(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3640869号
(P3640869)
(45)発行日　平成17年4月20日(2005.4.20)　(24)登録日　平成17年1月28日(2005.1.28)

(51)Int.Cl.[7]	F I
G03F 7/027	G03F 7/027 502
C08F 2/44	C08F 2/44 C
C08F 2/46	C08F 2/46
C08F 220/10	C08F 220/10
C08F 291/06	C08F 291/06

請求項の数 3　(全 15 頁)　最終頁に続く

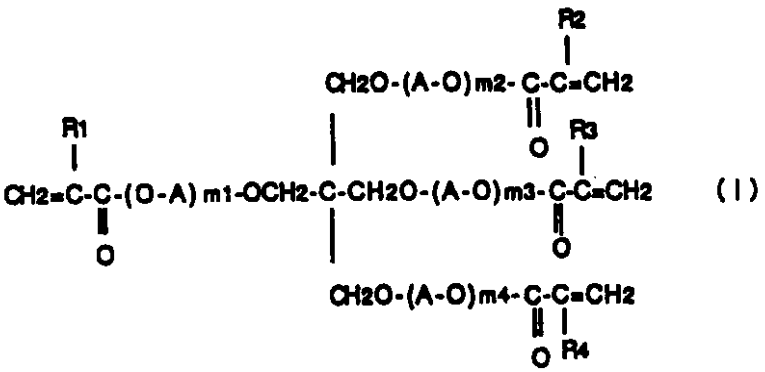
(21)出願番号　特願2000-228871(P2000-228871)
(22)出願日　平成12年7月28日(2000.7.28)
(65)公開番号　特開2002-40646(P2002-40646A)
(43)公開日　平成14年2月6日(2002.2.6)
審査請求日　平成14年4月5日(2002.4.5)

(73)特許権者　303046277
旭化成エレクトロニクス株式会社
東京都新宿区西新宿一丁目２３番７号
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(74)代理人　100068238
弁理士　清水　猛
(74)代理人　100095902
弁理士　伊藤　穣
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(72)発明者　五十嵐　勉
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光重合性組成物

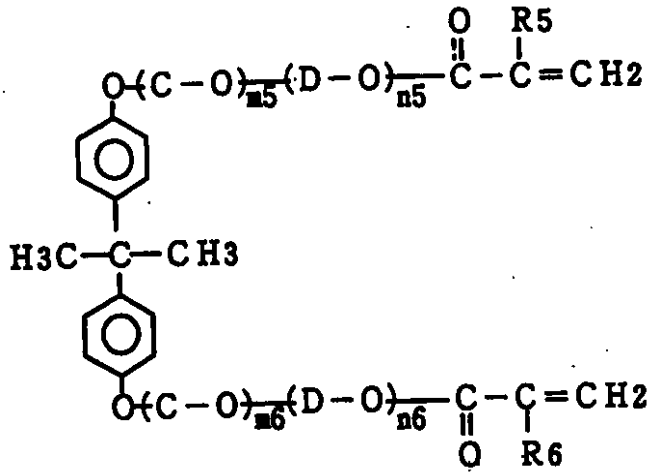
(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）カルボキシル基含有量が酸当量で１００～６００であり、かつ、重量平均分子量が２万～５０万の線状重合体Ｐからなるバインダー用樹脂、２０～９０重量％、
（ｂ）下記式（Ｉ）の光重合性不飽和化合物、３～３０重量％、
【化１】



(I)

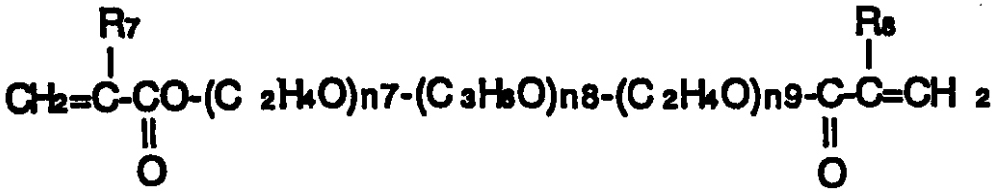
（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４はＨまたはCH_3であり、これらは同一であっても異なっていてもよい。また、ＡはC２Ｈ４であり、ｍ１＋ｍ２＋ｍ３＋ｍ４は０～２０の整数

である。）
（ｃ）上記（ｂ）成分以外の光重合性不飽和化合物であって、下記式（ＩＩ）または（ＩＩＩ）で表される光重合性不飽和化合物、若しくはポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートまたはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、５～４０重量％、及び
（ｄ）２，４，５－トリアリールイミダゾリル二量体を含む光重合開始剤、０．０１～３０重量％を含有し、
かつ（ｂ）の光重合性不飽和化合物と（ｃ）の光重合性不飽和化合物との合計が７～６０重量％であることを特徴とする光重合性組成物。
【化２】



(II)

（式中、Ｒ５、Ｒ６はＨまたはCH_3であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、Ｃ、ＤはC_2H_4またはC_3H_6でありこれらは相異なる。ｍ５＋ｍ６は２～１６、ｎ５＋ｎ６は２～１６の整数でありｍ５、ｍ６、ｎ５、ｎ６は正の整数である。）
【化３】



(III)

