(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1645253 B
(45)授权公告日 2010.04.21

(21)申请号 200510009055.X

(22)申请日 2001.03.21

(30)优先权数据
2000-83204 2000.03.21 JP
2000-238522 2000.08.07 JP

(62)分案原申请数据
01806651.8 2001.03.21

(73)专利权人 日立化成工业株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 村上泰治 日高敬浩

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 汪惠民

(51)Int.Cl.
G03F 7/028(2006.01)
C08F 2/50(2006.01)
H05K 3/06(2006.01)

(56)对比文件

US 5942372 A,1999.08.24, 参见全文,特别是摘要,第3栏的1－25行,第4栏第4－56行,第5栏第10－15行,6栏第1－13行,第7栏第35行-45行,第12栏第1行至第13栏第1行,第16栏第64行至第19栏第56行,第17栏第1-2行和第9行,第23栏实施例1.

JP 11100408 A,1999.04.13, 全文.

JP 8076369 A,1996.03.22, 全文.

JP 9309907 A,1997.12.02, 全文.

JP 8220759 A,1996.08.30, 全文.

审查员 李彬

权利要求书 1 页 说明书 21 页

(54)发明名称

感光性树脂组合物，使用该组合物的感光性元件、保护层图案的制造法及印刷电路板的制造法

(57)摘要

本发明是提供一种激光扫描曝光用感光性树脂组合物，其特征为将感光性树脂组合物由高压水银灯全波长的活性光线照射，浓度范围0.00至2.00、浓度步进0.05、平板大小20mm×187mm、各步进大小3mm×12mm的41段步进平板的浓度1.00的21段固化曝光量定为E_0mJ/cm^2，将放置在40瓦特的无紫外线白色灯下2小时后的上述感光性树脂组合物，由高压水银灯全波长活性光线照射，上述41段步进平板的21段的固化曝光量定为E_1mJ/cm^{2}时，可满足下式(1)：$-25 \leqslant (E_1-E_0)/E_0\times 100 \leqslant 25$(1)。

CN 1645253 B

1. 一种激光扫描曝光用感光性树脂组合物，含有 (A) 将（甲基）丙烯酸及（甲基）丙烯酸烷酯作为构成单体含有的粘接剂聚合物、(B) 在含有双酚 A 系（甲基）丙烯酸酯化合物的分子内至少有 1 个可聚合的乙烯性不饱和基的光聚合性化合物、以及 (C) 光聚合引发剂，其特征是：

(A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分的配合量为如下：相对于 (A) 成分及 (B) 成分的总量 100 重量份，(A) 成分为 40 至 80 重量份，(B) 成分为 20 至 60 重量份及 (C) 成分为 0.01 至 20 重量份，

所述 (C) 成分含有 (C1) 己芳基双咪唑化合物、(C2) 芳基甘氨酸系化合物、及 (C5) 香豆素化合物或具有烷胺基的二苯甲酮化合物，

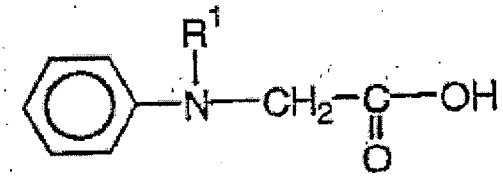
并且，将所述感光性树脂组合物由高压水银灯全波长的活性光线照射的、41 段步进平板的浓度 1.00 的 21 段固化曝光量定为 $E_0 mJ/cm^2$，将所述感光性树脂组合物在 40 瓦特的无紫外线白色灯下放置 2 小时后，由高压水银灯全波长活性光线照射的所述 41 段步进平板的 21 段的固化曝光量定为 $E_1 mJ/cm^2$ 时，能满足下式 (1)：

$$-25 \leqslant (E_1-E_0)/E_0 \times 100 \leqslant 25 \qquad (1)$$

其中，所述 41 段步进平板为浓度范围 0.00 至 2.00、浓度步进 0.05、平板大小 20mm×187mm、各步进大小 3mm×12mm 的平板。

2. 如权利要求 1 所述的激光扫描曝光用感光性树脂组合物，其中的感光性树脂组合物含有 (C3) 鎓盐化合物。

3. 如权利要求 1 或者 2 所述的感光性树脂组合物，其中 (C2) 成分为通式 (II) 所示化合物：



（II）

式中，R^1 为氢原子或碳数 1 至 6 的烷基。

4. 如权利要求 1 或者 2 所述的感光性树脂组合物，还含有 (C4) 有机卤系化合物。

5. 如权利要求 1 或者 2 所述的感光性树脂组合物，其中 (A) 粘接剂聚合物以苯乙烯或苯乙烯衍生物为必要的共聚合成分。

6. 如权利要求 1 所述的感光性树脂组合物，其中，(C1) 成分、(C2) 成分及 (C5) 成分的配合量，针对 (A) 成分及 (B) 成分的总量为 100 重量份而言，(C1) 成分为 1 至 10 重量份，(C2) 成分为 0.01 至 3 重量份及 (C5) 成分为 0.01 至 5 重量份。

感光性树脂组合物，使用该组合物的感光性元件、保护层图案的制造法及印刷电路板的制造法

[0001] 本申请是原申请（申请号：01806651.8，申请日：2001 年 3 月 21 日，发明名称：感光性树脂组合物，使用该组合物的感光性元件，保护层图案的制造法及印刷电路板的制造法）的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明是有关感光性树脂组合物，使用该组合物的感光性元件、保护层图案的制造法及印刷电路板的制造法。

背景技术

[0003] 在以往制造印刷电路板方面，作为蚀刻、电镀等所使用的保护层材料，是广泛用于由感光性树脂组合物及其支撑体与保护薄膜所得的感光性元件。

[0004] 印刷电路板是利用将感光性元件积层在铜基板上，图案曝光后，将固化部分以显像液除去，进行蚀刻或是电镀处理，形成图案后，将固化部分自基板上剥离除去的方法来制造。

[0005] 感光性元件随着近年印刷电路板的高密度化，与以往的感光性元件相比、则要求有更高的高析像性、高密接性。

[0006] 另外，同时从生产率方面来看，对保护层的高感度化也要求提高。

[0007] 另一方面，随着移动电话等电子机器激增的世代交替、在以往使用光工具（photo mask，光掩模）形感保护层图案的方法中，针对 1 张基板的光掩模成本有增加之虑。在此不必使用光掩模，而是重新研究将 CAD 作成的电路由激光直接描绘的方法（LDI，Laser Direct Imaging）。

[0008] 如上述，LDI 是进行有效率的少量多品种的生产，此外因不使用光掩模，所以可以省略对单位置的步骤，且定标的修正也容易，具有不必处理光掩模的异物附着、污染、损伤等的许多优点者。

[0009] 在以往使用可见光激光时，必须在暗室或是在上色灯下进行作业处理。在此，本案发明人发现由使用紫外线激光，与通常曝光相同，可以在黄光下作业的激光曝光方法。然而，使用于紫外线激光的感光性树脂组合物因有高感度，所以随着作业会因黄光等安全光的光、热等而变更感光特性，于是存在着作业性受到限制的问题。

[0010] 另一方面，生产量虽与激光扫描速度有关，但是在上述生产量方面因尚不充分，比预想普遍延后，此现状问题不仅只是机械方面，在感光性树脂组合物的感光度方面也不够充分，进而发现了扫描速度无法变大的缺点。

[0011] 此外，为了对应 UV（紫外线）激光扫描曝光，必须要有高灵敏度及析像性非常优异的保护层，而现有的保护层无法对应这些需求。

[0012] 本发明是为了解决上述问题，提供在长期保存后的特定条件下曝光量变动很少，于是，长期保存性及作业性优异，同时长期保存后的析像性、激光曝光性、尤其紫外线激光

曝光性及颜色变化稳定性优异的激光扫描曝光用感光性树脂组合物。

[0013] 本发明同时提供灵敏度、析像度、显像性及机械强度优异、对印刷配线板的高密度化及激光曝光、尤其紫外线激光曝光性有效的感光性树脂组合物、感光性元件、保护层图案的制造方法及印刷电路板的制造方法。

[0014] 本发明还提供灵敏度、析像度、生产性及作业性优异、对印刷电路板的高密度化有效、可在黄灯下作业、能制造出以往只能在无尘室进行作业的保护层图案的制造方法。

发明内容

[0015] 本发明是有关一种激光扫描曝光用的感光性树脂组合物，其特征为将感光性树脂组合物由高压水银灯全波长的活性光线照射，浓度范围 0.00 至 2.00，浓度步进 0.05、平板大小 20mm×187mm、各步进大小 3mm×12mm 的 41 段步进平板的浓度 1.00 的 21 段固化曝光量定为 E_0mJ/cm^2，将上述感光性树脂组合物放在 40 瓦特 (W) 的无紫外白色灯下 2 小时后，由高压水银灯全波长活性光线照射，上述 41 段步进平板的 21 段的固化曝光量定为 E_1mJ/cm^2 时，可满足下式 (1)：

