

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-326084
(P2004-326084A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/031	G03F 7/031	2H025
G03F 7/004	G03F 7/004 512	5E339
H05K 3/00	H05K 3/00 F	5E343
H05K 3/06	H05K 3/00 G	
H05K 3/18	H05K 3/06 H	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-66301 (P2004-66301)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成16年3月9日(2004.3.9)	(74) 代理人	100088155 弁理士 長谷川 芳樹
(31) 優先権主張番号	特願2003-104229 (P2003-104229)	(74) 代理人	100092657 弁理士 寺崎 史朗
(32) 優先日	平成15年4月8日(2003.4.8)	(72) 発明者	伊藤 俊樹 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総合研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	市橋 靖久 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性エレメント、これを用いたレジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 露光光として波長400～450nmの光を使用した場合に十分な感度及び解像度を得ることができ、然も良好なレジスト形状を得ることのできる感光性エレメントの提供。

【解決手段】 感光性エレメントは、支持フィルムXと感光性樹脂組成物層Zとを有する。Zの材料の感光性樹脂組成物はバインダーポリマーAと少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物Bと光重合開始剤Cとを含有し、Cには、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及び/又は4,4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンが構成成分として少なくとも含まれており、Zの層厚Q[μm]と、Z中のAの総質量Wa[g]と、Z中のBの総質量Wb[g]と、Z中の上記ベンゾフェノンの質量Wc[g]とが、下記式(1)～(3)で表される条件；(1): $P = \{ Wc / (Wa + Wb) \} \times 100$, (2): $P \times Q = R$, (3): $6.5 \leq R \leq 17.5$ を同時に満たすように調節されている。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持フィルムと、該支持フィルム上に配置される感光性樹脂組成物層とを有する感光性エレメントであって、

前記感光性樹脂組成物層には感光性樹脂組成物が含まれており、

前記感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマーと、(B) 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する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤とを含んでおり、

前記(C) 光重合開始剤には、4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及び/又は4, 4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンが構成成分として少なくとも含まれており、 10

前記感光性樹脂組成物層の層厚Q [μm]と、前記感光性樹脂組成物層中の前記(A) バインダーポリマーの総質量Wa [g]と、前記感光性樹脂組成物層中の前記(B) 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する光重合性化合物の総質量Wb [g]と、前記感光性樹脂組成物層中の前記4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及び/又は4, 4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンの質量Wc [g]とが、下記式(1)~(3)で表される条件を同時に満たすように調節されていること、を特徴とする感光性エレメント。

$$P = \{ Wc / (Wa + Wb) \} \times 100 \quad \dots (1)$$

$$P \times Q = R \quad \dots (2)$$

$$6.5 \leq R \leq 17.5 \quad \dots (3)$$

20

【請求項 2】

前記4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノンが、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、又は4, 4'-ビス(メチルエチルアミノ)ベンゾフェノンであること、を特徴とする請求項1に記載の感光性エレメント。

【請求項 3】

前記Rが下記式(4)で表される条件を満たすこと、を特徴とする請求項1又は2に記載の感光性エレメント。

$$7.2 \leq R \leq 16.8 \quad \dots (4)$$

30

【請求項 4】

前記Rが下記式(5)で表される条件を満たすこと、を特徴とする請求項1~3のうちの何れか一項に記載の感光性エレメント。

$$9.6 \leq R \leq 14.4 \quad \dots (5)$$

【請求項 5】

請求項1~4のいずれか一項に記載の感光性エレメントであって、波長400~450 nmの光により露光される感光性エレメント。

【請求項 6】

前記感光性エレメントの感光性樹脂組成物が、前記波長400~450 nmの光により露光され、重合する特性を有していること、を特徴とする請求項5に記載の感光性エレメント。 40

【請求項 7】

請求項1~4のいずれか一項に記載の感光性エレメントであって、波長400~415 nmの光により露光される感光性エレメント。

【請求項 8】

前記感光性エレメントの感光性樹脂組成物が、前記波長400~415 nmの光により露光され、重合する特性を有していること、を特徴とする請求項7に記載の感光性エレメント。

【請求項 9】

請求項1~8のいずれか一項に記載の感光性エレメントであって、青色レーザから発さ 50

れる光により露光される感光性エレメント。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の感光性エレメントであって、窒化ガリウム系半導体レーザから発される光により露光される感光性エレメント。

【請求項 11】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の感光性エレメントであって、複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法により露光される感光性エレメント。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の感光性エレメントであって、デジタルライトプロセッシング露光法により露光される感光性エレメント。 10

【請求項 13】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の感光性エレメントであって、波長 365 nm 以下の光を 90% 以上カットした活性光線により露光される感光性エレメント。

【請求項 14】

前記感光性エレメントの感光性樹脂組成物が、前記波長 365 nm 以下の光を 90% 以上カットした活性光線により露光され、重合する特性を有していること、を特徴とする請求項 13 に記載の感光性エレメント。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の感光性エレメントであって、光源の発振スペクトルにおける波長 400 nm ~ 450 nm の面積積分強度 a が、波長 300 nm 以上 400 nm 未満の面積積分強度 b の 10 倍以上である光により露光される感光性エレメント。 20

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のうちの何れか一項に記載の感光性エレメントの前記感光性樹脂組成物層における支持フィルムに接触している面と反対側の面の部分を、回路形成用基板の回路を形成すべき面に密着させることにより、前記回路形成用基板上に前記感光性樹脂組成物層を積層する第 1 工程と、

前記感光性樹脂組成物層の露光すべき所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる第 2 工程と、

次いで、前記露光部以外の未露光部を除去する第 3 工程と、 30
を少なくとも含んでいること、
を特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項 17】

請求項 16 に記載のレジストパターンの形成方法により、レジストパターンの形成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方法。

【請求項 18】

支持フィルムと、合成樹脂からなる保護フィルムと、前記支持フィルムと前記保護フィルムとの間に配置される感光性樹脂組成物層とを有する感光性エレメントであって、

前記感光性樹脂組成物層には感光性樹脂組成物が含まれており、 40

前記感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマーと、(B) 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する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤とを含んでおり、

前記 (C) 光重合開始剤には、4, 4' - ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及び / 又は 4, 4' - ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンが構成成分として少なくとも含まれており、

