



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201216004 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：100130879

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/075 (2006.01)**

G03F7/008 (2006.01)

C08L79/02 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/31 日本

2010-194712

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：有岡大輔 ARIOKA, DAISUKE (JP)；富澤秀樹 TOMIZAWA, HIDEKI (JP)；南一守 MINAMI, KAZUMORI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 120 頁

(54)名稱

感光性組成物、感光性薄膜、感光性積層體、永久圖案形成方法及印刷基板

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE FILM, PHOTOSENSITIVE LAYERED PRODUCT, METHOD OF FORMING PERMANENT PATTERN, AND PRINTED WIRING BOARD

(57)摘要

本發明係提供一種感光性組成物，其係含有含氮原子的樹脂、該含氮原子的樹脂以外的樹脂、熱交聯劑及填料；前述含氮原子的樹脂係含有：具有氮原子的主鏈；與在前述主鏈所存在的氮原子鍵結且在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基；及與具有前述氮原子的主鏈鍵結且數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201216004 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 04 月 16 日

(21)申請案號：100130879

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : **G03F7/075 (2006.01)**

G03F7/008 (2006.01)

C08L79/02 (2006.01)

H01L21/027 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2010/08/31 日本

2010-194712

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：有岡大輔 ARIOKA, DAISUKE (JP)；富澤秀樹 TOMIZAWA, HIDEKI (JP)；南一守 MINAMI, KAZUMORI (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 120 頁

(54)名稱

感光性組成物、感光性薄膜、感光性積層體、永久圖案形成方法及印刷基板

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE FILM, PHOTOSENSITIVE LAYERED PRODUCT, METHOD OF FORMING PERMANENT PATTERN, AND PRINTED WIRING BOARD

(57)摘要

本發明係提供一種感光性組成物，其係含有含氮原子的樹脂、該含氮原子的樹脂以外的樹脂、熱交聯劑及填料；前述含氮原子的樹脂係含有：具有氮原子的主鏈；與在前述主鏈所存在的氮原子鍵結且在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基；及與具有前述氮原子的主鏈鍵結且數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於一種感光性組成物、感光性薄膜、感光性積層體、永久圖案形成方法及印刷基板。

【先前技術】

先前，在形成抗銲劑等的永久圖案時係使用感光性薄膜，該感光性薄膜係藉由在支撐體上塗布感光性組成物且乾燥來形成感光層而成。作為前述永久圖案的製造方法，例如可舉出在形成前述永久圖案之覆銅積層板等的基體上，使前述感光性薄膜積層而形成積層體，且對在該積層體的前述感光層進行曝光，而且曝光後將前述感光層顯像而使其形成圖案，隨後，進行硬化處理來形成前述永久圖案之方法。

由前述感光性組成物所形成之前述永久圖案，在 IR 回流等的烙焊(soldering)步驟，為了作為用以防止焊料黏附在不必要焊接的部分之保護膜的功能，而被要求耐熱性。又，為了作為用以保持基體上的電配線之間的電絕緣之絕緣膜的功能，而被要求絕緣性。又，被要求能夠應用在各式各樣的環境所使用的印刷基板之強韌性。

作為提升絕緣性、強韌性及耐熱性之通常的手段，已知在感光性組成物調配填料係有效的。

近年來，在印刷基板，伴隨著高密度化、小型化、輕量化等的高功能化，配線圖案被要求微細化。

因而，針對前述感光性組成物，使用前述感光性組成物所形成之永久圖案，係被要求微細化，亦即高解像

性及低顯像殘渣。又，因為對微細的配線圖案之追隨性係有必要的，所以被要求低黏度化。

又，由於配線圖案的微細化，所以絕緣性的要求水準亦提高。並且，由於對環境的顧慮而使用無鉛焊料，在烙焊步驟的焊料溫度上升，所以耐熱性的要求水準亦提高。

但是，欲增加填料的調配量來使絕緣性、強韌性及耐熱性提升時，有感光性組成物係高黏度化之問題。

因此，在絕緣性樹脂組成物，為了防止因增加填料的調配量引起高黏度化，有提案揭示一種使用鹼性高分子分散劑之技術(專利文獻 1)。在該提案的技術，具體上係使用稱為 Solsperse 24000(Avecia 化學公司製)之鹼性高分子分散劑。

但是，在該提案的技術，雖然能夠防止高黏度化，然而，在感光性組成物應用該技術時，有產生解像性低落、發生顯像殘渣之問題。

在彩色濾光片所使用之著色硬化性組成物，有提案揭示一種技術(專利文獻 2)，其係將具有特定的官能基及特定的側鏈之樹脂使用於分散著色顏料。該提案的技術係顯示為了改良使用平均粒徑為 $0.005 \mu\text{m} \sim 0.1 \mu\text{m}$ 的微細顏料時分散性，前述樹脂係有效的。

但是，在該提案，對於使用平均粒徑為比 $0.1 \mu\text{m}$ 大的填料時、填料的調配量為較多時的分散性並未進行研討，而且，對於應用在感光性組成物時之耐熱性、強韌性及絕緣性亦完全未進行研討。

因此，現狀係要求提供一種即便填料的含量多的情況，黏度亦不會變高且解像性高、無顯像殘渣，而且耐熱性、強韌性及絕緣性優良之感光性組成物，以及使用該感光性組成物之感光性薄膜、感光性薄膜、感光性積層體、永久圖案形成方法及印刷基板。

[先前技術文獻]

[專利文獻 1] 特開 2001-96688 號公報

[專利文獻 2] 特開 2001-160318 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

為了解決先前之前述課題，本發明之課題係達成以下的目的，亦即，本發明之目的係提供一種即便填料的含量多的情況，黏度亦不會變高且解像性高、無顯像殘渣，而且耐熱性、強韌性及絕緣性優良之感光性組成物，以及使用該感光性組成物之感光性薄膜、感光性薄膜、感光性積層體、永久圖案形成方法及印刷基板。

[解決課題之手段]

作為用以解決前述課題之手段，係如以下。亦即，

<1>一種感光性組成物，其特徵在於：

含有含氮原子的樹脂、該含氮原子的樹脂以外的樹脂、熱交聯劑及填料；

前述含氮原子的樹脂係含有：具有氮原子的主鏈；與在前述主鏈所存在的氮原子鍵結且在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基；及與前述主鏈鍵結且數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

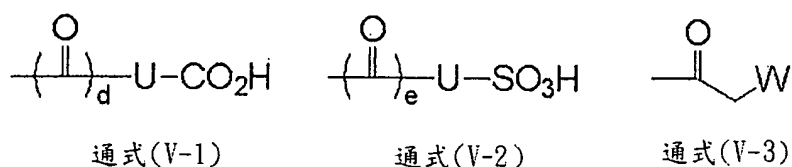
<2> 如前述<1>之感光性組成物，其中填料係二氧化矽。

<3> 如前述<1>至<2>項中任一項之感光性組成物，其中相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，填料的含量為 10 質量份~97 質量份。

<4> 如前述<1>至<3>項中任一項之感光性組成物，其中具有氮原子的主鏈係由具有胺基的聚合物所構成之主鏈。

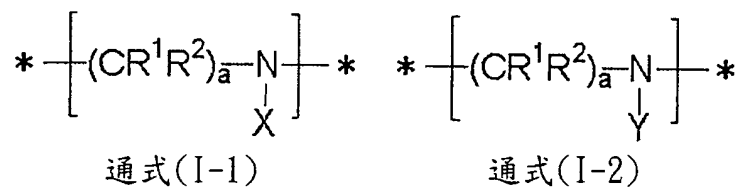
<5> 如前述<4>之感光性組成物，其中由具有胺基的聚合物所構成之主鏈，係由選自聚(伸烷基亞胺)、聚烯丙胺、聚二烯丙胺、間二甲苯二胺-表氯醇聚縮合物及聚乙烯胺之 1 種以上所構成之主鏈。

<6> 如前述<1>至<5>項中任一項之感光性組成物，其中在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基係下述通式(V-1)至(V-3)所表示的基之任一者，



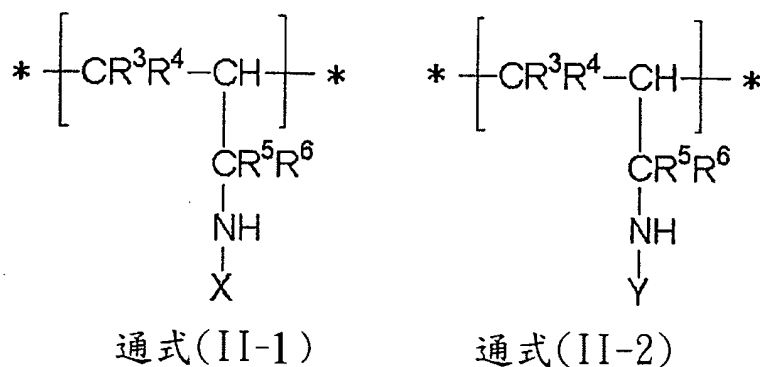
其中，前述通式(V-1)及前述通式(V-2)中，U係表示單鍵及二價的連結基之任一者，d及e係各自獨立地表示0及1的任一者；前述通式(V-3)中，W係表示醯基及烷氧基羰基的任一者。

<7> 如前述<1>至<6>項中任一項之感光性組成物，其中含氮原子的樹脂係具有下述通式(I-1)所表示的重複單元、及下述通式(I-2)所表示的重複單元，



其中，前述通式(I-1)及(I-2)中， R^1 及 R^2 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子及烷基的任一者， a 係各自獨立地表示1~5的整數之任一者，「*」係表示重複單元間的連結部， X 係表示在一部分具有 pK_a 為14以下的官能基之基， Y 係表示數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈。

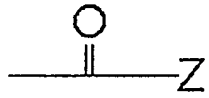
<8> 如前述<1>至<6>項中任一項之感光性組成物，其中含氮原子的樹脂係具有下述通式(II-1)所表示的重複單元、及下述通式(II-2)所表示的重複單元，



其中，前述通式(II-1)及(II-2)中， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子及烷基的任一者，「*」係表示重複單元間的連結部， X 係表示在一部分具有 pK_a 為14以下的官能基之基， Y 係表示數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈。

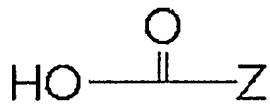
<9> 如前述<1>至<8>項中任一項之感光性組成

物，其中數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈係下述通式(III-1)所表示之接枝鏈，



通式(III-1)

其中，前述通式(III-1)中，Z係至少具有將聚酯鏈作為部分結構之聚合物殘基，且係表示從下述通式(IV)所表示之具有游離羧基的聚酯除去羧基而成之聚合物殘基，



通式(IV)

其中，前述通式(IV)中，Z係與前述通式(III-1)中的Z相同。

<10> 如前述<1>至<9>項中任一項之感光性組成物，其中含氮原子的樹脂係使具有一級胺基及二級胺基的至少任一者之樹脂；在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物；及數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈的前驅物反應而得到之樹脂。

<11> 如前述<1>至<10>項中任一項之感光性組成物，其中進一步含有聚合性化合物及光聚合起始劑。

<12> 一種感光性薄膜，其特徵在於：在支撐體上具有感光層，該感光層係包含如前述<1>至<11>項中任一

項之感光性組成物。

<13> 一種感光性積層體，其特徵在於：在基體上具有感光層，該感光層係含有如前述<1>至<11>項中任一項之感光性組成物。

<14> 一種永久圖案形成方法，其特徵在於：至少包含對使用如前述<1>至<11>項中任一項之感光性組成物所形成之感光層進行曝光。

<15> 一種印刷基板，其特徵在於：具備使用如前述<14>之永久圖案形成方法所形成之永久圖案。

[發明效果]

依照本發明，能夠解決先前的前述各種問題，能夠提供一種即便填料的含量多的情況，黏度亦不會變高且解像性高、無顯像殘渣，而且耐熱性、強韌性及絕緣性優良之感光性組成物，以及使用該感光性組成物之感光性薄膜、感光性薄膜、感光性積層體、永久圖案形成方法及印刷基板。

【實施方式】

[用以實施發明之形態]

(感光性組成物)

本發明的感光性組成物係至少含有含氮原子的樹脂、該含氮原子的樹脂以外的樹脂、熱交聯劑及填料，而且更含有聚合性化合物、光聚合起始劑及按照必要之其他的成分。

<含氮原子的樹脂>

前述含氮原子的樹脂，係至少含有：具有氮原子的

主鏈；在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基；數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈；而且按照必要含有其他的構成。

-具有氮原子的主鏈-

前述含氮原子的樹脂係前述含有具有氮原子的主鏈。前述含氮原子的樹脂係藉由含有具有氮原子的主鏈，前述含氮原子的樹脂對填料的吸附性提升，能夠減低在前述感光性組成物之填料間的相互作用。藉此，即便在前述感光性組成物之填料的含量多的情況，亦能夠抑制黏度變高。

作為前述具有氮原子的主鏈，係只要具有氮原子，沒有特別限定，能夠按照目的而適當地選擇，以由具有胺基的聚合物所構成之主鏈為佳。

作為由具有胺基的聚合物所構成之主鏈，係以由選自聚(伸烷基亞胺)、聚烯丙胺、聚二烯丙胺、間二甲苯二胺-表氯醇聚縮合物及聚乙酰胺之 1 種以上所構成之主鏈為佳，以由聚(伸烷基亞胺)所構成之主鏈、由聚烯丙胺所構成之主鏈為較佳。前述較佳態樣時，就填料的分散性能提升且能夠抑制在感光性組成物之黏度變高而言，乃是有利的。

作為前述聚(伸烷基亞胺)的伸烷基，例如可舉出碳數為 1~5 的伸烷基。

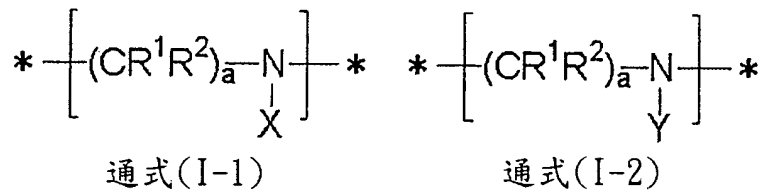
前述聚烯丙胺的烯丙基係亦可具有取代基。作為前述取代基，例如可舉出鹵素原子、烷基等。

前述聚(伸烷基亞胺)係可以是鏈狀亦可以是網狀。

就分散安定性及原料供給性而言，以網狀為佳。

前述具有氮原子的主鏈係由聚(伸烷基亞胺)所構成之主鏈時，作為前述含氮原子的樹脂，係以具有下述通式(I-1)所表示的重複單元、及下述通式(I-2)所表示的重複單元之結構為佳。

--具有下述通式(I-1)所表示的重複單元、及下述通式(I-2)所表示的重複單元之結構--



其中，前述通式(I-1)及(I-2)中， R^1 及 R^2 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子及烷基的任一者， a 係各自獨立地表示1~5的整數之任一者，「*」係表示重複單元間的連結部， X 係表示在一部分具有 pK_a 為14以下的官能基之基， Y 係表示數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈。

又，在前述通式(I-1)，從前述通式(I-1)除去 X 而成之部分係相當於前述具有氮原子的主鏈。

在前述通式(I-2)，從前述通式(I-2)除去 Y 而成之部分係相當於前述具有氮原子的主鏈。

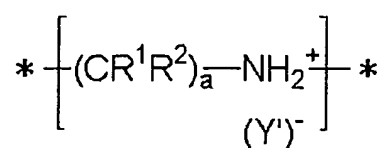
作為前述通式(I-1)及(I-2)的 R^1 及 R^2 的烷基，例如可舉出亦可具有取代基之碳數1~5的烷基。作為前述取代基，例如可舉出鹵素原子。

作為前述通式(I-1)及(I-2)的 X ，係只要在一部分具

有 pKa 為 14 以下的官能基之基，沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出後述之在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基。

作為通式 (I-1) 及 (I-2) 的 Y，係只要數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈，沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出後述之數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

前述含氮原子的樹脂係除了前述通式 (I-1) 及前述通式 (I-2) 所表示的重複單元以外，亦可更具有下述通式 (I-3) 所表示的重複單元作為共聚成分。藉由併用此種重複單元，填料的分散性能提升且能夠抑制在感光性組成物之黏度變高，



通式 (I-3)

其中，前述 (I-3) 中，R¹ 及 R² 及 a 係各自與前述通式 (I-1) 的 R¹、R² 及 a 相同，「*」係表示重複單元間的連結部，Y' 係表示具有陰離子基之數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

又，在前述通式 (I-3)，從前述通式 (I-3) 除去 Y- 而成之部分係相當於前述具有氮原子的主鏈。

前述通式 (I-3) 所表示之重複單元，係能夠藉由在具有一級胺基及二級胺基的至少任一者之樹脂，添加具有與胺反應而形成鹽的基之聚合物而使其反應來形成。在

此，作為前述陰離子，係以 CO_2^- 、 SO_3^- 為佳，以 CO_2^- 係更佳。前述陰離子基係以位於 Y' 所具有之數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈的末端位置為佳。

在前述通式 (I-1)、通式 (I-2) 及通式 (I-3)， R^1 及 R^2 係以氫原子為佳。就原料容易取得而言，a 係以 2 為佳。

前述含氮原子的樹脂係除了前述通式 (I-1)、通式 (I-2) 及通式 (I-3) 所表示之重複單元以外，亦可含有含一級或三級的胺基的伸烷基亞胺作為重複單元。又，在此種伸烷基亞胺重複單元之氮原子，亦可進而與前述 X、Y 或 Y' 所表示之基鍵結。含有在伸烷基亞胺的重複結構與前述 X 所表示的基鍵結而成的重複單元及與前述 Y 鍵結而成的重複單元的雙方之樹脂，亦被包含在前述含氮原子的樹脂中。

前述通式 (I-1) 所表示之重複單元，係在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基 X 之重複單元，就顯像時的殘渣及解像性而言，此種重複單元係在前述含氮原子的樹脂的總重複單元中，以含有 1 莫耳%~80 莫耳%為佳，以含有 3 莫耳%~50 莫耳%為更佳。

前述通式 (I-2) 所表示之重複單元，係具有之數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈 Y 之重複單元，就保存安定性而言，此種重複單元係在前述含氮原子的樹脂的總重複單元中，以含有 10 莫耳%~90 莫耳%為佳，以含有 30 莫耳%~70 莫耳%為更佳。

作為前述通式 (I-1) 所表示之重複單元與前述通式 (I-2) 所表示之重複單元在前述含氮原子的樹脂之含有

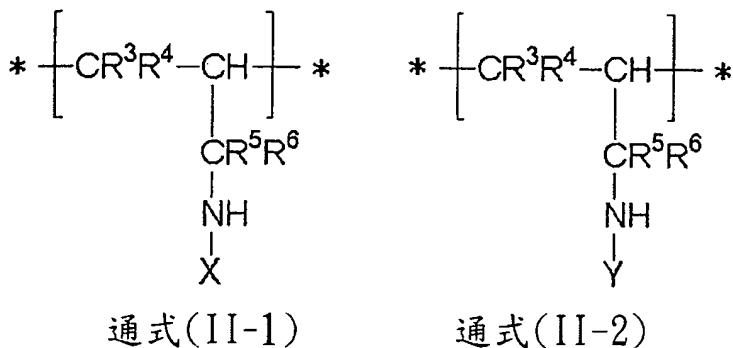
比，就分散性及親疏水性的平衡而言，重複單元(I-1)：(I-2)係莫耳比以 10：1~1：100 的範圍為佳，以 1：1~1：10 的範圍為更佳。

又，依照需要而併用之前述通式(I-3)所表示之重複單元，係數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈為離子性地鍵結於具有前述氮原子的主鏈之氮原子者，就效果的觀點而言，係以前述含氮原子的樹脂的總重複單元中含有 0.5 莫耳%~20 莫耳%為佳，含有 1 莫耳%~10 莫耳%為更佳。

又，所謂離子性地鍵結，係能夠使用紅外線分光法、酸值滴定、鹼滴定等來確認。

前述具有氮原子的主鏈係由聚烯丙胺所構成之鏈部的情況，作為前述含氮原子的樹脂，係以具有下述具有式下述通式(II-1)所表示的重複單元、及下述通式(II-2)所表示的重複單元之結構為佳。

--下述具有式下述通式(II-1)所表示的重複單元、及下述通式(II-2)所表示的重複單元之結構--



其中，前述通式(II-1)及(II-2)中， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係各自獨立地表示氮原子、鹵素原子及烷基的任一者，

「*」係表示重複單元間的連結部，X係表示在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基，Y 係表示數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

又，在前述通式(II-1)，從前述通式(II-1)除去 X 而成之部分係相當於前述具有氮原子的主鏈。

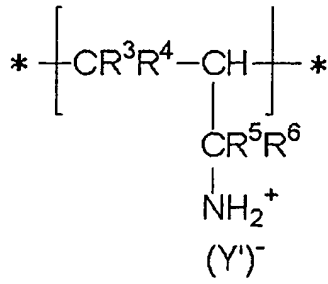
在前述通式(II-2)，從前述通式(II-2)除去 Y 而成之部分係相當於前述具有氮原子的主鏈。

作為前述通式(II-1)及(II-2)的 R³、R⁴、R⁵ 及 R⁶ 的烷基，例如可舉出亦可具有取代基之碳數為 1~5 的烷基。作為前述取代基，例如可舉出鹵素原子。

作為前述(II-1)及(II-2)的 X，係只要在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基，沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出後述之在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基。

作為前述(II-1)及(II-2)的 Y，係只要數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈，沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出後述之數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

前述含氮原子的樹脂係除了前述通式(II-1)及前述通式(II-2)所表示的重複單元以外，以進而將下述通式(II-3)所表示之重複單元作為共聚成分而含有為佳。藉由併用此種重複單元，填料的分散性能提升，而且能夠抑制在感光性組成物之黏度變高。



通式(II-3)

其中，前述通式(II-3)中， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係各自與前述通式(II-1)中的 R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 相同，「*」係表示重複單元間的連結部， Y' 係表示具有陰離子基之數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈。

又，在前述通式(II-3)，從前述通式(II-3)除去 Y' 而成之部分係相當於前述具有氮原子的主鏈。

前述通式(II-3)所表示之重複單元，係能夠藉由在至少具有一級胺基及二級胺基的任一者之樹脂，添加具有與胺反應而形成鹽的基之聚合物而使其反應來形成。在此，作為前述陰離子，係以 CO_2^- 、 SO_3^- 為佳，以 CO_2^- 係更佳。前述陰離子基係以位於 Y' 所具有之數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈的末端位置為佳。

在前述通式(II-1)、通式(II-2)及通式(II-3)，就原料容易取得而言， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係以氫原子為佳。

前述通式(II-1)所表示之重複單元，係在一部分具有pKa為14以下的官能基之基X之重複單元，就顯像時的殘渣及解像性而言，此種重複單元係在前述含氮原子的樹脂的總重複單元中，以含有1莫耳%~80莫耳%為佳，以含有3莫耳%~50莫耳%為更佳。

前述通式(II-2)所表示之重複單元，係具有之數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈 Y 之重複單元，就保存安定性而言，此種重複單元係在前述含氮原子的樹脂的總重複單元中，以含有 10 莫耳%~90 莫耳%為佳，以含有 30 莫耳%~70 莫耳%為更佳。

作為前述通式(II-1)所表示之重複單元與前述通式(II-2)所表示之重複單元在前述含氮原子的樹脂之含有比，就分散安定性及親疏水性的平衡而言，重複單元(II-1)：(II-2)係莫耳比以 10：1~1：100 的範圍為佳，以 1：1~1：10 的範圍為更佳。

又，依照需要而併用之前述通式(II-3)所表示之重複單元，係數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈為離子性地鍵結於具有前述氮原子的主鏈之氮原子者，就效果的觀點而言，係以前述含氮原子的樹脂的總重複單元中含有 0.5 莫耳%~20 莫耳%為佳，含有 1 莫耳%~10 莫耳%為更佳。

又，所謂離子性地鍵結，係能夠使用紅外線分光法、酸值滴定、鹼滴定等來確認。

作為前述具有氮原子的主鏈之數量平均分子量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 100~10,000 為佳，以 200~5,000 為更佳，以 500~1,500 為特佳。前述數量平均分子量為前述特定範圍時，就兼具感光性組成物的黏度及顯像性而言，乃是有利的。具有前述氮原子的主鏈之分子量，係能夠從使用核磁共振光譜法測定之末端基與鏈部的氮原子積分值之比率來求

得。又，例如將具有胺基的聚合物作為前述含氮原子的樹脂之原料時，能夠藉由測定前述具有胺基的聚合物之分子量來求得。

-在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基-

在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基，係含有與在具有前述氮原子的主鏈所存在的氮原子鍵結之基且於水溫 25°C 的 pKa 為 14 以下的官能基之基。

