溶解除去感光性樹脂層的未曝光部分。以未曝光部分的感光性樹脂層完全溶解所需的最短時間為最小顯影時間。

【0178】 3.2 評價內容

【0179】 （1）相容性評價

【0180】 將具有表1所示組成的感光性樹脂組合物充分攪拌、混合，使用棒塗佈器均勻地塗佈于作為支撐體的19μm厚的聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜的表面上。在95°C的乾燥機中乾燥4min，形成感光性樹脂層。此後，目測塗佈表面，按以下方式分級：

- ：塗佈面均勻；
- ：塗佈面上析出未溶物。

**【0181】 (2) 感光度評價**

**【0182】** 使用具有從透明到黑色的21級明亮度變化的Stouffer製造的21級階段式曝光表對層壓後基板曝光15min，以評價其感光度。曝光後，以最小顯影時間的2倍時間進行顯影，根據抗蝕膜完全殘留的階段式曝光表級數為8的曝光量。進行如下分級：

- ：曝光量為  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$  以下；
- ◎：曝光量為  $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ - $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ （不包括端值）；
- ：曝光量為  $50\text{mJ}/\text{cm}^2$  以上。

**【0183】 (3) 分辨率評價**

**【0184】** 通過曝光部分和未曝光部分的寬度為1:1的比率的線型圖案掩模，對層壓後的基板曝光15min，然後用最小顯影時間的2倍時間進行顯影，以正常形成固化抗蝕線的最小掩模線寬作為分辨率值。進行如下分級：

- ：分辨率值為  $30\mu\text{m}$  以下；
- ◎：分辨率值為  $30\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ （不包括端值）；
- ：分辨率值為  $50\mu\text{m}$  以上。

**【0185】 (4) 顯影性評價**

**【0186】** 使感光性樹脂層合體中厚度為 $40\mu\text{m}$ ，面積為 $0.16\text{m}^2$ 的感光層(抗蝕劑層)溶解在200ml的1質量% $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液中，使用循環式噴射裝置在噴射壓 $0.1\text{MPa}$ 下噴射3小時。然後，將顯影液放置1天，觀察凝集物的出現。如果凝集物大量出現，則可在噴射裝置的底部或側面觀察到粉末狀或油狀物質。另外，

有時在顯影液中漂浮有凝集物。顯影液凝集性良好的組成，則完全不出現這些凝集物，或即使出現，也可以通過極微量水的洗滌從噴射裝置中簡單地沖洗掉。

通過目視觀察凝集物的出現狀態，按以下方式進行分級：

○：在噴射裝置的底部或側面沒有凝集物，可觀察到顯影液中漂浮有可目視確認的極微量凝集物，但水洗時可簡單地沖洗掉；

◎：噴射裝置的底部或側面的一部分及顯影液中漂浮有凝集物，即使進行水洗也不能全部洗掉；

●：噴射裝置整體可見凝集物且顯影液中漂浮有凝集物。即使進行水洗也不能完全洗掉，大部分殘留下來。

#### 【0187】 (5) 附著力評價

【0188】 通過曝光部分和未曝光部分的寬度為1:100的比率的線型圖案掩模，對層壓後的基板曝光15min，然後用最小顯影時間的2倍顯影時間進行顯影，以正常形成固化抗蝕線的最小掩模線寬作為附著力值。

○：附著力值為 30 $\mu\text{m}$  以下；

◎：附著力值為 30 $\mu\text{m}$ -50 $\mu\text{m}$ (不包括端值)；

●：附著力值為 50 $\mu\text{m}$  以上。

#### 【0189】 3.3 評價結果

【0190】 評價結果如表3中所示。

【0191】 表3

	相容性	感光度	分辨率	顯影性	附著力
--	-----	-----	-----	-----	-----

實施例 1	○	15/○	25/○	○	25/○
實施例 2	○	16/○	26/○	○	28/○
實施例 3	○	16/○	28/○	○	26/○
實施例 4	○	15/○	27/○	○	26/○
實施例 5	○	18/○	28/○	○	28/○
實施例 6	○	18/○	27/○	○	27/○
比較例 1	●	31/◎	42/◎	●	40/◎

