

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4983985号
(P4983985)

(45) 発行日 平成24年7月25日 (2012. 7. 25)

(24) 登録日 平成24年5月11日 (2012. 5. 11)

(51) Int. Cl. F I
G03F 7/027 (2006.01) G O 3 F 7/027 5 O 2
H05K 3/06 (2006.01) H O 5 K 3/06 H
H05K 3/18 (2006.01) H O 5 K 3/18 D

請求項の数 8 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2011-2196 (P2011-2196)	(73) 特許権者	000004455
(22) 出願日	平成23年1月7日 (2011. 1. 7)		日立化成工業株式会社
(62) 分割の表示	特願2002-504534 (P2002-504534) の分割		東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
原出願日	平成13年6月22日 (2001. 6. 22)	(74) 代理人	100088155
(65) 公開番号	特開2011-123505 (P2011-123505A)		弁理士 長谷川 芳樹
(43) 公開日	平成23年6月23日 (2011. 6. 23)	(74) 代理人	100128381
審査請求日	平成23年1月7日 (2011. 1. 7)		弁理士 清水 義憲
(31) 優先権主張番号	特願2000-187819 (P2000-187819)	(74) 代理人	100169454
(32) 優先日	平成12年6月22日 (2000. 6. 22)		弁理士 平野 裕之
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	木村 伯世
			茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	青木 知明
			茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立 化成工業株式会社内

最終頁に続く

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

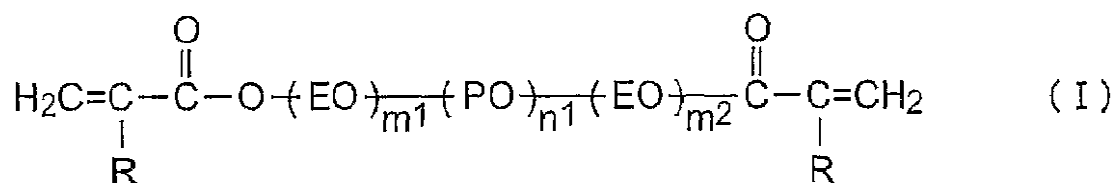
【請求項 1】

(A) バインダーポリマー、(B) 分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 つ有する光重合性化合物並びに (C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物であって、

前記 (A) 成分としてのバインダーポリマーが 2 以上のバインダーポリマーからなるもの、及び／又は、2. 5～6. 0 の分散度を有するものであり、

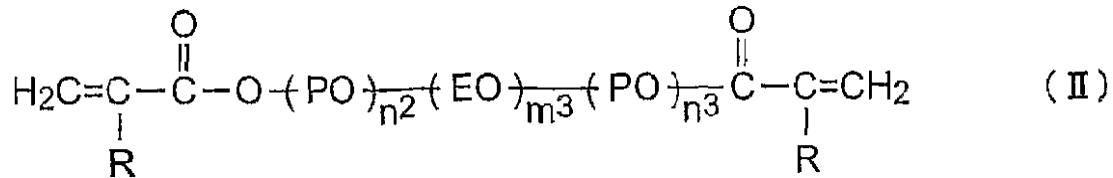
前記 (B) 成分としての光重合性化合物が、下記一般式 (I) で表される化合物、下記一般式 (I I) で表される化合物、及び、下記一般式 (I I I) で表される化合物から選ばれる少なくとも 1 種のポリアルキレングリコールジ (メタ) アクリレートを含むものである、感光性樹脂組成物。

【化 1】



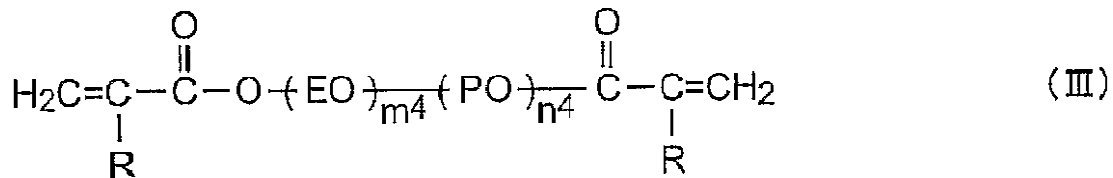
[式中、2 つの R は各々独立に水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、EO はエチレングリコール鎖を示し、PO はプロピレングリコール鎖を示し、 m^1 、 m^2 及び n^1 は各々独立に 1～30 の整数である。]

【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。]

【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。]

【請求項 2】

(A) バインダーポリマー、(B) 分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する光重合性化合物並びに(C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物であって、

前記(A)成分としてのバインダーポリマーが2以上のバインダーポリマーからなるもの、及び／又は、2.5～6.0の分散度を有するものであり、

前記(B)成分としての光重合性化合物が、分子内にエチレングリコール鎖と炭素数3～6のアルキレングリコール鎖とを少なくとも各々1つ有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートと、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとを含むものである、感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記(B)成分としての光重合性化合物が、900以上の分子量を有するものである、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記(A)成分としてのバインダーポリマーが、スチレン及びスチレン誘導体からなる群から選択されるいずれかを必須の共重合成分として含有するものである、請求項1～3のうちのいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記(C)成分としての光重合開始剤が、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体を必須成分として含有するものである、請求項1～4のうちのいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項1～5のうちのいずれかに記載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、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が形成された回路形成用基板に対してエッチング処理又はめっき処理を施す、プリント配線板の製造法。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、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。

【発明の概要】

【0002】

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て得られる感光性エレメントが広く用いられている。

【0003】

プリント配線板の製造法には、テンティング法とめっき法という二つの方法がある。テンティング法は、層間接続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方法であるのに対して、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の形成を行う方法である。