前記感光性樹脂組成物層の層厚 Q [μm] と、前記感光性樹脂組成物層中の前記 (A) バインダーポリマーの総質量 W a [g] と、前記感光性樹脂組成物層中の前記 (B) 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する光重合性化合物の総質量 W b [g] と、前記感光性樹脂組成物層中の前記 4, 4' - ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェ 50

ノン及びノ又は4,4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンの質量 W_c [g]とが、下記式(1)~(3)で表される条件を同時に満たすように調節されていること、を特徴とする感光性エレメント。

$$P = \{ W_c / (W_a + W_b) \} \times 100 \quad \dots (1)$$

$$P \times Q = R \quad \dots (2)$$

$$6.5 \leq R \leq 17.5 \quad \dots (3)$$

【請求項19】

請求項18に記載の感光性エレメントの前記保護フィルムを前記感光性樹脂組成物層から徐々に剥離させ、これと同時に徐々に露出してくる前記感光性樹脂組成物層の面の部分を、回路形成用基板の回路を形成すべき面に密着させることにより、前記回路形成用基板上に前記感光性樹脂組成物層を積層する第1工程と、

前記感光性樹脂組成物層の露光すべき所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる第2工程と、

次いで、前記露光部以外の未露光部を除去する第3工程と、を少なくとも含んでいること、を特徴とするレジストパターンの形成方法。

【請求項20】

請求項19に記載のレジストパターンの形成方法により、レジストパターンの形成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方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性エレメント、これを用いたレジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板の製造分野においては、エッチングやめっき等に用いられるレジスト材料として、感光性樹脂組成物や、この感光性樹脂組成物からなる層(以下、「感光性樹脂組成物層」という)を支持フィルム上に形成し、感光性樹脂組成物層上に保護フィルムを配置させた構造を有する感光性エレメント(積層体)が広く用いられている。

【0003】

従来、プリント配線板は上記感光性エレメントを用いて例えば以下の手順で製造されている。即ち、まず、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を銅張り積層板等の回路形成用基板上にラミネートする。このとき、感光性樹脂組成物層の支持フィルムに接触している面(以下、感光性樹脂組成物層の「下面」という)と反対側の面(以下、感光性樹脂組成物層の「上面」という)が回路形成用基板の回路を形成すべき面に密着するようにする。そのため、保護フィルムを感光性樹脂組成物層の上面に配置している場合、このラミネートの作業を保護フィルムを剥がしながら行う。次に、感光性樹脂組成物層を下地の回路形成用基板に加熱圧着する(常圧ラミネート法)。

【0004】

次に、マスクフィルムなどを通してパターン露光する。このとき、露光前又は露光後の何れかのタイミングで支持フィルムを剥離する。その後、未露光部を現像液で溶解又は分散除去する。次に、エッチング処理又はめっき処理を施してパターンを形成させ、最終的に硬化部分を剥離除去する。

【0005】

ここでエッチング処理とは、現像後に形成した硬化レジストによって被覆されていない金属面をエッチング除去した後、レジストを剥離する方法である。一方、めっき処理とは現像後に形成した硬化レジストによって被覆されていない金属面に銅及び半田等のめっき処理を行った後、レジストを除去しレジストによって被覆されていた金属面をエッチング

10

20

30

40

50

する方法である。

【0006】

上述のパターン露光には従来、主として水銀灯が光源として用いられてきた。しかしながら、水銀灯の光には人体に有害な紫外線（波長400nm以下の光）が含まれており、作業の安全性に問題があった。光源として可視光レーザを用いる露光方法もあるが、この方法には可視光に感度を有するレジストが必要とされ、このレジストは暗室または赤色灯下で取り扱う必要があった。

【0007】

上記の点を考慮して、水銀灯光源から発せられる光のうち波長365nm以下の光をフィルタを使用して99.5%以上カットした活性光線をパターン露光に使用する技術が提案されている。

10

【0008】

また、近年、波長405nmの光を発振する、長寿命で高出力な窒化ガリウム系青色レーザ光源が安価に入手可能になり、これもパターン露光の光源として使用する技術が提案されている。

【0009】

さらに近年、デジタルライトプロセッシング（DLP（Digital Light Processing））露光法という直接描画法が提案されている（例えば、非特許文献1参照。）。この露光法でも、水銀灯光源から発せられる光のうち波長365nm以下の光をフィルタを使用して99.5%以上カットした活性光線や、青色レーザ光源を使用する場合がある。

20

【非特許文献1】エレクトロニクス実装技術2002年6月号（p.74～79）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、従来の感光性エレメントは、波長365nmの光を中心とした水銀灯光源の全波長露光に対して最適な感光特性を発揮するように設計されているため、波長400～450nmの光（水銀灯光源から発せられる光のうち波長365nm以下の光をフィルタを使用して99.5%以上カットした活性光線、及び、非特許文献1記載のものをはじめとする半導体レーザの波長405nmの光による露光光）を用いてパターン露光を行なうことを意図した場合には、当該波長400～450nmの光に対する感光性エレメントの感度が低いためスループットが低く、十分な解像度、及び、良好なレジスト形状を得ることができなかった。

30

【0011】

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、露光光として波長400～450nmの光を使用した場合に十分な感度及び解像度を得ることができ、然も良好なレジスト形状を得ることのできる感光性エレメントを提供することを目的とする。また、本発明は、かかる感光性エレメントを用いたレジストパターンの形成方法を提供することを目的とする。更に、本発明は、かかる感光性エレメントを用いており、露光光として波長400～450nmの光を使用した場合に高密度なプリント配線板を高いスループットで製造することのできるプリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、先に述べた従来の感光性エレメントが、波長400～450nmの光に対する感度が低いことの大きな原因の一つが、上記波長領域に対する感光性エレメントの光学密度（以下、「O.D.値」という。）が小さいため、上記波長領域の光を十分に吸収できず、感光性エレメント中の（B）成分（光重合性化合物）の光重合を開始できていないことであることを見出した。

【0013】

本発明者らは更に検討を重ね、波長400～450nmの光に対して大きな光吸収特性を有する化合物を光重合開始剤成分として感光性樹脂組成物層中に添加することにより、

50

上記の感度不足を解消することを意図した場合には、感度は高いもののイエロー光（波長 580 ~ 600 nm の光）下での保存安定性が低下する懸念があることを見出した。

