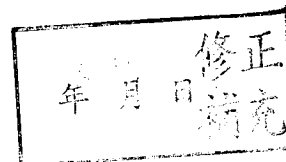


發明專利說明書



(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：90112863

G03F 7/03, 7/031

※申請日期：90.5.8

※IPC 分類：H05K 3/06, C08F 299/02
C08F 2/10

一、發明名稱：(中文/英文)

感光性樹脂組成物，感光性元件，光阻圖案之製造法，及印刷電路板之製造法
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTO SENSITIVE ELEMENT, METHOD FOR
MAKING A RESIST PATTERN, AND METHOD FOR MAKING PRINTED CIRCUIT BOARD

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日立化成工業股份有限公司/HITACHI CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 內之崎功(內ヶ崎功)/UCHIGASAKI, ISAO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都新宿區西新宿二丁目1番1號

1-1, Nishishinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

三、發明人：(共4人)

姓名：(中文/英文)

1. 深谷雄大/FUKAYA, TAKAHIRO

2. 遠藤昌樹/ENDO, MASAKI

3. 阿部卓治/ABE, TAKUJI

4. 板垣勝俊/ITAGAKI, KATSUTOSHI

國籍：(中文/英文) 1. 至 4. 日本國/JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本國 2000 年 5 月 29 日 特願 2000-157530

2. 日本國 2000 年 12 月 26 日 特願 2000-395193

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明係有關於感光性樹脂組成物，感光性元件，光阻圖案之製造法，及印刷電路板之製造法。

[先前技術]

印刷電路板之製造法中，有覆蓋法及電鍍法二種。覆蓋法係，以光阻層保護用以搭載晶片之銅貫穿孔，經過蝕刻，光阻層剝離，進行電路之形成。相對於此，電鍍法係，藉由電鍍，於貫穿孔將銅析出，以焊料電鍍作保護，藉由光阻劑剝離，蝕刻，進行電路之形成。

這些方法之中，係使用感光性樹脂組成物及感光性元件作為光阻劑，特別是，從操作成本以及作業環境之觀點，主要係使用鹼顯影型光阻劑。然後，使該光阻劑硬化後，未硬化部份利用鹼顯影液去除，利用噴霧壓力作水洗。因此，所使用之感光性樹脂組成物，必須具有不因顯影液或水洗之噴霧壓力而破壞之覆蓋性，亦即覆蓋可靠性。並且，特別是在電鍍法中，在印刷電路板之細線部份，電流密度較高於配線稀疏部份之故，細線部份之電鍍，容易形成厚於光阻之剝離殘餘(overhung 過懸剝離殘餘)。為此，對於光阻劑，在即使電鍍有過懸時亦須無剝離殘餘之產生，亦即，剝離性須優良之需求。

對於如此之需求，日本專利特開平 5-271129 號公報中，揭示有使用乙烯氨酯化合物，而覆蓋可靠性良好之感光性樹脂組成

物。然而，如此之感光性樹脂組成物，伴隨印刷電路板之電路的高密度化、高精度化，有難以應付其要求逐年益趨嚴苛的邁往高解析度化之傾向。此據推測，應係由於含有氨酯結合之異氰酸酯的殘餘基團其顯影性不良之故。

並且，特開平 5-232699 號公報中，揭示有單獨具有聚乙二醇鏈之丙烯酸酯系化合物。然而，由於若單獨具有聚乙二醇鏈則親水性過強之故，會有產生覆蓋可靠性或剝離特性惡化等障礙之問題。而且，單獨具有聚丙二醇鏈之丙烯酸酯系化合物，則其解析度低。再者，如此之丙烯酸酯系化合物易於鹼性顯影液中分離。因此，成為不溶於顯影液之污泥的產生原因，其若附著於基板，即成為短路、斷線之原因。

除上述之對於覆蓋可靠性以及剝離性之要求以外，為提升印刷電路板之生產力，亦有縮短製造時間之要求。對於為謀求製程之短縮，將顯影時間予以短縮，本發明人等已作探討。以往之顯影時間，當為厚度在 37 至 42 微米左右之感光性樹脂組成物層作顯影時，必須要 25 秒以上之時間。然而，若能將該顯影時間縮短成在 20 秒以內，即可大幅縮短顯影時間，進而可縮短製造時間。為縮短顯影時間，提升感光性樹脂組成物之黏結劑聚合物的親水性係屬有效。然而，若將感光性樹脂組成物之親水性提高，則因為耐顯影液性降低，有覆蓋之破壞增加，亦即，覆蓋可靠性降低之傾向。為此，迄今尚未有顯影時間短縮，而具充分的覆蓋可靠

性之感光性樹脂組成物。

36-9-21 修正
初稿

[發明內容]

本發明之目的係在提供，可以縮短顯影時間，而剝離性以及覆蓋可靠性高之感光性樹脂組成物。

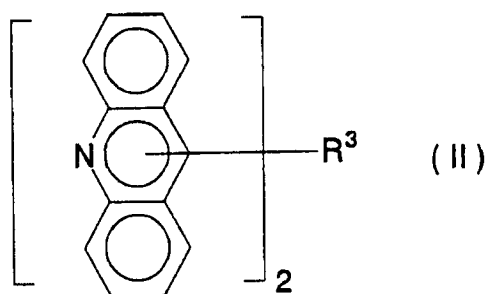
本發明係，滿足以下之(1)以及(2)之感光性樹脂組成物。(1)當於厚度為 37 至 42 微米之上述感光性樹脂組成物層，將 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液利用以下之條件作噴霧噴射時，上述感光性樹脂組成物層可於 20 秒以內去除。其中，上述條件係，上述噴霧之噴嘴的內徑為 1.2 毫米，噴霧之壓力為 0.05 百萬帕，上述噴霧噴嘴的最接近上述感光性樹脂組成物層之點，與上述感光性樹脂組成物層之距離為 50 毫米。(2)於具有直徑 6 毫米之孔穴三個連成的，長度 16 毫米之三連孔 18 個的銅箔積層板上，積層具有上述厚度之感光性樹脂組成物層，以於 41 階段步進小片中有 24 階段硬化之曝光量作光硬化，於所得之硬化膜，以 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液用上述之條件作 36 秒鐘 × 3 次噴霧噴射之際，孔穴破壞之數目在 5 個以下。

再者，本發明中，上述感光性樹脂組成物層，較佳者係可於 19 秒內，更佳者係可於 18 秒內去除之感光性樹脂組成物。

再者，本發明係，含有(A)黏結劑聚合物，(B)光聚合性化合物，以及(C)光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，而其中(B)成分係分子內兼具乙二醇鏈以及丙二醇鏈之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，(C)

成分係含有吡啶(acridine)，或分子內具有至少一吡啶基(acridinyl)之吡啶系化合物之感光性樹脂組成物。

再者，本發明係，(C)成分之於分子內具有至少一吡啶基之吡啶系化合物，為一般式(II)：



(式中， R^3 表示碳原子數 6 至 12 之伸烷基)所表的化合物之感光性樹脂組成物。

再者，本發明係，含有(A)黏結劑聚合物，(B)光聚合性化合物，以及(C)光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，其中(A)成分係重量平均分子量在 30,000 至 70,000 之聚合物成分，而(B)成分係於分子內具有至少一乙烯式不飽和結合之，碳原子數在 2 至 6 之烷二醇單元數目在 15 以上之感光性樹脂組成物。

再者，本發明係，含有(A)黏結劑聚合物，(B)光聚合性化合物，以及(C)光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，其中(A)成分係重量平均分子量在 30,000 至 70,000 之聚合物成分，而(B)成分係於分子內至少具有一乙烯式不飽和結合之，分子量在 900 以上的光聚合性化合物之感光性樹脂組成物。

再者，本發明係，含有(A)黏結劑聚合物，(B)光聚合性化合

物，以及(C)光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，而其中相對於(A)成分以及(B)成分之總量 100 重量份，(A)成分之配合量係在 40 至 80 重量份，(B)成分之配合量係在 20 至 60 重量份，且(C)成分之配合量係在 0.01 至 3 重量份之感光性樹脂組成物。