在此，「pKa」係在化學手冊(II)(改訂 4 版、1993 年、日本化學會編、丸善股份公司)所記載之定義者。

作為前述 pKa 為 14 以下的官能基，係只要物性滿足該條件者，沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，可舉出眾所習知的官能基且 pKa 為滿足上述範圍者，具體上係例如可舉出羧酸(pKa3~5 左右)、磺酸(pKa-3~-2 左右)、磷酸((pKa2 左右)、-COCH₂CO-(pKa8~10 左右)、-COCH₂CN(pKa8~11 左右)、-CONHCO-、酚性羥基、-R_FCH₂OH 或 -(R_F)₂CHOH(R_F 係表示全氟烷基。(pKa9~11 左右))、磺醯胺基(pKa9~11 左右)等。該等之中，以羧酸(pKa3~5 左右)、磺酸(pKa-3~-2 左右)、-COCH₂CO-(pKa8~10 左右)為佳。

前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基，係通常直接鍵結於在具有前述氮原子的主鏈所存在之氮原子者，但是前述具有氮原子的主鏈之氮原子與前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基，係不只是以共價鍵，亦可以是以離子鍵結而形成鹽的態樣進行連結。

前述含氮原子的樹脂，係亦可以是在分子內具有 2

作為前述伸環烷基，例如可舉出伸環丁基、伸環戊基、伸環己基、伸環辛基等。

作為前述伸芳基，例如可舉出伸苯基、伸甲苯基、伸聯苯基、伸萘基、伸呋喃基(furanylene)、伸吡咯基(pyrrolylene)等。

作為前述伸烷氧基，例如可舉出伸乙氧基、伸丙氧基、伸苯氧基等。

該等之中，以碳數 1~30 的伸烷基、碳數 5~20 的伸環烷基、碳數 6~20 的伸芳基為佳，以碳數 1~20 的伸烷基、碳數 5~10 的伸環烷基、碳數 6~15 的伸芳基為更佳。

作為前述 d，就生產性而言，係以 1 為佳。

作為前述 e，係以 0 為佳。

作為在前述 W 之醃基，例如可舉出碳數 1~30 的醃基。前述碳數 1~30 的醃基中，就製造的容易性及原料的取得容易性而言，係以甲醃基、乙醃基、正丙醃基、苯甲醃基為佳，以乙醃基為更佳。

作為在前述 W 之烷氧基羰基，例如可舉出甲氧基羰基、乙氧基羰基、丙氧基羰基、異丙氧基羰基、丁氧基羰基、異丁氧基羰基、第二丁氧基羰基、第三丁氧基羰基、戊氧基羰基、己氧基羰基、庚氧基羰基、辛氧基羰基、2-乙基己基羰基、壬氧基羰基、癸氧基羰基、3,7-二甲基辛氧基羰基、十二烷氧基羰基等。

作為前述 pKa 為 14 以下的官能基在前述含氮原子的樹脂之含量比，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於 1g 之前述含氮原子的樹脂，以

0.01mmol~5mmol 為佳，以 0.05mmol~1mmol 為更佳。前述含量在前述較佳範圍時，填料的分散性、分散安定性提升且在前述感光性組成物，未硬化部的顯像性係優良。

又，前述含氮的樹脂的酸值係 5mgKOH/g~50mgKOH/g，就前述感光性組成物的顯像性而言，乃是較佳。

在此，酸值滴定係能夠使用眾所習知的方法來進行，例如能夠使用指示劑法(使用指示劑來看清楚中和點之方法)、電位差測定法等來進行。又，在酸值滴定所使用的滴定液係能夠使用市售氫氧化鈉水溶液，但是如具有比較高的 pKa 之官能基(例如 -COCH₂CO-、酚性羥基等)，使用該氫氧化鈉水溶液係難以測定的情況，能夠調製甲氧化鈉-二噁烷溶液等的非水系滴定液而使用非水系溶劑系來測定酸值。

前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基，其特徵在於：與在前述具有氮原子的主鏈所存在的氮原子鍵結。藉此，填料的分散性、分散安定性係飛躍性地提升，即便在感光性組成物的填料含量係較多的情況，亦能夠抑制黏度變高。其理由係不清楚，但是能夠如以下推測。亦即，前述具有氮原子的主鏈之氮原子係以胺基、銨基或醯胺基的結構存在，認為藉由胺基、銨基或醯胺基係與填料表面的酸性部、氫鍵、離子鍵互相作用而吸附於填料。而且，因為前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基係作為酸基之功能，能夠與填料的鹼性部(氮原子等)或金屬原子互相作用。亦即，認為因為前述氮原子的樹脂係藉由氮原子及含有前述 pKa 為 14 以下的

官能基之基，能夠吸附填料的鹼性部及酸性部之雙方，使得吸附能力提高且分散性、分散安定性係飛躍性地提升，其結果，即便在感光性組成物的填料含量係較多的情況，亦能夠抑制黏度變高。

而且，在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基，因為在該基係以部分結構的方式含有 pKa 為 14 以下的官能基者，所以亦作為鹼可溶性基之功能。藉此，認為將前述含氮原子的樹脂使用在感光性組成物，且使用在如對塗膜賦予能量而使其部分性地硬化，而且將未曝光部溶解除去而形成圖案的使用之情況，未硬化區域對鹼性顯像液的顯像性係提升。

而且，認為藉由前述含氮原子的樹脂，係複合性地有助於提升填料的分散性、分散安定性及提升感光性組成物的顯現性，使得解像性提高而能夠得到無顯像殘渣的感光性組成物。

-數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈-

作為前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈，係只要與前述具有氮原子的主鏈鍵結之鏈部且數量平均分子量為 500~100,000 的接枝鏈，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出能夠與前述含氮原子的樹脂之具有氮原子的主鏈連結之聚酯、聚醯胺、聚亞醯胺、(甲基)丙烯酸酯等眾所習知的聚合物鏈。前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之與前述具有氮原子的主鏈的鍵結部位，係以前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之末端為佳。

又，前述含氮原子的樹脂，係亦可以具有在分子內 2 種以上互相不同結構之前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈，係與前述具有氮原子的主鏈之氮原子鍵結為佳。前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈與前述具有氮原子的主鏈之氮原子的鍵結樣式，係共價鍵、離子鍵、和共價鍵及離子鍵的混合之任一者。前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈與前述具有氮原子的主鏈之氮原子的鍵結樣式之比率，係共價鍵：離子鍵=100：0~0：100，以 95：5~5：95 為佳，以 90：10~10：90 為更佳，以 95：5~80：2 為特佳。藉由使共價鍵與離子鍵的鍵結樣式為該較佳範圍，填料的分散性、分散安定性提升且前述含氮原子的樹脂的溶劑溶解性係變為良好。

前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈，係以與前述具有氮原子的主鏈之氮原子進行醯胺鍵結；及進行離子鍵結作為羧酸鹽為佳。

前述平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之數量平均分子量，係能夠藉由使用 GPC 法之換算聚苯乙烯值來測定。前述接枝鏈的數量平均分子量係以 1,000~50,000 為佳，以 1,000~30,000 為更佳。前述數量平均分子量為更佳範圍時，就填料的分散性、分散安定性及前述感光性組成物的顯像性而言，乃是有利的。

前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈，係以在前述具有氮原子的主鏈連結 2 個以上為佳，以連結

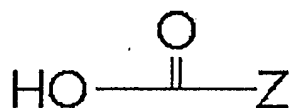
5 個以上為最佳。

前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈，係以下述通式(III-1)所表示之接枝鏈為佳。



通式(III-1)

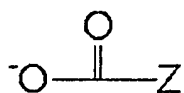
其中，前述通式(III-1)中，Z 係至少具有聚酯鏈作為部分結構之聚合物殘基，且係表示從下述通式(IV)所表示之具有游離羧酸的聚酯除去羧基而成之聚合物殘基。



通式(IV)

其中，前述通式(IV)中，Z 係表示與前述通式(III-1)中的 Z 相同。

前述含氮原子的樹脂係含有前述通式(I-3)所表示的重複單元及前述(II-3)所表示的重複單元之至少任一者時，前述 Y' 係以通式(III-2)為佳。



通式(III-2)

其中，前述通式(III-2)中，Z 係與前述通式(III-1)的 Z 相同。

前述通式(IV)所表示之具有游離的羧酸之聚酯(在一末端具有羧基之聚酯)，係例如能夠藉由(IV-1)羧基與內酯的聚縮合、(IV-2)含羥基的羧酸之聚縮合、(IV-3)二元醇與二元羧酸(或環狀酸酐)的聚縮合來得到。

--(IV-1)羧基與內酯的聚縮合--

作為前述羧酸與內酯的聚縮合所使用之羧酸，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出脂肪族羧酸、含羥基的羧酸等。

作為前述脂肪族羧酸，係以碳數 1~30 的直鏈羧酸、碳數 1~30 的分枝羧酸為佳，以甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、正己酸、正辛酸、正癸酸、正十二酸、棕櫚酸、2-乙基己酸、環己酸為更佳。

作為前述含羥基的羧酸，係以碳數 1~30 的直鏈含羥基的羧酸、碳數 1~30 的分枝含羥基的羧酸為佳，以乙醇酸、乳酸、3-羥基丙酸、4-羥基十二酸、5-羥基十二酸、蓖麻醇酸、12-羥基十二酸、12-羥基硬脂酸、2,2-雙(羥甲基)丁酸為更佳。

該等之中，以碳數 6~20 的直鏈脂肪族羧酸、碳數 1~20 的含羥基的羧酸為特佳。

該等羧酸，係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

作為前述羧酸與內酯的聚縮合所使用之內酯，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出 β -丙內酯、 β -丁內酯、 γ -丁內酯、 γ -己內酯、 γ -辛內酯、 δ -戊內酯、 δ -己內酯、 δ -辛內酯、 ε -己內酯、 δ -十二內酯、 α -甲基- γ -丁內酯等。該等之中，就反應

性、容易取得而言，以 ϵ -己內酯為佳。

該等己內酯係可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

作為前述羧酸與前述內酯的反應時之添加比率，因為係取決於目標聚酯鏈的分子量而無法一種含義地決定，以為莫耳比為羧酸：內酯=1：1~1：1,000 為佳，以 1.3~1：500 為更佳。

--(IV-2)含羥基的羧酸的聚縮合--

作為在前述含羥基的羧酸的聚縮合所使用之含羥基的羧酸，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如與在前述(IV-1)之含羥基的羧基同樣，且較佳範圍亦同樣。

--(IV-3)二元醇與二元羧酸(或環狀酸酐)的聚縮合--

作為前述二元醇與二元羧酸(或環狀酸酐)的聚縮合所使用之二元醇，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出直鏈的脂肪族二醇、分枝的脂肪族二醇。

作為前述直鏈的脂肪族二醇及前述分枝的脂肪族二醇，係以碳數 2~30 的二醇為佳，以碳數 2~20 的脂肪族二醇為更佳。作為前述碳數 2~20 的脂肪族二醇，例如可舉出乙二醇、二伸乙甘醇、三伸乙甘醇、二伸丙甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,5-丙二醇、1,6-丙二醇，1,8-丙二醇等。

作為前述二元醇與二元羧酸(或環狀酸酐)的聚縮合所使用之二元羧酸，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出直鏈的二元脂肪族羧酸、分枝

的二元脂肪族羧酸。

作為前述直鏈的二元脂肪族羧酸及分枝的二元脂肪族羧酸，係以碳數 1~30 的二元脂肪族羧酸為佳，以碳數 3~20 的二元脂肪族羧酸為更佳。作為前述碳數 3~20 的二元羧酸，例如可舉出琥珀酸、順丁烯二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、戊二酸、辛二酸、酒石酸、草酸、丙二酸等。

前述二元醇與二元羧酸(或環狀酸酐)的聚縮合，亦可使用與前述二元羧酸等價的酸酐(例如琥珀酸酐、戊二酸酐等)。

前述二元羧酸與前述二元醇係以莫耳比為 1:1 添加為佳。藉此，能夠在具有前述通式(IV)所表示之游離羧酸之聚酯的末端導入羧酸。

在製造前述通式(IV)所表示之具有游離羧酸的聚酯時之聚縮合，係以添加觸媒而進行為佳。作為前述觸媒，係以作為路易斯酸的功能之觸媒為佳。前述作為路易斯酸的功能之觸媒，例如可舉出 Ti 化合物、Sn 化合物、質子酸等。作為前述 Ti 化合物，例如可舉出 $Ti(O-C_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-C_3H_7)_4$ 等。作為前述 Sn 化合物，例如可舉出辛酸錫、氧化二丁基錫、月桂酸二丁基錫、羥丁基過氧化一丁基錫、氯化錫、氧化丁基錫等。作為前述質子酸，例如可舉出硫酸、對甲苯磺酸等。

作為前述聚縮合之觸媒，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於總單體的莫耳數，以 0.01 莫耳%~10 莫耳%為佳，以 0.1 莫耳%~5 莫耳%為更佳。

作為在前述聚縮合之反應溫度，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 $80^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 為更佳。

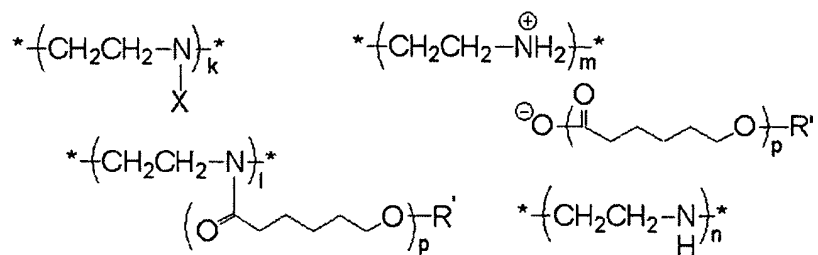
作為在前述聚縮合之反應時間，係因反應條件而異，通常為 1 小時 \sim 24 小時。

作為前述通式 (IV) 所表示之具有游離羧酸的聚酯時之數量平均分子量，係以 $1,000 \sim 1,000,000$ 為佳，以 $2,000 \sim 100,000$ 為更佳，以 $3,000 \sim 50,000$ 為特佳。數量平均分子量為前述範圍時，就能夠兼具分散性及顯像性而言，乃是有利的。

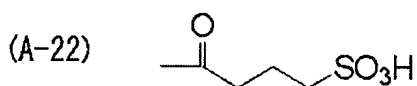
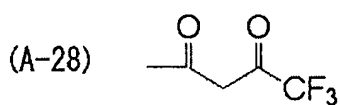
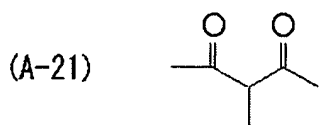
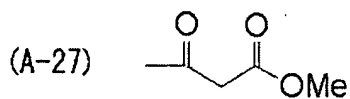
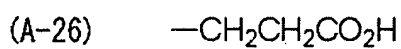
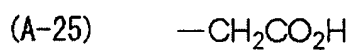
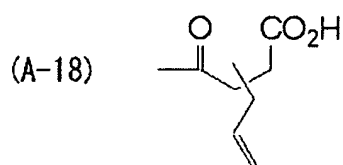
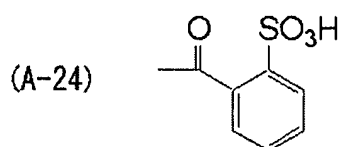
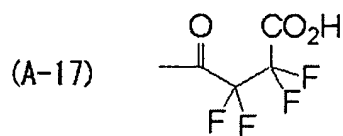
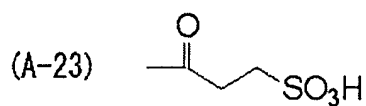
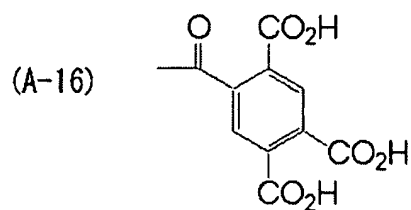
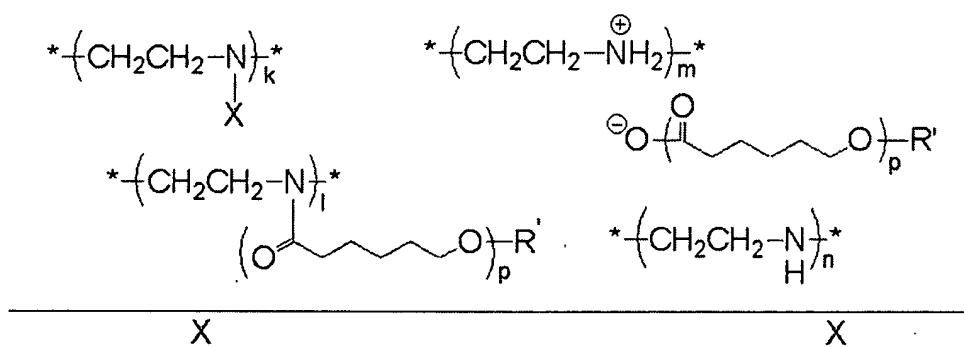
前述通式 (IV) 所表示之具有游離羧酸的聚酯時之數量平均分子量，能夠以使用 GPC 法之換算聚苯乙烯的方式測定。

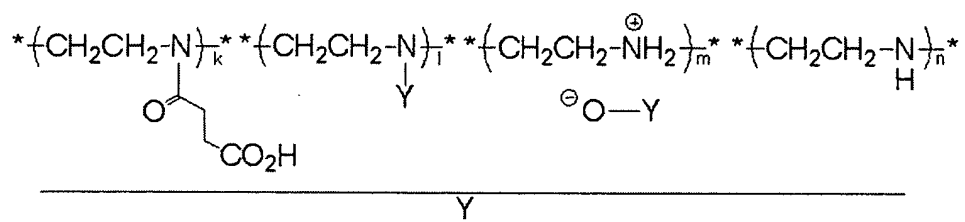
作為前述通式 (IV) 所表示之具有游離羧酸的聚酯，就製造容易性而言，係以從 (IV-1) 羧酸與內酯的聚縮合、及 (IV-2) 含羥基的羧酸之聚縮合的任一者所得到之聚酯為佳。

將前述含氮原子的樹脂的具體例 [(A-1) \sim (A-60)]，依照樹脂所具有的重複單元的具體結構及其組合顯示在以下，但是前述含氮原子的樹脂係不被此限定。下述式中，k、l、m 及 n 係顯示各自重複單元的聚合莫耳比，k 係 $1 \sim 80$ 、l 係 $10 \sim 90$ 、m 係 $0 \sim 80$ 、n 係 $0 \sim 70$ 且 $k+l+m+n=100$ 。p 及 q 係表示聚酯鏈的連結數，各自獨立地表示 $5 \sim 100,000$ 。R' 係表示氫原子、烷氧基羰基的任一者。

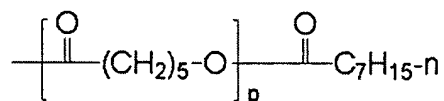


	X		X
(A-1)		(A-10)	
(A-2)		(A-11)	
(A-3)		(A-12)	
(A-4)		(A-13)	
(A-5)		(A-14)	
(A-6)		(A-15)	
(A-7)			
(A-8)			
(A-9)			

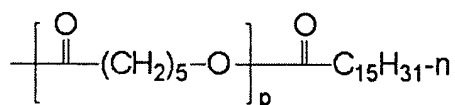




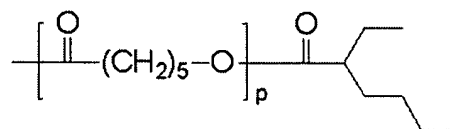
(A-29)



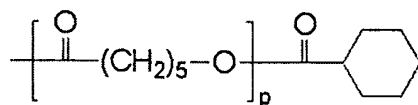
(A-30)



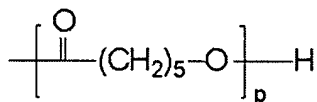
(A-31)



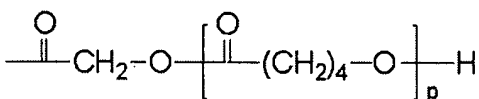
(A-32)



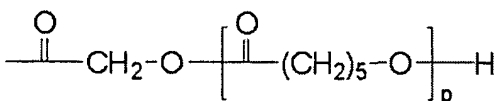
(A-33)

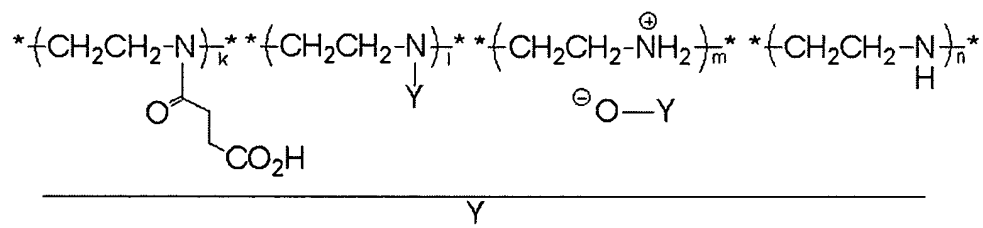


(A-34)

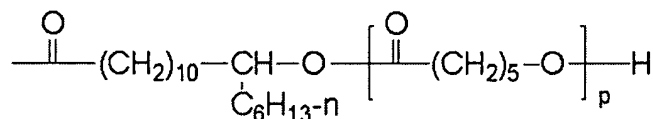


(A-35)

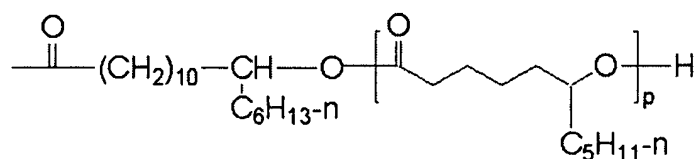




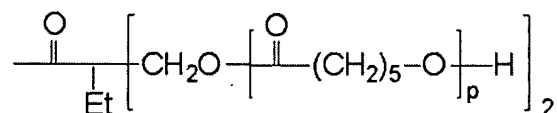
(A-36)



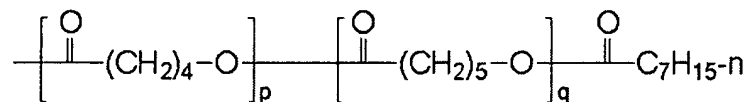
(A-37)



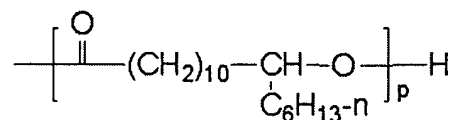
(A-38)



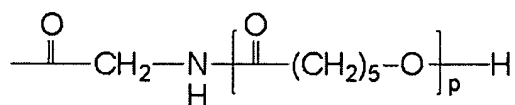
(A-39)



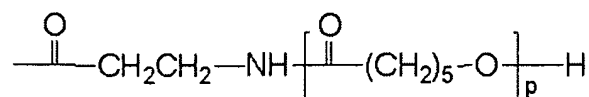
(A-40)



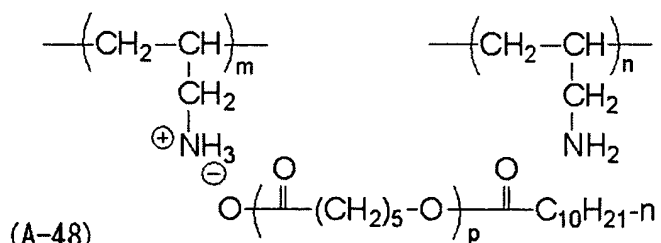
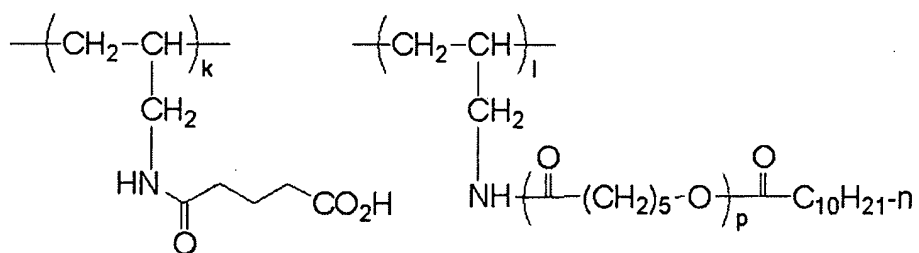
(A-41)



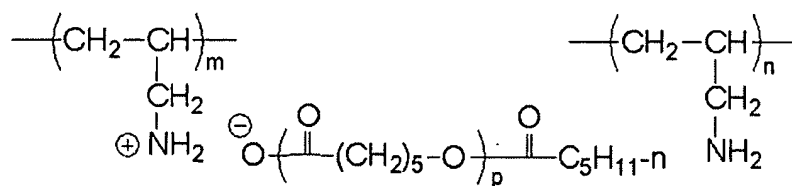
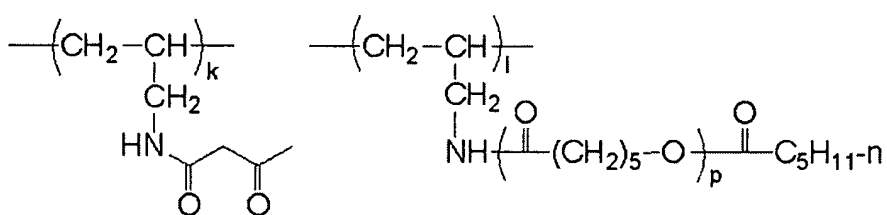
(A-42)



