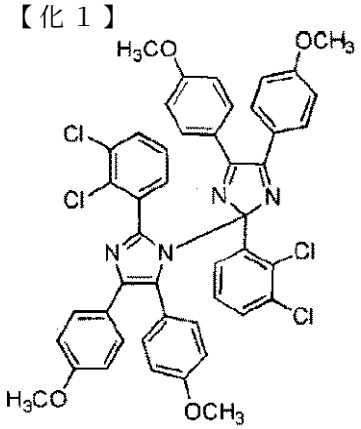
【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第６部門第２区分
【発行日】平成19年10月25日(2007.10.25)

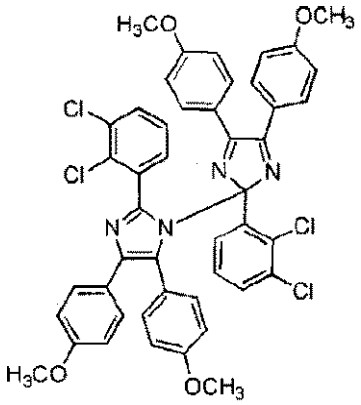
【公開番号】特開2002-82434(P2002-82434A)
【公開日】平成14年3月22日(2002.3.22)
【出願番号】特願2000-271532(P2000-271532)
【国際特許分類】
Ｇ０３Ｆ　7/029　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ　2/44　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ　2/50　(2006.01)
Ｃ０８Ｆ 291/06　(2006.01)
Ｇ０３Ｆ　7/027　(2006.01)
Ｇ０３Ｆ　7/032　(2006.01)
Ｈ０５Ｋ　3/00　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｇ０３Ｆ　7/029
Ｃ０８Ｆ　2/44　Ｃ
Ｃ０８Ｆ　2/50
Ｃ０８Ｆ 291/06
Ｇ０３Ｆ　7/027
Ｇ０３Ｆ　7/032
Ｈ０５Ｋ　3/00　Ｆ

【手続補正書】
【提出日】平成19年9月7日(2007.9.7)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】（Ａ）カルボキシル基を有するポリマー、（Ｂ）エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、（Ｃ）光開始剤化合物として下記化合物（１）
【化１】



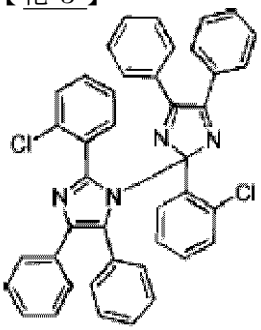
化合物（１）

を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物
【請求項２】（Ａ）カルボキシル基を有するポリマー、（Ｂ）エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、（Ｃ）光開始剤化合物として下記化合物（１）
【化２】



化合物（１）

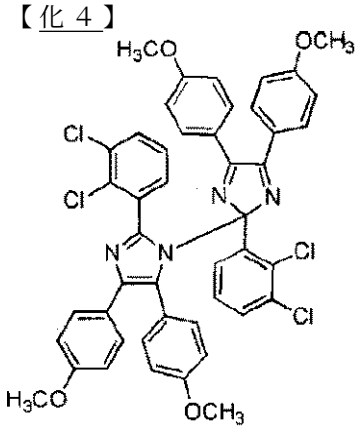
を含有する感光性樹脂組成物を用いることを特徴とする感光性材料。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】発明の詳細な説明
【補正方法】変更
【補正の内容】
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明はプリント配線板等の製造に用いられる高感度な感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性材料に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】エッチングやめっき等のプリント配線板の製造工程においては、ドライフィルム・レジストなどの感光性材料が広く用いられている。プリント配線板の高密度化に伴って、感光性材料には高解像性が求められている。高解像性の感光性材料としては、下記化合物（２）として示す光開始剤化合物２－（クロロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体（以下Ｂ－ＣＩＭと略す）
【０００３】
【化３】