再者，本發明係，將上述之任一感光性樹脂組成物塗布、乾燥於支承體上之感光性元件。

再者，本發明係，其特徵為：將上述之感光性元件，以使感光性樹脂組成物層能密合於電路形成用基板上予以積層，以活化光線作成像照射，使曝光部份光硬化，將未曝光部份藉由顯影去除的光阻圖案之製造法。

再者，本發明係，其特徵為：將利用上述的光阻圖案之製造法製造成光阻圖案之電路形成用基板，並加以蝕刻或電鍍的印刷電路板之製造法。

利用本發明，由於可作高速顯影，覆蓋可靠性優良，可以高效率防止蝕刻液、電鍍液等之侵入貫穿孔內。藉此，由於可以防止印刷電路板之導通不良、短路等，可以高良率製造印刷電路板。因此，藉由印刷電路板之生產線速率之大幅提升，製造時間之縮減，工作性以及生產力可以提升。

並且，利用本發明，可以賦予感光性樹脂組成物優良之覆蓋可靠性，剝離特性(過懸剝離性)，光靈敏度，解析度，耐藥品性(耐電鍍性)以及柔軟性。為此，本發明係，有用於印刷電路之高密度

化，以及高解析度化。

再者，利用本發明，可以減少污泥之產生。

本申請案之說明書，係基於日本國申請案，特願 2000-157530 以及特願 2000-395193 之優先權主張者，並參照這些說明書而引用於本說明書。

[實施方式]

以下，詳細說明本發明。而，本發明中，(甲基)丙烯酸係意指丙烯酸，以及與其相對應之甲基丙烯酸，(甲基)丙烯酸酯係意指丙烯酸酯，以及與其相對應之甲基丙烯酸酯，而(甲基)丙烯醯基係意指丙烯醯基，以及與其相對應之甲基丙烯醯基。

本發明之感光性樹脂組成物係，滿足以下之(1)以及(2)之感光性樹脂組成物。(1)當於厚度為 37 至 42 微米之上述感光性樹脂組成物層，將 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液利用以下之條件作噴霧噴射時，上述感光性樹脂組成物層可於 20 秒以內去除。其中，上述條件係，上述作噴霧之噴嘴的內徑為 1.2 毫米，噴霧之壓力為 0.05 百萬帕(MPa)，上述噴霧噴嘴的最接近上述感光性樹脂組成物層之點，與上述感光性樹脂組成物層之距離為 50 毫米(mm)。(2)於具有直徑 6 毫米的孔穴三個相連之，長度 16 毫米的三連孔 18 個之銅箔積層板上，積層具有上述厚度之感光性樹脂組成物層，以於 41 階段步進小片中有 24 階段硬化之曝光量作光硬化，於所得之硬化膜，以 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液用上述之條件作 36 秒鐘×3 次

噴霧噴射之際，孔穴破壞之數目在 5 個以下。

上述感光性樹脂組成物，可以例如，藉由組合(A)黏結劑聚合物，(B)光聚合性化合物，其係分子內兼具乙二醇鏈以及丙二醇鏈之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，以及(C)吡啶，或分子內具有至少一吡啶基之吡啶系化合物而得。

再者，上述感光性樹脂組成物，可以例如，藉由組合(A)重量平均分子量在 30,000 至 70,000 之聚合物成分，(B)分子內至少具有一乙烯式不飽和結合之，碳原子數在 2 至 6 之烷二醇單元數目在 15 以上的光聚合性化合物，以及(C)光聚合起始劑而得。

再者，上述感光性樹脂組成物，可以例如，藉由組合(A)重量平均分子量在 30,000 至 70,000 之聚合物成分，(B)分子內至少具有一乙烯式不飽和結合之，分子量在 900 以上的光聚合性化合物，以及(C)光聚合起始劑而得。

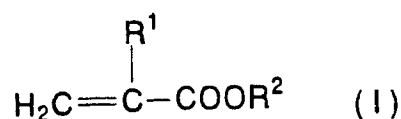
作為上述之(A)黏結劑聚合物者，可舉例如，壓克力系樹脂，苯乙烯系樹脂，環氧系樹脂，醯胺系樹脂，醯胺環氧系樹脂，醇酸系樹脂，酚系樹脂等。從鹼顯影性之觀點來說，係以壓克力系樹脂為佳。這些可以單獨或將二種以上組合使用。

使用於本發明之上述(A)黏結劑聚合物，可以例如，將聚合性單體以自由基聚合而製造。

作為上述之單體者，可舉例如，苯乙烯、乙烯甲苯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對乙基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯、對乙

氧基苯乙烯、對氯苯乙烯、對溴苯乙烯等之可聚合苯乙烯衍生物，
 丙烯醯胺，丙烯腈，乙烯-正丁基醚等之乙烯醇之酯類，(甲基)丙
 烯酸烷酯，(甲基)丙烯酸四氫糠酯，(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯，
 (甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯，(甲基)丙烯酸環氧丙酯，2,2,2-三
 氯乙基(甲基)丙烯酸酯，2,2,3,3-四氯丙基(甲基)丙烯酸酯，(甲基)
 丙烯酸， α -溴化(甲基)丙烯酸， α -氯化(甲基)丙烯酸， β -聯糠醯(甲
 基)丙烯酸， β -苯乙基(甲基)丙烯酸，馬來酸，馬來酸酐，馬來
 酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單異丙酯等之馬來酸單酯，富
 馬酸，肉桂酸， α -氰基肉桂酸，衣康酸，巴豆酸，丙醇酸等。

作為上述之(甲基)丙烯酸烷酯者，可舉例如，一般式(I)



(式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳原子數在1至12之烷基)
 所表示之化合物，這些化合物之烷基以羥基，環氧基，鹵素基等
 取代之化合物。

作為上述一般式(I)中之 R^2 所表示的碳原子數在1至12之烷
 基者，可舉例如，甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，己基，庚基，
 辛基，壬基，癸基，十一基，十二基，以及這些之異構體。

作為上述一般式(I)所表示之單體者，可舉例如，(甲基)丙烯酸
 甲酯，(甲基)丙烯酸乙酯，(甲基)丙烯酸丙酯，(甲基)丙烯酸丁酯，
 (甲基)丙烯酸戊酯，(甲基)丙烯酸己酯，(甲基)丙烯酸庚酯，(甲基)

丙烯酸辛酯，(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等。這些可以單獨或將二種以上組合使用。

上述(A)黏結劑聚合物，從鹼顯影性之觀點來說，係以使其含有羧基為佳。可以藉由，例如，將具有羧基之聚合性單體與其它之聚合性單體，以自由基聚合而製造。作為上述具有羧基之聚合性單體，係以甲基丙烯酸為佳。並且，上述(A)黏結劑聚合物，從可撓性之觀點來說，係以使其含有苯乙烯或苯乙烯衍生物作為聚合性單體為佳。

以上述之苯乙烯或苯乙烯衍生物作為共聚成分，為兼得良好之密合性以及剝離特性，係以含 2 至 30 重量%為佳，以含 2 至 28 重量%為更佳，而以含 2 至 27 重量%為特佳。若該含量不足 2 重量%，則有密合性差之傾向，而若超過 30 重量%，則有剝離片變大、剝離時間變長之傾向。

這些黏結劑聚合物，可以單獨或將二種以上組合使用。作為將二種以上組合使用時之黏結劑聚合物者，可舉例如，不同共聚成分製成之二種以上的黏結劑聚合物，不同重量平均分子量之二種以上的黏結劑聚合物，不同分散度之二種以上的黏結劑聚合物等。並且，亦可使用特開平 11-327137 號公報所記載之具有多重分子量分佈之聚合物。

黏結劑聚合物之重量平均分子量，係以 30,000 至 70,000 為佳，以 35,000 至 65,000 為更佳，而以 40,000 至 60,000 為特佳。