[0016] $$-25 \leqslant (E_1-E_0)/E_0 \times 100 \leqslant 25 \qquad (1)$$

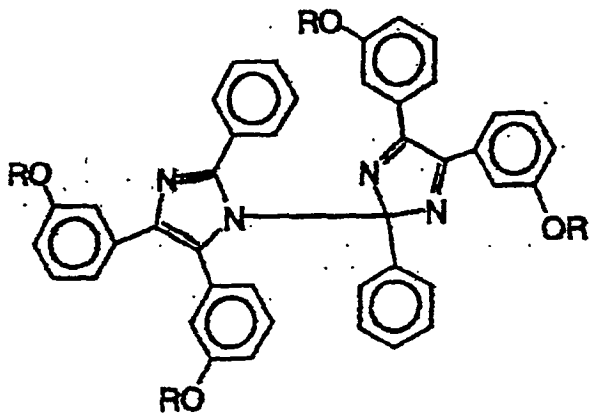
[0017] 另外，本发明是有关含有 (A) 粘接剂聚合物、(B) 分子内至少有 1 个可聚合的乙烯性不饱和基的光聚合性化合物、以及 (C) 光聚合引发剂所成的感光性树脂组合物中，上述 (C) 成分以 (C1) 己芳基双咪唑化合物、(C2) 芳基甘氨酸系化合物及 (C3) 鎓盐化合物为必须成分的感光性树脂组合物。

[0018] 另外，本发明是有关含有 (C1) 己芳基双咪唑化合物的芳基为具有碳数 1 至 6 的烷氧基的上述感光性树脂组合物。

[0019] 另外，本发明是有关 (C1) 己芳基双咪唑化合物的分子内碳数 1 至 6 的烷氧基的数目有 4 个的感光性村脂组合物。

[0020] 另外，本发明是有关 (C1) 成分为通式 (I)

[0021]

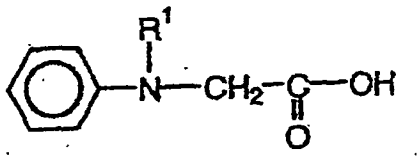


(I)

[0022] 式中，4 个 R 为各自独立示碳数 1 至 6 的烷基的所示化合物的上述感光性树脂组合物。

[0023] 另外，本发明是有关 (C2) 成分为通式 (II)

[0024]



（II）

[0025] 式中，R1 示氢原子或碳数 1 至 6 的烷基；所示化合物的上述感光性树脂组合物。

[0026] 另外，本发明是有关 (C3) 鎓盐化合物为铵盐化合物、碘鎓盐化合物或巯盐化合物的上述感光性树脂组合物。

[0027] 另外，本发明是有关 (C3) 鎓盐化合物为鎓硼盐化合物的上述感光性树脂组合物。

[0028] 另外，本发明是有关再含有 (C4) 有机卤系化合物的上述感光性树脂组合物。

[0029] 另外，本发明是有关再含有 (C5) 具有烷基胺基的二苯甲酮化合物或香豆素化合物的上述感光性树脂组合物。

[0030] 另外，本发明是有关 (B) 成分为以双酚 A 系（甲基）丙烯酸酯化合物为必须成分的上述感光性树脂组合物。

[0031] 另外，本发明是有关 (A) 粘接剂聚合物为以苯乙烯或苯乙烯衍生物为必须的共聚合成分的上述感光性树脂组合物。

[0032] 另外，本发明是有关 (A) 成分、(B) 成分及 (C) 成分的配合量针对 (A) 成分及 (B) 成分的总量为 100 重量份而言，(A) 成分为 40 至 80 重量份、(B) 成分为 20 至 60 重量份及 (C) 成分为 0.01 至 20 重量份，而 (C1) 成分、(C2) 成分及 (C3) 成分的配合量针对 (A) 成分及 (B) 成分的总量为 100 重量份而言，(C1) 成分为 1 至 10 重量份、(C2) 成分为 0.01 至 3 重量份及 (C3) 成分为 0.01 至 5 重量份的上述感光性树脂组合物。

[0033] 另外，本发明是有关在含有 (A) 粘接剂聚合物、(B) 分子内至少有 1 个可聚合的乙烯性不饱和基的光聚合性化合物，以及 (C) 光聚合引发剂所成的感光性树脂组合物中，上述 (C) 成分是以 (C1) 己芳基双咪唑化合物、及 (C4) 有机卤系化合物为必须成分的感光性树脂组合物。

[0034] 另外，本发明是有关 (C4) 有机卤素系化合物中具有作为卤原子为分子内溴原子的上述感光性树脂组合物。

[0035] 另外，本发明是有关将上述感光性树脂组合物在支撑体上涂布、干燥所成的感光性元件。

[0036] 另外，本发明是有关以在电路形成用的基板上，将上述感光性元件密接地积层而成感光性树脂组合物层，用活性光线呈绘像状照射，使曝光部分光固化，未曝光部分由显像除去为特征的保护层图案制造法。

[0037] 另外，本发明是有关由上述保护层图案制涉法，将电路形成用基板以蚀刻或电镀而制造保护层图案为特征的印刷电路板的制造法。

[0038] 另外，本发明是有关在电路形成用基板上由密接地积层感光性树脂组合物层，以 UV（紫外线）激光扫描曝光，使曝光部分固化，未曝光部分由显像除去为特征的保护层图案制造法。

[0039] 本发明的最好实施例

[0040] 以下是有关本发明的详细说明。

[0041] 本发明中的（甲基）丙烯酸是指丙烯酸及其对应的甲基丙烯酸，（甲基）丙烯酸

酯是指丙烯酸酯及其对应的甲基丙烯酸酯，（甲基）丙烯酰基是指丙烯酰基及其对应的甲基丙烯酰基。

[0042] 本发明的感光性树脂组合物有独立的 3 个特征。

[0043] 本发明用于激光扫描曝光的感光性树脂组合物的第 1 特征是，由高压水银灯全波长的活性光线照射感光性树脂组合物，浓度范围 0.00 至 2.00，浓度步进 0.05、平板大小 20mm×187mm、各步进大小 3mm×12mm 的 41 段步进平板的浓度 1.00 的 21 段固化曝光量定为 E_0mJ/cm^2，将上述感光性树脂组合物放置在 40 瓦特的无紫外白色灯下 2 小时后，由高压水银灯全波长活性光线照射的上述 41 段步进平板的 21 段的固化曝光量当作 E_1mJ/cm^2 时，可以满足下式 (1)：

[0044] $$-25 \leqslant (E_1-E_0)/E_0 \times 100 \leqslant 25 \qquad (1)$$

[0045] 作为满足如此条件的用于激光扫描的感光性树脂组合物，可以列举如下述的具有下述本发明第 2 特征的感光性树脂组合物、及具有下述本发明第 3 特征的感光性树脂组合物。

[0046] 本发明感光性树脂组合物的第二特征是，含有 (A) 粘接剂聚合物、(B) 分子内至少有 1 个可聚合的乙烯性不饱和基的光聚合性化合物，以及 (C) 光聚合引发剂，上述 (C) 成分是以 (C1) 己芳基双咪唑化合物、(C2) 芳基甘氨酸系化合物、及 (C3) 鎓盐化合物为必须成分。

[0047] 另外，本发明感光性树脂组合物的第 3 特征是，在含有 (A) 粘接剂聚合物、(B) 分子内至少有 1 个可聚合的乙烯性不饱和基的光聚合性化合物，以及 (C) 光聚合引发剂所构成的感光性树脂组合物中，上述 (C) 成分为以 (C1) 己芳基双咪唑化合物及 (C4) 有机卤素系化合物为必须成分。

[0048] 上述式 (1) 中，{(K1-E0)/E0}×100 是必须要符合 -25 ≤ {(K1-E0)/E0}×100 ≤ 25，而以 0 ≤ {(K1-E0)/E0}×100 ≤ 25 较佳，以 0 ≤ {(K1-E0)/E0}×100 ≤ 20 更佳。

[0049] 作为满足 -25 ≤ {(K1-E0)/E0}×100 ≤ 0 的感光性树脂组合物，可列举含有在长波长（可见光）中有吸收性的增感剂的感光性树脂组合物。

[0050] 上述式 (1) 中，{(K1-E0)/E0}×100 为未满 -25 或超过 25 时，感光性树脂组合物在长期保存后，有不能有效地供应激光扫描曝光用的感光性树脂组合物的倾向。

