

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3855929号  
(P3855929)

(45) 発行日 平成18年12月13日(2006.12.13)

(24) 登録日 平成18年9月22日(2006.9.22)

(51) Int.CI.

F 1

<b>G03F</b>	<b>7/027</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/027	502
<b>G03F</b>	<b>7/031</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/031	
<b>G03F</b>	<b>7/033</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/033	
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/004	512

請求項の数 8 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-501106 (P2002-501106)  
 (86) (22) 出願日 平成13年5月29日 (2001.5.29)  
 (86) 國際出願番号 PCT/JP2001/004496  
 (87) 國際公開番号 WO2001/092958  
 (87) 國際公開日 平成13年12月6日 (2001.12.6)  
 審査請求日 平成14年11月5日 (2002.11.5)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-157530 (P2000-157530)  
 (32) 優先日 平成12年5月29日 (2000.5.29)  
 (33) 優先権主張國 日本国 (JP)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-395193 (P2000-395193)  
 (32) 優先日 平成12年12月26日 (2000.12.26)  
 (33) 優先権主張國 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004455  
 日立化成工業株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 (74) 代理人 100083806  
 弁理士 三好 秀和  
 (72) 発明者 深谷 雄大  
 茨城県日立市東町4丁目13番1号  
 日立化成工業株式  
 会社 山崎事業所内  
 (72) 発明者 遠藤 昌樹  
 茨城県日立市東町4丁目13番1号  
 日立化成工業株式  
 会社 山崎事業所内

最終頁に続く

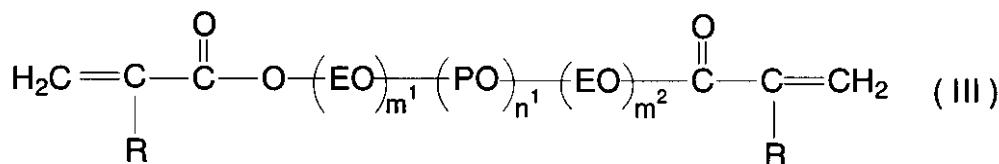
(54) 【発明の名称】感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) バインダーポリマー、(B) 光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、前記(B)成分は、下記一般式(Ⅲ)、(Ⅳ)及び(V)から選択される少なくとも1種である、分子内にエチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートを含み、前記(C)成分はアクリジン又は分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有するアクリジン系化合物を含む感光性樹脂組成物。

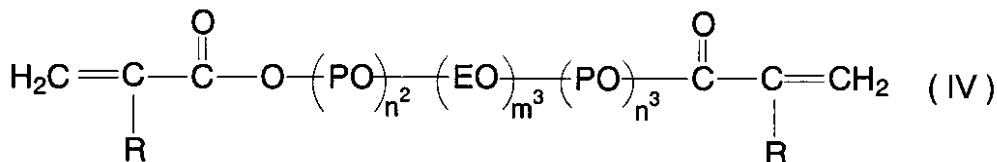
## 【化1】



10

(式中、2つのRは各々独立に水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示し、EOはエチレングリコール鎖を示し、POはプロピレングリコール鎖を示し、m<sup>1</sup>、m<sup>2</sup>及びn<sup>1</sup>は各々独立に1~30の整数である。)

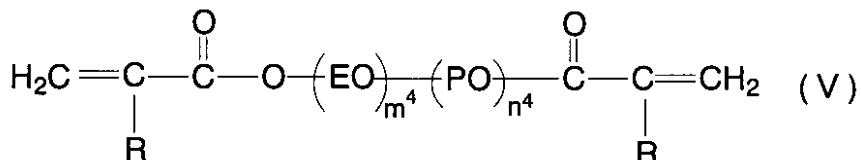
## 【化2】



(式中、2つのRは各々独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、EOはエチレングリコール鎖を示し、POはプロピレングリコール鎖を示し、 $m^3$ 、 $n^2$ 及び $n^3$ は各々独立に1～30の整数である。)

10

## 【化3】

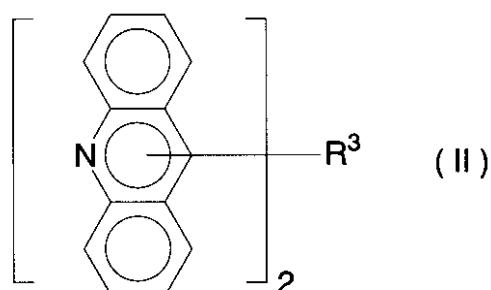


(式中、2つのRは各々独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、EOはエチレングリコール鎖を示し、POはプロピレングリコール鎖を示し、 $m^4$ 及び $n^4$ は各々独立に1～30の整数である。)

20

前記(C)成分は、分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有するアクリジン系化合物を含み、一般式(II)：

## 【化4】



30

(式中、 $R^3$ は炭素原子数6～12のアルキレン基を示す)で表される化合物である請求項1記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項3】

前記(A)成分は重量平均分子量が30,000～70,000であるポリマー成分であり、前記(B)成分は分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有し、前記(B)成分が、炭素数2～6のアルキレングリコールユニットの数が15以上であるポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートを含有する請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

40

## 【請求項4】

前記(A)成分は重量平均分子量が30,000～70,000であるポリマー成分であり、前記(B)成分は分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有する分子量が900以上のポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートを含有する請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項5】

(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対し、(A)成分の配合量が40～80重量部、(B)成分の配合量が20～60重量部及び(C)成分の配合量が0.01～3重量部である請求項1～4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項6】

50

請求項 1 ~ 5 に記載のいずれかの感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメント。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法。

【請求項 8】

請求項 7 に記載のレジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法。

【発明の詳細な説明】

10

技術分野

本発明は、感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターンの製造法及びプリント配線板の製造法に関する。

背景技術

プリント配線板の製造法には、テンディング法とめっき法の 2 つがある。テンディング法は、チップ搭載のための銅スルーホールをレジストで保護し、エッチング、レジスト剥離を経て、電気回路形成を行う。これに対して、めっき法は、電気めっきによってスルーホールに銅を析出させ、半田めっきで保護し、レジスト剥離、エッチングによって電気回路形成を行う。

これらの方法では、レジストとして感光性樹脂組成物及び感光性エレメントが使用され、特に、ランニングコストおよび作業環境の観点から、アルカリ現像型レジストが主に使用される。そして、このレジストを硬化させた後、未硬化部はアルカリ現像液により除去されてスプレー圧により水洗される。従って、使用する感光性樹脂組成物は、現像液や水洗のスプレー圧によって破れないテンディング性、すなわちテント信頼性を有することが要求される。また、特にめっき法においては、プリント配線板の細線部分における電流密度が、配線の疎な部分における電流密度よりも高くなるため、細線部分のめっきは、レジストよりも厚くなり剥離残り（オーバーハンギング剥離残り）しやすくなる。そこで、レジストは、めっきがオーバーハンギングしても剥離残りが生じない、すなわち、剥離性に優れることが要求される。

