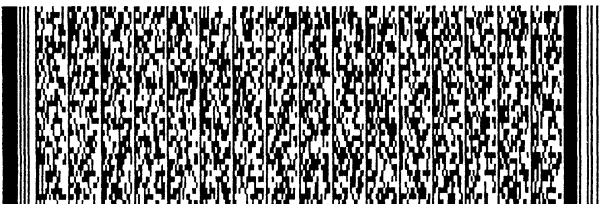


公告本	申請日期: 89.2.29	案號: 88121429
類別: 6103E 766		

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書		498185
一、發明名稱	中文	具改良剝離能力及解析度之光可成像組成物
	英文	Photoimageable Compositions Having Improved Stripping Ability And Resolution
二、發明人	姓名 (中文)	1. 丹尼爾·愛德華·郎迪 2. 羅伯特·克萊門斯·貝爾 3. 愛德華·約瑟夫·禮爾登
	姓名 (英文)	1. Daniel Edward LUNDY 2. Robert Klemens BARR 3. Edward Joseph REARDON
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國加利福尼亞州91766波摩那城村路82號 2. 美國加利福尼亞州92677雷格納尼古爾亨來街13號 3. 美國加利福尼亞州92677雷格納尼古爾雷格納林道35號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 旭雷有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Shipley Company, L. L. C.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國麻薩諸塞州01752馬爾伯勞夫森林街455號
	代表人 姓名 (中文)	1. 吉爾瑞爾摩·馬丁尼茲
	代表人 姓名 (英文)	1. Guillermo Martinez
		

本案已向

國(地區)申請專利	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1998/12/11	09/209,353	有
美國 US	1999/07/30	09/364,495	有
美國 US	1999/08/18	09/376,539	有

有關微生物已寄存於	寄存日期	寄存號碼
-----------	------	------

無



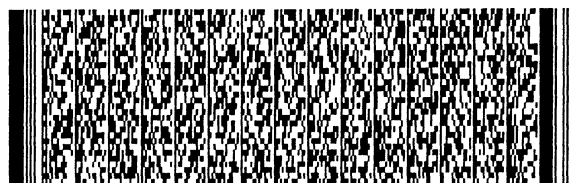
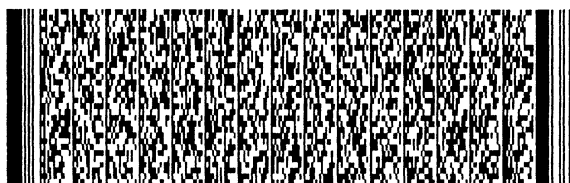
五、發明說明 (1)

本發明係有關於一種負片型光可成像組成物，例如用於印刷電路之光阻，該光可成像組成物包含(甲基)丙烯酸酯官能基之脲烷寡聚物作為光可成像成分之一部分，其中(甲基)丙烯酸酯官能基藉由至少兩個鏈烯氧化物及至少一個開環內酯基而與脲烷寡聚物，用於光可成像組成物之粘著劑聚合物為一種具有低分子量、無苯乙烯之聚合物，提供加強的解析度及剝離能力而不會產生冷流痕及邊緣熔融的現象。

本發明係有關於可於鹼性水溶液顯像之負片型可成像組成物，本發明特別可應用於光成像光阻，但亦可應用至可硬化之組成物以形成焊接光罩及類似應用。

在整篇專利文章中敘述這些不同的光可成像組成物。本發明光可成像組成物的基本成分包括I)一種粘著劑聚合物、II)光可聚合 α , β -烯類不飽和化合物以及III)光起始劑化學系統。粘著劑聚合物I)具有足夠酸官能基，一般為羧酸官能基，該粘著劑聚合物可溶於稀釋鹼性水溶液中，因此使光可成像組成物可於該鹼性水溶液中顯像。光可聚合化合物II)為單體以及/或者短鏈寡聚物，大部份具有 α , β -烯類不飽和的多官能基。

光起始劑化學系統III)包括曝光於光化射線中產生自由基的化學品，這些自由基可增長可聚合化合物II)的 α , β -烯類不飽和部分之聚合反應，此文中，光起始系統III)被視為不僅包含可產生自由基的化學品，並且是增進該自由基起始可聚合化合物II)的 α , β -烯類不飽和部分



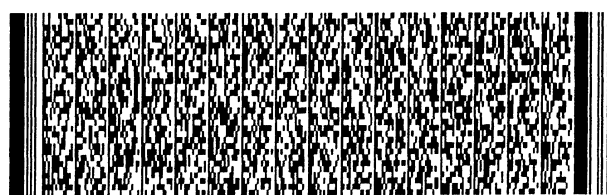
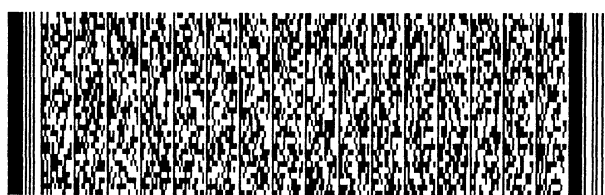
五、發明說明 (2)

聚合反應的觸媒或是增感劑。

印刷電路板幾乎不變地具有穿孔以建立與電路板正反兩面上之電路的連接，於處理時需要光阻來能遮蔽這些穿孔，隨著電路板上的穿孔變得愈大，愈高的遮蔽力則更為重要，因此顯像後需要具有較大彈性的可成像組成物。改良的彈性對由交叉平行線粘著的增進有幫助，其可使於曝光後和顯像前用來分離基膜與光阻之聚酯基膜自動分離系統有較好的相容性，如果光阻易破碎，該等基膜分離系統將會造成鑲板邊緣之光阻的主要曝光區域產生碎裂而導致電流線路缺陷。

以一種異三聚氰類脲烷為主的寡聚物來取代一部份傳統的光反應單體（如乙氧基化的三甲醇丙烷三丙烯酸酯），可發現對遮蔽力及彈性有顯著的改進。然而，即使彈性有明顯改善，但對於微線路粘著性並無改進，而且發現該寡聚物為顯影劑浮渣產生的主要來源。

當異三聚氰類脲烷為主的寡聚物是由如美國專利 5,744,282 所述之聚乙氧基單(甲基)丙烯酸酯及六亞甲基二異氰酸酯的異三聚氰酸酯三聚物之產物時，顯示可改善彈性、微線路粘著性及較低之顯影劑浮渣產生，在紫外線可硬化的光阻中使用由單或多烷氧基單(甲基)丙烯酸酯所形成(甲基)丙烯酸酯官能基之脲烷產物，使得(甲基)丙烯酸酯官能基以一個或多個彈性的鏈烯氧化物而與脲烷鍵結分離，可加強該組成物的性能優於根據六亞甲基二異氰酸酯的異三聚氰酸酯三聚物所製成之脲烷化合物的性能。另

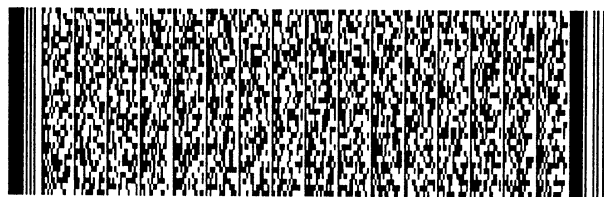


五、發明說明 (3)

外，已經有人提出脲烷寡聚物可由單烷氧基單或雙己內酯(甲基)丙烯酸酯類所形成，其在單烷氧基(甲基)丙烯酸酯官能基和脲烷鍵結之間加入單或雙己內酯之鏈延伸。現今商業化的應用則需要更進一步地改良彈性、微線路粘著性及顯影劑浮渣產生，而不會干擾到光阻在處理溶液中的化學抗性和在已圖案化的銅電路線形成之後的剝離能力。

此文中，以多烷氧基/多內酯基(甲基)丙烯酸酯為主之新穎(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物結合為光可聚成分II的至少一部份)，且發現本發明的(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物可顯著提昇光阻的彈性與微線路粘著性以及將顯影劑浮渣的產生減至最低，隨著前述性質的改進，已發現該(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物可進一步加強曝露光阻在處理液(如顯影、電鍍及蝕刻溶液)中的化學抗性，以及在鹼性水溶液中的剝離能力。

特定電流電路板的製造程序需要更進一步改良的剝離能力，且提昇解析度一直是改進的光阻的目標。在一般的製造程序中，以包括介電基材如玻璃纖維強化樹脂的電路素板開始製造，該基材在每一面上均有一銅金屬層。於起始步驟中鑽妥貫穿或通道孔，觸媒加在這些孔的內部表面以允許藉由非電子植入法沈積銅薄層穿過孔，然後在整個板的雙面覆蓋光阻，再將光阻進行曝光與顯影，然後為了具有適當的導電性，再電鍍銅使在穿孔中加上足夠的銅，一般為至少1mil(25微米)的厚度，並於銅表面之曝露區域建構電路線路。再來，在光阻剝離之後將錫或錫/鉛金屬



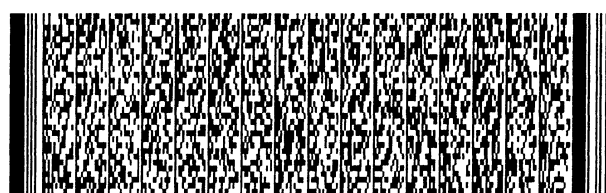
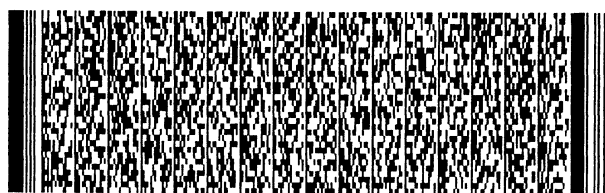
五、發明說明 (4)