【0014】

更に、本発明者らは、イエロー光下での保存安定性を十分に確保しつつ、波長 400 ~ 450 nm の光に対する感度の向上を図るためには、イエロー光下での保存安定性を有しており、かつ、波長 400 ~ 450 nm の光に対して適度な光吸収特性を有する化合物を、従来の感光性エレクトロンの感光性樹脂組成物層に含まれている量よりも多量に添加することが有効であることを見出した。

【0015】

そして、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の光重合開始剤成分を特定量含有させた感光性樹脂組成物層を用いて感光性エレメントを構成することにより、上記目的が達成可能であることを見出し、本発明に到達した。 10

【0016】

すなわち、本発明は、支持フィルムと、該支持フィルム上に配置される感光性樹脂組成物層とを有する感光性エレメントであって、

上記感光性樹脂組成物層には感光性樹脂組成物が含まれており、

上記感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマーと、(B) 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する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤とを含んでおり、

上記(C) 光重合開始剤には、4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及び/又は 4, 4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンが構成成分として少なくとも含まれており、 20

上記感光性樹脂組成物層の層厚 Q [μm] と、上記感光性樹脂組成物層中の上記(A) バインダーポリマーの総質量 W_a [g] と、上記感光性樹脂組成物層中の上記(B) 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する光重合性化合物の総質量 W_b [g] と、上記感光性樹脂組成物層中の上記 4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及び/又は 4, 4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンの質量 W_c [g] とが、下記式(1) ~ (3) で表される条件を同時に満たすように調節されていること、を特徴とする。

$$P = \{ W_c / (W_a + W_b) \} \times 100 \quad \dots (1) \quad 30$$

$$P \times Q = R \quad \dots (2)$$

$$6.5 \leq R \leq 17.5 \quad \dots (3)$$

【0017】

本発明の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層の構成材料となる感光性樹脂組成物は、(C) 光重合開始剤の構成成分として 4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及び/又は 4, 4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンを含む。上記ベンゾフェノンは、波長 400 ~ 450 nm の光に対して比較的大きな光吸収特性を有し、イエロー光下での保存安定性も良好である。そして、この含有率を上述の式(1) ~ (3) の条件を同時に満たすように調節することにより、露光光として波長 400 ~ 450 nm の光を使用した場合に十分な感度及び解像度を得ることができ、然も良好なレジスト形状を得ることができる。 40

【0018】

感光性樹脂組成物層の層厚を一定とした場合、波長 400 ~ 450 nm の光に対する感度を増加させようと上記ベンゾフェノンの配合量を多くしすぎると (R が 17.8 を超えると)、感光性樹脂組成物層の O.D. 値が大きくなり、波長 400 ~ 450 nm の光に対する感度は高くなるものの、感光性エレメントの底部まで光が到達しにくくなるため該底部の硬化性が不十分となり、現像後のレジスト形状が逆台形状であったり、解像度が不十分となる。

【0019】

一方、感光性樹脂組成物層の層厚を一定とした場合、上記ベンゾフェノンの配合量を少 50

なくしすぎると (R が 6.5 未満となると)、波長 400 ~ 450 nm の光に対する感度が十分に得られなくなる。

【0020】

更に、感光性樹脂組成物層の波長 400 ~ 450 nm の光に対する感度、及び、イエロー光下での保存安定性は、上記ベンゾフェノンの配合量のみならず感光性樹脂組成物層の層厚にも依存することを考慮して本発明者らは、上述の式 (1) ~ (3) の条件を見出した。

【0021】

また、本発明においては、上記 4, 4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノンが、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、又は 4, 4'-ビス(メチルエチルアミノ)ベンゾフェノンであることが好ましい。これらのベンゾフェノン化合物は、イエロー光下での保存安定性を有しており、かつ、波長 400 ~ 450 nm の光に対して適度な光吸収特性を有する。

10

【0022】

また、本発明においては、上記 R が下記式 (4) で表される条件を満たすことが好ましく、下記式 (5) で表される条件を満たすことより好ましい。

$$7.2 \leq R \leq 16.8 \quad \dots (4)$$

$$9.6 \leq R \leq 14.4 \quad \dots (5)$$

【0023】

上記感光性エレメントは、(i)波長 400 ~ 450 nm の光により露光される感光性エレメント又は(ii)波長 400 ~ 415 nm の光により露光される感光性エレメントであるとよい。また、感光性エレメントは、(iii)青色レーザから発される光により露光される感光性エレメント又は(iv)複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法(より好ましくはデジタルライトプロセッシング露光法)により露光される感光性エレメントであると更によい。また更に、上記感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層に含まれる感光性樹脂組成物が、上記のように露光され、重合する特性を有していることが更によい。より好ましい態様においては、上記波長 400 ~ 415 nm の光はレーザ光(好ましくは半導体レーザダイオードから発される光、より好ましくは窒化ガリウム系半導体レーザから発される光)であり、上記青色レーザから発される光は窒化ガリウム系青色レーザから発される波長 400 ~ 415 nm の光であり、上記直接描画法による露光は波長 400 ~ 415 nm の光により行われる。

20

30

【0024】

上記感光性エレメントはまた、(v)波長 365 nm 以下の光を 90% 以上カットした活性光線により露光される感光性エレメントであるとよい。また更に、上記感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層に含まれる感光性樹脂組成物が、上記のように露光され、重合する特性を有していることが更によい。この場合において、波長 365 nm 以下の光は 99.0% カットされていることが更によく、99.5% 以上カットされていることが特に好ましい。

【0025】

上記感光性エレメントはまた、(vi)光源の発振スペクトルにおける波長 400 nm ~ 450 nm の面積積分強度 a が、波長 300 nm 以上 400 nm 未満の面積積分強度 b の 10 倍以上である光により露光される感光性エレメントであるとよい。

40

【0026】

感光性エレメントにおける上記好適な態様を採用することにより、感度及び解像度を更に向上させることができ、また、確実に良好なレジスト形状を得ることができる。

【0027】

また、本発明は、上述した本発明の感光性エレメントの上記感光性樹脂組成物層における支持フィルムに接触している面と反対側の面の部分を、回路形成用基板の回路を形成すべき面に密着させることにより、上記回路形成用基板上に上記感光性樹脂組成物層を積層

50

する第1工程と、

上記感光性樹脂組成物層の露光すべき所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる第2工程と、

次いで、上記露光部以外の未露光部を除去する第3工程と、

を少なくとも含んでいること、

を特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

【0028】

また、本発明は、上述した本発明のレジストパターンの形成方法により、レジストパターンの形成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方法を提供する。