[0051] 作为上述 (A) 粘接剂聚合物，可列举如丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、环氧系树脂、酯胺系树脂、酰胺环氧系树脂、醇酸系树脂、苯酚系树脂等。从碱显像性观点来看，以丙烯酸系树脂为佳。这些可单独使用或是组合 2 种以上使用。

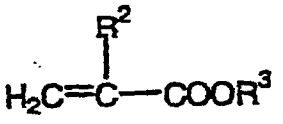
[0052] 上述 (A) 粘接剂聚合物是，例如可将聚合性单体由自由基聚合来制造。

[0053] 作为上述聚合性单体，可列举如苯乙烯、乙烯基甲苯、α－甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、p-乙基苯乙烯、p-甲氧基苯乙烯、p-乙氧基苯乙烯、p-氯代苯乙烯、p-溴代苯乙烯等可聚合苯乙烯衍生物，双丙酮丙烯酰胺等丙烯酰胺，丙烯睛、乙烯基－正－丁醚等乙烯醇的酯类，（甲基）丙烯酸烷酯、（甲基）丙烯酸四氢糠酯、（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）丙烯酸缩水甘油酸酯、（甲基）丙烯酸 2,2,2-三氟代乙酯、（甲基）丙烯酸 2,2,3,3-四氟代丙酯、（甲基）丙烯酸、α－溴代（甲基）丙烯酸、α－氯代（甲基）丙烯酸、β－呋喃基（甲基）丙烯酸、β－苯乙烯基（甲基）丙烯酸、

马来酸、马来酸酐、马来酸单甲基酯、马来酸单乙基酯、马来酸单异丙基酯等马来酸单酯，富马酸 (fumaric acid)、肉桂酸、α－氰化桂皮酸、衣康酸、巴豆酸、丙酸等。

[0054] 作为上述（甲基）丙烯酸烷酯，可列举如通式 (III)：

[0055]



(III)

[0056] 式中，R^2 示氢原子或甲基、R^3 示碳数 1 至 12 的烷基；所示化合物，可列举如这些化合物的烷基以羟基、环氧基、卤基等取代的化合物等。

[0057] 作为上述通式 (III) 中 R^3 所示碳数 1 至 12 的烷基，可以列举如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基及这些的同分异构物。

[0058] 作为上述通式 (III) 所示单体，可以列举如（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。可以单独使用这些或组合 2 种以上使用。

[0059] 上述 (A) 粘接剂聚合物从碱性显像性观点来看，含有羧基较佳，例如，可以由具有羧基的聚合性单体与其它聚合性单体由自由基聚合来制造。作为上述具有羧基的聚合性单体以甲基丙烯酸为佳。另外，上述 (A) 粘接剂聚合物，从可挠性观点来看，以含有苯乙烯或苯乙烯衍生物作为聚合性单体为宜。

[0060] 上述苯乙烯或苯乙烯衍生物作为共聚合成分，要密接性及剥离特性都良好是以含有 0.1 至 30 重量％为宜，以含有 1 至 28 重量％更好，以含有 1.5 至 27 重量％特别好。其含量未满 0.1 重量％时，有密接性劣化的倾向，超过 30 重量％，有剥离片变大，剥离时间变长的倾向。

[0061] 另外，因应需要上述粘接剂聚合物也可具有感光性、

[0062] 该粘接剂聚合物可单独使用或 2 种以上组合使用。作为 2 种以上组合使用场合的粘接剂聚合物，可列举如由不同共聚合成分所成的 2 种以上的粘接剂聚合物、不同重均分子量的 2 种以上的粘接剂聚合物、不同分散度的 2 种以上的粘接剂聚合物等。另外，在特开平 11-327137 号公报中揭示可以使用具有多种模式分子量分布的聚合物。

[0063] 上述 (A) 成分的酸价是以 30 至 200mg KOH/g 为宜，以 45 至 150 mg KOH/g 更佳。该酸价未满 30mg KOH/g 时显像时间有变长倾向，超过 200mg KOH/g 时光固化后保护层的耐显像液性有下降的倾向。

[0064] 上述 (A) 成分的重均分子量（以凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定，由使用标准聚苯乙烯的检量线换算的）是以 20,000 至 300,000 为宜，以 25,000 至 150,000 为更佳。该重均分子量若不满 20,000 时有耐显像液性下降的倾向，超过 300,000 时显像时间有变长倾向。

[0065] 作为上述 (B) 分子内至少有 1 个可聚合的乙烯性不饱和基的光聚合性化合物，可列举如多元醇与 α、β－不饱和羧酸反应而得的化合物，2,2- 双 (4-((甲基）丙烯氧基聚乙氧基）苯基）丙烷、2,2- 双 (4-((甲基）丙烯氧基聚丙氧基）苯基）丙烷、2,2- 双 (4-((甲基）丙烯氧基聚丁氧基）苯基）丙烷、2,2- 双 (4-((甲基）丙烯氧基聚乙氧基聚丙氧基）苯基）丙烷等双酚 A 系（甲基）丙烯酸酯化合物、含有缩水甘油基的化合物与 α、β－不

饱和羧酸反应而得的化合物、具有胺酯结合的（甲基）丙烯酸酯化合物等胺酯单体、壬基苯氧基聚乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯、γ－氯－β－羟基丙基－β’－（甲基）丙烯酰氧基乙基－o－苯二甲酸、β－羟基丙基－β’－（甲基）丙烯酰氧基乙基－o－苯二甲酸等苯二甲酸系化合物、（甲基）丙烯酸烷基酯等。但以双酚 A 系（甲基）丙烯酸酯化合物或具有胺酯结合的（甲基）丙烯酸酯化合物为必须成分为佳。这些可以单独或是组合 2 种以上使用。

[0066] 作为上述多元醇与 α、β－不饱和羧酸反应而得的化合物，可列举如乙烯基的数为 2 至 14 的聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙烯基的数为 2 至 14 的聚丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、乙烯基的数为 2 至 14、丙烯基的数为 2 至 14 的聚乙烯基聚丙烯二醇乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、EO 改性三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、PO 改性三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、EO，PO 改性三羟甲基丙烷三（甲基）丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三（甲基）丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇戊（甲基）丙烯酸酯、二季戊四醇己（甲基）丙烯酸酯等。

[0067] 作为上述 2，2－双（4－（（甲基）丙烯氧基聚乙氧基）苯基）丙烷，可列举如 2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基二乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基三乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基四乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基五乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基六乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基七乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基八乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基九乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基十乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基十一乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基十二乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基十三乙氧基）苯基）丙烷等，2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基十四乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基十五乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基十六乙氧基）苯基）丙烷、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基五乙氧基）苯基）丙烷在商业中是以 BPE-500（新中村化学工业（株）制，制品名）出售，可以买得到，2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基十五乙氧基）苯基）丙烷、是以 BPE-1300（新中村化学工业（株）制，制品名）出售，可以在商业上买到，这些可单独或是组合 2 种以上使用。

[0068] 作为上述 2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基）苯基）丙烯，可以例举如 2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基二乙氧基辛丙氧基）苯基）丙烯、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基四乙氧基四丙氧基）苯基）丙烯、2，2－双（4－（（甲基）丙烯酰氧基六乙氧基六丙氧基）苯基）丙烯。这些可单独或是组合 2 种以上使用。

[0069] 作为上述尿烷单体，可列举如在 β 位有 OH 基的（甲基）丙烯酸单体与异佛尔酮二异氰酸酯、2，6－甲苯二异氰酸酯、2，4－甲苯二异氰酸酯、1，6－亚己基二异氰酸酯等二异氰酸酯化合物及其附加反应物、三（（甲基）丙烯酰氧基四乙二醇异氰酸酯）亚己基二异氰酸酯、EO 改性尿烷二（甲基）丙烯酸酯、EO，PO 改性尿烷二（甲基）丙烯酸酯等。作为 EO 改性尿烷二（甲基）丙烯酸酯，可列举如新中村化学工业（株）制，制品名 UA-II 等。另外，作为 EO，PO 改性尿烷二（甲基）丙烯酸酯，可以列举如新中村化学工业（株）制，制品名 UA-13 等。

[0070] 同时，EO 是表示乙烯氧化物，EO 改性化合物是有乙烯氧化物基的块状构造。另外，

PO 是表示丙烯氧化物，PO 改性化合物是有丙烯酰氧基物基的块状构造。

[0071] 作为上述壬酚氧基聚乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯，可列举如壬酚氧基四乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯、壬酚氧基五乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯、壬酚氧基六乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯、壬酚氧基七乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯、壬酚氧基八乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯、壬酚氧基九乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯、壬酚氧基十乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯、壬酚氧基十一乙烯氧基（甲基）丙烯酸酯等。