電鍍在曝露的銅上作為鹼蝕刻光阻，以鹼性剝離溶液例如 2-3 % 的氫氧化鈉溶液剝離光阻，然後再鹼蝕刻該板，例如以大約 pH10 或更高的氫氧化銨溶液將電路線路之間的銅去除。

現今的趨勢為電路板要比較厚而穿孔要比較小，為了在穿孔中電鍍上足夠的銅則增加電鍍時間，使得電路線路的建構常會超出光阻圖案的高度，有時會超出 2mil (50 微米) 而導致在光阻圖案之上的電鍍銅產生蕈狀現象，該蕈狀物的突出部分將導致剝離問題，當該突出部分位於較厚的光阻層，則會損害解析度。因此，儘管有突出部分問題，仍期望光阻能剝離乾淨。如果光阻剝離成大粒子，則會導致突出部分正下方的凹陷而阻礙蝕刻，使電路缺陷及鑲板報廢。

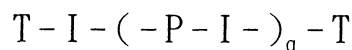
本發明係有關於負片型光可成像組成物，包括：I) 之約 30 至約 80 重量 % (以 I) 加 II) 加 III) 總重量為基準) 之具有能使光阻組成物在鹼性水溶液中顯影的足夠酸性官能基的有機聚合黏著劑；II)，的約 20 至約 70 重量 % (以佔 I) 加 II) 加 III) 總重量為基準) 之可加成聚合的非氣相 α , β -烯類不飽和化合物，該化合物能夠以自由基起始鏈成長之加成聚合反應形成高聚合物；以及 III) 約 0.1 至約 20 重量 % (以 I) 加 II) 加 III) 總重量為基準) 之有機射線敏感型的自由基生成的光起始劑化學系統，該化學系統可被光化射線所活化而能起始加成聚合材料的鏈成長加成聚合反應。

依據本發明所改進的是其中成分 II) 的光可顯像成份



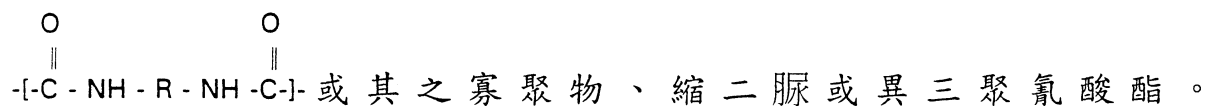
五、發明說明 (5)

約1重量%到約100重量%(包括以新穎的(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物全部重量為基準),至少在約20重量%以上到約60重量%之間為佳的成分II)可以下列化學式表示:

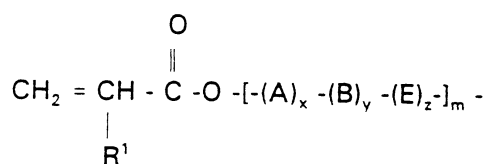


其中

每個獨立出現的I選自具有兩個甚至更多的異氰酸酯官能基之多官能基脂肪族、環脂肪族或芳香基異氰酸酯基,而以下列化學式之異氰酸基為佳:



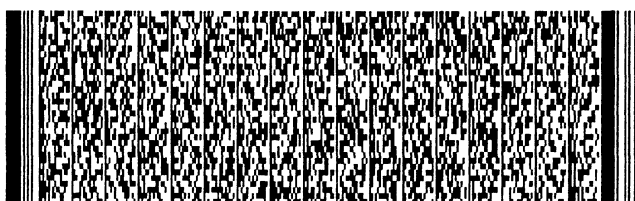
其中R為多價脂肪族、環脂肪族或是芳香族碳氫化合物類,而一般以六亞甲基,環己烯基及伸苯基為佳。而T與於I中之2個或更多異氰酸酯官能基鍵結而非與P鍵結,而每個獨立出現者可擇自下列化學式表示的(甲基)丙烯酸酯官能基之有機基:



其中,

R^1 為氫原子或甲基;

A、B及E可照上述順序或任意順序但以上述順序為



五、發明說明 (6)

佳；

A 為如以下化學式之鏈烯氧化物，

$-[-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-]-$ 或其芳香基取代之衍生物，

其中 n 為 1 至 20 的整數，以 2 至 4 為佳，線狀、分枝或環狀；且

x 為 1 至 40 的整數；

B 為如下述化學式之鏈烯氧化物，

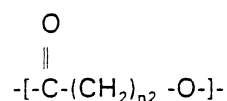
$-[-(\text{CH}_2)_{n_1}-\text{O}-]-$ 或其芳香基取代之衍生物，

其中 n_1 為 1 至 20 的整數，以 2 至 4 為佳，線狀、分枝或環狀，且

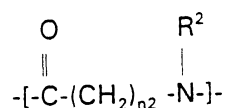
y 為 0 至 40 的整數；

而鏈烯氧化物 B 和 A 不同，且由至少 2 個鏈烯氧化物形成 A 加 B，而以 4 至 12 個鏈烯氧化物為佳；且

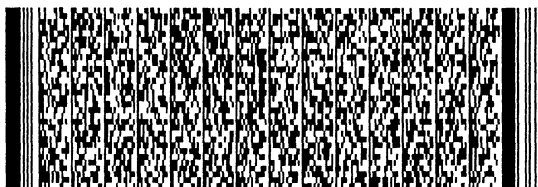
E 為一種如化學式所示之酯類：



其中 n_2 為 1 至 20 的整數，以 3 至 5 為佳，線狀、分枝或環狀或如下列化學式所式之內醯胺類：



其中 n_2 為如上面所定義， R^2 為如下面所定義，雖然通常是以內酯類為佳，且



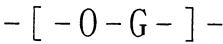
五、發明說明 (7)

z 為1 至40 的整數，以3 至8 為佳；以及
m 為1 至40 的整數，通常m 為1 。

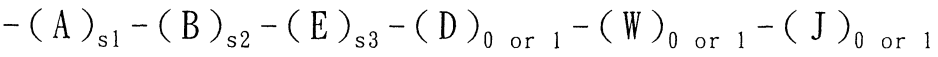
而且，

P 選自任何多官能基醇類、硫醇類、胺類或磷酸酯類，而
通常以多官能基醇類為佳，而q 為0 或1 至10 的整數。

上述中如果q 為1 或更大，P 則更以如下述化學式表示之多
官能基醇類為佳：



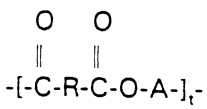
其中G 為下列化學式：



s5 -

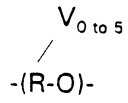
其中 A、B、E 及R 為如上面所定義；

D 為如下化學式所示的雙酯官能基之烷氧基：



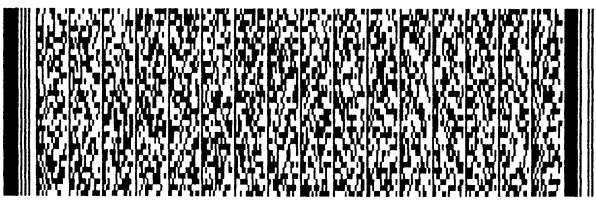
其中t 為1 至40 的整數；

W 為下列化學式所示之化學基：

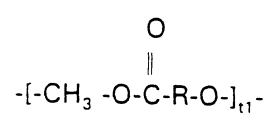


其中V 為選自-COOH、-SO₃H 及PO₃HR₂ 之酸基，其中R² 為
氫原子或C₁₋₁₈ 烷基；

J 為如下列化學式所示之酯類官能基之烷基：



五、發明說明 (8)



其中 t_1 為 1 至 6 的整數，而其前提為如果 $D+W+J=0$ 則 $\Sigma_{s=1}^5$ 必須 ≥ 1 。

使用上述(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物作為光可成像組成物之全部或部份的光可聚合成份II)，其中寡聚物中的(甲基)丙烯酸酯官能基藉由至少2種鏈烯氧化物和至少1種開環內酯類的彈性區塊共聚物而與脲烷鍵結分離，此舉可解決先前技術的問題，並使所形成之光可成像組成物從此具有優異的機械強度、彈性、微線路粘著性與抗顯影劑浮渣生成效果，並且結合對處理液之化學抗性與剝離能力。該寡聚物在丹尼爾路恩地、羅勃拔爾及愛德華雷爾頓於1999年7月30日所提之美國專利申請案號09/364,495已描述。

通常用於光阻之此類高分子量聚合物，即具有至少約80,000以上至約200,000的分子量(重量平均)，高分子量之聚合物提供良好的粘著力、遮蔽力與捲曲特性，雖然較低分子量聚合物，即具有平均分子量低於約60,000，被認為進較快的顯影時間及較高解析度與加強的剝離能力，然而迄今該低分子量聚合物的使用仍受到嚴格的限制。如果相當於50%之聚合物包含60,000或更低的分子量，則發現會產生嚴重的邊緣熔融以及遮蔽力的降低現象，而在先前技術系統中，100%的低分子量(分子量為60,000或更低)



五、發明說明 (9)

的聚合物系統將會使熔融及遮蔽力變得相當地差。

此文中發現當使用1999年7月30日所申請之參考專利申請案號09/364,495中所述的聚酯寡聚物，並結合無苯乙烯之低分子量粘著劑聚合物系統，將可達到致伴隨高解析度的優異剝離能力，而無邊緣熔融及遮蔽力之相關問題。