10

【0029】

本発明のレジストパターンの形成方法及び本発明のプリント配線板の製造方法は、上述の本発明の感光性エレメントを用いるものであるため、感光性エレメントに対する露光光として波長400～450nmの光を使用した場合であっても、十分な感度及び解像度を得ることができ、然も良好なレジスト形状を得ることのできるレジストパターンを得ることができ、かつ、密度なプリント配線板を高いスループットで製造することができる。

【0030】

また、本発明は、支持フィルムと、合成樹脂からなる保護フィルムと、支持フィルムと保護フィルムとの間に配置される感光性樹脂組成物層とを有する感光性エレメントであって、

20

感光性樹脂組成物層には感光性樹脂組成物が含まれており、

感光性樹脂組成物は、(A)バインダーポリマーと、(B)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する光重合性化合物と、(C)光重合開始剤とを含んでおり、

(C)光重合開始剤には、4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及びノ又は4,4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンが構成成分として少なくとも含まれており、

感光性樹脂組成物層の層厚Q[μm]と、感光性樹脂組成物層中の(A)バインダーポリマーの総質量Wa[g]と、感光性樹脂組成物層中の(B)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する光重合性化合物の総質量Wb[g]と、感光性樹脂組成物層中の4,4'-ビス(ジアルキルアミノ)ベンゾフェノン及びノ又は4,4'-ビス(アルキルアミノ)ベンゾフェノンの質量Wc[g]とが、下記式(1)～(3)で表される条件を同時に満たすように調節されていること、

30

を特徴とする感光性エレメントを提供する。

$$P = \{ Wc / (Wa + Wb) \} \times 100 \quad \dots (1)$$

$$P \times Q = R \quad \dots (2)$$

$$6.5 \leq R \leq 17.5 \quad \dots (3)$$

【0031】

更に、本発明は、上述した本発明の感光性エレメントの保護フィルムを感光性樹脂組成物層から徐々に剥離させ、これと同時に徐々に露出してくる感光性樹脂組成物層の面の部分を、回路形成用基板の回路を形成すべき面に密着させることにより、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層を積層する第1工程と、

40

感光性樹脂組成物層の露光すべき所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる第2工程と、

次いで、露光部以外の未露光部を除去する第3工程と、

を少なくとも含んでいること、

を特徴とするレジストパターンの形成方法を提供する。

【0032】

また、本発明は、上述した本発明のレジストパターンの形成方法により、レジストパターンの形成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

50

ト配線板の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0033】

本発明によれば、露光光として波長400～450nmの光を使用した場合に十分な感度及び解像度を得ることができ、然も良好なレジスト形状を得ることのできる感光性エレメントを提供することが可能となる。

【0034】

また、本発明によれば、かかる感光性エレメントを用いたレジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法を提供することが可能となる。より詳しくは、露光光として波長400～450nmの光を使用した場合に十分な感度及び解像度を得ることができ、然も良好なレジスト形状を得ることのできるレジストパターンの形成方法を提供することが可能となる。更に、露光光として波長400～450nmの光を使用した場合に高密度なプリント配線板を高いスループットで製造することのできるプリント配線板の製造方法を提供することが可能となる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明において、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸又はメタクリル酸を示し、(メタ)アクリレートとはアクリレート又は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又はメタクリロイル基を意味する。

20

【0036】

(感光性樹脂組成物)

先ず、本発明の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層の構成材料となる感光性樹脂組成物について説明する。この感光性樹脂組成物は、支持フィルムと、該支持フィルム上に配置される感光性樹脂組成物層とを少なくとも有する感光性エレメントの感光性樹脂組成物層の構成材料となる感光性樹脂組成物であって、(A)バインダーポリマーと、(B)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する光重合性化合物と、(C)光重合開始剤とを少なくとも含有するものである。

【0037】

まず、(A)成分であるバインダーポリマーについて説明する。

30

【0038】

感光性樹脂組成物を構成材料とする感光性樹脂組成物層の回路形成用基板に対する密着性及び剥離特性を共に良好にする観点から、この(A)バインダーポリマーは、その分子内にスチレン又はスチレン誘導体に基づく繰り返し単位を少なくとも含有していることが好ましい。更に、スチレン又はスチレン誘導体に基づく繰り返し単位の含有率は、分子全質量を基準として3～30質量%であることが好ましく、4～28質量%であることがより好ましく、5～27質量%であることが特に好ましい。この含有量が3質量%未満では上記密着性が劣る傾向があり、この含有量が30質量%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。また、この密着性及び剥離特性の観点から、(A)バインダーポリマーは、メタクリル酸に基づく繰り返し単位を構成成分として含むことが好ましい。

40

【0039】

なお、本発明において、「スチレン誘導体」とは、スチレンにおける水素原子が置換基(アルキル基等の有機基やハロゲン原子等)で置換されたものをいう。

【0040】

このバインダーポリマーを用いて感光性樹脂組成物層を形成する場合、1種類のバインダーポリマーを単独で使用してもよく、2種類以上のバインダーポリマーを任意に組み合わせ使用してもよい。2種類以上を組み合わせ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(異なる繰り返し単位を構成成分として含む)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

50

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号公報に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もできる。

【0041】

バインダーポリマーの重量平均分子量(Mw)及び数平均分子量(Mn)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することができる(標準ポリスチレンを用いた検量線による換算)。

【0042】

この測定法によれば、バインダーポリマーのMwは、5000~300000であることが好ましく、40000~150000であることがより好ましい。Mwが5000未満では耐現像液性が低下する傾向があり、300000を超えると現像時間が長くなる傾向がある。

10

【0043】

上記(A)バインダーポリマーは、分散度(Mw/Mn)が1.0~3.0であることが好ましく、1.0~2.0であることがより好ましい。分散度が3.0を超えると密着性及び解像度が低下する傾向がある。

【0044】

上記(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。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0045】

上記(A)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。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 -メチルスチレン等の α -位若しくは芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体を必須共重合成分として含む。その他の成分としてジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、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 -プロモ(メタ)アクリル酸、 α -クロル(メタ)アクリル酸、 α -フリル(メタ)アクリル酸、 α -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種類以上を任意に組み合わせ使用してもよい。

30

【0046】

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(I)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。ただし、下記一般式(I)中、R³は水素原子又はメチル基を示し、R⁴は炭素数1~12のアルキル基を示す。