化合物（２）

と、水素供与体を組み合わせた感光性組成物が報告されており（米国特許第３，４７９，１８５号）、この系統の化合物（ＨＡＢＩ：ヘキサアリルビスイミダゾール）を用いて作成したレジストはドライフィルム・レジスト用の開始剤として一般的に使用されている。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】しかし近年においては、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン１（以下ＢＤＭＢと略す）のような高感度なαアミノケトン系列の光開始剤化合物が普及しつつある。この系統の化合物に比較すると、ＨＡＢＩの系統の光開始剤化合物は感度が低い。
【０００５】本発明は、解像度性に優れたＨＡＢＩ系列の化合物で、従来のＢ－ＣＩＭより顕著に感度が高く、ＢＤＭＢと同程度に高感度な化合物を提供することを目的としている。

【０００６】
【課題を解決するための手段】本発明者らは高感度な開始剤を求めてＨＡＢＩ系列に属する化合物を多数合成し、感光性樹脂組成物および感光性材料を作製して相対感度を比較する探索実験をおこなった。その結果、下記化合物（１）
【０００７】
【化４】



化合物（１）

【０００８】が類似構造の化合物に比べて顕著に高い感度を持つことを見出して、本発明を完成した。
【０００９】すなわち本発明はカルボキシル基を有するバインダーポリマーと、エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、さらに光開始剤として上記化合物（１）で表される光開始剤化合物を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物であり、またこれらの感光性樹脂組成物を用いたことを特徴とする感光性材料である。
【００１０】本発明の光開始剤化合物は、従来の２－（クロロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体よりははるかに優れた感度を示す。
【００１１】
【発明の実施の形態】本発明における （Ａ） カルボキシル基を有するポリマーとしては、例えばメタクリル酸とスチレン、アルキル又は置換アルキルのアクリレート、メタクリレート等の共重合物が挙げられる。共重合物の平均分子量は１０，０００～１００，０００が好ましい。
【００１２】本発明における （Ｂ） 重合可能なエチレン性不飽和基を有する化合物としては、ビニルモノマーが挙げられる。１官能ビニルモノマーとしてモノアクリレートやモノメタクリレート、２官能ビニルモノマーとしてジアクリレートやジメタクリレート、多官能ビニルモノマーとしてα、β-不飽和カルボン酸を多価アルコールやグリシジル基含有化合物と反応して得られる化合物が好ましい。
【００１３】本発明における （Ａ）成分の配合量は重量部で、（Ｂ）成分の０．６～４倍とすることが好ましい。
【００１４】本発明における光開始剤化合物の配合量は重量部で、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の総重量の０．００５～０．１５倍とすることが好ましい。
【００１５】本発明の感光性樹脂組成物には、Ｎ，Ｎ’－テトラエチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノンのようなＮ，Ｎ’－テトラアルキル－４，４’－ジアミノベンゾフェノンや、Ｎ－フェニルグリシンのようなＮ－アリール－α－アミノ酸を添加剤として、さらに、熱重合阻止剤や密着性付与剤、発色剤を必要に応じて添加しても良い。
【００１６】また本発明の感光性樹脂組成物は、銅などの金属性の基板にレジストパターンを描き、エッチング、めっき等の加工によってプリント配線板を製造するための、感光性材料を作製するために用いられる。本発明の感光性材料は、感光性樹脂組成物の溶液を基板となる金属の表面上に液体レジストとして塗布、乾燥して感光層とすることができる。さらに公知の方法によってポリエチレンテレフタレートなどの重合性フィルム上に塗布、乾燥してドライフィルムを作製し、基板となる金属の表面上にラミネートすることによって感光層とすることができる。

【００１７】塗布しやすい溶液を作製するために感光性樹脂組成物は、アセトン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン、トルエン、メタノール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランなどの溶剤、またはこれらの混合溶剤で希釈される。塗布は、ロールコーター、エアナイフコーター、バーコーター、スピンコーターなどでおこなうことができる。乾燥は６０～１３０℃で行うことができる。乾燥後の感光層の厚さは５～１００μｍであることが好ましい。