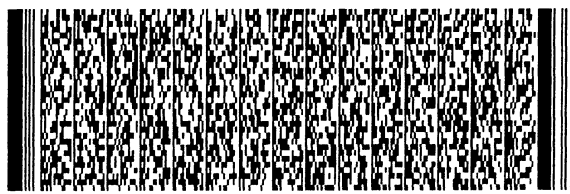
本發明亦提供一種包括基膜和形成於其上之光可成像組成層的光可成像基本組成。

在此，除非有特殊說明，否則所有百分比為重量百分比，分子量為重量平均分子量。而此文中，將成份I)(粘著劑聚合物)加成份II)(光可成像化合物)加成份III)(光起始劑化學系統)總和視為100%，而其他成份比例計算則以相對於I)加II)加III)之100份的份數。

"(甲基)丙烯酸酯"一詞意義包含丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯及其混合物。

本發明係有關於可於鹼性水溶液顯像且具有實質酸官能基的光可成像組成物，本發明之成像組成物具有酸官能基的粘著劑聚合物I)，其可提供酸值為約150至約300之間，以180至250之間為佳。該酸官能基一般為羧酸官能基，但亦包括如磺酸官能基或磷酸官能基。用於本發明光可成像組成物之所有粘著劑聚合物具有約5,000至約60,000之間分子量，而以20,000至40,000之間的分子量範圍為佳，而且本發明的粘著劑聚合物不含苯乙烯及如甲基苯乙烯之苯乙烯同系物。

該聚合物通常由酸官能基單體及非酸官能基單體之混



五、發明說明 (10)

合物衍生而來，某些適當的酸官能基單體的特定範例為丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、甲基順丁烯二酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、2-羥乙基丙烯醇磷酸酯、2-羥丙基丙烯醇磷酸酯、2-羥基- α -丙烯醇磷酸酯等，可使用一種或多種該等酸官能基單體來形成粘著劑聚合物。

該酸官能基單體可與如丙烯酸或甲基丙烯酸酯類的非酸官能基單體共聚合，該酯類例如有丙烯酸甲酯、2-丙烯酸乙基己酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羥基乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、2-甲基丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸三級丁酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、丙烯酸-N,N-二乙胺乙酯、乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、十亞甲基乙二醇二丙烯酸酯、十亞甲基乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-環己二醇二丙烯酸酯、2,2-二甲醇丙基二丙烯酸酯、丙三醇二丙烯酸酯、三丙烯基乙二醇二丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯、2,2-二(對羥苯基)-丙基二甲基丙烯酸酯、三乙烯基乙二醇二丙烯酸酯、多氧乙基-2,2-二(對羥苯基)-丙基二甲基丙烯酸酯、三乙烯基乙二醇二甲基丙烯酸酯、多氧丙基三甲基醇丙基三丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二甲基丙烯酸酯、異戊四醇三甲基丙烯酸酯、1-苯基異戊四醇四甲基丙烯酸酯、三甲醇丙基三甲基丙烯酸酯以及1,5-戊二醇



五、發明說明 (11)

二甲基丙烯酸酯，利用足夠酸官能基單體提供所需之酸數。

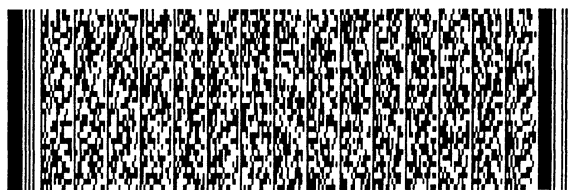
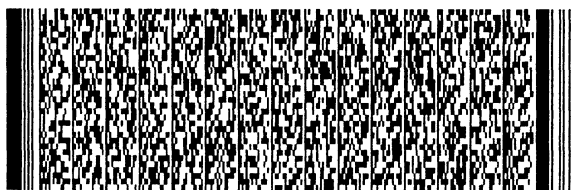
粘著劑聚合物I)使用量可在大的範圍內改變，一般佔組成物之I)加II)加III)總重的約30至約80重量%。

在美國專利案號3,953,309、4,003,877、4,610,951及4,695,527(在此每篇之教導配合作為參考)中，可發現使用的聚合物之該聚合物及光可顯像組成物的範例。

上述含有光可聚合多 α ， β -烯類不飽和化合物之光可聚合成份II)佔上述(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物II)的總重約1重量%至約100重量%，以至少約20重量%至約60重量%為佳，佔I)加II)加III)總重之約2重量%至約70重量%，而以約5重量%至約45重量%之間為佳。

本發明中有兩種現行較佳形成(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物的方法，形成定義為上述化學式中 $q=0$ 的(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物之第一基團的較佳方法為先以傳統之加成聚合反應方式將可共聚合的一種或多種內酯類與多種鏈烯氧化物區塊加在(甲基)丙烯酸主鏈上，以產生具相反於(甲基)丙烯酸酯官能基的另一羥基端的化學式T之(甲基)丙烯酸酯官能基。

當上述的化學式T、(A)、(B)(如果有的話)以及(E)理論上可以任何順序排列，但較好的寡聚物合成模式一般定為(E)位於相反於(甲基)丙烯酸酯官能基的另一端。在較佳的合成路徑中，(甲基)丙烯酸與鏈烯氧化物單體或芳香基取代之鏈烯氧化物單體或該等單體混合物反應而生成

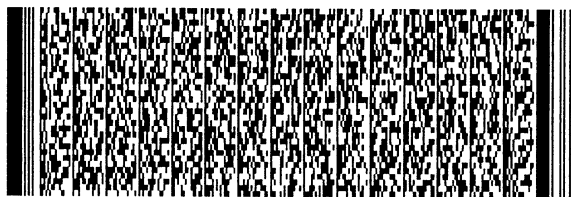


五、發明說明 (12)

(A)，如果需要，可進一步進行和不同的鏈烯氧化物單體或芳香基取代之鏈烯氧化物單體或該等單體混合物反應而生成(B)，然後所得之產物再與內酯或內醯胺單體或內酯與內醯胺單體混合物反應產生(E)。

在形成(A)所使用的鏈烯單體及(B)之鏈烯類通常包含1至20個碳原子，即使短鏈之鏈烯氧化物至少也有2以上至4個碳原子，例如乙烯化氧、丙烯化氧、丁烯化氧及四氫呋喃，而以乙烯化氧和丙烯化氧為佳。另外芳香基取代鏈烯類單體如苯乙烯化氧也可用來形成(A)和(B)，而如果(B)存在的話，在此與(A)一樣定義，但(B)是以與(A)不同的單體所形成，例如(A)可由乙烯化氧所形成及(B)可由丙烯化氧所形成，或是(A)可由乙烯化氧及四氫呋喃混合物所形成而(B)可由丙烯化氧及苯乙烯化氧混合物所形成。(B)之隨意組合使該寡聚物適合特殊的應用。為了供應足夠的鏈長給寡聚物，(A)加(B)必需由總數至少2種鏈烯氧化物單體所形成，而以4至12個之間單體為佳。

如上述以化學式T定義之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物的酯類成份(E)是由1至40個內酯單體單元所形成，該內酯類為單一或是多個種類之混合，所使用之內酯種類通常具有1至20個碳原子(不包括羧基的碳)，然而通常以3至5個碳原子的種類為佳。對形成(C)而言，特別以1-萘胺二磺酸基己內酯(Epsilon-caprolactone)為較佳的酯類，其他適合的酯類包括但並不限定為 β -丁內酯、 ζ -庚內酯、 δ -戊內酯，也包括 C_1 - C_6 烷基取代之內酯類，例如烷基 δ -



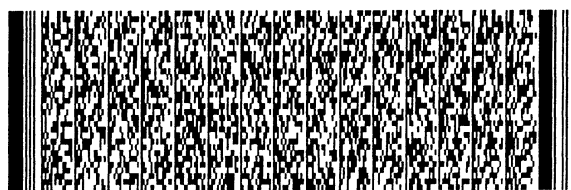
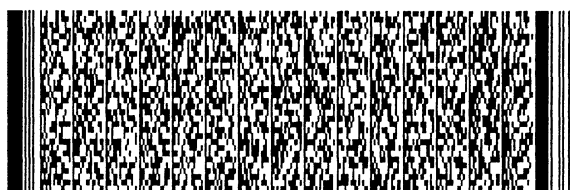
五、發明說明 (13)

戊內酯，如甲基、乙基、己基、二甲基、二乙基、二正丙基、二正己基、二異丙基、三甲基、三乙基以及三正丙基-1-萘胺二磺酸基己內酯，並且 C_1-C_6 烷氧基和芳香基取代內酯亦可使用。除了內酯類以外，內醯胺類可用來取代形成(E)，適合的內醯胺類包括對應於列於上述之內酯類，而特別以1-萘胺二磺酸基己內醯胺為佳。

因而所形成之寡聚物是以在相反於(甲基)丙烯酸酯官能基之另一端為羥基端，結果該以羥基為終端基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物，以傳統的脲烷加成聚合步驟和用於形成如上述化學式中之I)的多官能基的異氰酸酯反應，而生成本發明的(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物成份II)。

在脲烷的反應中所選擇的條件是為了可使(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物之羥基終端基與出現於I)的所有異氰酸酯官能基反應，而以T來終止每個異氰酸酯類，為了方便起見，上述化學式只顯示二個T，然而必須了解的是如果I具有三官能基而非二官能基，將顯示三個異氰酸酯之終端T而非二個T，以此類推。