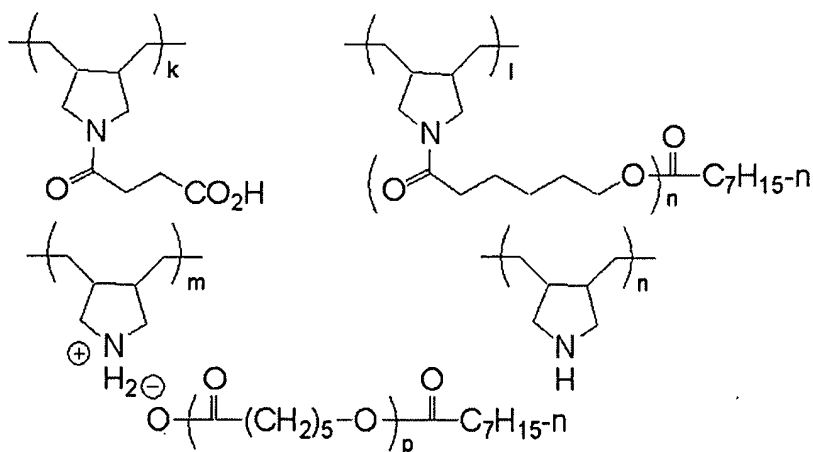
(A-47)



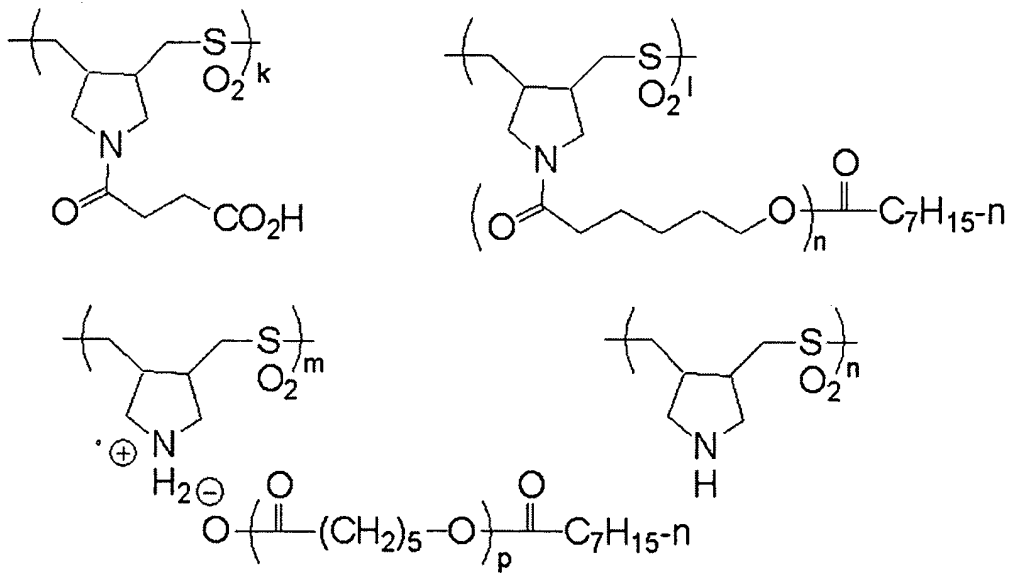
(A-48)



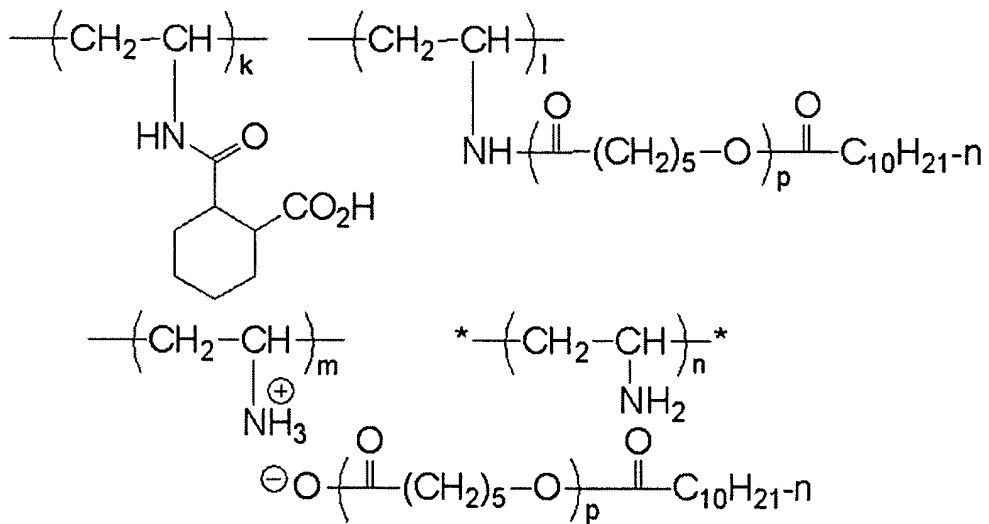
(A-49)



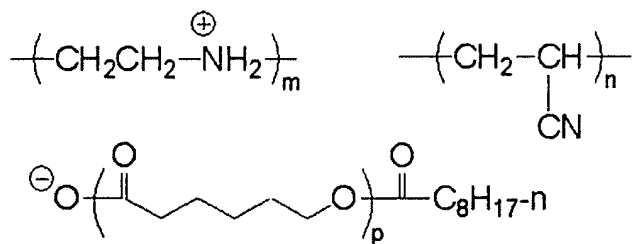
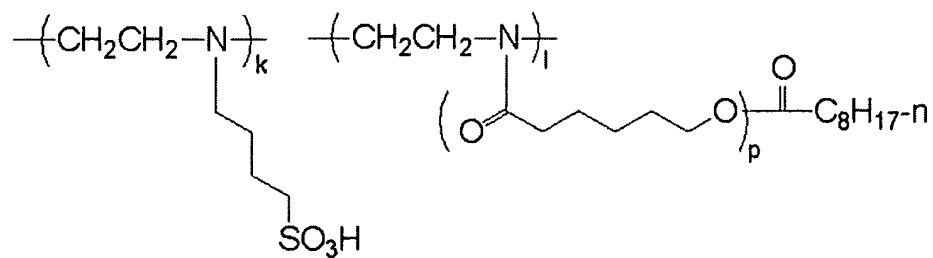
(A-50)



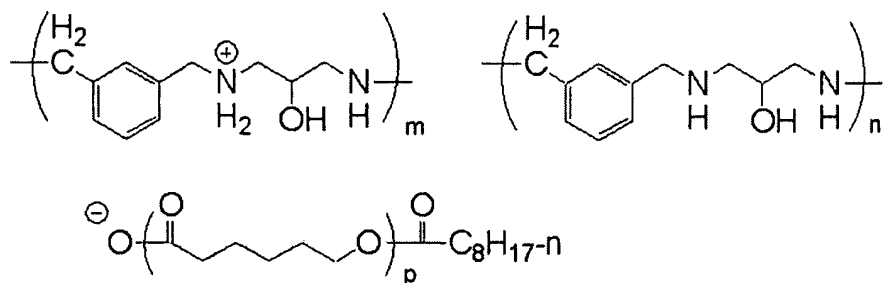
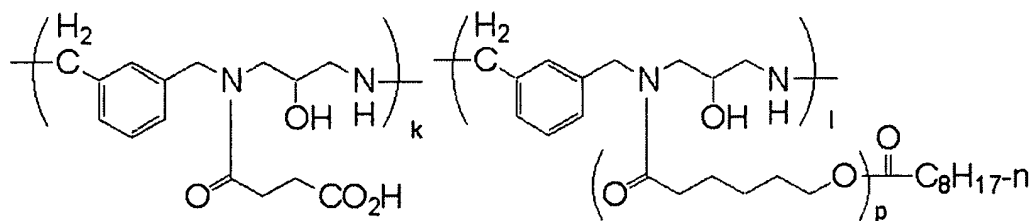
(A-51)



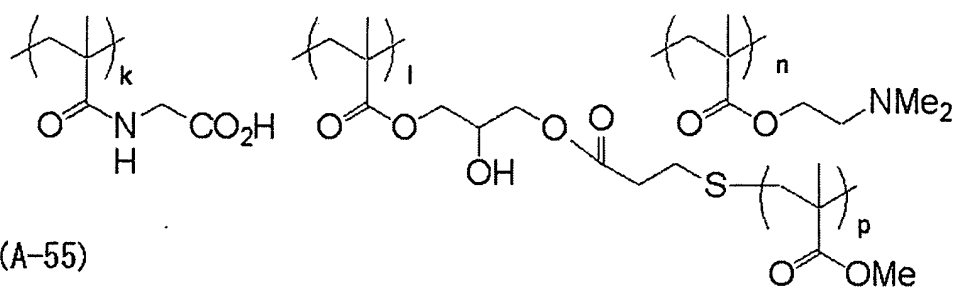
(A-52)



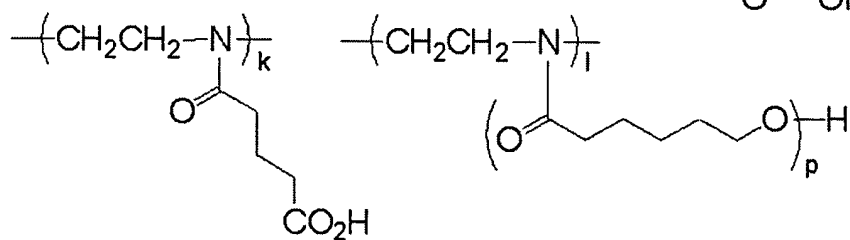
(A-53)



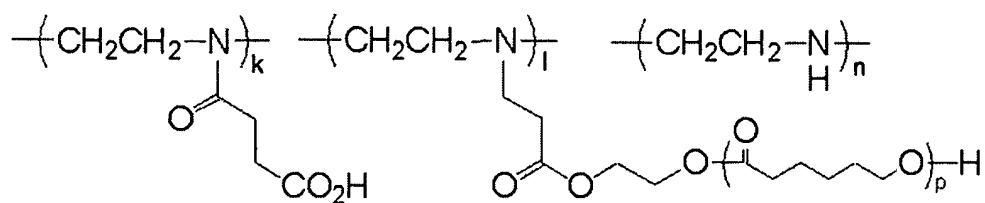
(A-54)



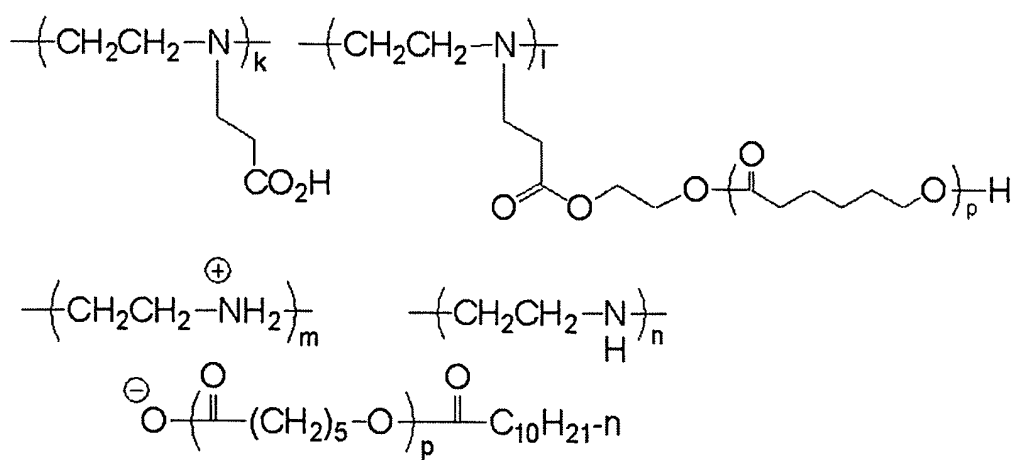
(A-55)



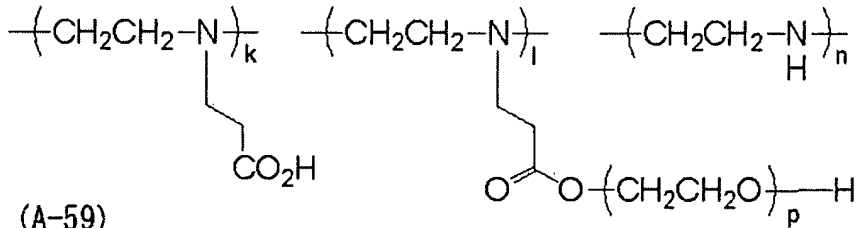
(A-56)



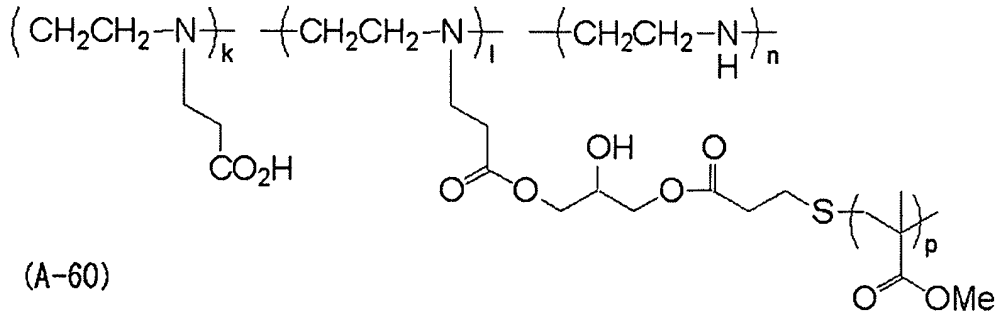
(A-57)



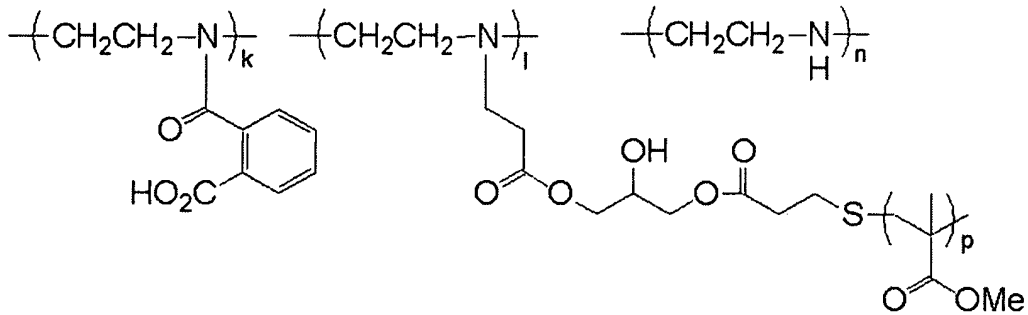
(A-58)



(A-59)



(A-60)



-含氮原子的樹脂的製造方法-

作為前述含氮原子的樹脂的製造方法，例如可舉出(1)使具有一級胺基及二級胺基的至少一者之樹脂、前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物、及前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物反應之方法；及(2)藉由含氮原子的單體、含有前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的單體、及含有前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之單體進行聚合之方法等。該等之中，以使用前述(1)製造之方法為佳。

--(1)的製造方法--

作為前述(1)的製造方法，可舉出(a)使具有一級胺基

及二級胺基的至少一者之樹脂、前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物、及前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物同時反應之方法；(b)使具有一級胺基及二級胺基的至少一者之樹脂、及前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物反應之後，使該反應的生成物與前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物反應之方法；及(c)使具有一級胺基及二級胺基的至少一者之樹脂、及前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物反應之後，使該反應的生成物與前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物反應之方法等。該等之中，以前述(c)的製造方法為佳。

---具有一級胺基及二級胺基的至少一者之樹脂---

作為前述具有一級胺基及二級胺基的至少一者之樹脂，可舉出具有構成前述具有氮原子的主鏈之胺基之聚合物。作為具有前述胺基之聚合物，例如可舉出將聚(伸烷基亞胺)、聚烯丙胺、聚二烯丙胺、間二甲苯二胺-表氯醇聚縮合物、聚乙烯胺、3-二烷胺基丙基(甲基)丙烯酸胺作為共聚合成分而含有之共聚物；及將(甲基)丙烯酸 2-二烷胺基乙酯作為共聚合成分而含有之共聚物等。該等之中，以聚(伸烷基亞胺)、聚烯丙胺為佳。

---在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物

所謂前述一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物，係表示能夠與前述具有一級胺基及二級胺基的

至少一者之樹脂反應，且能夠使前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基對在前述含氮原子的樹脂之前述具有氮原子的主鏈存在之氮原子進行鍵結之化合物。

作為前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物，例如可舉出環狀羧酸酐、含鹵素原子的羧酸、磺內酯、倍羧烯、環狀磺酸基羧酸酐、含 $-\text{COCH}_2\text{COCl}$ 的化合物、氰基乙醯氯等。該等之中，就生產性而言，以環狀羧酸酐、磺內酯、倍羧烯為佳。

作為前述環狀羧酸酐，係以碳數 4~30 的環狀羧酸酐為佳。作前述碳數 4~30 的環狀羧酸酐，例如可舉出琥珀酸酐、戊二酸酐、伊康酸酐、順丁烯二酸酐、烯丙基琥珀酸酐、丁基琥珀酸酐、正辛基琥珀酸酐、正癸基琥珀酸酐、正十二基琥珀酸酐、正十四基琥珀酸酐、正二十二烯基琥珀酸酐、(2-己烯-1-基)琥珀酸酐、(2-甲基丙烯-1-基)琥珀酸酐、(2-十二烯-1-基)琥珀酸酐、正辛烯基琥珀酸酐、(2,7-辛二烯-1-基)琥珀酸酐、乙醯基蘋果酸酐、二乙醯基酒石酸酐、氯橋酸酐、環己烷-1,2-二羧酸酐、3 或 4-甲基環己烷-1,2-二羧酸酐、四氟琥珀酸酐、3 或 4-環己烯-1,2-二羧酸酐、4-甲基-4-環己烯-1,2-二羧酸酐、酞酸酐、四氯酞酸酐、萘酸酐、雙環[2.2.2]辛-7-烯-2,3,5,6-四羧酸二酐、焦蜜石酸二酐、內消旋-丁烷-1,2,3,4-四羧酸二酐、1,2,3,4-環戊烷羧酸二酐等。

作為前述含鹵素原子的羧酸，例如可舉出氯乙酸、溴乙酸、碘乙酸、4-氯-正丁酸等。

作為前述磺內酯，例如可舉出丙烷磺內酯、1,4-丁

烷磺內酯等。

作為環狀磺酸基羧酸酐，例如可舉出 2-磺酸基苯甲酸酐。

作為前述 $-\text{COCH}_2\text{COCl}$ 的化合物，例如可舉出乙烯丙二醯氯。

---數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物---

所謂前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物，係表示能夠與前述具有一級胺基及二級胺基的至少一者之樹脂進行反應，且使前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈對前述含氮原子的樹脂之具有前述具有氮原子的主鏈進行鍵結之化合物。

前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物，較佳是數量平均分子量為 500~1,000,000 的聚合物且在其末端具有能夠與在前述含氮原子的樹脂之前述具有氮原子的主鏈進行共價鍵結及離子鍵結的任一者之基，更佳是數量平均分子量為 500~1,000,000 的聚合物且在其一末端具有游離羧基。

作為前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物，例如可舉出具有前述通式(IV)所表示的游離羧酸之聚酯(在一末端具有羧基之聚酯)、在一末端具有游離羧酸之聚醯胺、在一末端具有游離羧酸之聚(甲基)丙烯酸系樹脂。該等之中，以具有前述通式(IV)所表示的游離羧酸之聚酯為更佳。

前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物，係能夠藉由眾所習知的方法來合成，例如具有

前述通式(IV)所表示的游離羧酸之聚酯，係能夠藉由前述(IV-1)羧酸與內酯的聚縮合、前述(IV-2)含羥基的羧酸的聚縮合、前述(IV-3)二元醇與二元羧酸(或環狀酸酐)的聚縮合等來製造。

前述在一末端含有游離羧酸之聚醯胺，係能夠藉由含胺基的羧酸(例如甘胺酸、丙胺酸、 β -丙胺酸、2-胺基丁酸等)的自縮合等來製造。

前述在一末端含有游離羧酸之聚(甲基)丙烯酸酯，係能夠藉由在含羧酸的鏈轉移劑(例如 3-巰基丙酸等)的存在下，使(甲基)丙烯酸系單體進行自由基聚合來製造。

作為在製造前述含氮原子的樹脂之反應溫度，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 20°C~200°C 為佳，以 40°C~150°C 為更佳。

作為在前述製造之反應時間，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，就生產性而言，以 1 小時~48 小時為佳，以 1 小時~24 小時為更佳。

在前述製造之反應，亦可在溶劑存在下進行反應。作為前述溶劑，可舉出水、亞碲化合物(例如二甲基亞碲等)、酮化合物(例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮等)、酯化合物(例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酸乙酯、丙二醇 1-1-甲基醚 2-乙酸酯等)、醚化合物(例如，二乙醚、二丁醚、四氫呋喃等)、脂肪族烴化合物(例如，苯、己烷等)、芳香族烴化合物(例如，甲苯、二甲苯、萘等)、腈化合物(例如，乙腈、丙腈等)、醯胺化合物(例如，N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯啉酮等)、羧

酸化合物(例如乙酸、丙酸等)、醇化合物(例如, 甲醇、乙醇、異丙醇、正丁醇、3-甲基丁醇、1-甲氧基-2-丙醇等)、鹵素系溶劑(例如, 氯仿、1,2-二氯乙烷等)等。

使用前述溶劑時, 相對於反應原料, 以使用 0.1 質量倍~100 質量倍為佳, 以使用 0.5 質量倍~10 質量倍為更佳。

作為前述製造之前述含氮原子的樹脂的純化方法, 係沒有特別限制, 能夠按照目的而適當地選擇, 例如, 可舉出再沈法。藉由使用前述再沈除去低分子量成分, 且將所得到之前述含氮原子的樹脂作為填料的分散劑而使用時, 分散性提升。

再沈係以使用己烷等的烴系溶劑、甲醇等的醇系溶劑為佳。

--(2)的製造方法--

作為在前述(2)的製造方法所使用之含氮原子的單體, 係沒有特別限制, 能夠按照目的而適當地選擇, 例如可舉出(甲基)丙烯酸 2-烷胺基乙酯、3-二烷胺基丙基(甲基)丙烯醯胺、乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑等。該等之中, 以含三級胺基的單體為佳, 以(甲基)丙烯酸 2-烷胺基乙酯、3-二烷胺基丙基(甲基)丙烯醯胺為更佳。

在前述(2)的製造方法所使用之含有前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基之單體, 係以含有前述在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基之(甲基)丙烯醯胺為佳, 例如, 以 N-(甲基)丙烯醯基甘胺酸、N-(甲基)丙烯醯基丙胺酸等的含(甲基)丙烯醯基之胺基酸為更

佳。

作為在前述(2)的製造方法所使用之含有前述數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈之單體，可舉出眾所習知的單體，以在聚(甲基)丙烯酸酯、聚苯乙烯或聚酯的一末端具有聚合性基之單體為佳。又，作為此種單體，係以東亞合成公司製MACROMONOMER-AA-6(末端基為甲基丙烯醯基之聚甲基丙烯酸甲酯)、AS-6(末端基為甲基丙烯醯基之聚苯乙烯)、AN-6S(末端基為甲基丙烯醯基之苯乙烯與丙烯腈的共聚物)、AB-6(末端基為甲基丙烯醯基之聚丙烯酸丁酯)、DAICEL化學公司製PLACCEL FM5(甲基丙烯酸2-羥基乙酯的 ϵ -己內酯5莫耳當量加成品)、FA10L(甲基丙烯酸2-羥基乙酯的 ϵ -己內酯10莫耳當量加成品)、在特開平2-272009號公報所記載之聚酯系巨分子單體(macromer)為佳。

在前述(2)的製造方法之聚合，係以在氮氣環境下使用自由基聚合起始劑而進行為佳。

作為前述自由基聚合起始劑，係能夠使用眾所習知的自由基聚合起始劑，就分子量的調整和處理而言，以偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙異丁酸甲酯為佳。