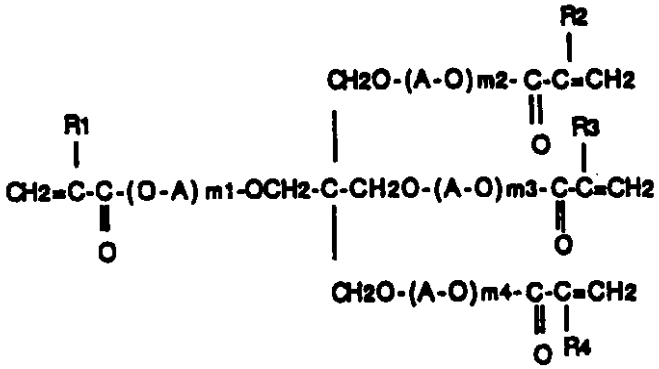
（式中、Ｒ７、Ｒ８はＨまたはCH_3でありこれらは同一であっても相違してもよい。ｎ７、ｎ８、ｎ９は３～２０の整数である。）
【請求項２】
（ａ）成分のバインダー用樹脂として、カルボキシル基含有量が酸当量で１００～６００であり、かつ、重量平均分子量が２万～５０万の線状重合体Ｐ、及びカルボキシル基含有量が酸当量で１００～６００であり、かつ、重量平均分子量が３万～９万のフェニル基を有するビニル化合物を共重合成分の一つとする線状重合体Ｑをその重量比率（Ｐ／Ｑ）が、９０／１０～１０／９０となるように混合したバインダー用樹脂を用いることを特徴とする請求項１記載の光重合性組成物。
【請求項３】
支持体上に請求項１または２記載の光重合性組成物からなる層を設けた光重合性樹脂積層体。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は光重合性組成物および光重合性樹脂積層体に関し、更に詳しくはプリント回路板作成に適したアルカリ現像可能な光重合性組成物および光重合性樹脂積層体に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、プリント回路作成用のレジストとして支持層と光重合性層から成る、いわゆるドライフィルムレジスト（以下ＤＦＲと略称）が用いられている。ＤＦＲは、一般に支持フィルム上に光重合性組成物を積層し、多くの場合、さらに該組成物上に保護用のフィルムを積層することにより調製される。ここで用いられる光重合性層としては、現在、現像液として弱アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型が一般的である。
【０００３】
ＤＦＲを用いてプリント回路板を作成するには、まず保護フィルムを剥離した後、銅張積層板等の永久回路作成用基板上にラミネーター等を用いＤＦＲを積層し、配線パターンマスクフィルム等を通し露光を行う。次に必要に応じて支持フィルムを剥離し、現像液により未露光部分の光重合性組成物を溶解、もしくは分散除去し、基板上に硬化レジスト画像を形成させる。
このようにして形成されたレジスト画像をマスクとして基板の金属表面をエッチング、またはめっきによる処理を行い、次いでレジスト画像を現像液よりも強いアルカリ水溶液を用いて剥離して、プリント配線板等を形成する。特に最近は工程の簡便さから貫通孔（スルーホール）を硬化膜で覆い、その後エッチングするいわゆるテンティング法が多用されている。エッチングは塩化第二銅、塩化第二鉄、銅アンモニア錯体溶液などが用いられる。ＤＦＲは三層構造のロール状態で保存されるため、保存時に端面から光重合層がはみだす、いわゆるエッジフューズという現象が起こることがあり、取り扱い上好ましくない。
【０００４】
また、ＤＦＲにおける未露光の光重合性層が硬いと、それを基板上にラミネートした時に密着性が悪く、凹凸の有る基板表面においては、光重合性層が凹凸を埋めることができず空間を生じることがある。このような空間が生じると、エッチング液が基板に浸透するため、断線、欠け等の不良が生じる。また、剥離工程において剥離片形状が大きく、砕けないと搬送ロールに絡み付くといったトラブルが生じる。
また、近年のプリント配線板微細化に伴い、高解像性が要求され、生産性の観点から現像時間、剥離時間等の高速化が望まれている。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
上述したようなエッジフューズを改良するためには、光重合性層におけるバインダー用樹脂の配合割合を相対的に増加させれば良いが、そうすると光重合性層の基板への追従性が低下し硬化膜の柔軟性が低下する。また、光重合性層の基板への追従性を良くするには、光重合性層におけるバインダー用樹脂の配合割合を相対的に減少させれば良いが、そうするとエッジフューズの悪化、剥離時間が増加するという問題点が生じる。また、光重合性層におけるバインダー用樹脂の分子量が大きい場合は剥離片形状が大きく、搬送ロールに絡み付くといった問題が発生し、また高速現像性、高解像性を発現することは困難である。従ってこれら特性を同時に満足する光重合性組成物が望まれていた。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の線状重合体と一般式（Ｉ）で表される光重合可能な不飽和化合物をＤＦＲに用いた場合、エッジフューズ性と光重合性層の基板への追従性が良好、剥離片形状が細片、高解像性、高速現像性になる等の特性が得られることを見いだし、本発明を完成するに至った。すなわち、本願は以下の発明を提供する。
（１）（ａ）カルボキシル基含有量が酸当量で１００～６００であり、かつ、重量平均分

子量が２万～５０万の線状重合体Ｐからなるバインダー用樹脂、２０～９０重量％、（ｂ）下記式（Ｉ）の光重合性不飽和化合物、３～３０重量％、

【０００７】

【化４】



(I)

【０００８】

（式中、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３、Ｒ４はＨまたはCH_3であり、これらは同一であっても異なっていてもよい。また、ＡはC_2H_4であり、ｍ１＋ｍ２＋ｍ３＋ｍ４は０～２０の整数である。）