因此用於形成I的多官能基之異氰酸酯可以為各式各樣之具有二個或多個官能基之有機異氰酸酯或寡聚物、縮二脲或異三聚氰酸酯，在上述之一般化學式中，R類的簡單範例包括六亞甲基、苯撐(phenylene)和伸環己基(cyclohexylene)，即使是更複雜的雙價碳氫化合物成份也可適用。一般R的選擇並不特別關鍵，一般選擇是以市

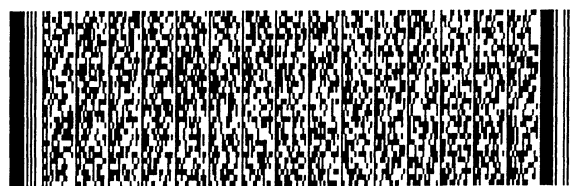


五、發明說明 (14)

售之適用前驅物為考量。適用的多異氰酸酯範例包括1,6-六亞甲基二異氰酸酯、1,4-四亞甲基二異氰酸酯、1,3-或1,4-伸苯基二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(苯基異氰酸酯)、2,4-甲苯基二異氰酸酯、1,2,4-苯基三異氰酸酯、1,4-環亞己基二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)、多亞甲基多苯基異氰酸酯，或縮二脲類如六亞甲基二異氰酸酯其異氰酸酯，如六亞甲基二異氰酸酯，或之氰酸酯，儘管特別以六亞甲基二異氰酸酯，其之縮二脲及其異三聚氰酸酯為佳。

形成 $q \geq 1$ 的脲烷寡聚物之第二基團的較佳方法為首先以傳統的加成聚合形式使多官能基異氰酸酯與多官能基醇類反應以形成多異氰酸酯類/多醇加成物，以化學式 $I-(P-I)_q$ 表示，就如從該化學式來看，以形成異氰酸酯為終端基的脲烷寡聚物所選擇的反應條件，實質排除了醇終端基多分子材料，該 $(P-I)_q$ 基團的隨意結合使該寡聚物可適用於特殊的應用，結果以傳統的脲烷加成聚合反應方式使該異氰酸酯終端基加成物與上述所定義之羥基終端基(甲基)丙烯酸酯脲烷寡聚物T反應，生成本發明成分II)的(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物。

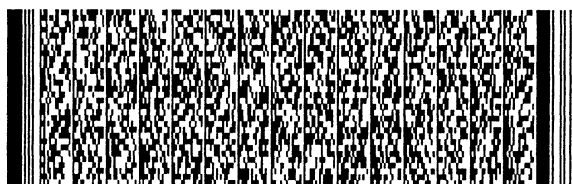
該多官能基醇類可選自不同的材料，如以上述化學式 $-[-O-G-]-$ 所定義的多官能基醇類，適用的多官能基醇類範例，包括具有分子量約200至1,500之間的單分子或多分子之雙醇類，例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,4-雙羥甲基環己烷二乙二



五、發明說明 (15)

醇、三乙二醇、多乙二醇，4,4'-二羥基二苯基酯、4,4'-二羥基二苯基硫化物、4,4'-二羥基二苯基甲烷、4,4'-二羥基二苯基丙烷或4,4'-二羥基二苯基磺醯，其帶有0至40莫耳的鏈烯氧化物、二羥基環烷基類、雙羥基二環烷基類、多丙二醇類、多四氫呋喃、多丁二醇、醇硫乙二醇、二醇硫三乙二醇的反應產物；多酯基多醇類如多己內酯、多丁內酯、多乙烯基對苯二甲酸酯、多丙烯基己二酸酯、多乙烯基丁烯基癸二酸酯及其他具有分子量(Mw)500至3,000之間範圍的多酯基多醇類；除了二醇類之外，具有2至6個脂肪族羥基類的單分子或多分子化合物，如甘油、三甲醇、丙烷異戊四醇、二異戊四醇、山梨糖醇或這些物質的多烷氧酯類衍生物；多分子多酯基多醇類包括內酯多酯類；多酯類及具有羥基終端基之多酯的區塊共聚物，以及己內酯多醇類及多矽烷基多醇類或類似物質。其他含有酸基的多官能基醇類亦可使用，包括如美國專利案號5,415,972所述的物質。除了多官能基醇類之外，多官能基胺類、硫醇類及磷酸酯類化合物可用來取代。例如，適用的多官能基胺類範例包括1,6-己二胺、異佛爾酮基二胺、二胺基二苯基甲烷、多烷氧基二胺等。多官能基硫醇範例包括1,2-乙二硫醇、1,4-丁二硫醇、1,6-己二硫醇、1,9-壬二硫醇等多官能基。磷酸酯的範例包括任何不同之可用的二磷酸酯類。

經由使用上述(甲基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物，其中鍵結(甲基)丙烯酸酯官能基於脲烷寡聚物的鏈可由至少

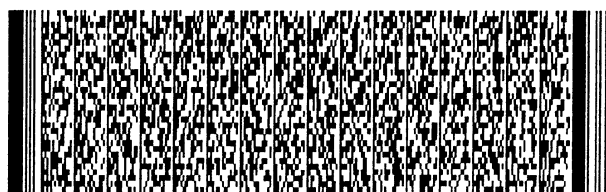


五、發明說明 (16)

二種鏈烯氧化物和至少一種開環內酯類或內醯胺類加以延長，可達成交聯系統的彈性與遮蔽力的提昇。該彈性可由結合接於可交聯之烯類不飽和甲基丙烯酸酯的長鏈達成提昇效果，隨著彈性的提昇，該脲烷寡聚物可改善光阻在層疊過程後光組與空白電路板之銅覆蓋表面的粘著性，較佳的粘著性可產生微細（低於75微米）光阻側壁附著於電路板銅表面。

最令人訝異的是發現在剝離能力與對處理溶液之化學抗性的提昇，由於脲烷寡聚物會產生較好的粘著性，所以從銅表面上剝離光阻被認為應會比較困難的。在不認為被任何特殊理論所限制的情形下，相信不僅以彈性鏈烯氧化物並且以耐久性及高模數的內酯類或內醯胺類將（甲基）丙烯酸酯官能基從脲烷區塊分開，則出現於開環內酯或內醯胺部分酯類鍵結提供羥基在剝離操作期間接觸的位置，因而大為縮短剝離時間，當生成剝離溶液接觸的位置時，相對地水性鏈的延伸亦提供對鹼性顯影溶液、酸電鍍池浴及酸性蝕刻溶液之良好化學抗性。

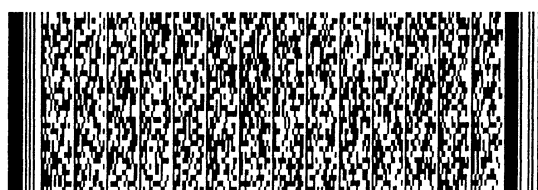
如果有任何光可聚合成成分II)的平衡物一般為具有烯類不飽和物之單分子、雙分子或短鏈寡聚物，特別是包括單官能基化合物及具有2個或多個 α ， β -烯類不飽和官能基之 α ， β -烯類不飽和化合物，一般將使用單官能基或多官能基單體，適用的光可聚合化合物包括但不受限於上述適用於形成粘著劑聚合物的單體，特別是非酸性官能基化合物。



五、發明說明 (17)

光可聚合成成分II)的總量一般在光可成像組成物I)加II)加III)總重的約20至約70重量%。

為了啟始曝光於光化射線時的單體聚合反應，該光可成像組成物包含光起始劑化學系統。一般而言，光起始劑化學系統佔I)加II)加III)總重的約0.1至約20重量%。適用的光起始劑化學品包括但不受限於9-苯基吡啶、正苯基甘氨酸、芳香基酮(二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二氨基苯酮[米基酮]、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基苯酮、4-甲氧基-4'-二甲胺基苯酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基苯酮、p,p'-雙(二甲胺基)苯酮、p,p'-雙(乙胺基)苯酮、蒽醌、2-乙基蒽醌、萘醌、菲醌、苯偶姻類(苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙醇、苯偶姻正丁醚、苯偶姻苯基醚、甲基苯偶姻、乙基苯偶姻等)、苯甲基衍生物(雙苄、苯甲基二苯基二硫化物、苯基二甲基縮酮(酮縮醇)等)、吡啶衍生物(9-苯基吡啶、1,7-雙(9-吡啶基)庚烷等)、硫雜酮類(2-氯化硫雜酮、2-甲基硫雜酮、2,4-二乙基硫雜酮、2,4-二甲基硫雜酮、2-異丙基硫雜酮等)、苯乙酮類(1,1-二氯化苯乙酮、對-三級丁基二氯化苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二氯-4-苯氧基苯乙酮等)、2,4,5-三芳基咪唑雙分子物(例如2-(鄰-氯化苯基)-4,5-二苯基咪唑雙分子物、2-(鄰-氯化苯基)-4,5-二(間-甲氧基苯基)咪唑雙分子物、2-(鄰-氟化苯基)-4,5-二苯基咪唑雙分子物、2-(鄰-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑雙分子物、2-(對-甲



五、發明說明 (18)

氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑雙分子物、2,4-二(對-甲氧基苯基)-5-苯基咪唑雙分子物、2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑雙分子物、2-(對-甲基氫硫化苯基)-4,5-二苯基咪唑雙分子物等)；雖然不是自由基產生源，三苯基磷可包括在光起始劑化學系統作為觸媒。