前述自由基聚合起始劑係相對於總單體的莫耳數，以使用0.01莫耳%~10莫耳%為佳，以使0.1莫耳%~5莫耳%為更佳。

在前述聚合，為了調整分子量，亦可添加鏈轉移劑。作為前述鏈轉移劑，以醇化合物為佳，以碳數5~20的烷硫醇(alkanethiol)、2-巯基乙醇、2-巯基丙酸為更佳。

前述鏈轉移劑係相對於總單體的莫耳數，以使用 0.01 莫耳%~10 莫耳%為佳，以使 0.1 莫耳%~5 莫耳%為更佳。

作為在前述聚合之反應溫度，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，60°C~100°C 為佳，以 70°C~90°C 為更佳。

作為在聚合時之反應溶劑，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在前述(1)的製造方法所例示之溶劑。

作為如此進行而得到之前述含氮原子的樹脂的重量平均分子量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 3,000~1,000,000 為佳，以 5,000~500,000 為更佳。前述重量平均分子量為前述範圍時，就高顯像性及保存安定性而言，乃是有利的。

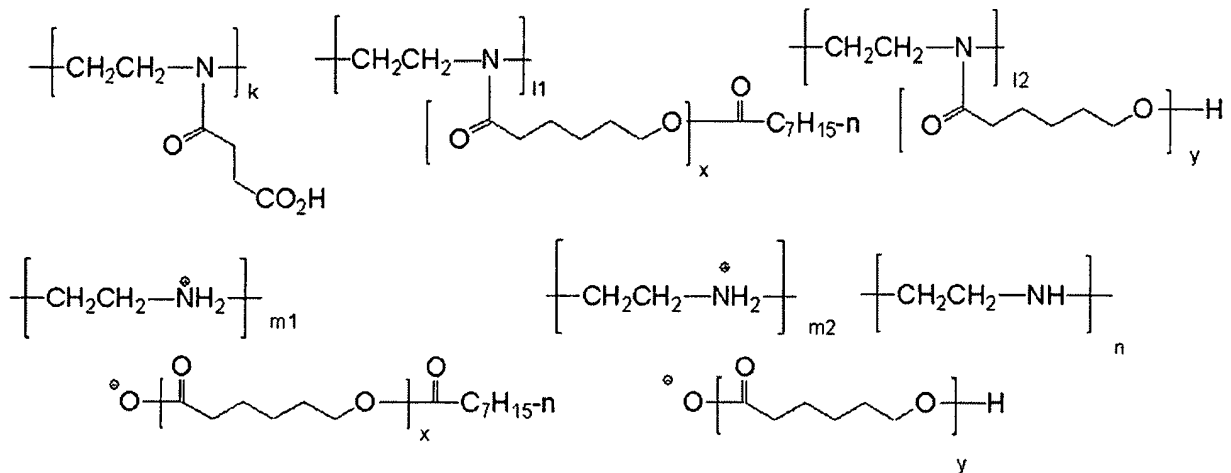
作為前述含氮原子的樹脂的含量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於前述感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 0.1 質量份~70 質量份為佳，以 1.0 質量份~50 質量份為更佳，以 2.0 質量份~30 質量份為特佳。前述含量為小於 0.1 質量份時，有填料的分散性低落且黏度上升之情形，大於 70 質量份時，在填料的分散時，有產生粒子間交聯致使保存安定性低落之情形。前述含量在前述特定範圍時，就填料分散後的安定性而言，乃是有利的。

在前述含氮原子的樹脂之前述具有氮原子的主鏈，氮原子的存在係能夠使用酸滴定等的方法來確認。

前述含氮原子的樹脂之前述 pKa 為 14 以下的官能基的存在，及具有該官能基之基係與在前述具有氮原子的主鏈所存在的氮原子鍵結，係能夠使用鹼滴定法、核磁共振光譜法、紅外線光譜法等的方法來確認。

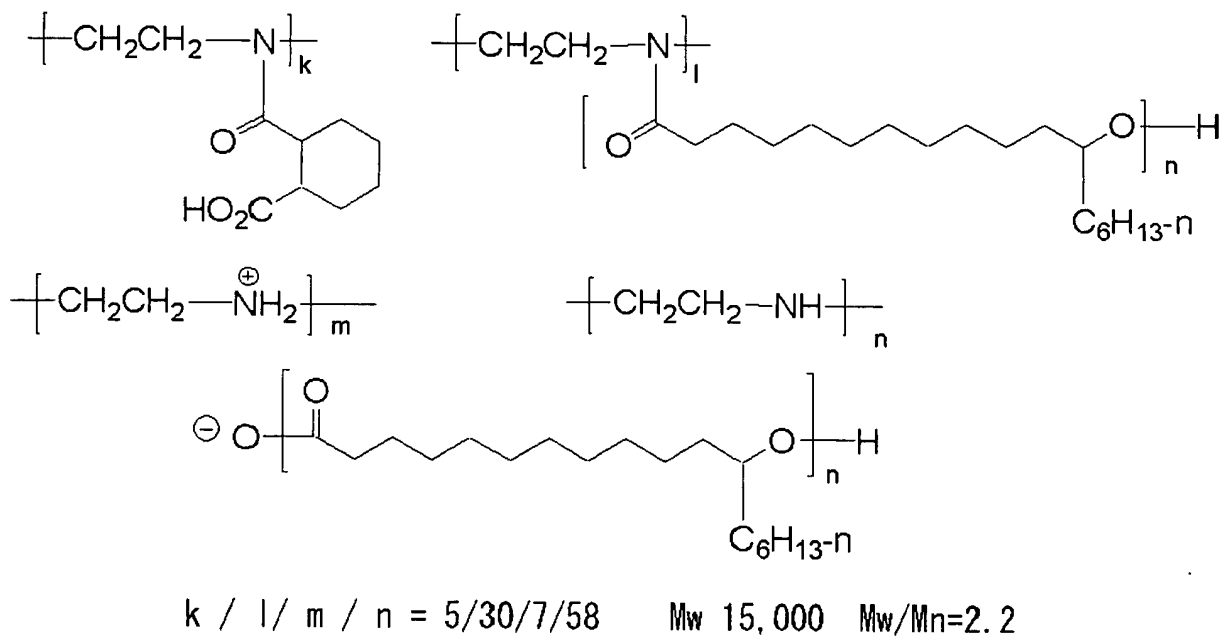
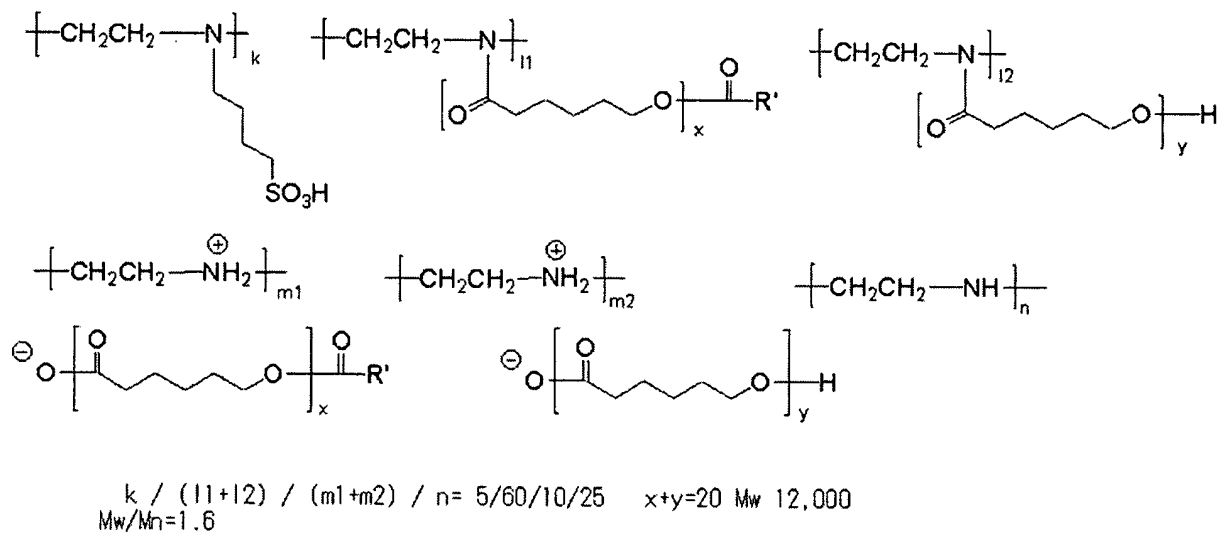
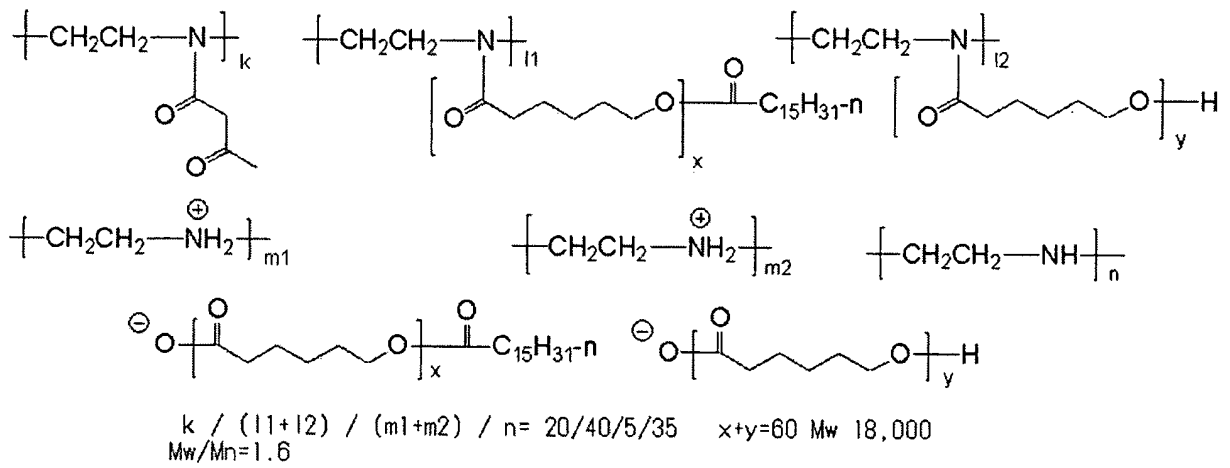
前述含氮原子的樹脂的前述數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈係與前述具有氮原子的主鏈鍵結，係能夠使用核磁共振光譜法、GPC 法等的方法來確認。

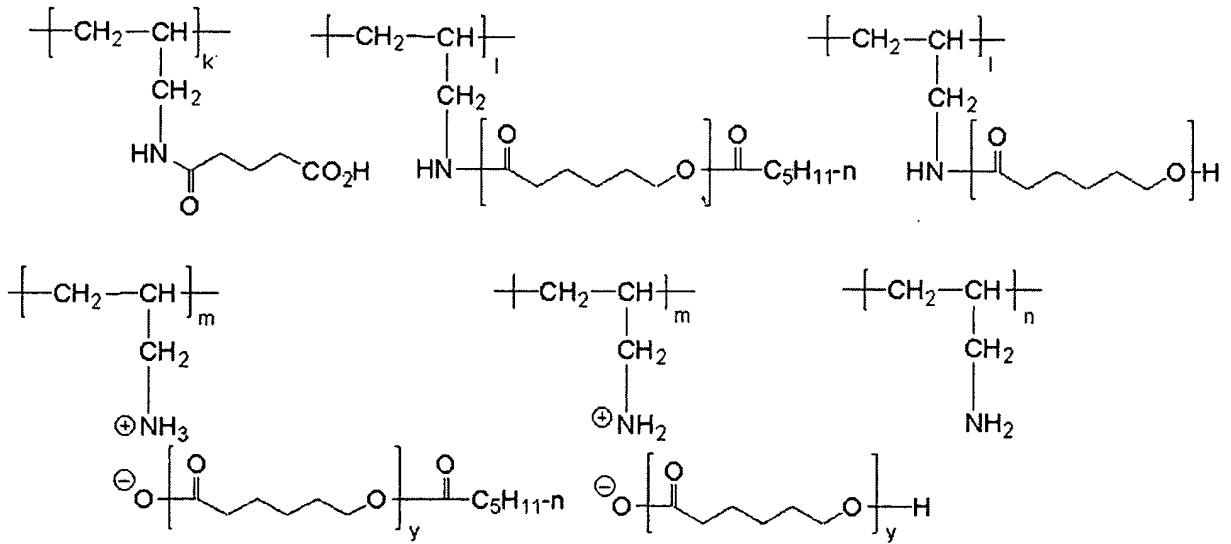
以下，將前述含氮原子的樹脂的具體例與其分子量同時記載。



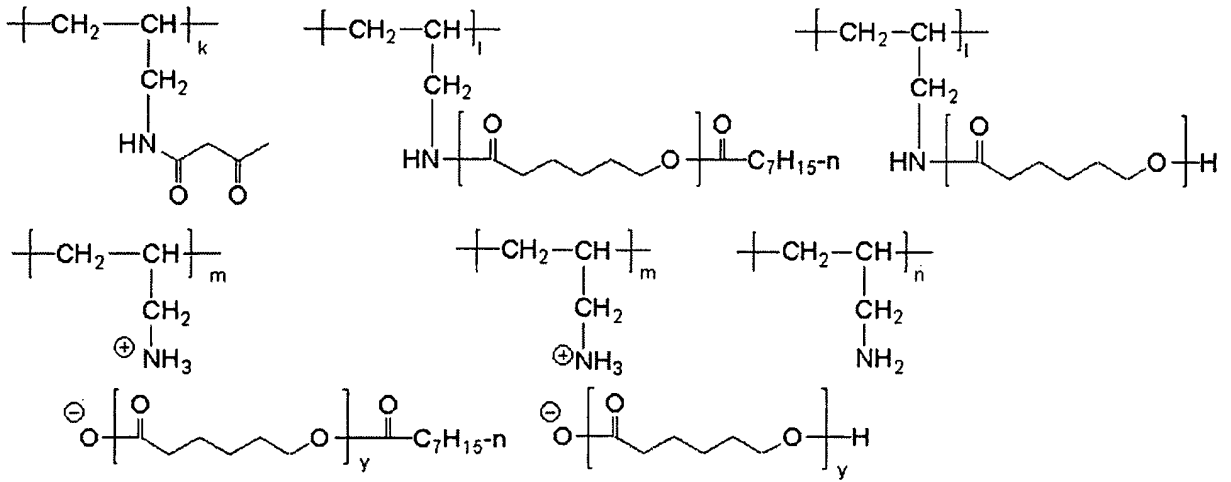
$$k / (11+12) / (m1+m2) / n = 10/50/5/35 \quad x+y=40 \quad Mw \ 24,000 \quad Mw/Mn=1.6$$

201216004

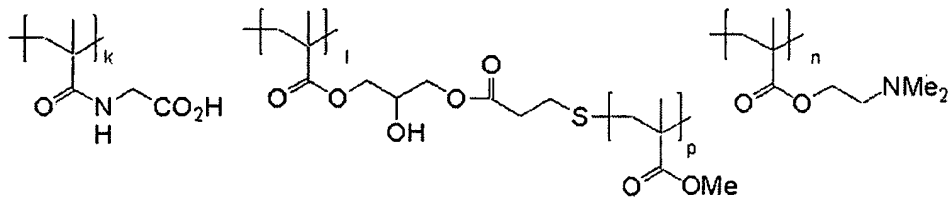




$k / (l+12) / (m_1+m_2) / n = 30/60/5/5$ Mw 40,000
Mw/Mn=2.5



$k / (l+12) / (m_1+m_2) / n = 20/70/5/5$ Mw 42000
Mw/Mn=2.5



$k/l/n=10/ 64 / 26$ Mw 32,000 Mw/Mn = 1.6.

< 樹脂 >

作為前述樹脂，係只要前述含氮原子的樹脂以外的樹脂且為了導入感光性基及賦予鹼顯像性之酸基之化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例

如導入感光性基及酸基之聚(甲基)丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚胺甲酸酯樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯胺酸樹脂、聚醚樹脂、聚脲樹脂、聚碳酸酯樹脂等。而且，可舉出使具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂與含乙烯基的有機酸反應之後，進而使多元酸酐反應而得到之聚合物；使具有環氧丙基或脂環式環氧基之乙烯基化合物對含羧基的樹脂之至少一部分的酸基進行附加而成之改性共聚物；使具有異氰酸基或酸酐之乙烯基化合物對含羥基的樹脂之至少一部分的羥基進行附加而成之改性共聚物；使具有異氰酸基或酸酐之乙烯基化合物對含胺基的樹脂之至少一部分的胺基進行附加而成之改性共聚物；含乙烯基的二醇或二胺的共聚物；具有環氧丙基或氧雜環丁烷基或脂環式環氧基之乙烯基化合物的開環聚合物等。

該等之中，係以使具有 2 個以上的環氧基之環氧樹脂與含乙烯基的有機酸反應之後，進而使多元酸酐反應而得到之聚合物、聚異氰酸酯及由聚異氰酸酯所構成之聚胺甲酸酯樹脂為佳。

作為前述聚胺甲酸酯樹脂，係具有聚異氰酸酯及源自聚異氰酸酯之結構，作為前述聚胺甲酸酯樹脂，就鹼顯像性及硬化膜的強韌性而言，係以使用含酸改性乙烯基的聚胺甲酸酯樹脂佳。

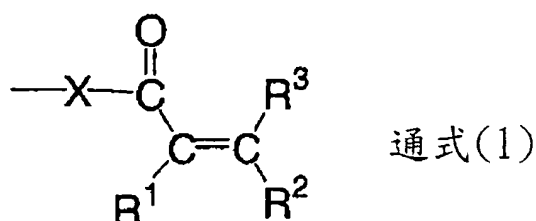
-含酸改性乙烯基的聚胺甲酸酯樹脂-

作為前述含酸改性乙烯基的聚胺甲酸酯樹脂，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出 (i) 在側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺甲酸酯樹脂；(ii)

含羧基的聚胺甲酸酯與在分子中具有環氧基及乙烯基的化合物進行反應而得到之聚胺甲酸酯樹脂等。

--(i)在側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺甲酸酯樹脂--

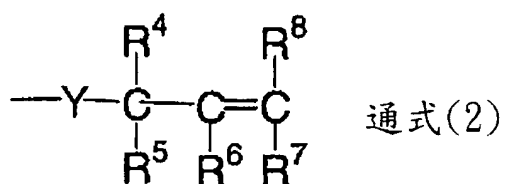
作為在側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺甲酸酯樹脂，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在其側鏈具有下述通式(1)~(3)所表示的官能基之至少1個者。



前述通式(1)中， $R^1 \sim R^3$ 係各自獨立地表示氫原子及1價的有機基的任一者。作為前述 R^1 ，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出氫原子、亦可具有取代基之烷基等。該等之中，就自由基反應性高而言，以氫原子、甲基為佳。又，作為前述 R^2 及 R^3 ，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，各自獨立地，例如可舉出氫原子、鹵素原子、胺基、羧基、烷氧基羰基、磺酸基、硝基、氰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之烷氧基、亦可具有取代基之芳氧基、亦可具有取代基之烷胺基、亦可具有取代基之芳胺基、亦可具有取代基之烷基磺醯基、亦可具有取代基之芳基磺醯基等。該等之中，就自由基反應性高而言，以氫原子、羧基、烷氧基羰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳基為佳。

前述通式(1)中，X係表示氧原子、硫原子及-N(R¹²)-的任一者，且前述R¹²係表示氫原子及1價的有機基的任一者。作為前述R¹²，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出亦可具有取代基之烷基等。該等之中，就自由基反應性高而言，以氫原子、甲基、乙基、異丙基為佳。

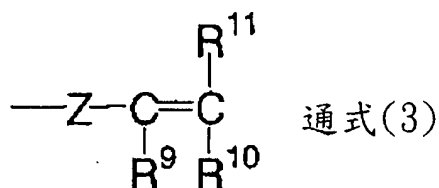
在此，作為能夠導入之前述取代基，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出烷基、烯基、炔基、芳基、烷氧基、芳氧基、鹵素原子、胺基、烷胺基、芳胺基、羧基、烷氧基羰基、磺酸基、硝基、氰基、醯胺基、烷基磺醯基、芳基磺酸基等。



前述通式(2)中，R⁴~R⁸係各自獨立地表示氫原子及1價的有機基之任一者。作為前述R⁴~R⁸，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，可舉出氫原子、鹵素原子、胺基、二烷胺基、羧基、烷氧基羰基、磺酸基、硝基、氰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳基、亦可具有取代基之烷氧基、亦可具有取代基之芳氧基、亦可具有取代基之烷胺基、亦可具有取代基之芳胺基、亦可具有取代基之烷基磺酸基、亦可被取代之芳基磺酸基等。該等之中，就自由基反應性高而言，以氫原子、羧基、烷氧基羰基、亦可被取代之烷基、亦可

被取代之芳基為佳。

作為能夠導入的取代基，可舉出與前述通式(1)同樣者。又，Y係表示氧原子、硫原子及-N(R¹²)-的任一者。前述R¹²係與前述通式(1)的R¹²同義，且較佳例子亦同樣。

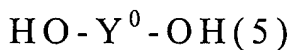
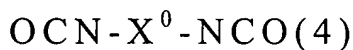


前述通式(3)中，R⁹~R¹¹係各自獨立地表示氫原子及1價的有機基之任一者。前述通式(3)中，作為前述R⁹，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，可舉出氫原子、亦可具有取代基之烷基等。該等之中，就自由基反應性高而言，以氫原子、甲基為佳。前述通式(3)中，作為前述R¹⁰及R¹¹，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，可舉出氫原子、鹵素原子、胺基、二烷胺基、羧基、烷氧基羰基、磺酸基、硝基、氰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳基、亦可具有取代基之烷氧基、亦可具有取代基之芳氧基、亦可具有取代基之烷胺基、亦可具有取代基之芳胺基、亦可具有取代基之烷基磺醯基、亦可具有取代基之芳基磺醯基等。該等之中，就自由基反應性高而言，以氫原子、羧基、烷氧基羰基、亦可具有取代基之烷基、亦可具有取代基之芳基為佳。

在此，作為能夠導入的取代基，可例示與前述通式

(1)同樣者。又，Z係表示氧原子、硫原子、 $-N(R^{13})-$ 、或亦可具有取代基之伸苯基。作為前述 R^{13} ，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，可舉出亦可具有取代基之烷基等。該等之中，就自由基反應性高而言，以甲基、乙基、異丙基為佳。

前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵之胺甲酸酯樹脂，係將下述通式(4)所表示之二異氰酸酯化合物的至少1種、與下述通式(5)所表示之二醇化合物的至少1種之反應生成物所表示之結構單元作為基本骨架之聚胺甲酸酯樹脂。



前述通式(4)及(5)中， X^0 、 Y^0 係各自獨立地表示二價的有機殘基。

前述通式(4)所表示之二異氰酸酯化合物、或前述通式(5)所表示之二醇化合物的至少任一者，係具有前述通式(1)~(3)所表示的基之至少1者時，作為該二異氰酸酯化合物與該二醇化合物的反應生成物，係生成在側鏈導入有前述通式(1)~(3)所表示的基之聚胺甲酸酯樹脂。依照如此的方法，相較於在聚胺甲酸酯的反應生成後進行取代、導入所需要的側鏈，能夠容易地製造在側鏈導入有前述通式(1)~(3)所表示的基之聚胺甲酸酯樹脂。

作為前述通式(4)所表示之二異氰酸酯化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出使三異氰酸酯化合物與1當量之具不飽和基的單官能醇

或單官能胺化合物進行加成反應而得到之生成物等。

作為前述三異氰酸酯化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0034]~[0035] 所記載之化合物等。

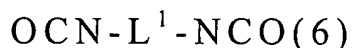
作為前述具有不飽和基的單官能醇或單官能胺化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0037]~[0040] 所記載之化合物等。

在此，作為在前述聚胺甲酸酯樹脂的側鏈導入不飽和基之方法，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，作為聚胺甲酸酯樹脂的原料，以使用在側鏈含有不飽和基的二異氰酸酯化合物之方法為佳。作為前述二異氰酸酯化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，係能夠藉由使三異氰酸酯化合物與 1 當量之具有不飽和基的單官能醇或單官能胺化合物進行加成反應而得到之二異氰酸酯化合物，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0042]~[0049] 所記載之在側鏈具有不飽和基之化合物等。

在前述側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺甲酸酯樹脂，從提升與聚合性組成物中的其他成分之相溶性、提升保存安定性之觀點，亦能夠使前述含不飽和基的二異氰酸酯化合物以外的二異氰酸酯化合物共聚合。

作為前述使其共聚合之二異氰酸酯化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例下述通式(6)

