

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4617580号
(P4617580)

(45) 発行日 平成23年1月26日(2011.1.26)

(24) 登録日 平成22年11月5日(2010.11.5)

(51) Int. Cl. F I
G03F 7/031 (2006.01) G03F 7/031
G03F 7/029 (2006.01) G03F 7/029

請求項の数 5 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2001-33569 (P2001-33569)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成13年2月9日(2001.2.9)		日立化成工業株式会社
(65) 公開番号	特開2002-236362 (P2002-236362A)		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(43) 公開日	平成14年8月23日(2002.8.23)	(74) 代理人	100083806
審査請求日	平成20年2月5日(2008.2.5)		弁理士 三好 秀和
		(74) 代理人	100100712
			弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
		(74) 代理人	100100929
			弁理士 川又 澄雄
		(74) 代理人	100095500
			弁理士 伊藤 正和
		(74) 代理人	100101247
			弁理士 高橋 俊一
		(74) 代理人	100098327
			弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

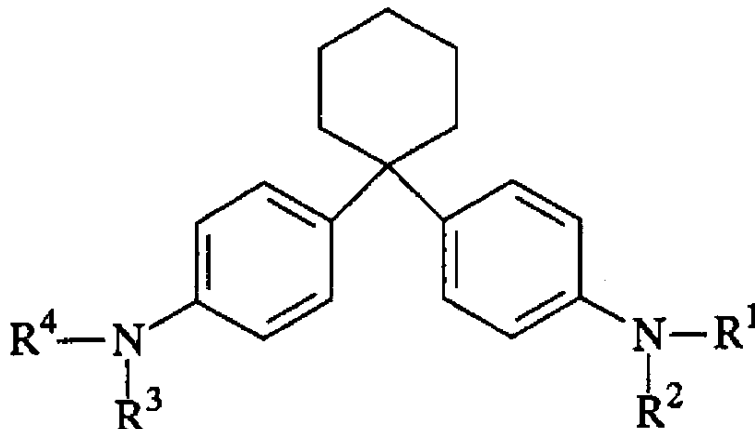
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性エレメント

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

バインダーポリマー(A)、分子内に光重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物(B)並びに光開始剤(C)として下記一般式(III)で表されるアミン系化合物(C1)及び水素引き抜き型光開始剤(C2)として2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化1】



10

20

(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は炭素数1～6個のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。)

【請求項2】

更に、増感剤(D)を含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

上記バインダーポリマー(A)は、その酸価が30～200であり、その重量平均分子量が20,000～300,000であることを特徴とする請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

光重合性化合物(B)がビスフェノールAポリオキシエチレンジアクリレート又はビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項5】

請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を支持体の上に塗布、乾燥してなる感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性エレメントに関し、より詳細にはプリント配線板を製造する際に用いられるレジスト材料として有効な感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性エレメントに関する。

20

【0002】

【従来の技術】

従来、プリント配線板の製造分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物及びそれに支持体と保護フィルムを用いる感光性エレメントが広く用いられている。プリント配線板は、感光性フィルムを銅基板上にラミネートして、パターン露光した後、未硬化部分を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施して、パターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。

【0003】

30

感光性フィルムは、近年の印刷配線板の高密度化に伴い、従来の感光性フィルムに比べて高解像性・高密着性を示すものとする要求が益々高まっている。更に、BGA(ボール・グリッド・アレー)、CSP(チップ・サイズ・パッケージ)等の半導体チップが搭載される基板に対しては、米国半導体工業会のロードマップに見られるように、格別に高いレベルの解像性が要求されることが予想されている。

【0004】

これまでの感光性樹脂組成物においては、水素供与性のアミン化合物系光開始剤や水素引き抜き型光開始剤等の光開始剤及び増感剤を配合して高解像性の樹脂組成物とすることが行われている。水素供与性のアミン化合物系光開始剤としては、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、N,N-ジエチルアニリン等が、水素引き抜き型光開始剤としては、2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体等が知られている。又、増感剤としては、p-アミノフェニルケトン等が知られている。