[0072] 上述 (C1) 己芳基双咪唑化合物并无特别限制，芳基中以有碳数 1 至 6 的烷氧基为佳，分子内碳数 1 至 6 的烷氧基数目以 4 个为佳，该例可列举如上述通式 (1) 所示化合物。

[0073] 作为上述碳数 1 至 6 的烷氧基，可列举如甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基、这些的同分异构物等，而以甲氧基为佳。这些可单独或是组合 2 种以上使用。

[0074] 在上述通式 (I) 中，4 个又表示各别独立为碳数 1 至 6 的烷基，通式 (III) 中的 R^3 可列举如上所述基团等、而以甲基为佳。

[0075] 另外，在上述通式 (I) 中的苯基是可具有取代基，作为实例，可列举如卤原子、碳数 1 至 20 的烷基、碳数 3 至 10 的环烷基、碳数 6 至 18 的芳香基、苯酰甲基、氨基、碳数 1 至 10 的烷基胺基、碳数 2 至 20 的二烷基胺基、硝基、氰基、羰基、巯基、碳数 1 至 10 的烷基巯基、烯丙基、羟基、碳数 1 至 20 的羟烷基、羧基、烷基的碳数为 1 至 10 的羧烷基、烷基的碳数为 1 至 10 的酰基、碳数 1 至 20 的烷氧基、碳数 1 至 20 的烷氧基羧基、碳数 2 至 10 的烷基羰基、碳数 2 至 10 的炔基、碳数 2 至 10 的 N- 烷氨基甲酰、含复数环基、被该等取代基取代的芳香基等。上述取代基的数在二个以上时，取代基可为相同或是不同者。

[0076] 作为上述 (C1) 己芳基双咪唑化合物，可以列举如 2,2'- 双 (2- 氯代苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、2,2'- 双 (2,4- 二氯代苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、2,2'- 双 (2,3- 二氯代苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、2,2'- 双 (2- 氯代苯基)-4,4',5,5'- 四 (3- 甲氧苯基) 双咪唑、2,2'- 双 (2,3- 二氯代苯基)-4,4',5,5'- 四 (3- 甲氧苯基) 双咪唑、2,2'- 双 (2,4- 二氯代苯基)-4,4',5,5'- 四 (3- 甲氧苯基) 双咪唑、2,2'- 双 (2,6- 二氯代苯基)-4,4',5,5'- 四 (3- 甲氧苯基) 双咪唑、2,2'- 双 (2- 氟代苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、2,2'- 双 (2,4- 二氟代苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、2,2'- 双 (2,3- 二氟代苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、2,2'- 双 (2- 氟代苯基)-4,4',5,5'- 四 (3- 甲氧苯基) 双咪唑、2,2'- 双 (2,3- 二氟代苯基)-4,4',5,5'- 四 (3- 甲氧苯基) 双咪唑、2,2'- 双 (2,4- 二氟代苯基)-4,4',5,5'- 四 (3- 甲氧苯基) 双咪唑、2,2'- 双 (2,6- 二氟代苯基)-4,4',5,5'- 四 (3- 甲氧苯基) 双咪唑、2,2'- 双 (2- 溴化苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、2,2'- 双 (2,4- 二溴化苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、2,2'- 双 (2,3- 二溴化苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑等，这些可单独或是组合 2 种以上使用。

[0077] 作为上述 (C2) 芳基甘油酸系化合物，可列举如上述通式 (II) 所示化合物等。

[0078] 上述通式 (II) 中，可列举如氢原子或碳数 1 至 6 的烷基等。另外，上述通式 (II) 中的苯基也可具有取代基，可列举如上述取代基等。上述取代基的数目有 2 个以上时，2 个以上的取代基可为相同或不同者。

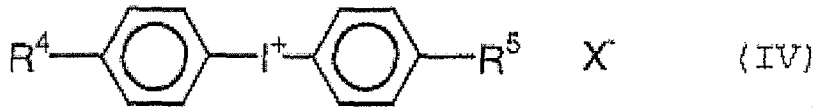
[0079] 作为上述 (C2) 芳基甘油酸系化合物，可以列举如 N- 苯基甘氨酸 (NPG)、N-(对位氯代苯基) 甘氨酸、N-(对位溴代苯基) 甘氨酸、N-(对位氰基苯基) 甘氨酸、N-(对位甲基苯基) 甘氨酸、N- 丁基 -N- 苯基甘氨酸、N- 乙基 -N- 苯基甘氨酸、N- 丙基 -N- 苯基甘氨酸、

N- 甲基 -N- 苯基甘氨酸、N-(对位溴代苯基)-N- 甲基甘氨酸、N-(对位氯代苯基)-N- 乙基甘氨酸等。这些可以单独使用或是组合 2 种以上使用。

[0080] 作为 (C3) 鎓盐化合物，可以列举如碘鎓盐化合物、疏盐化合物、铵盐化合物、鏻盐化合物、砷盐化合物、锑鎓盐化合物、氧鎓盐化合物、硒盐化合物、锡鎓盐化合物等，以铵盐化合物、碘鎓盐化合物或疏盐化合物为佳。这些可单独使用或是组合 2 种以上使用。

[0081] 作为上述碘鎓盐化合物，以二芳基碘鎓盐化合物为佳，这些实例如通式 (IV)

[0082]

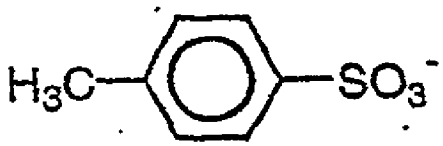


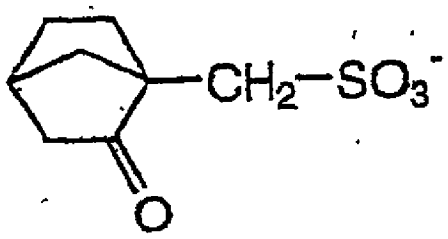
(IV)

[0083] 式中、R^4 及 R^5 各自独立为氢原子、碳数 1 至 6 的烷基或碳数 1 至 6 的烷氧基，X^- 表示对应的阴离子；所示化合物等。

[0084] 作为上述通式 (IV) 中的 X^-，可以列举例如 Cl^-、Br^- 等的卤素离子、HSO_4^-、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、ClO_4^-、FSO_3^-、$F_2PO_2^-$、SbF_6^-、$CF_3SO_3^-$、$C_4F_9SO_3^-$、$B(C_6F_5)_4^-$、$CH_3SO_3^-$、$C_8F_{17}SO_3^-$、

[0085]



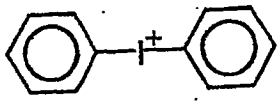


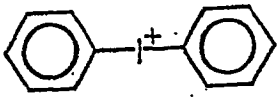
[0086] 等对应阴离子。这些可单独或是组合 2 种以上使用。

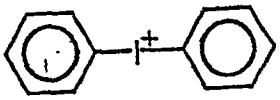
[0087] 作为上述碘鎓盐化合物，可列举如二苯基碘鎓盐、二甲苯基碘鎓盐、苯基 (对位甲氧基苯基) 碘鎓盐、双 (对位 - 叔丁基苯基) 碘鎓盐、双 (对位 - 氰基苯基) 碘鎓盐、4- 异丙基 -4' - 甲基二苯基碘鎓盐等的氯化物、溴化合物、三氟酸盐、4 氟代硼盐、6 氟代磷酸盐、6 氟代砷盐、6 氟代锑盐、苯磺酸盐、对甲苯磺酸盐、四 (五氟苯基) 硼酸盐等的氯化物、溴化物、三氟酸盐、4 氟代硼酸盐、6 氟代磷酸盐、6 氟代砷盐、6 氟代锑盐、苯磺酸盐，对位甲苯磺酸盐、四 (五氟苯基) 硼酸盐等。

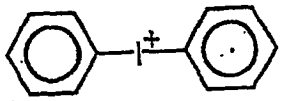
[0088] 这些鎓盐化合物的较好例，可以列举如下述构造式的物质。

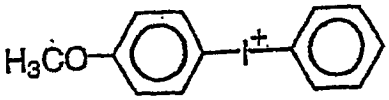
[0089]

