

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年11月1日 (01.11.2007)

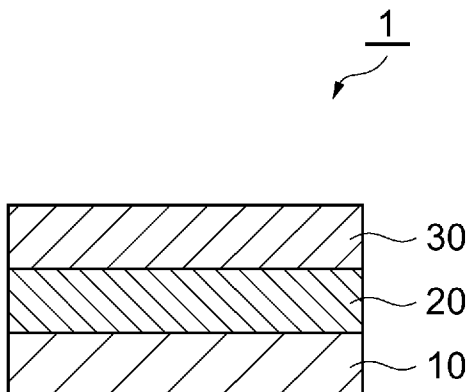
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/123062 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03F 7/004 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)  
G03F 7/11 (2006.01) H05K 3/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058159
- (22) 国際出願日: 2007年4月13日 (13.04.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2006-114406 2006年4月18日 (18.04.2006) JP  
特願2006-231128 2006年8月28日 (28.08.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 斎藤 学 (SAITOU, Manabu) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 磯 純一 (ISO, Junichi) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 市川 立也 (ICHIKAWA, Tatsuya) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 大橋 武志 (OHASHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号日立化成工業株式会社 山崎事業所内 Ibaraki (JP). 頼 華子 (YORI, Hanako) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号日立化成工業株式会社 電子材料研究所内 Ibaraki (JP). 宮坂 昌宏 (MIYASAKA, Masahiro) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目1番1号日立化成工業株式会社 電子材料研究所内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座一丁目10番6号銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE ELEMENT, METHOD FOR FORMATION OF RESIST PATTERN, AND METHOD FOR PRODUCTION OF PRINT CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 感光性エレメント、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) Abstract: Disclosed is a photosensitive element which comprises a substrate, a photosensitive layer and a protective film laminated in this order, wherein the photosensitive layer comprises a photosensitive resin composition comprising a binder polymer, a photopolymerizable compound, a photopolymerization initiator and a compound having a wavelength of maximum absorbance of 370 to 420 nm, and the protective film comprises polypropylene as the main ingredient.

(57) 要約: 支持体と、感光層と、保護フィルムとをこの順に積層してなり、感光層が、バインダポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、極大吸収波長が370~420nmである化合物とを含有する感光性樹脂組成物からなり、保護フィルムがポリプロピレンを主成分とする、感光性エレメント。

WO 2007/123062 A1

## 明 細 書

### 感光性エレメント、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

#### 技術分野

[0001] 本発明は、感光性エレメント、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、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エレメントが広く用いられている。感光性エレメントは、通常、支持体上に感光性樹脂組成物からなる感光層を形成し、その感光層上に保護フィルムを形成することにより得られる。感光性エレメントは以下のようにしてレジストパターンを形成することが可能である。まず、感光性エレメントの保護フィルムを剥離した後、感光層を基板(銅基板)上にラミネートする。次に、パターンニングされたフォトツールを支持体上に密着させ、紫外線等の活性光線を照射(露光)した後、現像液を噴霧して未露光部を除去する。

[0003] 近年、プリント配線板の高密度化及び高精細化に伴い、感光性エレメントには高解像度化及び高密着性化が要求されている。また、プリント配線板の生産性を向上させるためには、感光性エレメントの高感度化が要求されている。そのような要求に応えることを意図して、感光性樹脂組成物の特性改善を図る試みがなされている(特許文献1参照)。

[0004] 一方、レジストパターンの形成方法として、フォトツールを用いることなく直接描画する、いわゆる直接描画露光法が注目されている。この直接描画露光法によれば、高い生産性且つ高い解像度でのレジストパターンの形成が可能と考えられている。直接描画露光法には、レーザ直接描画露光法やDLP(Digital Light Processing)露光法等が挙げられる。レーザ直接描画露光法では、波長405nmのレーザ光を発振し、長寿命で高出力な窒化ガリウム系青色レーザ光源が実用的に利用可能になってきている。直接描画露光法においてこのような短波長のレーザ光を利用することで

、従来は製造が困難であった高密度のレジストパターンの形成が可能になることが期待される。また、DLP露光法はTexas Instruments社が提唱したDLPシステムを応用した方法であり、Ball Semiconductor社から提案され、既に、この方法を適用した露光装置の実用化が始まっている。

- [0005] 特許文献1に記載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設計されている。そのため、直接描画露光法の露光光(例えば、波長405nmの光を中心とした青紫色半導体レーザー)に対する感光性エレメントの感度が低く、生産性を十分に向上させることが困難である。そこで、ラジカル発生剤としてヘキサアリアルピミダゾール化合物及びチタノセン化合物を含有し、増感色素としてジアルキルアミノベンゼン化合物を含有する感光性エレメントが提案されている(特許文献2参照)。

特許文献1:特開平10-110008号公報

特許文献2:特開2002-296764号公報

発明の開示

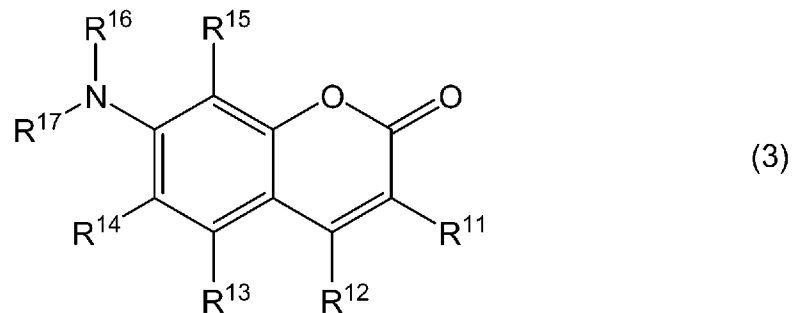
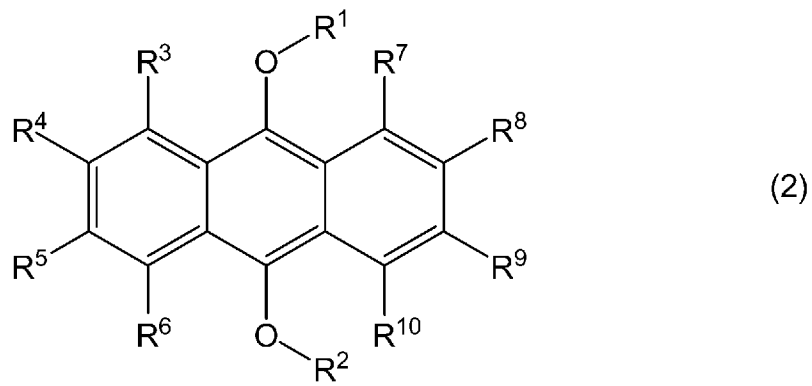
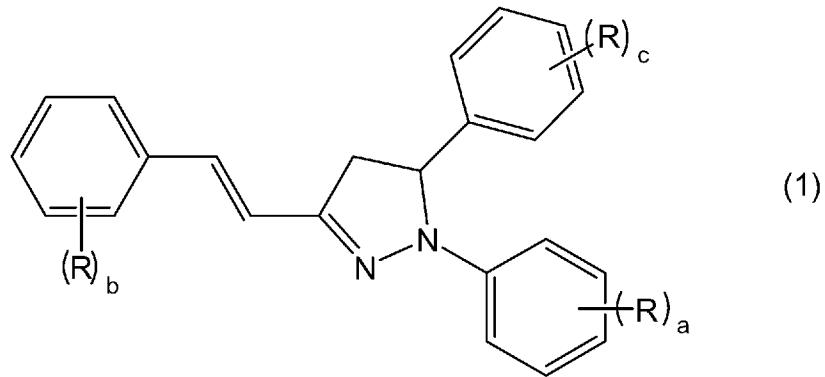
発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、特許文献2に記載の感光性エレメントであっても、直接描画露光法の露光光に対して、十分な感度を有するとはいえなかった。
- [0007] 本発明は、直接描画露光法の露光光に対して、十分高い感度を有する感光性エレメント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

- [0008] 本発明の感光性エレメントは、支持体と、感光層と、保護フィルムとをこの順に積層してなり、感光層が、バインダポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、極大吸収波長が370~420nmである化合物とを含有する感光性樹脂組成物からなり、保護フィルムがポリプロピレンを主成分とするものである。
- [0009] また、本発明の感光性エレメントは、支持体と、感光層と、保護フィルムとをこの順に積層してなり、感光層が、バインダポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、下記一般式(1)、(2)及び/又は(3)で表される増感剤とを含有する感光性樹脂組成物からなり、保護フィルムがポリプロピレンを主成分とするものである。

