

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97103491

※申請日期：97年01月30日

※IPC分類：G03F 7/09 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 感光性元件
(英)

G03F 7/004 (2006.01)

H04K 3/00 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日立化成工業股份有限公司
(英) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.

代表人：(中) 1. 長瀨寧次
(英) 1. NAGASE, YASUJI

地址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
(英) 1-1 Nishi-Shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 163-0449 .
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 久保田雅夫
(英) KUBOTA, MASAO

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 高野真次
(英) TAKANO, SHINJI

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 山田榮一郎
(英) YAMADA, EIICHIROU

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97103491

※申請日期：97年01月30日

※IPC分類：G03F 7/09 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 感光性元件
(英)

G03F 7/004 (2006.01)

H04K 3/00 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 日立化成工業股份有限公司
(英) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.

代表人：(中) 1. 長瀨寧次
(英) 1. NAGASE, YASUJI

地址：(中) 日本國東京都新宿區西新宿二丁目一番一號
(英) 1-1 Nishi-Shinjuku 2-chome, Shinjuku-ku, Tokyo, 163-0449
Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 久保田雅夫
(英) KUBOTA, MASAO

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 高野真次
(英) TAKANO, SHINJI

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓名：(中) 山田榮一郎
(英) YAMADA, EIICHIROU

國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/01/31 ; 2007-021014 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於感光性元件。

【先前技術】

先前技術，在印刷電路板的製造領域及金屬的精密加工領域中作為蝕刻或鍍敷等所使用的光阻材料，已廣泛使用的有以由感光性樹脂組成物所成層(以下，亦稱為「感光層」)、支持薄膜及保護薄膜所構成的感光性元件。

印刷電路板例如依下述作法製造，首先從感光層剝離感光性元件的保護薄膜後，於電路形成用基板的導電膜上層壓感光層，接著，對感光層施以圖型曝光後，用顯影液去除未曝光部份，而形成光阻圖型；然後，基於此光阻圖型，對導電膜進行圖型化，形成印刷電路板。

此未曝光部份的去除所使用的顯影液，主要使用碳酸氫鈉溶液等的鹼顯影型，顯影液通常只要具有某程度地溶解感光層的能力即可，顯影時感光層溶解於顯影液或分散於顯影液中。

近年，隨著印刷電路板的高密度化，電路形成用基板與作為光阻材料的感光層之接觸面積變小，因此，感光層被要求在蝕刻或鍍敷步驟中具有優異的機械強度、耐藥品性、柔軟性，同時被要求與電路形成用基板的優異緊密性或在圖型形成中的優異解析度。

通常使用感光性元件形成光阻時，將感光層進行層壓

於基板上後，在不剝離支持薄膜下進行曝光，爲了應對如此的曝光處理，支持薄膜亦可採用光穿透性的材料，此外，爲了於圖型形成中得到高解析度，必須使支持薄膜儘可能變薄。另一方面，爲了在支持薄膜上以均勻的厚度且產率佳地塗佈感光性樹脂組成物，對支持薄膜要求某程度的厚度(一般而言 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$)。此外，爲了提高支持薄膜的生產性，亦即，爲了使支持薄膜的捲取性提高之目的，一般使支持薄膜含有無機或有機微粒子，因此，先前技術的支持薄膜，會有霧度增大，而且因爲支持薄膜所含有的微粒子而於曝光時引起光散射，無法因應感光性薄膜的高解析度化的要求之傾向。

作爲達成高解析度化之方法，有曝光前剝離感光性元件所具備的支持薄膜，在不介入支持薄膜下進行曝光之方法，此時，亦有使光照圖(phototool)直接緊貼於感光層的情況。惟，因爲感光層具有通常程度的黏著性，故使光照圖直接緊貼於感光層而進行曝光時，要去除經緊貼的光照圖變困難。此外，而使光照圖因爲感光層受到污染，或者因爲剝離支持薄膜而使感光層曝露於大氣中的氧中，使光感度容易變低。

爲了改善上述問題點，提出各種的手段，例如專利文獻 1~3 中揭示形成二層以上的感光層，使與其中的光照圖直接緊貼之層爲非黏著性之方法；此外，專利文獻 4~9 提議於支持薄膜與感光層之間設置中間層之方法；此外，專利文獻 10、11 係提議藉由使支持薄膜的單側的最表面中

含有無機或有機微粒子來降低霧度，即使介入支持薄膜進行曝光亦可高解析度化之方法。

專利文獻 1：特開昭 61-031855 號公報

專利文獻 2：特開平 01-221735 號公報

專利文獻 3：特開平 02-230149 號公報

專利文獻 4：特公昭 56-040824 號公報

專利文獻 5：特開昭 55-501072 號公報

專利文獻 6：特開昭 47-000469 號公報

專利文獻 7：特開昭 59-097138 號公報

專利文獻 8：特開昭 59-216141 號公報

專利文獻 9：特開昭 63-197942 號公報

專利文獻 10：特開平 07-333853 號公報

專利文獻 11：WO00/079344 文獻

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

惟，上述專利文獻 1~9 所記載的手段，因為需要有用於設置中間層、或設置複數的感光層之多餘的塗佈步驟，故其製造步驟數會增加；此外，專利文獻 1~3 中所記載的手段，因為設置於基板時感光層曝露於大氣中的氧中，故很難維持高的光感度。而且，專利文獻 4~9 中所記載的手段，因為中間層薄，故感光性元件的操作並不容易。

而且，本發明者等人經過檢討的結果，了解到專利文獻 10、11 中所記載的手段，雖然可高解析化，但會有光

阻圖型產生微小的缺損，高密度的印刷電路板的製造產率降低的傾向。

本發明係有鑑於上述事情而完成的發明，目的在於提供於具備由薄膜的感光性樹脂組成物所成的層之感光性元件中，可形成充分地減少光阻的微小的缺損的光阻圖型之感光性元件。

[用以解決課題之手段]

本發明係提供一種感光性元件，其係具備支持薄膜、與被形成於該支持薄膜上之由感光性樹脂組成物所形成的層之感光性元件，其特徵係該支持薄膜的霧度為0.01~2.0%，而且該支持薄膜中所含有的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子及直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的凝聚物的總數為 $5\text{個}/\text{mm}^2$ 以下，該由感光性樹脂組成物所形成的層，含有(A)黏合劑聚合物、(B)具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物及(C)光聚合起始劑，而且，該由感光性樹脂組成物所形成的層的厚度為 $3\sim 30\mu\text{m}$ 。

本發明者等人進行詳細地檢討關於光阻圖型中微小的缺損產生的原因，首先，認為感光層中所含有的成份，亦即黏合劑聚合物、具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物及光聚合起始劑任一者皆為重要因素，進行關於感光層中所含有的成份的影響的各種檢討，但無法解決光阻圖型的微小的缺損。接著，亦檢討關於保護薄膜，但還是無法解決光阻圖型的微小的缺損。

接著，本發明者等人，精心檢討關於支持薄膜，上述專利文獻 10、11 中明確記載著含有平均粒徑為 $0.01\sim 5\mu\text{m}$ 程度的無機或有機微粒子，霧度為 $0.01\sim 2.0\%$ 之二層支持薄膜，但是，本發明者等人查明其係實際上於上述支持薄膜中直徑 $5\mu\text{m}$ 以上而低於 $20\mu\text{m}$ 的粒子多數存在(依據本發明者等人的調查， 20 個/ mm^2 以上)，然而發現如此的支持薄膜，因為直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子及凝聚物而引起在曝光時所照射的活性光線的光散射，或活性光線很難到達感光層，故顯影後於光阻圖型產生微小的缺損。因此，認為藉由採用不僅霧度值充分地降低為 $0.01\sim 2.0\%$ ，而且，使薄膜中所含有的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子及直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的凝聚物的總數充分地減少為 5 個/ mm^2 以下之薄膜，作為支持薄膜，可達成上述目的，而完成本發明。