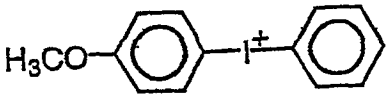

I±
CF3—SO3-

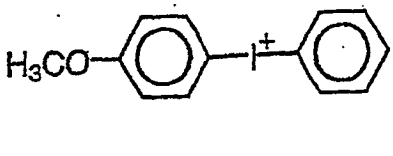

I±
C4F9—SO3-


I±
H3C
SO3-

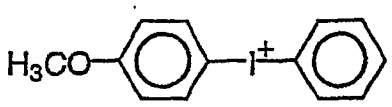

I±
SbF6-

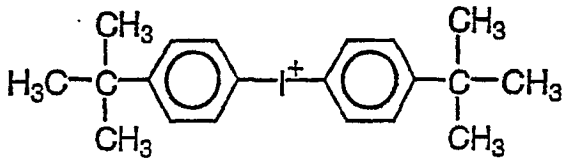

H3CO
I±
SbF6-

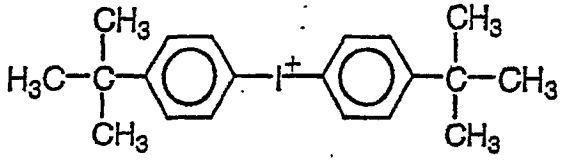

H3CO
I±
CF3—SO3-

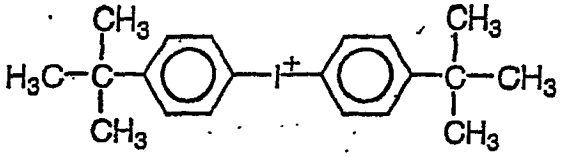

H3CO
I±
CH2—SO3-
O

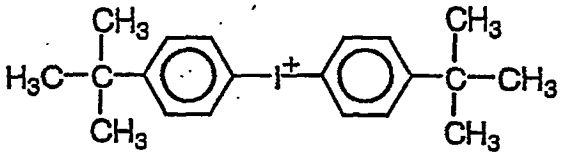
[0090]

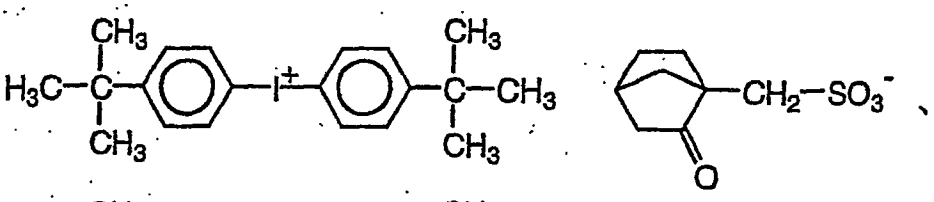

H3CO
I+
C4F9—SO3-

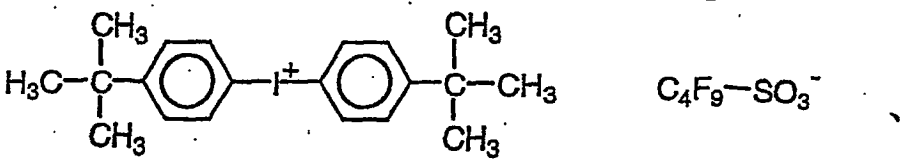

CH3
H3C—C—CH3
CH3
I+
CH3
C—CH3
CH3
BF4-

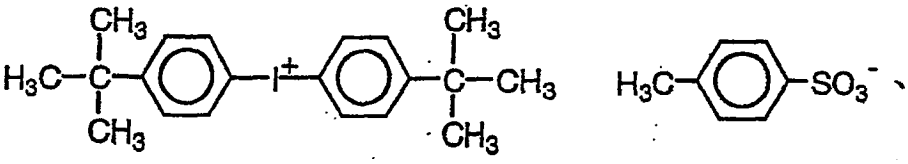

CH3
H3C—C—CH3
CH3
I+
CH3
C—CH3
CH3
PF6-

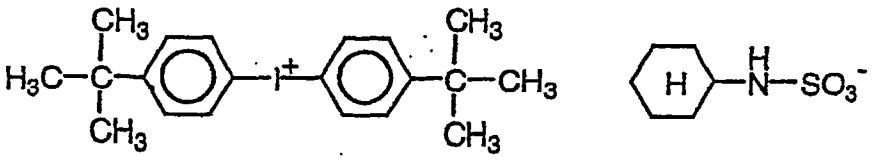

CH3
H3C—C—CH3
CH3
I+
CH3
C—CH3
CH3
SbF6-


CH3
H3C—C—CH3
CH3
I+
CH3
C—CH3
CH3
CF3—SO3-

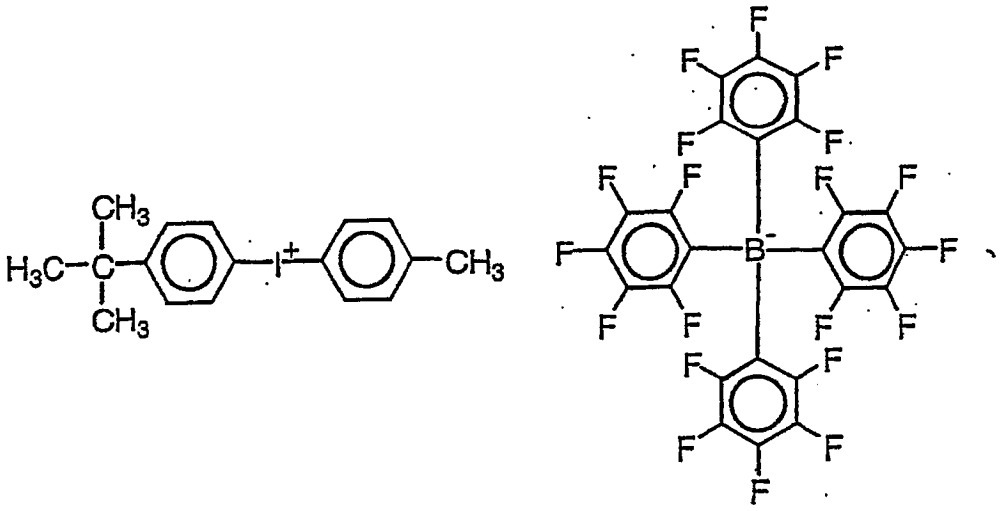

CH3
H3C—C—CH3
CH3
I+
CH3
C—CH3
CH3
CH2—SO3-
O

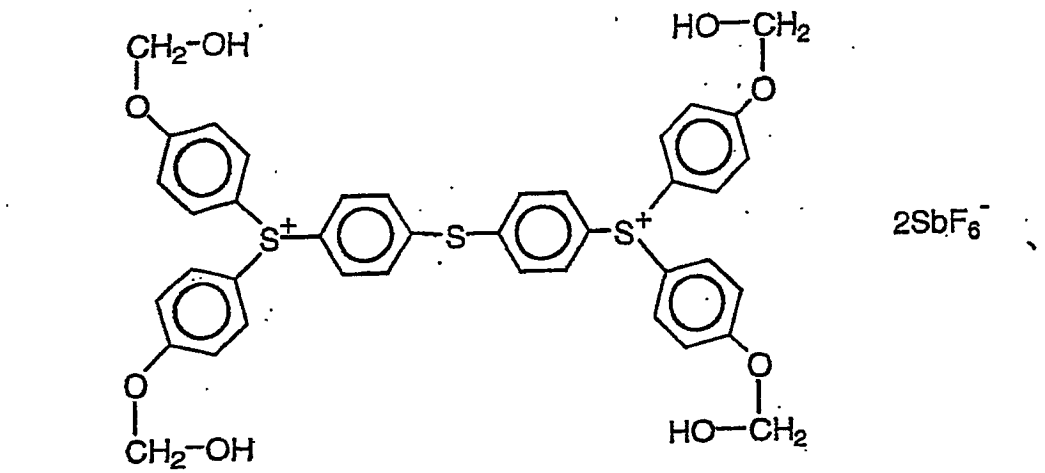

CH3
H3C—C—CH3
CH3
I+
CH3
C—CH3
CH3
C4F9—SO3-


CH3
H3C—C—CH3
CH3
I+
CH3
C—CH3
CH3
H3C
SO3-


CH3
H3C—C—CH3
CH3
I+
CH3
C—CH3
CH3
H
H
N—SO3-

[0091]





[0092] 另外，上述 (C3) 鎓盐化合物以鎓硼盐化合物为宜，其例可列举如硼酸四甲基铵丁基三苯酯、硼酸四乙基铵丁基三苯酯、硼酸四丁基铵丁基三苯酯、硼酸四甲基铵三 (2- 氟代苯基）丁酯、硼酸四甲基铵三 (3- 氟代苯基）丁基酯、硼酸四甲基铵三 (4- 氟代苯基）丁酯、硼酸四乙基铵三 (2- 氟代苯基）丁酯、硼酸四甲基铵三 (3- 氟代苯基）丁基酯、硼酸四甲基铵三 (4- 氟代苯基）丁酯、硼酸四乙基铵三 (2- 氟代苯基）己酯、硼酸四乙基铵三 (3- 氟代苯基）己基酯、硼酸四乙基铵三 (4- 氟代苯基）己酯、硼酸四丁基铵三 (2- 氟代苯基）己酯、硼酸四丁基铵三 (3- 氟代苯基）己基酯、硼酸四乙基铵三 (4- 氟代苯基）己酯、硼酸四丁基铵三 (2- 氟代苯基）己酯、硼酸四丁基铵三 (3- 氟代苯基）己基酯、硼酸四丁基铵三 (4- 氟代苯基）己酯等，以与上述碘鎓盐化合物、巯盐化合物等组合为佳。这些可单独使用或是组合 2 种以上使用。