若該分子量低於 30,000，則有薄膜塗膜性以及覆蓋性差之傾向。並且，若分子量超過 70,000，則有顯影時間變長之傾向。重量平均分子量，係以凝膠滲透層析法(GPC)測定，根據使用標準聚苯乙烯之校正曲線換算而得。

並且，當使用二成分以上之黏結劑聚合物時，係測定摻混後之聚合物成分之重量平均分子量。使用於本申請案之試驗例者，係以重量平均分子量 60,000 之黏結劑聚合物，與 30,000 之黏結劑聚合物摻混後，其聚合物成分之重量平均分子量為 55,000。

至於黏結劑聚合物之分散度，當將二種以上之黏結劑聚合物混合使用時，係聚合物全體之分散度(重量平均分子量/數目平均分子量)，或當單獨使用黏結劑聚合物時，係該聚合物成分之分散度，係以在 1.5 至 5.0 為佳，以在 1.8 至 4.0 為更佳，而以在 2.0 至 3.5 為特佳。而，數目平均分子量，係與重量平均分子量同樣，利用 GPC 測定，以標準聚苯乙烯換算而得。

作為使用於本發明之(B)光聚合性化合物者，係以於分子內具有至少一乙烯式不飽和鍵為佳，而從覆蓋性、剝離特性之觀點來說，係以在二以上為更佳，而以二為特佳。

作為(B)成分者，可以使用碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元數目在 15 以上的光聚合性化合物。

上述之碳原子數，從覆蓋性之觀點來說，係以在 2 至 6 為佳，以在 2 至 5 為更佳，而以在 2 至 3 為特佳。並且，上述之單元數

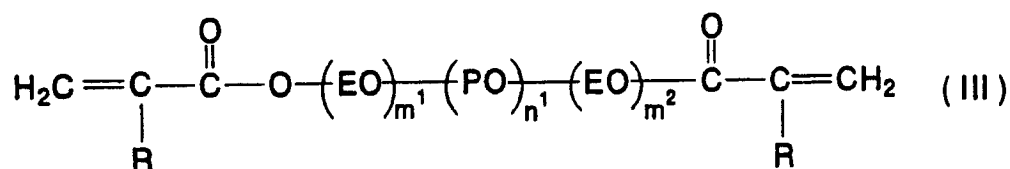
目，亦即，重複單元之總數，係以在 15 至 30 為佳，以在 15 至 25 為更佳，而以在 15 至 20 為特佳。單元數目不足 15 時，覆蓋性以及靈敏度差，有剝離時間變長之傾向。並且，單元數目，若超過 30，則解析度惡化，有光阻圖案變脆之傾向。

(B)成分之分子量，係以在 900 以上為佳，以在 900 至 2,500 為更佳，而以在 1,000 至 1,500 為特佳。分子量不足 900 時，覆蓋性以及靈敏度差，有剝離時間變長之傾向。

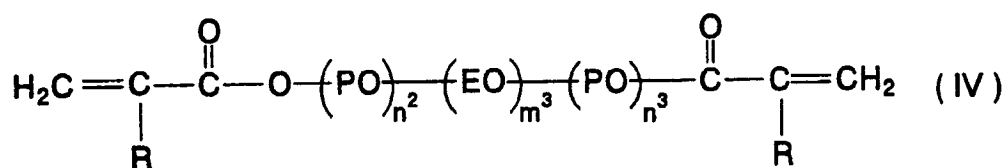
於(B)成分，係以含有在分子內兼具乙二醇鏈以及丙二醇鏈之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯為佳。該(甲基)丙烯酸酯，其作為烷二醇鏈者，只要是兼具乙二醇鏈以及丙二醇鏈(正丙二醇鏈或異丙二醇鏈)，即無特殊限制。並且，該(甲基)丙烯酸酯，亦可進而具有，正丁二醇鏈，異丁二醇鏈，正戊二醇鏈，己二醇鏈，這些之異構體等，碳原子數 4 至 6 左右之烷二醇鏈。

當有多數之上述的乙二醇鏈以及丙二醇鏈時，並不需要多數之乙二醇鏈以及丙二醇鏈個別連續成為嵌段存在，亦可係隨機存在。並且，上述之異丙二醇鏈中，丙烯基之二級碳原子，亦可結合於氧原子，二級碳原子結合於氧原子亦可。

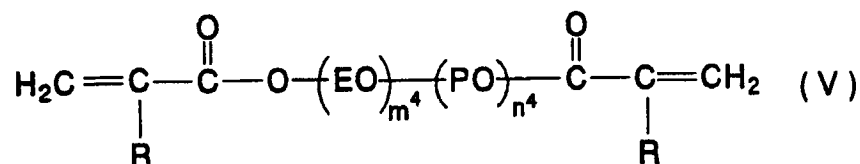
這些(B)成分中之，具有至少一可聚合之乙烯式不飽和鍵，且於分子內兼具乙二醇鏈以及丙二醇鏈之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯之，分子內之烷二醇鏈，可舉例如，一般式(III)：



(式中，二個 R 係各自獨立表示氫原子或碳原子數 1 至 3 之烷基，EO 表示乙二醇鏈，PO 示丙二醇鏈， m^1 、 m^2 以及 n^1 係各自獨立，為 1 至 30 之整數)所表示之化合物，一般式(IV)：



(式中，二個 R 係各自獨立表示氫原子或碳原子數 1 至 3 之烷基，EO 表示乙二醇鏈，PO 示丙二醇鏈， m^3 、 n^2 以及 n^3 係各自獨立，為 1 至 30 之整數)所表示之化合物，以及一般式(V)：



(式中，二個 R 係各自獨立表示氫原子或碳原子數 1 至 3 之烷基，EO 表示乙二醇鏈，PO 示丙二醇鏈， m^4 以及 n^4 係各自獨立，為 1 至 30 之整數)所表示之化合物。

這些可以單獨或將二種以上組合使用。

作為上述一般式(III)，一般式(IV)以及一般式(V)中之碳原子數 1 至 3 之烷基者，可舉例如，甲基，乙基，正丙基，異丙基等。

上述一般式(III)，一般式(IV)以及一般式(V)中之乙二醇鏈的重複數目之總數($m^1 + m^2$ ， m^3 以及 m^4)係各自獨立，為 1 至 30 之

整數，係以在 1 至 10 之整數為佳，以在 4 至 9 之整數為更佳，而以在 5 至 8 之整數為特佳。若該重複數目超過 30，則有覆蓋可靠性以及圖案形狀惡化之傾向。

上述一般式(III)，一般式(IV)以及一般式(V)中之丙二醇鏈的重複數目之總數(n^1 , $n^2 + n^3$ 以及 n^4)係各自獨立，為 1 至 30 之整數，係以在 5 至 20 之整數為佳，以在 8 至 16 之整數為更佳，而以在 10 至 14 之整數為特佳。若該重複數目超過 30，則有解析度惡化，且產生污泥之傾向。

作為上述一般式(III)所表示之化合物的具體例者，可舉例如， $R =$ 甲基， $m^1 + m^2 = 4$ (平均值)， $n^1 = 12$ (平均值)之乙烯基化合物(日立化成工業(股)製，商品名 F A-023 M)等。作為上述一般式(IV)所表示之化合物的具體例者，可舉例如， $R =$ 甲基， $m^3 = 6$ (平均值)， $n^2 + n^3 = 12$ (平均值)之乙烯基化合物(日立化成工業(股)製，商品名 F A-024 M)等。作為上述一般式(V)所表示之化合物的具體例者，可舉例如， $R =$ 氫原子， $m^4 = 1$ (平均值)， $n^4 = 9$ (平均值)之乙烯基化合物(新中村化學工業(股)製，樣品名 NK 酯 H E M A-9 P)等。這些可以單獨或將二種以上組合使用。

再者，作為(B)成分者，可用於分子內兼具乙二醇鏈以及丙二醇鏈之聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯以外的光聚合性化合物。作為這些之例者，可以列舉，於多元醇以 α ， β -不飽和羧酸反應所得之化合物，2,2-雙(4-((甲基)丙烯醯氧基聚環乙氧)苯基)丙烷，2,2-雙