本發明的感光性元件中，含有由感光性樹脂組成物所成的層(A)黏合劑聚合物的重量平均分子量為 $30000\sim 150000$ 較佳。藉此，由感光性樹脂組成物所成的層的薄膜化變容易，可形成更進一步地減少光阻的微小的缺損之光阻圖型。

[發明之效果]

依據本發明，於具備由薄膜的感光性樹脂組成物所成的層之感光性元件中，可提供可形成充分地減少光阻的微小的缺損的光阻圖型之感光性元件。

[實施發明之最佳形態]

以下，必要時參考圖式，詳細說明關於本發明的較佳實施形態。再者，圖式中同一要素附上同一符號，省略重複說明。此外，上下左右等的位置關係，在沒有特別的限制下，係基於圖式中所表示的位置關係，而且圖式的尺寸比率並非侷限於圖示的比率者。此外，本說明書中「(甲基)丙烯酸酯」係意味「丙烯酸酯」及與其對應的「甲基丙烯酸酯」，同樣的「(甲基)丙烯酸」係意味「丙烯酸」及與其對應的「甲基丙烯酸」，「(甲基)丙烯酸醯基」係意味「丙烯酸醯基」及與其對應的「甲基丙烯酸醯基」。

圖 1 係表示本發明的感光性元件的較佳實施形態之模式斷面圖，圖 1 所表示的感光性元件 1 係由支持薄膜 10、與感光層 20 所構成，感光層 20 被設置於支持薄膜 10 的第 1 主面 12 上，此外，支持薄膜 10 在與第 1 主面 12 為相反側上具有第 2 主面 14。

(支持薄膜)

支持薄膜 10 係霧度為 0.01~2.0%，而且該支持薄膜 10 中所含有的直徑 5 μ m 以上的粒子及凝聚物(以下，亦只稱為「粒子等」)的總數為 5 個/mm² 以下者。其中，支持薄膜 10 中所含有的直徑 5 μ m 以上的粒子等中，包括從支持薄膜的主面突出者及存在於薄膜內部者之兩者；此外，直徑 5 μ m 以上的粒子等中，含括直徑 5 μ m 以上的一次粒子及直徑低於 5 μ m 的一次粒子的凝聚物。

上述直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等， 5 個 $/\text{mm}^2$ 以下為佳， 3 個 $/\text{mm}^2$ 以下較佳， 1 個 $/\text{mm}^2$ 以下更佳。此粒子等的數目超過 5 個 $/\text{mm}^2$ ，則曝光及顯影後的光阻的一部份缺損(光阻微小缺損)容易產生，而於印刷電路板中使用如此的感光性元件，成為蝕刻時的開路不良發生、或鍍敷的短路不良發生的其中之一的原因，而會有印刷電路板的製造產率降低的傾向。

再者，直徑低於 $5\mu\text{m}$ 的粒子，即使在支持薄膜 10 中含有多數，對光散射的影響亦不大，其主要原因係在曝光步驟中，對感光層照射光時，感光層的光硬化反應不僅是光照射部，雖然只有若干，還是有光線朝向未被直接照射的橫方向(相對於光照射方向為垂直方向)前進。因此認為粒徑小時，粒子正下方部位的光硬化反應充分地進行，但是隨著粒子徑變大，因為粒子正下方部位的光硬化反應未充分地進行，故光阻微小缺損產生。

其中，支持薄膜 10 中所含有的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等，係構成支持薄膜的成份，例如起因於聚合物的凝膠狀物、原料之單體、製造時所使用的觸媒、必要時所含有的無機或有機微粒子、在製作薄膜時凝聚而形成的凝聚物、於薄膜上塗佈含有滑劑的層時所產生的滑劑與黏著劑所造成膨脹、薄膜中所含有的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等為起因而形成者。要使直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等成為 5 個 $/\text{mm}^2$ 以下，此等的粒子等中，可選擇性地使用粒徑小者或分散性優異者。

上述直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等的數目，可使用偏光顯微鏡進行測量，再者，直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的一次粒子與直徑低於 $5\mu\text{m}$ 的一次粒子凝聚而形成的凝聚物，以 1 個計算。圖 2 係觀察具有直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子之支持薄膜的表面之偏光顯微鏡照片，圖 2 中，用圓圈圈起來的部份，表示相當於直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等之部份的具中一例，然而，圖 3 係使用在具有多數的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等之支持薄膜上具備感光層之感光性元件所形成的光阻圖型的掃描型顯微鏡照片，如圖所示，若支持薄膜的表面上具有多數的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等，則會產生光阻的微小缺損。

支持薄膜 10 的材料，只要是直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等成爲 5 個 $/\text{mm}^2$ 以下者即可，並沒特別的限制，作爲支持薄膜 10，可列舉例如含有 1 種以上選自聚對苯二甲酸乙二醇酯(以下，簡寫爲「PET」)等聚酯、聚丙烯、聚乙烯等之聚烯烴所成群的樹脂材料之薄膜。

支持薄膜 10，可爲單層或多層，例如使用由 2 層所成的 2 層支持薄膜時，使用在二軸配向聚酯薄膜的其中一方的面上，層合含有微粒子的樹脂層而成的 2 層薄膜作爲支持薄膜，在與形成上述含有微粒子的樹脂層之相反側的面上形成感光層較佳。此外，可使用由 3 層所成的多層支持薄膜(例如 A 層/B 層/C 層)作爲支持薄膜，多層支持薄膜的構成並沒特別的限制，但最外層(在上述由 3 層所成者的情況時爲 A 層)皆爲含有微粒子的樹脂層，由薄膜的

滑動性等的觀點而言較佳。

先前技術的 2 層支持薄膜，因為在二軸配向聚酯薄膜上塗佈含有微粒子的樹脂層而製造，故在感光性薄膜的層壓時含有微粒子的樹脂層容易剝離，剝離的樹脂層附著於感光性樹脂層，而可能成爲不良的原因。因此，本發明中，使用將含有微粒子的樹脂層，射出成形於二軸配向聚酯薄膜的兩面上而製作成的由 3 層所成的多層支持薄膜較佳。

本發明中，將支持薄膜中所含有的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等，調整爲 5 個/ mm^2 以下的同時，具備此含有微粒子的樹脂層之多層支持薄膜爲特別適合。藉此，薄膜的滑動性變優異的同時，可平均地且更高水準地達到抑制曝光時的光散射。微粒子的平均粒徑，含有微粒子的樹脂層的層厚的 $0.1\sim 10$ 倍較佳， $0.2\sim 5$ 倍更佳，平均粒徑低於 0.1 倍，則滑動性有變差的傾向，超過 10 倍則會有感光層中容易產生凹凸的傾向。

上述微粒子係在含有微粒子的樹脂層中含有 $0.01\sim 50$ 質量%較佳，然而，作爲上述微粒子，可使用例如藉由各種核劑進行聚合時所生成的微粒子、凝聚物、二氧化矽微粒子(凝聚二氧化矽等)、碳酸鈣微粒子、氧化鋁微粒子、氧化鈦微粒子、硫酸鋇微粒子等之無機微粒子、交聯聚苯乙烯微粒子、丙烯酸微粒子、醯亞胺微粒子等之有機微粒子、此等的混合物。

3 層以上的多層支持薄膜中，被含有微粒子的最外層

所挾持的 1 以上的中間層，可為含有上述微粒子者或亦可為不含有者，但由解析度的觀點而言，不含有上述微粒子較佳，中間層含有上述微粒子時，中間層中之含量，為最外層的含量的 1/3 以下較佳，1/5 以下更佳。