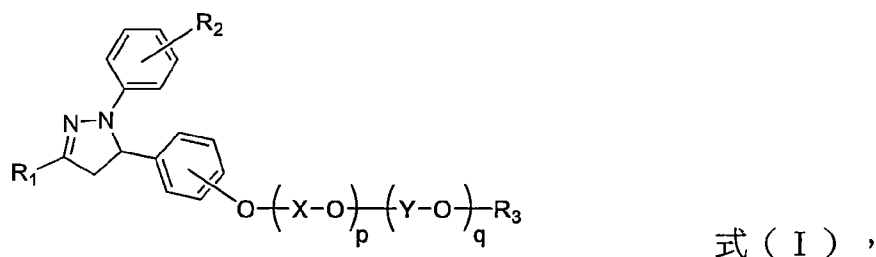
【0192】本發明的EO/PO改性吡啶噁啉類增感劑應用於感光性樹脂組合物時，產物相容性好、感光度高、分辨率高、溶解性高、附著力高、顯影性優異，顯影時具有較好的親水性，能顯著減少循環使用時顯影液中的淤渣量，使得顯影液可重複多次、有效使用。該感光性樹脂組合物能夠以乾膜和濕膜的方式在製造印刷電路板、保護圖案、導體圖案、引框線、半導體封裝等方面得到廣泛應用。

【0193】以上所述僅為本發明的較佳實施例而已，並不用於限制本發明，對於本領域的技術人員來說，本發明可以有各種更改和變化。凡在本發明的精神和原則之內，所作的任何修改、等同替換、改進等，均應包含在本發明的保護範圍之內。

【符號說明】無

## 【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物，其特徵在於，所述乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物具有式（I）所示的結構：



其中，所述X和Y各自獨立地表示-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-或-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-；

p和q各自獨立地表示0~9的整數，且兩者不同時為0；

R<sub>1</sub>表示與吡唑環具有共軛結構的取代基團；

R<sub>2</sub>表示氫、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的直鏈或支鏈烷基、C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>的烷基環烷基或環烷基烷基；

R<sub>3</sub>表示氫、C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烴基、或C<sub>6</sub>~C<sub>20</sub>芳基烷基。

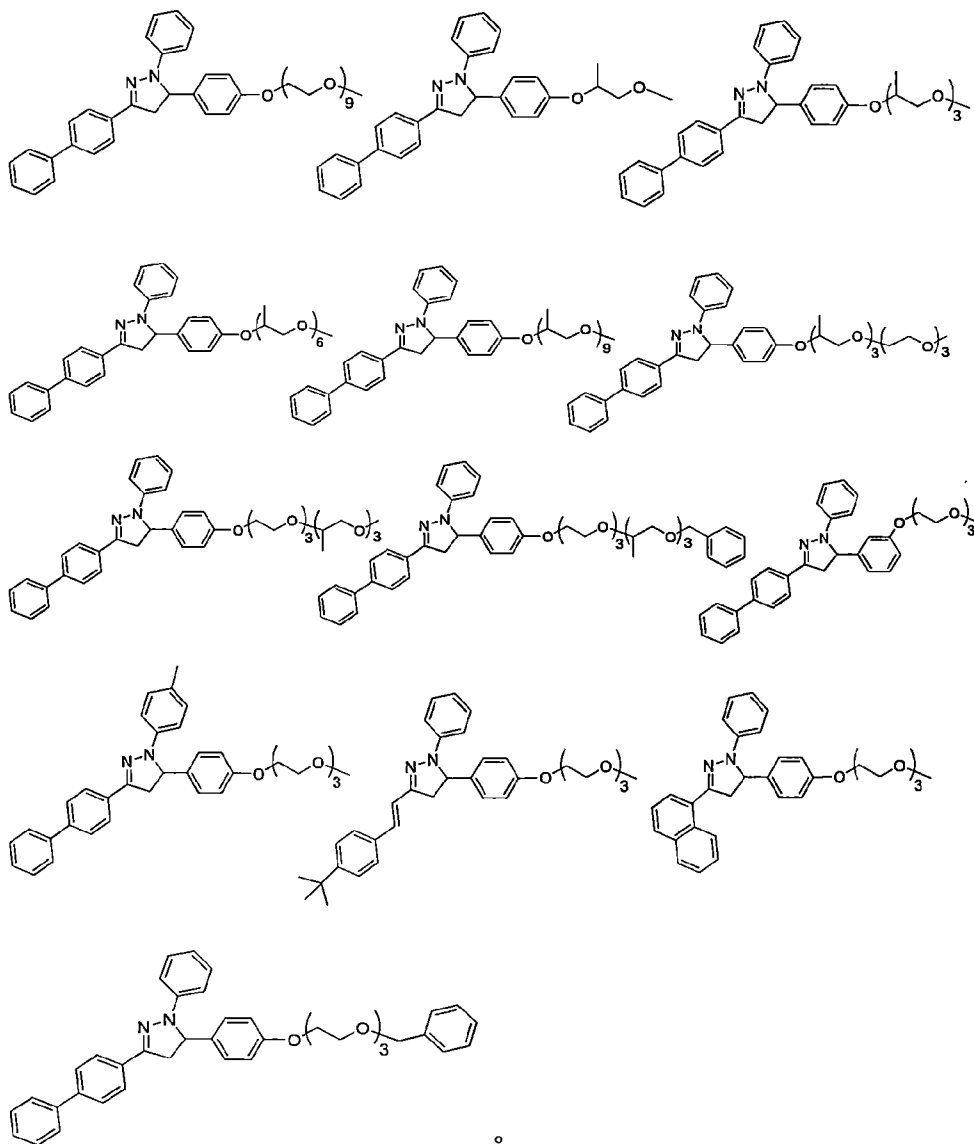
【請求項2】 如請求項1所述的乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物，其中所述p+q≤9。