(4-((甲基)丙烯醯氧基聚環丙氧)苯基)丙烷, 2, 2-雙(4-((甲基)丙烯醯氧基聚環丁氧)苯基)丙烷, 2, 2-雙(4-((甲基)丙烯醯氧基聚環乙氧聚環丙氧)苯基)丙烷等之雙酚 A 系(甲基)丙烯酸酯化合物, 於含有環氧丙基之化合物以 α , β -不飽和羧酸反應所得之化合物, 於分子內具有氨基結合之(甲基)丙烯酸酯化合物等之氨基單體, 壬基苯氧基聚氧化乙烯丙烯酸酯, γ -氯化- β -羥基丙基- β' -(甲基)丙烯醯氧基乙基鄰酞酸酯等之酞酸系化合物, (甲基)丙烯酸烷酯等, 而係以使用雙酚 A 系(甲基)丙烯酸酯化合物, 或於分子內具有氨基結合之(甲基)丙烯酸酯化合物作為必要成分者為較佳。這些可以單獨或將二種以上組合使用。

作為使用於本發明之(C)光聚合起始劑者, 係以使用吡啶, 或於分子內至少具有一吡啶基之吡啶系化合物為佳。作為該吡啶系化合物者, 可舉例如, 上述一般式(II)所表示之化合物, 9-苯基吡啶, 9-吡啶基吡啶, 9-吡啶基吡啶, 1, 2-雙(9-吡啶基)乙烷, 1, 3-雙(9-吡啶基)丙烷, 1, 4-雙(9-吡啶基)丁烷, 1, 5-雙(9-吡啶基)戊烷等之雙(9-吡啶基)鏈烷等。這些可以單獨或將二種以上組合使用。

作為上述一般式(II)中, 碳原子數 6 至 12 之伸烷基者, 可舉例如, 伸己基, 伸庚基, 伸辛基, 伸壬基, 伸十基, 伸十一基, 伸十二基, 這些之異構體等。

作為上述一般式(II)所表示之化合物的具體例者, 可舉例如, 1, 6-雙(9-吡啶基)己烷, 1, 7-雙(9-吡啶基)庚烷, 1, 8-雙(9-吡啶基)

辛烷，1, 9-雙(9-吡啶基)壬烷，1, 10-雙(9-吡啶基)癸烷，1, 11-雙(9-吡啶基)十一烷，1, 12-雙(9-吡啶基)十二烷等。上述 1, 7-雙(9-吡啶基)庚烷，有旭電化工業(股)製，商品名 N-1717 者可以取得。

並且，於本發明之感光性樹脂組成物，可以使之含有上述(C)吡啶，或於分子內具有至少一吡啶基之吡啶系化合物以外之光聚合起始劑，作為其例者，可舉例如，二苯甲酮，N, N'-四甲基-4, 4'-二胺基二苯甲酮(米蚩酮)等之 N, N'-四烷基-4, 4'-二胺基二苯甲酮，2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉苯基)丁酮-[1]，2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉-丙酮-[1]等之芳族酮，烷基蒽醌等之醌類，苯偶姻烷基醚等之苯偶姻醚化合物，苯甲基二甲基縮酮等之苯甲基衍生物，2-(鄰氯化苯基)-4, 5-二苯基咪唑二聚物，2-(鄰氯化苯基)-4, 5-二苯基咪唑二聚物，2-(鄰甲氧基苯基)-4, 5-二苯基咪唑二聚物，2-(對甲氧基苯基)-4, 5-二苯基咪唑二聚物等之 2, 4, 5-三芳基咪唑二聚物，N-苯基甘胺酸，N-苯基甘胺酸衍生物，香豆素系化合物，鎔鹽等。這些可以單獨或將二種以上組合使用。

上述(A)黏結劑聚合物之配合量，對於(A)成分以及(B)成分之總量 100 重量份，係以在 40 至 80 重量份為佳，而以在 45 至 70 重量份為更佳。該配合量不足 40 重量份時，光硬化物易於變脆，用作感光性元件時有塗膜性差之傾向，而若超過 80 重量份，則有光靈敏度不充分之傾向。

上述(B)黏結劑聚合物之配合量，對於(A)成分以及(B)成分之

總量 100 重量份，係以在 20 至 60 重量份為佳，而以在 30 至 55 重量份為更佳。該配合量不足 20 重量份時，有光靈敏度不充分之傾向，而若超過 60 重量份，則光硬化物有變脆之傾向。

(B)成分中，於分子內兼具乙二醇鏈以及丙二醇鏈之聚烷二醇(甲基)丙烯酸酯，碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元數目在 15 以上之化合物，或分子量在 900 以上之光聚合性化合物之比率，係以在 30 重量%以上為佳，以在 40 重量%以上為更佳，而以在 50 重量%以上為特佳。該比率不足 30 重量%時，有不得本發明之效果的傾向。

上述(C)光聚合起始劑之配合量，對於(A)成分以及(B)成分之總量 100 重量份，係以在 0.01 至 3 重量份為佳，而以在 0.1 至 2 重量份為更佳。該配合量不足 0.01 重量份時，有光靈敏度不充分之傾向，而若超過 3 重量份，則有曝光之際在組成物的表面之吸收增大，而內部光硬化不充分之傾向。

於上述感光性樹脂組成物，在必要時可以使其含有相對於(A)成分以及(B)成分之總量 100 重量份，個別在 0.01 至 20 重量份之，於分子內具有至少一可作陽離子聚合之環狀醚基的光聚合性化合物，陽離子聚合起始劑，孔雀綠等之染料，三溴苯基砒，無色結晶紫等之光發色劑，熱發色防止劑，對甲苯磺醯胺等之可塑劑，顏料，充填劑，消泡劑，阻燃劑，密合性賦予劑，流平劑，剝離促進劑，抗氧化劑，香料，圖案形成劑，熱交連劑等。這些可以

單獨或將二種以上組合使用。

上述感光性樹脂組成物，在必要時可以溶解於甲醇，乙醇，丙酮，甲基乙基甲酮，甲基溶纖劑，乙基溶纖劑，甲苯，N, N-二甲基甲醯胺，丙二醇單甲醚等之溶劑，作為固體含量 30 至 60 重量%左右之溶液而予以塗布。

上述感光性樹脂組成物，並無特殊限制，可於銅，銅系合金，鐵，鐵系合金等之金屬面上，以液狀光阻劑塗布乾燥後，必要時以保護薄膜被覆而使用，或以感光性元件之形態使用係為較佳。並且，感光性樹脂組成物層之厚度，固依用途而異，但係以於乾燥後之厚度在 1 至 100 微米(μm)左右為佳。當於液狀光阻劑被覆以保護薄膜而使用時，作為保護薄膜者，可以列舉聚乙烯，聚丙烯等之聚合物薄膜。

上述感光性元件，可由例如，在作為支承體之聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯、聚乙烯、聚酯等之聚合物薄膜上，塗布感光性樹脂組成物，藉由乾燥而得。上述塗布，可以利用例如，輥筒塗布機、控碼塗布機、凹版塗布機、氣刀塗布機、模具塗布機、棒式塗布機等之習知方法方法進行。並且，乾燥可以在 70 至 150 $^{\circ}\text{C}$ ，5 至 30 分鐘左右進行。並且，感光性樹脂組成物層中殘留之有機溶劑量，從防止後續步驟中有機溶劑的擴散之觀點來說，係以在 2 重量%以下為佳。

這些聚合物薄膜之厚度，係以在 1 至 100 微米為佳。這些聚

合物薄膜亦可以其一係作為感光性樹脂組成物層的支承體，另一係作為感光性樹脂組成物層之保護薄膜，而積層於感光性樹脂組成物層之兩面。作為保護薄膜者，係以相較於感光性樹脂組成物層與支承體之黏著力，感光性樹脂組成物層與保護薄膜之黏著力較小者為佳，並且，係以魚眼少之薄膜為佳。