40

【0005】

しかし、上記水素供与性のアミン化合物系光開始剤と上記増感剤の組み合わせでは、解像性が低い。従って、開始剤としての2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体及び増感剤としてのp-アミノフェニルケトンを使用することにより高解像性を実現してきたが、現状では十分とは言えない。又、一方では、作業性の向上という点から、高感度、低めっき浴汚染性の感光性樹脂組成物が望まれており、これらの特性は、使用される光開始剤の種類及び量に依存する。

50

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、以上の状況に鑑みてなされるものであり、高解像性、高密着性、高感度、めっき浴汚染性等に優れた感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性エレメントを提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、光開始剤として芳香環を2個以上有するアミン系化合物と2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体等とを組み合わせる用いることにより、本発明の目的が達成されることを見いだして本発明に到達した。

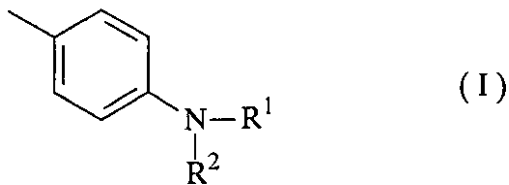
10

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、バインダーポリマー(A)、分子内に光重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物(B)並びに光開始剤(C)として下記一般式(I)で表される置換基を分子内に2個以上有し、アセトニトリル中で365nmにおけるモル吸光係数が500以下のアミン系化合物(C1)及び水素引き抜き型光開始剤(C2)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物を要旨とする。

【 0 0 0 9 】

【 化 4 】



20

(但し、 R^1 及び R^2 は炭素数1~6個のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。)

又、本発明の感光性樹脂組成物は、アミン系化合物(C1)が波長400~700nmの可視光線に吸収を持たない性質を有することを特徴とする。

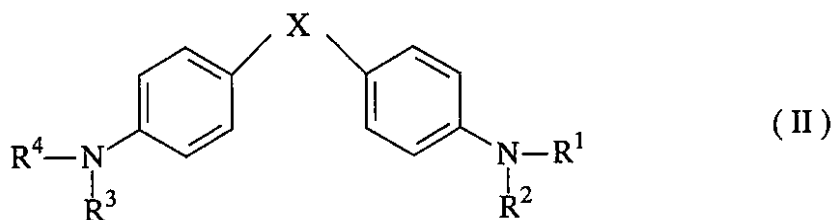
30

【 0 0 1 0 】

更に、本発明は、バインダーポリマー(A)、分子内に光重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物(B)並びに光開始剤(C)として下記一般式(II)で表されるアミン系化合物(C1)及び水素引き抜き型光開始剤(C2)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物を要旨とする。

【 0 0 1 1 】

【 化 5 】



40

(但し、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は炭素数1~6個のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、Xは炭素数1~12個のアルキレン基又はシクロアルキレン基を示す。)

【 0 0 1 2 】

又、本発明の感光性樹脂組成物は、更に、増感剤(D)を含有することを特徴とする。

又、本発明の感光性樹脂組成物は、上記バインダーポリマー(A)は、その酸価が30~

50

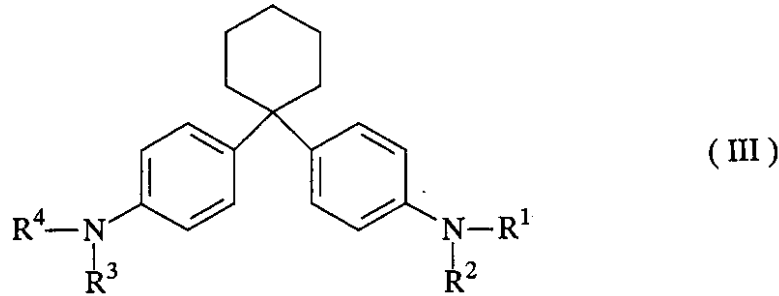
200であり、その重量平均分子量が20,000~300,000であることを特徴とする。