【０００９】

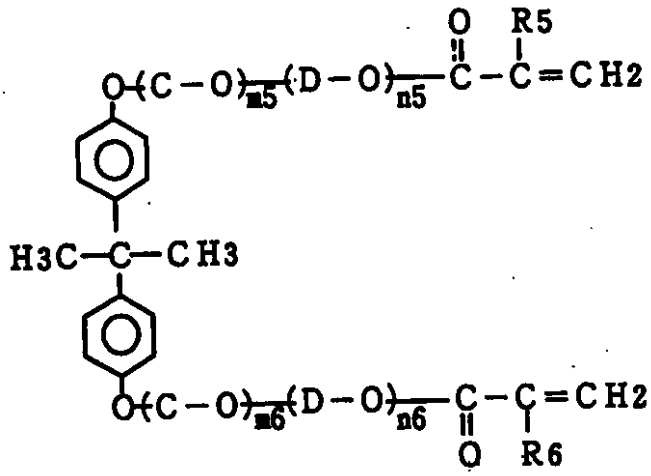
（ｃ）上記（ｂ）成分以外の光重合性不飽和化合物であって、下記式（ＩＩ）または（ＩＩＩ）で表される光重合性不飽和化合物、若しくはポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートまたはポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、５～４０重量％、及び

（ｄ）２，４，５－トリアリールイミダゾリル二量体を含む光重合開始剤、０．０１～３０重量％を含有し、

かつ（ｂ）の光重合性不飽和化合物と（ｃ）の光重合性不飽和化合物との合計が７～６０重量％であることを特徴とする光重合性組成物。

【００１０】

【化５】



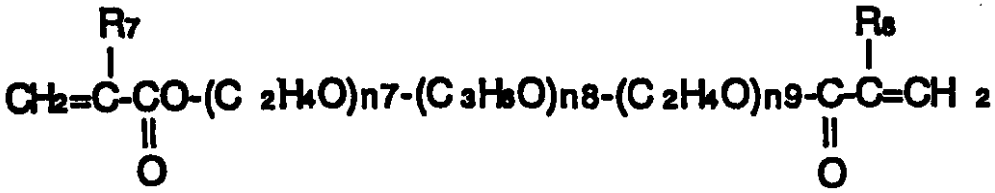
(II)

【００１１】

（式中、Ｒ５、Ｒ６はＨまたはCH_3であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、Ｃ、ＤはC_2H_4またはC_3H_6でありこれらは相異なる。ｍ５＋ｍ６は２～１６、ｎ５＋ｎ６は２～１６の整数でありｍ５、ｍ６、ｎ５、ｎ６は正の整数である。）

【００１２】

【化６】



(III)

【００１３】
（式中、Ｒ7 、Ｒ8 はＨまたはＣＨ$_3$ でありこれらは同一であっても相違してもよい。ｎ7 、ｎ8 、ｎ9 は３～２０の整数である。）
【００１４】
なお、ここで用いられる線状重合体Ｐの重量平均分子量としては、好ましくは１５万～３０万であり、さらに好ましくは１８～２５万である。
（２）（ａ）バインダー用樹脂として、カルボキシル基含有量が酸当量で１００～６００であり、かつ、重量平均分子量が２万～５０万の線状重合体Ｐ、及びカルボキシル基含有量が酸当量で１００～６００であり、かつ、重量平均分子量が３万～９万のフェニル基を有するビニル化合物を共重合成分の一つとする線状重合体Ｑをその重量比率（Ｐ／Ｑ）が、９０／１０～１０／９０となるように混合したバインダー用樹脂を用いることを特徴とする上記（１）記載の光重合性組成物。
【００１５】
なお、ここで用いられる線状重合体Ｐの重量平均分子量としては、好ましくは１５万～３０万であり、さらに好ましくは１８～２５万である。
【００１６】
（３）支持体上に上記（１）または（２）記載の光重合性組成物からなる層を設けた光重合性樹脂積層体。
【００１７】
以下、本発明を詳細に説明する。
本発明者は一般式（Ｉ）の光重合可能な不飽和化合物を特定の化合物と組み合わせた光重合性組成物を初めてＤＦＲに用いることによって、高追従性や高解像度等の卓越した効果を達成することに成功した。
本発明に用いられる一般式（Ｉ）の化合物において、剥離片形状の点からＡまたはＢがＣ$_2$Ｈ$_4$であり、他方はＣ$_3$Ｈ$_6$を含有しないものであることが好ましい。また、ｍ1＋ｍ2＋ｍ3＋ｍ4及びｎ1＋ｎ2＋ｎ3＋ｎ4が２０を越えると、ＤＦＲとした場合、相対的に二重結合濃度が低くなるので十分な感度がでなくなる。
本発明に用いるバインダー用樹脂（ａ）を構成する線状重合体Ｐに含まれるカルボキシル基の量は酸当量で１００～６００である必要があり、好ましくは３００～４００である。
【００１８】
また、線状重合体Ｐの分子量は２～５０万である必要がある。線状重合体Ｐの分子量が５０万を超えると現像性が低下し、２万未満ではテンティング膜強度、エッジフューズ性が悪化する。本発明の効果をさらに良く発揮するためには、線状重合体Ｐの分子量は、好ましくは１５万～３０万であり、さらに好ましくは１８～２５万である。
ここで酸当量とはその中に１当量のカルボキシル基を有するポリマーの重量を言う。なお、酸当量の測定は電位差滴定法により行われる。また分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により重量平均分子量（ポリスチレン換算）として求められる。
【００１９】
また、線状共重合体中のカルボキシル基はＤＦＲにアルカリ水溶液に対する現像性や剥離