所表示之二異氰酸酯化合物。



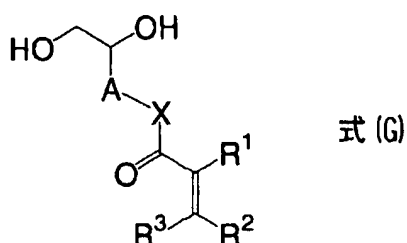
前述通式(6)中， L^1 係表示亦可具有取代基之二價的脂肪族或芳香族烴基。按照必要， L^1 亦可以具有不與異氰酸酯基反應之其他的官能基、例如酯、胺甲酸酯、醯胺、脲基。

作為前述通式(6)所表示之二異氰酸酯化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出如 2,4-甲苯二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯的二聚物、2,6-甲苯二異氰酸酯、對苯二甲基二異氰酸酯、間苯二甲基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、3,3'-二甲基聯苯基-4,4'-二異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯化合物；六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、二聚酸二異氰酸酯等的脂肪族二異氰酸酯化合物；異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-亞甲雙(環己基異氰酸酯)、甲基環己烷-2,4(或2,6)二異氰酸酯、1,3-(異氰酸酯甲基)環己烷等的脂環族二異氰酸酯化合物；1 莫耳 1,3-丁二醇與 2 莫耳甲苯二異氰酸酯之加成物等二醇與二異氰酸酯的反應物之二異氰酸酯化合物等。

作為前述通式(5)所表示之二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出聚醚二醇化合物、聚酯二元醇化合物、聚碳酸酯二醇化合物等。

在此，作為在聚胺甲酸酯樹脂的側鏈導入不飽和基之方法，係除了前述的方法以外，使用在側鏈具有不飽

和基的二醇化合物作為製造聚胺甲酸酯的原料之方法亦佳。在前述側鏈具有不飽和基的二醇化合物，例如亦可以是市售之如三羥甲基丙烷一烯丙基醚，亦可以是藉由鹵化二醇化合物、三醇化合物、胺基二醇化合物等的化合物、與含有不飽和基之羧酸、酸氯化物、異氰酸酯、醇、胺、硫醇、鹵化烷基化合物等的化合物反應而容易地製造之化合物。作為前述在側鏈具有不飽和基的二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0057]~[0060]所記載之化合物；及下述通式(G)所表示之在特開 2005-250438 號公報的段落 [0064]~[0066]所記載之化合物等。該等之中，以下述通式(G)所表示之在特開 2005-250438 號公報的段落 [0064]~[0066]所記載之化合物為佳。



前述通式(G)中， $R^1 \sim R^3$ 係各自獨立地表示氫原子或 1 價的有機基，A 係表示二價的有機殘基，X 係表示氧原子、硫原子或 $-N(R^{12})-$ ，前述 R^{12} 係表示氫原子或 1 價的有機基。

又，在前述通式(G)之 $R^1 \sim R^3$ 及 X 係與在前述通式(1)之 $R^1 \sim R^3$ 及 X 同義且較佳態樣亦同樣。

認為藉由使用源自前述通式(G)所表示的二醇化合物之聚胺基甲酸酯樹脂，且藉由抑制起因於立體障礙大的2級醇之聚合物主鏈的過剩分子運動之效果，能夠達成提升層的被膜強度。

前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂，係例如從使與感光性組成物中的其他成分之相溶性提升且使保存安定性提升之觀點，能夠共聚合在前述側鏈含有不飽和基的二醇化合物以外的二醇化合物。

作為前述在側鏈含有不飽和基的二醇化合物以外的二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出聚醚二醇化合物、聚酯二醇化合物、聚碳酸酯二醇化合物等。

作為前述聚醚二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0068]~[0076]所記載之化合物。

作為前述聚酯二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0077]~[0079]、段落 [0083]~[0085]之 No.1~ No.8 及 No.13~ No.18 所記載之化合物。

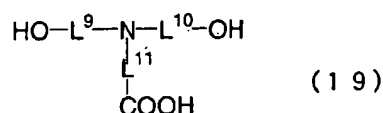
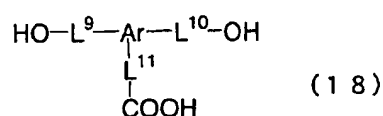
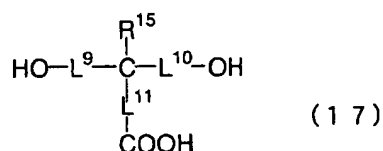
作為前述聚碳酸酯二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0080]~[0081]及段落 [0084]之 No.9~ No.12 所記載之化合物。

又，合成前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂，係除了上述的二醇化合物以外，亦能夠併

用具有不會與異氰酸酯基反應的取代基之二醇化合物。

前述具有不會與異氰酸酯基反應的取代基之二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0087]~[0088]所記載之化合物。

而且，合成前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂，係除了上述二醇化合物以外，亦能夠併用具有羧基之二醇化合物。作為前述具有羧基之二醇化合物，係例如包含以下的通式(17)~(19)所表示者。



前述通式(17)~(19)中，作為 R^{15} ，係只要具有氫原子、亦可具有取代基(例如包含氰基、硝基、-F、-Cl、-Br、-I 等的鹵素原子、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}^{16}$ 、 $-\text{OR}^{16}$ 、 $-\text{NHCONHR}^{16}$ 、 $-\text{NHCOOR}^{16}$ 、 $-\text{NHCOR}^{16}$ 、 $-\text{OCONHR}^{16}$ (在此，前述 R^{16} 係表示碳數 1~10 的烷基或碳數 7~15 的芳烷基)等的各基)之烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、芳氧基者，沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以氫原子、碳數 1~8 個的烷基、碳數 6~15 個的芳基為佳。

前述通式(17)~(19)中， L^9 、 L^{10} 、 L^{11} 係可以各自相同，亦可以不同，且只要表示單鍵、亦可具有取代基(例如以烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、鹵基(halogeno)的各基為佳)之二價的脂肪族或芳香族烴基，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以碳數 1~20 個的伸烷基、碳數 6~15 個的伸芳基為佳，以碳數 1~8 個的伸烷基為更佳。又，按照必要在前述 L^9 ~ L^{11} 中亦可具有不會與異氰酸酯基反應的其他官能基、例如羰基、酯、胺甲酸酯、醯胺、脲、醚基。而且，前述 R^{15} 、 L^7 、 L^8 、 L^9 之中的 2 個或 3 個亦可形成環。

前述通式(18)中，作為 Ar，係只要表示亦可具有取代基之三價的芳香族烴者，沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以碳數 6~15 個的芳香族為佳。

作為上述通式(17)~(19)所表示之具有羧基的二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出 3,5-二羥基苯甲酸、2,2-雙(羥甲基)丙酸、2,2-雙(2-羥乙基)丙酸、2,2-雙(3-羥丙基)丙酸、雙(羥甲基)乙酸、雙(4-羥苯基)乙酸、2,2-雙(羥甲基)丁酸、4,4-雙(4-羥苯基)戊酸、酒石酸、N,N-二羥乙基甘胺酸、N,N-雙(2-羥乙基)-3-羧基-丙醯胺等。

藉由此種羧基的存在，因為能夠對聚胺基甲酸酯樹脂賦予氫鍵性及鹼可溶性之特性，乃是較佳。更具體地，在前述側鏈具有乙烯性不飽和鍵基之聚胺基甲酸酯樹脂，係進而在側鏈具有羧基之樹脂，更具體地，側鏈的乙烯基係以 0.05mmol/g~3.0 mmol/g 為佳，以 0.5mmol/g

~2.7 mmol/g 為更佳，以 0.75mmol/g~2.4 mmol/g 為特佳，而且，以在側鏈具有羧基為佳，酸值係以 20mg KOH/g~120mgKOH/g 為佳，以 30mgKOH/g~110mg KOH/g 為更佳，以 35mgKOH/g~100mgKOH/g 為特佳。

又，合成在側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺基甲酸酯樹脂，係除了上述二醇化合物以外，亦可併用使用二醇化合物使四羧酸二酐開環而成之化合物。

作為使用二醇化合物使四羧酸二酐開環而成之化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落 [0095]~[0101]所記載之化合物。

前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺基甲酸酯樹脂，能夠藉由將上述二異氰酸酯化合物及二醇化合物，在非質子性溶劑中添加按照各自的反應性之活性的眾所習知觸媒且加熱來合成。合成所使用之二異氰酸酯化合物與二醇化合物的莫耳比 ($M_a : M_b$)，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 1 : 1~1.2 : 1 為佳，藉由使用醇類或胺類等進行處理，所需要分子量或黏度的物性之生成物，係能夠以最後不殘留異氰酸酯基的方式來合成。

作為在前述乙烯性不飽和鍵基的前述側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺基甲酸酯樹脂的導入量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，作為乙烯基當量，係以 0.05 mmol/g~3.0 mmol/g 為佳，以 0.5mmol/g~2.7 mmol/g 為更佳，以 0.75mmol/g~2.4 mmol/g 為特佳，而

且，以在前述側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺基甲酸酯樹脂，係與前述乙烯性不飽和鍵基同時在側鏈導入羧基為佳。酸值係以 20mgKOH/g~120mgKOH/g 為佳，以 30mgKOH/g~110mgKOH/g 為更佳，以 35mgKOH/g~00mgKOH/g 為特佳。

作為前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺基甲酸酯樹脂的分子量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，重量平均分子量係以 2,000~50,000 為佳，以 3,000~30,000 為更佳。特別是將前述感光性組成物使用於感光性抗鐳劑時，耐龜裂性、耐熱性優良且使用鹼性顯像液之非影像部的顯像性優良。

又，作為前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵之聚胺基甲酸酯樹脂，亦適合使用在聚合物的末端、主鏈具有不飽和基者。藉由在聚合物的末端、主鏈具有不飽和基，而且在感光性組成物與在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂之間、或在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂間之交聯反應性提升，光硬化物強度係增加。其結果，將在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂使用於印刷配線板時，能夠提供強韌性優良的材料。在此，作為不飽和基，因為容易產生交聯反應，以具有碳-碳雙鍵為特佳。

作為在聚合物末端導入不飽和基之方法，有以下所表示的方法。亦即，在合成上述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂的步驟之藉由聚合物末端的殘留異氰酸酯基、醇類或胺類等進行處理之步驟，使用具

有不飽和基的醇類或胺類等即可。作為此種化合物，具體上，可舉出與在前面作為具有不飽和基之單官能的醇或單官能的胺化合物所舉出之例示化合物同樣者。

又，不飽和基係導入量的控制為容易而能夠增加導入量，又，從交聯反應效率提高之觀點，相較於聚合物末端，以導入至聚合物側鏈為佳。

作為被導入之乙烯性不飽和鍵基，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，就交聯硬化膜形成性而言，以甲基丙烯醯基、丙烯醯基、苯乙烯基為佳，以甲基丙烯醯基、丙烯醯基為更佳，就兼具交聯硬化膜的 formed 性及生保存性而言，以甲基丙烯醯基為特佳。

又，作為甲基丙烯醯基的導入量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，作為乙烯基當量，係以 0.05 mmol/g~3.0 mmol/g 為佳，以 0.5mmol/g~2.7 mmol/g 為更佳，以 0.75mmol/g~2.4 mmol/g 為特佳，

作為在主鏈導入不飽和基的方法，有將在主鏈方向具有不飽和基的二醇化合物使用於合成聚胺基甲酸酯樹脂之方法。作為在前述主鏈方向具有不飽和基之二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，可舉出 cis-2-丁烯-1,4-二醇、trans-2-丁烯-1,4-二醇、聚丁二烯二醇等。

前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂，亦能夠併用含有具有與該特定聚胺基甲酸酯樹脂不同結構的聚胺基甲酸酯樹脂之鹼可溶性高分子。例如，前述在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂，

係能夠併用在主鏈及/或側鏈含有芳香族基之聚胺基甲酸酯樹脂。

作為前述(i)在側鏈具有乙烯性不飽和鍵的聚胺基甲酸酯樹脂之具體例，例如可舉出在特開 2005-250438 號公報的段落[0293]~[0310]所表示之 P-1~P-31 的聚合物。該等之中，係以段落[0308]及[0309]所表示之 P-27 及 P-28 的聚合物為佳。

--(ii)含羧基的聚胺基甲酸酯樹脂與在分子中含有環氧基及乙烯基的化合物進行反應而得到之聚胺基甲酸酯樹脂--

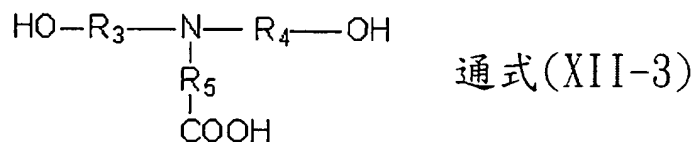
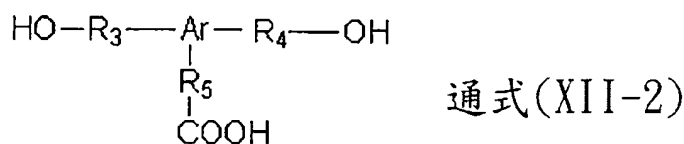
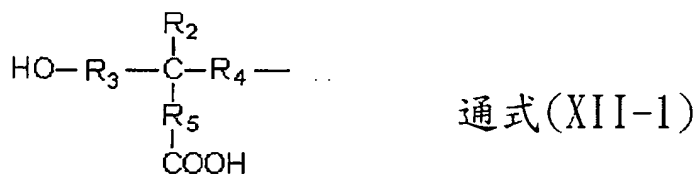
前述含羧基的聚胺基甲酸酯樹脂與在分子中含有環氧基及乙烯基的化合物進行反應而得到之聚胺基甲酸酯樹脂，係能夠使二異氰酸酯、將含羧基的二醇作為必要成分之含羧基的聚胺基甲酸酯、在分子中具有環氧基及乙烯基的化合物進行反應而得到之聚胺基甲酸酯樹脂。該聚胺基甲酸酯樹脂係亦可按照目的，亦可將作為二醇成分之重量平均分子量 300 以下的低分子二醇和重量平均分子量 500 以上的低分子二醇作為共聚成分而添加。

藉由使用前述的聚胺基甲酸酯樹脂，因為與無機填料之安定的分散性、耐龜裂性和耐衝擊性優良，所以耐熱性、耐濕熱性、密著性、機械特性、電特性提升。

又，作為前述聚胺基甲酸酯樹脂，係將亦可具有取代基之二價的脂肪族及芳香族烴的二異氰酸酯、與透過 C 原子及 N 原子的任一者而具有 COOH 基及 2 個 OH 基

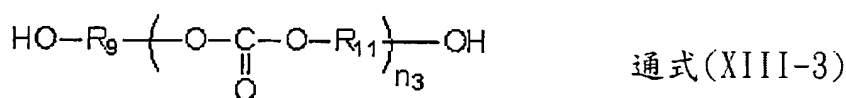
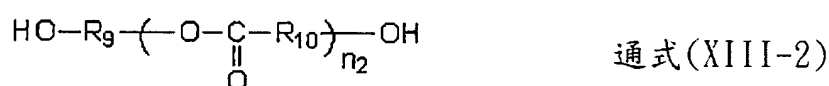
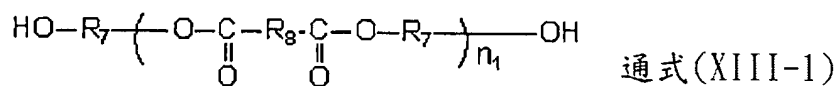
之含羧酸的二醇作為必要成分之反應物，而且亦可以是將所得到的反應物與透過-COO-鍵而在分子中具有環氧基及乙烯基的化合物進行反應而得到者。

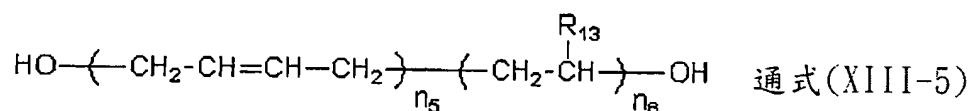
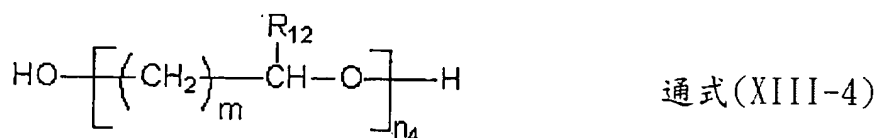
又，作為前述聚胺基甲酸酯樹脂，係將下述通式(XI)所表示之二異氰酸酯及選自下述通式(XII-1)~(XII-3)所表示之含羧酸的二醇之至少1種作為必要成分，且按照目的選自下述通式(XIII-1)~(XIII-5)所表示之重量平均分子量為800~3,000的範圍之高分子二醇之至少1種之反應物，而且亦可以是將所得到的反應物與下述通式(XIV-1)~(XIV-16)所表示之在分子中具有環氧基及乙烯基之化合物進行反應而得到者。



其中，前述通式(XI)中， R_1 係表示亦可具有取代基(例如烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、鹵基的任一者為佳)之二價的脂肪族或芳香族烴。按照必要，前述 R_1 亦可以具有不會與異氰酸酯基反應的其他官能基、例如酯基、

胺甲酸酯基、醯胺基、脲基的任一者。前述通式(XI)中， R_2 係表示氫原子、亦可具有取代基(例如包含氫基、硝基、鹵素原子(-F、-Cl、-Br、-I)、-CONH₂、-COOR₆、-OR₆、-NHCONHR₆、-NHCOOR₆、-NHCOR₆、-OCONHR₆、-CONHR₆(在此， R_6 係表示碳數 1~10 的烷基、碳數 7~15 的芳烷基的任一者)等的各基)之烷基、芳烷基、芳基、烷氧基或芳氧基。該等之中，以氫原子、碳數 1 個~3 個的烷基、碳數 6 個~15 個的芳基為佳。前述通式(XII-1)及(XII-2)中， R_3 、 R_4 及 R_5 係各自可以相同亦可以不同且係表示單鍵、亦可具有取代基(例如以烷基、芳烷基、芳基、烷氧基、鹵基的各基為佳)之二價的脂肪族或芳香族烴基。該等之中，以碳數 1~20 個的伸烷基、碳數 6~15 個的伸芳基為佳，以碳數 1~8 個的伸烷基為更佳。又，亦可按照必要，具有前述 R_3 、 R_4 及 R_5 中不會與異氰酸酯反應之其他的官能基、例如羰基、酯基、胺甲酸酯基、醯胺基、脲基、醚基的任一者。又，前述 R_2 、 R_3 、 R_4 及 R_5 之中的 2 個或 3 個亦可形成環。Ar 係表示亦可具有取代基之三價的芳香族烴，以碳數 6 個~15 個的芳香族基為佳。

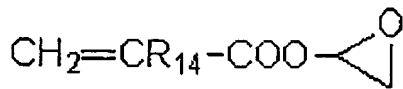




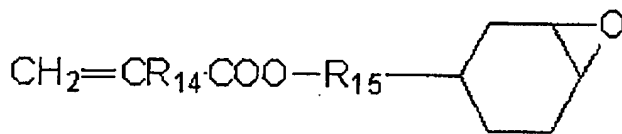
其中，前述通式(XIII-1)~(XIII-3)中， R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 係各自可以相同亦可以不同且係表示二價的脂肪族或芳香族烴。前述 R_7 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 係以各自為碳數2個~20個的伸烷基或碳數6個~15個的伸芳基為佳，以碳數2個~10個的伸烷基或碳數6個~10個的伸芳基為更佳。前述 R_8 係表示碳數1個~20個的伸烷基或碳數6個~15個的伸芳基，以碳數1個~10個的伸烷基或碳數6個~10個的伸芳基為更佳。又，前述 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 中，亦可具有不會與異氰酸酯基反應之其他的官能基、例如醚基、羰基、酯基、氰基、烯烴基、胺甲酸酯基、醯胺基、脲基或鹵素原子等。前述通式(XIII-4)中， R_{12} 係表示氫原子、烷基、芳基、芳烷基、氰基或鹵素原子。以氫原子、碳數1個~10個的烷基，碳數6個~15個的芳基、碳數7個~15個的芳烷基、氰基或鹵素原子為佳，以氫原子、碳數1個~6個的烷基及碳數6個~10個的芳基為更佳。又，前述 R_{12} 中，亦可以是不會與異氰酸酯基反應之其他的官能基、例如烷氧基、羰基、烯烴基、酯基或鹵素原子等。

前述通式(XIII-5)中， R_{13} 係表示芳基或氰基，以碳數6個~10個的芳基或氰基為佳。前述通式(XIII-4)中，

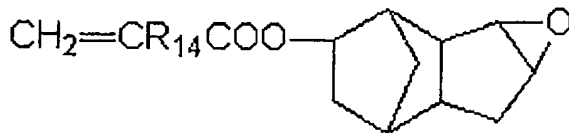
m 係表示 2~4 的整數。前述通式 (XIII-1)~ (XIII-5) 中， n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 及 n_5 係各自表示 2 以上的整數，以 2~100 的整數為佳。前述通式 (XIII-5) 中， n_6 係表示 0 或 2 以上的整數，以 0 或 2~100 的整數為佳。



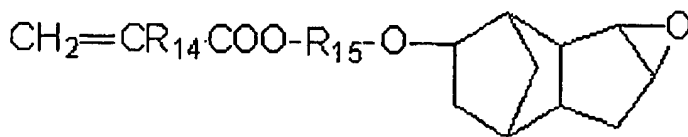
通式(XIV-1)



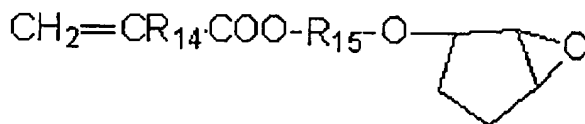
通式(XIV-2)



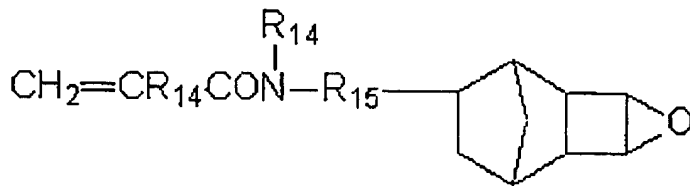
通式(XIV-3)



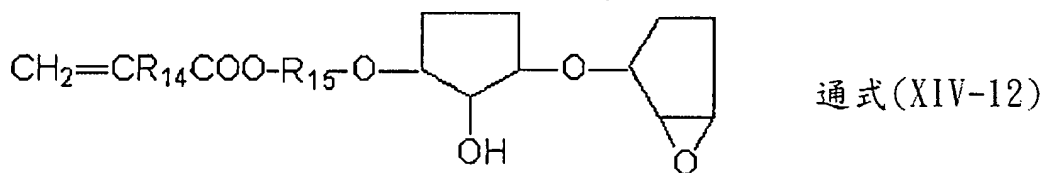
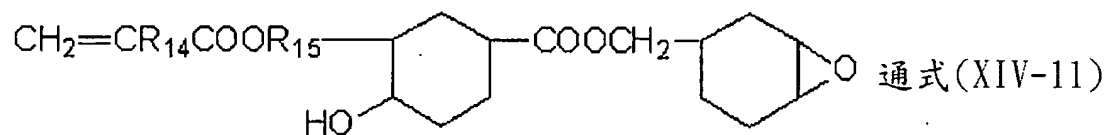
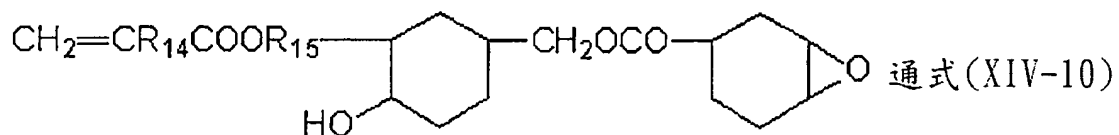
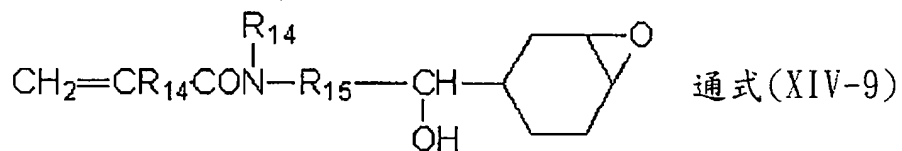
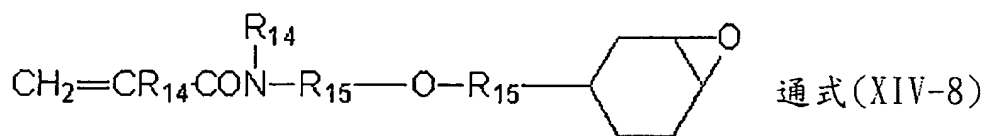
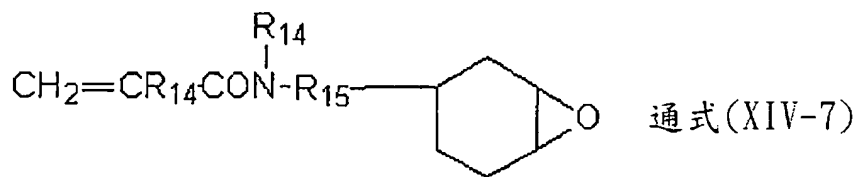
通式(XIV-4)