由解析度的觀點而言，含有上述微粒子的樹脂層的層厚為 0.01~5 μm 較佳，0.05~3 μm 更佳，0.1~2 μm 為特別佳。然而，最外層的未面對於中間層之面，具有 1.2 以下的靜摩擦係數為佳，靜摩擦係數超過 1.2 則薄膜製造時及感光性元件製造時易產生皺褶，此外，因為易產生靜電氣而會有易附著灰塵的傾向。本發明中，靜摩擦係數可依據 ASTM D1894 進行測量。

再者，為了使支持薄膜 10 中所含有的直徑 5 μm 以上的粒子等為 5 個/ mm^2 以下，含有微粒子的樹脂層所含有的微粒子的粒徑低於 5 μm 較佳，然而，為了更進一步地降低曝光時的光散射，配合微粒子的粒徑適當地調整含有微粒子的樹脂層的層厚較佳。

再者，支持薄膜 10 在無損於其感光特性的範圍下，必要時亦可含防靜電劑。

支持薄膜 10 的霧度，0.01~2.0% 較佳，0.01~1.5% 更佳，0.01~1.0% 特別佳，0.01~0.5% 極佳。此霧度低於 0.01%，則會有支持薄膜本身的製造變不容易的傾向，超過 2.0% 則會有感度及解析度降低的傾向。其中，「霧度」之意係指模糊度，本發明中之霧度，依據 JIS K7105 所規定的方法，使用市售的霧度計(濁度計)所測量之值，

霧度可藉由例如 NDH-1001DP(日本電色工業公司製，商品名)等之市售的濁度計進行測量。

支持薄膜 10 的厚度為 5~40 μm 較佳，為 8~35 μm 更佳，10~30 μm 為特別佳，為 12~25 μm 最佳。厚度低於 5 μm ，則從感光性元件 1 剝離支持薄膜 10 時，會有支持薄膜 10 易破的傾向。此外，厚度超過 40 μm ，則會有解析度降低的傾向，同時會有廉價性變差的傾向。

此外，支持薄膜 10，可從市售的一般工業用薄膜中取得可作為感光性元件 1 的支持薄膜者，可適當地加工後使用，可作為支持薄膜 10 使用的市售的一般工業用薄膜，可列舉例如最外層含有微粒子之 3 層結構的 PET 薄膜之「QS-48」(東曹公司製，商品名)。

(感光層)

感光層 20 係由感光性樹脂組成物所成之層，構成感光層 20 之感光性樹脂組成物，含有(A)黏合劑聚合物、(B)具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物及(C)光聚合起始劑，以下詳細地說明關於下述各成份。

作為(A)成份之黏合劑聚合物，只要是先前技術的感光性樹脂組成物所使用者即可，並沒特別的限制，可列舉例如丙烯酸樹脂、苯乙烯樹脂、環氧樹脂、醯胺樹脂、醯胺環氧樹脂、醇酸樹脂、苯酚樹脂等，其中，由鹼顯影性的觀點而言，使用丙烯酸樹脂較佳，此等可 1 種單獨使用或組合 2 種以上使用。

黏合劑聚合物，可藉由使聚合性單體進行自由基聚合等而製造，作為聚合性單體，可列舉例如苯乙烯、乙烯甲苯、 α -甲基苯乙烯、*p*-甲基苯乙烯、*p*-乙炔苯乙烯等可聚合的苯乙烯衍生物，丙烯醯胺、丙烯腈、乙烯-*n*-丁醚等乙烯醇的酯類，(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氫糠基酯、(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、2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、 α -溴(甲基)丙烯酸、 α -氯(甲基)丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、 β -苯乙烯基(甲基)丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單異丙酯等馬來酸單酯，富馬酸、肉桂酸、 α -氰肉桂酸、衣康酸、巴豆酸及丙炔酸。

作為上述(甲基)丙烯酸烷基酯，可列舉酯部位的烷基為碳數 1~12 的烷基。作為該相關的(甲基)丙烯酸烷基酯，可列舉例如(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)丙烯酸辛酯及(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯，以及此等的結構異構物。而且，上述烷基，亦可具有羥基、環氧基、鹵基等之取代基。

黏合劑聚合物，由使鹼顯影性之觀點而言，以分子內具有羧基較佳，具有羧基之黏合劑聚合物，可藉由使具有羧基之聚合性單體與其他聚合性單體經自由基聚合而製

造，作為具有羧基之聚合性單體，以甲基丙烯酸為佳。其中又以具有(甲基)丙烯酸烷基酯及(甲基)丙烯酸作為單體單元之黏合劑聚合物較佳。

此外，黏合劑聚合物，由緊密性及耐藥品性(耐鍍敷性)的觀點而言，以具有苯乙烯或苯乙烯衍生物作為單體單元為佳，以苯乙烯或苯乙烯衍生物作為共聚成份，要緊密性及剝離特性皆優異，黏合劑聚合物含有此等 3~30 質量%較佳，含有 4~28 質量%更佳，含有 5~27 質量%特別佳。此含量低於 3 質量%則會有緊密性降低的傾向，超過 30 質量%則會有剝離片變大、剝離時間變長的傾向。

黏合劑聚合物的重量平均分子量，以 30000~150000 為佳，以 40000~120000 較佳，將本發明的感光性的元件，使用於感光層的膜厚薄較佳的蝕刻用途時，由提高膜強度(蓋孔性)之觀點而言，使黏合劑聚合物的重量平均分子量為 80000~100000 特別佳，此外，使用於感光層的膜厚較佳的鍍敷用途時，由感光層的剝離性提高的觀點而言，使黏合劑聚合物的重量平均分子量為 40000~60000 特別佳。此重量平均分子量低於 30000 時，會有感光層變脆的傾向，超過 150000 時，會有線狀顯影殘留發生、解析度降低的傾向。再者，上述重量平均分子量藉由凝膠滲透層析法(以下，簡寫為「GPC」)測量，使用標準聚苯乙烯所換算之值者。

黏合劑聚合物的酸價，為 30~300mgKOH/g 較佳，100~200mgKOH/g 更佳，此酸價低於 30mgKOH/g，會有顯

影時間變長的傾向，此酸價超過 300mgKOH/g，會有經光硬化的光阻對鹼性顯影液的酸性降低的傾向。

此等的黏合劑聚合物，可使用單獨 1 種或組合 2 種以上使用，組合 2 種以上使用時的黏合劑聚合物的組合，可列舉例如由不同的共聚成份所成的 2 種以上的黏合劑聚合物、不同的重量平均分子量的 2 種以上的黏合劑聚合物、具有不同的分散度之 2 種以上的黏合劑聚合物。此外，可使用特開平 11-327137 號公報記載的具有多模式分子量分佈之聚合物。

再者，以有機溶劑進行顯影作為顯影步驟時，將具有羧基之聚合物單體調整至少量較佳，此外，必要時黏合劑聚合物亦可具有感光性基。

作為(B)成份之具有乙烯性不飽和基之光聚合性化合物，以含有分子內具有 4~40 的碳數 2~6 的氧伸烷基(oxyalkylene)單元(烷二醇單元)之化合物較佳。藉由含有如此的化合物作為(B)成份，可提高與(A)黏合劑聚合物的相溶性。

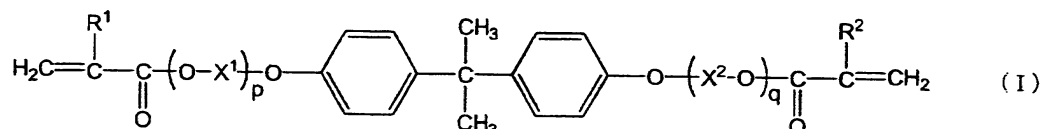
作為上述碳數 2~6 的氧伸烷基單元，可列舉氧伸乙基單元、氧伸丙基單元、氧伸異丙基單元、氧伸丁基單元、氧伸戊基單元及氧伸己基單元。此等中，作為上述的氧伸烷基單元，由提高解析度及耐鍍敷性之觀點而言，以氧伸乙基單元或氧伸異丙基單元較佳。