該光可成像組成物優越地包括一種或多種可塑劑，其佔相對於I)加II)加III)總重的約0.5至約10重量%之間，適用的可塑劑範例包括但不限於酞酸酯類(例如酞酸二丁酯、酞酸二庚酯、酞酸二辛酯、酞酸二烯丙酯)、乙二醇類(例如多乙烯基乙二醇、多丙烯基乙二醇)、乙二醇酯類(例如三乙烯基乙二醇二醋酸酯、四乙烯基乙二醇二醋酸酯、二丙烯基乙二醇-二苯甲酸酯)、磷酸酯類(三甲酚磷酸酯、三苯基磷酸酯)、鹽胺類(對-甲苯磺鹽胺、苯磺鹽胺、正丁基丙酮鹽胺)、脂肪基二元酸酯類(己二酸二異丁酯、己二酸二辛酯、癸二酸二甲酯、壬二酸二辛酯、馬來酸二丁酯、檸檬酸三乙酯、檸檬酸三丁酯、三乙鹽基檸檬酸酯、三正丙鹽基檸檬酸酯、三正丁鹽基檸檬酸酯、月桂酸丁酯、4,5-二環氧環己基-1,2-二羧酸二辛酯、甘氨酸三乙鹽酯類、二丙烯基乙二醇二苯甲酸酯、多乙烯基乙二醇200二苯甲酸酯、蔗糖苯甲酸酯、三苯羧酸三辛酯等)。

本發明的組成物一般包括一種提供對比於曝光後的光可成像組成物的成色劑，該成色劑一般佔相對於I)加II)加III)總重之約0.1至約1.0重量%。適用的成色劑包括但不限於二苯胺、二苯基甲基苯胺、三苯胺二乙基苯胺、二

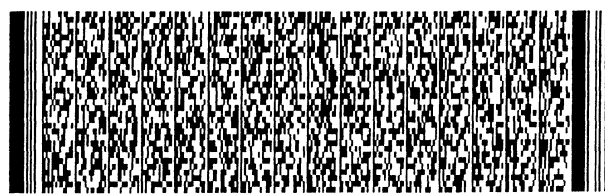
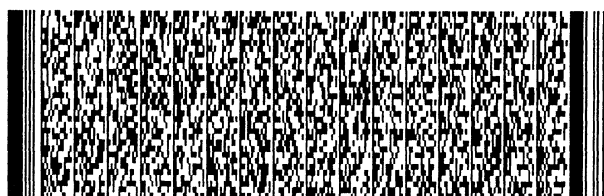


五、發明說明 (19)

苯基-對-伸苯胺、對-甲苯胺、4,4'-二苯二胺、鄰-氯化苯胺等花白結晶紫、花白孔雀綠等。

另外，光可成像組成物可包含該技術中所知之許多成分，包括添加的聚合物類如那些可用於引起焊接劑表層之最終硬化、染料、成色劑、安定劑、彈性化劑、填充劑等。

該光可成像組成物的處理是以傳統方法為之，在一般的操作中，以液體組成物或由乾膜轉移成的光可成像組成物形成在銅箔板的銅表面上。當使用乾膜時，一般乾膜包括一種由液體光可成像組成物乾燥於一種彈性聚酯基板上，例如較佳透明度的聚對苯二甲基二乙酯；一種保護膜例如聚乙烯，通常提供在膜捲取於捲軸之前於基板反面的乾光可成像層的表面層之上，該保護膜要在例如層疊於銅覆蓋板之前除去。一旦加在板上(面對於板面之光可成像組成物)，該光可成像組成物曝光於經適當設計的光化射線，由於光化射線可使曝光區域的單體聚合，因而產生抗顯影劑的交聯結構，接下來基膜從光可成像組成物上方除去，然後已曝光之光可成像層在例如1%碳酸鈉溶液之稀釋鹼性水溶液中顯影，該鹼性溶液與粘著劑的羧酸基導致鹽類的形成，致使該等物質可溶與可去除，顯影之後可使用蝕刻劑從已去除光阻的區域將銅去除，因而形成印刷電路；顯影之後，另一種方法可使用電鍍方法來建立已曝光之銅區域的厚度。無論在蝕刻或電鍍之後，使用適當的剝離劑，例如3%氫氧化鈉溶液將殘餘的光阻去除。



五、發明說明 (20)

本發明可應用在蝕刻與電鍍程序所使用的光阻，特別的優點為加強抗處理液特性，伴隨快速於剝離溶液中去除，結合為具有非一般所接觸之高化學抗性光阻所有的獨特特性。

在某些情形下，已曝光之光阻之非常高度交聯密度是必要的，交聯密度可由使該粘著劑具有丙烯酸酯官能基而加強，例如以如甲基丙烯酸環氧丙酯與聚合物之酸官能基反應，或化合物如甲基丙烯酸羥基乙酯和聚合物之酐官能基反應而達成，如果該丙烯酸酯與聚合物主鏈如聚酯鏈隔開，其功能會較好，如1999年7月30日申請之美國專利申請案號09/364,494所述。為顯著增加交聯密度，丙烯酸酯單體含量必須在聚合物單體含量的約1.0至約20.0莫耳百分比之間。

本發明將以特定範例方式來詳細說明。

實例1

包含以多烷氧基化/多內酯基區塊共聚物單(甲基)丙烯酸酯類為終端基的多官能基異氰酸酯類之脲烷寡聚物的製備

此實例之一般結構為 $T-I-(-P-I-)_q-T$ ，(其中 $q=0$)的脲烷以下面過程來製備。在裝配有攪拌器、熱電偶及溫浴之反應容器中裝入多烷氧基化/多內酯基單(甲基)丙烯酸醇(由多內酯類加至多烷氧基化單(甲基)丙烯酸醇所衍生而得)、抗氧化劑及觸媒，之後將多異氰酸酯緩緩加入於 NC/OH 比例為0.9/1.0之乾燥空氣包覆層中攪拌的醇類混



五、發明說明 (21)

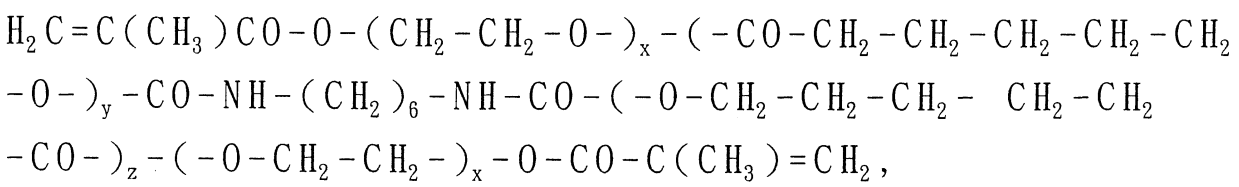
合物之中，在整個加入過程中控制溫度且維持在30-35℃，在所有異氰酸酯完全加入之後，該混合物在35±5℃維持1-4小時，然後冷卻至環境溫度並包裝起來。

在該等合成中所使用的抗氧化劑有酚類的對苯二酚單甲基醚以及/或者十八烷基3,5-雙(1,1-二甲乙基)-4-羥苯基-丙醇酯，但不限定於只能選擇這兩種物質。

在該等合成中所使用的觸媒可能為任何常用於脲烷反應的有機金屬類，但在所有範例中所用的是二(十二烷酸)二丁錫酯(dibutyltin dilaurate)。

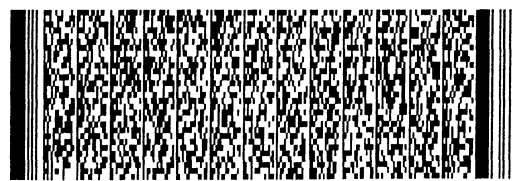
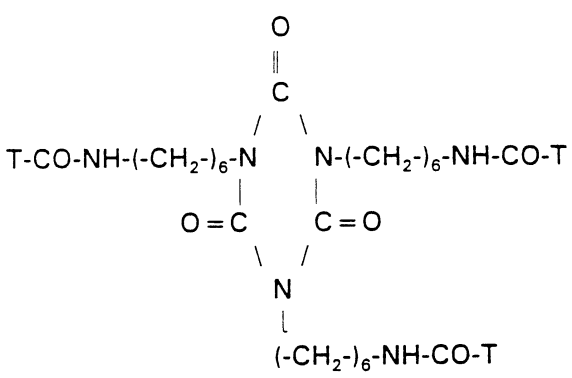
以本方法製備之脲烷寡聚物範例包括：

化合物1



其中T：對(A)，x=5-6，對(B)，y=0以及對(E)，z=3, 4或6

化合物2



五、發明說明 (22)

其中T為 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_x-(\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_z-$

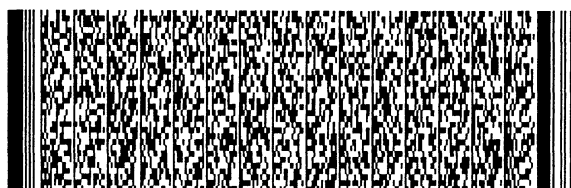
且對(A)來說， $x=5-6$ ，對(B)而言， $y=0$ 以及對(E)來說， $z=3, 4$ 或6。