【0004】

テンティング法は、めっき法と比較すると脱脂、基板洗浄、酸洗浄、活性化などの諸工程がなく、強酸性又は強塩基性の水溶液にレジストが長時間接触しないため、プリント配線板の製造上不必要的トラブルが避けられ、かつ工程が単純になるので工業上有用である。

【0005】

このようなテンティング法によって電気回路の形成を行う場合、感光性樹脂組成物に要求される特性は、(i) 現像液や水洗のスプレ圧に耐えうる十分な膜強度を有すること、(i i) エッチングの際所望のライン幅を得るのに良好なレジスト形状となること、(i i i) 剥離の際の剥離片が微細であること、等である。通常剥離は自動剥離機にて行われるが、剥離片が大きいと剥離機のロールに剥離片が絡まり著しく作業性を低下させるのみならず、剥離片が清浄な基板上に再付着する可能性も有するため、剥離片は微細であることが望ましい。また、レジスト形状はレジストと銅面との界面部分のレジスト壁に空洞がなくレジストが垂直であることがライン精度の点から望ましい。レジスト形状が台形であれば、解像度の点で高解像度化に支障をきたし、逆台形であれば銅面との接触面積が相対的に小さくなり、エッチング時のレジストの密着性を低下させることになる。

【0006】

特にアルカリ現像形感光性樹脂組成物の場合、剥離片の大きさ、レジスト形状、テント膜強度は感光性樹脂組成物に用いるバインダーポリマーの組成又は分子量によって決定され、剥離片はバインダーポリマーの低分子量化及び組成の親水性化に伴い小さくなる傾向にある。一方、レジスト形状は、バインダーポリマーの低分子量化及び組成の親水性化に伴い悪化する傾向にあり、レジストのサイドウォールに空洞が見られるようになる。また、テント膜強度は、バインダーポリマーの低分子量化及び組成の親水性化に伴い低下する傾向にあり、現像液や水洗のスプレ圧によりテント膜の破れが発生しやすくなる。

【0007】

そのため、従来は、良好なレジスト形状と高いテント膜強度とを有し、且つ剥離片が微細となる感光性樹脂組成物は未だ供給されるに至っていない。従って、従来は、例えば良好なレジスト形状と高いテント膜強度とを有している感光性樹脂組成物を選択した場合であっても、剥離片が大きくなりロールに絡みつきやすいため、1日に数度ロールから剥離片を除去する必要があるというのが現状である。

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、レジスト形状、テント信頼性及び剥離性の全てがバランス良く優れており、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に有用な感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを提供すること

10

20

30

40

50

を目的とする。

【0009】

また、本発明は、レジスト形状、テント信頼性及び剥離性の全ての特性がバランス良く優れている感光性樹脂組成物又は感光性エレメントを用い、プリント配線の更なる高密度化及びプリント配線板製造のより効率的な自動化を可能とする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を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、(A) バインダーポリマー、(B) 分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する光重合性化合物並びに(C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物において、前記バインダーポリマーとして2以上のバインダーポリマーからなるもの、及び／又は、2.5～6.0の分散度を有するものを用い、且つ前記光重合性化合物として、分子内にエチレングリコール鎖と炭素数3～6のアルキレングリコール鎖とを少なくとも各々1つ有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートを含むものを用いることによって上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

更に、本発明の感光性エレメントは、上記本発明の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布、乾燥してなるものである。

【0012】

また、本発明のレジストパターンの製造法は、上記本発明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方法である。

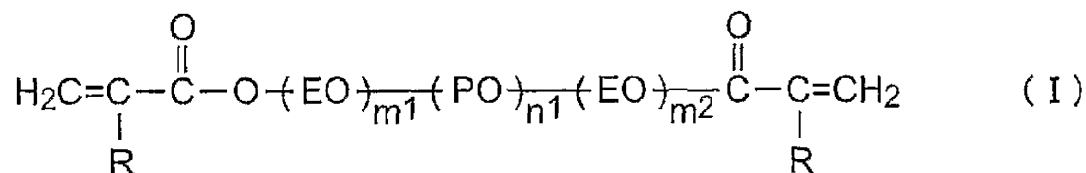
【0013】

更に、本発明のプリント配線板の製造法は、上記本発明のレジストパターンの製造法によりレジストパターンが形成された回路形成用基板に対してエッチング処理又はめっき処理を施す方法である。

【0014】

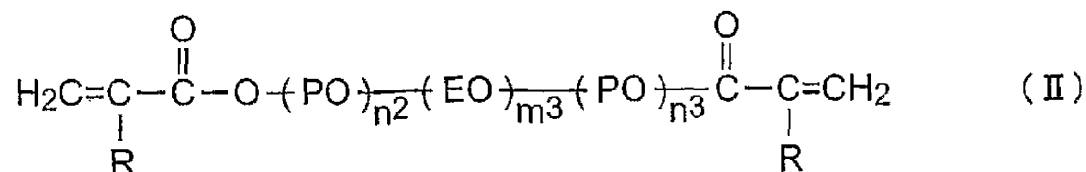
本発明においては、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートは、下記一般式(I)で表される化合物、下記一般式(II)で表される化合物、及び、下記一般式(III)で表される化合物から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。