[0010] [化1]



[0011] 式(1)中、Rはそれぞれ独立に炭素数4~12のアルキル基を示し、a、b及びcはそれぞれ独立に、a、b及びcの総和が1~6となるように選ばれる0~2の整数を示す。式(2)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~12のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、炭素数2~12のアルカノイル基又はベンゾイル基を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>(以下、「R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup>」という。)はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、フェニル基、炭素数2~6のアルコキシカルボニル基又はベンゾイル基を示す。炭素数1~20のアルキル基は、アルキル基の炭素数が2~12の場合

合、主鎖炭素原子間に酸素原子を有してもよく、水酸基で置換されてもよい。炭素数5～12のシクロアルキル基は、環の中に酸素原子を有してもよく、水酸基で置換されてもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>中のフェニル基は、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、フェニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2～6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。ベンジル基は、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、フェニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2～6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>中のベンゾイル基は、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、フェニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2～6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。式(3)中、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>及びR<sup>15</sup>はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基、水素原子、トリフルオロメチル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、水酸基又はチオール基を示し、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>及びR<sup>17</sup>(以下、「R<sup>12</sup>～R<sup>17</sup>」という。)はお互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

[0012] 本発明の感光性エレメントは上記のような特定の組み合わせを有することにより、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する光に対して、十分高い感度を有することが可能である。直接描画露光法では、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する光を活性光線として用いられる。

[0013] 上記効果が得られる理由については必ずしも明確ではないが、本発明者らは以下のように推測している。従来の感光性樹脂組成物は極大吸収波長が365nm付近にあるため、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する光は、感光性樹脂組成物の吸光度ピークの裾部に位置する。そのため、照射する光の波長が数nm程度ずれると、その感度が大きく変動する。一方、上記一般式(1)、(2)又は(3)で表される増感剤の極大吸収波長はいずれも370nm～420nmの波長範囲内にあつて、照射

光波長の数nm程度のずれに対しても、一層良好に対応可能であると考えられる。また、本発明の保護フィルムにより、感光層への酸素ガスの透過が十分に抑制され、光重合開始剤に対する酸素阻害を十分に防ぐことが要因として考えられる。ただし、これらの要因に限定されない。

- [0014] 本発明の感光性エレメントは、上記一般式(1)、(2)及び/又は(3)で表される増感剤と、光重合開始剤である2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体と、ポリプロピレンフィルムを主成分とする保護フィルムと、を組み合わせる用いることが好ましい。このような組み合わせにより、青色レーザ等のレーザを活性光線として用いる場合であっても、十分高い感度で、高密度性を有するレジストパターンを形成することが可能である。したがって、直接描画露光法であっても、高密度化及び高精細化されたプリント配線板を歩留まりよく製造することが可能となる。
- [0015] 上記一般式(1)中のRはそれぞれ独立に、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基及びドデシル基からなる群より選ばれる1種以上のものであることが好ましい。また、上記一般式(1)で表される化合物は、1-フェニル-3-(4-t-ブチルスチリル)-5-(4-t-ブチルフェニル)ピラゾリンであることがより好ましい。一般式(1)で表される増感剤として上述の化合物を用いることにより、感光性エレメントの感度を更に向上させることが可能である。
- [0016] 上記一般式(2)中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基であり、R<sup>3</sup>~R<sup>10</sup>は水素原子であることが好ましい。また、上記一般式(2)で表される化合物は、9, 10-ジブトキシアントラセンであることがより好ましい。一般式(2)で表される増感剤として上述の化合物を用いることにより、感光性エレメントの感度を更に向上させることが可能である。
- [0017] 上記一般式(3)で表される化合物は、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリンであることが好ましい。一般式(3)で表される増感剤として上述の化合物を用いることにより、感光性エレメントの感度を更に向上させることが可能である。
- [0018] 光重合開始剤としては、密着性及び感度をより向上させる見地から、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を用いることが好ましい。
- [0019] 保護フィルムにおける直径80 μm以上のフィッシュアイの存在密度が5個/m<sup>2</sup>以

下であることが好ましい。直径80 $\mu$ m以上のフィッシュアイの存在密度が5個/ $m^2$ を超えると、感光層の感度が低下したり、レジストパターンの密着性が低下したりする傾向にある。なお、フィッシュアイの存在密度とは、保護フィルムの単位面積(1 $m^2$ )当たり存在するフィッシュアイ状の異物の個数を意味する。

[0020] また、保護フィルムの厚さは5~50 $\mu$ mであることが好ましい。保護フィルムの厚さが5 $\mu$ m未満であると、感光層の感度が低下したり、レジストパターンの密着性が低下したりする傾向にあり、また、感光性エレメントの使用時に保護フィルムを剥離する際、保護フィルムが破れやすくなる傾向がある。一方、厚さが50 $\mu$ mを越えると、感光性エレメントの価格が高くなる傾向にある。

[0021] 本発明のレジストパターンの形成方法は、感光性エレメントの保護フィルムを感光層から剥がしながら、感光層を回路形成用基板上に積層する積層工程と、積層された感光層の所定部分に活性光線を照射する露光工程と、活性光線を照射した感光層を現像してレジストパターンを形成する現像工程とを備える。

[0022] 本発明のレジストパターンの形成方法によれば、回路形成用基板上に高密度なレジストパターンを高い生産性で形成することが可能である。

[0023] 本発明のプリント配線板の製造方法は、感光性エレメントの保護フィルムを感光層から剥がしながら、感光層を回路形成用基板上に積層する積層工程と、積層された感光層の所定部分に活性光線を照射する露光工程と、活性光線を照射した感光層を現像してレジストパターンを形成する現像工程と、レジストパターンが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により導体パターンを形成する導体パターン形成工程とを備える。

[0024] 本発明のプリント配線板の製造方法によれば、回路形成用基板上に高密度な導体パターンを高い生産性で形成することが可能である。

### 発明の効果

[0025] 本発明によれば、直接描画露光法の露光光に対しても、解像度及び密着性を損なうことなく、十分高い感度を有する感光性エレメントを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0026] [図1]本発明の感光性エレメントの好適な実施形態を示す模式断面図である。

## 符号の説明

[0027] 1…感光性エレメント、10…支持体、20…感光層、30…保護フィルム

## 発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。また、本明細書における「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸」及びそれに対応する「メタアクリル酸」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「メタアクリレート」を意味し、「(メタ)アクリロキシ基」とは「アクリロキシ基」及びそれに対応する「メタアクリロキシ基」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「メタアクリロイル基」を意味する。

[0029] 本発明の感光性エレメントは、支持体と、感光層と、保護フィルムとをこの順に積層してなり、感光層が、バインダポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、上記一般式(1)、(2)及び/又は(3)で表される増感剤とを含有する感光性樹脂組成物からなり、保護フィルムがポリプロピレンを主成分とするものである。

[0030] 本発明の感光性エレメントは、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する光に露光してレジストパターンを形成するために用いられることが好ましい。390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する光を活性光線として用いた直接描画露光法等によれば、高密度のレジストパターンを容易に形成することが可能であるところ、本発明の感光性エレメントはこのような特定波長の光によるレジストパターン形成に対して十分高い感度を有するものである。

[0031] 図1は、本発明の感光性エレメントの好適な実施形態を示す模式断面図である。図1の感光性エレメント1は、支持体10と、感光層20と、保護フィルム30とをこの順に積層してなる。以下、感光層20、保護フィルム30及び支持体10の順で説明する。

[0032] 感光層20は、バインダポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、増感剤とを含有する感光性樹脂組成物からなる層である。

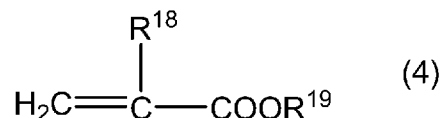
[0033] バインダポリマーとしては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹

脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂及びフェノール系樹脂等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。それらの中で、アルカリ現像性に優れる観点から、アクリル系樹脂を用いることが好ましい。