此等，此等的光聚合性化合物中，由具有可更確實地得到本發明的效果的傾向而言，以使用雙酚 A 系(甲基)丙

烯酸酯化合物或聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯為特別佳。

作為上述雙酚 A 系(甲基)丙烯酸酯化合物，較佳可列舉下述一般式(I)所表示的化合物。

[化1]



一般式(I)中， R^1 及 R^2 各自獨立地表示氫原子或甲基，以甲基較佳。上述一般式(I)中， X^1 及 X^2 各自獨立地表示碳數 2~6 的伸烷基，以伸乙基或伸丙基較佳，以伸乙基更佳。上述一般式(I)中， p 及 q 表示以使 $p+q=4\sim 40$ 之方式選出之正的整數。 $p+q$ 的值為 6~34 較佳，8~30 為更佳，8~28 為特別佳，8~20 非常佳，8~16 極佳，8~12 最佳。 $p+q$ 的值低於 4，則與(A)成份之黏合劑聚合物的相溶性降低，電路形成用基板上層壓感光性元件時，會有易剝離的傾向；此外， $p+q$ 的值超過 40，則親水性增加，顯影時光阻像易剝離，對於焊鍍等之耐鍍敷性亦有降低的傾向，然而，任一種情況皆有感光性元件的解析度降低的傾向。

作為碳數 2~6 的伸烷基，可列舉例如伸乙基、伸丙基、伸異丙基、伸丁基、伸戊基、及伸己基，此等中，由提高解析度及耐鍍敷性之觀點而言，以伸乙基或伸異丙基較佳。

此外，上述一般式(I)中的芳香環亦可具有取代基，

作為此等的取代基，可列舉例如鹵素原子、碳數 1~20 的烷基、碳數 3~10 的環烷基、碳數 6~18 的芳基、苯醯甲基、胺基、碳數 1~10 的烷基胺基、碳數 2~20 的二烷基胺基、硝基、氰基、羰基、巰基、碳數 1~10 的烷基巰基、烯丙基、羥基、碳數 1~20 的羥基烷基、羧基、烷基的碳數為 1~10 的羧基烷基、烷基的碳數為 1~10 的烯丙基、碳數 1~20 的烷氧基、碳數 1~20 的烷氧基羰基、碳數 2~10 的烷基羰基、碳數 2~10 的烯基、碳數 2~10 的 N-烷基胺基甲醯基或含雜環之基、或者、被此等取代基取代的芳基。上述取代基，可形成縮合環，此外，此等的取代基的氫原子取代為鹵素原子等的上述取代基等亦可。再者，取代基數各自為 2 以上時，2 以上的取代基可各自相同或不同。

作為上述一般式(I)所表示的化合物，可列舉例如 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基聚乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基聚丙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基聚丁氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基聚乙氧基聚丙氧基)苯基)丙烷等之雙酚 A 系(甲基)丙烯酸酯化合物。

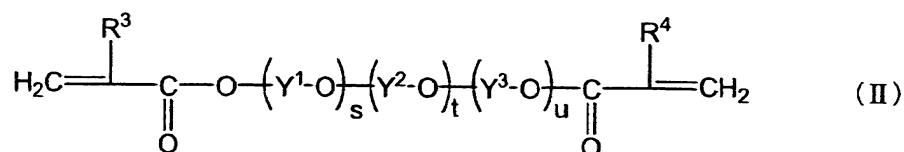
作為 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基聚乙氧基)苯基)丙烷，可列舉例如 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基三乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基四乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基五乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲

基)丙烯氧基六乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基七乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基八乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基九乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十一乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十二乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十三乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十四乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十五乙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基十六乙氧基)苯基)丙烷等。此等中之 2,2-雙(4-(甲基)丙烯氧基五乙氧基)苯基)丙烷，係可以 BPE-500(新中村化學工業股份有限公司製，商品名)由商業上取得；此外，2,2-雙(4-(甲基)丙烯氧基十五乙氧基)苯基)丙烷，係可以 BPE-1300(新中村化學工業股份有限公司製，商品名)由商業上取得，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

作為 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基聚乙氧基聚丙氧基)苯基)丙烷，可列舉例如 2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基二乙氧基八丙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基四乙氧基四丙氧基)苯基)丙烷、2,2-雙(4-((甲基)丙烯氧基六乙氧基六丙氧基)苯基)丙烷，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

作為聚烷二醇二(甲基)丙烯酸酯，較佳可列舉例如下述一般式(II)所表示的化合物。

[化2]



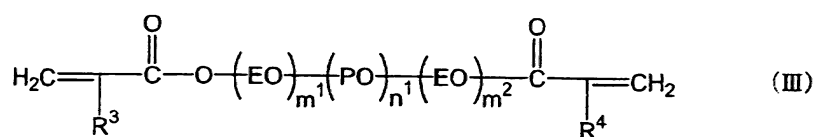
一般式(II)中， R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數 1~3 的烷基，以甲基較佳。上述一般式(II)中， Y^1 、 Y^2 及 Y^3 各自獨立地表示碳數 2~6 的伸烷基，以伸乙基或伸丙基較佳。上述一般式(II)中， s 、 t 及 u 表示以使 $s+t+u=4\sim 40$ 之方式選出之 0~30 的整數。 $s+t+u$ 的值為 5~30 較佳，8~23 為更佳，10~15 為特別佳。此 $s+t+u$ 的值低於 4，會有該化合物的沸點降低，感光層 20 的臭氣變強的傾向；此外， $s+t+u$ 的值超過 40，因為每單位重量的光反應性部位的濃度變低，故會有無法得到實用的感度的傾向。

此外，一般式(II)中的氧伸烷基單元 $-(\text{Y}^1-\text{O})_s-$ 、 $-(\text{Y}^2-\text{O})_t-$ 及 $-(\text{Y}^3-\text{O})_u-$ ，例如含有氧伸乙基單元及氧伸丙基單元時，此等存在複數時，複數的氧伸乙基單元及氧伸丙基單元並不一定要以連續且嵌段式的存在，亦可以無規式地存在。

而且，氧伸烷基單元為氧伸異丙基單元時，可為伸丙基的 2 級碳鍵結於氧原子，亦可為 1 級碳鍵結於氧原子。

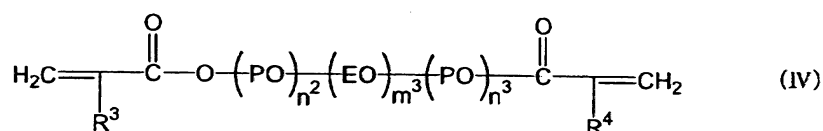
作為上述一般式(II)所表示的例子，可列舉一般式(III)、(IV)及(V)所表示的化合物，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

[化3]



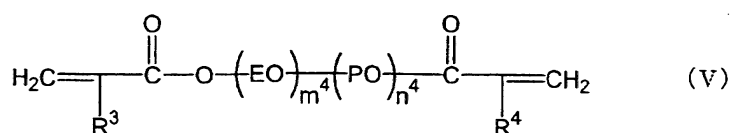
一般式(III)中， R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數1~3的烷基，EO表示氧伸乙基單元，PO表示氧伸丙基單元， m^1 、 m^2 及 n^1 表示以使 $m^1+m^2+n^1=4\sim 40$ 之方式選出之1~30的整數。

[化4]



一般式(IV)中， R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數1~3的烷基，EO表示氧伸乙基單元，PO表示氧伸丙基單元， m^3 、 n^2 及 n^3 表示以使 $m^3+n^2+n^3=4\sim 40$ 之方式選出之1~30的整數。

[化5]