實例2

包含以多烷氧基化/多內酯基區塊共聚物單(甲基)丙烯酸酯類為終端基的多官能基異氰酸酯準聚合物類之脲烷寡聚物的製備

此實例之一般結構為 $\text{T}-\text{I}-(-\text{P}-\text{I}-)_q-\text{T}$ ，(其中 $q \geq 1$)的脲烷以下面過程來製備。在裝配有攪拌器、熱電偶及溫浴之反應容器中裝入多異氰酸酯及觸媒，然後於乾燥氮氣中將多官能基醇類(此後均指多醇類)緩緩加入2.04/1.0攪拌的異氰酸酯類混合物(預加熱至 40°C)之中 NCO/OH 比例為，以產生異氰酸酯為終端基之多醇類加成物，該混合物的溫度可上升(由溫度曲線得知)至約 60°C ，然後控制溫度以防超過 60°C ，直到多醇類已加入及放熱曲線已產生高峰為止，然後依所選擇的多醇類和多異氰酸酯類，在任何情況下溫度維持在 60 至 80°C 約1至2小時，然後再冷卻至 40°C 。

在第二個反應容器中，亦裝配有攪拌器、熱電偶及溫浴，裝入多烷氧基化/多內酯基單(甲基)丙烯酸醇(甲基)丙烯酸單醇及抗氧化劑。於乾燥空氣包覆下，緩緩加入第一個反應容器之多異氰酸酯反應產物於已攪拌之(甲基)丙烯酸醇混合物中， NCO/OH 比例為1.0/1.0並維持在 $30-35^\circ\text{C}$ 的溫度，在所有多異氰酸酯反應的產物加入之後，溫度維



五、發明說明 (23)

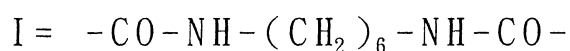
持於 $35 \pm 5^\circ\text{C}$ 1-4 小時，然後冷卻至環境溫度並包裝起來。

以本方法製備之脲烷寡具物範例包括：

在所有情形中 $T = \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_{5-6}$
 $-(\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_4-$

，且對(B)來說， $y=0$ ，

以及，

化合物3

P 依循 $[-\text{O}-\text{G}-]$ 結構，其中 $\text{G} = -(\text{A})_5-(\text{W})-(\text{A})_5-$ 以及 $\text{W} = \text{雙酚A}$ 或換言之，



以及

$$q = 1$$

化合物4

P 依循 $[-\text{O}-\text{G}-]$ 結構，其中 $\text{G} = -(\text{A})_3-(\text{W})-(\text{A})_3-$ 以及 $\text{W} = \text{雙酚A}$ 或換言之，

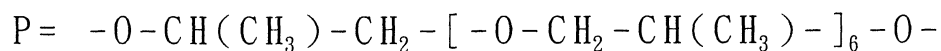


以及

$$q = 1$$

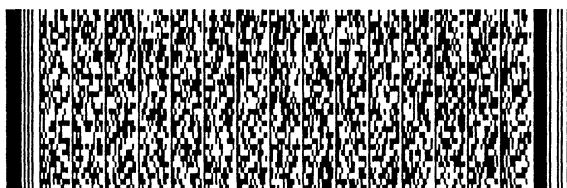
化合物5

P 依循 $[-\text{O}-\text{G}-]$ 結構，其中 $\text{G} = -(\text{A})_7-$ 或換言之，



以及

$$q = 1$$



五、發明說明 (24)

化合物6

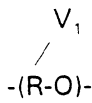
P 依循 $[-O-G-]$ 結構，其中 $G = -(A)_{13}-$ 或換言之，
 $P = -O-CH(CH_3)-CH_2-[-O-CH_2-CH(CH_3)-]_{12}-O-$
以及
 $q = 1$

化合物7

P 結構為 $[-O-G-]$ ，其中 $G = -(A)_{17}-$ 或換言之，
 $P = -O-CH(CH_3)-CH_2-[-O-CH_2-CH(CH_3)-]_{16}-O-$
以及
 $q = 1$

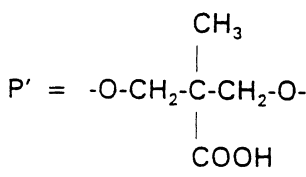
化合物8

依照 $T-I-(-P-I-)_3-T$ 或 $T-I-P-I-P'-I-P-I-T$ 結構，
P 依循 $[-O-G-]$ 結構，其中 $G = -(A)_5-(W)-(A)_5-$ 以及
 $W =$ 雙酚A 或換言之，
 $P = -(O-CH_2-CH_2-)_5-(\text{雙酚A})-(CH_2-CH_2-O-)_5-$
以及
 $q = 1$
P' 依循 $[-O-G-]$ 結構，其中 $G=W=$



五、發明說明 (25)

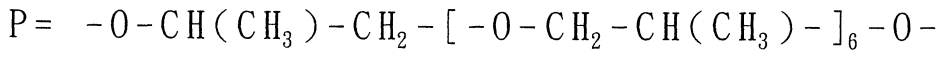
其中 $V_1 = \text{COOH}$ 或換言之，



化合物9

如化合物8一樣，除了

P 依循 $[-\text{O}-\text{G}-]$ 結構，其中 $\text{G} = -(\text{A})_7-$ 或換言之，



以及

$$q = 1$$

化合物10

如化合物3一樣，除了

P 依循 $[-\text{O}-\text{G}-]$ 結構，其中 $\text{G} = \text{J}$ 且對 J 而言 $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{34}$ ，且 $t_1 = \sim 3$ 或換言之，

P 為蓖麻油。

化合物11

如化合物10一樣，除了

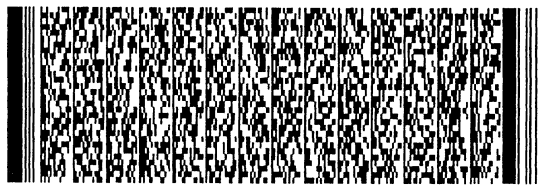
P 依循 $[-\text{O}-\text{G}-]$ 結構，其中 $\text{G} = \text{J}-\text{A}_5$ 且 J 為 $\text{R} = \text{C}_{18}\text{H}_{34}$ ，且 $t_1 = \sim 3$ 或換言之，

P 為乙氧化蓖麻油(15 莫耳EO)。

實例3

負片型光阻之比較

一種以製備光阻之基本配方，其包含表A成分。



五、發明說明 (26)

表 A

化學成分	最適量 (固體之 %)
乙氧化雙酚 "A" 二甲基丙烯酸酯	12.4
雙氯咪唑	3.0
二丙烯基已二醇二苯 甲酸酯 (3501-35-00,3500-35-00)	4.5
乙基米基酮	0.05
9-苯基吡啶 (3500-35-00)	0.12
三苯基 (3598-35-00)	0.05
正苯基甘胺酸 (3598-35-00)	0.05
利薩礦綠背景染料	0.10
花白結晶紫	0.5

加入不同成分於表A之基本配方，特別是如下列表B中所列不同的粘著劑及寡聚物。



五、發明說明 (27)

表B

不同成分	1	2	3	4	5	6
表 A 中的結合材料						
R-M915 寡聚物 (組成物 7)	29	29	29	29	0	29
乙 氧 化 雙 酚 "A" 二 甲 基 丙 烯 酸 酯	0	0	0	0	29	0
高 分 子 量 聚 合 物 (MMA=69, MAA=23, n-BA=8)	49.5					
低 分 子 量 / 含 苯 乙 烯 (苯 乙 烯 =64, MAA=36)		49.5				
低 分 子 量 / 非 苯 乙 烯 (MMA=64, MAA=36)			49.5			
低 分 子 量 / 非 苯 乙 烯 (MMA=56, MAA=36, n-BA=8)				49.5	49.5	
低 分 子 量 / 非 苯 乙 烯 (MMA=64, MAA=23)						49.5
酸 數	150	235	235	235	235	150
分 子 量	85,000	35,000	35,000	35,000	35,000	85,000
玻 璃 轉 化 溫 度	90	130	130	105	105	130

列於表B之光阻之光可成像組成物處理條件與操作結果列於表C。



五、發明說明 (28)

表C

操作測試	1	2	3 [可接受]	4 [可接受]	5	6 [可接受]	操作目標
顯影時間 (1% 碳酸鈉, 30°C, 秒)	64	48	44	39	38	42	<45
解析度 (可解析之最小距離之, 微米)	70	45	40	45	40	40	<50
粘著性, 應力條件 (留下之完整的最細線, 微米)	40	60	50	50	55	50	<55
遮蔽力 (破碎所需之克重)	1250	475	855	1350	225	875	>800
剝離時間 (3% 氫氧化鈉, 45°C, 秒)	90	65	22	35	30	40	<45
剝離顆粒大小 (mm)	>100	>100	5	10	2	10	<20
超板剝離 (剝離完全的最細線路, 微米)	200	100	35	50	100	75	<75
捲曲邊緣 熔融 (室溫, 30 天)	無	輕微	無	無	嚴重	無	無

實驗結果討論

當標準的高分子量聚合物提供良好的粘著性、遮蔽力及捲曲特性(1)，則損害了顯影時間、解析度、剝離及超



五、發明說明 (29)

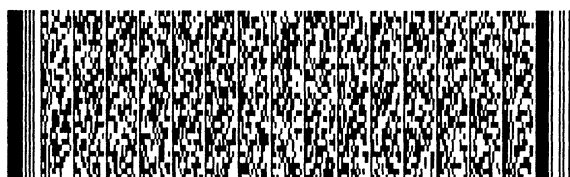
板剝離，故以往必須嚴格限制低分子量聚合物的加入，如果聚合物系統中包含多如50重量%之分子量低於60,000的聚合物，一般會發現有嚴重的邊緣熔融與遮蔽力降低的現象，明顯地，由於預期的邊緣熔融現象及遮蔽力性質，100%的低分子量聚合物是不被考慮接受的。