又、本発明の感光性樹脂組成物は、光重合性化合物(B)がビスフェノールAポリオキシエチレンジアクリレート又はビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレートであることを特徴とする。

又、本発明の感光性樹脂組成物は、上記アミン系化合物(C1)が下記一般式(III)で表される化合物であり、上記水素引き抜き型光開始剤(C2)が2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体であることを特徴とする。

【0013】

【化6】



10

(但し、R¹、R²、R³及びR⁴は炭素数1~6個のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示す。)

【0014】

更に、本発明は、上記いずれかの感光性樹脂組成物を支持体の上に塗布、乾燥してなる感光性エレメントを要旨とする。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明で用いられるバインダーポリマー(A)は、分子内にフリーのカルボキシ基を有するポリマーであることが望ましく、例えば、アクリル酸やメタクリル酸等の重合能を有する不飽和カルボン酸とアクリル酸若しくはメタクリル酸のエステル、アクリル酸若しくはメタクリル酸のアミド、ビニルスルホン酸、安息香酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、ビニルトルエン等の重合能を有する不飽和化合物との共重合体が挙げられる。以下に上記エステル、上記アミドの具体例を挙げるが、その中で(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示す。

【0016】

上記のエステルとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、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)アクリレート等が、上記のアミドとしては、例えば、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等が、それぞれ挙げられる。上記の重合能を有する不飽和化合物は1種に限らず、2種以上を選択して用いることができる。

【0017】

バインダーポリマー(A)は、酸価が30~200であることが好ましく、又、重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算)が20,000~300,000であることが好ましい。酸価が30未満では、現像時間が長くなる傾向があり、200を超えると、光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。又、重量平均分子量が20,000未満では

20

30

40

50

、光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向があり、300,000を超えると、現像時間が長くなる傾向がある。

【0018】

本発明で用いられる分子内に光重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物(B)としては、その分子内にアクリロイル基、メタクリロイル基、プロペノイル基等の末端ビニル基を持つアルケノイル基を有する化合物が挙げられ、それらを例示すると、
 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、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO(エチレンオキシド)変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO, PO(プロピレンオキシド)変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、トリス[(メタ)アクリロイルオキシ]テトラエチレングリコールイソシアナトヘキサメチレンイソシアヌレート、ビスフェノールAポリオキシエチレンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、1,1,1-トリス[プロペノイルオキシポリ(エチレンオキシ)メチル]プロパン、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロイルオキシ・ポリエトキシ]フェニル]プロパン、ノニルフェニル-4-エチレンオキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの化合物(B)は、単独に限らず、それらの2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0019】

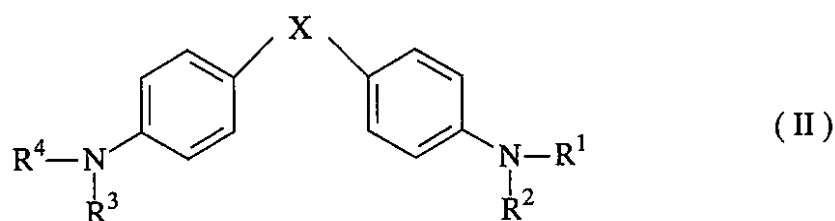
本発明で用いられる光開始剤(C)としてのアミン系化合物(C1)は、前記一般式(I)で表される置換基を分子内に2個以上有し、アセトニトリル中で365nmにおけるモル吸光係数が500以下化合物であるが、波長400~700nmの可視光線に吸収を持たない性質を有するものであるのが好ましい。

【0020】

更に、アミン系化合物(C1)は、下記一般式(II)で表される化合物が望ましい。

【0021】

【化7】



【0022】

上記一般式(II)において、R¹、R²、R³及びR⁴は炭素数1~6個のアルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、Xは炭素数1~12個、好ましくは炭素数3~12個、特に好ましくは炭素数5~10個のアルキレン基又はシクロアルキレン基を示す。