一般式(V)中， R^3 及 R^4 各自獨立地表示氫原子或碳數1~3的烷基，EO表示氧伸乙基單元，PO表示氧伸丙基單元， m^4 及 n^4 表示以使 $m^4+n^4=4\sim 40$ 之方式選出之1~30的

整數。

作為一般式(III)、(IV)及(V)中之碳數 1~3 的烷基，可列舉例如甲基、乙基、n-丙基及異丙基。

此外，一般式(III)、(IV)及(V)中之氧伸乙基單元的重複數的總數(m^1+m^2 、 m^3 及 m^4)各自獨立地為 1~30 的整數較佳，1~10 的整數更佳，4~9 的整數又更佳，5~8 的整數為特別佳。此重複數超過 30 則蓋孔信賴性(tent reliability)及光阻形狀會有惡化的傾向。

上述一般式(III)、(IV)及(V)中之氧伸丙基單元的重複數的總數(n^1 、 n^2+n^3 及 n^4)各自獨立地為 1~30 的整數較佳，5~20 的整數更佳，8~16 的整數又更佳，10~14 的整數為特別佳。此重複數超過 30 則會有解析度惡化、污泥(sludge)發生的傾向。

作為上述一般式(III)所表示的化合物的具體例子，可列舉例如 R^3 及 R^4 為甲基、 $m^1+m^2=4$ (平均值)、 $n^1=12$ (平均值)之乙烯化合物(日立化成工業公司製，商品名：FA-023M)。

作為上述一般式(IV)所表示的化合物的具體例子，可列舉例如 R^3 及 R^4 為甲基、 $m^3=6$ (平均值)、 $n^2+n^3=12$ (平均值)之乙烯化合物(日立化成工業公司製，商品名：FA-024M)。

作為上述一般式(V)所表示的化合物的具體例子，可列舉例如 R^3 及 R^4 為氫原子、 $m^4=1$ (平均值)、 $n^4=9$ (平均值)之乙烯化合物(新中村化學工業公司製，試樣名：NK

酯 HEMA-9P)。

再者，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

(B)成份中，如上述說明，除了含有分子內具有可聚合的乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物，再含有其他具有 1 個乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物較佳。作為其他具有 1 個乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物，可列舉例如壬基苯氧基聚伸乙基氧(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚伸丙基氧(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚伸乙基氧聚伸丙基氧(甲基)丙烯酸酯等之壬基苯氧基聚伸烷基氧(甲基)丙烯酸酯， γ -氯- β -羥基丙基- β' -(甲基)丙烯酸鹽基氧乙基-o-苯二甲酸酯、 β -羥基烷基- β' -(甲基)丙烯酸鹽基氧烷基-o-苯二甲酸酯等之苯二甲酸系化合物，(甲基)丙烯酸烷基酯。藉由使其含有上述具有 1 個乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物，可提高顯影液特性、剝離性等的特性。

此外，亦可使本發明的感光性樹脂組成物中，含有上述光聚合性化合物以外的光聚合性化合物，作為如此的光聚合性化合物，可列舉例如使含有環氧丙基之化合物與 α, β -不飽和羧酸進行反應後所得到的化合物、分子內具有尿烷鍵之(甲基)丙烯酸酯化合物等之尿烷單體。

(C)成份之光聚合起始劑，可列舉例如二苯甲酮、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-苄基-二甲基胺基-1-(4-嗎啉苯基)丁酮-1、2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]2-嗎啉-丙酮-1 等之芳香族酮；烷基蒽醌等之醌化合物；苯偶因烷

基醚等之苯偶因醚化合物；苯偶因、烷基苯偶因等之苯偶因化合物；苄基二甲基酮縮醇等之苄基衍生物，2-(o-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(o-氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(o-氟苯基)-4,5-苯基咪唑二聚物、2-(o-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(p-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，9-苯基吡啶及 1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷等之吡啶衍生物，N-苯基甘胺酸、N-苯基甘胺酸衍生物、香豆素化合物。此外，於 2,4,5-三芳基咪唑二聚物中，2 個 2,4,5-三芳基咪唑的芳基的取代基可同一而形成對稱的化合物，亦可不同而形成不對稱的化合物。此等中由密合性及感度的觀點而言，以 2,4,5-三芳基咪唑二聚物為更佳，此等可單獨使用或組合 2 種以上使用。

(A)成份之聚合物黏合劑的摻含量，係相對於(A)成份與(B)成份的總量 100 質量份，以 40~70 質量份為佳，50~60 質量份為較佳。此摻含量低於 40 質量份，則會有感光硬化物易變脆的傾向；超過 70 重量份，則會有解析度及光感度變不足的傾向。

(B)成份之具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物的摻含量，係相對於(A)成份與(B)成份的總量 100 質量份，以 30~60 質量份為佳，40~50 質量份為較佳。此摻含量低於 30 重量份，則會有解析度及光感度變不足的傾向，超過 60 質量份，會有感光硬化物變脆的傾向。

(C)成份之光聚合起始劑的摻含量，係相對於(A)成份

與(B)成份的總量 100 質量份，以 0.1~20 質量份為佳，0.2~10 質量份為較佳，0.5~5 質量份為更佳。此摻含量低於 0.1 質量份則會有光感度變不足的傾向，含有比例超過 20 質量份，則會有因為曝光時組成物的表面的吸收增大而內部的感光硬化變不足的傾向。

再者，本發明的感光性樹脂組成物中，必要時可含有分子內具有至少 1 個可陽離子聚合的環狀醚基之光聚合性化合物(氧雜環丁烷化合物等)、陽離子聚合劑、孔雀綠等染料、三溴苯基碘、無色結晶紫等之光發色劑、熱發色防止劑、p-甲苯磺醯胺等可塑劑、顏料、填充劑、消泡劑、難燃劑、穩定劑、密合性賦予劑、塗平劑、剝離促進劑、抗氧化劑、香料、顯影劑、熱交聯劑等之添加劑。此等可單獨使用或組合 2 種以上使用，此等添加劑，在不阻礙本發明的目的下，係相對於(A)成份與(B)成份的總量 100 質量份而言可含有 0.01~20 質量份左右較。

感光性樹脂組成物，必要時可溶解於甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基溶纖素、乙基溶纖素、甲苯、N,N-二甲基甲醯胺及丙二醇單甲基醚等之溶劑或此等的混合溶劑而調製成爲固體成份 30~60 質量%左右的溶液。

本發明的感光性元件 1 中之感光層 20，可藉由將上述的感光性樹脂組成物塗佈於支持薄膜 10 上，去除溶劑而形成。其中，作爲塗佈方法，可採用例如輥軋塗佈、點塗佈(commoater)、照相凹版塗佈、氣刀刮塗、擠壓式塗佈、棒塗佈等習知的方法進行，此外，溶劑的去除，例

如可藉由以 70~150℃ 進行 5~30 分鐘左右處理而進行。再者，感光層 20 中的殘留有機溶劑量，由防止後續步驟中之有機溶劑的擴散之觀點而言，以 2 質量%以下為佳。

如此作法形成的感光層 20 的厚度，以乾燥後的厚度而言為 3~30 μm ，5~25 μm 較佳；本發明的感光性元件用於蝕刻用途時，以 8~18 μm 較佳，10~15 μm 為特別佳。此厚度低於 3 μm ，則於電路形成用基板上層合感光層時容易發生不適合的情況，而會有蓋孔性差，在顯影及蝕刻步驟中光阻破損，成為開路不良 (open defects) 的原因之一。另一方面，厚度超過 30 μm ，因為感光層 20 的解析度降低，蝕刻液的液周圍惡化，故會有側面蝕刻的影響變大，及高密度的印刷電路板的製造變困難的傾向。此外，本發明的感光性元件使用於鍍敷用途時，15~25 μm 較佳，20~25 μm 為特別佳。此厚度低於 3 μm ，則於電路形成用基板上層合感光層時容易發生不適合的情況，以及鍍敷液容易突出，故鍍敷後的感光層的剝離時，會有感光層無法完全剝離，印刷電路板的製造產率降低的傾向；另一方面，厚度超過 30 μm ，則會有感光層 20 的解析度降低，及高密度的印刷電路板的製造變困難的傾向。