このような要求に対し、特開平 5 - 271129 号公報には、ビニルウレタン化合物を用いた、テント信頼性が良好な感光性樹脂組成物が開示されている。しかし、このような感光性樹脂組成物は、プリント配線板の配線の高密度化、高精度化に伴い、年々要求が厳しくなる高解像度化への対応が困難な傾向があった。これは、ウレタン結合を有するイソシアネート残基部分が現像性に優れないことに起因していると推測する。

また、特開平 5 - 232699 号公報には、ポリエチレングリコール鎖が単独であるアクリレート系化合物が開示されている。しかしながら、ポリエチレングリコール鎖が単独であると親水性が強すぎるため、テント信頼性や剥離特性の悪化等の不具合が発生するという問題点がある。また、ポリプロピレングリコール鎖が単独であるアクリレート化合物は解像度低い。さらに、この様なアクリレート化合物はアルカリ現像液で分離しやすい。そのため、現像液への不溶物であるスラッジの発生原因となり、これが基板に付着するとシヨート、断線の原因となる。

上記のテント信頼性および剥離性に対する要求の他に、プリント配線板の生産性を向上させるために製造時間を短縮することも要求されていた。製造工程の短縮を図るために、現像時間を短縮することが本発明者らによって検討された。従来の現像時間は、厚み 37 ~ 42 μm 程度の感光性樹脂組成物からなる層を現像する場合は 25 秒間以上必要であった。しかし、この現像時間を 20 秒以内にすれば、大幅に現像時間を短縮、さらには製造時間を短縮することになる。現像時間を短縮するためには、感光性樹脂組成物のバインダーポリマーの親水性を向上させることができると有効である。しかし、感光性樹脂組成物の親水性を向上させると耐現像液性が低下するために、テントの破れが増加、すなわち、テント信頼性が低下する傾向にあった。そのため、従来は、現像時間が短縮し、テント

20

30

40

50

信頼性とを十分に満足する感光性樹脂組成物はなかった。

#### 発明の開示

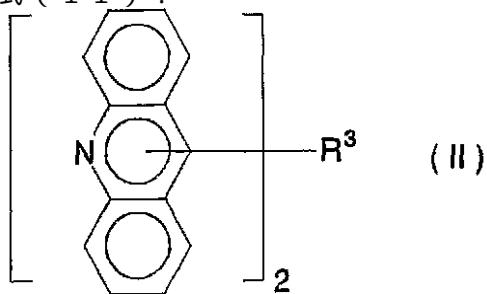
本発明は、現像時間の短縮が可能で、剥離性及びテント信頼性が高い感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は、以下の(1)および(2)を満たす感光性樹脂組成物である。(1)37~42μmの厚みを有する前記感光性樹脂組成物の層に、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を以下の条件でスプレーを噴射した場合に、前記感光性樹脂組成物の層が20秒以内に除去可能である。但し、前記条件は、前記スプレーのノズルの内径は1.2mm、スプレーの圧力は0.05MPa、前記スプレーノズルにおける前記感光性樹脂組成物の層と最も近い点と前記感光性樹脂組成物の層との距離は50mmである。(2)直径6mmの穴が3つ連なり、長さが16mmである三連穴を18個有する銅張積層板上に、前記厚みを有する感光性樹脂組成物の層が積層され、41段ステップタブレットにおいて24段が硬化する露光量で光硬化されて得られた硬化膜に、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を前記条件で36秒間×3回スプレー噴射した際に穴破れ数が5個以下である。

さらに、本発明は、前記感光性樹脂組成物の層が、好ましくは19秒、より好ましくは18秒以内に除去可能な感光性樹脂組成物である。

さらに、本発明は、(A)バインダーポリマー、(B)光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、(B)成分は分子内にエチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートを含み、(C)成分はアクリジン又は分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有するアクリジン系化合物を含有する感光性樹脂組成物である。

さらに、本発明は、(C)成分の分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有するアクリジン系化合物が、一般式(I I)：



10

20

30

(式中、R<sup>3</sup>は炭素原子数6~12のアルキレン基を示す)で表される化合物である感光性樹脂組成物である。

さらに、本発明は、(A)バインダーポリマー、(B)光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、(A)成分は重量平均分子量が30,000~70,000であるポリマー成分であって、(B)成分は分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有し、炭素数2~6のアルキレングリコールのユニット数が15以上である光重合性化合物を含有する感光性樹脂組成物である。

さらに、本発明は、(A)バインダーポリマー、(B)光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、(A)成分は重量平均分子量が30,000~70,000であるポリマー成分であって、(B)成分は分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有し、分子量が900以上の光重合性化合物を含有する感光性樹脂組成物である。

40

さらに、本発明は、(A)バインダーポリマー、(B)光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対し、(A)成分の配合量が40~80重量部、(B)成分の配合量が20~60重量部及び(C)成分の配合量が0.01~3重量部である感光性樹脂組成物である。

さらに、本発明は、上記のいずれかの感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなる感光性エレメントである。

さらに、本発明は、上記の感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層

50

が密着するようにして積層し、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させ、未露光部を現像により除去することを特徴とするレジストパターンの製造法である。

さらに、本発明は、上記のレジストパターンの製造法により、レジストパターンの製造された回路形成用基板をエッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造法である。

本発明によると、高速現像することが可能なためテント信頼性が優れ、スルーホール内へのエッチング液、めっき液等の侵入を効率よく防止することができる。これにより、プリント配線板の導通不良、ショート不良等を防止することができるので、歩留まりよくプリント配線板を製造することが可能である。従って、プリント配線板の生産ラインスピードを大幅に向上して、製造時間を減縮することにより、作業性および生産性の向上が可能となる。10

また、本発明によると、優れたテント信頼性、剥離特性（オーバーハング剥離性）、光感度、解像度、耐薬品性（耐めっき性）及び柔軟性を感光性樹脂組成物に付与することができる。それゆえ、本発明は、プリント配線の高密度化及び高解像化に有用である。

さらに、本発明によると、スラッジ発生性を低くすることが可能である。

本出願明細書は、日本国出願 特願2000-157530及び特願2000-395193に基づく優先権主張をするものであって、これらの明細書を参照として本明細書に組み込む。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明における（メタ）アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、（メタ）アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。20

本発明の感光性樹脂組成物は、以下の（1）および（2）を満たす感光性樹脂組成物である。（1）37～42μmの厚みを有する前記感光性樹脂組成物の層に、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を以下の条件でスプレーを噴射した場合に、前記感光性樹脂組成物の層が20秒以内に除去可能である。但し、前記条件は、前記スプレーのノズルの内径は1.2mm、スプレーの圧力は0.05MPa、前記スプレーノズルにおける前記感光性樹脂組成物の層と最も近い点と前記感光性樹脂組成物の層との距離は50mmである。（2）直径6mmの穴が3つ連なり、長さが16mmである三連穴を18個有する銅張積層板上に、前記厚みを有する感光性樹脂組成物の層が積層され、41段ステップタブレットにおいて24段が硬化する露光量で光硬化されて得られた硬化膜に、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を前記条件で36秒間×3回スプレー噴射した際に穴破れ数が5個以下である。30