[0034] バインダポリマーは、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。その重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の $\alpha$ 位又は芳香環において置換されている重合可能なスチレン誘導体、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、 $\alpha$ -ブromo(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -クロル(メタ)アクリル酸、 $\beta$ -フリル(メタ)アクリル酸、 $\beta$ -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、フマール酸、ケイ皮酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸及びプロピオール酸等が挙げられる。これらの重合性単量体は単独で又は2種以上組み合わせて用いられる。

[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、下記一般式(4)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、又はハロゲン基等が置換した化合物等が挙げられる。

[0036] [化2]



[0037] 式(4)中、 $\text{R}^{18}$ は水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^{19}$ は炭素数1~12のアルキル基を示す。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。

[0038] 上記一般式(4)で表される化合物としては、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及び(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種以上組み合わせて用いられる。

[0039] バインダポリマーは、アルカリ現像性をより良好にする観点から、カルボキシル基を有することが好ましい。バインダポリマーは、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得られる。また、バインダポリマーは可とう性をより向上させる観点から、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させることが好ましい。

[0040] スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として用いる場合、密着性及び剥離特性を共に良好にするには、スチレン又はスチレン誘導体の含有量が共重合成分全体量を基準として0.1~30質量%含有することが好ましく、1~28質量%含有することがより好ましく、1.5~27質量%含有することが更に好ましい。この含有量が0.1質量%未満では密着性が劣る傾向があり、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。

[0041] バインダポリマーは、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.0~6.0であることが好ましく、1.0~3.0であることがより好ましい。分散度が6.0を超えると密着性及び解像度が低下する傾向がある。なお、本実施形態における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(GPC)により測定し、標準ポリスチレンを標準試料として換算した値を使用したものである。

[0042] バインダポリマーの重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定される標準ポリスチレン換算値)は、20000~300000であることが好ましく、40000~150000であることがより好ましく、40000~80000であることが特に好ま



はそれぞれ独立に炭素数2~6のアルキレン基を示す。炭素数2~6のアルキレン基として、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基及びヘキシレン基等が挙げられる。その中で、X及びYはそれぞれ独立にエチレン基又はプロピレン基であることが好ましく、いずれもエチレン基であることがより好ましい。p及びqは(p+q)が4~40となるように選ばれる正の整数であり、6~34であることが好ましく、8~30であることがより好ましく、8~28であることが更に好ましく、8~20であることが特に好ましく、8~16であることが非常に好ましく、8~12であることが極めて好ましい。(p+q)が4未満では、バイндаポリマーとの相溶性が低下する傾向があり、(p+q)が40を超えると、親水性が増加し硬化膜の吸水率が高くなる傾向がある。Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基、フェナシル基、アミノ基、アルキル基の炭素数が1~20のモノアルキルアミノ基若しくはジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、メルカプト基、炭素数1~10のアルキルメルカプト基、アリール基、水酸基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、アルキル基の炭素数が1~10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のアシル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルコキシカルボニル基、炭素数2~10のアルキルカルボニル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のN-アルキルカルバモイル基又は複素環を含む基及びこれらの置換基で置換されたアリール基等が挙げられる。上記置換基は、縮合環を形成していてもよい。また、これらの置換基中の水素原子がハロゲン原子等の上記置換基などに置換されていてもよい。また、置換基の数がそれぞれ2以上の場合、2以上の置換基は各々同一でも相違していてもよい。s及びtはそれぞれ独立に、0~4の整数を示す。

[0048] 上記一般式(5)で表される化合物としては、例えば、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)プロパン等のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

[0049] 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る。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いられる。

[0050] これらの中で、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。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて使用される。

[0051] 上記2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリプロポキシ)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)アクリロキシペンタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘプタプロポキシ)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)アクリロキシノナプロポキシ)フェニル)プロパン、2,

2-ビス(4-((メタ)アクリロキシデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシウンデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシドデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサデカプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

[0052] 上記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1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

[0053] 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その誘導体も使用できる。かかる誘導体としては、ビスフェノールAのジエポキシドにアクリル酸を付加させた化合物が挙げられる。市販品として、ビスコート#540(大阪有機化学工業(株)製、製品名)が商業的に入手可能である。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

[0054] ビスフェノールA系(メタ)アクリレート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 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物に $\alpha$ ,  $\beta$ -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、ノニルフェニルジオキシレン(メタ)アクリレート、 $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、 $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -(メタ)アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及びEO変性ノニルフェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。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。光重合性化合物として、これらの化合物を併用することが好ましい。

[0055] 上記  $\alpha$ ,  $\beta$  -不飽和カルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

[0056] 上記グリシジル基含有化合物としては、例えば、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、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシ-2-ヒドロキシ-プロピルオキシ)フェニル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0057] 上記ウレタンモノマーとしては、例えば、 $\beta$ 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーと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のジイソシアネート化合物との付加反応物、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。なお、EO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基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキシドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキシ基のブロック構造を有する。EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業(株)製、製品名UA-11等が挙げられる。また、EO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業(株)製、製品名UA-13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用いられる。

[0058] 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)アクリル酸ブチルエステル及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

[0059] 上記多価アルコールに  $\alpha$ ,  $\beta$  -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、例えば、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、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、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ジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ(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、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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及び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。これらは単独で又は2種以上を組み合わせる用いられる。

[0060] 光重合開始剤は、光重合性化合物の光重合を開始又は加速せしめる化合物であればよい。光重合開始剤としては、例えば、4, 4'-ビス(ジエチルアミン)ベンゾフェノン、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)-ブタン-1, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-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、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物;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等が挙げられる。2, 4, 5-トリアリールイミダゾールの二つのアリール置換基は、同一で対称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。これらの光重合開始剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いられる。

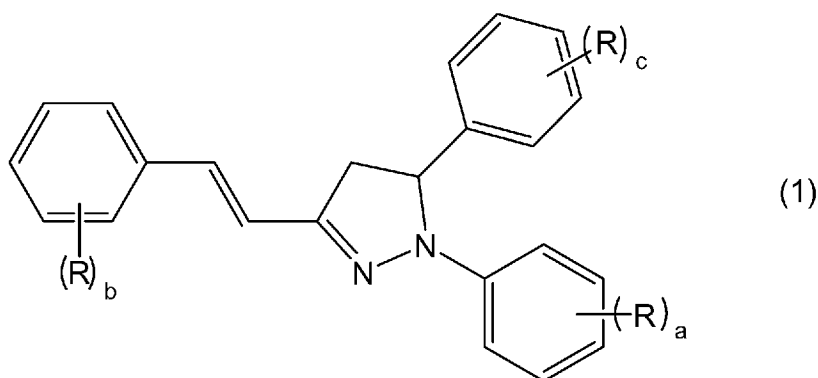
[0061] 光重合開始剤として、密着性及び感度の見地から、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体がより好ましい。

[0062] 増感剤は、用いる活性光線の吸収波長を有効に利用できるものである。増感剤とし

て、極大吸収波長が370nm～420nmである化合物が好ましい。本発明では、このような増感剤を用いることにより、直接描画露光法の露光光に対して、十分高い感度を有することが可能となる。増感剤の極大吸収波長が370nm未満であると、直接描画露光光に対する感度が低下する傾向があり、420nm以上であると、イエロー光環境下でも安定性が低下する傾向がある。

[0063] 増感剤として、チオキサントン系化合物、下記一般式(1)、(2)又は(3)で表される化合物が挙げられる。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。

[0064] [化4]

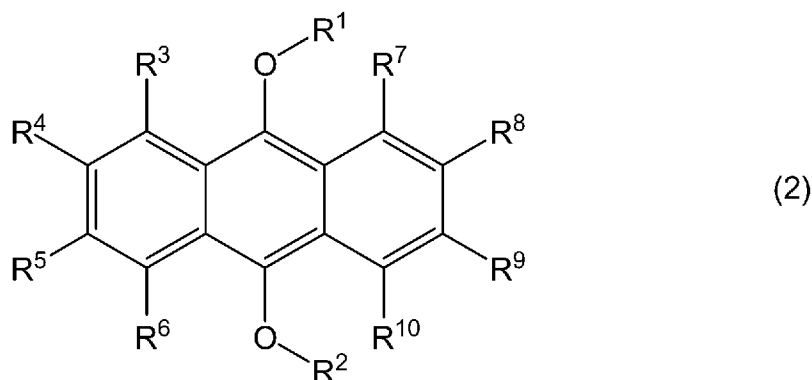


[0065] 式(1)中、Rはそれぞれ独立に炭素数4～12のアルキル基を示し、a、b及びcはそれぞれ独立に、a、b及びcの総和が1～6となるように選ばれる0～2の整数を示す。同一分子中の複数のRはそれぞれ同一であっても異なってもよい。炭素数4～12のアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよく、n-ブチル基(以下、「ブチル基」という場合もある。)、tert-ブチル基、tert-オクチル基、及びドデシル基であることが好ましい。