令人訝異的是包含寡聚物之新多酯類的加入可使低分子量系統的容忍度大為提昇，如(5)對(3)、(4)及(6)。即使整個聚合物系統均低於60,000分子量也沒有邊緣熔融的跡象，並且遮蔽力亦可被接受。

再者，除了含有苯乙烯之低分子量聚合物(2)以外，其剝離顆粒大小及對超板面鑲板之剝離則大為提昇。

綜合言之，單獨使用該新多酯類寡聚物造成光阻之不良的剝離性能，單獨使用低分子量聚合物則使光阻遭遇捲曲邊緣熔融及遮蔽力的問題；一起使用該多酯類寡聚物及低分子量聚合物(不包含苯乙烯)，在所有地方以非常良好的整體性能增效地操作。

從前述中可了解本發明是一種適合良好、以外在和內在優點可達成以上一起公開陳述之目的與目標的方法，本案得由熟悉本技藝之人士任施匠思而為諸般修飾，然而皆不脫如附申請專利範圍所欲保護者。

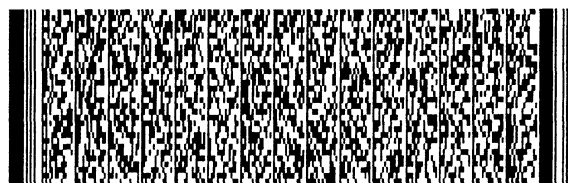
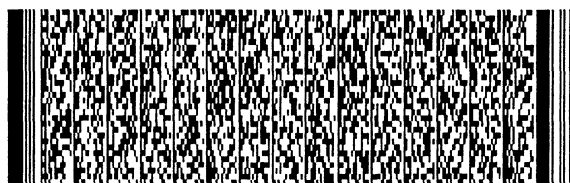


四、中文發明摘要 (發明之名稱：具改良剝離能力及解析度之光可成像組成物)

一種可用於印刷電路板製造之初級成像光阻之負片型光可成像組成物包含具酸官能基之黏合劑聚合物、光可聚合成成分及光起始劑化學系統，其中全部或部份的光可聚合成成分包括(甲基)丙烯酸酯官能基之脲烷寡聚物，其中(甲基)丙烯酸酯官能基以至少二個鏈烯氧化物及至少一個開環內酯類與脲烷寡聚物鏈結隔開，以增進彈性、遮蔽力、微線路粘著性、顯影劑浮渣去除，意外地伴隨改進之處理化學藥品抗性，如鹼性顯影劑溶液、酸蝕刻溶液、及酸電鍍池浴，以及在強鹼剝離水溶液中的剝離能力。該酸官能基粘著劑聚合物具有低分子量且不含苯乙烯，對剝離能力和解析度的增進有所幫助。

英文發明摘要 (發明之名稱：Photoimageable Compositions Having Improved Stripping Ability And Resolution)

A negative-acting photoimageable composition useful as a primary imaging resist in the manufacture of printed circuit boards comprises an acid-functional binder polymer, a photopolymerizable component, and a photoinitiator chemical system, in which all or a portion of the photopolymerizable component comprises a (meth)acrylate functional urethane oligomer, wherein the (meth)acrylate functionality is separated from the urethane linkage by at least



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具改良剝離能力及解析度之光可成像組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：Photoimageable Compositions Having Improved Stripping Ability And Resolution)

two alkylene oxide groups and at least one ring-opened lactone group for improved flexibility, tenting strength, fine line adhesion, developer scumming, coupled with unexpectedly improved resistance to processing chemicals, such as alkaline developing solutions, acid etching solutions, and acid plating baths, and stripping ability in strong alkaline aqueous stripping solutions. The acid-functional binder polymer has a low molecular weight and does not contain



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具改良剝離能力及解析度之光可成像組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：Photoimageable Compositions Having Improved Stripping Ability And Resolution)

styrene, contributing to stripping ability and improved resolution.



六、申請專利範圍

1. 一種可於鹼性水溶液中顯影的負片型光可成像組成物，該組成物包括：

I) 一具有150至300之間酸數之粘著劑聚合物，其分子量在5,000至60,000之間，且該聚合物不含有苯乙烯或苯乙烯同系物；

II) 一用於該黏合劑聚合物的光可聚合材料；以及

III) 一光起始劑化學系統；

其中全部或部份之光可聚合成成分包括(甲基)丙烯酸酯官能基之脲烷寡聚物，其中(甲基)丙烯酸酯官能基藉由至少兩個鏈烯氧化物及一個或多個內酯基團而與脲烷寡聚物鏈隔開。

2. 如申請專利範圍第1項的光可成像組成物，其中鏈烯氧化物和內酯基團彼此區塊共聚合反應，且該內酯基團位於相對於(甲基)丙烯酸酯官能基的終端。

3. 如申請專利範圍第1項的光可成像組成物，其中該(甲基)丙烯酸酯官能基的脲烷寡聚物包括六亞甲基異氰酸酯、縮二脲或異三聚氰酸酯，並以多烷氧基多內酯基區塊共聚物之單(甲基)丙烯酸醇酯為終端基。

4. 如申請專利範圍第1項的光可成像組成物，其中該(甲基)丙烯酸酯官能基的脲烷寡聚物佔I)加II)加III)總重的5重量%至45重量%。

5. 如申請專利範圍第1項的光可成像組成物，其中該粘著劑聚合物具有20,000至30,000之間的重量的平均分子量。

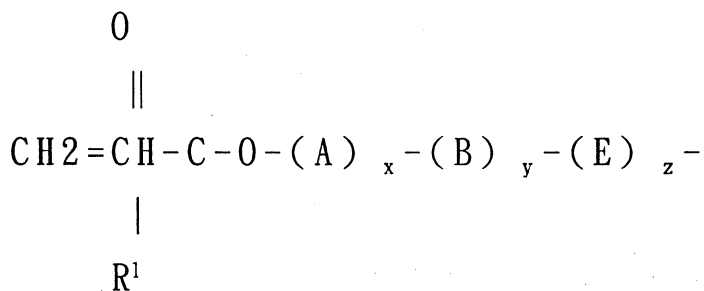
6. 如申請專利範圍第1項的光可成像組成物，其中該粘著



六、申請專利範圍

酸酯；

其中R為多價脂肪族、環脂肪族或是芳香族碳氫基團；T與於I中之2個或更多異氰酸酯官能基鍵結而非與P鍵結，且在每一獨立情況下可選自下列化學式表示的(甲基)丙烯酸酯官能基之有機基：



其中

R¹ 氫原子或甲基；

A、B及E可照上述順序或任意順序；

A為如以下化學式之鏈烯氧化物：

$[-(\text{CH}_2)_n-\text{O}-]$ 或其芳香基取代之衍生物；

其中n為1至20的整數，線性、分枝或環狀，且

x為1至40的整數；

B為如下述化學式之鏈烯氧化物：

$[-(\text{CH}_2)_{n1}-\text{O}-]$ 或其芳香基取代之衍生物；

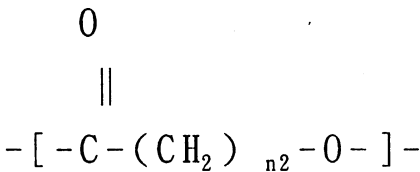
其中n₁為1至20的整數，線性、分枝或環狀，且

y為0至40的整數；

而B之鏈烯氧化物和A之鏈烯氧化物不同，且由至少2個鏈烯氧化物以形成A加B，而且E為下列化學式之內酯基團：



六、申請專利範圍



其中_{n2}為1至20的整數，線性、分枝或環狀；

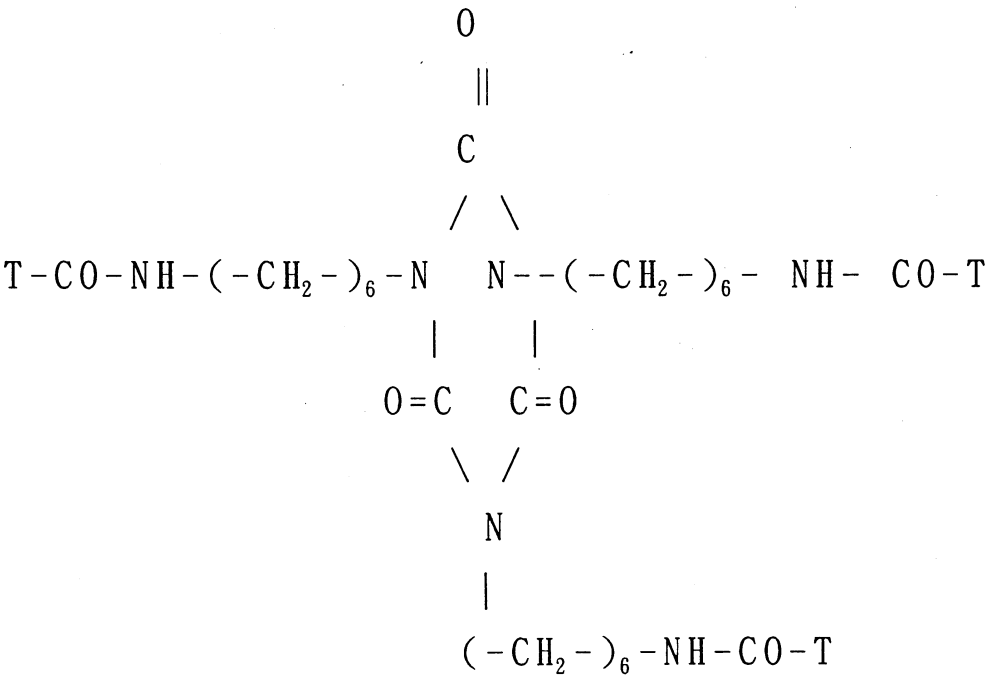
z為1至40的整數；

P為多官能基醇基團；

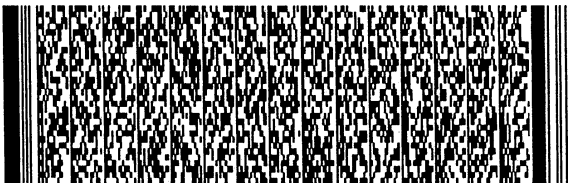
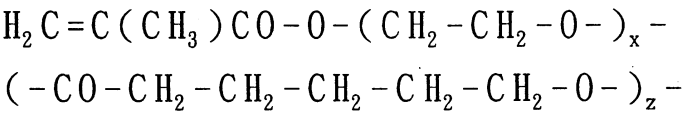
q為0或至10的整數。