通式(XIV-5)



通式(XIV-6)



作為前述聚胺基甲酸酯樹脂，特別是以將選自通式(XI)所表示之二異氰酸酯及通式(XII-1)~(XII-3)所表示之含羧基的二醇之至少 1 種作為必要成分，與按照目的選自通式(XIII-1)~(XIII-5)所表示之重量平均分子量為 800~3,000 的範圍之高分子二醇之至少 1 種、通式(XIII-1)~(XIII-5)所表示之重量平均分子量為 500 以下的非含有羧酸的低分子量二醇之反應物，進而與通式(XIV-1)~(XIV-16)的任一者所表示之在分子中具有 1 個環氧基及至少 1 個(甲基)丙烯酸基的化合物進行反應而得到之酸值為 20mgKOH/g~120mgKOH/g 之鹼可溶性光交聯性聚烯烴系樹脂為佳。

該等高分子化合物係可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

作為前述含酸改性乙烯基的聚胺基甲酸酯樹脂之含量，係相對於前述感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 2 質量份~30 質量份為佳，以 5 質量份~25 質量份為更佳。前述含量為小於 2 質量份時，硬化膜在高溫時有無法得到充分的低彈性模數之情形，大於 30 質量份時有產生顯像性劣化或硬化膜的強韌性低落之情形。

--使含羧基的聚胺基甲酸酯與在分子中具有環氧基及乙烯基的化合物進行反應而得到之聚胺基甲酸酯樹脂的合成法--

作為前述聚胺基甲酸酯樹脂的合成方法，能夠藉由使上述二異氰酸酯化合物及二醇化合物在非質子性溶劑中，添加按照各自的反應性之活性的眾所習知觸媒且加

熱來合成。所使用之二異氰酸酯笈二醇化合物的莫耳比，係以 0.8 : 1~1.2 : 1，在聚合物末端殘留異氰酸酯基時，藉由使用醇類或胺類等進行處理，能夠以最後無殘留異氰酸酯基的形式合成。

---二異氰酸酯---

作為前述通式(XI)所表示之二異氰酸酯化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2007-2030 號公報的段落[0021]所記載之化合物等。

---高分子量二醇---

作為前述通式(XIII-1)~(XIII-5)所表示之高分子量二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2007-2030 號公報的段落[0022]~[0046]所記載之化合物等。

---含羧酸基的二醇---

又，作為前述通式(XII-1)~(XII-3)所表示之具有羧基的二醇化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2007-2030 號公報的段落[0047]所記載之化合物等。

---非含有羧酸基的低分子量二醇---

又，作為前述非含有羧酸基的低分子量二醇，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在特開 2007-2030 號公報的段落[0048]所記載之化合物等。

作為前述非含有羧酸基的二醇的共聚合量，係以低

分子量二醇中的 95 莫耳%以下為佳，以 80%以下為更佳，以 50%以下為特佳。前述共聚合量為大於 95 莫耳%時，有無法得到顯像性良好的胺基甲酸酯樹脂之情形。

作為前述(ii)含羧基的聚胺甲酸酯與在分子中具有環氧基及乙烯基的化合物進行反應而得到之聚胺基甲酸酯樹脂的具體例，例如可舉出將在特開 2007-2030 號公報的段落[0314]~[0315]所表示的 U1~U4、U6~U11 的聚合物之作為含環氧基及乙烯基的化合物之丙烯酸環氧丙酯變更為甲基丙烯酸環氧丙酯、丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯(商品名：CYCLOMER A400(DAICEL 化學製))、甲基丙烯酸 3,4-環氧環己基甲酯(商品名：CYCLOMER M400(DAICEL 化學製))之聚合物等。

作為前述含酸改性乙烯的聚胺基甲酸酯樹脂在前述感光性組成物之含量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 5 質量%~80 質量%為佳，以 20 質量%~75 質量%為更佳，以 30 質量%~70 質量%為特佳。

前述含量為小於 5 質量%時，有耐龜裂性無法良好地保持之情形，大於 80 質量%時，有造成耐熱性變差之情形。另一方面，前述含量為前述特定範圍內時，就兼具良好的耐龜裂性及耐熱性而言，乃是有利的。

作為前述含酸改性乙烯的聚胺基甲酸酯樹脂之重量平均分子量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 2,000~60,000 為佳，以 5,000~50,000 為更佳，以 3,000~30,000 為特佳。前述重量平均分子量小於 2,000 時，硬化膜在高溫時有無法得到充分的低彈性模數之情

形，大於 60,000 時，有塗布適合性及顯像性變差之情形。

而且，前述重量平均分子量係例如能夠藉由使用高速 GPC 裝置(東洋曹達公司製 HLC-802A)且將 0.5 質量% 的 THF 溶液作為試料溶液，管柱係使用 TSKgel HZM-M 1 支，注入 200 μ l 的試料且使用前述 THF 溶液進行洗提而且於 25 $^{\circ}$ C 使用折射率檢測器或 UV 檢測器(檢測波長為 254nm)來測定。隨後，從使用標準聚苯乙烯校正過的分子量分布曲線求取重量平均分子量。

作為前述含酸改性乙烯的聚胺基甲酸酯樹脂之酸值，以 20mgKOH/g~120mgKOH/g 為佳，以 30mgKOH/g~110mgKOH/g 為更佳，以 35mgKOH/g~100mgKOH/g 為特佳。前述酸值小於 20mgKOH/g 時，有顯像性變為不充分的情形，大於 120mgKOH/g 時，因為顯像速度太高而有顯像的控制變為困難之情形。

而且，前述酸值係例如能夠依據 JIS K0070 而測定。但是，試樣不溶解時，係使用二噁烷或四氫呋喃等作為溶劑。

作為前述含酸改性乙烯的聚胺基甲酸酯樹脂之乙烯基當量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 0.05 mmol/g~3.0 mmol/g 為佳，以 0.5mmol/g~2.7 mmol/g 為更佳，以 0.75mmol/g~2.4 mmol/g 為特佳。前述乙烯基當量小於 0.05 mmol/g 時，硬化膜的耐熱性有變差之情形，大於 3.0 mmol/g 時，耐龜裂性有變差之情形。

前述乙烯基當量係例如能夠藉由測定溴值來求取。

又，前述溴值係例如能夠依據 JIS K2605 而測定。

又，在本發明的感光性組成物，係除了前述聚胺基甲酸酯樹脂以外，以進而按照必要相對於前述聚胺基甲酸酯樹脂，添加 50 質量%以下的量之其他的樹脂為佳。作為前述其他樹脂，例如可舉出聚醯胺樹脂、環氧樹脂、聚縮醛樹脂、丙烯酸樹脂、甲基丙烯酸樹脂、聚苯乙烯樹脂、酚醛清漆型酚樹脂等。

作為前述樹脂的含量，係相對於前述感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 5 質量份~80 質量份為佳，以 30 質量份~70 質量份為更佳。前述含量為 5 質量份以上時，顯像性、曝光敏感度變為良好，80 質量份以下時，能夠防止感光層的黏著性變為太強。

<熱交聯劑>

作為前述熱交聯劑，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，在不會對顯像性等造成不良影響的範圍，例如能夠使用環氧化合物(例如在 1 分子內具有至少 2 個環氧乙烷基之環氧化合物)、在 1 分子內具有至少 2 個氧雜環丁烷基之氧雜環丁烷化合物等，可舉出如在特開 2007-47729 號公報所記載之具有環氧乙烷基的環氧化合物、在 β 位置具有烷基之環氧化合物、具有氧雜環丁烷基之氧雜環丁烷化合物、聚異氰酸酯化合物、使嵌段劑對聚異氰酸酯及其衍生物反應而得到之化合物、三聚氰胺衍生物等。

作為前述環氧化合物，例如可舉出在 1 分子中具有至少 2 個環氧乙烷基之環氧化合物、在 1 分子中含有至

少 2 個在 β 位置具有烷基的環氧基之環氧化合物等。

作為前述在 1 分子中具有至少 2 個環氧乙烷基之環氧化合物，例如可舉出雙二甲苯酚型或雙酚型環氧樹脂（「YX4000 JAPAN EPOXY RESINS 公司製」）或該等的混合物、具有異三聚氰酸酯骨架等之雜環環氧樹脂（「TEPIC；日產化學工業（股）製」、「ARALDITE 810；CIBA·SPECIALTY·CHEMICALS 公司製」）、雙酚 A 型環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、氯化雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、鹵化環氧樹脂（例如低溴化環氧樹脂、高溴化環氧樹脂、溴化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等）、含烯丙基的雙酚 A 型環氧樹脂、三苯酚甲烷型環氧樹脂、二苯基二甲醇型環氧樹脂、苯酚伸聯苯型環氧樹脂、二環戊二烯型環氧樹脂（「HP-7200、HP-7200H；大日本 INK 化學工業（股）製」等）、環氧丙基胺型環氧樹脂（二胺基二苯基甲烷型環氧樹脂、二環氧丙基苯胺、三環氧丙基胺基苯酚等）、環氧丙酯型環氧樹脂（酞酸二環氧丙酯、己二酸二環氧丙酯、六氫酞酸二環氧丙酯、二聚酸二環氧丙酯等）海因型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂（3,4-環氧環己基甲基-3',4'-環氧環己烷羧酸酯、己二酸雙(3,4-環氧環己基甲基)酯、二環戊烯二環氧化物、「GT-300、GT-400、ZEHPE3150；DAICEL 化學工業製」等）、醯亞胺型脂環環氧樹脂、三羥苯基甲烷型環氧樹脂、雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂、四苯酚基乙烷型環氧樹脂、酞酸環氧丙酯樹脂、四環氧丙基二甲

苯酚基乙烷樹脂、含萘基的環氧樹脂(萘酚芳烷基型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、4官能萘型環氧樹脂、作為市售品係「ESN-190、ESN-360；新日鐵化學(股)製等」、「HP-4032、EXA-4750、EXA-4700；大日本 INK 化學工業(股)公司製」等)、藉由苯酚化合物與二乙烯基苯或二環戊二烯等的二烯烴化合物的加成聚合而得到之多酚化合物與表氯醇之反應物、使用過乙酸等將 4-乙烯基環己烯-1-氧化物的開環聚合物環氧化而成者、具有線狀含磷結構的環氧樹脂、具有環狀含磷結構的環氧樹脂、 α -甲基芪型液晶環氧樹脂、二苯甲醯氧基苯型液晶環氧樹脂、偶氮苯基型液晶環氧樹脂、甲亞胺苯基型液晶環氧樹脂、聯萘型液晶環氧樹脂、吡啶型環氧樹脂、甲基丙烯酸環氧丙酯共聚合系環氧樹脂「CP-50S、CP-50M；日本油脂(股)製」等)、環己基順丁烯二醯亞胺與甲基丙烯酸環氧丙酯的共聚合環氧樹脂、雙(環氧丙氧基苯基)萸型環氧樹脂、雙(環氧丙氧基苯基)金剛烷型環氧樹脂等，但是不被該等限定。該等環氧樹脂係可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

又，除了在 1 分子中具有至少 2 個環氧乙烷基之前述環氧化合物以外，亦可以使用在 1 分子中含有至少 2 個在 β 位置具有烷基的環氧基之環氧化合物，且以含有在 β 位置被烷基取代之環氧基(更具體地，係 β -烷基取代的環氧丙基等)之化合物為特佳。

前述至少含有在 β 位置具有烷基的環氧基之環氧化合物，係可以是在 1 分子中所含有之 2 個以上的環氧基

的全部係 β -烷基取代的環氧丙基，亦可以是至少 1 個環氧基係 β -烷基取代的環氧丙基。

作為前述氧雜環丁烷化合物，例如可舉出在 1 分子內具有至少 2 個氧雜環丁烷基之氧雜環丁烷化合物。

具體上，例如可舉出雙[(3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]醚、雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]醚、1,4-雙[(3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯、丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲酯或該等的低聚物或共聚物等的多官能氧雜環丁烷類、以及具有氧雜環丁烷基的化合物與酚醛清漆樹脂、聚(對羥基苯乙烯)、卡爾多(cardo)型雙酚類、杯芳烴(calixarene)類、杯間苯二酚芳烴(calixresorcinarene)類、倍半矽氧烷(silsesquioxane)等具有羥基的樹脂等之醚化合物，該等以外，亦可舉出具有氧雜環丁烷環的不飽和單體與(甲基)丙烯酸烷酯的共聚物等。

又，作為前述聚異氰酸酯化合物，能夠使用特開平 5-9407 號公報所記載之聚異氰酸酯化合物，該聚異氰酸酯化合物亦可以由至少含有 2 個異氰酸酯基的脂肪族、環狀脂肪族或芳香族基取代的脂肪族化合物所衍生。具體上，可舉出 2 官能異氰酸酯(例如 1,3-苯二異氰酸酯與 1,4-苯二異氰酸酯的混合物、2,4-及 2,6-甲苯二異氰酸酯、1,3-及 1,4-苯二甲基二異氰酸酯、雙(4-異氰酸

酯-苯基)甲烷、雙(4-異氰酸酯-環己基)甲烷、異佛爾酮二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯等)、該 2 官能基異氰酸酯與三羥甲基丙烷、新戊四醇、甘油等的多官能醇；該多官能醇的環氧烷加成物與前述 2 官能異氰酸酯的加成物；六亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基-1,6-二異氰酸酯及其衍生物等的環狀三聚物等。

在使嵌段劑對前述聚異氰酸酯化合物反應而得到之化合物，亦即使嵌段劑對聚異氰酸酯及其衍生物的異氰酸酯基進行反應而得到的化合物，作為異氰酸酯基嵌段劑，可舉出醇類(例如異丙醇、第三丁醇等)、內醯胺類(例如 ϵ -己內醯胺等)、苯酚類(例如苯酚、甲酚、對第三丁基苯酚、對第二丁基苯酚、對第二戊基苯酚、對辛基苯酚、對壬基苯酚等)、雜環羥基化合物(例如 3-羥基吡啶、8-羥基喹啉等)、活性亞甲基化合物(例如丙二酸二烷酯、甲基乙基酮肟、乙醯基丙酮、乙酸烷基丙酮肟、丙酮肟、環己酮肟等)等。該等以外，能夠使用在特開平 6-295060 號公報所記載的分子內具有至少 1 個能夠聚合的雙鍵及至少 1 個嵌段異氰酸酯基的任一者之化合物等。

作為前述三聚氰胺衍生物，例如可舉出羥甲基三聚氰胺、烷基化羥甲基三聚氰胺(將羥甲基使用甲基、乙基、丁基等醚化而成之化合物)等。該等係可單獨使用，亦可併用 2 種以上。該等之中，就保存安定性良好且提升感光層的表面硬度或硬化膜的膜強度本身有效而言，以烷基化羥甲基三聚氰胺為佳，以六甲基化羥甲基三聚

氰胺為特佳。

作為前述熱交聯劑的含量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於前述感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 1 質量份~50 質量份為佳，以 3 質量份~30 質量份為更佳。前述含量為 1 質量份以上時，能夠提升硬化膜的膜強度，50 質量份以下時，顯像性、曝光敏感度變為良好。

<填料>

作為前述填料，例如可舉出無機填料、有機填料。

作為前述無機填料，係沒有特別限制，能夠從眾所習知者之中適當地選擇，例如可舉出高嶺土、硫酸鈣、鈦酸鋇、二氧化矽、滑石粉、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、雲母等。該等之中，就耐熱性、強韌性、絕緣性、介電常數而言，以二氧化矽為佳。

作為前述二氧化矽，例如可舉出氧化矽粉、微粉狀氧化矽、氣相法二氧化矽、無定形二氧化矽、結晶性二氧化矽、熔融二氧化矽、球狀二氧化矽等。

作為前述二氧化矽，能夠使用市售品，例如可舉出 ADMATECHS 公司、龍森公司等所市售的二氧化矽。

作為前述有機填料，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出三聚氰胺樹脂、苯并胍胺樹脂、交聯聚苯乙烯樹脂等。

作為前述填料的平均粒徑，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 $0.01\ \mu\text{m}$ ~ $20\ \mu\text{m}$ 為佳，以 $0.02\ \mu\text{m}$ ~ $10\ \mu\text{m}$ 為更佳，以 $0.05\ \mu\text{m}$ ~ $5\ \mu\text{m}$ 為特佳。前述平

均粒徑小於 $0.01\ \mu\text{m}$ 時，有無法得到充分的耐熱性之情形，大於 $20\ \mu\text{m}$ 時，有解像性低落之情形。前述平均粒徑為上述特佳範圍時，就能夠兼具解像性及耐熱性而言，乃是有利的。

前述填料的平均粒徑係能夠使用雷射繞射・散射法來測定。

作為前述填料的含量，相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 10 質量份~97 質量份為佳，以 15 質量份~95 質量份為更佳，以 25 質量份~95 質量份為特佳。前述含量為小於 10 質量份時，有無法得到充分的耐熱性之情形，大於 97 質量份時，有解像性低落之情形。前述含量為前述特佳範圍時，就能夠兼具解像性及耐熱性而言，乃是有利的。

<聚合性化合物>

作為前述聚合性化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如以具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物為佳。

作為前述乙烯性不飽和鍵，例如可舉出(甲基)丙烯酸基、(甲基)丙烯酸胺基、乙烯基苯基、乙烯酯和乙烯醚等的乙烯基、烯丙醚或烯丙酯等的烯丙基等。

作為前述具有 1 個以上的乙烯性不飽和鍵之化合物，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可適合舉出選自具有(甲基)丙烯酸基的單體之至少 1 種。

作為前述具有(甲基)丙烯酸基的單體，係沒有特別

限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出聚乙二醇一(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇一(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等的單官能丙烯酸酯和單官能甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(丙烯醯氧基丙基)醚、三(丙烯醯氧基乙基)異三聚氰酸酯、三(丙烯醯氧基乙基)三聚氰酸酯；在環氧乙烷和環氧丙烷對甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷和甘油、雙酚等的多官能醇進行加成聚合之後，進行(甲基)丙烯酸酯化而成者；在特公昭 48-41708 號、特公昭 50-6034 號、特開昭 51-37193 號等各公報所記載之胺甲酸酯丙烯酸酯類；在特開昭 48-64183 號、特公昭 49-43191 號、特公昭 52-30490 號等各公報所記載之聚酯丙烯酸酯類；環氧樹脂與(甲基)丙烯酸的反應生成物亦即環氧丙烯酸酯類等的多官能丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯等。該等之中，以三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯為特佳。

作為前述聚合性化合物的含量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 5 質量份~50 質量份為佳，以 10

質量份~40 質量份為更佳。前述含量為 5 質量份以上時，顯像性、曝光敏感度變為良好，50 質量份以下時，能夠防止感光層的黏著性變為太強。

<光聚合起始劑>

作為前述光聚合起始劑，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻丙醚等的苯偶姻化合物；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、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-咪啉基-1-丙酮、N,N-二甲胺基苯乙酮等的苯乙酮化合物；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌、2-胺基蒽醌等的蒽醌化合物；2,4-二甲基 9-氧硫吡啶、2,4-二乙基 9-氧硫吡啶、2-氯 9-氧硫吡啶、2,4-二異丙基 9-氧硫吡啶等的 9-氧硫吡啶化合物；苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等的縮酮化合物；二苯基酮、甲基二苯基酮、4,4'-二氯二苯基酮、4,4'-雙(二乙胺基)二苯基酮、米其勒酮、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫醚等的二苯基酮化合物；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、醯基氧化膦化合物(雙醯基氧化膦、單醯基氧化膦等)或其酯化合物、胍衍生物化合物、有機過氧化物、硫化物等。該等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

作為前述光聚合起始劑的含量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 0.5 質量份~20 質量份為佳，以 2 質量份~15 質量份為更佳。前述含量為 0.5 質量份以上

時，能夠防止曝光部在顯像中溶出，20 質量份以下時，能夠防止耐熱性低落。

<其他成分>

作為其他成分，例如可舉出溶劑、敏化劑、密著促進劑、熱聚合抑制劑、著色劑、其他添加劑等，而且亦可併用其他助劑類(例如導電性粒子、消泡劑、阻燃劑、調平劑、剝離促進劑、抗氧化劑、香料、表面張力調整劑、鏈轉移劑等)。藉由適當地含有該等成分，能夠調整目標感光性組成物或感光性薄膜的安定性、照相性、膜物性等的性質。

-溶劑-

作為前述溶劑，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇、第二丁醇、正己醇等的醇類；丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮、二異丁基酮等的酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸正戊酯、硫酸甲酯、丙酸乙酯、酞酸二甲酯、苯甲酸乙酯及乙酸甲氧基丙酯等的酯類；甲苯、二甲苯、苯、乙苯等的芳香族烴類；四氯化碳、三氯乙烯、氯仿、1,1,1-三氯乙烷、二氯甲烷、一氯苯等的鹵化烴類；四氫呋喃、二乙醚、乙二醇一甲基醚、乙二醇一乙基醚、1-甲氧基-2-丙醇等的醚類；二甲基甲醯胺、二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、環丁砷等。該等係可單獨使用，亦可併用 2 種以上。又，亦可添加眾所習知的界面活性劑。

-敏化劑-

前述敏化劑係因活性能量線而成為激發狀態，藉由與其他物質(例自由基產生劑、酸產生劑等)相互作用(例如能量移動、電子移動等)，能夠產生自由基或酸等的有用基。

作為前述敏化劑，係沒有特別限制，能夠從眾所習知的敏化劑中適當地選擇，例如可舉出眾所習知的多核芳香族類(例如芘、芘、三鄰亞苯)、二苯并呋喃類(例如螢光素、曙紅、赤藻辛(erythrosine)、若丹明 B、玫瑰紅)、花青苷類(例如吡咯酮花青、噻酮花青、氧雜酮花青)、部花青素類(例如部花青素、碳部花青素)、噻吡類(例如硫堇、亞甲藍、甲苯胺藍)、吡啶類(例如吡啶橙、氣黃素、吡啶黃)、蔥醌類(例如蔥醌)、角鯊烯鎗(squalium)類(例如角鯊烯鎗)、吡啶酮類(例如吡啶酮、氣吡啶酮、N-甲基吡啶酮、N-丁基吡啶酮、N-丁基-氣吡啶酮等)、香豆素類(例如 3-(2-苯并呋喃甲醯基)-7-二乙胺基香豆素、3-(2-苯并呋喃甲醯基)-7-(1-吡咯啉基)香豆素、3-苯甲醯基-7-二乙胺基香豆素、3-(2-甲氧基苯甲醯基)-7-二乙胺基香豆素、3-(4-二甲胺基苯甲醯基)-7-二乙胺基香豆素、3,3'-羰基雙(5,7-二-正丙氧基香豆素)、3,3'-羰基雙(7-二乙胺基香豆素)、3-苯甲醯基-7-甲氧基香豆素、3-(2-呋喃甲醯基)-7-二乙胺基香豆素、3-(4-二乙胺基肉桂醯基)-7-二乙胺基香豆素、7-甲氧基-3-(3-吡啶基羰基)香豆素、3-苯甲醯基-5,7-二丙氧基香豆素等，以及在特開平 5-19475 號公報、特開平 7-271028 號公報、特開 2002-363206 號公報、特開 2002-363207 號公報、特開

2002-363208 號公報、特開 2002-363209 號公報等的各公報所記載之香豆素化合物等。

作為前述光聚合起始劑與前述敏化劑的組合，例如可舉出特 2001-305734 號公報所記載之電子移動型起始系 [(1)電子供給型起始劑及敏化色素、(2)電子接受型起始劑及敏化色素、(3)電子供給型起始劑、敏化色素及電子接受型起始劑(三元起始劑)]等的組合。

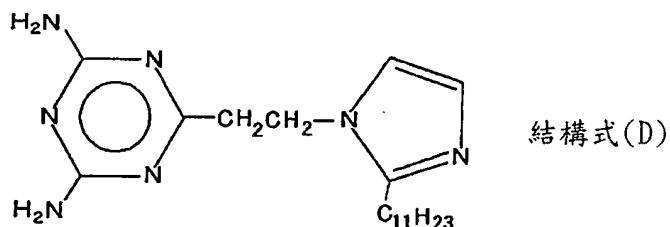
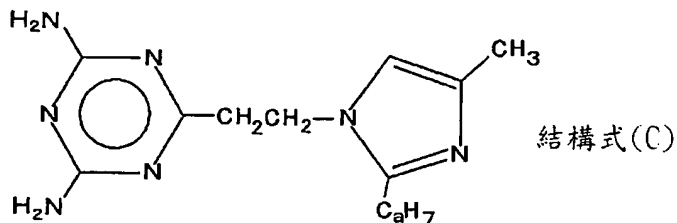
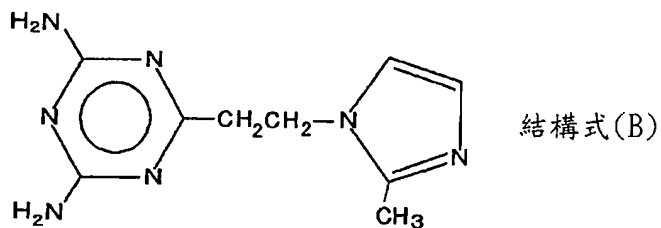
作為前述敏化劑的含量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 0.05 質量份~30 質量份為佳，以 0.1 質量份~20 質量份為更佳，以 0.2 質量份~10 質量份為特佳。前述含量小於 0.05 質量份時，對活性能量線的敏感度低落，曝光步驟費時而有生產性低落之情形，大於 30 質量份時，將前述感光性組成物作為感光性薄膜的情況在保存時，有敏化劑從感光性薄膜的感光層析出之情形。