[0066] 一般式(1)で表される化合物の具体例としては、1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-スチリル-5-フェニルピラゾリン、1-フェニル-3-(4-tert-ブチルスチリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)ピラゾリン、1,5-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4-tert-ブチルスチリル)ピラゾリン、1-(4-tert-オクチルフェニル)-3-スチリル-5-フェニルピラゾリン、1-フェニル-3-(4-tert-オクチルスチリル)-5-(4-tert-オクチルフェニル)ピラゾリン、1,5-ビス(4-tert-オクチルフェニル)-3-(4-tert-オクチルスチ

リル) -ピラゾリン、1-(4-ドデシル-フェニル) -3-スチリル-5-フェニル-ピラ  
 ズリン、1-フェニル-3-(4-ドデシル-スチリル) -5-(4-ドデシル-フェニル)  
 -ピラゾリン、1-(4-ドデシル-フェニル) -3-(4-ドデシル-スチリル) -5-(4  
 -ドデシル-フェニル) -ピラゾリン、1-(4-tert-オクチル-フェニル) -3-(4  
 -tert-ブチル-スチリル) -5-(4-tert-ブチル-フェニル) -ピラゾリン、1-(  
 4-tert-ブチル-フェニル) -3-(4-tert-オクチル-スチリル) -5-(4-tert  
 -オクチル-フェニル) -ピラゾリン、1-(4-ドデシル-フェニル) -3-(4-tert  
 -ブチル-スチリル) -5-(4-tert-ブチル-フェニル) -ピラゾリン、1-(4-ter  
 t-ブチル-フェニル) -3-(4-ドデシル-スチリル) -5-(4-ドデシル-フェニ  
 ル) -ピラゾリン、1-(4-ドデシル-フェニル) -3-(4-tert-オクチル-スチリ  
 ル) -5-(4-tert-オクチル-フェニル) -ピラゾリン、1-(4-tert-オクチル-  
 フェニル) -3-(4-ドデシル-スチリル) -5-(4-ドデシル-フェニル) -ピラゾリ  
 ン、1-(2, 4-ジ-n-ブチル-フェニル) -3-(4-ドデシル-スチリル) -5-(4  
 -ドデシル-フェニル) -ピラゾリン、1-フェニル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル  
 -スチリル) -5-(3, 5-ジ-tert-ブチル-フェニル) -ピラゾリン、1-フェニル  
 -3-(2, 6-ジ-tert-ブチル-スチリル) -5-(2, 6-ジ-tert-ブチル-フェ  
 ニル) -ピラゾリン、1-フェニル-3-(2, 5-ジ-tert-ブチル-スチリル) -5-(  
 2, 5-ジ-tert-ブチル-フェニル) -ピラゾリン、1-フェニル-3-(2, 6-ジ-n  
 -ブチル-スチリル) -5-(2, 6-ジ-n-ブチル-フェニル) -ピラゾリン、1-(3  
 , 4-ジ-tert-ブチル-フェニル) -3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン、1-(  
 3, 5-ジ-tert-ブチル-フェニル) -3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン、1-(  
 4-tert-ブチル-フェニル) -3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-スチリル) -5-(  
 3, 5-ジ-tert-ブチル-フェニル) -ピラゾリン及び1-(3, 5-ジ-tert-ブチ  
 ル-フェニル) -3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-スチリル) -5-(3, 5-ジ-tert  
 -ブチル-フェニル) -ピラゾリンが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み  
 合わせて使用される。

[0067] [化5]



[0068] 式(2)中、 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に、炭素数1~20のアルキル基、炭素数5~12のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、炭素数2~12のアルカノイル基又はベンゾイル基を示す。 $R^3$ ~ $R^{10}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~12のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、フェニル基、炭素数2~6のアルコキシカルボニル基又はベンゾイル基を示す。

[0069] 炭素数1~20のアルキル基は、アルキル基の炭素数が2~12の場合、主鎖炭素原子間に酸素原子を有してもよく、水酸基で置換されてもよい。炭素数5~12のシクロアルキル基は、環の中に酸素原子を有してもよく、水酸基で置換されてもよい。 $R^1$ 及び $R^2$ 中のフェニル基は、炭素数1~6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、フェニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2~6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。ベンジル基は、炭素数1~6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、フェニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2~6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。 $R^1$ 及び $R^2$ 中のベンゾイル基は、炭素数1~6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、フェニル基、炭素数1~6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2~6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。

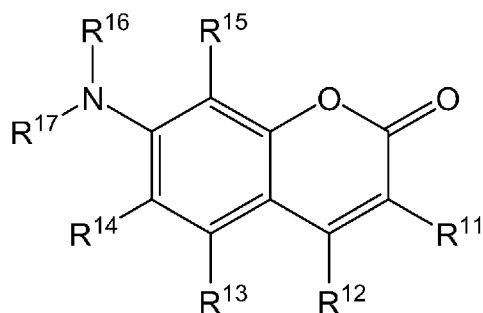
[0070]  $R^1$ 及び $R^2$ としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル

基、及びヘキシル基等が好適に挙げられる。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の組合せとしては、例えば、エチル基同士の組合せ、プロピル基同士の組合せ、ブチル基同士の組合せが挙げられる。

[0071] R<sup>3</sup>～R<sup>10</sup>としては、例えば、水素原子、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、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、エトキシカルボニル基、ヒドロキシエトキシカルボニル基、又はフェノキシ基等が好適に挙げられる。R<sup>3</sup>～R<sup>10</sup>の組合せとしては、それら全てが水素原子；それらのいずれか1つがメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、エトキシカルボニル基、ヒドロキシエトキシカルボニル基、又はフェノキシ基であつて、それ以外の全てが水素原子；それらのいずれか2つがメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、エトキシカルボニル基、ヒドロキシエトキシカルボニル基、又はフェノキシ基であり、又はそれらの組合せであつて、それ以外の全てが水素原子、等が挙げられる。

[0072] 一般式(2)で表される化合物の具体例としては、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジメトキシ2-エチルアントラセンが挙げられる。それらの中でも、感光性エレメントの感度をより向上させる観点から、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、及び9, 10-ジブトキシアントラセンが好適に挙げられる。

[0073] [化6]



(3)

- [0074] 式(3)中、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を示し、 $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ 及び $R^{15}$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1~3のアルキル基、水素原子、トリフルオロメチル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、水酸基又はチオール基を示し、 $R^{11}$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ 及び $R^{17}$ はお互いに結合して環状構造を形成していてもよい。
- [0075] 一般式(3)で表される化合物の具体例としては、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-ジメチルアミノ-4-トリフルオロメチルクマリン、7-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-エチルアミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、4, 6-ジメチル-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、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、2, 3, 6, 7, 10, 11-ヘキサアンヒドロ-1H, 5H-シクロペンタ[3, 4][1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン12(9H)-オン、7-ジエチルアミノ-5', 7'-ジメトキシ-3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス[7-(ジエチルアミノ)クマリン]、7-ジエチルアミノ-3-チエノキシルクマリンが挙げられる。それらの中でも、感光性エレメントの感度をより向上させる観点から、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等が好適に挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。
- [0076] 感度をより向上させる観点から、上記増感剤は光重合開始剤である2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体と組み合わせて用いた方が好ましい。
- [0077] バインダポリマーの配合量は、バインダポリマー及び光重合性化合物の総量100質量部に対して、40~80質量部とすることが好ましく、45~70質量部とすることがより好ましい。この配合量が40質量部未満では光硬化物が脆くなり易く、感光性エレメントとして用いると塗膜性が劣る傾向がある。一方、80質量部を超えると、光感度が不十分となる傾向がある。
- [0078] 光重合性化合物の配合量は、バインダポリマー及び光重合性化合物の総量100

質量部に対して、20～60質量部とすることが好ましく、30～60質量部とすることがより好ましい。この配合量が20質量部未満ではテンティング性が不十分となる傾向があり、60質量部を超えると光硬化物が脆くなる傾向がある。