【化1】



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。

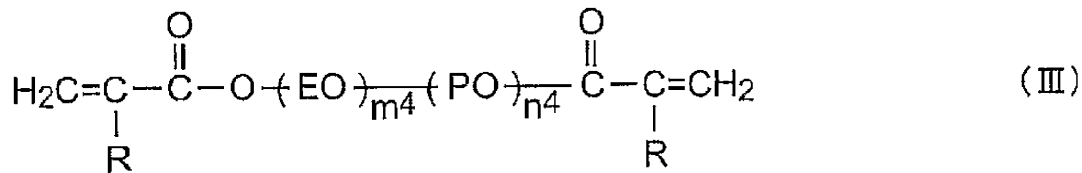
【化2】



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。

【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。

【0015】

更に、本発明においては、前記 (B) 成分としての光重合性化合物が、900 以上の分子量を有するものであること、が好ましく、前記 (B) 成分としての光重合性化合物が、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシポリエトキシ) フェニル) プロパンをさらに含んでもよい。

【0016】

更に、本発明においては、前記 (A) 成分としてのバインダーポリマーが、スチレン及びスチレン誘導体からなる群から選択されるいずれかを必須の共重合成分として含有するものであることが好ましい。

【0017】

更に、本発明においては、前記 (C) 成分としての光重合開始剤が、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を必須成分として含有するものであることが好ましい。

【0018】

本出願は日本国出願 特願 2000-187819 号に基づく優先権を主張をするものであり、この出願の明細書を参照として本出願明細書に組み込む。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、レジスト形状、テント信頼性及び剥離性の全てがバランス良く優れており、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に有用な感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを提供することができる。また、本発明によれば、当該感光性樹脂組成物又は感光性エレメントを用い、プリント配線の更なる高密度化及びプリント配線板製造のより効率的な自動化を可能とする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を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

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。

【0021】

本発明の第一の感光性樹脂組成物の特徴は、(A) バインダーポリマー、(B) 分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 つ有する光重合性化合物並びに (C) 光重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物であって、前記 (A) 成分としてのバインダーポリマーが 2 以上のバインダーポリマーからなるものであり、前記 (B) 成分としての光重合性化合物が分子内にエチレングリコール鎖と炭素数 3 ～ 6 のアルキレングリコール鎖からなる群から選択されるアルキレングリコール鎖とを少なくとも各々 1 つ有することである。

【0022】

また、本発明の第二の感光性樹脂組成物の特徴は、(A) バインダーポリマー、(B) 分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも 1 つ有する光重合性化合物並びに (C) 光重

10

20

30

40

50

合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物であって、前記（Ａ）成分としてのバインダーポリマーが２．５～６．０の分散度を有するものであり、前記（Ｂ）成分としての光重合性化合物が分子内にエチレングリコール鎖と炭素数３～６のアルキレングリコール鎖からなる群から選択されるアルキレングリコール鎖とを少なくとも各々１つ有することである。

【００２３】

先ず、本発明に係る（Ａ）成分としてのバインダーポリマーについて説明する。

【００２４】

前記第一の感光性樹脂組成物の（Ａ）成分としてのバインダーポリマーに係る２以上のバインダーポリマーとは、２種類以上のバインダーポリマーの組み合わせであれば特に制限はなく、２～４種類のバインダーポリマーの組み合わせであることが好ましく、２～３種類のバインダーポリマーの組み合わせであることがより好ましく、２種類のバインダーポリマーの組み合わせであることが特に好ましい。２以上（２種類以上）のバインダーポリマーとしては、例えば、共重合成分が異なる２種類以上のバインダーポリマー、重量平均分子量が異なる２種類以上のバインダーポリマー、分散度が異なる２種類以上のバインダーポリマー等が挙げられる。前記バインダーポリマーが単一のバインダーポリマーからなるものである場合、後述するように分散度が２．５～６．０でない限り、得られる感光性樹脂組成物はレジスト形状、テント信頼性、剥離性のうちの少なくとも一つの特性が劣ることとなる。他方、前記バインダーポリマーが２以上のバインダーポリマーからなるものである場合、レジスト形状、テント信頼性及び剥離性の全ての特性がバランス良く優れた感光性樹脂組成物が得られ、また、後述する分散度が２．５～６．０のバインダーポリマーを効率良く且つ確実に得ることが可能となる。

【００２５】

上記重量平均分子量が異なる２種類のバインダーポリマーとしては、例えば、重量平均分子量１０，０００～７５，０００程度のバインダーポリマーと重量平均分子量８０，０００～２００，０００程度のバインダーポリマーとの組み合わせが好ましく挙げられる。なお、本発明において、重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

【００２６】

また、上記共重合成分が異なる２種類のバインダーポリマーとしては、例えば、下記共重合体Ａ同士のブレンド、下記共重合体Ｂ同士のブレンド、下記共重合体Ａと共重合体Ｂとのブレンドが好ましく挙げられる。

【００２７】

共重合体Ａ：（メタ）アクリル酸と１種類以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとの共重合体

共重合体Ｂ：（メタ）アクリル酸と１種類以上の（メタ）アクリル酸アルキルエステルとスチレンとの共重合体 更に、上記分散度が異なる２種類のバインダーポリマーとしては、例えば、分散度１．５～２．５のバインダーポリマーと分散度３．５～４．５のバインダーポリマーとの組み合わせが好ましく挙げられる。

【００２８】

前記第二の感光性樹脂組成物の（Ａ）成分としてのバインダーポリマーの分散度は２．５～６．０であれば特に制限はなく、２．７～６．０であることが好ましく、３．０～６．０であることがより好ましく、３．０～５．５であることが特に好ましく、３．０～５．０であることが非常に好ましく、３．０～４．５であることが極めて好ましく、３．０～４．０であることが非常に極めて好ましい。本発明に係るバインダーポリマーの分散度が上記下限未満ではテント信頼性と剥離性との両立が困難（特に剥離性が悪化）となり、他方、上記上限を超えるとテント信頼性と解像度が悪化する。