40

【0047】



【0048】

上記一般式(I)中のR⁴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)で表される単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸プロピルエステ

50

ル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸オクチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ノニルエステル、(メタ)アクリル酸デシルエステル、(メタ)アクリル酸ウンデシルエステル、(メタ)アクリル酸ドデシルエステル、等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を任意に組み合わせて用いることができる。

【0049】

本発明における(A)バインダーポリマーは、アルカリ溶液を用いてアルカリ現像を行う場合の現像性を見地から、カルボキシル基を有するポリマーの1種又は2種以上からなることが好ましい。このような(A)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。

10

【0050】

(A)バインダーポリマーの酸価は、30~200mg KOH/gであることが好ましく、45~150mg KOH/gであることがより好ましい。この酸価が30mg KOH/g未満では現像時間が長くなる傾向があり、200mg KOH/g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。また、現像工程として溶剤現像を行う場合は、カルボキシル基を有する重合性単量体を少量に調製することが好ましい。

【0051】

また、(A)バインダーポリマーは必要に応じて波長400~450nmの光に対して感光性を有する特性基をその分子内に有していてもよい。

20

【0052】

次に、(B)成分である、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する光重合性化合物(以下、「光重合性化合物」という。)について説明する。

【0053】

(B)光重合性化合物としては、例えば、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、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、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。これらは単独で、または2種類以上を組み合わせて使用される。耐めっき性、密着性の観点から、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物また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。また、分子内に一つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性不飽和化合物と、分子内に二つ以上の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性不飽和化合物とを組み合わせて用いることが、本発明の効果をより確実に得る観点より好ましい。

30

【0054】

上記多価アルコールに、-不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、たとえば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2~14でありプロピレン基の数が2~14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(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、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO, PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で、または2種類以上を組み合わせて使用される。ここで、「EO」とはエチレンオキシドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキシド基のブロック構造を有するものを示す。また、「

40

50

PO」とはプロピレンオキサイドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキサイド基のブロック構造を有するものを示す。

【0055】

上記ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物としては、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、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)プロパン等が挙げられる。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、たとえば、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る。

10

20

【0056】

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、BPE-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、BPE-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。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)プロパンの1分子内のエチレンオキサイド基の数は4~20であることが好ましく、8~15であることがより好ましい。これらは単独で、または2種類以上を任意に組み合わせて使用される。

30

【0057】

上記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としては、たとえば、位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとジイソシアネート化合物(イソホロンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等)との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO,PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、たとえば、UA-11(新中村化学工業(株)製、製品名)が挙げられる。また、EO,PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、たとえば、UA-13(新中村化学工業(株)製、製品名)が挙げられる。これらは単独で、または2種類以上を組み合わせて使用される。

40

【0058】

上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、たとえば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオ

50

キシアクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレートが挙げられる。これらは単独で、または2種類以上を任意に組み合わせて使用される。

【0059】

上記フタル酸系化合物としては、 p -クロロ- p -ヒドロキシプロピル- p -（メタ）アクリロイルオキシエチル- o -フタレート、 p -ヒドロキシアルキル- p -（メタ）アクリロイルオキシアルキル- o -フタレート等が挙げられる。これらは単独で、または2種類以上を任意に組み合わせて使用される。

【0060】

次に（C）成分である光重合開始剤について説明する。（C）光重合開始剤には、4,4'-ビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン及び/又は4,4'-ビス（アルキルアミノ）ベンゾフェノンが構成成分として少なくとも含まれている。ここで、4,4'-ビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノンは、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、又は4,4'-ビス（メチルエチルアミノ）ベンゾフェノンであることが好ましい。なお、（C）光重合開始剤には、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンが構成成分として少なくとも含まれていることがさらに好ましい。そして、感光性樹脂組成物層中の4,4'-ビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン及び/又は4,4'-ビス（アルキルアミノ）ベンゾフェノンの配合量（含有量）は、以下の条件を満たすように調節されている。

【0061】

すなわち、感光性樹脂組成物層の層厚 Q [μm]と、感光性樹脂組成物層中の（A）バインダーポリマーの総質量 W_a [g]と、感光性樹脂組成物層中の（B）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する光重合性化合物の総質量 W_b [g]と、感光性樹脂組成物層中の4,4'-ビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン及び/又は4,4'-ビス（アルキルアミノ）ベンゾフェノンの質量 W_c [g]とが、下記式（1）～（3）で表される条件を同時に満たすように調節されている。

$$P = \{ W_c / (W_a + W_b) \} \times 100 \quad \dots (1)$$

$$P \times Q = R \quad \dots (2)$$

$$6.5 \leq R \leq 17.5 \quad \dots (3)$$

【0062】

ここで、 R が6.5未満であると、波長400～450nm光に対するO.D.値が小さく、十分に光を吸収できないため、感度が低くなる。また、 R が17.5を超えるとO.D.値が高く、感度は高くできるものの、感光性エレメントの底部まで光が到達しにくくなるため該底部の硬化性が悪くなり、現像後のレジスト形状が逆台形状になったり、解像度が不十分となる。

【0063】

また、上記 R が下記式（4）で表される条件を満たすことが好ましく、下記式（5）で表される条件を満たすことより好ましい。

$$7.2 \leq R \leq 16.8 \quad \dots (4)$$

$$9.6 \leq R \leq 14.4 \quad \dots (5)$$

【0064】

その他の上記（C）光重合開始剤成分としては、例えば、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）-プタノン-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

10

20

30

40

50

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。

【0065】

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。また、密着性及び感度の見地からは、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て使用される。

【0066】

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(オキセタン化合物等)、カチオン重合開始剤、マラカイトグリーン等の染料、トリプ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質量部に対して各々0.01~20質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。

10

【0067】

また、本発明の感光性樹脂組成物は、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質量%程度の溶液としてもよい。この溶液を感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を形成するための塗布液として使用することができる。

20

【0068】

また、上記の塗布液は、後述の支持フィルム上に塗布・乾燥させて感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を形成させるために使用してもよいが、例えば、金属板の表面、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金の表面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、保護フィルムを被覆して用いてもよい。

【0069】

また、感光性樹脂組成物層の層厚Qは、感光性エレメントの用途により異なるが、乾燥後の厚みで1~100 μ m程度であることが好ましい。上述の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

【0070】

(感光性エレメント)