感光性元件 1，在與感光層 20 的支持薄膜 10 接觸的第 1 主面之相反側的第 2 主面 14 上，亦可具備保護薄膜 (未圖示)，作為保護薄膜，係使用令感光層 20 與保護薄膜之間的黏著力小於感光層 20 與支持薄膜 10 之間的黏著力之薄膜較佳，此外，使用低魚眼的薄膜為佳。具體而

言，可列舉聚乙烯、聚丙烯等不活性的聚烯烴薄膜。由從感光層 20 剝離的剝離性之觀點而言，以聚乙烯薄膜較佳，保護薄膜的厚度，依用途而不同，但以 1~100 μm 左右較佳。

感光性元件 1，除了具備支持薄膜 10、感光層 20 及保護薄膜之外，亦可再具備緩衝層、黏著層、光吸收層、阻氣層等中間層或保護層。

本實施形態的感光性元件 1，例如可保持原本的形態，或亦可將感光層 20 上再層合保護薄膜者，捲繞於圓筒狀的卷芯上的狀態下貯藏，此時，以支持薄膜 10 位於外側的狀態下捲成圓筒狀較佳。此外，捲成圓筒狀之感光性元件 1 的端面，由端面的保護觀點而言，設置端面分離器較佳，又由耐 edge fusion 的觀點而言，再設置防濕端面分離器較佳，此外，梱包方法，係用透濕性小的黑色薄片包裝起來後進行梱包較佳。

作為卷芯材料，可列舉例如聚乙烯樹脂、聚丙烯樹脂、聚苯乙烯樹脂、聚氯乙烯樹脂、ABS 樹脂(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)等之塑膠。

(光阻圖型之形成方法)

本實施形態的光阻圖型之形成方法，藉由包括上述感光元件 1 係使感光層 20、支持薄膜 10 順序地層合於電路形成用基板上之層合步驟，與通過上述支持薄膜 10 對感光層 20 的所定部份照射活性光線，於感光層 20 上形成光

硬化部之曝光步驟，與去除上述光硬化部以外的感光層 20 的部份之顯影步驟之方法。

層合步驟中於電路形成用基板上層合感光層 20 之層合方法，感光層 20 上存在保護薄膜時，可列舉去除保護薄膜後，一邊將感光層 20 加熱至 70~130℃ 左右一邊以 0.1~1MPa 左右的壓力壓著於電路形成用基板之層合方法。於此層合步驟中，可於減壓下層，再者，被層合的電路形成用基板的表面，通常為金屬面，但並沒有特別限制，為了更提高層合性，電路形成用基板亦可進行預熱處理。

接著，對於以上述層合步驟層合結束的感光層 20，使具有負或正光罩圖型之光罩配合支持薄膜 10 的第 2 主面 14 的位置而緊貼。然後，曝光步驟，係藉由對於感光層 20，通過支持薄膜 10 以畫像狀照射活性光線，於感光層 20 上形成光硬化部而進行。上述活性光線的光源，可使用習知的光源，例如碳極電弧燈、水銀蒸氣電弧燈、高壓水銀燈、氙燈等可有效地放射紫外線、可見光者，此外，可使用雷射直接繪圖曝光法。

接著，上述曝光步驟後，從支持薄膜 10 剝離光罩，而且，從感光層 20 剝離支持薄膜 10，接著於顯影步驟中，藉由鹼性鹼性水溶液、水系顯影液、有機溶劑等之顯影液，以乾式顯影、濕式顯影等去除感光層 20 的未曝光部(未光硬化部)後顯影，而製造光阻圖型。

作為鹼性水溶液，可列舉例如 0.1~5 質量%碳酸鈉的

稀薄溶液、0.1~5 質量%碳酸鉀的稀薄溶液、0.1~5 質量%氫氧化鈉的稀薄溶液。上述鹼性水溶液的 pH 在 9~11 的範圍內較佳。其溫度可配合感光層 20 的顯影性而調節，此外，鹼性水溶液中，可再混入表面活性劑、消泡劑、有機溶劑。此外，顯影方式可列舉例如浸漬方式、噴霧方式、搖動浸漬、刷洗方式、拍打(slapping)方式等習知的方法進行顯影。

此外，顯影步驟後的處理，必要時藉由進行 60~250℃左右的加熱或 0.2~20J/cm² 左右的曝光，使光阻圖型再硬化。

藉由上述方法，可在被形成電路圖型的導體層上進行光阻圖型的形成，光阻圖型，可作為在實裝零件的接合時防止焊鍍附著至導體層上不必要的部份之抗焊劑使用。

此外，藉由上述形成方法所得到的光阻圖型，亦可被使用於於硬質狀的基材上形成拉伸強度、伸長率等的物理特性優異，且符合耐電蝕性之硬化樹脂，作為被形成於硬質狀基材上之永久遮罩(抗焊劑)使用更佳，具體而言，適合作為具備硬質基板之印刷電路板的抗焊劑或具備硬質基板之封裝基板的抗焊劑使用。

(印刷電路板的製造方法)

本實施形態的印刷電路板之製造方法，其係具備：對藉由上述光阻圖型之形成方法形成有光阻圖型之電路形成用基板，進行蝕刻或鍍敷。其中，電路形成用基板的蝕刻

及鍍敷，係以經顯影的光阻圖型作為遮罩，對電路形成用基板的表面藉由習知的方法進行蝕刻或鍍敷。

作為蝕刻所使用的蝕刻液，可列舉例如氯化銅溶液、氯化鐵溶液、鹼蝕刻溶液。

鍍敷，可列舉例如銅鍍敷、焊鍍、溴鍍敷、金鍍敷。

進行蝕刻或鍍敷後，光阻圖型係例如可使用比顯影所使用的鹼性水溶液更強的鹼性水溶液進行剝離，此強鹼性水溶液，可列舉例如 1~10 質量%氫氧化鈉水溶液、1~10 質量%氫氧化鉀水溶液等。此外，剝離方式可列舉例如浸漬方式、噴霧方式等，再者，形成有光阻圖型之印刷電路板，可為多層印刷電路板，亦可為小孔徑貫通孔。

此外，對於具備絕緣層與被形成於絕緣層的導電層之電路形成用基板進行鍍敷時，必須去除圖型以外的導電層。作為此去除方法，可列舉例如剝離光阻圖型後稍微地蝕刻之方法；或者上述鍍敷後進行焊鍍，然後剝離光阻圖型而以焊劑遮住配線部份，接著使用可僅蝕刻導電層之蝕刻液進行處理之方法。

(半導體封裝基板的製造方法)

本發明的感光性元件 1，可使用於具備硬質基板、與被形成於此硬質基板的絕緣膜之封裝基板。此時，感光層的光硬化部可作為絕緣膜使用，將感光層的光硬化部，例如作為半導體封裝用的抗焊劑使用時，於上述的光阻圖型的形成方法中顯影結束後，為了提高耐熱性、耐藥品性等

之目的，藉由高壓水銀燈進行紫外線照射或加熱較佳，照射紫外線時，必要時可調整其照射量，例如可用 $0.2\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 左右的照射量進行照射。此外，加熱光阻圖型時，在 $100\sim 170^\circ\text{C}$ 左右的範圍內進行 $15\sim 90$ 分鐘左右較佳，而且可同時進行紫外線照射與加熱，亦可實施任一方後，再施實另一方。同時進行時紫外線的照射與加熱時，由有效地賦予耐焊熱性、耐藥品性等之觀點而言，加熱至 $60\sim 150^\circ\text{C}$ 更佳。