【００２９】

なお、本発明における分散度とは、重量平均分子量／数平均分子量の値のことであり、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により

測定され、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算されたものである。

【0030】

上記分散度が2.5～6.0のバインダーポリマーは、例えば、重量平均分子量の異なる2種類以上のバインダーポリマー（好ましくは、重量平均分子量10,000～75,000程度のバインダーポリマーと重量平均分子量80,000～200,000程度のバインダーポリマー）を混ぜ合わせることで得ることができる。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することにより、1種類のバインダーポリマーにおける分散度を2.5～6.0に調整することもできる。

【0031】

前記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。アルカリ現像性を見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。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。

【0032】

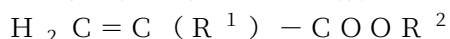
前記バインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。

【0033】

上記重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 α -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フリルエステル、(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、 α -ブロモ(メタ)アクリル酸、 α -クロロ(メタ)アクリル酸、 β -フリル(メタ)アクリル酸、 β -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、フマル酸、ケイ皮酸、 α -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。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。

【0034】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、下記一般式：



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 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が挙げられる。この一般式中の R^2 で示される炭素数1～12のアルキル基としては、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、ドデシル基及びそれらの構造異性体が挙げられる。

【0035】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、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、これらの構造異性体等が挙げられる。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。

【0036】

前記(A)成分としてのバインダーポリマーは、アルカリ現像性を見地から、少なくとも

も1種類のバインダーポリマーにカルボキシル基を含有させることが好ましく、全てのバインダーポリマーにカルボキシル基を含有させることがより好ましい。カルボキシル基を有するバインダーポリマーは、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体と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単量体としては、メタクリル酸が好ましい。

【0037】

また、前記(A)成分としてのバインダーポリマーは、可とう性の見地から、少なくとも1種類のバインダーポリマーにスチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として含有することが好ましい。上記スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含有し、密着性及び剥離特性を共に良好にするには、バインダーポリマーの共重合成分総量に対してスチレン又はスチレン誘導体を0.1～40重量%含むことが好ましく、1～28重量%含むことがより好ましく、1.5～27重量%含むことが特に好ましい。この含有量が0.1重量%未満では密着性が劣る傾向があり、他方、40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。

10

【0038】

前記(A)成分としてのバインダーポリマー全体におけるカルボキシル基含有率(使用する全重合性単量体に対するカルボキシル基を有する重合性単量体の割合)は、アルカリ現像性とアルカリ耐性のバランスの見地から、12～50重量%であることが好ましく、12～40重量%であることがより好ましく、15～30重量%であることが特に好ましく、15～25重量%であることが極めて好ましい。このカルボキシル基含有率が12重量%未満ではアルカリ現像性が劣る傾向があり、他方、50重量%を超えるとアルカリ耐性が劣る傾向がある。

20

【0039】

前記(A)成分としてのバインダーポリマー全体の重量平均分子量は、機械強度及びアルカリ現像性のバランスの見地から、20,000～300,000であることが好ましく、40,000～200,000であることがより好ましく、60,000～120,000であることが特に好ましい。この重量平均分子量が20,000未満では機械強度が劣る傾向があり、他方、300,000を超えるとアルカリ現像性が劣る傾向がある。

【0040】

次に、本発明に係る(B)成分としての光重合性化合物について説明する。

30

【0041】

本発明の感光性樹脂組成物においては、(B)成分として分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する光重合性化合物を含有しており、その光重合性化合物は分子内にエチレングリコール鎖と炭素数3～6のアルキレングリコール鎖からなる群から選択されるアルキレングリコール鎖とを少なくとも各々1つ有するものである。

【0042】

本発明に係る炭素数3～6のアルキレングリコール鎖としては、例えば、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)、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が挙げられ、疎水性のバランス、入手容易性など

40

【0043】

本発明に係る光重合性化合物は分子内にエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有するが、テンティング性、剥離性の観点から2以上が好ましく、2であることが特に好ましい。

【0044】

また、前記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を少なくとも各々1つ有する光重合性化合物としては、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を少なくとも各々1つ有していれば特に制限が無く、例えば、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を少なくとも各々1つ有するポリアルキレン

50

グリコールジ（メタ）アクリレート、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を少なくとも各々1つ有する2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリアルコキシ）フェニル）プロパン、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を少なくとも各々1つ有するウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物、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を少なくとも各々1つ有するトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられ、中でも、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を少なくとも各々1つ有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート又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を少なくとも各々1つ有する2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリアルコキシ）フェニル）プロパンであることが好ましい。光重合性化合物としてこれらのものを用いることにより、密着性、解像度、テント信頼性、剥離性等の特性バランスが特に優れることとなる傾向にある。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

10

【0045】

前記分子内にエチレングリコール鎖と炭素数3～6のアルキレングリコール鎖からなる群から選択されるアルキレングリコール鎖とを少なくとも各々1つ有する光重合性化合物は、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と炭素数3～6のアルキレングリコール鎖からなる群から選択されるアルキレングリコール鎖との双方を有していれば特に制限はなく、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）の双方を有していることが好ましい。また、エチレングリコール鎖及びプロピレングリコール鎖に加えてさらに*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の炭素数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。

20

【0046】

また、前記光重合性化合物（好ましくはポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート）におけるアルキレングリコール鎖の繰り返し単位の総数は5～30の整数であることが好ましく、8～23の整数であることがより好ましく、10～15の整数であることが特に好ましい。この総数が5未満ではテント信頼性が悪化する傾向があり、他方、30を超えると密着性、解像度、レジスト形状が悪化する傾向がある。