次に、本発明の感光性エレメントについて説明する。本発明の感光性エレメントは、支持フィルムと、該支持フィルム上に配置される感光性樹脂組成物層とを少なくとも有するものである。なお、本発明の感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層における支持フィルムに接触している面と反対側の面上に、さらに保護フィルムを備えていてもよい。

40

【0071】

支持フィルムは、例えば、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、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。また、支持フィルム(重合体フィルム)は、厚みが1~100 μ mであることが好ましい。この厚みが5 μ m未満では現像前の支持フィルム剥離の際に支持フィルムが破れやすくなる傾向があり、25 μ mを超えると解像度が低下する傾向がある。なお、重合体フィルムは、一つを感光性樹脂組成物層の支持体として、他の一つを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使用してもよい。

【0072】

保護フィルムは、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

50

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。尚、「フィッシュアイ」とは、材料を熱溶解し、混練、押し出し、2軸延伸、キャスト法等によりフィルムを製造する際に、材料の異物、未溶解物、酸化劣化物等がフィルム中に取り込まれたものである。

【0073】

保護フィルムとしては、例えば、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、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。市販のものとして、例えば、王子製紙社製アルファンMA-410、E-200C、信越フィルム社製等のポリプロピレンフィルム、帝人社製PS-25等のPSシリーズなどのポリエチレンテレフタレートフィルム等が挙げられるがこれに限られたものではない。

10

【0074】

保護フィルムは、厚みが1~100 μm であることが好ましく、5~50 μm であることがより好ましく、5~30 μm であることが更に好ましく、15~30 μm であることが特に好ましい。この厚みが1 μm 未満ではラミネートの際、保護フィルムが破れる傾向があり、100 μm を超えると廉価性に劣る傾向がある。

【0075】

感光性樹脂組成物層は、本発明の感光性樹脂組成物を先に述べたような溶剤に溶解して固形分30~60質量%程度の溶液(塗布液)とした後に、係る溶液(塗布液)を支持フィルム上に塗布して乾燥することにより形成することが好ましい。塗布は、例えば、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアナイフコータ、ダイコータ、バーコータ等の公知の方法で行うことができる。乾燥は70~150、5~30分間程度で行うことができる。また、感光性樹脂組成物中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点から、2質量%以下とすることが好ましい。

20

【0076】

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 であることが好ましく、1~50 μm であることがより好ましい。この厚みが1 μm 未満では工業的に塗工困難な傾向があり、100 μm を超えると本発明の効果が小さくなり、接着力、解像度が低下する傾向がある。

【0077】

また、感光性樹脂組成物層は、波長365nmの紫外線に対する透過率が5~75%であることが好ましく、7~60%であることがより好ましく、10~40%であることが特に好ましい。この透過率が5%未満では密着性が劣る傾向があり、75%を超えると解像度が劣る傾向がある。上記透過率は、UV分光計により測定することができ、上記UV分光計としては、日立製作所社製228A型Wビーム分光光度計等が挙げられる。

30

【0078】

上記方法により形成した感光性樹脂組成物層は、露光波長405nmに対するO.D.値が0.20~0.70のものが好ましく、0.25~0.65のものがより好ましい。感光性樹脂組成物層のO.D.値が上記範囲内の場合には、感光性樹脂組成物層は露光光として波長400~450nmの光を使用した場合に十分な感度及び解像度を得ることができ、然も良好なレジスト形状を得ることのできる。上記O.D.値が0.20未満であると、重合反応をするために十分な光を吸収できないため、感度が低くなる傾向がある。他方、上記O.D.値が0.65を超えると、感度は高いものの、底部まで光が到達しにくくなるため底部の硬化性が悪くなり、現像後のレジスト形状が逆台形状になったり、解像度が悪くなったりする傾向がある。

40

【0079】

本発明の感光性エレメントは、更にクッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層等を有していてもよい。また得られた感光性エレメントはシート状、又は巻芯にロール状に巻き取って保管することができる。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

50

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。

【0080】

（レジストパターンの形成方法）

次に、本発明のレジストパターンの形成方法について説明する。本発明のレジストパターンの形成方法は、上述した本発明の感光性エレメントが保護フィルムを備えている場合には、その保護フィルムを感光性樹脂組成物層から徐々に剥離させ、これと同時に徐々に露出してくる感光性樹脂組成物層の面の部分を、回路形成用基板の回路を形成すべき面に密着させることにより、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層を積層する第1工程と、感光性樹脂組成物層の露光すべき所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる第2工程と、次いで、露光部以外の未露光部を除去する第3工程と、を少なくとも含むこと、を特徴とするものである。なお、「回路形成用基板」とは、絶縁層と絶縁層上に形成された導体層とを備えた基板をいう。

10

【0081】

第1工程における回路形成用基板上への感光性樹脂組成物層の積層方法としては、保護フィルムを除去した後、感光性樹脂組成物層を加熱しながら感光性樹脂組成物層を回路形成用基板に圧着することにより積層する方法が挙げられる。なお、この作業は、密着性及び追従性を見地から減圧下で積層することが好ましい。感光性エレメントの積層は、感光性樹脂組成物層及び/又は回路形成用基板を70～130℃に加熱することが好ましく、圧着圧力は、0.1～1.0MPa程度（1～10kgf/cm²程度）とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を上記のように70～130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。

20

【0082】

第2工程における露光部を形成する方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像上に照射する方法（マスク露光法）が挙げられる。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する支持フィルムが活性光線に対して透明である場合には、支持フィルムを通して活性光線を照射することができ、支持フィルムが遮光性である場合には、支持フィルムを除去した後感光性樹脂組成物層に活性光線を照射する。また、レーザ直接描画露光法や、複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法などの直接描画法により活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。

30

【0083】

複数のミラーを配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法としては、例えば、13～17μm角程度のミラーを48万～80万個程度配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法がある。より具体的には、例えば、テキサス インスツルメンツ社の「デジタルライトプロセッシング」露光法（DLP（Digital Light Processing））、ペンタックス社の「データ・ダイレクト・イメージング・システム」、BALL Conductor社の「マスクレス リソグラフィ システム（Maskless Lithography System）」等と呼ばれる方法が挙げられる。上記直接描画法の核となる機能を果たす配列されたミラーは、例えば、「マイクロミラー・アレイ」、「2次元表示素子」、「DMD（Digital Mirror Device）」等と呼ばれる。