【００１８】感光層の露光には高圧水銀灯などの光源から発生する光が用いられる。感光層の現像には炭酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液などが用いられる。エッチング、めっきは公知の方法でおこなわれる。感光層の剥離には強アルカリ性水溶液などが用いられる。

【００１９】

【発明の実施の形態】以下本発明について、実施例により具体的に説明する。

【００２０】

【実施例】（実施例１）

【００２１】本発明の光開始剤化合物、２－（２，３－ジクロルフェニル）－４，５－ビス（４－メトキシフェニル）イミダゾール二量体は特公平５－６０５７０明細書記載の方法にて合成し、融点２２６～２２８℃の黄色の粉末として得られた。アセトニトリル中での紫外吸収スペクトルを図１に示した。

【００２２】

【図１】

【００２３】紫外吸収スペクトルの最大吸収波長は２３８．５ｎｍであった。この化合物は紫外線の照射により、淡緑色のラジカル発色を示した。

【００２４】（実施例２）メタクリル酸とメタクリル酸エチル、スチレンを共重合させて、分子量６０，０００のカルボキシル基を有する共重合物を作製した。この共重合物１００ｇに、（Ｂ）成分と溶剤を表１に示したように配合して感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【００２５】

【表１】

表１

成分	物質名	g
（A）成分	カルボキシル基を有する共重合物	１００
（B）成分	テトラデカエチレングリコール・ジアクリレート（新中村化学製）	２５
	テトラメチロールメタン・トリアクリレート（新中村化学製）	７５
溶剤	２－メトキシエタノール	１０８
	トルエン	８６

【００２６】暗所にて上記の溶液に実施例１で合成した光開始剤化合物６．６ｇ、ロイコクリスタルバイオレット０．７９ｇをテトラヒドロフラン２５ｇで溶解した溶液を添加した。

【００２７】この感光性樹脂組成物の溶液をガラス繊維エポキシ樹脂銅張積層板（住友ベークライト製）上にスピンコーターで塗工し、１００℃のホットプレートで１０分間乾燥させて膜厚２５μｍの感光層を作製した。この塗工基板をホットプレートで加温し、５０μｍのＰＥＴフィルム（東レ製）を密着させて、レジスト膜を模した感光性材料を作製した。

【００２８】この感光性材料の上にネガとしてストーファー２１段ステップタブレット（電子写真学会製）を載せ、その上に２．３ｍｍの石英ガラス板（誠工特殊ガラス製）を置いて真空で引いてネガと感光性材料を密着させ、高圧水銀灯ランプを有する並行露光機（ウシオ電気製）で７５ｍｊ／ｃｍ２露光した。次に、ＰＥＴフィルムを剥がし、２０℃の室内で１％炭酸ナトリウム水溶液に９０秒浸漬して振とうすることにより、未露光部分を

除去した。さらに、塗工基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することにより感度を評価した。

【００２９】（比較例１）実施例２の光開始剤（実施例１で合成した化合物）の代わりにＢ－ＣＩＭを使用した以外は実施例２と同様の操作を行なって、感度を評価した。

【００３０】（比較例２）実施例２の光開始剤（実施例１で合成した化合物）の代わりにＢＤＭＢを使用した以外は実施例２と同様の操作を行なって、感度を評価した。

【００３１】実施例２、比較例１および比較例２の感度評価結果を表２に示す。光感度はステップタブレットの段数で表し、段数が高いほど高感度であることを示す。

【００３２】

【表２】

表２

	化合物	段数
実施例２	実施例１で合成された【化１の化合物	9
比較例１	B-CIM	5
比較例２	BDMB	9

【００３３】表２の段数の差違によって、本発明の感光性材料が高感度であることが実証された。

【００３４】

【発明の効果】本発明の感光性樹脂組成物およびこれを用いた感光性材料は容易に調製でき、高感度である。本発明の感光性材料によって、プリント配線板等に良好なレジスト・パターンを作製できる。

【００３５】

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の化合物（１）で表される化合物を測定した紫外吸収スペクトル図である。

【図１】

図1