30

【0047】

更に、本発明においては、前記（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好ましい。この炭素数は、テンティング性及び現像液汚染の観点から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、すなわち炭素数2～6のアルキレングリコール鎖の繰り返し単位の総数は15～30の整数であることが好ましく、15～25の整数であることがより好ましく、15～20の整数であることが特に好ましい。前記ユニット数が15未満ではテンティング性（テント信頼性）が劣り、剥離時間が長くなる傾向があり、他方、30を超えると密着性、解像度、レジスト形状が悪化する傾向がある。

【0048】

40

また、本発明においては、前記（B）成分として900以上の分子量を有する光重合性化合物を用いることが好ましく、係る光重合性化合物の分子量はより好ましくは900～2500、特に好ましくは1000～1500である。この分子量が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。

【0049】

また、上記エチレングリコール鎖と炭素数3～6のアルキレングリコール鎖からなる群から選択されるアルキレングリコール鎖（好ましくはプロピレングリコール鎖）とが複数である場合、複数のエチレングリコール鎖及びアルキ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、ランダム的に存在してもよい。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、

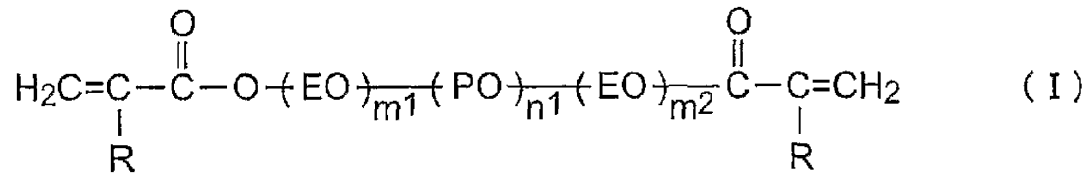
50

1 級炭素が酸素原子に結合していてもよい。

【0050】

前記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を少なくとも各々1つ有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、下記一般式（I）：

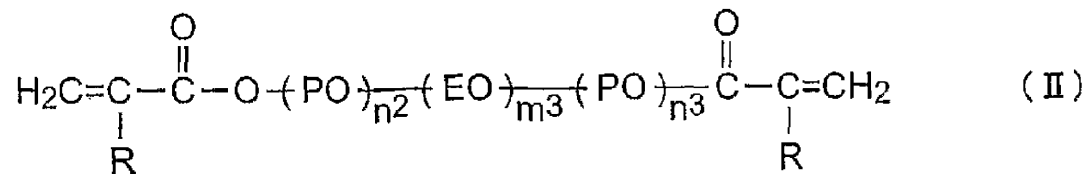
【化4】



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^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、下記一般式（II）：

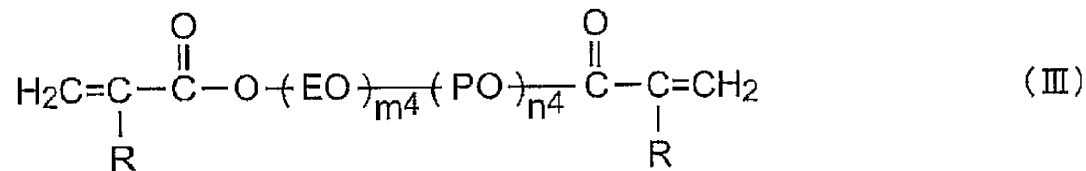
【化5】



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^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、下記一般式（III）：

【化6】



30

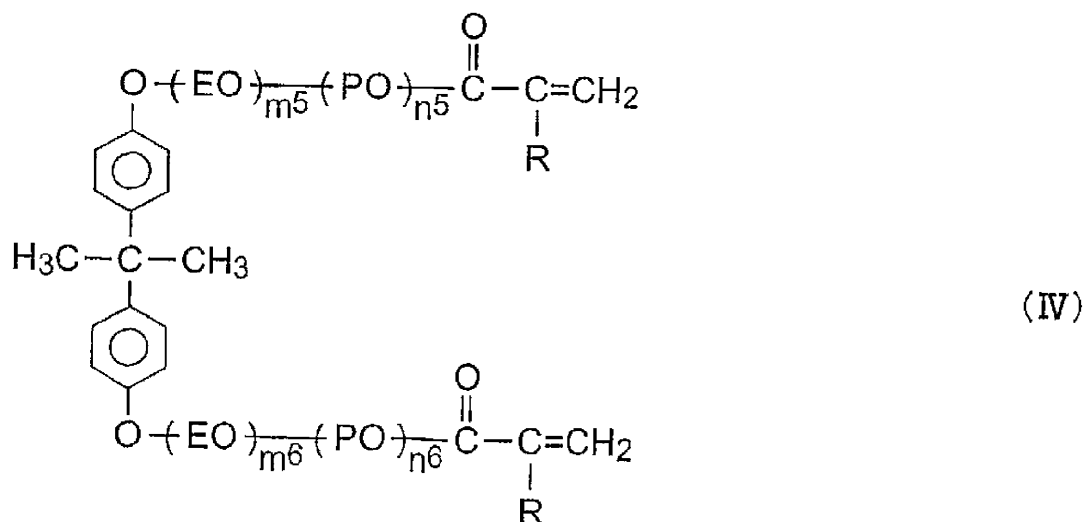
（式中、2つのRは各々独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、EOはエチレングリコール鎖を示し、POはプロピレングリコール鎖を示し、 m^4 及び n^4 は各々独立に1～30の整数である）で表される化合物等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

【0051】

前記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を少なくとも各々1つ有する2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリアルコキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、下記一般式（IV）：

40

【化 7】



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^5 、 m^6 、 n^5 及び n^6 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。

【0052】

20

上記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)及び一般式(IV)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。

