

(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2008-122845

(P2008-122845A)

(43) 公開日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/20 (2006.01)	G03F 7/20 501	2H025
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28 D	2H097
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 505	5E314
G03F 7/029 (2006.01)	G03F 7/029	
G03F 7/031 (2006.01)	G03F 7/031	
審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2006-309101 (P2006-309101)	(71) 出願人	591021305
(22) 出願日	平成18年11月15日 (2006.11.15)		太陽インキ製造株式会社
			東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ソルダーレジストパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 ソルダーレジスト層の膜厚や青色顔料の影響によらず、再現性よく高解像度のレジストパターン形成を可能とするソルダーレジストパターンの形成方法、並びに該形成方法に好適に用いられる感光性組成物を提供すること。

【解決手段】 ソルダーレジスト層にフォトリソを介して所望パターンを露光しレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法において、露光光を発生する光源とフォトリソとの間に、370nm以下の光を50%以上カットし且つ400nm以上の光を80%以上透過するフィルムを介在させ、光源から発生する露光光を前記フィルム及びフォトリソを介してソルダーレジスト層に照射することを特徴とするソルダーレジストパターンの形成方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ソルダーレジスト層にフォトマスクを介して所望パターンを露光しレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法において、露光光を発生する光源とフォトマスクとの間に、370nm以下の光を50%以上カットし且つ400nm以上の光を80%以上透過するフィルムを介在させ、光源から発生する露光光を前記フィルム及びフォトマスクを介してソルダーレジスト層に照射することを特徴とするソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項 2】

前記フィルムが熱可塑性フィルムであることを特徴とする、請求項 1 に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

10

【請求項 3】

前記熱可塑性フィルムが紫外線吸収剤を含有することを特徴とする、請求項 2 に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項 4】

前記フィルムが、熱可塑性フィルムと該熱可塑性フィルム上にラミネートされた紫外線吸収剤含有層とから構成されることを特徴とする、請求項 1 に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項 5】

前記フィルムがポリエチレンナフタレートフィルムであることを特徴とする、請求項 1 に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

20

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストパターンの形成方法において、ソルダーレジスト層に所望パターンを露光した後、未露光部分を現像してパターン形成し、加熱により熱硬化させて硬化塗膜を得ることを特徴とするソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項 7】

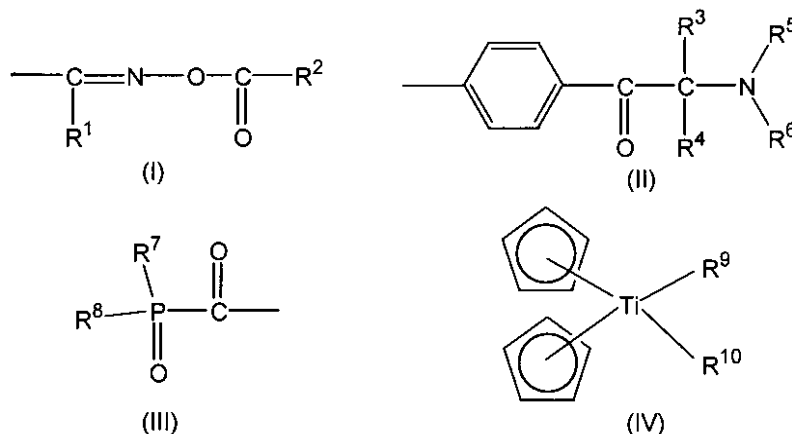
前記ソルダーレジスト層がアルカリ現像可能な感光性組成物からなり、該感光性組成物が、その乾燥塗膜の波長405nmにおける吸光度が膜厚25μmあたり0.2～1.2であることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

30

【請求項 8】

前記感光性組成物が、下記一般式 (I) で表される構造部分を含むオキシムエステル系光重合開始剤、下記一般式 (II) で表される構造部分を含むアミノアセトフェノン系光重合開始剤、下記一般式 (III) で表される構造部分を含むアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、及び下記一般式 (IV) で表されるチタノセン系光重合開始剤からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上の光重合開始剤を含有することを特徴とする、請求項 7 に記載のソルダーレジストパターンの形成方法：