上記感光性樹脂組成物は、例えば、（A）バインダーポリマー、（B）光重合性化合物の分子内にエチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート及び（C）アクリジン又は分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有するアクリジン系化合物を含有させることにより得ることができる。

さらに、上記感光性樹脂組成物は、例えば、（A）重量平均分子量が30,000～70,000であるポリマー成分、（B）分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有し、炭素数2～6のアルキレングリコールユニットの数が15以上の光重合性化合物及び（C）光重合開始剤を含有させることにより得ることができる。40

さらに、上記感光性樹脂組成物は、例えば、（A）重量平均分子量が30,000～70,000であるポリマー成分、（B）分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有し、分子量が900以上の光重合性化合物及び（C）光重合開始剤を含有させることにより得ることができる。

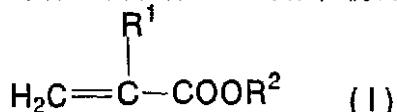
前記（A）バインダーポリマーとしては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは50

単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

本発明に用いる前記(A)バインダーポリマーは、例えば、重合性单量体をラジカル重合させることにより製造することができる。

上記重合性单量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、-メチルスチレン、P-メチルスチレン、p-エチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-エトキシスチレン、p-クロロスチレン、P-ブロモスチレン等の重合可能なスチレン誘導体、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-n-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルシリエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、-ブロモ(メタ)アクリル酸、-クロル(メタ)アクリル酸、-フリル(メタ)アクリル酸、-スチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、スマール酸、ケイ皮酸、-シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、一般式(I)



(式中、R<sup>1</sup>は水素原子又はメチル基を示し、R<sup>2</sup>は炭素数1~12のアルキル基を示す)で表される化合物、これらの化合物のアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換した化合物などが挙げられる。

上記一般式(I)中のR<sup>2</sup>で示される炭素数1~12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体が挙げられる。

上記一般式(I)で表される单量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

前記(A)バインダーポリマーは、アルカリ現像性の見地から、カルボキシル基を含有させることが好ましく、例えば、カルボキシル基を有する重合性单量体とその他の重合性单量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記カルボキシル基を有する重合性单量体としては、メタクリル酸が好ましい。また、前記(A)バインダーポリマーは、可とう性の見地からスチレン又はスチレン誘導体を重合性单量体として含有させることが好ましい。

上記スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として、密着性及び剥離特性を共に良好にするには、2~30重量%含むことが好ましく、2~28重量%含むことがより好ましく、2~27重量%含むことが特に好ましい。この含有量が2重量%未満では密着性が劣る傾向があり、30重量%を超えると剥離片が大きくなり、剥離時間が長くなる傾向がある。

これらのバインダーポリマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。2種類以上を組み合わせて使用する場合のバインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマーなどが挙げられる。また、特開平11-327137号公報記載のマルチモード分子量分布を有するポリマーを使用してもよい。

バインダーポリマーの重量平均分子量は、30,000~70,000が好ましく、35

10

20

30

40

50

, 000 ~ 65,000 がより好ましく、40,000 ~ 60,000 が特に好ましい。この分子量が 30,000 より低いとフィルム塗膜性およびテンティング性が劣る傾向がある。また、分子量が 70,000 を超えると現像時間が長くなる傾向がある。重量平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー (G P C) で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算して得られる。

また、バインダーポリマーを 2 成分以上使用する場合は、混ぜた後のポリマー成分の重量平均分子量を測定する。後述の本願試験例で使用した重量平均分子量が 60,000 のバインダーポリマーと 30,000 のバインダーポリマーとを混ぜた後のポリマー成分の重量平均分子量は 55,000 であった。

バインダーポリマーの分散度については、バインダーポリマーを 2 種類以上混合させて用いた場合はポリマー全体の分散度（重量平均分子量 / 数平均分子量）が、又はバインダーポリマー単独で用いたときはそのポリマー成分の分散度が、1.5 ~ 5.0 であることが好ましく、1.8 ~ 4.0 であることがより好ましく、2.0 ~ 3.5 であることが特に好ましい。なお、数平均分子量は、重量分子量と同様に G P C で測定し標準ポリスチレンで換算する。

本願発明に用いる (B) 光重合性化合物として、分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和結合を有することが好ましいが、テンティング性、剥離特性の観点から 2 以上がより好ましく、2 であることが特に好ましい。

(B) 成分として、炭素数 2 ~ 6 のアルキレングリコールのユニット数が 15 以上である光重合性化合物を用いることができる。

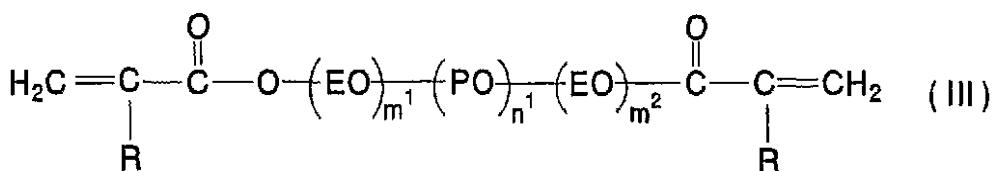
前記炭素数は、テンティング性の観点から、2 ~ 6 が好ましいが、2 ~ 5 がより好ましく、2 又は 3 が特に好ましい。また、前記ユニット数、すなわち、繰り返し単位総数は、15 ~ 30 であることが好ましいが、15 ~ 25 であることがより好ましく、15 ~ 20 であることが特に好ましい。ユニット数が 15 未満では、テンティング性および感度が劣り、剥離時間が長くなる傾向がある。また、ユニット数が、30 を超えると解像度が悪化し、得られるレジスト形状が脆くなる傾向がある。

(B) 成分の分子量は 900 以上が好ましく、900 ~ 2500 であることがより好ましく、1000 ~ 1500 であることが特に好ましい。分子量が、900 未満ではテンティング性及び感度が劣り、剥離時間が長くなる傾向がある。