【0023】

上記一般式(II)で表される化合物としては、2,2-ビス[4,4-(N,N-ジメチルアミノフェニル)]プロパン、2,2-ビス[4,4-(N,N-ジエチルアミノフェニル)]プロパン、3,3-ビス[4,4-(N,N-ジメチルアミノフェニル)]ペンタン、3,3-ビス[4,4-(N,N-ジエチルアミノフェニル)]ペンタン、2,2-ビス[4,4-(N,N-ジヒドロキシエチルアミノフェニル)]プロパン、3,3-ビス[4,4-(N,N-ジヒドロキシエチルアミノフェニル)]ペンタン、2,2-ビス[4,4-(N-メチルアミノフェニル)]プロパン、3,3-ビス[4,4-(N-メチルアミノフェニル)]ペンタン、2,2-ビス[4,4-(N-エチルアミノフェニル)]プロパン、1,1-ビス[4,4-(N,N-ジメチルアミ

ノフェニル)]シクロブタン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジメチルアミノフェニル)]シクロペンタン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジメチルアミノフェニル)]シクロヘキサン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジエチルアミノフェニル)]シクロブタン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジエチルアミノフェニル)]シクロペンタン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジエチルアミノフェニル)]シクロヘキサン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジヒドロキシエチルアミノフェニル)]シクロブタン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジヒドロキシエチルアミノフェニル)]シクロペンタン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジヒドロキシエチルアミノフェニル)]シクロヘキサン等が挙げられる。

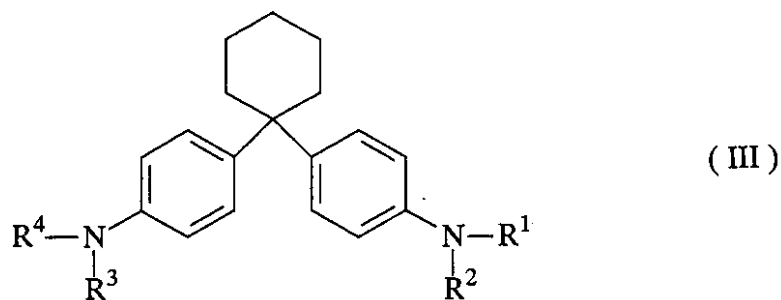
【 0 0 2 4 】

10

上記一般式 (II) で表される化合物の中でも、特に下記一般式 (III) で表される化合物が好ましい。一般式 (III) において、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は上記と同意義である。

【 0 0 2 5 】

【 化 8 】



20

【 0 0 2 6 】

該化合物としては、例えば、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジエチルアミノフェニル)]シクロヘキサン、1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジヒドロキシエチルアミノフェニル)]シクロヘキサン等が挙げられる。

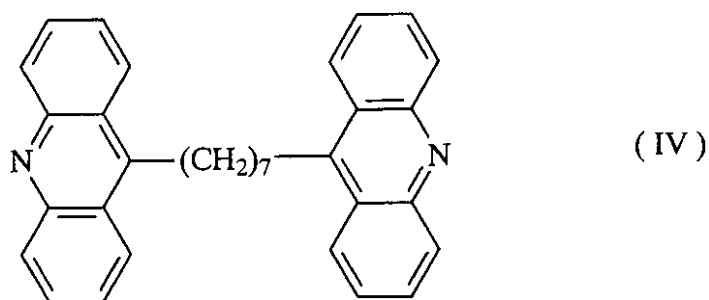
【 0 0 2 7 】

本発明で用いられる光開始剤 (C) としての水素引き抜き型光開始剤 (C 2) としては、トリフェニルイミダゾール二量体、ベンゾフェノン、アントラキノン、エチルアントラキノン、ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、アクリジン系化合物等が挙げられ、アクリジン系化合物としては、9 - フェニルアクリジン、下記一般式 (IV) で表される化合物 (N - 1 7 1 7) 等が挙げられる。