【0053】

上記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)及び一般式(IV)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 、 m^4 及び m^5+m^6)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。

【0054】

30

上記一般式(I)、一般式(II)、一般式(III)及び一般式(IV)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 、 n^4 及び n^5+n^6)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、スカム(現像液汚染)が発生する傾向がある。

【0055】

前記一般式(I)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。

【0056】

40

前記一般式(II)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)、R=水素原子、 $m^3=2$ (平均値)、 $n^2+n^3=4$ (平均値)であるビニル化合物(第一工業製薬(株)製、商品名EP-22)等が挙げられる。

【0057】

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=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)、R=水素原子、 $m^4=10$ (平均値)、 $n^4=7$ (平均値)であるビニル化合物(新中村化学工業(株)製、商品名APG-400-

50

10 E)、R=水素原子、 $m^4 = 5$ (平均値)、 $n^4 = 7$ (平均値)であるビニル化合物 (新中村化学工業 (株) 製、商品名 A P G-400-5 E)、R=水素原子、 $m^4 = 3$ (平均値)、 $n^4 = 7$ (平均値)であるビニル化合物 (新中村化学工業 (株) 製、商品名 A P G-400-3 E)、R=水素原子、 $m^4 = 1$ (平均値)、 $n^4 = 7$ (平均値)であるビニル化合物 (新中村化学工業 (株) 製、商品名 A P G-400-1 E) 等が挙げられる。

【0058】

前記一般式 (I V) で表される 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) プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ) フェニル) プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用される。

10

【0059】

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を少なくとも各々 1 つ有する光重合性化合物以外の光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに α 、 β -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 α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、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、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -((メタ) アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -((メタ) アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -((メタ) アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、(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使用される。

20

【0060】

上記 2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシポリエトキシ) フェニル) プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシジエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシトリエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシテトラエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシペンタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシヘキサエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシヘプタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシオクタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシノナエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシウンデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシドデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシトリデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシテトラデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシペンタデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシヘキサデカエトキシ) フェニル) プロパン等が挙げられ、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシペンタエトキシ) フェニル) プロパンは、B P E-500 (新中村化学工業 (株) 製、製品名) として商業的に入手可能であり、2, 2-ビス (4-((メタ) アクリロキシペンタデカエトキシ) フェニル) プロパンは、B P E-1300 (新中村化学工業 (株) 製、製品名) として商業的に入手可能である。これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用される。

30

40

【0061】

50

次に、本発明に係る（Ｃ）成分としての光重合開始剤について説明する。

【００６２】

前記（Ｃ）成分としての光重合開始剤としては、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、ベンゾイソ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、2-(*p*-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、９-フェニルアクリジン、１，７-ビス(９，９’-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、Ｎ-フェニルグリシン、Ｎ-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物などが挙げられる。

10

【００６３】

また、２つの２，４，５-トリアリールイミダゾールのアリール基の置換基は同一で対象な化合物を与えてもよいし、相違して非対称な化合物を与えてもよい。

20

【００６４】

また、密着性、解像度及び感度の見地、更には耐薬品性、光硬化後のレジスト膜物性の見地からは、２，４，５-トリアリールイミダゾール二量体がより好ましい。これらは、単独で又は２種類以上を組み合わせ使用される。

【００６５】

前記（Ａ）成分としてのバインダーポリマーの配合量は、塗膜性と光硬化性のバランスの見地から、（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、５０～７０重量部であることがより好ましく、５５～６５重量部であることが特に好ましい。この配合量が４０重量部未満では得られる感光性樹脂組成物が塗膜性に劣る傾向があり、他方、８０重量部を超えると光硬化性が不十分となる傾向がある。

30

【００６６】

前記（Ｂ）成分としての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、３０～５０重量部であることがより好ましく、３５～４５重量部であることが特に好ましい。この配合量が２０重量部未満では光硬化性が不十分となる傾向があり、他方、６０重量部を超えると塗膜性が悪化する傾向がある。

【００６７】

前記（Ｂ）成分中、分子内にエチレングリコール鎖と炭素数３～６のアルキレングリコール鎖からなる群から選択されるアルキレングリコール鎖とを少なくとも各々１つ有する光重合性化合物の配合量は、（Ｂ）成分の総量を１００重量部として、１０～１００重量部とすることが好ましく、２５～７５重量部とすることがより好ましく、４０～６０重量部とすることが特に好ましい。この配合量が、１０重量部未満ではテント信頼性が不十分となる傾向がある。

40

【００６８】

前記（Ｃ）成分としての光重合開始剤の配合量は、感度と解像度のバランスの見地から、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の総量１００重量部に対して、０．０１～２０重量部であることが好ましく、０．０１～１０重量部であることがより好ましく、０．０１～５重量部であることが特に好ましく、０．０５～４重量部であることが非常に好ましく、０．１～３重量部とすることが極めて好ましい。この配合量が０．０１重量部未満では感度が不充

50

分となる傾向があり、他方、20重量部を超えると解像度が悪化する傾向がある。

【0069】

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使用される。

10

【0070】

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。

【0071】

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。

【0072】

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1~100 μm 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。

20

【0073】

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、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、70~150 $^{\circ}\text{C}$ 、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。

30

【0074】

これらの重合体フィルムの厚みは、1~100 μm 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。

【0075】

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、光吸収層、ガスバリア層等の中間層や保護層を有していてもよい。

40

【0076】

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って貯蔵される。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

50

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、ABS樹脂（アクリロニトリル―ブタジエンスチレン共重合体）等のプラスチックなどが挙げられる。

【0077】

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/cm²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。

【0078】

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、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、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。