40

【0084】

活性光線の光源としては、公知の光源、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀

50

蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、A r イオンレーザ、半導体レーザ等の紫外線、可視光などを有効に放射するものが用いられる。本発明においては、水銀灯光源の波長365nm以下の光を、フィルタを使用して90%（より好ましくは99.0%、さらに好ましくは99.5%）以上カットした活性光線、波長400~450nm（より好ましくは400~415nm）の光（活性光線）、あるいは半導体レーザの波長405nmの光（活性光線）を用いることが望ましい。波長365nm以下の光をカットするフィルタとしては、例えば、シグマ光機社製シャープカットフィルタSCF-100S-39Lなどを用いることが出来る。また、光源として、レーザ（より好ましくは半導体レーザダイオード、さらに好ましくは窒化ガリウム系半導体レーザ）、青色レーザ（より好ましくは窒化ガリウム系青色レーザ）を用いることが好ましく、さらに、この場合には波長400~450nm（より好ましくは400~415nm）の光（活性光線）を照射することが好ましい。

10

【0085】

また、本実施形態において、上記光源の光としては、波長400~450nmの光を照射することが好ましく、波長400~415nmの光がより好ましい。水銀灯のように波長365nm以下の光を多く発する光源を露光光とする場合、波長365nm以下の光をフィルタを使用して90%以上カットして光を照射することが好ましく、99.0%以上カットすることがより好ましく、99.5%以上カットすることが特に好ましい。波長365nm以下の光をカットするフィルタとしては、例えば、シグマ光機社製シャープカットフィルタSCF-100S-39L等を用いることができる。また、光源としては、レーザを用いることが好ましく、半導体レーザダイオードを用いることがより好ましく、窒化ガリウム系半導体レーザ及び青色レーザを用いることが特に好ましい。青色レーザとしては、窒化ガリウム系青色レーザが好ましい。更に、レーザ光源を露光光とする場合、波長400~450nmの光を照射することが好ましく、波長400~415nmの光がより好ましく、波長405nmの光が特に好ましい。また、13~17 μ m角程度のミラーを48万~80万個程度配列し、各々のミラーの角度を必要に応じて変更することにより、露光光が画像状になる直接描画法で露光する方法は波長400~450nmの光により行われることが好ましく、波長400~415nmの光がより好ましく、波長400~410nmの光が特に好ましい。

20

【0086】

また、上記に例示した光源の光として、光源の発振スペクトルにおける波長400nm~450nmの面積積分強度aが、波長300nm以上400nm未満の面積積分強度bの10倍以上である光を照射することも好ましい。図1は、水銀灯光源の発振スペクトル図である。水銀灯を光源としてそのまま露光した場合、図1のように発される光の波長領域は広く、波長365nmの光（i線）を中心とした人体に有害な紫外線である波長400nm未満の光が照射されてしまう。そこで、図2のようにカットフィルタを用いて、人体に有害な紫外線である波長300nm以上400nm未満の発振スペクトルの面積積分強度をbとし、照射される波長400~450nmの光の面積積分強度をaとしたときに、aがbの10倍以上となるようカットすることが好ましい。ここで、図2は、フィルタを使用した水銀灯光源の発振スペクトル図である。

30

40

【0087】

次いで、露光後、第3工程における露光部以外の部分を除去する方法としては、まず、感光性樹脂組成物層上に支持フィルムが存在している場合には、支持フィルムを除去し、その後、ウェット現像、ドライ現像等で露光部以外の部分を除去して現像する方法が挙げられる。これによりレジストパターンが形成される。

【0088】

例えば、ウェット現像の場合は、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤系現像液等の感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、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現像する。

【0089】

50

現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。

【0090】

また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0.1～5質量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5質量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。また、現像に用いる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、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

10

【0091】

上記水系現像液としては、水又はアルカリ水溶液と一種以上の有機溶剤とからなる現像液が挙げられる。ここでアルカリ性水溶液の塩基としては、先に述べた物質以外に、例えば、ホウ砂やメタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノプロパノール-2、モルホリン等が挙げられる。現像液のpHは、レジストの現像が十分にできる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH8～12とすることが好ましく、pH9～10とすることがより好ましい。

20

【0092】

上記有機溶剤としては、例えば、三アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。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。有機溶剤の濃度は、通常、2～90質量%とすることが好ましく、その温度は、現像性にあわせて調整することができる。また、水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入することもできる。

30

【0093】

これらの有機溶剤は、引火防止のため、1～20質量%の範囲で水を添加することが好ましい。また、必要に応じて2種以上の現像方法を併用してもよい。現像の方式には、ディップ方式、パトル方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。

【0094】

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/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。また、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。

40

【0095】

(プリント配線板の製造方法)

次に、本発明のプリント配線板の製造方法について説明する。本発明のプリント配線板の製造方法は、上記本発明のレジストパターンの形成方法により、レジストパターンの形成された回路形成用基板をエッチング又はめっきするものである。

【0096】

50

回路形成用基板のエッチング及びめっきは、形成されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の導体層等に対して行われる。エッチングを行う場合のエッチング液としては、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、過酸化水素エッチング液が挙げられ、これらの中では、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが好ましい。また、めっきを行う場合のめっき方法としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル - 塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケル等のニッケルめっき、ハード金メッキ、ソフト金メッキ等の金メッキなどが挙げられる。

【0097】

エッチング又はめっき終了後、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更に強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10質量%水酸化ナトリウム水溶液、1～10質量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられ、浸漬方式及びスプレー方式を単独で使用してもよいし、併用してもよい。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。以上によりプリント配線板が得られる。

【実施例】

【0098】

以下、本発明の好適な実施例について更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0099】

まず、表1及び表2に示す成分を配合し、実施例1～実施例3、並びに、比較例1及び比較例2の感光性樹脂組成物の溶液を得た。

【0100】

【表1】

材料		配合量
(A)成分	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/スチレン (質量比 25/50/25、重量平均分子量 55,000)、 2-メトキシエタノール及びトルエン溶液、 固形分酸価 163.1mgKOH/g	固形分 Wa 56g
(B)成分	ビスフェノール A 骨格 EO 変性ジメタクリレート	Wb 44g
(C)成分1	2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,5-4',5'- テトラフェニル-1,2'-ビミダゾール	3.2g
(C)成分2	4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン	表2に記載
発色剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.4g
染料	マラカイトグリーン	0.05g
溶剤1	アセトン	10g
溶剤2	トルエン	7g
溶剤3	N,N-ジメチルホルムアミド	3g
溶剤4	メタノール	3g