30

【 0 0 2 8 】

【 化 9 】



40

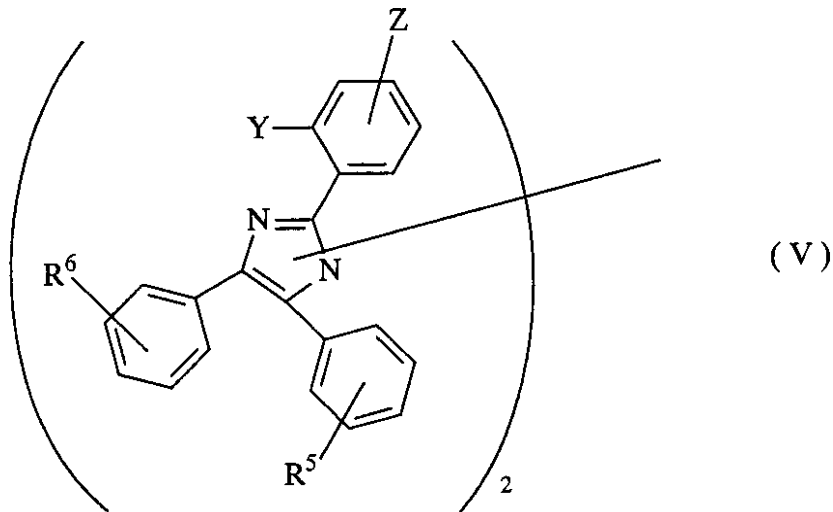
【 0 0 2 9 】

上記水素引き抜き型光開始剤 (C 2) の中でも、トリフェニルイミダゾール二量体が望ましく、特に下記一般式 (V) で表される 2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾール二量体が好ましい。

【 0 0 3 0 】

50

【化10】



10

(但し、Y及びZは、ハロゲン原子又は水素原子を示し、R⁵及びR⁶は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6個のアルキル基又は炭素数1～6個のアルコキシ基を示す。)

【0031】

上記一般式(V)におけるY、Z、R⁵及びR⁶のハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素等が挙げられる。

20

【0032】

2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体の具体例としては、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2,3-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2,6-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール、2,2'-ビス(2-プロモフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾール等が挙げられる。これらのイミダゾール二量体は、単独で用いてもよく、それらから選ばれる2種以上を用いてもよい。

30

【0033】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記バインダーポリマー(A)、上記光重合性化合物(B)並びに光開始剤(C)としての上記アミン系化合物(C1)及び上記水素引き抜き型光開始剤(C2)を含有することからなるが、それらの配合割合は、バインダーポリマー(A)及び光重合性化合物(B)100質量部当り、バインダーポリマー(A)が40～80質量部、光重合性化合物(B)が60～20質量部、アミン系化合物(C1)が0.1～2.0質量部、特に0.3～0.8質量部、水素引き抜き型光開始剤(C2)が1.0～6.0質量部、特に2.0～4.0質量部とするのが好ましい。

【0034】

バインダーポリマー(A)が40質量部未満では、光硬化物が脆くなり易く、本感光性樹脂組成物を用いて感光性エレメントとした時に塗膜性に劣る傾向があり、80質量部を超えると、感度が不十分となる傾向がある。光重合性化合物(B)が20質量部未満では、感度が不十分となる傾向があり、60質量部を超えると、本感光性樹脂組成物を用いて感光性エレメントとした時に塗膜性に劣る傾向がある。又、アミン系化合物(C1)が0.1質量部未満では、感度が低下し、2.0質量部を超えると、解像性が低下する傾向がある。更に、水素引き抜き型光開始剤(C2)が1.0質量部未満では、感度が低下し、6.0質量部を超えると、解像性が低下する傾向がある。