此抗焊劑，因為兼任對於基板施加焊鍍後的配線的保護膜，且拉伸強度或伸長率等之物理特性及耐熱衝擊性優異，故具有作為半導體封裝用的永久光罩的效果。

如此作法所製作的具備光阻之封裝基板，然後，進行半導體元件等之實裝(例如打線接合、焊接)，而裝置於電腦等之電子機器。

以上，所說明的本實施形態的感光性元件、光阻圖型的形成方法、印刷電路板及半導體封裝基板的製造方法，具備以支持薄膜中含有的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等為 5 個 $/\text{mm}^2$ 以下之支持薄膜作為支持薄膜 10 之感光性元件 1。藉此，通過支持薄膜 10 對感光層 20 照射活性光線時，支持薄膜 10 中之光散射被抑制在最小限度，可於感光層 20 形成光阻微小缺損被充分減少的光硬化部。因此，所得到的光阻圖型及印刷電路板中之電路圖型，亦可充分地減少圖型的微小缺損，故可提高印刷電路板的製造產率。

【實施方式】

以下，藉由實施例更詳細說明本發明，但本發明並非侷限於此等實施例之發明，本發明在未脫離其要旨的範圍內可進行各種變化。

實施例

以下，基於實施例具體地說明本發明，但本發明並非限定於此等實施例。

(實施例 1~5 及比較例 1~7)

摻合下述表 1 所表示的各成份，調製感光性樹脂組成物的溶液。

再者，(A)的黏合劑聚合物的重量平均分子量，藉由 GPC 測量，使用標準聚苯乙烯的檢量線換算而計算出，GPC 的條件如下述所示。

泵：日立 L-6000 型(日立製作所製)

管柱：Gelpack GL-R440 + Gelpack GL-R450 + Gelpack GL-R440M(合計 3 支)(以上，日立化成工業製，商品名)

溶離液：四氫呋喃

測量溫度：40℃

流量：2.05 mL/分鐘

檢測器：日立 L-3300 型 RI(日立製作所製)

[表 1]

			摻合量(g)
(A)成份	A-1	甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物(質量比： 25/30/25，重量平均分子量：50000、酸價： 163mgKOH/g)的 60 質量% 甲苯/甲基溶纖劑(質量比：6/4)溶液	150 (固體成份 60g)
	A-2	甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物(質量比： 25/30/25，重量平均分子量：90000、酸價： 163mgKOH/g)的 60 質量% 甲苯/甲基溶纖劑(質量比：6/4)溶液	
	A-3	甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯共聚物(質量比： 25/30/25，重量平均分子量：150000、酸價： 163mgKOH/g)的 60 質量% 甲苯/甲基溶纖劑(質量比：6/4)溶液	
(B)成份		2,2-雙(4-(甲基丙烯醯氧基十五乙氧基)苯基)丙烷	30
		壬基苯氧基聚伸乙基氧丙烯酸酯 (氧伸乙基單元的重複單數：8)	10
(C)成份		N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮	0.15
		2-(o-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物	3
其他成份		無色結晶紫	0.5
		孔雀綠等染料	0.05
		p-甲苯磺酸醯胺	4
溶劑		丙酮	10
		甲苯	10
		甲醇	3
		N,N-二甲基甲醯胺	3

(感光性元件的製作)

準備表 2 及表 3 所示的 PET 薄膜作為感光性元件的支持薄膜，測量各 PET 薄膜中所含有的 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等的個數及霧度的結果列示於表 2、3。

上述粒子等的個數， 1mm^2 中所存在的 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等的個數，為使用偏光顯微鏡測量之值，將此時的 n 數定為 5，此外，霧度係依據 JIS K 7105 所測量之值，此等的支持薄膜的厚度皆為 $16\mu\text{m}$ 。

接著，於各 PET 薄膜上使厚度均均地塗佈上述的感光性樹脂組成物的溶液，用 100°C 的熱風對流乾燥機進行 2 分鐘乾燥後去除溶劑，乾燥後，用聚乙烯製保護薄膜 (TAMAPOLY 公司製，商品名「NF-15」、厚度 $20\mu\text{m}$) 被覆感光層而得到感光性元件。再者，乾燥後的感光層的厚度，調整為如表 2 及表 3 所示的「感光層的膜厚」。

(層合物的製作)

將在兩面上層合銅箔(厚度： $35\mu\text{m}$)之玻璃環氧材的貼銅層合板(日立化成工業製，商品名「MCL-E-679」)的銅表面，使用具有相當於 #600 的刷子之研磨機(三啓公司製)研磨、水洗後，以空氣流乾燥。將所得到的貼銅層合板加溫至 80°C ，一邊剝離保護薄膜一邊使感光層與銅表面接觸的方式層壓感光性元件。如此作法，得到貼銅層合板、感光層、支持薄膜順序被層合的層合物，層壓係使用 120°C 的加熱滾筒，以 0.4MPa 的壓著壓力、 1.5m/分鐘 的滾筒

速度進行。此等層合物可於下述所示的試驗中作為試驗片使用。

(光感度測量試驗)

於試驗片的支持薄膜上，載置作為底片之斯多發 21 段階梯密度片，使用具有高壓水銀燈之曝光機 (ORC 製作所製，商品名「EXM-1201」)，以達到 $60\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射能量的方式使感光層進行曝光，接著，剝離支持薄膜，藉由以最少顯影時間的 2 倍時間噴霧 30°C 的 1 質量%碳酸鈉水溶液進行顯影，去除未曝光部份而進行顯影。然後，藉由測量貼銅層合板上所形成的光硬化膜的階梯密度的階段數，評估感光性樹脂組成物的光感度，光感度以階梯密度片的段數表示，此階梯密度片的段數愈高，表示光感度愈高，結果示於表 2、3。

(解析度測量試驗)

為了調查解析度，將具有斯多發 21 段階梯密度片之光照圖、與具有作為解析評估用負片之線寬/間隔寬為 $2/2\sim 30/30$ (單位： μm) 的電路圖型之層析圖型的光照圖，緊密黏著於試驗片的支持薄膜上，接著，使用具有高壓水銀燈之曝光機 (ORC 製作所製，商品名「EXM-1201」)，以斯多發 21 段階梯密度片的顯影後的殘留階梯密度片段數成為 8.0 段之照射能量進行曝光，接著，藉由以最少顯影時間的 4 倍時間噴霧 30°C 的 1 質量%碳酸鈉水溶液進行

顯影，去除未曝光部份而進行顯影。其中，解析度係藉由可乾淨地去除未曝光部份之線寬間之間隔寬的最小值(單位： μm)進行評估，解析度的評估係數值愈小表示愈佳值，結果列示於表 2、3。

(光阻線的側面形狀評估)

以上述解析度測量試驗所評估的基板中，藉由掃描型電子顯微鏡(日立製作所公司製，商品名 S-2100A)觀察光阻線的側面形狀，評估如下述，結果列示於表 2、3。

A：平滑的形狀

B：稍微粗糙形狀

C：粗糙形狀

(緊密性測量試驗)

爲了調查緊密性，將具有斯多發 21 段階梯密度片之光照圖、與具有作爲緊密性評估用負片之線寬/間隔寬爲 2/1000~30/1000(單位： μm)的電路圖型之層析圖型的光照圖，緊密黏著於試驗片的支持薄膜上，接著，使用具有高壓水銀燈之曝光機(ORC 製作所製，商品名「EXM-1201」)，以斯多發 21 段階梯密度片的顯影後的殘留階梯密度片段數成爲 8.0 段之照射能量進行曝光，接著，藉由以最少顯影時間的 4 倍時間噴霧 30℃ 的 1 質量%碳酸鈉水溶液進行顯影，去除未曝光部份而進行顯影。其中，緊密性係藉由可乾淨地去除未曝光部份之線寬間之間隔寬的最