【化 1】



10

式中、 R^1 は、水素原子、フェニル基（炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。）、炭素数 1～20 のアルキル基（1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい。）、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 2～20 のアルカノイル基又はベンゾイル基（炭素数が 1～6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい。）を表わす。 R^2 は、フェニル基（炭素数 1～6 のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。）、炭素数 1～20 のアルキル基（1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい。）、炭素数 5～8 のシクロアルキル基、炭素数 2～20 のアルカノイル基又はベンゾイル基（炭素数が 1～6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい。）を表わす。 R^3 、 R^4 は、各々独立に、炭素数 1～12 のアルキル基又はアリールアルキル基を表わし、 R^5 、 R^6 は、各々独立に、水素原子、又は炭素数 1～6 のアルキル基を表わし、あるいは 2 つが結合して環状アルキル基を形成してもよい。 R^7 、 R^8 は、各々独立に、炭素数 1～6 のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アリール基、又はハロゲン原子、アルキル基もしくはアルコキシ基で置換されたアリール基、又は炭素数 1～20 のカルボニル基（但し、双方が炭素数 1～20 のカルボニル基である場合を除く。）を表わす。 R^9 、 R^{10} は、各々独立にハロゲン原子、アリール基、ハロゲン化アリール基、複素環含有ハロゲン化アリール基を表わす。

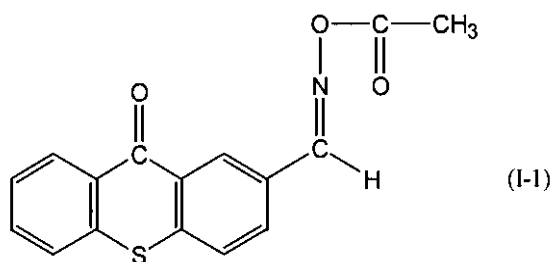
20

30

【請求項 9】

一般式 (I) で表される構造部分を含むオキシムエステル系光重合開始剤が、下記式 (I-1) で表わされる化合物である、請求項 8 に記載のソルダーレジストパターンの形成方法：

【化 2】

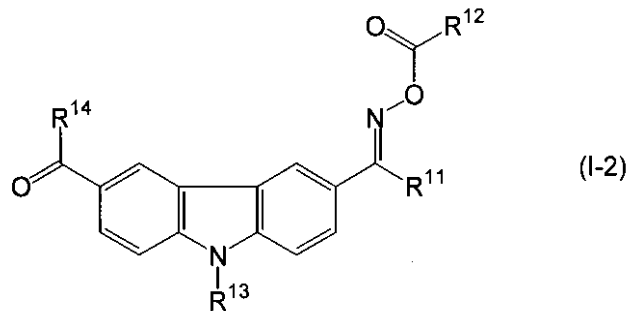


40

【請求項 10】

一般式 (I) で表される構造部分を含むオキシムエステル系光重合開始剤が、下記一般式 (I-2) で表わされる化合物である、請求項 8 に記載のソルダーレジストパターンの形成方法：

【化 3】



10

式中、 R^{11} は、一般式 (I) における R^1 と同義であり、 R^{12} および R^{14} は、それぞれ独立に、一般式 (I) における R^2 と同義である。 R^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基（アルコキシル基を構成するアルキル基の炭素数が 2 以上の場合、アルキル基は 1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有してもよい）又はフェノキシカルボン基を表す。

【請求項 11】

前記感光性組成物が、増感剤としてジエチルチオキサントン、ジエチルアミノベンゾフェノン及びクマリン類から選択される少なくとも 1 種を含むことを特徴とする、請求 7 乃至 10 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

20

【請求項 12】

前記感光性組成物が熱硬化性成分を含むことを特徴とする、請求項 7 乃至 11 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項 13】

前記熱硬化性成分が、分子中に 2 個以上の環状エーテル基及び／又は環状チオエーテル基を有する熱硬化性成分であることを特徴とする請求項 12 に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項 14】

前記感光性組成物がフタロシアニンブルー系顔料を含有することを特徴とする、請求項 7 乃至 13 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

30

【請求項 15】

前記硬化塗膜が緑色もしくは青色であることを特徴とする、請求項 6 乃至 14 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストパターンの形成方法。

【請求項 16】

請求項 6 乃至 15 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストパターンの形成方法により得られる硬化塗膜。