[0079] 光重合開始剤の配合量は、バインダポリマー及び光重合性化合物の総量100質量部に対して、0.5～20質量部であることが好ましく、1.0～10質量部であることがより好ましく、1.5～7質量部であることが特に好ましい。この配合量が0.5質量部未満では光感度が不十分となる傾向があり、20質量部を超えると露光の際に組成物の表面での吸収が増大して内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

[0080] 増感剤の配合量は、バインダポリマー及び光重合性化合物の総量100質量部に対して、0.01～5質量部であることが好ましく、0.03～3質量部であることがより好ましく、0.05～2質量部であることが特に好ましい。この配合量が0.01質量部未満では光感度が不十分となる傾向があり、5質量部を超えると解像度が不十分となる傾向がある。

[0081] 感光性樹脂組成物には、必要に応じて、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、熱架橋剤等を含むことができる。これらの配合量は、バインダポリマー及び光重合性化合物の総量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好ましい。これらは、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0082] 上記感光性樹脂組成物の各成分及びそれらの配合量は、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する活性光線により硬化可能となるように調整すればよい。このような感光性樹脂組成物からなる感光層20を備える感光性エレメント1は、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する活性光線によって高密度のレジストパターンを容易に形成することが可能となる。

[0083] 感光層20の厚さは用途に応じて適宜設定することができ、例えば、乾燥後の厚さが1～100  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、1～50  $\mu\text{m}$ であることがより好ましい。この厚さが、1  $\mu\text{m}$ 未満であると、所望の厚さに塗布することが困難となる傾向にあり、一方、1

00  $\mu\text{m}$ を超えると、レジストパターンの密着性及び解像度が低下する傾向がある。

- [0084] 感光層20は、波長365nmの紫外線に対する光透過率が、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%未満であると、レジストパターンの密着性が劣る傾向があり、75%を超えると、レジストパターンの解像度が劣る傾向がある。上記光透過率は、UV分光計により測定することができ、UV分光計としては、例えば、(株)日立製作所製228A型Wビーム分光光度計等が挙げられる。
- [0085] 支持体10としては、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等(好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金)の金属プレートや、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、及び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などが挙げられる。
- [0086] 支持体10は、厚さが5～25  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、8～20  $\mu\text{m}$ であることがより好ましく、10～16  $\mu\text{m}$ であることが特に好ましい。この厚さが5  $\mu\text{m}$ 未満であると、現像前に支持体を剥離する際に支持体が破れやすくなる傾向があり、一方、25  $\mu\text{m}$ を超えると、レジストパターンの解像度が低下する傾向がある。
- [0087] 支持体10のヘーズは、0.001～5.0であることが好ましく、0.001～2.0であることがより好ましく、0.01～1.8であることが特に好ましい。このヘーズが5.0を超えると、レジストパターンの解像度が低下する傾向がある。上記ヘーズはJIS K 7105に準拠して測定した値が採用でき、例えば、NDH-1001DP(日本電色工業(株)製、商品名)等の市販の濁度計などで測定が可能である。
- [0088] 保護フィルム30は、ポリプロピレンを主成分とするフィルムであるが、ポリプロピレンフィルムであることが好ましく、2軸配向性のポリプロピレンフィルムであることがより好ましい。このようなポリプロピレンフィルムとしては、例えば、「PPタイプPT」(信越フィルム社製)、「トレファンYK57」(東レ社製)、及び「アルファンE200シリーズ」(王子製紙社製)等が商業的に入手可能である。
- [0089] 保護フィルムにおける直径80  $\mu\text{m}$ 以上のフィッシュアイの数は、5個/ $\text{m}^2$ 以下であることが好ましい。ここで、フィッシュアイとは、フィルム材料を熱溶融し、混練、押出し、延伸法又はキャスト法によりフィルムを製造する際に、材料の未溶解及び

劣化物がフィルム中に取り込まれたものをいう。また、フィッシュアイの存在及び大きさは、例えば、光学顕微鏡、接触型表面粗さ計又は走査型電子顕微鏡で確認可能である。なお、フィッシュアイの直径( $\phi$ )は最大径を意味する。

[0090] 通常、フィッシュアイの大きさは、直径が約 $10\ \mu\text{m}$ ~ $1\text{mm}$ 、フィルム表面からの高さが約 $1$ ~ $50\ \mu\text{m}$ である。直径 $80\ \mu\text{m}$ 以上のフィッシュアイの存在密度が $5\ \text{個}/\text{m}^2$ 以下であるフィルムを用いることによって、感光層の感度を十分なレベルに保持することがより確実にできる。また、十分な密着性を有するレジストパターンをより確実に且つより容易に形成することができる。フィッシュアイの存在密度が $5\ \text{個}/\text{m}^2$ を超えると、感光層の感度が低下したり、レジストパターンの密着性が低下したりする傾向にある。このような保護フィルムは、例えば、フィルムの製造時において、原料樹脂を熱溶融した後、これをろ過する工程を設ける等の方法により製造可能である。

[0091] また、保護フィルムはフィルム長手方向の引張強さが $13\text{MPa}$ 以上であることが好ましく、 $13$ ~ $100\text{MPa}$ であることがより好ましく、 $14$ ~ $100\text{MPa}$ であることが特に好ましく、 $15$ ~ $100\text{MPa}$ であることが非常に好ましく、 $16$ ~ $100\text{MPa}$ であることが極めて好ましい。この引張強さが $13\text{MPa}$ 未満ではラミネートの際、保護フィルムが破れやすくなる傾向がある。また、フィルム幅方向の引張強さが、 $9\text{MPa}$ 以上であることが好ましく、 $9$ ~ $100\text{MPa}$ であることがより好ましく、 $10$ ~ $100\text{MPa}$ であることが特に好ましく、 $11$ ~ $100\text{MPa}$ であることが非常に好ましく、 $12$ ~ $100\text{MPa}$ であることが極めて好ましい。この引張強さが $9\text{MPa}$ 未満ではラミネートの際、保護フィルムが破れやすくなる傾向がある。

[0092] 上記の引張強さは、JIS C 2318-1997(5. 3. 3)に準拠して測定することができ、例えば、「テンシロン」(東洋ボールドウィン(株)製、商品名)等の市販の引張強さ試験機などで測定が可能である。

[0093] 保護フィルムは、厚さが $5$ ~ $50\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。この厚さが、 $5\ \mu\text{m}$ 未満であると、感光層の感度が低下したり、レジストパターンの密着性が低下したりする傾向にあり、また、感光性エレメントの使用時に保護フィルムをはく離する際、保護フィルムが破れやすくなる傾向がある。一方、厚さが $50\ \mu\text{m}$ を越えると、感光性エレメントの価格が高くなる傾向にある。

- [0094] 支持体10及び保護フィルム30は、必要に応じて表面処理が施されていてもよい。但し、感光性エレメント1の使用時において、支持体10及び保護フィルム30は感光層20から除去可能であることが必要であるので、除去が困難とならない程度の表面処理が好ましい。
- [0095] また、支持体10及び保護フィルム30は、必要に応じて帯電防止処理が施されていてもよい。
- [0096] 感光性エレメント1は、例えば、そのままの平板状の形態で、又は円筒状などの巻芯に巻きとり、ロール状の形態で貯蔵することができる。巻芯としては、従来用いられているものであれば特に限定されず、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。貯蔵時には、支持体10が最も外側になるように巻き取られることが好ましい。また、ロール状に巻き取られた感光性エレメント1(感光性エレメントロール)の端面には、端面保護の観点から端面セパレータを設置することが好ましく、加えて耐エッジフュージョンの観点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、感光性エレメント1を梱包する際には、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。
- [0097] 感光性エレメント1を製造する方法としては、例えば、支持体10上に、感光性樹脂組成物を所定の溶剤に溶解して得られる塗布液を塗布した後、溶剤を除去することにより感光層20を形成し、次いで、感光層20上に上述した保護フィルム30を積層する方法が挙げられる。
- [0098] 上記溶剤としては、例えば、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が挙げられる。また、塗布液は、固形分が30~60質量%となるように感光性樹脂組成物を上記溶剤に溶解させることが好ましい。
- [0099] 塗布の方法としては、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、及びバーコート等の方法が挙げられる。また、溶剤の除去は、例えば、加熱により行うことができ、その場合の加熱温度は約70~150℃であると好