[0093] 作为上述 (C4) 有机卤系化合物，只要分子内有卤原子的有机化合物即可，而无特别限制。作为上述卤原子并无特别限制，但以溴原子较好，分子内有三溴甲基则更佳。其例可列举如三溴甲基苯砜（住友精化（株）制，商品名 TPS)、2- 三溴甲基磺酰吡啶（住友精化（株）制，商品名 BSP)、三溴苯乙酮、双（三溴甲基）砜等。这些可单独使用或是组合 2 种以上使用。

[0094] 作为上述具有烷基胺基的二苯甲酮化合物，可列举如 N，N’- 四甲基 -4，4’- 二氨

基二苯甲酮（米期勒氏酮）、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮等。这些可单独使用或是组合2种以上使用。

[0095] 作为上述香豆素化合物，可列举如7-氨基-4-甲基-香豆素、7-二甲胺基-4-甲基-香豆素、7-二乙胺基-4-甲基一香豆素、7-甲胺基-4-甲基-香豆素、7-乙胺基-4-甲基-香豆素、7-二甲胺基环戊[C]香豆素、7-氨基环戊[C]香豆素、7-二乙胺基环戊[C]香豆素、4,6-二甲基-7-乙胺基香豆素、4,6-二乙基-7-乙胺基香豆素、4,6-二甲基-7-二乙胺基香豆素、4,6-二甲基-7-二甲胺基香豆素、4,6-二乙基-7-二乙胺基香豆素、4,6-二乙基-7-二甲胺基香豆素、4,6-二甲基-7-乙胺基香豆素等。这些可单独使用或是组合2种类以上使用。

[0096] 另外，本发明感光性树脂组合物也可以并用不妨害本发明效果范围内的(C1)成分、(C2)成分、(C3)成分、(C4)成分及(C5)成分以外的光聚合引发剂。

[0097] 上述(A)成分的配合量，针对(A)成分及(B)成分的总量为100重量份而言，以40至80重量份为宜，以40至70重量份更佳。此配合量未满40重量份时，光固化物容易变脆，作为感光性元件的场合，有涂膜性劣化的倾向；超过80重量份时，有灵敏度不充分的倾向。

[0098] 上述(B)成分的配合量，针对(A)成分及(B)成分的总量为100重量份而言，以20至60重量份为宜，以30至60重量份更佳。此配合量未满20重量份时，有灵敏度不充分的倾向；超过60重量份时，有光固化物变脆的倾向。

[0099] 上述(C1)成分的配合量，针对(A)成分及(B)成分的总量为100重量份而言，以1至10重量份为宜，以3至6重量份更佳。此配合量未满1重量份时，有灵敏度变得不充分的倾向；超过10重量份时，有析像性降低的倾向。

[0100] 上述(C2)组合物的配合量，针对(A)成分及(B)成分的总量为100重量份而言，以0.01至3重量份为宜，以0.1至1重量份更佳。此配合量未满0.01重量份时，有灵敏度变得不充分的倾向；超过3重量份时，有析像性降低的倾向。

[0101] 上述(C3)组合物的配合量，针对(A)成分及(B)成分的总量为100重量份而言，以0.01至5重量份为宜，以0.1至1重量份更佳。此配合量未满0.01重量份时，有灵敏度及析像度降低的倾向；超过5重量份时，有析像性降低的倾向。

[0102] 上述(C4)组合物的配合量，针对(A)成分及(B)成分的总量为100重量份而言，以0.01至5重量份为宜，以0.1至1重量份更佳。此配合量未满0.01重量份时，有灵敏度及析像度降低的倾向；超过5重量份时，有析像性降低的倾向。

[0103] 上述(C5)组合物的配合量，针对(A)成分及(B)成分的总量为100重量份而言，以0.01至5重量份为宜，以0.1至1重量份更佳。此配合量未满0.01重量份时，有灵敏度及析像度降低的倾向；超过5重量份时，有析像性降低的倾向。

[0104] (C2)成分及(C3)成分的配合量使用相同重量份程度，则可以得到较良好的效果。

[0105] 上述感光性树脂组合物中，对应需求可含有：在分子内至少有一个阳离子可聚合的环状醚基的光聚合性化合物、阳离子聚合引发剂、孔雀石绿等染料、白结晶紫等光发色剂、热发色防止剂、对甲苯砜胺等可塑剂、颜料、填充剂、消泡剂、阻燃剂、稳定剂、紧密性赋与剂、粘接剂、剥离促进剂、氧化防止剂、香料、影像剂、热交联剂等，针对(A)成分及(B)成分的总量为100重量份而言，可以各别含有0.01至20重量份程度。这些可单独使用或是组合2种以上使用。

[0106] 上述感光性树脂组合物对应需求可以在甲醇、乙醇、丙酮、甲乙酮、甲基溶纤素、乙基溶纤素、甲苯、N,N'－二甲基甲酰胺、丙烯乙二醇单甲醚等溶剂或这些的混合溶剂中溶解成固体成分 30 至 60 重量%程度的溶液来涂布。

[0107] 上述感光性树脂组合物并无特别限制,但在铜、铜系合金、铁、铁系合金等金属面上,将液状保护层剂涂布、干燥后,对应需求使用保护薄膜覆盖,以感光性元件的形态来使用较佳。

[0108] 另外,感光性树脂组合物层的厚度,虽因用途不同而异,但干燥后的厚度以 1 至 100 微米程度为佳。在液状保护层剂上使用保护薄膜覆盖的场合,作为保护薄膜者,可以列举聚乙烯、聚丙烯等的聚合物薄膜等。

[0109] 上述感光性元件,例如,作为支撑体者可以由在聚对苯二甲酸乙烯酯、聚丙烯、聚乙烯、聚酯等的聚合物薄膜上涂布感光性树脂组合物后,经干燥而制得。

[0110] 上述涂布,例如可以使用辊涂布、小点涂布、照像凹版涂布、空气刀涂布、模头涂布、棒涂布等周知的方法来进行。另外,干燥可以在 70 至 150℃进行 5 至 30 分钟程度,另外,感光性树脂组合物层中残存的有机溶剂量,自防止后面步骤的有机溶剂扩散的观点来看,以在 2 重量%以下为宜。

[0111] 这些聚合物薄膜的厚度以 1 至 100 微米为佳。这些聚合物薄膜之一可当做感光性树脂组合物层的支撑体,另外可当做感光性树脂组合物的保护薄膜而在感光性树脂组合物层的两面积层。作为保护薄膜,与感光性树脂组合物层及支撑体的粘接力相比,也以感光性树脂组合物层及保护薄膜的粘接力这一方较小者为佳,另外,以低鱼眼的薄膜为佳。

[0112] 另外,上述感光性元件,在感光性树脂组合物层、支撑体及保护薄膜的外,也可以具有缓冲层、粘接层、光吸收层、气体阻隔层等中间层或保护层。

[0113] 上述感光性元件,例如,可以原样或是在感光性树脂组合物层的另一面上再积层保护薄膜后,卷成圆筒状的卷轴贮藏。同时,此时以支撑体变成最外侧而卷取较佳。在上述辊筒状的感光性元件的辊筒两端表面,从保护两端表面的观点来看,以设置两端表面分离器较佳,从耐边端熔融观点来看,以设置有防湿端面分离器较佳。另外,作为捆包的方法,以透湿性小的黑色薄片捆包的包装较适宜。

[0114] 作为上述卷轴,例如,可以列举如聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、ABS 树脂(丙烯睛－丁二烯－苯乙烯共聚合物)等塑料等。

[0115] 使用上述感光性元件制造保护层图案时,在上述保护薄膜存在的场合中,除去保护薄膜后,由感光性树脂组合物层一面在 70 至 130℃左右加热,一面用 0.1 至 1Mpa 程度(1 至 10 公斤力/平方公分的范围)的压力压接积层在电路形成用基板上的方法,而以在减压下积层为宜。所积层的表面,通常虽为金属面,但并无特别的限制。

[0116] 如此积层完毕的感光性树脂组合物层,是透过负或是正型光掩模图案以活性光线照射图像形状。作为上述活性光线的光源,是使用周知的光源,例如碳弧灯、水银蒸气弧灯、高压水银灯、氙灯等有效放射紫外线、可见光等的光源。另外,本发明的感光性树脂组合物对激光扫描曝光有效,尤其是可以通用于 UV(紫外线)激光扫描曝光。