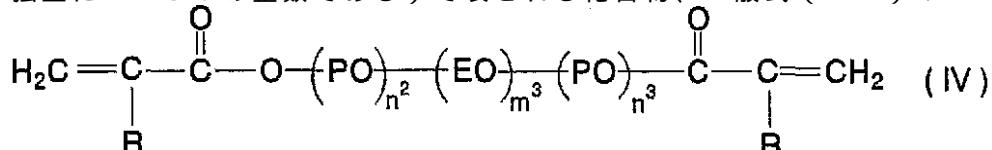
(B) 成分には、分子内にエチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートが含まれていることが好ましい。この（メタ）アクリレートは、分子内のアルキレングリコール鎖として、エチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖 (n - プロピレングリコール鎖又はイソプロピレングリコール鎖) の双方を有していれば特に制限はない。また、この（メタ）アクリレートは、さらに n - ブチレングリコール鎖、イソブチレングリコール鎖、n - ペンチレングリコール鎖、ヘキシレングリコール鎖、これらの構造異性体等である炭素数 4 ~ 6 程度のアルキレングリコール鎖を有していてもよい。

上記エチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖が複数である場合、複数のエチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖は各々連続してブロック的に存在する必要性はなく、ランダムに存在してもよい。また、前記イソプロピレングリコール鎖において、プロピレン基の 2 級炭素が酸素原子に結合していてもよく、1 級炭素が酸素原子に結合していてもよい。

これら (B) 成分中の、少なくとも 1 つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有し、かつ分子内にエチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートの、分子内のアルキレングリコール鎖は、例えば、一般式 (I I I) :

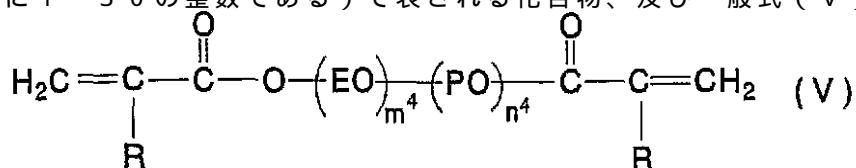


(式中、2つのRは各々独立に水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示し、EOはエチレングリコール鎖を示し、POはプロピレングリコール鎖を示し、 $m^1$ 、 $m^2$ 及び $n^1$ は各々独立に1~30の整数である)で表される化合物、一般式(IV)：



10

(式中、2つのRは各々独立に水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示し、EOはエチレングリコール鎖を示し、POはプロピレングリコール鎖を示し、 $m^3$ 、 $n^2$ 及び $n^3$ は各々独立に1~30の整数である)で表される化合物、及び一般式(V)：



20

(式中、2つのRは各々独立に水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示し、EOはエチレングリコール鎖を示し、POはプロピレングリコール鎖を示し、 $m^4$ 及び $n^4$ は各々独立に1~30の整数である)で表される化合物等が挙げられる。

これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

上記一般式(III)、一般式(IV)及び一般式(V)における炭素数1~3のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基等が挙げられる。

上記一般式(III)、一般式(IV)及び一般式(V)におけるエチレングリコール鎖の繰り返し数の総数( $m^1 + m^2$ 、 $m^3$ 及び $m^4$ )は各々独立に1~30の整数であり、1~10の整数であることが好ましく、4~9の整数であることがより好ましく、5~8の整数であることが特に好ましい。この繰り返し数が30を超えるとテント信頼性及びレジスト形状が悪化する傾向がある。

上記一般式(III)、一般式(IV)及び一般式(V)におけるプロピレングリコール鎖の繰り返し数の総数( $n^1$ 、 $n^2$ 、 $n^3$ 及び $n^4$ )は各々独立に1~30の整数であり、5~20の整数であることが好ましく、8~16の整数であることがより好ましく、10~14の整数であることが特に好ましい。この繰り返し数が30を超えると解像度が悪化し、スラッジが発生する傾向がある。

前記一般式(III)で表される化合物の具体例としては、例えば、R=メチル基、 $m^1 + m^2 = 4$ (平均値)、 $n^1 = 12$ (平均値)であるビニル化合物(日立化成工業(株)製、商品名FA-023M)等が挙げられる。前記一般式(IV)で表される化合物の具体例としては、例えば、R=メチル基、 $m^3 = 6$ (平均値)、 $n^2 + n^3 = 12$ (平均値)であるビニル化合物(日立化成工業(株)製、商品名FA-024M)等が挙げられる。前記一般式(V)で表される化合物の具体例としては、例えば、R=水素原子、 $m^4 = 1$ (平均値)、 $n^4 = 9$ (平均値)であるビニル化合物(新中村化学工業(株)製、サンプル名NKエステルHEMA-9P)等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

30

さらに、(B)成分として、分子内にエチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート以外の光重合性化合物を含有させることができる。それらの例としては、多価アルコールに、-不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエ

40

50

トキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に、-不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、-クロロ-ヒドロキシプロピル-(メタ)アクリロイルオキシエチル-o-フタレート、-ヒドロキシアルキル-(メタ)アクリロイルオキシアルキル-o-フタレート等のフタル酸系化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられるが、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物又は分子内にウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を必須成分とすることが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

本発明に用いる(C)光重合開始剤として、アクリジン又は分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有するアクリジン系化合物を用いることが好ましい。このアクリジン系化合物としては、例えば、前記一般式(I I)で表される化合物、9-フェニルアクリジン、9-ピリジルアクリジン、9-ピラジニルアクリジン、1,2-ビス(9-アクリジニル)エタン、1,3-ビス(9-アクリジニル)プロパン、1,4-ビス(9-アクリジニル)ブタン、1,5-ビス(9-アクリジニル)ペンタン等のビス(9-アクリジニル)アルカンなどが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

前記一般式(I I)における炭素数6~12のアルキレン基としては、例えば、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基、これらの構造異性体等が挙げられる。

前記一般式(I I)で表せる化合物の具体例としては、1,6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1,8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1,9-ビス(9-アクリジニル)ノナン、1,10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1,11-ビス(9-アクリジニル)ウンデカン、1,12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン等が挙げられる。上記1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンは旭電化工業(株)製商品名N-1717として入手可能である。これらは、単独又は2種以上を組み合わせて使用できる。

また、本発明の感光性樹脂組成物には、前記(C)アクリジン又は分子内に少なくとも1つのアクリジニル基を有するアクリジン系化合物以外の光重合開始剤を含有させることができ、それらの例としては、例えば、ベンゾフェノン、N,N'-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)等のN,N'-テトラアルキル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物、オニウム塩などが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

前記(A)バインダーポリマーの配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、40~80重量部であることが好ましく、45~70重量部であることがより好ましい。この配合量が40重量部未満では光硬化物が脆くなり易く、感光性エレメントとして用いた場合に塗膜性が劣る傾向があり、80重量部を超えると光感度が不充分と

10

20

30

40

50

なる傾向がある。

前記(B)光重合性化合物の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、20～60重量部であることが好ましく、30～55重量部であることがより好ましい。この配合量が20重量部未満では光感度が不充分となる傾向があり、60重量部を超えると光硬化物が脆くなる傾向がある。