40

【0035】

本発明の感光性樹脂組成物は、光開始剤(C)の増感剤を配合するのが好ましい。該増感剤として、p-アミノフェニルケトン化合物、クマリン化合物等を使用することができる

50

。これらの化合物の例としては、4,4 - ジアミノベンゾフェノン、4,4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4 - ジエチルアミノベンゾフェノン、4,4 - (N - メチル - N - エチル) アミノベンゾフェノン、7 - アミノ - 4 - メチルクマリン、7 - ジメチルアミノ - 4 - メチルクマリン、7 - ジエチルアミノ - 4 - メチルクマリン、7 - メチルアミノ - 4 - メチルクマリン、7 - エチルアミノ - 4 - メチルクマリン、7 - ジメチルアミノシクロペンタ [c] クマリン、7 - アミノシクロペンタ [c] クマリン、7 - ジエチルアミノシクロペンタ [c] クマリン、4,6 - ジメチル - 7 - エチルアミノクマリン、4,6 - ジエチル - 7 - エチルアミノクマリン、4,6 - ジメチル - 7 - ジエチルアミノクマリン、4,6 - ジメチル - 7 - ジメチルアミノクマリン、4,6 - ジエチル - 7 - ジエチルアミノクマリン、4,6 - ジエチル - 7 - ジメチルアミノクマリン等が挙げられる。

10

【0036】

これらの増感剤は、バインダーポリマー (A) 及び光重合性化合物 (B) 100 質量部当り、0.01 ~ 0.3 質量部、特に 0.03 ~ 0.1 質量部配合することが好ましい。この配合量が、0.01 質量部未満では、増感剤を配合することによる効果、すなわち感度向上が得られず、0.3 質量部を超えると、解像度が低下する傾向がある。更に、本発明の感光性樹脂組成物は、重合禁止剤、発色剤、染料等の添加剤を、必要に応じて添加することができる。

【0037】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記バインダーポリマー (A)、上記光重合性化合物 (B)、上記アミン系化合物 (C 1) 及び上記水素引き抜き型光開始剤 (C 2)、更に上記増感剤や必要に応じて用いられる添加剤を、これらを溶解する溶剤、例えばトルエン、N,N - ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルセロソルブ、クロロホルム、塩化メチレン、メタノール、エタノール等に溶解、混合することにより、均一な溶液とすることができる。上記溶剤は、1 種に限らず、2 種以上を併用することができる。

20

【0038】

更に、本発明は感光性エレメントを要旨とするが、該感光性エレメントは、上記感光性樹脂組成物を支持体の上に塗布、乾燥して感光層を設けたものである。

【0039】

支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム等の重合体フィルムが用いられ、中でもポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去することが可能でなければならないため、除去を不可能とするような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。これらの重合体フィルムは、厚さが 5 ~ 100 μm とすることが好ましく、10 ~ 40 μm とすることがより好ましい。又、重合体フィルムは、その 2 つを感光層の両面に積層し、その 1 つを感光層の保護フィルムとすることができる。

30

【0040】

本発明の感光性エレメントを用いて、フォトレジスト画像を製造する際、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した後、感光層を加熱しながら基板に圧着させて積層する。積層される表面は、特に制限はないが、通常は金属面が用いられる。感光層の加熱温度は 90 ~ 130 とすることが好ましく、圧着圧力は 0.1 ~ 1 MPa とすることが好ましい。又、感光層を前記のように加熱すれば、予め基板を加熱処理することは必要ではないが、積層性を更に向上させるために、基板の予熱処理を行うこともできる。

40

【0041】

このようにして積層が完了した感光層は、次いで、ネガフィルム、又はポジフィルムを用いて、活性光により画像的に露光される。この際、感光層上に存在する重合体フィルムが透明の場合は、そのまま露光してもよいが、不透明の場合は、重合体フィルムを当然に除去する必要がある。感光層の保護という観点からは、透明な重合体フィルムを用い、その

50

フィルムを残存させたまま、そのフィルムを通して露光するのが好ましい。

【0042】

活性光としては、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、写真用フラッド電球、太陽ランプ等から発生する光が用いられる。

【0043】

次いで、露光後、感光層上に重合体フィルム等が存在している場合には、これを除去した後、アルカリ水溶液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により、未露光部を除去して現像する。