並且，上述之感光性元件，除感光性樹脂組成物層，支承體以及保護薄膜以外，亦可具有緩衝層、黏著層、光吸收層、氣體阻障層等之中間層或保護層。

上述之感光性元件，可以就此儲存，或進而於感光性樹脂組成物層之另一面以保護薄膜積層，捲繞於圓筒狀之捲芯而儲存。而，此時係以將支承體捲成位於最外側為佳。於上述輥捲狀之感光性元件的端面，係以設置隔離片為佳，而從抗邊緣融合之觀點來說，係以設置防濕端面隔離片為佳。並且，捆包方法者，係以包裹於透濕性小之不透光膜而包裝為佳。作為上述捲芯者，可舉例如，聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯化乙烯樹脂、ABS樹脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)等之塑膠等。

為將顯影時間縮為最短，雖有將感光層之{黏}度(流動性)提高之手法，但若流動性變高則有保存安定性惡化之傾向。並且，若該流動性過低，則有對於基板之隨形性惡化之傾向。

該流動性係以在 120 至 300 微米為佳，以在 120 至 260 微米為更佳，而以在 140 至 220 微米為特佳。該流動性不足 120 微米

時，有對於基板之隨形性惡化之傾向，而若超過 300 微米，則有保存安定性惡化之傾向。

在此，流動性之評估方法係如下述。首先，將感光層從支承體薄膜剝離，以使無氣泡、皺摺、異物之混入，而貼合成 2 毫米之厚度以後，以 20 毫米 Φ 之啞鈴形沖裁模沖裁成試片。其次，將試片在 30°C 之恒溫室中之塑性儀的試驗台上放置 10 分鐘，於試片施加 5 公斤之荷重，以 15 分鐘後之試片厚度變化作為流動性。上述之塑性儀者，可舉例如，特開平 2-54255 號公報所記載之裝置。

使用上述感光性元件製造光阻圖案之際，可舉出，當有上述之保護薄膜存在時，去除保護薄膜後，一面將感光性樹脂組成物層於 70 至 130°C 左右加熱，一面以 0.1 至 1 百萬帕(大約 1 至 10 公斤力/平方公分(Kgf/cm²))之壓力壓合於電路形成用基板而積層之方法等，唯亦可於減壓下積層。所積層之表面，通常係金屬面，但並無特殊限制。

如此積層完成後，感光性樹脂組成物層，經負型或正型光罩圖案，以活化光線作成像照射。作為上述之活化光線的光源者，可以使用習知之光源，例如，碳弧燈，水銀蒸汽燈，高壓水銀燈，氙(Xenon)氣燈等之紫外線、可見光等之有效輻射者。

其次，曝光後，當在感光性樹脂組成物層上有支承體存在時，去除支承體後，利用鹼性水溶液，水性顯影液，有機溶劑等顯影液作濕式顯影，乾式顯影等，去除未曝光部份而顯影，即可製造

光阻圖案。

上述鹼性水溶液者，可舉例如，0.1 至 5 重量%之碳酸鈉稀薄溶液，0.1 至 5 重量%之碳酸鉀稀薄溶液，0.1 至 5 重量%之氫氧化鈉稀薄溶液等。上述鹼性水溶液之 pH，係以在 9 至 11 之範圍為佳，其溫度可依感光性樹脂組成物層之顯影性作調整。並且，於鹼性水溶液中，亦可摻入表面活性劑，消泡劑，有機溶劑等。上述顯影方式者，可舉例如，浸入取出方式，噴霧方式，刷塗方式，拍擊方式等。

顯影後之處理者，必要時，可以於 60 至 250°C 左右加熱，或作 0.2 至 10 焦耳/平方公分左右之曝光，以將光阻圖案進一步硬化而使用。

於顯影後所進行之金屬面之蝕刻，可以使用例如，氯化銅溶液，氯化鐵溶液，鹼蝕刻溶液等。

當使用本發明之感光性元件製造印刷電路板時，用顯影後之光阻圖案為遮罩，作電路形成用基板表面之蝕刻、電鍍等習知方法之處理。

上述電鍍方法者，有銅電鍍，焊料電鍍，鎳電鍍，金電鍍等。

其次，例如，可以使用鹼性比顯影用之鹼性水溶液更強之水溶液，將光阻圖案剝離。

作為上述之強鹼性水溶液者，可以使用例如，1 至 10 重量%之氫氧化鈉水溶液，1 至 10 重量%之氫氧化鉀水溶液等。上述剝

離方式者，可舉例如，浸泡方式，噴霧方式等。並且，已形成光阻圖案之印刷電路板，可以係多層印刷電路板，亦可具有小孔徑之貫穿孔。

本發明中之感光性樹脂組成物層的之去除時間之測定方法，例如，可依下述(1)至(6)之方法進行。

(1)將感光性樹脂組成物塗布於上述之支承體上，以使感光性樹脂組成物層的厚度能達 37 至 42 微米，乾燥後，進而於必要時積層以保護薄膜，得感光性元件。上述支承體之表面，係以未經會使感光性樹脂組成物層難以去除之特殊處理的聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜為佳。

(2)將(1)中所得之感光性元件切成 30 毫米×30 毫米見方，作為去除時間測定用之試樣。

(3)將(2)中所得之去除時間測定用之試樣的支承體之具有感光性樹脂組成物層之側的反側之面，與玻璃基板用雙面膠帶貼合，必要時將存在之保護薄膜剝除，得依序貼合有玻璃基板/支承體/感光性樹脂組成物層之積層體。

(4)將內徑 1.2 毫米之噴嘴(噴霧系統日本(股)製，方形全錐型噴嘴)，設置成能使該噴嘴與感光性樹脂組成物層之最接近點(噴嘴之前端)與感光性樹脂組成物層之距離為 50 毫米。

(5)於 30 毫米×30 毫米見方之感光性樹脂組成物層的全面，將 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液，以 0.05 百萬帕之噴霧壓力作噴霧

噴射。而，噴霧壓力可以容易地，由噴嘴之 1.0 重量%的碳酸鈉水溶液供給管之壓力加以測定。

(6)其次，於水槽內之水中，以 5 秒左右作簡易水洗，觀察未去除之感光性樹脂組成物層。以能完全去除感光性樹脂組成物之層的時間作為去除時間。

本發明中之硬化膜的孔穴破壞數目之測定方法，例如，可依下述(1)至(8)之方法進行。

(1)將感光性樹脂組成物塗布於上述之支承體上，以使感光性樹脂組成物層的厚度能達 37 至 42 微米，乾燥後，進而於必要時積層以保護薄膜，得感光性元件。上述支承體之表面，係以未經會使感光性樹脂組成物層難以去除之特殊處理的聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜為佳。

(2)於兩面貼有 35 微米厚之銅箔的 1.6 毫米銅箔積層板(「亞因」(股)製)，以起模機製作出由 3 個直徑 6 毫米之孔穴連成的，長度 16 毫米之如第 1 圖所示之三連孔穴 18 個。其次，將製作銅箔積層板的三連孔穴之際所產生之溢料，用安裝有相當於 # 600 之刷頭的研磨機(三啟(股)製)去除，以之作為孔穴破壞數目測定用之基板。而，三連孔穴與三連孔穴係以於 6 至 18 毫米左右之距離等間隔並排製成為佳。

(3)將(1)中所得之感光性元件，於(2)中所得之孔穴破壞數目測定用基板，必要時一面將存在之保護薄膜剝除一面將感光性樹脂

組成物之層，用 120℃ 之加熱輥筒，以 0.4 百萬帕之壓力，1.5 米/分鐘之速率積層。

(4)將(3)中所得之積層於孔穴破壞數目測定用基板之感光性樹脂組成物層，利用具有高壓水銀燈之曝光機(橡樺(股)製，商品名 H M W-201 B)，以能使 41 階段小片(富士照相底片(股)製，商品名為日立 41 階段步進小片)之 24 階段光硬化之曝光量作光硬化，得硬化膜。其次，將支承體剝除。