[0117] 作为上述 UV 激光,以主波长为 300 至 400 毫微米的氩激光为佳,以 330 至 385 毫微米的氩激光更佳,以 340 至 375 毫微米的氩激光特别好,以 350 至 365 毫微米的氩激光为极好。作为输出并无特别限制,但以 0.01 至 5 瓦特左右为宜。作为激光曝光装置:例如可

列举如 ALLBOTECH 公司制，商品名为 DP-100 等。

[0118] 其次，曝光后，在感光性树脂组合物层上存在有支撑体的场合，于除去支撑体后，由碱性水溶液、水系显像液、有机溶剂等显像液中的湿式显像、干式显像等来除去未曝光部分而显像，以制造保护层图案。

[0119] 作为上述碱性水溶液，可列举如 0.1 至 5 重量％碳酸钠的稀溶液、0.1 至 5 重量％碳酸钾的稀溶液、0.1 至 5 重量％氢氧化钠的稀溶液等。上述碱性水溶液的酸碱度 (pH) 以在 9 至 11 范围为佳，其温度是调节为适合感光性树脂组合物层的显像性。另外，在碱性水溶液中，也可以混入表面活性剂、消泡剂、有机溶剂等。作为上述显像的方式，可以列举如浸泡方式、喷雾方式、粉刷、平板盖等。

[0120] 在本发明中 41 段步进平板是浓度范围 0.00 至 2.00，浓度步进 0.05，平板大小 20mm×187mm，各步进大小 3mm×12mm，例如富士照相胶片（株）制，商品名为日立 41 段步进平板为可以买到。

[0121] 另外，在本发明中感光性树脂组合物以 41 段步进平板（浓度范围 0.00 至 2.00，浓度步进 0.05，平板大小 20mm×187mm，各步进大小 3mm×12mm) 的 21 段（浓度 1.00) 固化时，

[0122] 1) 在镀铜层压板上所积层的感光性树脂组合物层上，将 1 重量％碳酸钠水溶液在全层面上以 0.15MPa 的压力喷雾喷射时，除去的感光性树脂组合物层的时间当作最少显像时间时，

[0123] 2) 将在别的镀铜层压板上所积层的感光性树脂组合物层，以透过 41 段步进平板（浓度范围 0.00 至 2.00，浓度步进 0.05，平板大小 20mm×187mm，各步进大小 3mm×12mm) 的活性光线（高压水银灯全波长）照射 E(mJ/cm^2)，使用 1 重量％碳酸钠水溶液在全层面以 0.15MPa 的压力喷雾喷射（最少显像时间的 2 倍时间）时，在 21 段（浓度 1.00) 中该保护层在基板上的残存面积（针对步进大小为 3mm×12mm 而言）有 90％以上。

[0124] 作为显像后的处理，对应需求也可以使用 60 至 250℃左右的加热或进行 0.2 至 10mJ/cm^2 程度的曝光，使保护层图案更固化。

[0125] 显像后进行的金属面蚀刻中，例如，可以使用氯代亚铜溶液、氯化亚铁溶液、碱性蚀刻溶液等。

[0126] 使用本发明的感光性元件制造印刷电路板的场合，以所显像的保护层图案作为光掩模，将电路形成用基板的表面以周知的蚀刻、电镀等方法处理。作为上述电镀方法，例如有电镀铜、电镀焊锡、电镀镍、镀金等。

[0127] 其次，保护层图案，例如，可以使用比显像所用的碱性水溶液更强的碱性水溶液来剥离。作为上述强碱性的水溶液，例如，可以使用 1 至 10 重量％氢氧化钠水溶液、1 至 10 重量％氢氧化钾水溶液等。作为上述剥离方式，例如，可列举如浸渍方式、喷雾方式等。另外，保护层图案所形成的印刷电路板也可以为多层印刷电路板，也可以有小直径的贯通孔。

实施例

[0128] 以下，由实施例来说明本发明。

[0129] 实施例 1 至 8 及比较例 1 至 3

[0130] 配合表 1 所示 (A) 成分、(B) 成分及其它的成分，得到溶液。

[0131] 表 1

[0132]

		配合量
（A）成分	甲基丙烯酸、甲基丙烯酸乙酯苯乙烯以重量比 29：46：25 的比例共聚合，将重均分子量 45,000、酸价 75mg KOH / g 的共聚物溶解于甲基溶纤素 / 甲苯（6 / 4、重量比）中而成固体成分 45 重量%的溶液	111 克（固体成分 50 克）
（B）成分	BPE 500（2,2-双(4-甲基丙烯酰氧基五乙氧基)苯基）丙烷，新中村化学工业（株）制商品名）	30 克
	APG-400（二丙烯酸七丙烯酯，新中村化学工业（株）制商品名）	10 克
	NP-8EA（丙烯酸壬基苯氧基辛乙烯氧酯，共荣公司化学（株）制商品名）	10 克
光发色剂	无色结晶紫	0.4 克
颜料	孔雀石绿	0.04 克
溶剂	丙酮	10 克
	甲苯	7 克
	N,N'-二甲基甲酰胺	3 克
	甲醇	3 克

[0133] 其次，于所得溶液中溶解表 2、表 3 及表 4 所示的 (C) 成分，得到感光性树脂组合物的溶液。

[0134] 表 2

[0135]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
（C1）	2,2-(双 - 氯 代 苯 基)-4,4',5,5'-四苯双咪唑	-	6.0 克	6.0 克	-
	3-MeO-2,6 F-HABI※1	3.2 克	-	-	3.2 克
（C2）	N-苯甘氨酸	0.2 克	0.2 克	0.2 克	0.2 克
（C3）	BBI 105※2	0.2 克	0.2 克	0.2 克	0.2 克
	四丁基铵苄基三苯基硼酸酯	-	-	-	-
（C4）	三溴甲基苯砜	0.5 克	0.5 克	-	-
（C5）	二乙基胺二苯甲酮	0.15 克	-	0.2 克	0.2 克
	7-二乙基胺-4-甲基香豆素	-	-	-	-
其它	2-巯基苯并恶唑	-	-	-	-

[0136] 表 3

[0137]

		实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
（C1）	2,2-(双 - 氯 代 苯 基)-4,4',5,5'-四苯双咪唑	-	3.0 克	3.0 克	3.0 克-
	3-MeO-2,6 F-HABI※1	6.0 克	-	-	-
（C2）	N-苯甘氨酸	0.2 克	0.2 克	0.2 克	0.2 克
（C3）	BBI 105※2	0.2 克	0.2 克	0.2 克	0.2 克
	四丁基铵苄基苯基硼酸酯	-	0.2 克	-	0.2 克
（C4）	三溴甲基苯砜	0.5 克	0.5 克	0.5 克	0.5 克
（C5）	二乙基胺二苯甲酮	-	0.2 克	-	-

[0138]

	7-二乙基胺-4-甲基香豆素	-	-	0.2 克	0.2 克
其它	2-巯基苯并恶唑	-	-	-	-

[0139] 表 4

[0140]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3
（C1）	2,2-(双-氯代苯基)-4,4',5,5'-四苯双咪唑	3.2 克	3.2 克	3.2 克
	3-MeO-2,6 F-HABI※1	-	-	-
（C2）	N-苯甘氨酸	-	-	-
（C3）	BBI 105※2	-	-	0.2 克
	四丁基铵苄基三苯基硼酸酯	-	-	-
（C4）	三溴甲基苯砜	-	-	-
（C5）	二乙基胺二苯甲酮	0.15 克	0.15 克	0.15 克
	7-二乙基胺-4-甲基香豆素	-	-	-
其它	2-巯基苯并恶唑	-	0.2 克	0.2 克

[0141] 在表 2、表 3 及表 4 中使用的材料如下述所示。

[0142] ※1 :3-MeO-2,6F-HABI(2,2'-双 (2,6-氟代苯基)-4,4',5,5'-四 (3-甲氧苯基) 双咪唑,黑金化成工业（株）制,样品名）

[0143] ※2 :BBI 105(4,4'-双（叔丁基）苯基碘鎓三氟甲烷磺酸盐,绿化学（株）制,商品名）

[0144] 其次,将此感光性树脂组合物的溶液均匀地涂布在 16 微米厚的聚对苯二甲酸乙酯薄膜上,在 100℃的热风对流式干燥器内干燥 10 分钟,得到感光性元件。感光性树脂组合物层的膜厚为 20 微米。