ましく、加熱時間は約5～30分間であると好ましい。

- [0100] 感光層20上に保護フィルム30を積層する方法としては、例えば、ポリプロピレンフィルムを感光層20上に供給しながらロールにより加圧する方法が挙げられる。
- [0101] 次に、本実施形態のレジストパターンの形成方法について説明する。
- [0102] 本実施形態のレジストパターンの形成方法は、感光性エレメントの保護フィルムを感光層から剥がしながら感光層を回路形成用基板上に積層する積層工程と、積層された感光層の所定部分に活性光線を照射する露光工程と、活性光線を照射した感光層を現像してレジストパターンを形成する現像工程とを備える。なお、「回路形成用基板」とは、絶縁層と、この絶縁層上に形成された導体層とを備える基板をいう。
- [0103] 回路形成用基板上への感光層の積層方法としては、ポリプロピレンフィルムを除去した後、感光層を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法などが挙げられる。また、密着性及び追従性を向上させる観点から、減圧下で積層することが好ましい。
- [0104] 感光層の加熱温度は70～130℃とすることが好ましく、圧着圧力は0.1～1.0MPa程度(1～10kgf/cm<sup>2</sup>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、感光層を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。
- [0105] 感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化する方法としては、例えば、回路形成用基板上に積層が完了した感光層に、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状に照射し、露光部を光硬化する方法が挙げられる。この際、感光層上に存在する支持体が透明の場合には、そのまま、活性光線を照射することができ、支持体が活性光線に対して遮光性を示す場合には、支持体を除去した後に、活性光線を感光層に照射する。
- [0106] 活性光線の光源としては、従来公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。

- [0107] 上述のようにマスクパターンを介して行うマスク露光法以外に、レーザ直接描画露光法及びDLP露光法等の直接描画露光法により感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめることができる。本実施形態においては、解像度等の点から、直接描画露光法を用いることが好ましい。
- [0108] 直接描画露光法で用いる活性光線は、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する光である。その光源として、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有するレーザ光を発振する半導体レーザが挙げられる。半導体レーザはレジストパターンの形成が容易である観点から、好適に用いられる。このような半導体レーザとして、窒化ガリウム系の青色レーザが挙げられる。
- [0109] 又は、高圧水銀灯等の水銀灯を光源とする光のうち波長365nm以下の光を99.5%以上カットした活性光線を、390nm～440nmの波長範囲内にピークを有する光として用いることもできる。波長365nm以下の光をカットするためのフィルタとしては、シグマ光機社製シャープカットフィルタ「SCF-100S-39L」(製品名)、朝日分光社製分光フィルタ「HG0405」(製品名)などが挙げられる。
- [0110] 露光後、感光層上の支持体を除去した後、ウエット現像、ドライ現像等で未露光部を除去することによってレジストパターンを形成する。ウエット現像の場合は、アルカリ性水溶液、水系現像液及び有機溶剤等の現像液を用いることができる。これらのうち、アルカリ性水溶液が、安全かつ安定であり、操作性が良好であることから特に好ましい。
- [0111] アルカリ性水溶液の現像液における塩基としては、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挙げられる。また、アルカリ性水溶液の現像液としては、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を用いることがより好ましい。さらに、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、感光層の現像性に合わせて調整することができる。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添加してもよい。

[0112] 水系現像液としては、水又はアルカリ水溶液と1種以上の有機溶剤とからなるものが挙げられる。ここで、アルカリ水溶液の塩基としては、上記の塩基以外に、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。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及び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、1種を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0113] 水系現像液は、有機溶剤の濃度を2~90質量%とすることが好ましく、その温度は、感光層の現像性に合わせて調整することができる。さらに、水系現像液の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、具体的には、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。また、水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量添加してもよい。

[0114] 有機溶剤系現像液としては、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。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。

[0115] 本実施形態においては、必要に応じて、上記した現像方式のうち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、バトル方式、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。

[0116] 現像後の処理として、必要に応じて60~250°C程度の加熱又は0. 2~10mJ/cm<sup>2</sup>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。

[0117] 次に、本実施形態のプリント配線板の製造方法について説明する。

- [0118] 本実施形態のプリント配線板の製造方法は、感光性エレメントの保護フィルムを感光層から剥がしながら感光層を回路形成用基板上に積層する積層工程と、積層された感光層の所定部分に活性光線を照射する露光工程と、活性光線を照射した感光層を現像してレジストパターンを形成する現像工程と、レジストパターンが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により導体パターンを形成する導体パターン形成工程とを備える。積層工程、露光工程及び現像工程は、レジストパターンの形成方法と同じく行われてもよい。
- [0119] 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に対して行われる。エッチングに用いられるエッチング液としては、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、過酸化水素系エッチング液を用いることができる。エッチファクタが良好な観点から塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。また、めっきを行う場合のめっき法としては、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めっき等のニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどが挙げられる。
- [0120] 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さらに強アルカリ性の水溶液を用いて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る。これらは単独で使用してもよく、併用して用いてもよい。
- [0121] 以上によりプリント配線板が得られるが、本実施形態のプリント配線板の製造方法においては、単層のプリント配線板の製造のみならず、多層プリント配線板の製造にも適用可能である。
- [0122] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

## 実施例

[0123] 以下、実施例により本発明を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。

[0124] (実施例1～5及び比較例1～4)

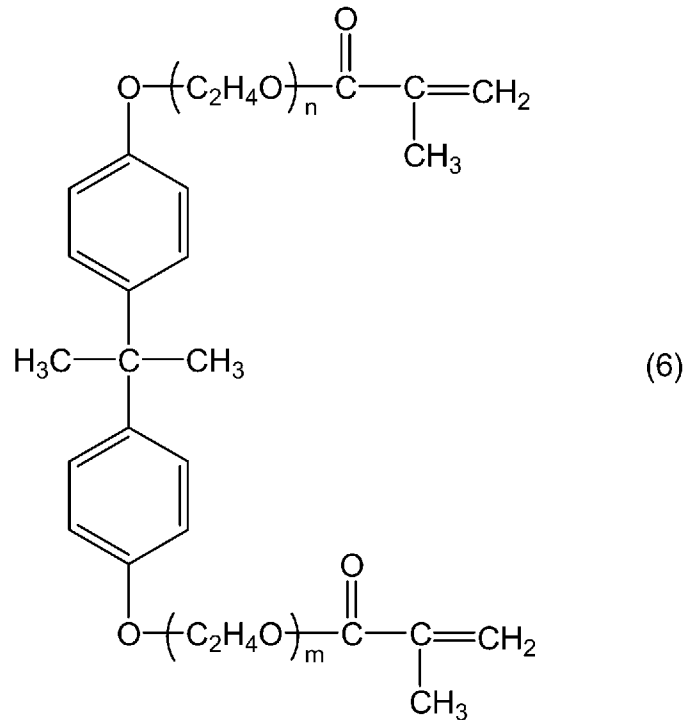
まず、表1に示す諸成分を同表に示す量(g)で混合し、溶液Sを得た。

[0125] [表1]

	溶液S	配合量(g)
バインダポリマー	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55000 の2-メトキシエタノール/トルエン溶液、 固形分散価163.1mgKOH/g)	113 (固形分54)
光重合性化合物	ビスフェノールA骨格EO変性ジメタクリレート*1	46
光重合開始剤	2, 2'-ビス(ο-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'- -テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール	3.7
発色剤	ロイコクリスタルバイオレット <sup>d</sup>	0.3
染料	マラカイトグリーン	0.03
溶剤	アセトン	10
	トルエン	7
	N, N'-ジメチルホルムアミド	3
	メタノール	3

[0126] \*1: 下記一般式(6)で示されるEO変性ビスフェノールAジメタクリレート(日立化成工業社製、製品名「FA-321M」)。一般式(6)において、 $m+n=10$ (平均値)である。

[0127] [化7]



[0128] 表1で得られた溶液Sに、増感剤であるNF-EO、DBA、C1、EABを表2に示す量(g)で溶解させて、感光性樹脂組成物A、B、C、Dの溶液をそれぞれ得た。なお、NF-EO、DBA、C1、EABはそれぞれ以下のような化合物である。

[0129] NF-EO: 1-フェニル-3-(4-tert-ブチルスチリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン((株)日本化学工業社製、商品名「NF-EO」、最大吸収波長 $[\lambda_{\max}] = 387\text{nm}$ )