性を与えるために必要である。酸当量が１００未満では、現像耐性が低下し解像性、密着性に悪影響を及ぼし、６００を超えると現像性や剥離性が低下する。
線状共重合体Ｐは下記の２種類の単量体の中より各々一種またはそれ以上の単量体を共重合させることにより得られる。第一の単量体は分子中に重合性不飽和基を一個有するカルボン酸または酸無水物である。例えば（メタ）アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステル等である。第二の単量体は非酸性で、分子中に重合性不飽和基を一個有し、光重合性層の現像性、エッチング及びめっき工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれる。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）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート類がある。また、フェニル基を有するビニル化合物（例えばスチレン）も用いることができる。

【００２０】
線状共重合体Ｐは単独で用いても追従性、密着性は良好であるが、線状共重合体Ｑと併用することにより、より迅速な現像処理が可能となる。また、併用する場合のＰ／Ｑ（重量比）は９０／１０～１０／９０である。
本発明に用いる線状共重合体Ｂに含まれるカルボキシル基の量は、酸当量で１００～６００である必要があり、好ましくは３００～４００である。また、線状共重合体Ｑの分子量は３万～９万である必要がある。線状共重合体Ｑの分子量が９万を超えると現像性が低下し、３万未満ではテンティング膜強度、エッジフューズ性が悪化する。

【００２１】
ここで酸当量とはその中に１当量のカルボキシル基を有するポリマーの重量を言う。なお、酸当量の測定は電位差滴定法により行われる。また分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により重量平均分子量（ポリスチレン換算）として求められる。
また、線状共重合体中のカルボキシル基はＤＦＲにアルカリ水溶液に対する現像性や剥離性を与えるために必要である。酸当量が１００未満では、現像耐性が低下し解像性、密着性に悪影響を及ぼし、６００を超えると現像性や剥離性が低下する。

【００２２】
線状共重合体Ｑは、Ｐと同様、上記単量体から選ばれた単量体を共重合することにより得られるが、フェニル基を有するビニル化合物を必須成分とする。ビニル化合物としてはスチレンが好ましい。
本発明の光重合性組成物に含有されるバインダー用樹脂（ａ）の量は２０～９０重量％の範囲であり、好ましくは３０～７０重量％である。バインダー用樹脂（ａ）の量が２０重量％未満であるかまたは９０重量％を超えると、露光によって形成される硬化画像が十分にレジストとしての特性、例えば、テンティング、エッチング、各種めっき工程において十分な耐性を有しない。

【００２３】
本発明の光重合性組成物には、一般式（Ｉ）である化合物が３～３０重量％含まれることが必要があり、５～１５重量％がより好ましい。この量が３重量％より少ないと解像性に対する効果が充分ではなく、また、３０重量％を越えると剥離時間がおそくなり好ましくない。
本発明に用いられる（ｃ）成分の光重合性不飽和化合物としては、
１、６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１、４－シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、またポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、２－ジ（ｐ－ヒドロキシフェニル）プロパンジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（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、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリオキシエチル

トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート及びウレタン基を含有する多官能（メタ）アクリレート等がある。

【００２４】

また、（ｃ）成分として前記一般式（ＩＩ）と（ＩＩＩ）を併用する系も好ましく、また、請求項記載の一般式（ＩＩ）、（ＩＩＩ）以外の光重合性不飽和化合物も１種類以上同時に使用しても良い。同時に用いられる一般式（ＩＩ）、（ＩＩＩ）以外の光重合性不飽和化合物としては、上記不飽和化合物の他に、β－ヒドロキシプロピル－β’－（アクリロイルキシ）プロピルフタレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート等の単官能モノマーがあげられる。

【００２５】

一般式（ＩＩ）で表される化合物において、m5＋m6及びｎ5＋ｎ6は１６を越えると、ＤＦＲとした場合、相対的に二重結合濃度が低くなるので充分な感度がでなくなる。m5＋m6及びｎ5＋ｎ6は４～１２が好ましい。

また、一般式（ＩＩＩ）で表される化合物において、ｎ7、ｎ8、ｎ9が３よりも小さいと当該化合物の沸点が低下して、レジストの臭気が強くなり、使用が著しく困難になる。

【００２６】

また、ｎ7、ｎ8、ｎ9が２０を越えると単位重量あたりの光活性部位の濃度が低くなるため、実用的感度が得られない。

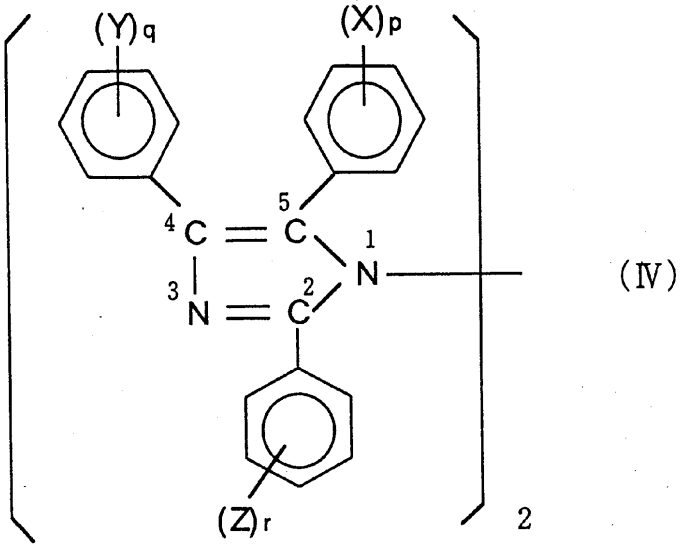
使用量は５～４０重量％が好ましく一般式（Ｉ）の化合物との合計は７～６０重量％であることが必要である。この量が７重量％未満では感度の点で充分ではなく、６０重量％を越えると、保存時の光重合性層のはみ出しが著しくなるため好ましくない。