【請求項3】 如請求項1或請求項2所述的乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物，其中所述R<sub>1</sub>選自苯基、萘基、吡咯基、咪唑基、呋唑基、吲哚基、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>鏈烯基、C<sub>4</sub>~C<sub>8</sub>環二烯基，或，所述基團中的氫原子可各自獨立地被下列基團取代：C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的直鏈或支鏈烷基、C<sub>4</sub>~C<sub>10</sub>的烷基環烷基或環烷基烷基、C<sub>3</sub>~C<sub>10</sub>環烷基、C<sub>6</sub>~C<sub>15</sub>芳基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>烷基芳基、C<sub>6</sub>~C<sub>12</sub>芳基烷基、C<sub>2</sub>~C<sub>20</sub>雜芳基；

所述R<sub>2</sub>選自氫、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直鏈或支鏈烷基；

所述R<sub>3</sub>選自氫、C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub>的直鏈或支鏈烷基、苄基。





**【請求項8】** 一種光固化組合物，其特徵在於，包括：(A) 鹼可溶性聚合物、(B) 具有烯屬不飽和雙鍵的化合物、(C) 第一增感劑、(D) 光引發劑和/或第二增感劑、(E) 其它任選的助劑，所述第一增感劑為請求項1至請求項7中任一項所述的乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物，所述第二增感劑與所述第一增感劑的種類不同。

**【請求項9】** 如請求項8所述的光固化組合物，其中所述鹼可溶性聚合物選自(甲基)丙烯酸系聚合物、苯乙烯系聚合物、環氧系聚合物、脂肪族聚氨酯(甲

基)丙烯酸酯聚合物、芳香族聚氨酯(甲基)丙烯酸酯聚合物、醯胺系樹脂、醯胺環氧系樹脂、醇酸系樹脂以及酚醛系樹脂組成的群組中的一種或多種。

【請求項10】 如請求項9所述的光固化組合物，其中所述具有烯屬不飽和雙鍵的化合物選自 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和羧酸與多元醇反應而得的化合物、雙酚A類(甲基)丙烯酸酯化合物、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和羧酸與含縮水甘油基的化合物反應而得的化合物、分子內具有氨基鍵的(甲基)丙烯酸酯化合物、壬基苯氧基多乙烯氧基丙烯酸酯、 $\gamma$ -氯- $\beta$ -羥基丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、 $\beta$ -羥基乙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、 $\beta$ -羥基丙基- $\beta'$ -(甲基)丙烯醯氧基乙基-鄰苯二甲酸酯、苯二甲酸類化合物、(甲基)丙烯酸烷基酯組成的群組中的一種或多種。

【請求項11】 如請求項9或請求項10所述的光固化組合物，其中所述助劑選自供氫體、染料、顏料、光顯色劑、填充劑、增塑劑、穩定劑、塗佈助劑和剝離促進劑組成的群組中的一種或多種。

【請求項12】 一種如請求項1至請求項7中任一項所述的乙氧基/丙氧基改性的吡唑啉有機物在光固化領域中的應用。

【請求項13】 一種光刻膠，其特徵在於，所述光刻膠包括如請求項8至請求項11中任一項所述的光固化組合物。