DBA: 9, 10-ジブトキシアントラセン(川崎化成(株)製、吸収極大を示す波長 $[\lambda_n] = 368\text{nm}$ 、 $388\text{nm}$ 、 $410\text{nm}$ )

C1: 7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン((株)日本化学工業社製、最大吸収波長 $[\lambda_{\max}] = 374\text{nm}$ )

EAB: 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(保土ヶ谷化学(株)製、最大吸収波長 $[\lambda_{\max}] = 365\text{nm}$ )

[0130] [表2]

	感光性樹脂組成物			
	A	B	C	D
NF-EO	0.35	0	0	0
DBA	0	0.35	0	0
C1	0	0	0.35	0
EAB	0	0	0	0.35

## [0131] (実施例1)

得られた感光性樹脂組成物Aを16 $\mu$ m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(株)製、ヘーズ:1.7%)上に均一に塗布した。その後、熱風対流式乾燥機を用いて100 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥して、乾燥後の膜厚が20 $\mu$ mの感光層を形成した。続いて、感光層上に保護フィルムをロール加圧により積層し、実施例1の感光性エレメントを得た。なお、保護フィルムとして、ポリプロピレンフィルム(膜厚:20 $\mu$ m、フィルム長手方向の引張強さ:15MPa以上、フィルム幅方向の引張強さ:10MPa以上、商品名「E-200C」、王子製紙(株)製)を用いた。ポリプロピレンフィルムにおける直径80 $\mu$ m以上のフィッシュアイの存在密度は、5個/ $m^2$ 以下であった。

## [0132] (実施例2)

感光性樹脂組成物Aの代わりに感光性樹脂組成物Bを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の感光性エレメントを得た。

## [0133] (実施例3)

感光性樹脂組成物Aの代わりに感光性樹脂組成物Cを用いたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の感光性エレメントを得た。

## [0134] (実施例4)

保護フィルムとしてポリプロピレンフィルムE-200Cに代えてポリプロピレンフィルムYK57(膜厚:15 $\mu$ m、商品名「YK57」、東レ社製)を使用すること以外は実施例1と同様にして、実施例4の感光性エレメントを得た。このとき、ポリプロピレンフィルムにおける直径80 $\mu$ m以上のフィッシュアイの存在密度は、5個/ $m^2$ 以下であった。

## [0135] (実施例5)

保護フィルムとしてポリプロピレンフィルムE-200Cに代えてポリプロピレンフィルム

YK57(膜厚:15 $\mu$ m、商品名「YK57」、東レ社製)を使用すること以外は実施例2と同様にして、実施例5の感光性エレメントを得た。このとき、ポリプロピレンフィルムにおける直径80 $\mu$ m以上のフィッシュアイの存在密度は、5個/ $m^2$ 以下であった。

[0136] (比較例1)

保護フィルムとしてポリプロピレンフィルムE-200Cに代えてポリエチレンフィルム(膜厚:22 $\mu$ m、フィルム長手方向の引張強さ:16MPa、フィルム幅方向の引張強さ:12MPa、商品名「NF-15」、タマポリ(株)製)を使用すること以外は実施例1と同様にして、比較例1の感光性エレメントを得た。このとき、ポリエチレンフィルムにおける直径80 $\mu$ m以上のフィッシュアイの存在密度は、10個/ $m^2$ であった。

[0137] (比較例2)

保護フィルムとしてポリプロピレンフィルムE-200Cに代えてポリエチレンフィルム(膜厚:22 $\mu$ m、フィルム長手方向の引張強さ:16MPa、フィルム幅方向の引張強さ:12MPa、商品名「NF-15」、タマポリ(株)製)を使用すること以外は実施例2と同様にして、比較例1の感光性エレメントを得た。このとき、ポリエチレンフィルムにおける直径80 $\mu$ m以上のフィッシュアイの存在密度は、10個/ $m^2$ であった。

[0138] (比較例3)

感光性樹脂組成物Aの代わりに感光性樹脂組成物Dを用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例3の感光性エレメントを得た。

[0139] (比較例4)

感光性樹脂組成物Aの代わりに溶液Sを用いたこと以外は実施例1と同様にして、比較例4の感光性エレメントを得た。

[0140] 得られた感光性エレメントそれぞれについて、以下の方法により銅張積層板に感光層をラミネートし、積層体を得た。すなわち、銅箔(厚さ35mm)を両面に積層したガラスエポキシ剤である銅張積層板(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、空気流で乾燥した。そして、得られた銅張積層板を80 $^{\circ}$ Cに加温し、感光性エレメントの保護フィルムを感光層から剥がしながら、感光層を上記銅張積層板上に120 $^{\circ}$ Cで、0.4MPaの圧力下でラミネートすることにより、積層体を得た。

## [0141] &lt;光感度及び解像度試験&gt;

上記積層体を23℃になるまで冷却して、上記積層体の最外層に位置するポリエチレンテレフタレートフィルムの表面に、濃度領域0.00～2.00、濃度ステップ0.05、タブレット(矩形)の大きさが20mm×187mmで、各ステップ(矩形)の大きさが3mm×12mm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:mm)の配線パターンを有するフォトツールと、を順に積層させた。更に、その上に波長365nm以下の光を99.5%以上カットするシグマ光機社製シャープカットフィルタSCF-100S-39L(製品名)を配置した。

[0142] この状態で、5kWショートアークランプを光源とする平衡光露光機(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17段となる露光量で露光を行い、この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、405nm対応プローブを適用した紫外線照度計(ウシオ電機社製、製品名「UIT-101」)を用いて行い、照度と露光時間との積を露光量とした。その結果を表3に示す。

[0143] 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。解像度は、現像処理によって未露光部分をきれいに除去することができ、なおかつラインが蛇形、欠け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。解像度の評価は数値が小さいほど良好な値である。その結果を表3に示す。

## [0144] [表3]

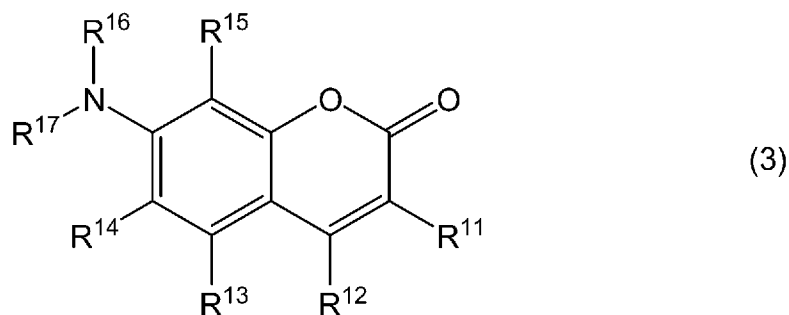
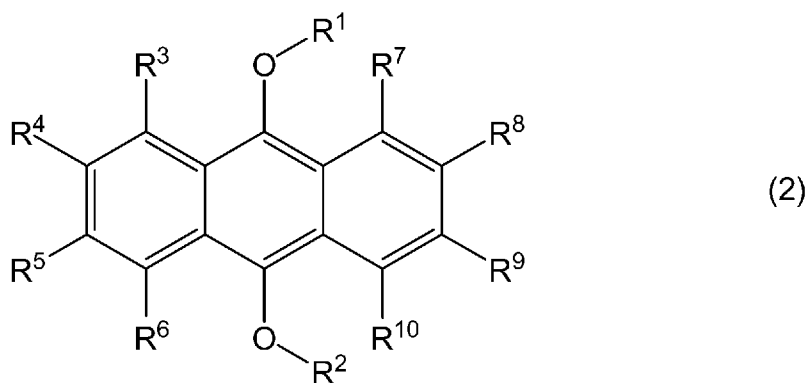
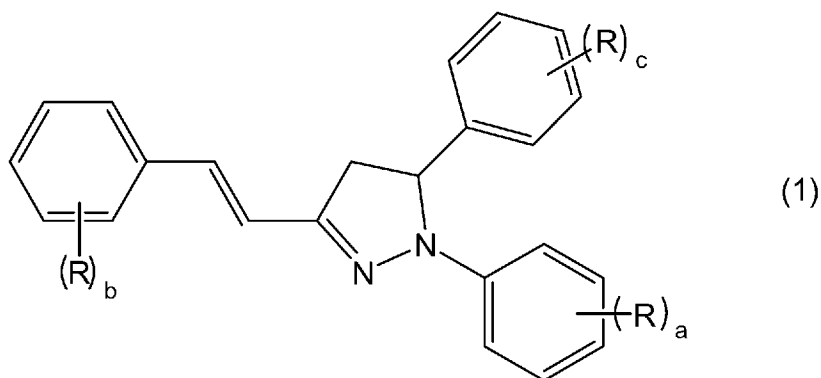
	実施例					比較例			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
感光性樹脂組成物	A	B	C	A	B	A	B	D	溶液S
保護フィルム	E-200C	E-200C	E-200C	YK57	YK57	NF-15	NF-15	E-200C	E-200C
露光量 (mJ/cm <sup>2</sup> )	20	20	20	20	20	60	60	100	100
解像度(μm)	20	20	20	20	20	20	20	20	20