【0044】

アルカリ水溶液としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、リン酸塩、ピロリン酸塩等の水溶液が使用可能であり、これらの中でも特に炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。アルカリ水溶液は、pHが9～11のものが好ましく、現像時のアルカリ水溶液の温度は、感光層の現像性に合わせて調節することができる。又、アルカリ水溶液には、必要に応じて、表面活性剤、消泡剤、現像を促進するための少量の有機溶剤等を混入することができる。

【0045】

更に、印刷配線板を製造するに際しては、現像されたフォトレジスト画像をマスクして、露光している基板の表面を、エッチング、めっき等の公知の方法で処理する。次いで、フォトレジスト画像は、通常、現像に用いたアルカリ水溶液よりも更に強アルカリ性の水溶液で剥離される。この強アルカリ性の水溶液としては、濃度が1～5質量%の前記のアルカリ水溶液が好ましく、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が用いられる。

【0046】

【実施例】

以下、本発明を実施例により、詳細に説明する。なお、実施例及び比較例における部及び%は質量基準である。実施例及び比較例で用いた各成分は、下記の通りである。

【0047】

バインダーポリマー(A)

メタクリル酸(30部) - メタクリル酸メチル(45部) - スチレン(25部)共重合体(酸価:20、重量平均分子量:5万)のメチルセロソルブ-トルエン溶液(固形分:45%)

光重合性化合物(B)

(B-1): 1, 1, 1 - トリス[プロペノイルオキシポリ(エチレンオキシ)メチル]プロパン(A-TMPT-3EO; 新中村化学工業社製, 商品名)

(B-2): ノナエチレングリコールジメタクリレート(9G; 新中村化学工業社製, 商品名)

(B-3): 2, 2 - ビス[4-(メタクリロイルオキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン(BPE-500; 新中村化学工業社製, 商品名)

(B-4): ノニルフェニル-4-エチレンオキシアクリレート(NP-4EA; 共栄社製, 商品名)

アミン系化合物(C1)

1, 1 - ビス[4, 4 - (N, N - ジメチルアミノフェニル)]シクロヘキサン(DMAH; シグマ-アルドリッチ社製, 商品名)

水素引き抜き型光開始剤(C2)

2, 2 - ビス(2-クロロフェニル)-4, 4, 5, 5 - テトラフェニルビスイミダゾール

増感剤

4, 4 - ビス(N, N - ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

光開始剤

EPA: p - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル(日本化薬社製, 商品名)

DMBI: p - ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル(日本化薬社製, 商品名)

10

20

30

40

50

DEA : N, N - ジエチルアニリン (東京化成工業社製, 商品名)

その他

重合禁止剤 : t-ブチルピロカテコール

発色剤 : ロイコクリスタルバイオレット

染料 : マラカイドグリーン

溶剤 : アセトン

トルエン

N, N-ジメチルホルムアミド (DMF)

メタノール

10

【0048】

(合成例)

DMAHを12mg、2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビスイミダゾールを50mg、BPE-500を10g及びN,N-ジメチルホルムアミドを3gを混合して、それらの溶液を得た。この溶液11.7mgをアルミニウム製サンプルパン上に採取し、光化学反応熱熱量計(セイコーインスツルメンツ社製、PDC121)にて光ラジカル重合熱を計測した。測定条件は以下の通りである。

20

光源 : 200W 水銀/キセノンランプ(全光照射)

照度 : 50mW/cm²

雰囲気 : 窒素気流下

測定温度 : 25

光照射により反応熱が観測された。反応熱は、 $H = 1.7 \text{ mJ/mg}$ であった。又、DMAH 10mgをアセトニトリル1lに溶解した溶液を調製し、365nmにおけるモル吸光係数を求めたところ、 $\epsilon = 160$ であった。

【0049】

(実施例1)