(B)成分中、分子内にエチレングリコール類及びプロピレングリコール鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、炭素数2～6のアルキレングリコールのユニット数が15以上である化合物又は分子量が900以上の光重合性化合物の割合は、30重量%以上であることが好ましく、40重量%以上であることがより好ましく、50重量%以上であることが特に好ましい。この割合が30重量%未満では本発明の効果がより好ましく、50重量%以上であることが特に好ましい。この割合が、30重量%未満では本発明の効果が得られない傾向がある。10

前記(C)光重合開始剤の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して、0.01～3重量部であることが好ましく、0.1～2重量部であることがより好ましい。この配合量が0.01重量部未満では光感度が不充分となる傾向があり、3重量部を超えると露光の際に組成物の表面での吸収が増大して内部の光硬化が不充分となる傾向がある。

前記感光性樹脂組成物には、必要に応じて、分子内に少なくとも1つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性化合物、カチオン重合開始剤、マラカイトグリーン等の染料、トリブロモフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを(A)成分及び(B)成分の総量100重量部に対して各々0.01～20重量部程度含有することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。20

前記感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30～60重量%程度の溶液として塗布することができる。

前記感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、銅、銅系合金、鉄、鉄系合金等の金属面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～100μm程度であることが好ましい。液状レジストに保護フィルムを被覆して用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどが挙げられる。30

上記感光性エレメントは、例えば、支持体として、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の重合体フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥することにより得ることができる。上記塗布は、例えば、ロールコーナ、コンマコーナ、グラビアコーナ、エアナイフコーナ、ダイコーナ、バーコーナ等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、70～150、5～30分間程度で行うことができる。また、感光性樹脂組成物層中の残存有機溶剂量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点から、2重量%以下とすることが好ましい。40

これらの重合体フィルムの厚みは、1～100μmとすることが好ましい。これらの重合体フィルムの一つは感光性樹脂組成物層の支持体として、他の一つは感光性樹脂組成物の保護フィルムとして感光性樹脂組成物層の両面に積層してもよい。保護フィルムとしては、感光性樹脂組成物層及び支持体の接着力よりも、感光性樹脂組成物層及び保護フィルムの接着力の方が小さいものが好ましく、また、低フィッシュアイのフィルムが好ましい。また、前記感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層、支持体及び保護フィルムの他に、クッション層、接着層、光吸收層、ガスバリア層等の中間層や保護層を有していてもよい。

。

10

20

30

40

50

50

前記感光性エレメントは、例えば、そのまま又は感光性樹脂組成物層の他の面に保護フィルムをさらに積層して円筒状の巻芯に巻きとて貯蔵される。なお、この際支持体が1番外側になるように巻き取られることが好ましい。上記ロール状の感光性エレメントロールの端面には、端面保護の見地から端面セパレータを設置することが好ましく、耐エッジフェュージョンの見地から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、梱包方法として、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。上記巻芯としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、A B S樹脂（アクリロニトリル・ブタジエン・ステレン共重合体）等のプラスチックなどが挙げられる。

最少現像時間を速くするため、感光層の粘度（流動性）を高くする手法があるが、流動性が高くなると保存安定性が悪くなる傾向がある。また、この流動性が低すぎると、基板への追従性が悪くなる傾向がある。

この流動性は120～300μmが好ましく、120～260μmがより好ましく、140～220μmが特に好ましい。この流動性が120μm未満では基板への追従性が悪くなる傾向があり、300μmを超えると保存安定性が悪くなる傾向がある。

ここで、流動性の評価方法を以下に示す。まず、感光層を支持体フィルムからはがし、2mm厚さになるまで気泡、しわ、異物等が混入しないように貼り合わせた後、20mmの打ち抜きダンベル型で打ち抜き、試験片とした。次に、30の恒温室中に放置しているプラスストメーターの試験台上に試験片を10分間放置した後、試験片に5kgの荷重を加え、15分間経過後の試験片の厚さ変化量を流動性とした。上記プラスストメーターとしては、例えば、特開平2-54255号公報に記載されている装置が挙げられる。

上記感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造するに際しては、前記の保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光性樹脂組成物層を70～130程度に加熱しながら回路形成用基板に0.1～1MPa程度（1～10kgf/cm<sup>2</sup>程度）の圧力で圧着することにより積層する方法などが挙げられ、減圧下で積層することも可能である。積層される表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。

このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層は、ネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線が画像状に照射される。上記活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーキ灯、水銀蒸気アーキ灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線、可視光などを有効に放射するものが用いられる。

次いで、露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウエット現像、ドライ現像等で未露光部を除去して現像し、レジストパターンを製造することができる。

上記アルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5重量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5重量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5重量%水酸化ナトリウムの希薄溶液等が挙げられる。上記アルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を混入させてもよい。上記現像の方式としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等が挙げられる。

現像後の処理として、必要に応じて60～250程度の加熱又は0.2～10J/cm<sup>2</sup>程度の露光を行うことによりレジストパターンをさらに硬化して用いてもよい。

現像後に行われる金属面のエッチングには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液等を用いることができる。

本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の表面を、エッチング、めっき等の公知方法で処理する。

上記めっき法としては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、金めっきなどがある。

次いで、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液よりさらに強アル

10

20

30

40

50

カリ性の水溶液で剥離することができる。

上記強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10重量%水酸化ナトリウム水溶液、1～10重量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。上記剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレイ方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

本発明における感光性樹脂組成物の層の除去時間の測定方法は、例えば、下記1～6の方法により行うことができる。

1 前記支持体上に感光性樹脂組成物の層の厚みが37～42μmになるように感光性樹脂組成物を塗布、乾燥し、さらに必要に応じ保護フィルムを積層し、感光性エレメントを得る。上記支持体の表面は、感光性樹脂組成物の層が除去困難になるような特別な処理が施されていないポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましい。  
10

2 1で得られた感光性エレメントを30mm×30mm四方に切り取り、除去時間測定用試料とする。

3 2で得られた除去時間測定用試料の支持体の感光性樹脂組成物の層を有する側とは反対側の面とガラス基板とを両面テープを使用して貼り付け、必要に応じ存在する保護フィルムを剥がし、ガラス基板／支持体／感光性樹脂組成物の層の順に貼り合わされた積層体を得る。

4 内径1.2mmのスプレーノズル（スプレーイングシステムジャパン（株）製、角型フルコーンタイプスプレーノズル）を、前記スプレーノズルの感光性樹脂組成物の層と最も近い点（スプレーノズルの先端）と感光性樹脂組成物の層との距離が50mmとなるように設置する。  
20

5 30mm×30mm四方の感光性樹脂組成物の層全面に充分に当たるように1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧力0.05MPaでスプレー噴射する。なお、スプレー圧力は、スプレーノズルに1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液を供給する管の圧力を測定することが容易である。

6 次いで水槽の水中で軽く5秒間程度水洗し、除去されていない感光性樹脂組成物の層を観察する。感光性樹脂組成物の層を完全に除去できたスプレー噴射の時間を除去時間とする。