[0145] 另一方面,在两面积层有铜箔（厚度 35 微米）的玻璃环氧材料的镀铜层压板（日立化成工业（株）制,商品名 MCL-E-61) 的铜表面,使用具有相当于 #600 刷子的研磨机（三启（株）制）研磨,水洗后以空气流干燥、所得镀铜层压板在 80℃中加温,在此铜表面上,将上述的或光性树脂组合物层一面加热到 110℃一面积层。

[0146] 其次,使用具有高压水银灯的曝光机 (OKU（株）制)590,将作为负型的 STOFA 41 段步进平叛放置在试验片上,以 5、10 或 20mJ/cm^2 曝光。其次,剥离聚对苯二甲酸乙酯薄膜,在 30℃藉由 1 重量%碳酸钠水溶液喷雾 20 秒钟（最少显像时间 :10 秒钟）以除去未曝光部分。再者,测定在镀铜层压板上所形成的光固化膜的步进平板的段数。自所得的步进段数起于相当 21 段的曝光量 E_0 由曝光量对数回归计算来求得。

[0147] 其次,关于 21 段的曝光量,由光学显微镜观察显像后的图案,自线及空间所残留的线宽（微米）求得析像度（微米）。

[0148] 其结果如表 5 所示。

[0149] 表 5

[0150]

	曝光量 E_0(mJ/cm^2)	析像度（μm)
实施例 1	7	25
实施例 2	8	22
实施例 3	7	25
实施例 4	10	22
实施例 5	10	25
实施例 6	6	22
实施例 7	5	22
实施例 8	4	22
比较例 1	57	22
比较例 2	19	27
比较例 3	13	27

[0151] 其次，将在实施例 3 至 5 及比较例 1 至 3 中使用的感光性元件同样地积层在镀铜层压板上，使用直接喷射装置 (direct imaging system)(ALLBOTECH 公司制，商品名 DP-100M)，将做为负型的 STOFA 41 段步进平板放置在试验片上面，进行 5、10 或 20mJ/cm^2 的激光扫描曝光（主波长 :351 至 364 毫微米，输出 :0.27 至 4.0 瓦特）。之后，除去聚对苯二甲酸乙酯薄膜，在 30℃由 1 重量％碳酸钠水溶液喷雾 20 秒钟以除去未曝光部分。

[0152] 并且，测定在镀铜层压板上所形成的光固化膜的步进平板段数，自所得步进段数起相当于 21 段的曝光重由曝光量对数回归计算求得。

[0153] 其次，关于步进 21 段的曝光量，显像后的因素由光学显微镜观察，从线及空间所残留的线宽（μm) 求得析像度（μm)。其结果如表 6 所示。

[0154] 表 6

[0155]

	曝光量 E_0(mJ/cm^2)	析像度（μm)
实施例 3	8	30
实施例 4	10	30

	曝光量 E_0(mJ/cm^2)	析像度（μm）
实施例 5	10	30
比较例 1	60	40
比较例 2	20	45
比较例 3	14	45

[0156] 其结果为，在实施例 3 至 5 中所使用的感光性元件与比较例 1 至 3 中所使用的感光性元件相比，可知是以较少 UV 激光曝光量固化，且析像度优异。

[0157] 比较例 4

[0158] 以上述表 1 所示 (A) 成分、(B) 成分、颜料及溶剂的配合量配合而得到溶液，所得溶液中加入 3.3 克 2,2'- 双 (2- 氯化苯基)-4,4',5,5'- 四苯基双咪唑、9- 苯基氮蒽、0.04 克二乙胺二苯甲酮、0.11 克 N- 苯甘氨酸及 1.6 克无色结晶紫，可得感光树脂组合物的溶液。

[0159] 其次，将此感光性树脂组合物的溶液均匀地涂布在 16 微米厚的聚对苯二甲酸乙酯薄膜上，在 100℃的热风对流式干燥器中干燥 10 分钟，得到感光性元件。感光性树脂组合物层的膜厚为 20 微米。

[0160] 另一方面，在两面积层有铜箔（厚度 35 微米）的玻璃环氧材料的镀铜层压板（日立化成工业（株）制，商品名 MCL-E-61) 的铜表面，使用具有相当于 #600 的刷子的研磨机（三启（株）制）研磨，水洗后以空气流干燥，所得镀铜层压板在 80℃中加温，将上述的感光性树脂组合物层一面加热到 110℃，一面积层在此铜表面上。

[0161] 其次，使用具有高压水银灯的曝光机 (OKU（株）制)590，将作为负型的 STOFA41 段步进平板放互在试验片上，以 5、10 或 20mJ/cm^2 曝光。其次，剥离聚对苯二甲酸乙酯薄膜，在 30℃由 1 重量％碳酸钠水溶液喷雾 20 秒钟以除去未曝光部分。并且，测定在镀铜层压板上所形成的固化膜的步进平板段数。自所得的段数起相当于 21 段的曝光量 E_0 由曝光量对数回归计算求得。

[0162] 其次，关于步进 21 段的曝光量，显像后的图案由光学显微镜观察，自线及空间所残留的线宽（微米）求得析像度（微米）。

[0163] 比较例 4 的曝光量 E_0 为 23mJ/cm^2，析像度为 30 微米。

[0164] 其次，将实施例 1 至 8 及比较例 4 所得感光元件在无紫外线白色灯（（株）日立制作所制，日立褪色防止用灯，除去 400 毫微米以下范围的光，40 瓦特）下，于 1.5 米的距离放置 2 小时。

[0165] 另一方面，将在两面积层有铜箔（厚度 35 微米）的玻璃环氧材料的镀铜层压板（日立化成工业（株）制，商品名 MCL-E-61) 的铜表面，使用具有相当于 #600 的刷于的研磨机（三启（株）制）研磨，水洗后以空气流干燥，所得镀铜层压板在 80℃加温，将放置后的感光性元件的感光性树脂组合物层，一面加热到 110℃，一面积层在此铜表面上。

[0166] 其次，使用具有高压水银灯的曝光机 (OKU（株）制)590，将作为负型的 STOFA41 段步进平板放置在试验片上，以 5,10 或 20mJ/cm^2 曝光。其次，剥离聚对苯二甲酸乙酯薄膜，在

30℃由 1 重量%碳酸钠水溶液喷雾 20 秒钟以除去未曝光部分。并且，测定在镀铜层压板上所形成的固化膜的步进平板段数。自所得的段数起相当于 21 段的曝光量 E_1 由曝光量对数回归计算求得。

[0167] 其次，有关步进 21 段的曝光量，显像后的图案由光学显微镜观察，自线及空间所残留的线宽（微米）求得析像度（微米）。其结果示于表 7。

[0168] 表 7

[0169]

	曝光量 E_0 (mJ/cm^2)	曝光量 E_1 (mJ/cm^2)	放置 2 小时前的析像度 (μm)	放置 2 小时后的析像度 (μm)	$\{(E_1-E_0)/E_0\}\times 100$
实施例 1	7	8	25	25	14
实施例 2	9	11	22	22	22
实施例 3	7	8	22	22	14
实施例 4	10	12	25	25	20
实施例 5	10	12	22	22	20
实施例 6	6	7	25	25	17
实施例 7	5	6	22	22	20
实施例 8	4	5	22	22	25
比较例 4	23	34	30	42	48

[0170] 实施例 1 至 8 及比较例 4 所得感光性元件于无紫外线白色灯下放置 2 小时后测定颜色变化量时，本发明的实施例 1 至 8 与比较例 4 相较，放置 2 小时后的颜色变化很小，可知作业性优异。

[0171] 产业上利用的可能性

[0172] 本发明的激光扫描曝光用感光性树脂组合物，其长期保存后的曝光量 E_0 与曝光量 E_1 的变动小，因此，长期保存性及作业性优异，另外，长期保存后的析像度、激光曝光性，尤其紫外线激光曝光性及颜色变化稳定性均优异。

[0173] 本发明的感光性树脂组合物其灵敏度、析像度、显像性及机械强度均优异，对印刷电路板的高密度化及激光曝光，尤其紫外线激光曝光为有效。

[0174] 另外，本发明的感光性元件其灵敏度、析像度、显像性、机械强度、生产性及作业性均优异，对印刷电路板的高密度化及激光曝光，尤其紫外线激光曝光为有效。

[0175] 另外，本发明的保护层图案制造法其灵敏度、析像度、显像性、机械强度、生产性及

作业性均优异，对印刷电路板的高密度化及激光曝光，尤其紫外线激光曝光为有效。

[0176] 另外，本发明的印刷电路板的制造法其灵敏度、析像度、显像性、机械强度、生产性及作业性均优异，对印刷电路板的高密度化及激光曝光，尤其紫外线激光曝光为有效。

[0177] 另外，本发明的保护层图案制造法其灵敏度、析像度、生产性及作业性均优异，对印刷电路板的高密度化为有效，可以在黄灯下作业，可以在以往的无尘室进行作业。