【0101】

【表 2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
4,4'-ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノンの配合量 W _c	0.3g	0.5g	0.7g	0.1g	0.9g

【0102】

10

次いで、得られた感光性樹脂組成物（実施例 1～実施例 3、並びに、比較例 1 及び比較例 2）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 GS-16，帝人社製）上に均一に塗布し、100 の熱風対流式乾燥機で 10 分間乾燥し感光性エレクトメント（実施例 1～実施例 3、並びに、比較例 1 及び比較例 2）を得た。各感光性エレクトメントの感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、それぞれ 24 μm であった。

【0103】

次に、UV 分光計（社日立製作所製，商品名：「U-3310 分光光度計」）を用いて、各感光性エレクトメント（実施例 1～実施例 3、並びに、比較例 1 及び比較例 2）の感光性樹脂組成物層の露光波長に対する O.D. 値を測定した。O.D. 値は、まず測定側に支持フィルム及び感光性樹脂組成物層からなる各感光性エレクトメントを置き、リファレンス側に支持フィルムを置き、吸光度モードにより 550～300 nm までを連続測定し、365 nm、405 nm における値を読みとることにより測定した。その結果を後述の表 3 に示す。

20

【0104】

一方、銅箔（厚さ 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、製品名 MCL-E-67）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、銅張積層板（基板）を得た。次いで、銅張積層板 80 に加温した後、銅張積層板上に各感光性エレクトメント（実施例 1～実施例 3、並びに、比較例 1 及び比較例 2）の保護フィルムを除去しながら、各感光性樹脂組成物層が銅張積層板の表面上に密着するようにして、120 で 4 kg f/cm² の圧力下でラミネート（積層）した。

30

【0105】

次に、各感光性エレクトメントが積層された銅張積層板を冷却し 23 になった時点で、ポリエチレンテレフタレート面に、濃度領域 0.00～2.00、濃度ステップ 0.05、タブレットの大きさ 20 mm × 18.7 mm、各ステップの大きさが 3 mm × 1.2 mm である 41 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 6/6～35/35（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た。次に、更にその上に、波長 365 nm 以下の光を 99.5% 以上カットするためにシグマ光機社製シャープカットフィルタ SCF-100S-39L を置き、5 kW ショートアークランプを光源とする平行光露光機（オーク製作所製、製品名 EXM-1201）を用いて、41 段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が 14 段、17 段、20 段となる露光量で露光を行った。

40

【0106】

41 段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が 17 段となる露光量を感度とした。なお、照度の測定はシャープカットフィルタを透過した光について、405 nm 対応プローブを適用した紫外線照度計（ウシオ電機社製、商品名：「UIT-101」）を用いて行い、照度 × 露光時間を露光量とした。

【0107】

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 質量% 炭酸ナトリウム水溶液を 24 秒間スプレーし、未露光部分を除去した。その後、銅張り積層板上に形成

50

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、感光性樹脂組成物の光感度を評価した。その結果を後述の表3に示す。光感度は、ステップタブレットの段数で示され、このステップタブレットの段数が高いほど、光感度が高いことを示す。

【0108】

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、なおかつラインが蛇行、カケを生じることなく生成され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。感度および解像度の評価は、共に、数値が小さいほど良好な値である。その結果を後述の表3に示す。

【0109】

現像後のレジスト形状は、日立走査型電子顕微鏡S-500Aを用いて観察した。レジスト形状は矩形に近いことが望ましい。その結果を後述の表3に示す。

【0110】

【表3】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
P = {Wc / (Wa + Wb)} × 100		0.3	0.5	0.7	0.1	0.9
Q / μm		24	24	24	24	24
R (= P × Q)		7.2	12	16.8	2.4	21.6
O.D.値	365nm	0.94	1.45	2.07	0.39	2.75
	405nm	0.30	0.44	0.62	0.14	0.81
感度 (mJ/cm ²)		1227	974	786	1958	694
解像度 (μm)	ST=14/41	18	18	18	18	20
	ST=17/41	18	18	18	20	18
	ST=20/41	22	20	22	30	22
レジスト形状		矩形	矩形	矩形	矩形	逆台形

20

30

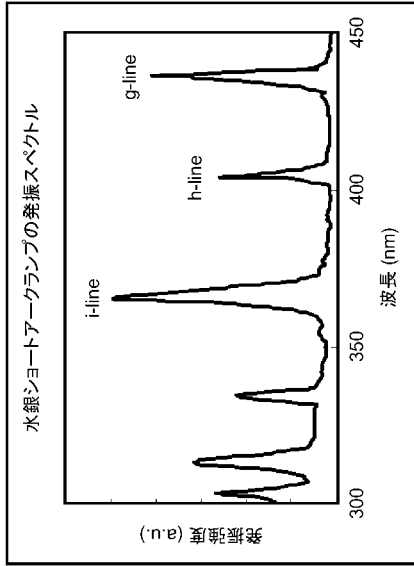
【図面の簡単な説明】

【0111】

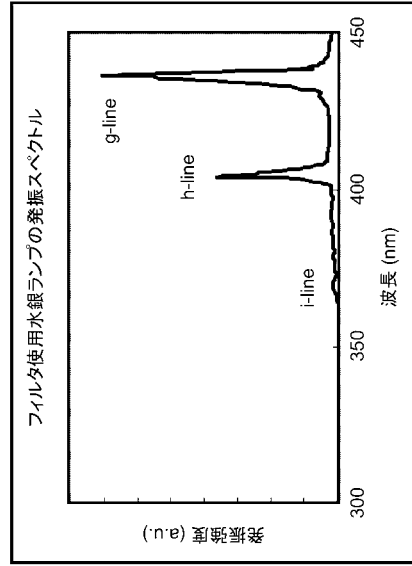
【図1】水銀灯光源の発振スペクトル図である。

【図2】フィルタを使用した水銀灯光源の発振スペクトル図である。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 K 3/18

D

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB15 AC01 AC08 AD01 BC13 BC42 CA03
DA05 EA08 FA17
5E339 AB02 BC02 BD06 BD08 BE13 CC01 CC02 CD01 CE14 CE19
CF06 CF16 CF17 CG04 DD02 GG02
5E343 AA02 AA15 AA17 BB24 BB67 BB72 CC63 CC65 DD33 DD43
DD76 ER12 FF01 FF16 GG08