上記各成分を表1に示す割合で混合し、それらの溶液を得た。得られた溶液に、C1成分を表2に示す割合で用いて溶解させ、本発明の感光性樹脂組成物の溶液を調製した。なお、DMAH(C1)0.5gをアセトン10g、トルエン7g、DMF3g及びメタノール3gに溶解させた溶液は、波長400~700nmの可視光線に吸収を持たなかった。上記で得られた感光性樹脂組成物の溶液を、16μmのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、均一に塗布し、100の熱風対流式乾燥器で、10分間乾燥して、表面に感光層を持つ感光性エレメントを得た。感光層の膜厚は30μmであった。

30

【0050】

一方、厚さ35μmの銅箔を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張り積層板(日立化成工業社製、商品名:MCL-E-61)の銅表面を、#600相当のブラシを持つ研磨機(三啓社製)を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥し、その銅張り積層板を80に加熱し、その銅表面上に、上記感光性エレメントの感光層を110の加熱しながらラミネートした。

40

【0051】

次に、高圧水銀灯ランプを有する露光機(オーク社製、露光機590)を用いて、ネガとしてストーファー41段ステップタブレットを試験片の上に置いて、60mJ/cm²、120mJ/cm²、240mJ/cm²露光した。

【0052】

次に、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、30で1%の炭酸ナトリウム水溶液を20秒間スプレーすることにより、未露光部を除去した。

【0053】

50

更に、銅張り積層板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数を測定し、対数回帰計算によってステップタブレット15段が残る露光量を感度とした。その結果を表3に示した。感度は、露光量が少ないほど高いことを示す。

【0054】

又、ステップタブレット15段が残る露光量を、ガラスネガマスクパターン（日立化成エレクトロニクス社製）を通して露光して現像後得られたパターンを観察し、ライン・アンド・スペース幅（ μm ）から解像度（ μm ）を求めた。その結果を表3に示した。この値が小さいほど、解像度が高いことを示す。

【0055】

（比較例1～4）

実施例1で各成分を表1に示す割合で混合して得られた溶液に、表2に示す光開始剤を配合しないか、表2に示す光開始剤を表2に示す割合で配合して溶解させ、感光性樹脂組成物の溶液を調製した。これらの溶液を用いて、実施例1と同様にして感光性エレメントを製造し、更にそれらの感光性エレメントについて、実施例1と同様にして感度及び解像度を求め、それらの結果を表3に示した。

【0056】

【表1】

(A) 成分	120 (固形分54)
(B) 成分 (B-1)	4
(B-2)	6
(B-3)	28
(B-4)	8
(C2) 成分	3.2
増感剤	0.04
重合禁止剤	0.04
発色剤	0.4
染料	0.08
溶剤 アセトン	10
トルエン	7
DMF	3
メタノール	3

【表2】

10

20

30

40

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
(C1) 成分	0 . 5	-	-	-	-
EPA	-	-	0 . 5	-	-
DMBI	-	-	-	0 . 5	-
DEA	-	-	-	-	0 . 5

10

【表 3】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
感度 (mJ/cm^2)	2 1 2	2 3 2	2 4 3	2 2 2	2 2 9
解像度 (μm)	1 0 . 1	1 2 . 4	1 8 . 0	1 2 . 4	1 3 . 2

20

【0057】

表 3 から明らかのように、実施例に係る感光性エレメントは、比較例に係る感光性エレメントに比べて、感度及び解像度共に優れていることが判る。

【0058】

30

【発明の効果】

本発明の感光性樹脂組成物は、特に解像性に優れると共に、光感度、密着性、耐薬品性、柔軟性、めっき浴汚染性、低臭気性等に優れ、更にアルカリ現像液による現像性や機械的強度が良好であり、しかも作業性に優れている。

フロントページの続き

- (72)発明者 日高 敬浩
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 名取 美智子
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 総合研究所内
- (72)発明者 村上 泰治
茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 総合研究所内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開平11-102070(JP,A)
特開昭52-130701(JP,A)
特開平10-207061(JP,A)
特開平10-104826(JP,A)
特開2002-226441(JP,A)
特開2000-321767(JP,A)
特開2000-105455(JP,A)
特開2000-007715(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004-7/18,
CAplus/REGISTRY(STN)