本発明における硬化膜の穴破れ数の測定方法は、例えば、下記1～8の方法により行うことができる。  
30

1 前記支持体上に感光性樹脂組成物の層の厚みが37～42μmになるように感光性樹脂組成物を塗布、乾燥し、さらに必要に応じ保護フィルムを積層し、感光性エレメントを得る。上記支持体の表面は、感光性樹脂組成物の層が除去困難になるような特別な処理が施されていないポリエチレンテレフタレートフィルムであることが好ましい。

2 両面に35μm厚の銅箔が貼られた1.6mm厚の銅張積層板（（株）AIN製）に直径6mmの穴が3つ連なり、長さが16mmの図1に示す3連穴になるように型抜き機で3連穴を18個作成する。次いで、銅張積層板の3連穴を作成した際に生じたバリを#600相当のブラシを持つ研磨機（三啓（株）製）を使用して取り除き、これを穴破れ数測定用基板とした。なお、3連穴と3連穴は6～18mm程度の距離で等間隔に並べて作成することが好ましい。  
40

3 1で得られた感光性エレメントを2で得られた穴破れ数測定用基板の片面に応じて存在する保護フィルムを剥がしながら感光性樹脂組成物の層を120のヒートロールを用い0.4MPaの圧力、1.5m／分の速度でラミネートする。

4 3で得られた穴破れ数測定用基板にラミネートされた感光性樹脂組成物の層を、高圧水銀灯ランプを有する露光機（オーク（株）製商品名HMW-201B）で41段ステップタブレット（富士写真フィルム（株）製商品名日立41段ステップタブレット）の24段が光硬化する露光量で光硬化し、硬化膜を得、次いで支持体を剥がす。

5 内径1.2mmのスプレーノズル（スプレーイングシステムジャパン（株）製、角型フルコーンタイプスプレーノズル）を、前記スプレーノズルの硬化膜と最も近い点（スプレーノズルの先端）と硬化膜との距離が50mmとなるように設置する。  
50

6 硬化膜全面に充分に当たるように 1 . 0 重量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧力 0 . 0 5 M P a で 3 6 秒間 × 3 回スプレー噴射する。なお、スプレー圧力は、スプレーノズルに 1 . 0 重量%炭酸ナトリウム水溶液を供給する管の圧力を測定することが容易である。また、 1 . 0 重量%炭酸ナトリウム水溶液が 1 8 個の三連穴に充分に当たるよう複数個のスプレーノズルや首振り型のノズルを使用することが好ましい。

7 次いで、いくつの 3 連穴の箇所で硬化膜が破れたかを観察し、破れた箇所の数を測定する。

8 上記 1 ~ 7 の操作を計 3 回行い、それらの破れた箇所の数の平均値をもって穴破れ数とする。

3 7 ~ 4 2  $\mu$  m の厚み以外の感光性エレメントの感光性樹脂組成物の層を除去する時間の測定を行う場合、または、これらを硬化させて得られた硬化膜の穴破れ数の測定を行う場合は、例えば、複数の感光性エレメントを感光性樹脂組成物の層が重なり合うように貼り合わせる方法、感光性樹脂組成物をアセトン、ジメチルホルムアミド等の溶剤に溶解させ、前記流動性の範囲になるように 3 7 ~ 4 2  $\mu$  m の厚みの感光性エレメントを作製する方法などが挙げられるが、後者の方法が好ましい。

#### 試験例

以下、本発明を試験例により説明する。

(例 1 ~ 8 )

表 1 に示す材料を配合し、溶液を得た。次に得られた溶液に、表 2 及び表 3 に示す (B) 成分を溶解させて、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

10

20

表 1

材 料		配合(g)	
		①	②
(A) 成 分	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/スチレン共重合体(20/57/21/2(重量比))、重量平均分子量=60,000、60重量%メチルセルソルブ/トルエン=6/4(重量比)溶液、分散度=2.5	89 (固体分 53)	89 (固体分 53)
	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル / メタクリル酸ブチル共重合体(24/44/15/17(重量比))、重量平均分子量=30,000、60重量%メチルセルソルブ/トルエン=6/4(重量比)溶液、分散度=2.0	19 (固体分 11)	19 (固体分 11)
(C) 成 分	1, 7-ビス(9-アクリジニルヘプタン)	0.4	0
	N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン	0.04	0.13
	2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール2量体	0	2.5
	N-フェニルグリシン	0	0.05
添 加 剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.9	0.9
	トリプロモメチルフェニルスルホン	1.3	1.3
	マラカイトグリーン	0.05	0.05
溶 剤	アセトン	12.0	12.0
	トルエン	5.0	5.0
	ジメチルホルムアミド	0	3.0
	メタノール	3.0	3.0

10

20

30

表 2

材 料		例 1	例 2	例 3	例 4
(B) 成分	配合				
FA-024M	①	36	-	-	-
	②	-	-	-	36
FA-023M	①	-	36	-	-
HEMA-9P	①	-	-	36	-
UA-13	①	-	-	-	-
APG-400	①	-	-	-	-
	②	-	-	-	-
4G	①	-	-	-	-

10

20

表 3

材 料		例 5	例 6	例 7	例 8
(B) 成分	配合				
FA-024M	①	-	-	-	-
	②	-	-	-	-
FA-023M	①	-	-	-	-
HEMA-9P	①	-	-	-	-
UA-13	①	36	-	-	-
APG-400	①	-	36	-	-
	②	-	-	36	-
4G	①	-	-	-	36

30

40

なお、表 2 及び表 3 において使用した材料を下記に示す。

F A - 0 2 4 M : 前記一般式 ( I V ) において  $R = \text{メチル基}$ 、 $m^3 = n^2 = n^3 = 6$  ( 平均値 ) である化合物 ( 日立化成工業 ( 株 ) 製商品名 ) 、分子量 1 2 8 2 、炭素数 2 - 6 のアルキレングリコールのユニット数 1 8

F A - 0 2 3 M : 前記一般式 ( I I I ) において  $R = \text{メチル基}$ 、 $m^1 = m^2 = 2$  ( 平均値 ) 、 $n^1 = 1 2$  ( 平均値 ) である化合物 ( 日立化成工業 ( 株 ) 製商品名 、分子量 1 1 9 4 )

50

、炭素数 2 - 6 のアルキレングリコールのユニット数 1 6

H E M A - 9 P : 前記一般式 (V) において R = 水素原子、 $m^4 = 1$  (平均値) 、 $n^4 = 9$  (平均値) である化合物 (新中村化学工業 (株) 製サンプル名) 、分子量 676 , 炭素数 2 - 6 のアルキレングリコールのユニット数 1 0

U A - 1 3 : ポリ (エチレン・プロピレングリコール) 変性ウレタンジメタアクリレート (新中村化学工業 (株) 製商品名) 、分子量 1056 、炭素数 2 - 6 のアルキレングリコールのユニット数 2 0