【0079】

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ェット現像、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。

【0080】

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。

【0081】

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/cm²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。

【0082】

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。

【0083】

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、多層プリント配線でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

【実施例】

【0084】

以下、本発明を実施例及び比較例に基づいてより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0085】

実施例1～7及び比較例1～6

表1～表6に示す材料（（A成分）、（B成分）、（C成分）、添加剤及び溶剤）を配

10

20

30

40

50

合し、感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0086】

【表1】

		(配合量:g)				
		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 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＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝80,000、40重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝4	150 (固形分:60)	150 (固形分:60)	—	150 (固形分:60)	—
	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝80,000、40重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝2	—	—	75 (固形分:30)	—	75 (固形分:30)
	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝30,000、40重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝2	—	—	75 (固形分:30)	—	75 (固形分:30)
(A)成分の分散度		4	4	4	4	4

【0087】

【表 2】

(配合量:g)

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
(B) 成 分	FA-024M * ¹	20	—	20	—	—
	サンプル1 * ²	—	20	—	—	—
	2,2-ビス((4-メタクリロキシ ペンタエトキシ)フェニル)プ ロパン	20	20	20	40	40
(C) 成 分	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	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	N,N-テトラエチル-4,4'-ジ アミノベンゾフェノン	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
添 加 剤	ロイコクリスタルバイオレッ ト	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	マラカイトグリーン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	p-トルエンスルホン酸アミド	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
溶 剤	アセトン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	トルエン	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	メタノール	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
	ジメチルホルムアミド	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0

【 0 0 8 8 】

10

20

30

【表 3】

(配合量:g)

		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(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＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝80,000、40 重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝3	150 (固形分：60)	—	—	—
	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝80,000、40 重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝5	—	150 (固形分：60)	—	—
	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝80,000、40 重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝4	—	—	150 (固形分：60)	150 (固形分：60)
(A)成分の分散度		3	5	4	4

10

20

30

【 0 0 8 9 】

【表 4】

(配合量:g)

		実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(B) 成分	FA-024M * ¹	20	20	—	—
	サンプル1 * ²	—	—	—	—
	2,2-ビス((4-メタクリロキシペンタ エトキシ)フェニル)プロパン	20	20	20	20
	FA-023M * ³	—	—	20	—
	サンプル2 * ⁴	—	—	—	20
(C) 成分	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	3.0	3.0	3.0	3.0
	N,N-テトラエチル-4,4'-ジアミノベ ンゾフェノン	0.15	0.15	0.15	0.15
添 加 剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.5	0.5	0.5	0.5
	マラカイトグリーン	0.05	0.05	0.05	0.05
	p-トルエンスルホン酸アミド	4.0	4.0	4.0	4.0
溶 剤	アセトン	10.0	10.0	10.0	10.0
	トルエン	10.0	10.0	10.0	10.0
	メタノール	3.0	3.0	3.0	3.0
	ジメチルホルムアミド	3.0	3.0	3.0	3.0

【0090】

【表 5】

(配合量:g)

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(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＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝80,000、40 重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝4	—	—	—	—
	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝80,000、40 重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝2	150 (固形分：60)	—	150 (固形分：60)	—
	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル＝20/50/30(重量比)、重量平均分子量＝30,000、40 重量％メチルセロソルブ／トルエン＝6/4(重量比)溶液、分散度＝2	—	150 (固形分：60)	—	150 (固形分：60)
(A)成分の分散度		2	2	2	2

10

20

30

【 0 0 9 1 】

【表 6】

(配合量:g)

		比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(B) 成分	FA-024M * ¹	20	20	—	—
	サンプル1 * ²	—	—	—	—
	2,2-ビス((4-メタクリロキシペンタ エトキシ)フェニル)プロパン	20	20	40	40
(C) 成分	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	3.0	3.0	3.0	3.0
	N,N-テトラエチル-4,4'-ジアミノベン ゾフェノン	0.15	0.15	0.15	0.15
添 加 剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.5	0.5	0.5	0.5
	マラカイトグリーン	0.05	0.05	0.05	0.05
	p-トルエンスルホン酸アミド	4.0	4.0	4.0	4.0
溶 剤	アセトン	10.0	10.0	10.0	10.0
	トルエン	10.0	10.0	10.0	10.0
	メタノール	3.0	3.0	3.0	3.0
	ジメチルホルムアミド	3.0	3.0	3.0	3.0

【0092】

なお、表2、表4及び表6において使用した(B)成分を以下に示す。

*1：前記一般式(II)において、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、分子量1282、炭素数2～6のアルキレングリコールのユニット数18)

*2：前記一般式(IV)において、R=メチル基、 $m^5 + m^6 = 16$ (平均値)、 $n^5 + n^6 = 5$ (平均値)であるビニル化合物(日立化成工業(株)製、サンプル、分子量1358、炭素数2～6のアルキレングリコールのユニット数21)

*3：前記一般式(I)において、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、分子量1194、炭素数2～6のアルキレングリコールのユニット数16)

*4：前記一般式(III)において、R=メチル基、 $m^4 = 6$ (平均値)、 $n^4 = 12$ (平均値)であるビニル化合物(日立化成工業(株)製、サンプル、分子量1282、炭素数2～6のアルキレングリコールのユニット数18)

【0093】

次いで、ナイフコート法を用い、上記で得られた感光性樹脂組成物の溶液を19μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(製品名G2-19、帝人(株)製)上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して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、40μmであった。

【0094】

次いで、銅箔(厚さ35μm)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MCL-E-679)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、空気流で乾燥させ、得られた銅張積層板を80℃に加温した後、上記で得られた感光性エレメントを用いて、銅表面上に前記感光性樹脂組成物の層を110℃、0.4MPaでラミネートした。