【００２７】

本発明に用いられる光重合開始剤（ｄ）としては、高解像性の点で２，４，５－トリアリールイミダゾリル二量体を含むことが必須である。２，４，５－トリアリールイミダゾリル二量体は下記式（ＩＶ）で表される。

【００２８】

【化７】



(Ⅳ)

【００２９】

（式中、Ｘ、Ｙ、Ｚは水素、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基を表し、
ｐ、ｑ、ｒ、は１～５の整数である。）

【００３０】
２個のロフィン基を結合する共有結合は、１、１’－、１、２’－、１、４’－、２、２’－、２、４’－又は４、４’－位についているが、１、２’－化合物が好ましい。２，４，５－トリアリールイミダゾリル二量体には、例えば２－（Ｏ－クロロフェニル）－４、５－ジフェニルイミダゾリル二量体、２－（Ｏ－クロロフェニル）－４、５－ビス－（ｍ－メトキシフェニル）イミダゾリル二量体、２－（ｐ－メトシキフェニル）－４、５－ジフェニルイミダゾリル二量体等がある。
【００３１】
２，４，５－トリアリールイミダゾリル二量体とｐ－アミノフェニルケトンを併用する系は好ましく、ｐ－アミノフェニルケトンとしては、例えば、ｐ－アミノベンゾフェノン、ｐ－ブチルアミノフェノン、ｐ－ジメチルアミノアセトフェノン、ｐ－ジメチルアミノベンゾフェノン、ｐ－ｐ’－ビス（エチルアミノ）ベンゾフェノン、ｐ－ｐ’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン［ミヒラーズケトン］、ｐ－ｐ’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、ｐ－ｐ’－ビス（ジブチルアミノ）ベンゾフェノンなどがあげられる。
【００３２】
また、上記で示された化合物以外に他の光重合開始剤との併用も可能である。他の光重合開始剤としては、各種の活性光線、例えば紫外線などにより活性化された重合を開始する公知の化合物が用いられ、例えば、２－エチルアントラキノン、２－ｔｅｒｔ－ブチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテルなどのベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールなどがある。また例えばチオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２－クロロチオキサントン等のチオキサントン類と、ジメチルアミノ安息香酸アルキルエステル化合物等の三級アミン化合物との組み合わせもある。
【００３３】
また、例えば、９－フェニルアクリジン等のアクリジン類、１－フェニル－１、２－プロパンジオン－２－ｏ－ベンゾイルオキシム、１－フェニル－１、２－プロパンジオン－２－（ｏ－エトキシカルボニル）オキシム等のオキシムエステル類等がある。
本発明の光重合性組成物に含有される光重合開始剤の量は、０．０１重量～３０重量％であり、好ましくは、０．０５重量～１０重量％である。光重合開始剤の量が３０重量％を超えると光重合性組成物の活性吸収率が高くなり、光重合性樹脂積層体として用いた場合、光重合性層の底の部分の重合による硬化が不十分になる。また、光重合開始剤の量が０．０１重量％未満では十分な感度がでなくなる。
【００３４】
また、本発明の光重合性組成物の熱安定性、保存安定性を向上させるために、光重合性組成物にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。このようなラジカル重合禁止剤としては、例えば、ｐ－メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、塩化第一銅、２、６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、２、２’－メチレンビス（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２、２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、ジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。
【００３５】
本発明の光重合性組成物は、染料、顔料等の着色物質を含有させることもできる。このような着色物質としては、例えば、フクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンＳ，パラマジエンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー２Ｂ、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー２０、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。
また、光照射により発色する発色系染料を本発明の光重合性組成物に含有させることもできる。発色系染料としては、ロイコ染料またはフルオラン染料と、ハロゲン化合物の組み

合わせがある。ロイコ染料としては、例えば、トリス（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）メタン［ロイコクリスタルバイオレット］、トリス（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）メタン［ロイコマラカイトグリーン］等が挙げられる。

【００３６】

一方、ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルフォン、４臭化炭素、トリス（２、３－ジブロモプロピル）ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、１、１、１－トリクロロ－２、２－ビス（ｐ－クロロフェニル）エタン、ヘキサクロロエタン、トリアジン化合物、等が挙げられる。

【００３７】

トリアジン化合物としては、２、４、６－トリス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシフェニル）－４、６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジンが挙げられる。

また、このような発色系染料の中でもトリブロモメチルフェニルスルフォンとロイコ染料との組み合わせや、トリアジン化合物とロイコ染料との組み合わせが有用である。また本発明の光重合性組成物に必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有させることもできる。そのような添加剤としては、例えば、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類が挙げられる。

【００３８】

ＤＦＲ用の光重合性樹脂積層体とする場合には、上記光重合性樹脂組成物を支持層上に塗工する。支持層としては、活性光を透過する透明なものが望ましい。活性光を透過する支持層としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム、等が挙げられる。これらのフィルムは必要に応じ延伸されたものも使用可能である。