A P G - 4 0 0 : ヘプタプロピレングリコールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製商品名) 、分子量 532 , 炭素数 2 - 6 のアルキレングリコールのユニット数 7

4 G : テトラエチレングリコールジメタアクリレート (新中村化学工業 (株) 製商品名) 10  
、分子量 330 、炭素数 2 - 6 のアルキレングリコールのユニット数 4

次いで、得られた感光性樹脂組成物の溶液を、16 μm 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人 (株) 製商品名 G 2 - 1 6 ) 上に均一に塗布し、100 °C の熱風対流式乾燥機で 10 分間乾燥した後、ポリエチレン製保護フィルム (タマボリ (株) 製商品名 N F - 1 3 ) で保護し感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は 40 μm であり、流動性は 140 ~ 220 μm の範囲で調整した。

次いで、銅箔 (厚み 35 μm) を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板 (日立化成工業 (株) 製商品名 M C L - E - 6 1 ) の銅表面を、#600 相当のブラシを持つ研磨機 (三啓 (株) 製) を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、得られた銅張積層板を 80 °C に加温し、その銅表面上に前記感光性樹脂組成物層を、保護フィルムを剥がしながら 120 °C のヒートロールを用い 1.5 m / 分の速度でラミネートした。

また、解像度は、ストーファーの 21 段ステップタブレットを有するフォトツールと解像度評価用ネガとしてライン幅 / スペース幅が 30 / 30 ~ 200 / 200 (単位: μm) の配線パターンを有するフォトツールを密着させ、ストーファーの 21 段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が 8.0 となるエネルギー量で露光を行った。ここで、露光は高圧水銀灯ランプを有する露光機 (オーク (株) 製、商品名 H M W - 2 0 1 B ) を用いて行った。解像度は、現像処理によって未露光部をきれいに除去することができたライン幅間のスペース幅の最も小さい値により評価した。解像度の評価は数値が小さいほど良好な値である。

また、オーバーハング剥離性は、上記のようにラミネートし、所走の露光量により露光を行い、次いで、上記現像液により現像後、脱脂浴 (P C - 4 5 5 (メルテックス社製) 20 重量 %) に 2 分間浸漬し、水洗した。次いで、ソフトエッチング浴 (過硫酸アンモニウム 150 g / リットル) に 60 秒間浸漬し、水洗した。次いで、10 重量 % 硫酸浴に 1 分間浸漬するという順に前処理を行い、硫酸銅めっき浴 (硫酸銅 75 g / リットル、硫酸 190 g / リットル、塩素イオン 50 ppm、カバーグリーム P C M (メルテックス社製) 5 ミリリットル / リットル) に入れ、硫酸銅めっきを室温下、1.2 A / dm<sup>2</sup> で 60 分間行った。その後、水洗して、10 重量 % ホウフッ化水素酸に 1 分浸漬し、半田めっき浴 (45 重量 % ホウフッ化ズズ 64 ミリリットル / リットル、45 重量 % ホウフッ化鉛 22 ミリリットル / リットル、42 重量 % ホウフッ化水素酸 200 ミリリットル / リットル、ブルティン L A コンダクティビティーソルト (メルテックス社製) 20 g / リットル、ブルティン L A スターター (メルテックス社製) 41 ミリリットル / リットル) に入れ、半田めっきを室温下、2 A / dm<sup>2</sup> で 15 分間行った。水洗、乾燥後、レジストを剥離し、上方から光学顕微鏡、投影機等を用いて、レジストが剥離残りした最小のめっきライン幅を測定し、この値でオーバーハング剥離性を評価した。オーバーハング剥離性は、この数値が大きいほど良好な値である。

また、テント信頼性は、1.6 mm 厚の銅張積層板に直径 4 mm 、5 mm 及び 6 mm の穴が各々 3 個連なっている異形穴を有する基材 (図 1 参照) に感光性樹脂組成物の積層体を両面にラミネートし、所定の露光量により露光を行い、36 秒間の現像を 3 回行った。現像後、図 1 中の異形穴合計 216 個の穴破れ数を測定し、異形テント破れ率 (下記数式 (1)) として評価し、これをテント信頼性とした。

10

20

30

40

50

異形テント破れ率(%) = (穴破れ数(個) / 216(個)) × 100 (1)

また、現像スラッジの除去性は、得られた感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を  $0.4 \text{ m}^2$  取り出し、1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液に加え、攪拌機を用い30で90分間攪拌し一週間放置した。一週間後、容器の底部に堆積し、付着したスラッジを再度攪拌除去した後、底部に残存、付着したスラッジの量を観察した。なお、スラッジ除去量は下記式(2)として評価した。

: スラッジ除去量 81%以上除去

: スラッジ除去量 20~80%除去

× : スラッジ除去量 19%以下除去

スラッジ除去量 = { (スラッジが残存、付着した部位の面積) / (底部面積) } × 100 10  
以上の結果をまとめて表4及び表5に示した。

表 4

	例1	例2	例3	例4
オーバーハング剥離残り ( $\mu\text{m}$ )	15	15	15	15
異形テント破れ率(%)	11	11	11	11
解像度( $\mu\text{m}$ )	45	45	45	50
スラッジ除去性	○	○	○	×

表 5

	例5	例6	例7	例8
オーバーハング剥離残り ( $\mu\text{m}$ )	13	11	11	8
異形テント破れ率(%)	22	50	50	89
解像度( $\mu\text{m}$ )	50	45	50	45
スラッジ除去性	○	△	×	△

表4及び表5から明らかなように、特に例1、2及び3は、オーバーハング剥離性、異形テント破れ率が優れ、かつ解像度及びスラッジ除去性も良好である。

(例9)

メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル/スチレン共重合体(20/57/21/2(重量比))、重量平均分子量=60、000、60重量%メチルセルソルブ/トルエン=6/4(重量比)溶液105g(固体分64g)、FA-024M36g、1,7-ビス(9-アクリジニルヘプタン)0.4g、N,N-テトラエチル-4,4-ジアミノベンゾフェノン0.04g、ロイコクリスタルバイオレット0.9g、トリプロモメチルフェニルスルホン1.3g、マラカイトグリーン0.05g、アセトン12.0g、トルエン5.0g及びメタノール3.0gを配合し、溶液を得た。

次いで得られた感光性樹脂組成物の溶液を、16  $\mu\text{m}$  厚のポリエチレンテレフタレートフ 50

イルム（商品名G 2 - 1 6，帝人（株）製）上に均一に塗布し、100 の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥した後、ポリエチレン製保護フィルム（商品名：N F - 1 3，タマボリ（株）製）で保護し感光性樹脂組成物積層体を得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、40 μmであった。