【0095】

ラミネート後、銅張積層板を冷却し、銅張積層板の温度が23℃になった時点で、ポリ

エチレンテレフタレート面にフォトツール（ストーファーの21段ステップタブレットとライン幅／スペース幅が30μm／400μm～200μm／400μmの配線パターンを有するフォトツール）を密着させ、（株）オーク製作所製露光機（型式HMW-201GX、5kW超高压水銀灯）を用い、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した。

【0096】

露光後、室温で15分間放置し、続いて銅張積層板からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、30℃、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーすることにより現像した。現像後、ライン幅／スペース幅が100μm／400μmのパターン部を走査型電子顕微鏡を用いて観察し（300倍）、レジストと銅面との界面部分のレジスト壁の空洞発生面積を測定した。レジスト壁の空洞発生面積をマウスバイト率とし、結果を表7に記載した。なお、マウスバイト率が小さい程レジスト形状は良好であることを示す。

10

【0097】

また、テント信頼性は以下の手順により評価を行った。1.6mm厚の銅張積層板に3.0mmφ、3.5mmφ、4.0mmφ、4.5mmφ、5.0mmφ、5.5mmφ、6.0mmφの穴が各24穴明いた基材に、前記感光性エレメントを両面にラミネートし（110℃、0.4MPa）、上記エネルギー量（現像後の残存ステップ段数が8.0となる露光量）で露光を行い、60秒間の現像（30℃、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーした）を2回行った。現像後、3.0mmφ、3.5mmφ、4.0mmφ、4.5mmφ、5.0mmφ、5.5mmφ、6.0mmφの穴の部分の感光性樹脂組成物層の破れ数を測定した。そして、穴の部分の感光性樹脂組成物層の破れ数からテント破れ率（下記数式（1））を測定し、結果を表7に記載した。なお、テント破れ率が小さい程テント信頼性に優れることを示す。

20

【数1】

$$\text{テント破れ率(\%)} = \frac{\text{穴の部分の感光性樹脂組成物層の破れ数(個)}}{168(\text{個})} \times 100 \quad (1)$$

【0098】

更に、剥離性は以下の手順により評価を行った。銅箔（厚さ35μm）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MCL-E-679）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、空気流で乾燥させ、得られた銅張積層板を80℃に加温した後、上記で得られた感光性エレメントを用いて、銅表面上に前記感光性樹脂組成物の層を110℃、0.4MPaでラミネートした。

30

【0099】

ラミネート後、銅張積層板を冷却し、銅張積層板の温度が23℃になった時点で、フォトツールを使用せずに（株）オーク製作所製露光機（型式HMW-201GX、5kW超高压水銀灯）を用い、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した（全面露光）。

40

【0100】

露光後、室温で15分間放置し、続いて銅張積層板からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、30℃、1.0重量%の炭酸ナトリウム水溶液をスプレーすることにより現像した。現像後の基材を70mm×50mm角のサイズに切断し、剥離性評価サンプルを作製した。剥離性評価サンプルを50℃、3重量%水酸化ナトリウム水溶液にピーカー浸漬し、銅面から剥離した感光性樹脂組成物層を30秒間スターラー攪拌した後の形状を観察した。銅面から感光性樹脂組成物層が剥離する際の形状（サイズ）を剥離片形状とし、結果を表7に記載した。なお、剥離片形状が小さい程剥離性が優れることを示す。

【0101】

50

【表 7】

	マウスバイト率(%)	テント破れ率(%)	剥離片形状(mm)
実施例1	0	0	20
実施例2	0	0	25
実施例3	0	0	20
実施例4	0	0	25
実施例5	0	0	15
実施例6	0	0	25
実施例7	0	0	20
比較例1	0	10	25
比較例2	0	10	25
比較例3	0	0	50
比較例4	50	40	15
比較例5	0	10	55
比較例6	60	60	20

10

20

【0102】

表7に示した結果から明らかなように、比較例1及び2で使用された感光性樹脂組成物は、テント信頼性が悪いものであった。また、比較例3で使用された感光性樹脂組成物は、剥離性が悪いものであった。更に、比較例4及び6で使用された感光性樹脂組成物は、レジスト形状及びテント信頼性が共に悪いものであった。更にまた、比較例5で使用された感光性樹脂組成物は、テント信頼性及び剥離性が共に悪いものであった。

【0103】

これに対し、実施例1～7で使用された感光性樹脂組成物は、レジスト形状、テント信頼性及び剥離性が共に優れるものであった。

【産業上の利用可能性】

30

【0104】

産業上の利用可能性 以上説明したとおり、本発明の感光性樹脂組成物及び感光性エレメントによれば、レジスト形状、テント信頼性及び剥離性の全てについてバランス良く高水準な特性を達成することが可能となる。従って、本発明の感光性樹脂組成物及び感光性エレメントは、プリント配線の高密度化及びプリント配線板製造の自動化に有用なものである。

【0105】

また、本発明の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よれば、レジスト形状、テント信頼性及び剥離性の全ての特性がバランス良く優れている上記本発明の感光性樹脂組成物又は感光性エレメントを用いるため、プリント配線の更なる高密度化及びプリント配線板製造のより効率的な自動化が可能となる。

40

フロントページの続き

- (72)発明者 神尾 賢治
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内
- (72)発明者 遠藤 昌樹
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内

審査官 中村 博之

- (56)参考文献 特許第4779284 (JP, B2)
国際公開第01/098832 (WO, A1)
特開平07-333846 (JP, A)
特開平07-325398 (JP, A)
特開平09-265187 (JP, A)

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