【００３９】

厚みは薄い方が画像形成性、経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要から１０～３０μｍのものが一般的である。支持体層と積層した光重合性層の反対側の表面に、必要に応じて保護層を積層する。支持層よりも保護層の方が光重合性層との密着力が充分小さく容易に剥離できることがこの保護層としての重要な特性である。

このような保護層としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。光重合性層の厚みは用途において異なるが、プリント回路板作製用には５～１００μｍ、好ましくは、５～５０μｍであり、光重合層が薄いほど解像力は向上する。また、光重合層が厚いほど膜強度が向上する。この光重合性樹脂積層体を用いたプリント回路板の作成工程は公知の技術により行われるが、以下に簡単に述べる。

【００４０】

保護層がある場合は、まず保護層を剥離した後、光重合性層をプリント回路板用基板の金属表面に加熱圧着し積層する。この時の加熱温度は一般的に４０～１６０℃である。次に必要ならば支持層を剥離しマスクフィルムを通して活性光により画像露光する。次に光重合性層上に支持フィルムがある場合には必要に応じてこれを除き、続いてアルカリ水溶液を用いて光重合層の未露光部を現像除去する。アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の水溶液を用いる。

【００４１】

これらのアルカリ水溶液は光重合性層の特性に合わせて選択されるが、一般的に０．５～３％の炭酸ナトリウム水溶液が用いられる。次に現像により露出した金属面に既知のエッチング法、またはめっき法のいずれかの方法を行うことにより、金属の画像パターンを形成する。その後、一般的に現像で用いたアルカリ水溶液よりも更に強いアルカリ性の水溶

液により硬化レジスト画像を剥離する。剥離用のアルカリ水溶液についても特に制限はないが、１％～５％の水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液が一般的に用いられる。また、現像液や剥離液に少量の水溶性有機溶媒を加えることも可能である。

【００４２】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の具体的実施形態の例について、実施例で説明する。

【００４３】

【実施例１】

表１に示された組成（実施例１の欄）の化合物を均一に溶解した。次にこの混合溶液を厚さ２０μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムにバーコーターを用いて均一に塗布し、９５℃の乾燥機中で４分乾燥した。この時の光重合性層の厚さは４０μｍであった。光重合性層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に２５μｍのポリエチレンフィルムを張り合わせ積層フィルムを得た。一方、３５μｍ圧延銅箔を積層した銅張積層板表面を湿式バフロール研磨（スリーエム社製、商品名スコッチブライト＃６００、２連）し、この積層フィルムのポリエチレンフィルムを剥しながら光重合性層をホットロールラミネーターにより１０５℃でラミネートした。この積層体にマスクフィルムを通して、超高圧水銀ランプ（オーク製作所ＨＭＷ－２０１ＫＢ）により６０ｍＪ/ｃｍ^{2}で光重合性層を露光した。続いてポリエチレンテレフタレート支持フィルムを剥離した後、３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液を約４５秒間スプレーし、未露光部分を溶解除去したところ良好な硬化画像を得た。

【００４４】

また、本発明の光重合性組成物を用いた積層体について以下の評価を行った。

（１）エッジフューズ試験

２３℃、５０％でロール状で保管し端面からの光重合層のしみ出し有無により以下のランク付けにより評価した。

○；３ヶ月以上端面からのしみ出し無しで保存可能。

△；１ヶ月以上３ヶ月未満端面からのしみ出し無しで保存可能。

×；１ヶ月未満端面からのしみ出し無しで保存可能。

【００４５】

（２）最小現像時間の測定

３５μｍ圧延銅箔を積層した銅張り積層板にドライフィルムレジストのポリエチレンフィルムを剥がしながら光重合性層をホットロールラミネーターにより、１０５℃でラミネートした。続いて、この積層体のポリエチレンテレフタレート支持フィルムを剥離した後、３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液をスプレーし、未露光の光重合性層が溶解する最小現像時間を測定し、その時間を最小現像時間とした。実際の現像はこの最小現像時間の１．５倍の時間で行った。

【００４６】

（３）剥離性試験

３５μｍ圧延銅箔を積層した銅張り積層板にドライフィルムレジストのポリエチレンフィルムを剥がしながら光重合性層をホットロールラミネーターにより、１０５℃でラミネートした。この積層体に超高圧水銀ランプ（オーク製作所ＨＭＷ－２０１ＫＢ）により６０ｍＪ/ｃｍ^{2}で光重合性層を露光した。続いてポリエチレンテレフタレート支持フィルムを剥離した後、３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液を約４５秒間スプレーした。得られた積層板を５ｃｍ角に裁断し、５０℃の３％苛性ソーダ水溶液に浸せきし、積層板から剥がれる時間を測定し、その時間を最小剥離時間とした。実際の剥離工程はこの剥離時間の１．５倍の時間で行った。また、積層板から剥がれる硬化膜の形状（剥離片形状）を以下のようにランク付けした。