【請求項 17】

請求項 6 乃至 15 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストパターンの形成方法により得られる硬化塗膜を具備するプリント配線板。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ソルダーレジストパターン形成時における露光処理技術に関するものであり、詳しくは、プリント配線板用ソルダーレジストパターンを提供するためのパターン形成時における露光処理方法、並びにその露光処理方法に好適な感光性組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板の最外層には、ソルダーレジスト層が形成されている。従来、ソルダー

50

レジスト層は配線回路が形成された基材に感光性組成物ペーストを塗布し、所定のパターンに合わせてフォトマスクを介して露光を行い、現像し、露光光の照射部分を硬化させるという工程によって形成されている。一般にネガ型フォトレジストを画像形成する際に選択的に紫外線光を遮断、透過するフォトマスクの素材としてはポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムやガラスが使用されているが、特にプリント配線板の製造時の露光処理においては、PETフィルムが、安価で柔軟性があり、また一般に300nm以上の紫外線領域の光を90%以上透過することができ感光性組成物に十分な紫外線量を照射することができることから、フォトマスクとして多く用いられている（例えば、特許文献1を参照）。

【0003】

しかしながら、着色系で厚膜（～100μm程度）硬化が必要なプリント配線板用ソルダーレジストにおいては、紫外線領域である300～400nmに大きな吸収のあるフタロシアニンブルーといった顔料が使用されているため、せっかくフォトマスクを透過した300～400nmの光が有効に寄与されず、細線や厚膜ではハレーションやアンダーカットを生じやすく解像性に問題があった。

【0004】

また、被加工基材である回路形成された基板の回路厚が25μm～105μmと大きく異なり、レジストの膜厚が場所によって大きく異なる。よって、同一のレジストで同じようなレジスト形状を得ることが難しかった。これに対応するため生産現場では回路厚が高い場合、より深くの硬化深度を得るため、通常よりも高い露光量を照射していたが、そのような場合は表層部がハレーションしたり、ライン幅が設計値よりも太くなったり、ビア径が設計値よりも小さくなったりする不具合が多く発生するという問題が生じる。一方、低露光量のままでは硬化深度が充分得られず、アンダーカットが発生するという問題が生じる。従って、プリント配線板に用いられるレジストパターンとして、厚膜でかつ高精細なパターン形成を可能とする技術が求められている。

【特許文献1】特開平9-230580号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、ソルダーレジスト層の膜厚や青色顔料の影響によらず、再現性よく高解像度のレジストパターン形成を可能とするソルダーレジストパターンの形成方法、並びに該形成方法に好適に用いられる感光性組成物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】

【0006】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行い、光源の光波長の相対強度を調節することに着目した結果、露光光の波長の相対強度を最適化するための特定の光吸収特性を有するフィルムの使用により、既存のフォトマスクを使用しながらにして効果的に上記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0007】

すなわち、本発明により、ソルダーレジスト層にフォトマスクを介して所望パターンを露光しレジストパターンを形成するレジストパターン形成方法において、露光光を発生する光源とフォトマスクとの間に、370nm以下の光を50%以上カットし且つ400nm以上の光を80%以上透過するフィルムを介在させ、光源から発生する露光光を前記フィルム及びフォトマスクを介してソルダーレジスト層に照射することを特徴とするソルダーレジストパターンの形成方法が提供される。

【0008】

本発明の一態様において、上記フィルムは熱可塑性フィルム（例えば、ポリエチレンナフタレート）であり得、この場合において該熱可塑性フィルムは紫外線吸収剤を含有し得る。あるいは、上記フィルムは、熱可塑性フィルムと該熱可塑性フィルム上にラミネートされた紫外線吸収剤含有層とから構成され得る。

10

20

30

40

50

【0009】

更に、本発明の他の態様において、ソルダーレジスト層に所望パターンを露光した後、未露光部分を現像してパターン形成し、加熱により熱硬化させて硬化塗膜を得ることを含む。

【0010】

本発明において、上記ソルダーレジスト層はアルカリ現像可能な感光性組成物からなり得、該感光性組成物は、その乾燥塗膜の波長405nmにおける吸光度が膜厚25μmあたり0.2～1.2であり得る。