-密著促進劑-

前述密著促進劑係使各層間的密著性、或感光層與基材的密著性、電蝕性之功能。

作為前述密著促進劑，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出三聚氰胺、乙醯胍胺、苯并胍胺、三聚氰胺-苯酚福馬林樹脂、乙基二胺基-S-三吡啶、2,4-二胺基-S-三吡啶、2,4-二胺基-6-二甲苯基-S-三吡啶等的三吡啶化合物。作為市售的三吡啶化合物，可舉出下述結構式 (B)~(D) 所表示之四國化成工業公司製；2MZ-AZINE(結構式 (B))、2E4MZ-AZINE(結構式 (C))、

C11Z-AZINE(結構式(D))等。



該等化合物係提高與銅電路的密著性，使耐 PCT 性提升且亦具有電蝕性的效果。該等係可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

作為前述密著促進劑的含量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，以 0.1 質量份~40 質量份為佳，以 0.1 質量份~20 質量份為更佳。

-熱聚合抑制劑-

前述熱聚合抑制劑，係為了防止前述聚合性化合物的熱聚合或經時性聚合且使保存安定性提升，以添加為佳。

作為前述熱聚合抑制劑，係沒有特別限制，能夠按

照目的而適當地選擇，例如可舉出 4-甲氧基苯酚、氫醌、氫醌一甲基醚、烷基或芳基取代氫醌、第三丁基兒茶酚、五倍子酚、2-羥基二苯基酮、4-甲氧基-2-羥基二苯基酮、氯化亞銅、啡噻吡、氣醌、萘胺、 β -萘酚、2,6-二-第三丁基-4-甲酚、2,2'-亞甲雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、吡啶、硝基苯、二硝基苯、苦味酸、4-甲苯胺、亞甲藍、銅與有機螯合劑反應物、柳酸甲酯及啡噻吡、亞硝基化合物、亞硝基化合物與 Al 的螯合劑等。

作為前述熱聚合抑制劑的含量，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，相對於 100 質量份之前述聚合性化合物，以 0.001 質量份~5 質量份為佳，以 0.005 質量份~2 質量份為更佳，以 0.01 質量份~1 質量份為特佳。前述含量為小於 0.001 質量份時，有保存安定性低落之情形，大於 5 質量份時，有對活性能量線的敏感度低落之情形。

-著色劑-

作為著色劑，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如能夠使用從眾所習知的染料之中，適當選擇之著色顏料等的染料。

作為前述著色顏料，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出酞青綠、維多利亞純藍 BO(C.I. 42595)、Auramine(阿拉明)(C.I. 41000)、脂溶黑 HB(C.I. 26150)、Monolite(莫諾賴特)黃 GT(C.I. 顏料黃 12)、永久黃 GR(C.I. 顏料黃 17)、永久黃 HR(C.I. 顏料黃 83)、永久胭脂紅 FBB(C.I. 顏料紅 146)、Hostaperm Red

ESB(C.I.顏料紫 19)、永久紅寶石 FBH(C.I.顏料紅 11)、Fastel(法斯特爾)粉紅 B Supra(C.I.顏料紅 81)、Monastral Fast blue(莫納斯特拉爾堅牢藍)(C.I.顏料藍 15)、Monolite Fast black(莫諾賴特堅牢黑)B(C.I.顏料黑 1)、碳、C.I.顏料紅 97、C.I.顏料紅 122、C.I.顏料紅 149、C.I.顏料紅 168、C.I.顏料紅 177、C.I.顏料紅 180、C.I.顏料紅 192、C.I.顏料紅 215、C.I.顏料綠 7、C.I.顏料綠 36、C.I.顏料藍 15:1、C.I.顏料藍 15:4、C.I.顏料藍 15:6、C.I.顏料藍 22、C.I.顏料藍 60、C.I.顏料藍 64 等。該等可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

作為前述著色顏料的含量，係能夠考慮形成永久圖案時之感光層的曝光敏感度、解像性等而決定，而且因前述著色顏料的種類而不同，相對於前述感光性組成物的固體含量 100 質量份，通常係以 0.1 質量份~10 質量份為佳，以 0.5 質量份~8 質量份為更佳。

-其他添加劑-

作為其他添加劑，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如能夠使用如膨土、蒙脫石、氣溶膠、醃胺蠟等的觸變性賦予劑、聚矽氧系、氟系、高分子系等的消泡劑、調平劑的添加劑類。

(感光性薄膜)

本發明的感光性薄膜，係至少具有支撐體及感光層，而且按照必要具有其他層，其中該感光層係在該支撐體上且包含本發明的感光性組成物。

-支撐體-

作為前述支撐體，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以能夠將前述感光層剝離且光的透射性良好者為佳，以表面的平滑性良好者為更佳。

前述支撐體係以合成樹脂製且透明者為佳，例如可舉出聚對酞酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚丙烯、聚乙烯、三乙酸纖維素、二乙酸纖維素、聚(甲基)丙烯酸烷酯、聚(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、聚偏二氯乙烯共聚物、聚醯胺、聚醯亞胺、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚四氟乙烯、聚三氟乙烯、纖維素系薄膜、耐綸薄膜等的各種塑膠薄膜，該等之中，以聚對酞酸乙二酯為特佳。該等係可單獨使用，亦可併用 2 種以上。

前述支撐體的厚度係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如以 $2\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 為佳，以 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 為更佳，以 $8\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 為特佳。

作為前述支撐體的形狀，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以長條狀為佳。前述長條狀的支撐體之長度係沒有特別限制，例如可舉出 $10\text{m}\sim 20,000\text{m}$ 的長度者。

- 感光層 -

前述感光層係由前述感光性組成物所構成之層時，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇。

又，作為前述感光層的積層數，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如以可以是 1 層亦可以是 2 層以上。

作為前述感光層的形成方法，可舉出藉由在前述支撐體上，直接塗布本發明的前述感光性組成物且使其乾燥來積層之方法。

作為前述塗布方法，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出使用旋轉塗布器、狹縫塗布器、輓塗布器、棒塗布器、簾流塗布器等而直接塗布在前述支撐體之方法。

作為前述乾燥條件，係因各成分、溶劑的種類、使用比率等而異，通常為 60°C ~110°C 溫度 30 秒~15 分鐘左右。

作為前述感光層的厚度，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如以 1 μ m~100 μ m 為佳，以 2 μ m~50 μ m 為更佳，以 4 μ m~30 μ m 為特佳。

<其他的層>

作為前述其他的層，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出保護薄膜、熱塑性樹脂層、阻障層、剝離層、接著層、光吸收層、表面保護層等的層。前述感光性薄膜該等的層係可以具有 1 種單獨，亦可具有 2 種以上。

-保護薄膜-

前述感光性薄膜亦可以在前述感光層上具有保護薄膜。

作為前述保護薄膜，例如可舉出在前述支撐體所使用者、紙、積層有聚乙烯、聚丙烯之紙等，該等之中，以聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜為佳。

作為前述保護薄膜的厚度，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，以 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 為佳，以 $8\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 為更佳，以 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 為特佳。

作為前述支撐體與前述保護薄膜的組合(支撐體/保護薄膜)，例如可舉出聚對酞酸乙二酯/聚丙烯、聚對酞酸乙二酯/聚乙烯、聚氯乙烯/玻璃紙、聚醯亞胺/聚丙烯、聚對酞酸乙二酯/聚對酞酸乙二酯等。又，藉由將支撐體及保護薄膜的至少任一者進行表面處理，能夠調整層間接著力。前述支撐體的表面處理，亦可以為了提高與前述感光層的接著力而施行，例如可舉出塗設底塗層、電暈放電處理、火焰處理、紫外線照射處理、高頻照射處理、輝光放電照射處理、活性電漿照射處理、雷射光線照射處理等。

前述感光性薄膜，係例如以捲取在圓筒狀的捲芯，而且捲成長條狀且捲物狀而保管為佳。前述長條狀的感光性薄膜的長度係沒有特別限制，例如能夠從 $10\text{m}\sim 20,000\text{m}$ 的範圍適當地選擇。又，亦可以是以用戶容易使用的方式進行切開加工，且使 $100\text{m}\sim 1,000\text{m}$ 範圍的長條體成為捲物狀。又，此時係以前述支撐體為最外側的方式捲取為佳。又，亦可以將前述捲物狀的感光性薄膜切開成為薄片狀。從保管時之端面的保護、防止邊緣融化之觀點，以在端面設置隔離器(特別是防濕性者、放入乾燥劑者)為佳，又，梱包亦以使用透濕性低的材料為佳。

為了調整前述保護薄膜與前述感光層的接著性，前

述保護薄膜亦可以進行表面處理。前述表面處理係例如使前述保護薄膜的表面，形成聚有機矽氧烷、氟化聚烯烴、聚氟乙烯、聚乙烯醇等由聚合物所構成的底塗層。該底塗層的形成，係能夠藉由將前述聚合物的塗布液塗布在前述保護薄膜的表面之後，使其於 30°C ~150°C 乾燥 1 分鐘~30 分鐘來形成。前述乾燥時的溫度係以 50°C ~120°C 為特佳。

(感光性積層體)

前述感光性積層體係至少具有基體、設置在前述基體上之感光層而成，而且積層按照目的而適當選擇之其他的層而成。

前述感光層係從使用上述製造方法所製造之前述感光性薄膜被轉印者，具有與上述同樣的構成。

<基體>

前述基體係形成感光層之被處理基體，或是當作本發明的感光性薄膜的至少前述感光層被轉印之被轉印體，沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如能夠從表面平滑性高者至具有凹凸的表面者任意地選擇。以板狀的基體為佳，亦即可使用基板。具體上，可舉出眾所習知之印刷配線板製造用的基板(印刷基板)、玻璃板(鈉鈣玻璃板等)、合成樹脂性的薄膜、紙、金屬板等。

<感光性積層體的製造方法>

作為前述感光性積層體的製造方法，例如可舉出將本發明的感光性薄膜之至少前述感光層，邊進行加熱及

加壓的至少一者邊進行轉印而積層之方法。

前述感光性積層體的製造方法，係在前述基體的表面，將本發明的感光性薄膜邊進行加熱及加壓的至少一者邊積層。又，前述感光性積層體係具有前述保護薄膜時，係以將該保護膜剝離且以前述感光層係重疊於前述基體的方式而積層為佳。

前述加熱溫度係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如以 $15^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $60^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ 為更佳。

前述加壓的壓力係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如以 $0.1\text{MPa} \sim 1.0\text{MPa}$ 為佳，以 $0.2\text{MPa} \sim 0.8\text{MPa}$ 為更佳。

作為進行前述加熱的至少任一者之裝置，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可適合舉出，層壓機(例如大成 LAMINATOR 公司製 VP-II、NICHIGO-MORTON(股)製 VP130)等。

本發明的感光性薄膜及前述感光性積層體，因為能夠抑制在顯像後的基體上殘留不需要的膜，能夠效率良好地形成高精細的永久圖案(保護膜、層間絕緣膜、及抗蝕劑圖案等)。因此，在電子材料領域能夠廣泛地使用作為形成高精細的永久圖案用，特別是適合使用於形成印刷基板的永久圖案用。

(永久圖案形成方法)

本發明的永久圖案形成方法，係至少包含曝光步驟，而且包含按照必要而適當選擇的顯像步驟等其他的

步驟。

<曝光步驟>

前述曝光步驟係對使用本發明的感光性組成物所形成的感光層進行曝光之步驟。針對本發明的感光性組成物係如上述。

作為前述曝光的對象，係只要前述感光層，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如，如上述，以對在基材上將本發明的感光性薄膜邊進行加熱及加壓的至少一者邊積層而形成的積層體進行為佳。

作為前述曝光，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，可舉出數位曝光、類比曝光等，其中以數位曝光為佳。

<其他的步驟>

作為前述的其他步驟，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出基材的表面處理步驟、顯像步驟、硬化處理步驟、後曝光步驟等。

-顯像步驟-

作為前述顯像，係藉由將前述感光層的未曝光部分除去來進行。

作為前述未硬化區域的除去方法，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出使用顯像液而除去之方法等。

作為前述顯像液，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出鹼性水溶液、水系顯像液、有機溶劑等，該等之中，以弱鹼性的水溶液為佳。作為

該弱鹼性水溶液的鹼成分，例如可舉出氫氧化鋰、氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸氫鋰、碳酸氫鈉、碳酸氫鉀、磷酸鈉、磷酸鉀、焦磷酸鈉、焦磷酸鉀、硼砂等。

前述弱鹼性的水溶液之 pH 係例如以約 8~12 為佳，以約 9~11 為更佳。作為前述弱鹼性的水溶液，例如可舉出 0.1 質量%~5 質量%的碳酸鈉水溶液或碳酸鉀水溶液等。

前述顯像液的溫度係能夠配合前述感光層的顯像性而適當地選擇，例如以約 25°C~40°C 為佳。

前述顯像液亦可以併用界面活性劑、消泡劑、有機鹼(例如乙二胺、乙醇胺、氫氧化四甲銨、二伸乙三胺、三伸乙五胺、咪啉、三乙醇胺等)或用以促進顯像之有機溶劑(例如醇類、酮類、酯類、醚類、醯胺類、內酯類等)等。又，前述顯像液可以是水或鹼水溶液與有機溶劑混合而成之水系顯像液，亦可以是有機溶劑單獨。

-硬化處理步驟-

前述硬化處理步驟係進行前述顯像步驟之後，對所形成的圖案之感光層進行硬化處理之步驟。

作為前述硬化處理步驟，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可適合舉出全面曝光處理、全面加熱處理等。

作為前述全面曝光處理方法，例如可舉出在前述顯像之後，將形成有前述永久圖案之前述積層體上的全面曝光之方法。藉由該全面曝光，能夠促進形成前述感光

層之感光性組成物中的樹脂之硬化且將前述永久圖案的表面硬化。

作為進行前述全面曝光之裝置，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如能夠適合舉出超高壓水銀燈等的 UV 曝光機。

作為全面加熱處理之方法，可舉出在前述顯像之後，將形成有前述永久圖案之前述積層體上的全面加熱之方法。藉由該全面加熱，能夠提高前述永久圖案的表面之膜厚度。

在前述全面加熱之加熱溫度，係以 $120^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 為佳，以 $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 為更佳。該加熱溫度為 120°C 以上時，因加熱處理而膜強度提升， 250°C 以下時，能夠防止前述感光性組成物中的樹脂產生分解致使膜質變弱且變脆。

在前述全面加熱之加熱時間，係以 10 分鐘 \sim 120 分鐘為佳，以 15 分鐘 \sim 60 分鐘為佳。

作為進行前述全面加熱之裝置，係沒有特別限制，能夠從眾所習知的裝置之中，按照目的而適當地選擇，例如可舉出乾式烘箱、熱板、IR 加熱器等。

前述永久圖案的形成方法，形成保護膜、層間絕緣膜及抗銲劑圖案的至少任一者之永久圖案形成方法時，能夠藉由在印刷配線板上使用前述永久圖案形成方法，能夠形成永久圖案，進而如以下進行焊接。

亦即，藉由前述顯像來形成前述永久圖案之硬化層，且使金屬層露出前述印刷配線板的表面。對在該印

刷配線板的表面所露出的金屬層部位進行鍍敷金之後，進行焊接。然後，在經進行焊接的部位進行封裝半導體和零件等。此時，使用前述硬化層之永久圖案，能夠發揮作為保護膜或絕緣膜(層間絕緣膜)、抗銲劑的功能，且能夠防止來自外部的衝擊或鄰近之間的電極之導通。
(印刷基板)

本發明的印刷基板係至少具有基體、及使用前述永久圖案形成方法所形成之永久圖案，而且具有按照必要而適當選擇之其他的構成。

作為其他的構成，係沒有特別限制，能夠按照目的而適當地選擇，例如可舉出在基材與前述永久圖案之間，進而設置有絕緣層之組裝基板等。

[實施例]

以下，說明本發明的實施例，但是本發明係完全不被下述實施例限定。

又，實施例中，酸值及胺值係使用電位差法(溶劑四氫呋喃/水=100/10(體積比)、滴定液 0.01N 氫氧化鈉水溶液(酸值)、滴定液 0.01N 鹽酸(胺值))決定。

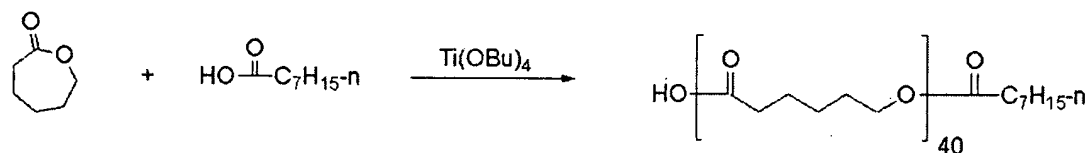
(合成例 1)

<聚酯(數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物)的合成>

將 6.4g 正辛酸、200g ϵ -己內酯、5g 四丁氧化鈦(IV)混合，且於 160°C 加熱 8 小時之後，冷卻至室溫度而得到聚酯(i-1)。將對所得到的聚酯(i-1)使用 GPC 法所測定之重量平均分子量、數量平均分子量及內酯重複單元數

顯示在表 1。

將反應流程圖顯示在以下。



(合成例 2)

< 聚酯 (數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物) 的合成 >

在合成例 1，係除了將羧酸的種類及添加量變更為表 1 所記載之羧酸的種類及添加量以外，係與合成例 1 同樣地進行而得到聚酯 (i-2)。針對所得到的聚酯 (i-2)，將使用 GPC 法所測定之重量平均分子量、數量平均分子量及內酯重複單元數顯示在表 1。

[表 1]

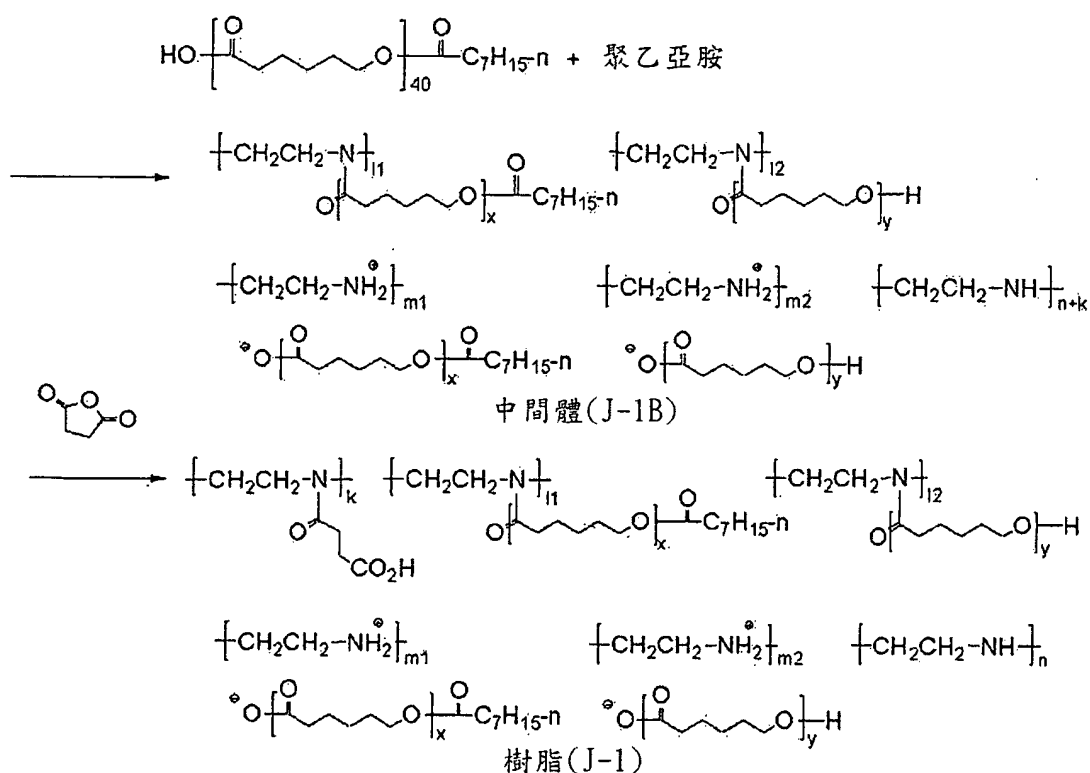
	聚酯	羧酸		內酯	重量平均 分子量	數量平均 分子量	內酯重複 單元數
		種類	調配量 (g)				
合成例 1	i-1	正辛酸	6.4	ϵ -己內酯	15,000	10,000	40
合成例 2	i-2	棕櫚酸	5.6	ϵ -己內酯	25,000	16,500	80

(合成例 3)

<含氮原子的樹脂(J-1)的合成>

將 10g 聚乙亞胺(SP-018、數量平均分子量 1,800、日本觸媒公司製)(相當於具有一級胺基及二級胺基的任一者之樹脂)及 100g 前述聚酯(i-1)(數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物)混合，且於 120°C 加熱 3 小時而得到中間體(J-1B)。隨後，放冷至 65°C 且慢慢地添加 200g 含有 3.8g 琥珀酸酐(相當於在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物)之丙二醇 1-一甲基醚 2-乙酸酯(以下有稱為 PGMEA 之情形)且攪拌 2 小時。隨後，添加 PGMEA 來得到固體含量為 10 質量%的含氮原子的樹脂(J-1)的 PGMEA 溶液。含氮原子的樹脂(J-1)係具有下列：具有源自聚乙亞胺的氮原子之主鏈；源自聚酯(i-1)之數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈；及具有源自琥珀酸酐之 pKa 為 14 以下的官能基(羧基)之基。

將合成流程圖顯示在以下。



進行滴定中間體 (J-1B) 時，能夠確認酸值為 0.11mmol/g。又，進行滴定含氮原子的樹脂 (J-1) 時，酸值為 0.31mmol/g、鹼值為 0.83mmol/g。亦即，從含氮原子的樹脂 (J-1) 的酸值與中間體 (J-1B) 的酸值之差異，能夠計算 k(相當於前述通式 (I-1) 的重複單元之莫耳%)，從含氮原子的樹脂 (J-1) 的鹼值與反應前之樹脂的氮原子數之差異能夠計算 l_1+l_2 (相當於前述通式 (I-2) 的重複單元之莫耳%)，而且從中間體 (J-1B) 的酸值能夠計算 m_1+m_2 (相當於前述通式 (I-3) 的重複單元之莫耳%)，而成為 $k/(l_1+l_2)/(m_1+m_2)/n=10/50/5/35$ 。

亦即，得知所得到之含氮原子的樹脂，係在前述通式 (I-1) 所表示的重複單元含有 1.0 莫耳%之 X 為

-COCH₂CH₂CO₂H 之重複單元，及在前述通式(I-2)所表示的重複單元含有 50 莫耳%之 Y 為聚(ε-己內酯)者之含氮原子的樹脂。又，使用 GPC 法之重量平均分子量係 24,000。將中間體的酸值、胺值；以及含氮原子的樹脂之酸值、胺值、重量平均分子量顯示在表 2。

(合成例 4)

<含氮原子的樹脂(J-2)之合成>

在合成例 3，係除了將具有一級胺及二級胺的至少 1 者之樹脂(在表 2 係稱為「含胺基的樹脂」)、聚酯(相當於數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈之前驅物)、及在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基的前驅物(在表 2 係稱為「X 前驅物」)的種類及調配量變更為表 2 所記載者以外，與合成例 3 同樣地進行來合成含氮原子的樹脂(J-2)。將中間體的價值、胺值；以及含氮原子的樹脂之酸值、胺值及重量平均分子量顯示在表 2。

(合成例 5)

<含氮原子的樹脂(J-3)之合成>

在合成例 3，係除了將含胺基的樹脂(聚乙亞胺)變更為聚烯丙胺(PAA-01、日東紡公司製)脫水物以外，與合成例 3 同樣地進行來合成含氮原子的樹脂(J-3)。將中間體的價值、胺值；以及含氮原子的樹脂之酸值、胺值及重量平均分子量顯示在表 2。