(5)將內徑 1.2 毫米之噴嘴(噴霧系統日本(股)製，方形全錐型噴嘴)，設置成能使該噴嘴與感光性樹脂組成物層之最接近點(噴嘴之前端)與感光性樹脂組成物層之距離為 50 毫米。

(6)於硬化膜之全面，將 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液，以 0.05 百萬帕之噴霧壓力作 36 秒×3 次之噴霧噴射。而，噴霧壓力可以容易地，由噴嘴之 1.0 重量%的碳酸鈉水溶液供給管之壓力加以測定。並且，係以利用能使 1.0 重量%的碳酸鈉水溶液充分噴抵 18 個之三連孔穴的多數個噴嘴，或擺動型噴嘴為佳。

(7)其次，觀察於多少個三連孔穴處所會有硬化膜之破壞，測定破壞處所之個數。

(8)上述(1)至(8)之操作進行 3 次，以其破壞處所之個數的平均值作為孔穴破壞數目。

當進行 37 至 42 微米以外之厚度的感光性元件的感光性樹脂組成物層之去除時間的測定時，或者，當進行以其硬化所得之硬

化膜的孔穴破壞數目之測定時，可舉例如，將多數之感光性元件使之與感光性樹脂組成物層能重合而貼著之方法，將感光性樹脂組成物溶解於丙酮、二甲基甲醯胺等之溶劑，製作成上述流動性範圍內之厚度為 37 至 42 微米之感光性元件之方法等，而係以後者之方法為較佳。

(試驗例)

以下，利用試驗例說明本發明。

(例 1 至 8)

將表 1 所示之材料配方成溶液。其次，於所得之溶液，溶解表 2 以及表 3 所示之(B)成分，得感光性樹脂組成物之溶液。

表 1

材 料		配合(公克)	
		(1)	(2)
(A) 成分	甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物 (20/57/21/2(重量比)), 重量平均分子量= 60,000, 60 重量% 甲基溶纖劑/ 甲苯= 6/4(重量比)溶液, 分散度=2.5	89 (固體含量 53)	89 (固體含量 53)
	甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物 (24/44/15/17(重量比)), 重量平均分子量= 30,000, 60 重量% 甲基溶纖劑/ 甲苯= 6/4(重量比)溶液, 分散度=2.0	19 (固體含量 11)	19 (固體含量 11)
(C) 成分	1, 7-雙(9-吡啶基)庚烷	0.4	0
	N, N'-四乙基-4, 4'-二胺基二苯甲酮	0.04	0.13
	2-(鄰氯苯基)-4, 5-二苯基咪唑二聚物	0	2.5
	N-苯基甘胺酸	0	0.05
添加劑	無色結晶紫	0.9	0.9
	三溴甲基苯基砒	1.3	1.3
	孔雀綠	0.05	0.05
溶劑	丙酮	12.0	12.0
	甲苯	5.0	5.0
	二甲基甲醯胺	0	3.0
	甲醇	3.0	3.0

表 2

材 料		例 1	例 2	例 3	例 4
(B)成分	配合				
F A-024 M	(1)	36	-	-	-
	(2)	-	-	-	36
F A-023 M	(1)	-	36	-	-
H E M A-9 P	(1)	-	-	36	-
U A-13	(1)	-	-	-	-
A P G-400	(1)	-	-	-	-
	(2)	-	-	-	-
4 G	(1)	-	-	-	-

表 3

材 料		例 5	例 6	例 7	例 8
(B)成分	配合				
F A-024 M	(1)	-	-	-	-
	(2)	-	-	-	-
F A-023 M	(1)	-	-	-	-
H E M A-9 P	(1)	-	-	-	-
U A-13	(1)	36	-	-	-
A P G-400	(1)	-	36	-	-
	(2)	-	-	36	-
4 G	(1)	-	-	-	36

而，使用於表 2 以及表 3 之材料如下所示。

F A-024 M：上述一般式(IV)中，R=甲基， $m^3 = n^2 = n^3 = 6$ (平均值)之化合物(日立化成工業(股)製，商品名)，分子量 1,282，碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元數目為 18

F A-023 M：上述一般式(III)中，R=甲基， $m^1 = m^2 = 2$ (平均值)， $n^1 = 12$ (平均值)之化合物(日立化成工業(股)製，商品名)，分子量

1, 194，碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元數目為 16

HEMA-9P：上述一般式(V)中，R=氫原子， $m^4 = 1$ (平均值)， $n^4 = 9$ (平均值)之化合物(新中村化學工業(股)製，樣品名)，分子量 676，碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元數目為 10

UA-13：聚(乙二醇·丙二醇)改質之氨基二甲基丙烯酸酯(新中村化學工業(股)製，商品名)，分子量 1, 056，碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元數目為 20

APG-400：七丙二醇二丙烯酸酯(新中村化學工業(股)製，商品名)，分子量 532，碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元數目為 7

4G：四乙二醇二甲基丙烯酸酯(新中村化學工業(股)製，商品名)，分子量 330，碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元數目為 4

其次，將所得之感光性樹脂組成物之溶液，均勻塗布於 16 微米厚之聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜(帝人(股)製，商品名 G 2-16)上，以 100°C 之熱風乾燥機於 10 分鐘乾燥之後，以聚乙烯製之保護薄膜(玉聚(股)製，商品名 NF-13)作保護，得感光性元件。感光性樹脂組成物層乾燥後之膜厚為 40 微米，流動性調整於 140 至 220 微米之範圍。

其次，於兩面積層有銅箔(厚度 35 微米)之玻璃環氧材質的銅箔積層板(日立化成工業(股)製，商品名 MCL-E-61)之銅表面，用安裝有相當於# 600 之刷頭的研磨機(三啟(股)製)研磨，水洗後，以空氣吹乾，將所得之銅箔積層板於 80°C 加熱，於該銅表面將上述

感光性樹脂組成物層，一面剝除保護薄膜，一面用 120°C 之加熱輥筒，以 1.5 米/分鐘之速率加以積層。

並且，解析度，係將具有史托華 21 階段步進小片之曝光量規以及作為解析度評估用負片之具有線寬/隙寬為 30/30 至 200/200(單位：微米)之電路圖案的曝光量規密合，以使史托華之 21 階段步進小片的顯影後之殘餘步進階段數能為 8.0 之能量進行曝光。在此，曝光係使用具有高壓水銀燈之曝光機(橡樺(股)製，商品名 H M W-201 B)進行。解析度，係利用藉由顯影處理可將未曝光部份乾淨去除之線寬間之隙寬的最小值作評估。解析度之評估係以數值愈小者愈為良好。

並且，過懸剝離性，係如上述作積層，以選定之曝光量進行曝光，其次，利用上述顯影液顯影後，於脫脂浴(P C-455(「蔑爾帖克斯」公司製)20 重量 %)浸泡 2 分鐘，並水洗。其次，於軟蝕浴(過硫酸銨 150 公克/公升)浸泡 60 秒鐘，並水洗。其次，於 10 重量%之硫酸浴浸泡 1 分鐘，依以上順序進行前處理，送入硫酸銅電鍍浴(硫酸銅 75 公克/公升，硫酸 190 公克/公升，氯離子 50 p p m，「銅光閃爍」P C M(「蔑爾帖克斯」公司製)5 毫升/公升)，在室溫下，以 1.2 安培/平方公寸於 60 分鐘進行硫酸銅電鍍。

其後，水洗，浸泡於 10 重量%之硼氟化氫酸 1 分鐘，送入焊料電鍍浴(45 重量%硼氟化錫 64 毫升/公升，45 重量%硼氟化鉛 22 毫升/公升，42 重量%硼氟化氫酸 200 毫升/公升，「普魯填」L A

「導電焊料」(「蔑爾帖克斯」公司製)20 公克/公升,「普魯填」L A
「起始劑」(「蔑爾帖克斯」公司製)41 毫升/公升),在室溫下,以
2 安培/平方公寸於 15 分鐘進行焊料電鍍。水洗,乾燥後,將光阻
剝離,從上方用光學顯微鏡、投影機等,測定光阻剝離殘留之最
小電鍍線寬,以該值作過懸剝離性評估。過懸剝離性,係以該數
值愈大者愈為良好。