産業上の利用可能性

[0145] 本発明によれば、直接描画露光法の露光光に対しても、解像度及び密着性を損なうことなく、十分高い感度を有する感光性エレメントを提供することができる。

## 請求の範囲

- [1] 支持体と、感光層と、保護フィルムと、をこの順に積層してなる感光性エレメントであって、
- 前記感光層が、バインダポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、極大吸収波長が370～420nmである化合物と、を含有する感光性樹脂組成物からなり、
- 前記保護フィルムがポリプロピレンを主成分とする、感光性エレメント。
- [2] 支持体と、感光層と、保護フィルムと、をこの順に積層してなる感光性エレメントであって、
- 前記感光層が、バインダポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、下記一般式(1)、(2)及び／又は(3)で表される増感剤と、を含有する感光性樹脂組成物からなり、
- 前記保護フィルムがポリプロピレンを主成分とする、感光性エレメント。
- [化1]



[式(1)中、Rはそれぞれ独立に炭素数4～12のアルキル基を示し、a、b及びcはそれぞれ独立に、a、b及びcの総和が1～6となるように選ばれる0～2の整数を示す。

式(2)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基、フェニル基、ベンジル基、炭素数2～12のアルカノイル基又はベンゾイル基を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12のアルキル基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、フェニル基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基又はベンゾイル基を示す。前記炭素数1～20のアルキル基は、アルキル基の炭素数が2～12の場合、主鎖炭素原子間に酸素原子を有してもよく、水酸基で置換されてもよい。前記炭素数5～12のシク

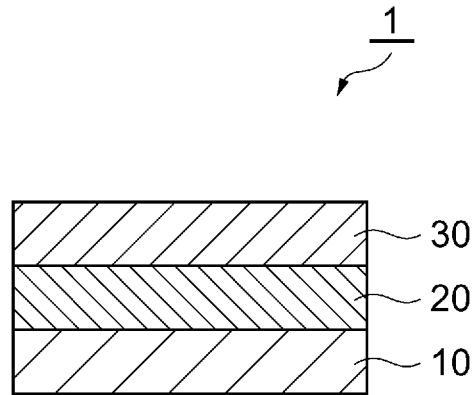
ロアルキル基は、環の中に酸素原子を有してもよく、水酸基で置換されてもよい。前記 $R^1$ 及び $R^2$ 中の前記フェニル基は、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、フェニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2～6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。前記ベンジル基は、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、フェニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2～6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。前記 $R^1$ 及び $R^2$ 中の前記ベンゾイル基は、炭素数1～6のアルキル基、水酸基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、フェニル基、炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、及び炭素数2～6のアルコキシカルボニル基からなる群より選ばれる1種以上の基及び／又は原子で置換されていてもよい。

式(3)中、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ はそれぞれ独立に、置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルキル基、水素原子、トリフルオロメチル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル基、水酸基又はチオール基を示し、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ はお互いに結合して環状構造を形成していてもよい。]

- [3] 前記 $R$ はそれぞれ独立に、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*tert*-オクチル基及びドデシル基からなる群より選ばれるものである、請求項2に記載の感光性エレメント。
- [4] 前記一般式(1)で表される化合物は1-フェニル-3-(4-*t*-ブチルスチリル)-5-(4-*t*-ブチルフェニル)-ピラゾリンである、請求項2又は3に記載の感光性エレメント。
- [5] 前記 $R^1$ 及び $R^2$ はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基であり、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は水素原子である、請求項2～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [6] 前記一般式(2)で表される化合物は9, 10-ジブトキシアントラセンである、請求項2～5のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [7] 前記一般式(3)で表される化合物は7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリンである

- 、請求項2～6のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [8] 前記光重合開始剤は2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体である、請求項1～7のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [9] 前記保護フィルムにおける直径80  $\mu$  m以上のフィッシュアイの存在密度が5個/ $\text{m}^2$ 以下である、請求項1～8のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [10] 前記保護フィルムの厚さは5～50  $\mu$  mである、請求項1～9のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [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の保護フィルムを感光層から剥がしながら、前記感光層を回路形成用基板上に積層する積層工程と、  
積層された前記感光層の所定部分に活性光線を照射する露光工程と、  
前記活性光線を照射した前記感光層を現像してレジストパターンを形成する現像工程と、  
を備えるレジストパターンの形成方法。
- [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の保護フィルムを感光層から剥がしながら、前記感光層を回路形成用基板上に積層する積層工程と、  
積層された前記感光層の所定部分に活性光線を照射する露光工程と、  
前記活性光線を照射した前記感光層を現像してレジストパターンを形成する現像工程と、  
前記レジストパターンが形成された前記回路形成用基板をエッチング又はめっきすることにより導体パターンを形成する導体パターン形成工程と、  
を備えるプリント配線板の製造方法。

[図1]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/058159

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G03F7/004(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G03F7/11, H05K3/06, H05K3/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-153861 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 June, 1999 (08.06.99), Claims; Par. Nos. [0024], [0034] to [0039], [0042] to [0053] & WO 99/15936 A1 & US 2006/51703 A1	1, 8-11 2-7, 12
X Y	JP 2000-330291 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 November, 2000 (30.11.00), Claims; Par. Nos. [0031] to [0032], [0043] to [0045], [0054] to [0066] (Family: none)	1, 9-12 2-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 April, 2007 (27.04.07)

Date of mailing of the international search report  
15 May, 2007 (15.05.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/058159

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-215142 A (Asahi Kasei Electronics Kabushiki Kaisha), 11 August, 2005 (11.08.05), Claims; Par. Nos. [0006] to [0019], [0028] to [0032], [0048] to [0061] (Family: none)	1-12
Y	JP 2005-208070 A (Murakami Co., Ltd.), 04 August, 2005 (04.08.05), Par. Nos. [0018] to [0019], [0050] to [0051] & EP 1650834 A1	1-12
Y	JP 2004-348114 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 09 December, 2004 (09.12.04), Claims; Par. Nos. [0009] to [0014], [0073] to [0084] (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03F7/004, G03F7/11, H05K3/06, H05K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2007年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2007年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2007年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 1 1 - 1 5 3 8 6 1 A (日立化成工業株式会社) 1 9 9 9 . 0 6 . 0 8、[特許請求の範囲]、[0 0 2 4]、[0 0 3 4] - [0 0 3 9]、[0 0 4 2] - [0 0 5 3]、& W O 9 9 / 1 5 9 3 6 A 1 & U S 2 0 0 6 / 5 1 7 0 3 A 1	1, 8-11 2-7, 12
X Y	J P 2 0 0 0 - 3 3 0 2 9 1 A (日立化成工業株式会社) 2 0 0 0 . 1 1 . 3 0、[特許請求の範囲]、[0 0 3 1] - [0 0 3 2]、[0 0 4 3] - [0 0 4 5]、[0 0 5 4] - [0 0 6 6]、 (ファミリーなし)	1, 9-12 2-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。  パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 27.04.2007	国際調査報告の発送日 15.05.2007
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 前田 佳与子 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H	9019
---	---	----	------

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-215142 A (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2005.08.11、[特許請求の範囲]、[0006] - [0019]、[0028] - [0032]、[0048] - [0061]、(ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2005-208070 A (株式会社ムラカミ) 2005.08.04、[0018] - [0019]、[0050] - [0051]、& EP 1650834 A1	1-12
Y	JP 2004-348114 A (日立化成工業株式会社) 2004.12.09、[特許請求の範囲]、[0009] - [0014]、[0073] - [0084]、(ファミリーなし)	1-12