小值(單位： μm)進行評估，緊密性的評估係數值愈小表示愈佳值，結果列示於表 2、3。

(蓋孔性(tenting ability)測量試驗)

爲了調查蓋孔性，除了使用形成有貫通孔之貼銅層合板以外，與上述同樣的作法製作層合物。所使用的基板的貫通孔的直徑 3.0mm，孔數爲 200。爲了調查蓋孔性，將具有斯多發 21 段階梯密度片之光照圖緊密黏著於試驗片的支持薄膜上，使用具有高壓水銀燈之曝光機(ORC 製作所製，商品名「EXM-1201」)，以斯多發 21 段階梯密度片的顯影後的殘留階梯密度片段數成爲 8.0 段之照射能量進行曝光，再者，在不使用光照圖下對貫通孔進行全面曝光，接著，剝離支持體，藉由以最少顯影時間的 8 倍時間噴霧 30℃ 的 1 質量%碳酸鈉水溶液進行顯影，確認貫通孔部的光阻破裂的個處的數目，算出蓋孔破裂率(%), 蓋孔破裂率的值愈小表示爲愈佳值，結果列示於表 2、3。

(光阻微小缺損部發生性測量試驗)

爲了光阻微小缺損部發生性，將具有斯多發 21 段階梯密度片之光照圖、與具有具有線寬/間隔寬爲 10/30(單位： μm)的電路圖型之層析圖型的光照圖，緊密黏著於試驗片的支持薄膜上，接著，使用具有高壓水銀燈之曝光機，以斯多發 21 段階梯密度片的顯影後的殘留階梯密度片段數成爲 5.0 段之照射能量進行曝光，接著，剝離支持

薄膜，以最少顯影時間的 2 倍時間噴霧 30°C 的 1 質量 % 碳酸鈉水溶液，去除未曝光部份。接著，使用顯微鏡，計算光阻缺損部的個數，線長度為 1mm 的線條數以 10 條為觀察單位，n 數為 5 時的平均值作為光阻微小缺損部發生數，結果列示於表 2、3。

[表 2]

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5
支持薄膜	商品名	QS-48*1	QS-48	QS-48	QS-48	QS-48
	膜厚(μm)	16	16	16	16	16
	粒子等	1	1	1	1	1
	霧度	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(A)成份		A-1	A-2	A-2	A-1	A-3
感光層的膜厚(μm)		15	10	25	10	10
最小顯影時間(秒)		9	7	15	5	9
光感度(段)		7.0	8.0	7.5	7.5	8.5
緊密性(μm)		10	10	12	8	9
解析度(μm)		8	8	12	6	15
蓋孔破裂率(μm)		10	0	0	45	0
光阻側面形狀		A	A	A	A	A
光阻微小缺損部發生數		0	0	0	0	0

[表 3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
支持 薄膜	商品名	HTF-01* ²	HTR-02* ³	A-1517* ⁴	R-340G* ⁴	A2100-16* ⁶	HTF-01	HTR-02
	膜厚(μm)	16	16	16	16	16	16	16
	粒子等	28	318	105	41	110	28	318
	霧度	0.2	2.0	0.2	0.5	0.2	0.2	2.0
(A)成份		A-1	A-1	A-1	A-1	A-1	A-2	A-2
感光層的膜厚(μm)		15	15	15	15	15	10	10
最小顯影時間(秒)		9	9	9	9	9	7	7
光感度(段)		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0	8.0
緊密性(μm)		10	10	10	10	10	10	10
解析度(μm)		8	8	8	8	8	8	9
蓋孔破裂率(μm)		10	10	10	10	10	0	0
光阻側面形狀		B	C	B	B	B	B	C
光阻微小缺損部 發生數		7	172	4	15	5	5	151

* 1：表裏具有含有微粒子的層之 3 層結構的二軸配向 PET 薄膜，東曹公司製

* 2：表裏為不同的微粒子的含有率之 2 層結構的二軸配向 PET 薄膜，帝人杜邦薄膜公司製

* 3：表裏具有含有微粒子的層之 3 層結構的二軸配向 PET 薄膜，帝人杜邦薄膜公司製

* 4：一方的面上具有含有微粒子的層之 2 層結構的二軸配向 PET 薄膜，東洋紡績公司製

* 5：含有微粒子之二軸配向 PET 薄膜(層結構不明)，三菱化學聚酯薄膜公司製

* 6：一方的面上具有含有微粒子的層之 2 層結構的二軸配向 PET 薄膜，東洋紡績公司製

如表 2、3 所表示，得到實施例 1~5 及比較例 1~7 所使用的 PET 薄膜的霧度約相同，實施例 1~5 所使用的 PET 薄膜的 1mm^2 單位中所存在的 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等的個數為 1 個，與比較例 1~7 所使用的 PET 薄膜比較下為極少，因此，關於光阻微小缺損部發生數，實施例 1~5 其光阻缺損為 0，與比較例 1~7 比較下為極少的結果；而且確認實施例 1~5 係顯影後的光阻側面形狀為光滑，形成了優良的光阻圖型。

產業上可利用性

依據本發明，於具備由薄膜的感光性樹脂組成物所成的層之感光性元件中，可提供可形成充分地減少光阻的微小缺損之光阻圖型之感光性元件。

【圖式簡單說明】

[圖 1]表示本發明的感光性元件的較佳實施形態之模式斷面圖。

[圖 2]係觀察具有直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等之支持薄膜的表面的偏光顯微鏡照片。

[圖 3]係使用在具有多數的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子等之支持薄膜上具備感光層之感光性元件所形成的光阻圖型的掃描型顯微鏡照片。

【主要元件符號說明】

1：感光性元件

10：支持薄膜

12：第 1 主面

14：第 2 主面

20：感光層

五、中文發明摘要

發明之名稱：感光性元件

本發明係關於感光性元件 1，其係具備支持薄膜 10、與被形成於該支持薄膜 10 上之由感光性樹脂組成物所形成的層(感光層)20 之感光性元件 1，其特徵係該支持薄膜 10 的霧度為 0.01~2.0%，而且該支持薄膜 10 中所含有的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子及凝聚物的總數為 $5\text{個}/\text{mm}^2$ 以下，感光層 20 係含有(A)黏合劑聚合物、(B)具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物及(C)光聚合起始劑，而且，感光層 20 的厚度為 $3\sim 30\mu\text{m}$ 。

六、英文發明摘要

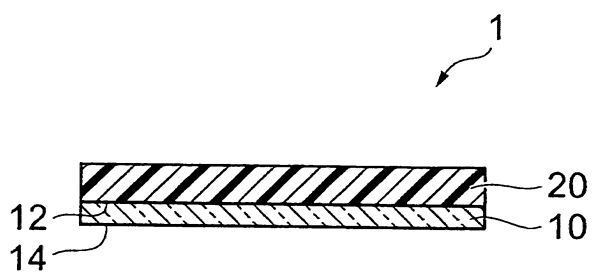
發明之名稱：

十、申請專利範圍

1. 一種感光性元件，其係具備支持薄膜、與被形成於該支持薄膜上之由感光性樹脂組成物所形成的層之感光性元件，其特徵係該支持薄膜的霧度為 0.01~2.0%，而且該支持薄膜中所含有的直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的粒子及直徑 $5\mu\text{m}$ 以上的凝聚物的總數為 5 個/ mm^2 以下，該由感光性樹脂組成物所形成的層，含有(A)黏合劑聚合物、(B)具有乙烯性不飽和鍵之光聚合性化合物及(C)光聚合起始劑，而且，該由感光性樹脂組成物所形成的層的厚度為 $3\sim 30\mu\text{m}$ 。

2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性元件，其中該(A)黏合劑聚合物的重量平均分子量為 30000~150000。

圖 1



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (1) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

1：感光性元件

10：支持薄膜

12：第 1 主面

14：第 2 主面

20：感光層

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無