並且,覆蓋可靠性,係於 1.6 毫米厚之銅箔積層板兩面積層
以,具有直徑 4 毫米,5 毫米,及 6 毫米之孔穴各以三個連成之奇
形孔穴之基材(參照第 1 圖)與感光性樹脂組成物之積層體,以選定
之曝光量進行曝光,進行三次的 36 秒之顯影。顯影後,測定第 1
圖中總計 216 個奇形孔穴之孔穴破壞數目,作為奇形覆蓋破壞率
(下述式(1))予以評估,以之為覆蓋可靠性。

$$\text{奇形覆蓋破壞率(\%)} = (\text{孔穴破壞數目(個)} / 216(\text{個})) \times 100 \quad (1)$$

並且,顯影污泥之去除性,係取出 0.4 平方米之所得感光性
元件的感光性樹脂組成物層,加入 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液,用
攪拌機攪拌 90 分鐘,放置一星期。一星期後,將堆積於容器底部,
附著之污泥再度攪拌去除以後,觀察殘存於底部,附著之污泥的
量。而污泥之去除量,係以下述式(2)予以評估。

○: 污泥去除量 81%以上之去除

△：污泥去除量 20 至 80%之去除

×：污泥去除量 19%以下之去除

$$\text{污泥去除量} = \{(\text{污泥殘存, 附著部位之面積}) / (\text{底部面積})\} \times 100 \quad (2)$$

以上結果綜合示於表 4 及表 5。

表 4

	例 1	例 2	例 3	例 4
過懸剝離殘餘(微米)	15	15	15	15
奇形覆蓋破壞率(%)	11	11	11	11
解析度(微米)	45	45	45	50
污泥去除性	○	○	○	×

表 5

	例 5	例 6	例 7	例 8
過懸剝離殘餘(微米)	13	11	11	8
奇形覆蓋破壞率(%)	22	50	50	89
解析度(微米)	50	45	50	45
污泥去除性	○	△	×	△

如從表 4 及表 5 可知，特別是例 1、2 以及 3，過懸剝離性，奇形覆蓋破壞率優良，而且解析度以及污泥去除性亦良好。

(例 9)

配合甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/苯乙烯共聚物

(20/57/21/2(重量比))，重量平均分子量 = 60,000，60 重量%甲基溶纖劑/甲苯 = 6/4(重量比)溶液 105 公克(固體含量 64 公克)，F A-024 M 36 公克，1,7-雙(9-吡啶基)庚烷 0.4 公克，N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮 0.04 公克，無色結晶紫 0.9 公克，三溴甲基苯基砒 1.3 公克，孔雀綠 0.05 公克，丙酮 12.0 公克，甲苯 5.0 公克，以及甲醇 3.0 公克，得溶液。

其次，將所得之感光性樹脂組成物溶液，均勻塗布於 16 微米厚之聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜(商品名 G 2-16，帝人(股)製)上，於 100°C 之熱風對流式乾燥機乾燥 10 分鐘以後，以聚乙烯製之保護薄膜(商品名 NF-13，玉聚(股)製)保護，得感光性樹脂組成物積層體。感光性樹脂組成物層乾燥後之膜厚為 40 微米。

(例 10)

配合甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯共聚物(17.5/52.5/30(重量比))，重量平均分子量 = 80,000，60 重量%甲基溶纖劑/甲苯 = 6/4(重量比)溶液 89 公克(固體含量 53 公克)，甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯/甲基丙烯酸丁酯共聚物(24/44/15/17)，重量平均分子量 = 30,000，60 重量%甲基溶纖劑/甲苯 = 6/4(重量比)溶液 19 公克(固體含量 11 公克)，F A-024 M 36 公克，1,7-雙(9-吡啶基)庚烷 0.4 公克，N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮 0.04 公克，無色結晶紫 0.9 公克，三溴甲基苯基砒 1.3 公克，孔雀綠 0.05 公克，丙酮 12.0 公克，甲苯 5.0

公克，以及甲醇 3.0 公克，得溶液。

其次將所得之感光性樹脂組成物溶液，均勻塗布於 16 微米厚之聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜(商品名 G 2-16，帝人(股)製)上，於 100℃ 之熱風對流式乾燥機乾燥 10 分鐘以後，以聚乙烯製之保護薄膜(商品名 NF-13，玉聚(股)製)保護，得感光性樹脂組成物積層體。感光性樹脂組成物層乾燥後之膜厚為 40 微米。

其次，將例 1、例 2、例 6、例 8、例 9 以及例 10 中所得之感光性元件以 30 毫米 × 30 毫米見方切取，將感光性元件之聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜面貼著於玻璃基板上以後，剝除聚乙烯製之保護薄膜，得依序貼合有玻璃基板/聚對苯二甲酸乙二醇酯薄膜/感光性樹脂組成物之積層體。

其次，將內徑 1.2 毫米之噴嘴(噴霧系統日本(股)製，方形全錐型噴嘴)，設置成使該噴嘴與感光性樹脂組成物層之最接近點(噴嘴之前端)與感光性樹脂組成物層之距離能為 50 毫米。使其能充分噴抵 30 毫米 × 30 毫米見方之感光性樹脂組成物層的全面，以 0.05 百萬帕之噴霧壓力，作 1.0 重量%的碳酸鈉水溶液之噴霧噴射，以能完全去除感光性樹脂組成物之時間為感光性樹脂組成物層之去除時間，將結果示於表 6。

並且，於兩面貼有 35 微米厚之銅箔的 1.6 毫米厚之銅箔積層板(「亞因」(股)製)，以起模機製作出由 3 個直徑 6 毫米之孔穴連成的，長度 16 毫米之如第 1 圖所示之三連孔穴 18 個，將製作三

連孔穴之際所產生之溢料，用安裝有相當於 # 600 之刷頭的研磨機(三啟(股)製)去除，以之作為孔穴破壞數目測定用之基板。而，三連孔穴與三連孔穴係以 10 毫米之距離並排製成。

其次，將例 1、例 2、例 6、例 8、例 9 以及例 10 中所得之感光性元件，一面剝除其聚乙烯製之保護薄膜，一面將感光性樹脂組成物之層用 120°C 之加熱輥筒，以 0.4 百萬帕之壓力，1.5 米/分鐘之速率予以積層。將積層於孔穴破壞數目測定用基板之感光性樹脂組成物層，利用具有高壓水銀燈之曝光機(橡樺(股)製，商品名 HMW-201 B)，以能使 41 階段小片(富士照相底片(股)製，商品名為日立 41 階段步進小片)之 24 階段光硬化之曝光量作光硬化，得硬化膜，其次，將支承體剝除。

其次將內徑 1.2 毫米之噴嘴(噴霧系統日本(股)製，方形全錐型噴嘴)，設置成使該噴嘴與硬化膜之最接近點(噴嘴之前端)與硬化膜之距離能為 50 毫米。使其能充分噴抵硬化膜層之全面，將 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液，以 0.05 百萬帕之噴霧壓力，作之 36 秒 × 3 次之噴霧噴射，觀察於多少個三連孔穴處所會有硬化膜之破壞，以所破壞處所之個數作為孔穴破壞數目，將結果示於表 6。而，噴嘴係以使 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液能充分噴抵 18 個之三連孔穴，而於 30 毫米之間隔將六個並排設置。

表 6

	去除時間(秒)	孔穴破壞數目(個)
例 1	18	3
例 2	18	3
例 6	18	6
例 8	18	15
例 9	22	3
例 10	25	3

如上述，使用例 1、例 2、例 6、例 8、例 9 以及例 10 中所得之感光性元件，已進行印刷電路板之生產線的提升。而於其中，特別是於例 1 以及例 2 所得之感光性元件，可以高效率防止蝕刻液、電鍍液等之侵入貫穿孔內，可以防止印刷電路板之導通不良，短路不良等，可於高良率製造印刷電路板。