[表 2]

	含氮原子的樹脂	含胺基的樹脂		X 前驅物		中間體		含氮原子的樹脂			
		種類	調配量 (g)	種類	種類	調配量 (g)	酸值 (mgKOH/g)	胺值 (mgKOH/g)	酸值 (mgKOH/g)	胺值 (mgKOH/g)	重量平均分子量
合成例 3	J-1	SP-018	10	i-1	琥珀酸酐	2.3	6.2	56.7	17.7	46.6	24,000
合成例 4	J-2	SP-006	10	i-2	倍羧烯	3.8	5	62.8	23.8	45.4	18,000
合成例 5	J-3	PAA-01A	10	i-1	琥珀酸酐	2.3	6.1	57.1	17.2	46.9	21,000

SP-006 係日本觸媒公司製的聚乙亞胺(數量平均分子量 600)。

PAA-01A 係日本觸媒公司製的聚烯丙胺(數量平均分子量 800)脫水物。

(合成例 6)

<樹脂的合成>

在具備冷卻器、攪拌機之 500mL 的 3 口圓底燒瓶，將 10.86g(0.081 莫耳) 2,2-雙(羥甲基)丙酸(DMPA)及 16.82g(0.105 莫耳)甘油一甲基丙烯酸酯(GLM)溶解在 79mL 丙二醇一甲基醚一乙酸酯。在此，添加 37.54g(0.15 莫耳)4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、0.1g 2,6-二-第三丁基羥基甲苯、0.2g 作為觸媒之商品名：Neostann U-600(日東化成(股)製)，於 75°C 加熱攪拌 5 小時。隨後，使用 9.61mL 甲醇稀釋且攪拌 30 分鐘。來得到 145g 之酸改性含乙烯基的聚胺基甲酸酯樹脂 U1 溶液。

上述所得到之酸改性含乙烯基的聚胺基甲酸酯樹脂 U1 係固體含量酸值為 70mgKOH/g，使用凝膠滲透層析法(GPC)測定之重量平均分子量(聚苯乙烯標準)為 8,000，乙烯基當量為 1.5mmol/g。

前述酸值係依據 JIS K0070 而測定。但是，試樣為不溶解的情況，係使用二噁烷或四氫呋喃等作為溶劑。

前述重量平均分子量係使用高速 GPC 裝置(東洋曹達公司製 HLC-802A)而測定。亦即，將 0.5 質量%的 THF 溶液作為試料溶液，管柱係使用 62 支 TSKgelGMH 且注入 200 μ l 的試料，並且使用前述 THF 溶液進行洗提而於 25 $^{\circ}$ C 使用折射率檢測器進行測定。隨後，從經使用標準苯乙烯校正之分子量分布曲線求取重量平均分子量。

前述乙烯基當量係藉由依據 JIS K2605 測定溴值來求取。

(合成例 7)

<樹脂的合成>

添加 2,200 質量份(10 當量)甲酚·酚醛清漆型環氧樹脂(日本化藥股份公司製、EOCN-104S、軟化點為 92 $^{\circ}$ C、環氧當量 220)、134 質量份(1 莫耳)丙二醇一甲基醚、648.5 質量份(9 莫耳)丙烯酸、4.6 質量份甲基氫醌、1,131 質量份卡必醇乙酸酯、及 484.9 質量份溶劑石腦油(naphtha)，於 90 $^{\circ}$ C 加熱且攪拌，來將反應混合物溶解。隨後將反應液冷卻至 60 $^{\circ}$ C，且添加 13.8 質量份三苯磷，加熱至 100 $^{\circ}$ C 而且反應約 32 小時，來得到酸值為 0.5mgKOH/g 的反應物(羥基、12 當量)。隨後，在此添加 364.7 質量份(2.4 莫耳)四氫酞酸酐、137.5 質量份卡必醇乙酸酯及 58.8 質量份溶劑石油腦且加溫至 95 $^{\circ}$ C，反應約 6 小時且冷卻，來得到固體含量濃度 40 質量%之含羧基的感光性聚胺基甲酸酯樹脂 U2。

所得到之含羧基的感光性聚胺基甲酸酯樹脂 U1 係酸值為 70mgKOH/g、重量平均分子量 12,000、乙烯基當量為 1.5mmol/g。

(實施例 1)

<感光性積層體的製造>

-感光性組成物的調製-

調製下述組成的感光性組成物。

又，相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，在所得到的感光性組成物之填料的含量為 30 質量份。

[感光性組成物的組成]

合成例 6 所得到之酸改性含乙烯基的聚胺基甲酸酯樹脂 U1 溶液 32.3 質量份

(固體含量 45 質量%)

聚合性化合物：DCP-A(共榮社化學公司製) 5.3 質量份

起始劑：IRG907(CIBA · SPECIALTY · CHEMICALS 公司製) 0.6 質量份

：DETX(日本化藥公司製) 0.005 質量份

：EAB-F(保土谷化學公司製) 0.019 質量份

熱交聯劑：EpoTohto YDF-170(東都化成公司製) 2.9 質量份

顏料分散液：40.7 質量份

其他：MEGAFAC F-780F(大日本 INK (股)公司製 30 質量%甲基乙基酮溶液) 0.2 質量份

環己酮(溶劑)：8.0 質量份

前述顏料分散液係如下述調製而得到者。亦即，將

下述成分預先混合之後，使用電動碾磨機 250(Eiger 公司製)且使用直徑 1.0mm 的氧化鋯粒，並且以周速 9m/s 分散 3 小時來調製而成者。

二氧化矽：(ADMATECHS 公司製、SO-C2、平均粒徑 0.5 μ m)
9.8 質量份

在合成例 3 所得到之含氮原子的樹脂(J-1)(固體含量 10 質量%)
0.22 質量份

酞青藍
0.021 質量份

蔥醌系黃色顏料(PY24)
0.006 質量份

環己酮
30.7 質量份

-感光性薄膜的製造-

在作為支撐體之厚度 16 μ m 的聚對酞酸乙二酯(TORAY 股份公司製、16FB50)上，塗布前述感光性組成物且使其乾燥而在前述支撐體上形成厚度 30 μ m 的感光層。在前述感光層上積層作為保護層之厚度 20 μ m 的聚丙烯薄膜(王子特殊紙股份公司製、ALPHANE-200)，來製造感光性薄膜。

-對基體之積層-

對覆銅積層板(無穿通孔，銅厚度 12 μ m)的表面，施行化學研磨處理而調製基體。在該覆銅積層板上，以前述感光性薄膜的感光層係接觸前述覆銅積層板的方式邊將在前述感光性薄膜之保護薄膜剝離、邊使用真空層壓機(NICHIGO-MORTON 股份公司製 VP130)使其積層，來調製將前述覆銅積層板、前述感光層及前述聚對酞酸乙二酯(支撐體)依照該順序積層而成之感光性積層體。

又，壓黏條件係將抽真空時間設為 40 秒、將壓黏溫度設為 70℃、將壓黏壓力設為 0.2MPa 且將加壓時間設為 10 秒。

<評價方法>

<<埋入性的評價>>

將厚度 25 μm 的聚醯亞胺薄膜 (APICAL NPI、鐘淵化學工業公司製) 作為基膜，且在該基膜塗布接著劑而將壓延銅箔 (三井金屬公司製、厚度 12 μm) 貼上。隨後，在上述壓延銅箔上，使用乾式薄膜光阻，以線/間隙 = 100 μm /100 μm 形成 50 支長度 8cm 的直線狀線，且對該直線狀線並行地以線/間隙 = 50 μm /50 μm 形成 50 支長度 8cm 的直線狀線而形成厚度為 18 μm 的圖案電路，來得到附帶電路之覆銅積層板。

隨後，將保護薄膜 (保護層) 從前述感光性薄膜的捲物剝離且將感光層面積層在上述附帶電路之覆銅積層板而得到的貼合試樣。該積層係在溫度 60℃、75,000Pa·m 的條件下進行。

使用光學顯微鏡以 50 倍~200 倍的倍率觀察感光層的埋入 L/S (線/間隙) = 50 μm /50 μm 的配線圖案之間之狀態且基於下述基準而評價。將結果顯示在下述表 3。

[評價基準]

○：前述感光性薄膜係埋入前述圖案電路與基膜的段差，且前述感光性薄膜與前述附帶電路之覆銅積層板之間不會產生間隙之情況。

○△：在前述感光性薄膜與前述附帶電路之覆銅積

層板之間產生間隙之情況、在圖案電路與感光性積層體之間產生空氣的氣泡等之情況。

△：熔融黏度太高而無法積層之情況。

x：熔融黏度太低，雖然對積層於基板時氣泡未進入，但是感光層大量地從基板與支撐體之間滲出之情況。

<解像性>

將前述感光性積層體在室溫(23℃)且55%RH靜置10分鐘。從所得到之感光性積層體的聚對酞酸乙二酯(支撐體)上使用眾所習知的圖案形成裝置且使用圓孔圖案，以能夠形成圓孔的直徑之寬度為50μm~200μm的圓孔之方式進行曝光。

此時的曝光量係用以使在前述敏感度的評價之前述感光性薄膜的感光層硬化所必要的光線能量。在室溫靜置10分鐘之後，將聚對酞酸乙二酯(支撐體)從前述感光性積層體剝取。

對覆銅積層板上的感光層之全面，將作為顯像液之30℃的1質量%碳酸鈉水溶液使用噴塗壓0.15MPa噴塗最短顯像時間的2倍時間來將未硬化區域溶解除去。

使用光學顯微鏡觀察將如此進行而得到之附有硬化樹脂圖案之覆銅積層板的表面，在圖案的圓孔底部必須無殘渣且在圖案部必須無捲起、剝落等的異常，而且測定能夠形成間隙的最小圓孔圖案寬度且將其作為解像性，並且依照下述基準來評價。該解像度係數值越小越好。將結果顯示下述表3。

[評價基準]

○：直徑為 $90\ \mu\text{m}$ 以下的圓孔係能夠解像且解像性優良。

○△：直徑大於 $90\ \mu\text{m}$ 且 $120\ \mu\text{m}$ 以下的圓孔係能夠解像且解像性優良。

△：直徑大於 $120\ \mu\text{m}$ 且 $200\ \mu\text{m}$ 以下的圓孔係能夠解像且解像性稍差。

x：圓孔係無法解像且解像性差。

<<顯像殘渣>>

顯像殘渣係依照在解像性評價之 $300\ \mu\text{m}$ 圓孔圖案的殘渣之狀態來評價。將結果顯示在下述表 3。

[評價基準]

○：在圓孔圖案內無法觀察到殘渣且顯像殘渣除去性優良。

○△：在圓孔圖案的周邊能夠觀察到少許殘渣但是顯像殘渣除去性良好。

△：在圓孔圖案內周邊能夠觀察到清楚的殘渣且顯像殘渣除去性稍差。

x：在圓孔圖案內能夠觀察到清楚的殘渣且顯像殘渣除去性差。

<<耐熱性>>

在基板上形成由各感光性組成物所構成的抗錐劑層且將塗布有松香系助錐劑之評價基板浸漬於預先設定於 260°C 的焊料槽 30 秒，而且使用改性醇洗淨助錐劑之後，藉由目視針對光阻層的膨脹、剝離及變色依照下述

基準進行評價。將結果顯示在下述表 3。

[評價基準]

○：完全無法觀察到變化且耐熱性優良。

○△：雖然少許能夠觀察到膨脹、剝離，但是耐熱性良好。

△：能夠觀察到一部分膨脹且耐熱性差。

x：在塗膜有膨脹、剝離。

<<強韌性>>

在前述感光性積層體，在將厚度為 $12\mu\text{m}$ 的銅箔積層於玻璃環氧基材而成之印刷基板上使用通用的方法形成抗錐劑層，而且透過 2mm 四方光罩且使用 ORC 製作所公司製 HMW-201GX 型曝光機而以能夠形成 2mm 四方圖案之最佳曝光量 ($300\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 1\text{J}/\text{cm}^2$) 進行曝光。隨後，在常溫靜置 1 小時之後，使用 30°C 的 1 質量%碳酸鈉水溶液進行噴塗顯像 60 秒，進而在 80°C 加熱(乾燥)10 分鐘。隨後，使用 ORC 製作所公司製紫外線照射置而以 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量對感光層進行紫外線照射。而且藉由將感光層於 150°C 進行加熱處理 60 分鐘，來得到具有 2mm 四方的矩形開口部之形成有抗錐劑的評價用基板。

將所得到的基板於 -65°C 的大氣中曝露 15 分鐘之後，隨後於 150°C 的大氣中曝露 15 分鐘後，再次於 -65°C 的大氣中曝露之熱循環，重複進行 1,000 次。使用光學顯微鏡觀察通過熱循環後之評價用基板之抗錐劑上的裂縫及剝離程度。將結果顯示在下述表 3。

[評價基準]

- ：在抗銲劑無裂縫、剝離且強韌性優良。
- △：雖然在抗銲劑有少許無裂縫，但是強韌性優良。
- △：在抗銲劑有少許無裂縫、剝離且強韌性稍差。
- ×：在抗銲劑有清楚的裂縫、剝離且強韌性差。

<<絕緣性>>

對將厚度為 $12\ \mu\text{m}$ 的銅箔積層於玻璃環氧基材而成之印刷基板的銅箔施行蝕刻而線寬/間隙寬為 $50\ \mu\text{m}/50\ \mu\text{m}$ ，來得到互相的線不接觸且互相相同之同一面上的梳形電極。在該基板的梳形電極上形成前述感光性積層體且使用通用的方法來形成抗銲劑層，而且以最佳曝光量 ($300\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 1\text{J}/\text{cm}^2$) 進行曝光。隨後，在常溫靜置 1 小時之後，使用 30°C 的 1 質量%碳酸鈉水溶液進行噴塗顯像 60 秒，進而在 80°C 加熱(乾燥)10 分鐘。隨後，使用 ORC 製作所公司製紫外線照射置且以 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的能量對感光層進行紫外線照射。進而藉由將感光層於 150°C 進行加熱處理 60 分鐘，來得到形成有抗銲劑的評價用基板。

以能夠對加熱後之評價用基板的梳形電極間施加電壓的方式，將聚四氟乙烯製的屏蔽線(shield line)使用 Sn/Pb 焊料連接至該等的梳形電極之後，在對評價用積層體施加 5V 的電壓後之狀態，將該評價用積層體在 130°C 、 85°C RH 的超加速高溫高濕壽命試驗(HAST)槽內靜置 200 小時。隨後，使用 100 倍的金屬顯微鏡觀察評價用積層體的抗銲劑產生遷移的程度。將結果顯示在下述

表 3。

[評價基準]

○：無法確認產生遷移且絕緣性優良。

○△：雖然確認在銅上產生少許遷移，但是絕緣性良好。

△：確認產生遷移且絕緣性稍差。

x：電極間短路且絕緣性差。

(實施例 2)

在實施例 1，係除了將二氧化矽的調配量，從相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，30 質量份變為 40 質量份以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(實施例 3)

在實施例 1，係除了將二氧化矽的調配量，從相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，30 質量份變為 15 質量份以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(實施例 4)

在實施例 1，係除了將含氮原子的樹脂(J-1)變更為含氮原子的樹脂(J-2)以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(實施例 5)

在實施例 1，係除了將含氮原子的樹脂(J-1)變更為含氮原子的樹脂(J-3)以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(實施例 6)

在實施例 1，係除了將酸改性含乙烯基的聚胺基甲酸酯樹脂 U1 變更為含羧基的感光性聚胺基甲酸酯樹脂 U2 以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(實施例 7)

在實施例 1，係除了將二氧化矽變更為二氧化矽 (ADMATECHS 公司製、SO-C3、平均粒徑為 $0.9 \mu\text{m}$) 以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(實施例 8)

在實施例 1，係除了將二氧化矽變更為二氧化矽 (ADMATECHS 公司製、SO-C1、平均粒徑為 $0.25 \mu\text{m}$) 以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(實施例 9)

在實施例 1，係除了將二氧化矽變更為氧化鋁(信越石英公司製、AO-802、平均粒徑為 $0.7 \mu\text{m}$) 以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(比較例 1)

在實施例 1，係除了將含氮原子的樹脂(J-1)變更為酸改性含乙烯基的聚胺基甲酸酯樹脂 U1 以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(比較例 2)

在實施例 1，係除了將含氮原子的樹脂(J-1)變更為 SOLSPERSE 24000(LUBRIZOL 公司製、鹼性分散劑(與在本發明的感光性組成物之述含氮原子的樹脂不同))以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

(比較例 3)

在實施例 1，係除了將含氮原子的樹脂(J-1)變更為 SOLSPERSE 26000(LUBRIZOL 公司製、含酸性基的樹脂)以外，與實施例 1 同樣地進行而製造感光性積層體且評價。將結果顯示在表 3。

又，SOLSPERSE 26000 係與在本發明的感光性組成物之述含氮原子的樹脂不同且係作為彩色濾光片用的感光性組成物之分散劑被廣泛使用者。

[表 3]

	埋入性	解像性	顯像殘渣	耐熱性	強韌性	絕緣性
實施例 1	○	○	○	○	○	○
實施例 2	○	○	○	○	○	○△
實施例 3	○	○△	○△	△	○	○
實施例 4	○	○△	△	○	○	○
實施例 5	○	○△	○△	○	○	○△
實施例 6	○	○△	○△	○	○	○△
實施例 7	○△	○△	○△	○△	○	○
實施例 8	○	○	○	○△	○△	○△
實施例 9	○	○△	○△	○△	○△	△
比較例 1	×	×	×	×	△	△
比較例 2	○	×	×	○	○	△
比較例 3	△	×	×	×	△	△

[產業上之利用可能性]

因為本發明的感光性組成物係即便填料的含量多的情況，黏度亦不會變高且解像性高、無顯像殘渣，而且耐熱性、強韌性及絕緣性優良，能夠適合使用作為抗鐳劑。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

PD1117988(3)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100130819 G03F 7/075 (2006.01)

※申請日：100.8.29 ※IPC 分類：G03F 7/008 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C08L 29/02 (2006.01)

感光性組成物、感光性薄膜、感光性積層體、永久圖案形成方法及印刷基板 H01L 21/027 (2006.01)

PHOTOSENSITIVE COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE FILM,
PHOTOSENSITIVE LAYERED PRODUCT, METHOD OF FORMING
PERMANENT PATTERN, AND PRINTED WIRING BOARD H05K 3/28 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種感光性組成物，其係含有含氮原子的樹脂、該含氮原子的樹脂以外的樹脂、熱交聯劑及填料；前述含氮原子的樹脂係含有：具有氮原子的主鏈；與在前述主鏈所存在的氮原子鍵結且在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基；及與具有前述氮原子的主鏈鍵結且數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a photosensitive composition which comprises a nitrogen atom-containing resin, a resin other than the nitrogen atom-containing resin, a thermally cross-linking agent and a filler; wherein the nitrogen atom-containing resin has a main chain having a nitrogen atom; a group that bonds to a nitrogen atom in the main chain and partly has a functional group with a pKa of not more than 14; and a graft chain that bonds to the main chain having the nitrogen atom and has a number average molecular weight of 500 to 1,000,000.

七、申請專利範圍：

1. 一種感光性組成物，其特徵在於：

含有含氮原子的樹脂、該含氮原子的樹脂以外的樹脂、熱交聯劑及填料；

前述含氮原子的樹脂係含有：具有氮原子的主鏈；與在前述主鏈所存在的氮原子鍵結且在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基；及與前述主鏈鍵結且數量平均分子量為 500~1,000,000 的接枝鏈。

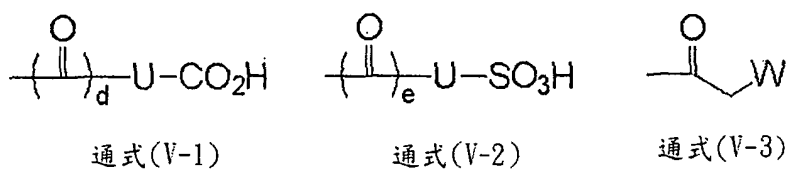
2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中填料係二氧化矽。

3. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中相對於感光性組成物的固體含量 100 質量份，填料的含量為 10 質量份~97 質量份。

4. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中具有氮原子的主鏈係由具有胺基的聚合物所構成之主鏈。

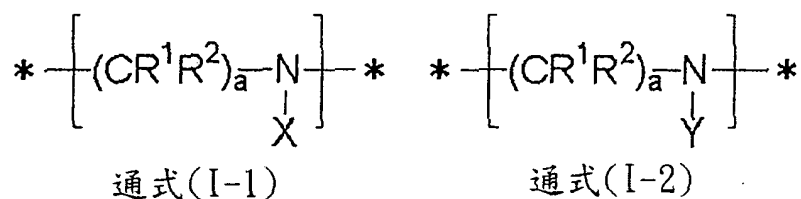
5. 如申請專利範圍第 4 項之感光性組成物，其中由具有胺基的聚合物所構成之主鏈，係由選自聚(伸烷基亞胺)、聚烯丙胺、聚二烯丙胺、間二甲苯二胺-表氯醇聚縮合物及聚乙烯胺之 1 種以上所構成之主鏈。

6. 如申請專利範圍第 1 項之感光性組成物，其中在一部分具有 pKa 為 14 以下的官能基之基係下述通式(V-1)至(V-3)所表示的基之任一者，



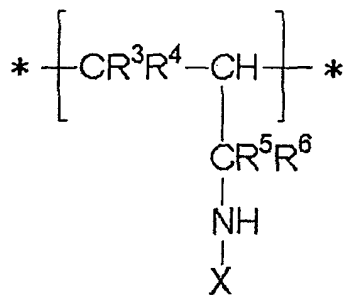
其中，前述通式(V-1)及前述通式(V-2)中，U係表示單鍵及二價的連結基之任一者，d及e係各自獨立地表示0及1的任一者；前述通式(V-3)中，W係表示醜基及烷氧基羰基的任一者。

7. 如申請專利範圍第1項之感光性組成物，其中含氮原子的樹脂係具有下述通式(I-1)所表示的重複單元、及下述通式(I-2)所表示的重複單元，

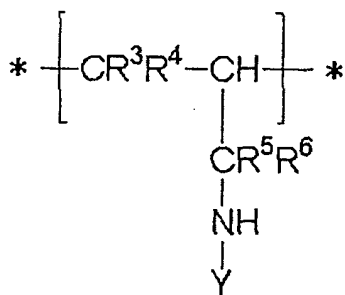


其中，前述通式(I-1)及(I-2)中，R¹及R²係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子及烷基的任一者，a係各自獨立地表示1~5的整數之任一者，「*」係表示重複單元間的連結部，X係表示在一部分具有pKa為14以下的官能基之基，Y係表示數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈。

8. 如申請專利範圍第1項之感光性組成物，其中含氮原子的樹脂係具有下述通式(II-1)所表示的重複單元、及下述通式(II-2)所表示的重複單元，



通式(II-1)



通式(II-2)

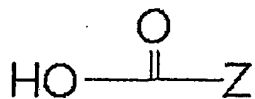
其中，前述通式(II-1)及(II-2)中， R^3 、 R^4 、 R^5 及 R^6 係各自獨立地表示氫原子、鹵素原子及烷基的任一者，「*」係表示重複單元間的連結部，X係表示在一部分具有pKa為14以下的官能基之基，Y係表示數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈。

9. 如申請專利範圍第1項之感光性組成物，其中數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈係下述通式(III-1)所表示之接枝鏈，



通式(III-1)

其中，前述通式(III-1)中，Z係至少具有將聚酯鏈作為部分結構之聚合物殘基，且係表示從下述通式(IV)所表示之具有游離羧基的聚酯除去羧基而成之聚合物殘基，



通式(IV)

其中，前述通式(IV)中，Z係與前述通式(III-1)中的Z相同。

10. 如申請專利範圍第1項之感光性組成物，其中含氮原子的樹脂係使具有一級胺基及二級胺基的至少任一者之樹脂；在一部分具有pKa為14以下的官能基之基的前驅物；及數量平均分子量為500~1,000,000的接枝鏈的前驅物反應而得到之樹脂。
11. 如申請專利範圍第1項之感光性組成物，其中進一步含有聚合性化合物及光聚合起始劑。
12. 一種感光性薄膜，其特徵在於：在支撐體上具有感光層，該感光層係包含如申請專利範圍第1項之感光性組成物。
13. 一種感光性積層體，其特徵在於：在基體上具有感光層，該感光層係含有如申請專利範圍第1項之感光性組成物。
14. 一種永久圖案形成方法，其特徵在於：至少包含對使用如申請專利範圍第1項之感光性組成物所形成之感光層進行曝光。
15. 一種印刷基板，其特徵在於：具備使用如申請專利範圍第14項之永久圖案形成方法所形成之永久圖案。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。