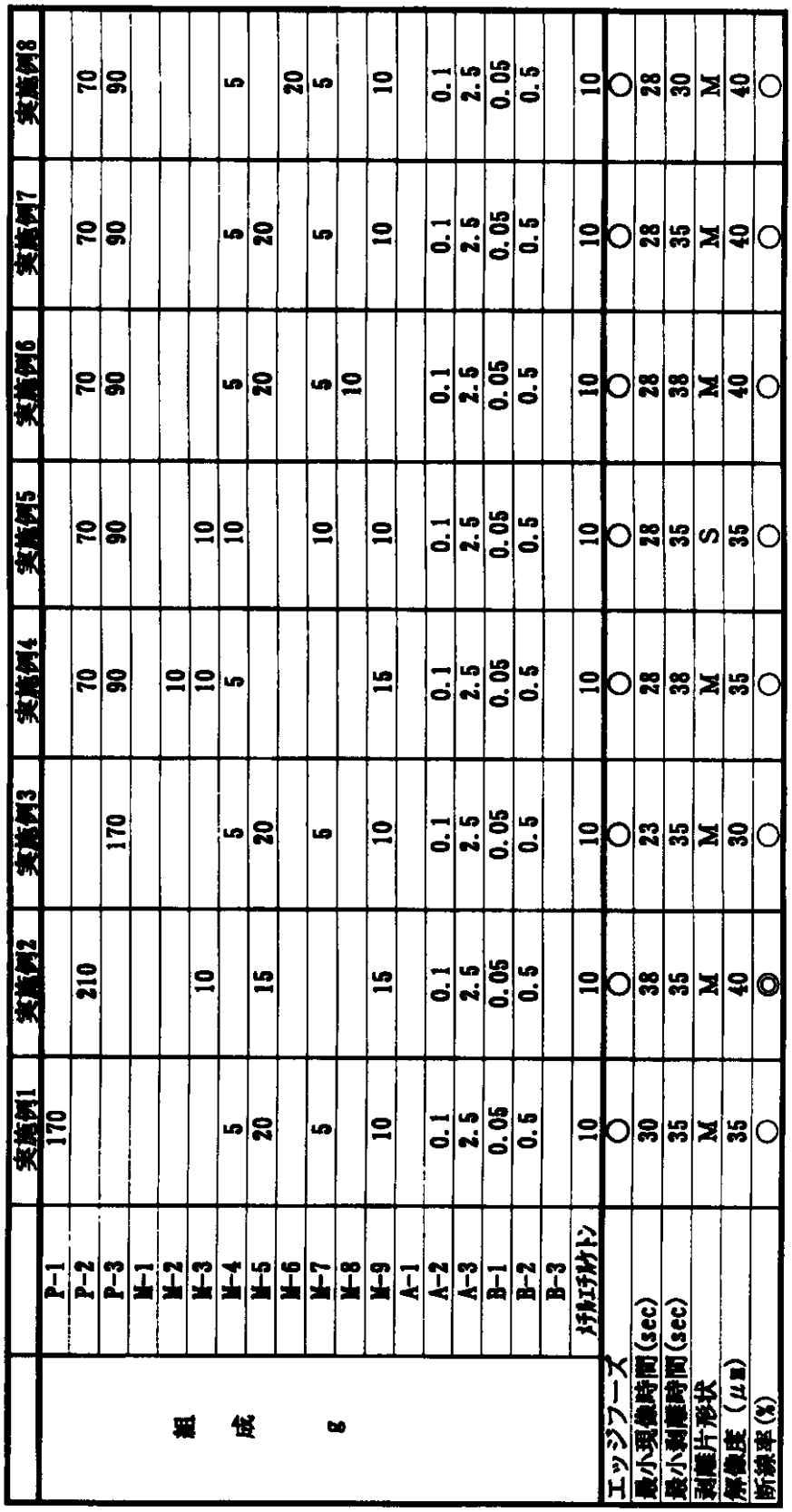
【００４７】

ＬＬ；硬化膜が積層板から剥がれる時、亀裂がなくシート状で剥離される。

Ｌ　；硬化膜が積層板から剥がれる時、亀裂が生じて剥離された後、１０ｍｍ～２０ｍｍ

角程度の形状となる。
Ｍ　；硬化膜が積層板から剥がれる時、亀裂が生じて剥離された後、５ｍｍ～１０ｍｍ角程度の細片となる。
Ｓ　；硬化膜が積層板から剥がれる時、亀裂が多数生じて剥離された後、５ｍｍ角以下の微細片となる。
【００４８】
（４）解像度
銅張積層板にラミネートされた積層体にラインとスペースが１：１であるマスクフィルムを通して超高圧水銀ランプ（オーク製作所ＨＭＷ－２０１ＫＢ）により６０ｍＪ/ｃｍ^{2}で露光した。続いて、ポリエチレンテレフタレート支持フィルムを剥離した後、３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液を約４５秒間スプレーした。
得られた画像の分離し得る最小線幅を解像度とした。
【００４９】
（５）追従性評価試験
３５μｍ圧延銅箔を積層した銅張り積層板に、あらかじめ市販のドライフィルムレジストを使って、ラミネート－露光－現像－エッチング－レジスト剥離を行い、ライン幅が１００、１１０、１２０、１３０、１４０、１５０μｍの線状の溝を作った。溝の深さは約１０μｍであった。
【００５０】
こうして作製した溝付き基板を用い、上記と同様の方法で上記積層体をラミネートした。この積層体にマスクフィルムを通して、基板の溝に垂直になるようなラインパターン（ライン幅；１２５μｍ）を使用して、露光、現像により画像パターンを得た。さらに、５０℃の塩化第二銅溶液を７０秒スプレーし、レジストの無い部分の銅をエッチングした。最後に５０℃の３％水酸化ナトリウム水溶液を約８０秒間スプレーして硬化レジストを剥離した。こうして作られた銅ライン上で、あらかじめ溝のあった部分が断線していない箇所を数え、その数をｘとした。反対にエッチングされて断線している箇所を数え、その数をｙとし、次の計算式により断線率（％）を計算し、以下の方法によりランク付けした。
【００５１】
断線率（％）＝１００ｙ／（ｘ＋ｙ）
◎；断線率が１０％未満
○；断線率が１０％以上３０％未満
△；断線率が３０％以上５０％未満
×；断線率が５０％以上
【００５２】
【実施例２～８、比較例１～５】
実施例１と同様の方法により、表１及び表２記載の組成の光重合性樹脂積層体を得、エッジフューズ試験、最小現像時間の測定、剥離性試験、解像度、追従性試験を行った。結果を表１及び表２に示す。
【００５３】
＜記号説明＞
Ｐ－１：メタクリル酸メチル７０重量％、メタクリル酸２３重量％、アクリル酸ブチル７重量％の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度３０％、重量平均分子量１２万）
Ｐ－２：メタクリル酸メチル７０重量％、メタクリル酸２３重量％、アクリル酸ブチル７重量％の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度２４％、重量平均分子量２０万）
Ｐ－３：メタクリル酸メチル４７重量％、メタクリル酸２３重量％、スチレン３０重量％の三元共重合体のメチルチルケトン溶液（固形分濃度３２％、重量平均分子量５万）
Ｍ－１：トリメチロールプロパントリアクリレート
Ｍ－２：ノナプロピレングリコールジアクリレート