(產業上之利用可能性)

如以上，本發明由於可於高成品率製造印刷電路板，大幅提升印刷電路板之生產線速率，減縮製造時間，而可以提升工作性以及生產力之故，是為有用。

並且，本發明亦有用於印刷電路板之高密度化以及高解析度化。

[圖式之簡單說明]

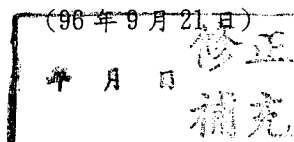
本發明之試驗例中，使用以評估不同形狀覆蓋破壞率的評估基板之外觀圖。

五、中文發明摘要：

本發明係提供一種滿足以下之(1)以及(2)之感光性樹脂組成物：

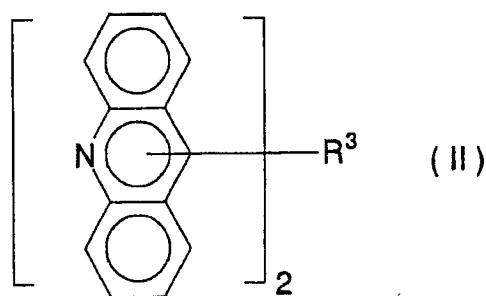
(1)當於厚度為 37 至 42 μm 之上述感光性樹脂組成物層，將 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液利用以下之條件作噴霧噴射時，上述感光性樹脂組成物層可於 20 秒以內去除。其中，前述條件係，前述噴霧之噴嘴的內徑為 1.2 μm ，噴霧之壓力為 0.05MPa，前述噴霧噴嘴中最接近前述感光性樹脂組成物層之點，與前述感光性樹脂組成物層間之距離為 50mm；(2)於具有十八個將直徑 6mm 的三個孔連接且長度 16mm 之三連孔之銅箔積層板上，積層具有前述厚度之感光性樹脂組成物層，以於 41 階段步進小片中有 24 階段硬化之曝光量作光硬化，於所得之硬化膜，以 1.0 重量%之碳酸鈉水溶液利用上述之條件作 36 秒鐘×3 次的噴霧噴射之際，孔破壞之數目為五個以下。

六、英文發明摘要：



十、申請專利範圍：

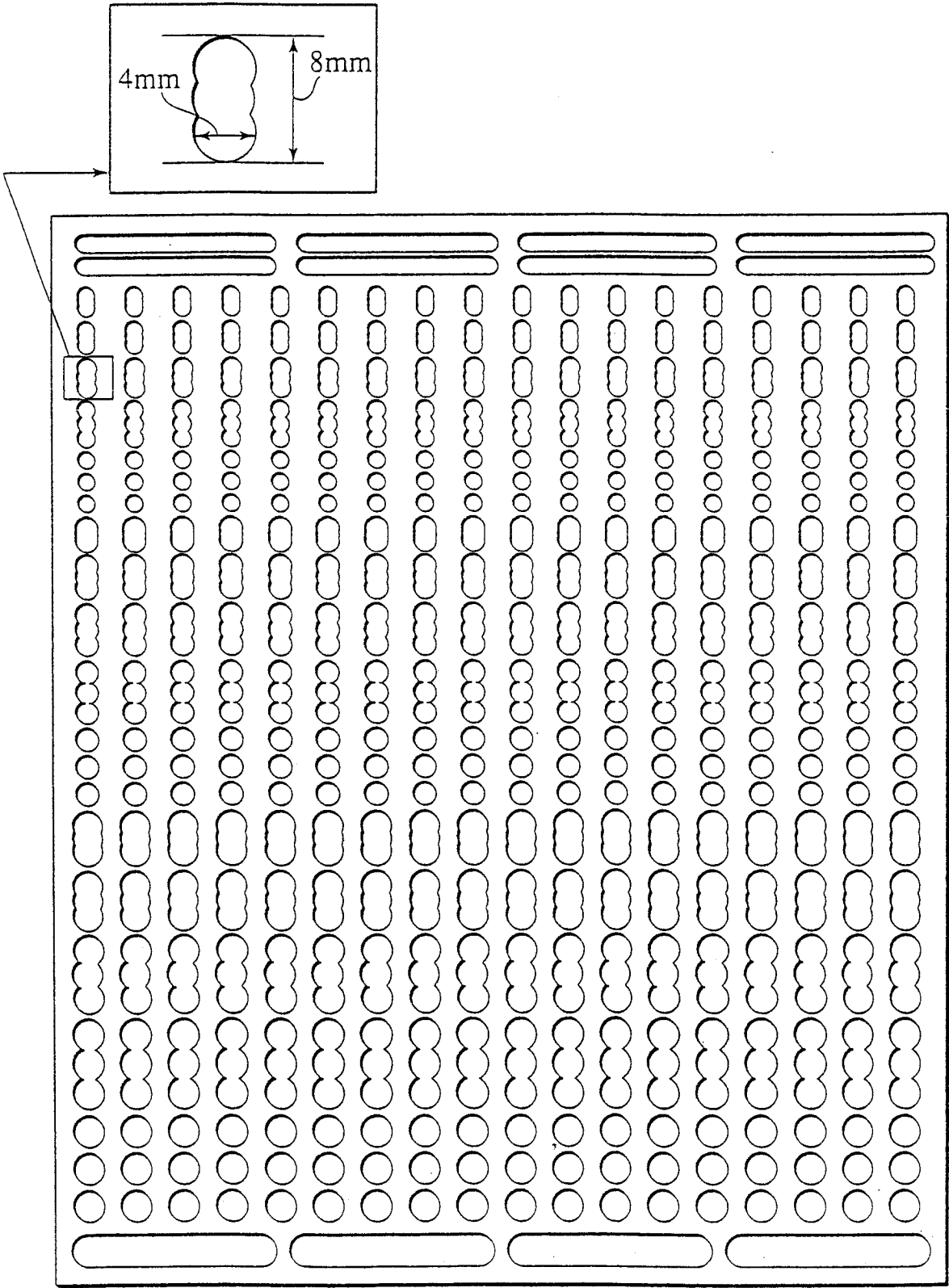
1. 一種感光性樹脂組成物，係含有(A)重量平均分子量為 30,000 至 70,000 之丙烯酸系樹脂之黏結劑聚合物，(B)光聚合性化合物，以及(C)光聚合起始劑之感光性樹脂組成物，其特徵為：上述(B)成分係於分子內兼具乙二醇鏈以及丙二醇鏈之聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，而上述(C)成分係吡啶，或於分子內具有至少一吡啶基之吡啶系化合物；相對於(A)成分以及(B)成分之總量 100 重量份，(A)成分之配合量在 40 至 80 重量份，(B)成分之配合量在 20 至 60 重量份，而(C)成分之配合量在 0.01 至 3 重量份者。
2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中，上述(C)成分係於分子內具有至少一吡啶基之吡啶系化合物，為一般式 (II)：



(式中， R^3 表示碳原子數 6 至 12 之伸烷基)所表示之化合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中，上述(B)成分係於分子內具有至少一乙烯式不飽和結合，且碳原子數 2 至 6 之烷二醇單元之數目在 15 以上之光聚合性化合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中，上述(B)成分係於分子內具有至少一乙烯式不飽和結合，且分子量在 900 以上之光聚合性化合物。
5. 一種感光性元件，其特徵為：將如申請專利範圍第 1 項至第 4 項中任一項之感光性樹脂組成物於支承體上塗布、乾燥而成。
6. 一種光阻圖案之製造法，其特徵為：將如申請專利範圍第 5 項之感光性元件，於電路形成用基板上以使其感光性樹脂組成物層能密合而加以積層，以活化光線作成像照射，使曝光部份光硬化，將未曝光部份藉由顯影去除。
7. 一種印刷電路板之製造法，其特徵為：將已利用如申請專利範圍第 6 項之光阻圖案製造法製造有光阻圖案之電路形成用基板加以蝕刻或電鍍。



第 1 圖

七、指定代表圖：本案無代表圖

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