9. 如申請專利範圍第8項的光可成像組成物，其中q = 0。

10. 如申請專利範圍第8項的光可成像組成物，其中I為



且T為：

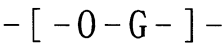


六、申請專利範圍

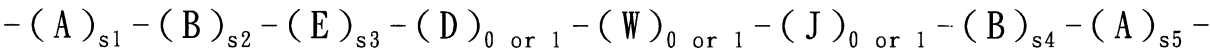
對(A)而言， $x=5-6$ ，對(B)而言， $y=0$ 以及對(E)而言， $z=3, 4$ 或 6 。

11. 如申請專利範圍第8項的光可成像組成物，其中 $q = 1$ 至 10 。

12. 如申請專利範圍第8項的光可成像組成物，其中P為化學式：

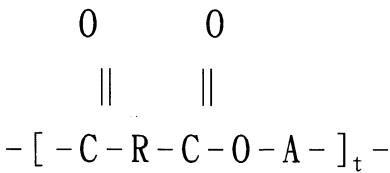


其中G為下列化學式：



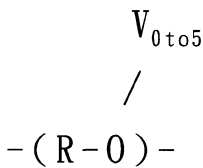
其中A、B、E及R如上之定義，

D為如下化學式所示的雙酯官能基之烷氧基：



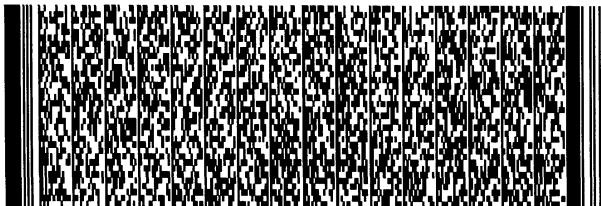
其中t為1至40的整數，

W為下列化學式所示之官能基



其中V為選自 $-COOH$ 、 $-SO_3H$ 及 PO_3HR_2 之酸基，其中 R^2 為氫原子或 C_{1-18} 烷基；

J為如下列化學式所示之具酯類官能基之烷基：



六、申請專利範圍

0

||

$-[-CH_3-O-C-R-O-]_{t_1}-$ 其中 t_1 為1至6的整數，

而其前提為如果 $D+W+J=0$ ，則 $\Sigma_{s_1..s_5}$ 必須 ≥ 1 。

13. 如申請專利範圍第8項的光可成像組成物，其包括：

I) 佔I)加II)加III)總重之30至80重量%之間的該粘著劑聚合物；

II) 佔I)加II)加III)總重之20至70重量%之間的該可加成聚合之非氣相 α ， β -烯類不飽和化合物；以及

III) 佔I)加II)加III)總重之0.1至20重量%之間的該光起始劑化學系統。

14. 如申請專利範圍第8項的光可成像組成物，其中該(甲基)丙烯酸酯官能基之脲烷寡聚物佔II)1至100重量%之間。

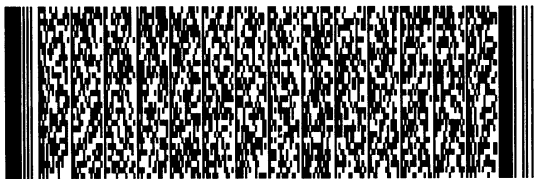
15. 一種可用於印刷電路板製造的乾膜光阻，其包含：

一聚合物基板及一層如上述申請專利範圍第8項的光可成像組成物。

16. 一種可於鹼性水溶液中顯影的負片型光可成像組成物，該組成物包括：

I) 一種具有150至300之間酸數之粘著劑聚合物，其分子量在5,000至60,000之間，且該聚合物不含有苯乙烯或苯乙烯同系物；

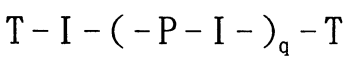
II) 一能以自由基起始鏈成長之加成聚合反應形成之可加成聚合之非氣相 α ， β -烯類不飽和化合物；以及



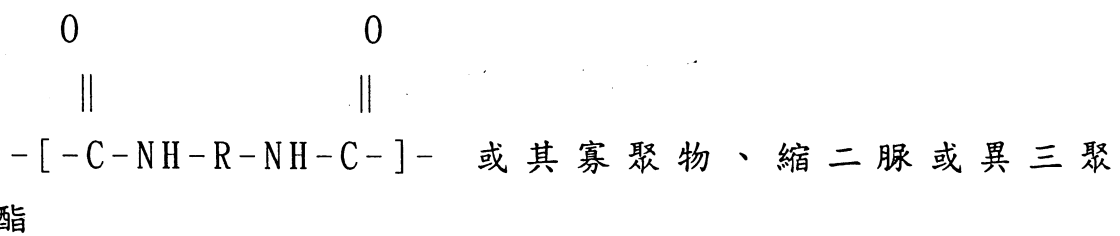
六、申請專利範圍

III) 一可被光化射線活化以起始可加成聚合材料的鏈成長
加成聚合反應之射線敏感型的自由基產生之光起始劑化學
系統；

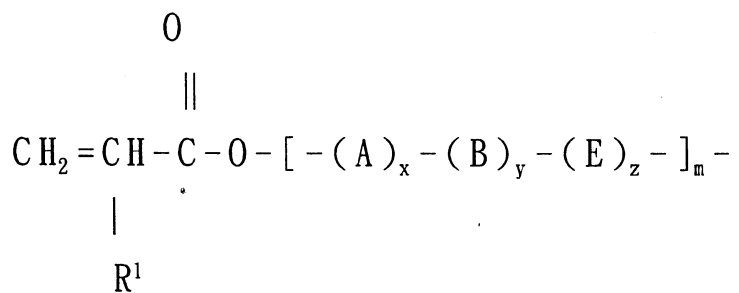
其中全部或部份的成分II) 包括具有下列化學式的(甲
基)丙烯酸酯官能基脲烷寡聚物：



其中I 於任何獨立情況下可選自多官能基脂肪族、環脂
肪族或具有兩個甚至更多的異氰酸酯官能基之芳香基異氰
酸酯基，該選自異氰酸酯基包含一種如下列化學式之二官
能基異氰酸基：



其中R 為多價脂肪族、環脂肪族或是芳香族碳氫；
T 與於I 中之2 個或更多異氰酸酯官能基鍵結而非與P 鍵
結，且在每一獨立情況下可選自下列化學式表示的(甲基)
丙烯酸酯官能基之有機基：



其中



六、申請專利範圍

R^1 氫原子或甲基；

A、B及E可照上述順序或任意順序；

A為如以下化學式之鏈烯氧化物：

$-[-(CH_2)_n-O-]-$ 或其芳香基取代之衍生物；

其中n為1至20的整數，線性、分枝或環狀；且
x為1至40的整數；

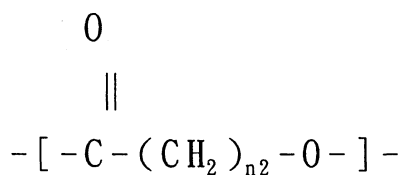
B為如下述化學式之鏈烯氧化物：

$-[-(CH_2)_{n_1}-O-]-$ 或其芳香基取代之衍生物；

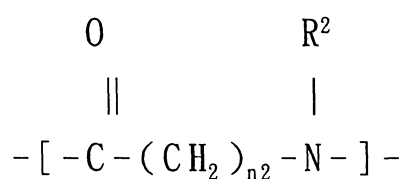
其中 n_1 為1至20的整數，線性、分枝或環狀；且
y為0至40的整數；

而B之鏈烯氧化物和A之鏈烯氧化物不同，且由至少2
個鏈烯氧化物以形成A加B，而且

E為下列化學式之內酯基團：



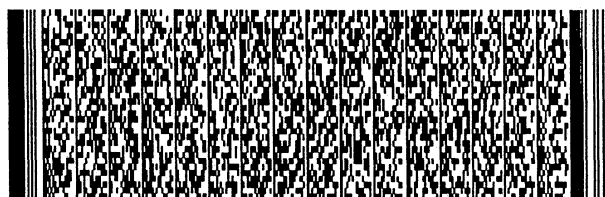
其中 n_2 為1至20的整數，線性、分枝或環狀，或為下
列化學式之內鹽胺類：



其中 n_2 為上述之定義；而 R^2 為一氫原子或 C_{1-18} 的烷基；且

z為1至40的整數；且

m為1至40的整數；以及



六、申請專利範圍

P 可選自多官能基醇類、多官能基胺類、多官能基硫醇類、或多官能基磷酸酯類；且

q 為 0 或 1 至 10 的整數。