Ｍ－３：ノナエチレングリコールジアクリレート
Ｍ－４：β－ヒドロキシプロピル－β’－（アクリロイルキシ）プロピルフタレート
Ｍ－５：平均８モルのプロピレンオキサイドを付加したポリプロピレングリコールにエチレンオキサイドをさらに両端にそれぞれ平均３モル付加したグリコールのジメタクリレート
Ｍ－６：ビスフェノールＡの両端にそれぞれ平均２モルのプロピレンオキサイドを付加したポリプロピレングリコールと平均６モルのエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコールのジメタクリレート
Ｍ－７：ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレート（日本油脂（株）製ブレンマーＰＰ１０００）との反応物
【００５４】
Ｍ－８：ペンタエリスリトールテトラアクリレート
Ｍ－９：ペンタエリスリトールに平均４モルのエチレンオキサイドを付加したグリコールのテトラアクリレート
【００５５】
Ａ－１：ベンゾフェノン
Ａ－２：４、４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン
Ａ－３：２－（ｏ－クロロフェニル）－４、５－ジフェニルイミダゾリル二量体
Ｂ－１：マラカイトグリーン
Ｂ－２：ロイコクリスタルバイオレット
Ｂ－３：トリブロモメチルフェニルスルフォン
【００５６】
【表１】



		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
組成 g	P-1	170							
	P-2		210		70	70	70	70	70
	P-3			170	90	90	90	90	90
	M-1								
	M-2				10				
	M-3		10		10	10			
	M-4	5		5	5	10	5	5	5
	M-5	20	15	20			20	20	
	M-6								20
	M-7	5		5		10	5	5	5
	M-8						10		
	M-9	10	15	10	15	10		10	10
	A-1								
	A-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	A-3	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
	B-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	B-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	B-3								
	メチルエチルケトン	10	10	10	10	10	10	10	10
エッジフース		○	○	○	○	○	○	○	○
最小現像時間(sec)		30	38	23	28	28	28	28	28
最小剥離時間(sec)		35	35	35	38	35	38	35	30
剥離片形状		M	M	M	M	S	M	M	M
解像度 (μm)		35	40	30	35	35	40	40	40
断線率(%)		○	◎	○	○	○	○	○	○

【００５７】
【表２】

		比較例１	比較例２	比較例３	比較例４	比較例５
組成ｇ	Ｐ－１	170				
	Ｐ－２		210		70	70
	Ｐ－３			170	90	90
	Ｍ－１		15	10	15	15
	Ｍ－２				10	10
	Ｍ－３	10	10		10	10
	Ｍ－４	5		5	5	5
	Ｍ－５	20	15	20		
	Ｍ－６					
	Ｍ－７	5		5		
	Ｍ－８					
	Ｍ－９					
	Ａ－１					6
	Ａ－２	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	Ａ－３	2.5	2.5	2.5	2.5	
	Ｂ－１	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	Ｂ－２	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Ｂ－３					1
	ﾒﾁﾙｴﾁﾙｹﾄﾝ	10	10	10	10	10
エッジフューズ		×	○	×	○	○
最小現像時間(sec)		33	50	30	40	40
最小剥離時間(sec)		45	50	50	50	48
剥離片形状		M	L	L	L	L
解像度（μｍ）		50	50	45	45	70
断線率（%）		×	◎	×	○	○

【００５８】

【発明の効果】

本発明の光重合性樹脂組成物を用いたＤＦＲは、特に保存時のエッジフューズ性が小さく、基板へのラミネート時における追従性が良好で、剥離片形状が細片となり搬送ロールに絡み付くことなく良好な剥離性を有しており、高解像性、高速現像性等の特性も有しておりアルカリ現像型プリント回路板作製用ＤＦＲとして有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
C08F 299/00	C08F 299/00
G03F 7/004	G03F 7/004 512
G03F 7/031	G03F 7/031
G03F 7/033	G03F 7/033

審査官 伊藤 裕美

(56)参考文献 特開平11－072910（JP，A）
特開平09－101619（JP，A）
特開平03－006202（JP，A）
特開昭64－025147（JP，A）
特開2000－347400（JP，A）

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