（例10）

メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル共重合体（17.5 / 52.5 / 30（重量比））、重量平均分子量 = 80、000、60重量%メチルセルソルブ／トルエン = 6 / 4（重量比）溶液89g（固体分53g）、メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／メタクリル酸ブチル共重合体（24 / 44 / 15 / 17）、重量平均分子量 = 30、000、60重量%メチルセルソルブ／トルエン = 6 / 4（重量比）溶液19g（固体分11g）、F A - 0 2 4 M 3 6 g、1,7 - ビス（9 - アクリジニルヘプタン）0.4g、N,N - テトラエチル - 4,4 - ジアミノベンゾフェノン0.04g、ロイコクリスタルバイオレット0.9g、トリプロモメチルフェニルスルホン1.3g、マラカイトグリーン0.05g、アセトン12.0g、トルエン5.0g及びメタノール3.0gを配合し、溶液を得た。

次いで得られた感光性樹脂組成物の溶液を、16 μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名G 2 - 1 6，帝人（株）製）上に均一に塗布し、100 の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥した後、ポリエチレン製保護フィルム（商品名：N F - 1 3，タマボリ（株）製）で保護し感光性樹脂組成物積層体を得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、40 μmであった。

次いで、得られた例1、例2、例6、例8、例9及び例10で得られた感光性エレメントを30mm × 30mm四方に切り取り、感光性エレメントのポリエチレンテレフタレートフィルム面をガラス基板上に貼り付けた後、ポリエチレン製保護フィルムを剥がし、ガラス基板／ポリエチレンテレフタレートフィルム／感光性樹脂組成物の順に貼り合わされた積層体を得た。

次いで、内径1.2mmのスプレーノズル（スプレーイングシステムジャパン（株）製、角型フルコーンタイプスプレーノズル）を、前記スプレーノズルの感光性樹脂組成物の層と最も近い点（スプレーノズルの先端）と感光性樹脂組成物の層との距離が50mmとなるように設置した。30mm × 30mm四方の感光性樹脂組成物の層全面に充分に当たるように1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧力0.05MPaでスプレー噴射し、感光性樹脂組成物が完全に除去できた時間を感光性樹脂組成物の層の除去時間とし、結果を表6に示した。

また、両面に35 μm厚の銅箔が貼られた1.6mm厚の銅張積層板（（株）アイン製）に直径6mmの穴が3つ連なり、長さが16mmの図1に示す3連穴になるように型抜き機で3連穴を18個作成し、3連穴を作成した際に生じたバリを#600相当のブラシを持つ研磨機（三啓（株）製）を使用して取り除き、これを穴破れ数測定用基板とした。なお、3連穴と3連穴は10mmの距離で並べて作成した。

次いで、得られた例1、例2、例6、例8、例9及び例10で得られた感光性エレメントを、ポリエチレン製保護フィルムを剥がしながら感光性樹脂組成物の層を120 のヒートロールを用い0.4MPaの圧力、1.5m / 分の速度でラミネートした。穴破れ数測定用基板にラミネートされた感光性樹脂組成物の層を、高圧水銀灯ランプを有する露光機（オーク（株）製商品名H MW - 2 0 1 B）で41段ステップタブレット（富士写真フィルム（株）製商品名日立41段ステップタブレット）の24段が光硬化する露光量で光硬化し、硬化膜を得、次いで支持体を剥がした。

次に内径1.2mmのスプレーノズル（スプレーイングシステムジャパン（株）製、角型フルコーンタイプスプレーノズル）を、前記スプレーノズルの硬化膜と最も近い点（スプレーノズルの先端）と硬化膜との距離が50mmとなるように設置した。硬化膜の層全面に充分に当たるように1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧力0.05MPaで36秒間 × 3回スプレー噴射し、いくつの3連穴の箇所で硬化膜が破れたかを観察し、破れた箇所の数を穴破れ数とし、結果を表6に示した。なお、スプレーノズルは18個の

10

20

30

40

50

3連穴に充分に1.0重量%炭酸ナトリウム水溶液が当たるよう30mm間隔で6個並べて配置した。

表 6

	除去時間(秒)	穴破れ数(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

10

上記の通り、例1、例2、例6、例8、例9及び例10で得られた感光性エレメントを使用してプリント配線板の生産ライン向上を行った。これらの中でも、特に、例1及び例2で得られた感光性エレメントはスルーホール内へのエッティング液、めっき液等の侵入を、効率よく防止することができ、プリント配線板の導通不良、ショート不良等を防止することができ、歩留まりよくプリント配線板を製造することができた。

20

#### 産業上の利用可能性

以上のように、本発明は、歩留まりよくプリント配線板を製造し、プリント配線板の生産ラインスピードを大幅に向上させ、製造時間を減宿することにより、作業性および生産性の向上が可能となるため有用である。

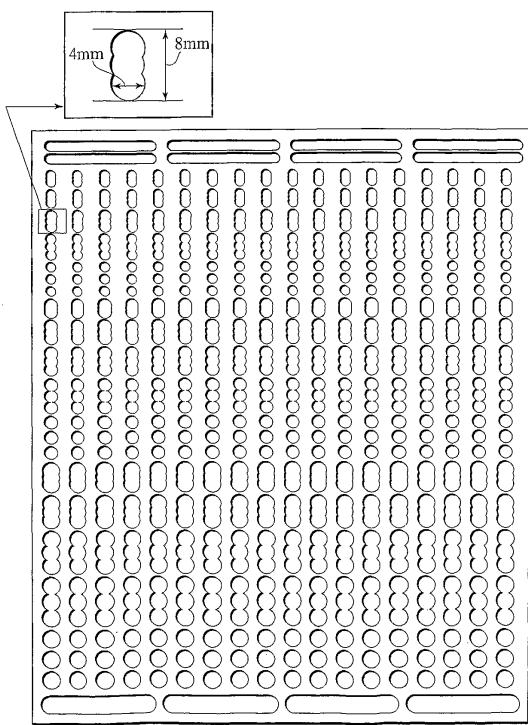
また、本発明は、プリント配線の高密度化及び高解像化に有用である。

#### 【図面の簡単な説明】

本発明の試験例において、異形テント破れ率を評価するのに使用した評価基板の外観図である。

【図1】

FIG.1



---

フロントページの続き

(72)発明者 阿部 卓治

茨城県日立市東町4丁目13番1号  
業所内

日立化成工業株式会社 山崎事

(72)発明者 板垣 勝俊

茨城県日立市東町4丁目13番1号  
業所内

日立化成工業株式会社 山崎事

審査官 中澤 俊彦

(56)参考文献 特開平08-286372(JP,A)

特開平06-242603(JP,A)

特開平06-075371(JP,A)

特開平11-271971(JP,A)

特開平08-157744(JP,A)

特開平06-236031(JP,A)

特開平05-224413(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/027

G03F 7/031

G03F 7/033

G03F 7/004

H05K 3/00

H05K 3/06

H05K 3/18