【0011】

また、上記感光性組成物は、後掲の一般式(I)で表される構造部分を含むオキシムエステル系光重合開始剤、一般式(II)で表される構造部分を含むアミノアセトフェノン系光重合開始剤、一般式(III)で表される構造部分を含むアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、及び一般式(IV)で表されるチタノセン系光重合開始剤からなる群から選択される1種又は2種以上の光重合開始剤を含有し得る。

【0012】

更に、上記一般式(I)で表される構造部分を含むオキシムエステル系光重合開始剤は、後掲の式(I-1)で表わされる化合物、あるいは後掲の一般式(I-2)で表わされる化合物であり得る。

【0013】

また、上記感光性組成物は、増感剤としてジエチルチオキサントン、ジエチルアミノベンゾフェノン及びクマリン類から選択される少なくとも1種、あるいは熱硬化性成分、あるいはフタロシアニンブルー系顔料を含み得、該熱硬化性成分は、分子中に2個以上の環状エーテル基及び／又は環状チオエーテル基を有する熱硬化性成分であり得る。

【0014】

また、本発明の一態様において、上記硬化塗膜は緑色もしくは青色であり得る。

【0015】

更に、本発明により、上記ソルダーレジストパターンの形成方法により得られる硬化塗膜が提供される。

【0016】

また、本発明により、上記ソルダーレジストパターンの形成方法により得られる硬化塗膜を具備するプリント配線板が提供される。

【発明の効果】

【0017】

本発明のレジストパターンの形成方法によれば、従来用いているフォトリソマスクを利用して安価且つ簡便に、フタロシアニンブルー系顔料の紫外線光吸収による影響を受けることなく、厚膜で且つ高精細なソルダーレジストパターンを具備するプリント配線板の提供が可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明は、被加工基板上に形成されたソルダーレジスト層にフォトリソマスクを介して所望パターンを露光する際に、露光光の波長の相対強度を最適化するために、光源とフォトリソマスクとの間に特定の光吸収特性を有するフィルムを介在させて露光光を照射することを特徴とする。そして、本発明のパターン露光に用いられる特定の光吸収特性を有するフィルムとしては、紫外線のうち370nm以下の光を50%以上カットし且つ400nm以上の光を80%以上透過させる機能を有するフィルムが使用される。かかるフィルムを光源とフォトリソマスクとの間に介在させた場合、高圧水銀灯を用いた露光では365nmの光が大幅にカットされ感度として低くなるのが容易に予想されることから、レジストパターン露光における露光光の波長の相対強度調節のためにそのようなフィルムを使用するという発想は、常識的には起こり得ないのであるが、乾燥塗膜の波長405nmにおける吸光

10

20

30

40

50

度が、膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ あたり $0.2\sim 1.2$ であるアルカリ現像可能な感光性組成物に対しては、厚膜で且つ高解像度のレジストパターンを形成できることが本発明者等により見出されたものである。

【0019】

なお、本発明において「乾燥塗膜の波長 405 nm における吸光度が、膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ あたり $0.2\sim 1.2$ である」とは、後掲の実施例において詳述するが、感光性組成物ペーストを塗布・乾燥して得られる塗膜の膜厚と、各膜厚における波長 405 nm における吸光度のグラフを作成し、その近似式から膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ の乾燥塗膜の吸光度を算出して得られる吸光度が、 $0.2\sim 1.2$ の範囲にあることを意味する。

【0020】

光源とフォトマスクの間に介在させる上記フィルムとしては、例えば熱可塑性フィルムを用いることができ、なかでもポリエチレンナフタレートフィルムは上記光吸収特性を満たし、本発明のレジストパターン形成方法において好適に用いられる。また、熱可塑性フィルム自体が上記光吸収特性を満たさない場合には、更に紫外線吸収剤含有層をラミネートすることにより上記光吸収特性を満たすよう施されたラミネートフィルムとして用いてもよい。更には、フィルム自体に紫外線吸収剤を含有させたものを用いてもよい。

【0021】

本発明の上記露光処理技術を用いてレジストパターンの露光処理が行われれば、ソルダーレジスト層として用いられる感光性組成物がフタロシアニンブルー系顔料を多く含有するものであっても、該フタロシアニンブルーによる紫外線吸収の影響を受けることなく、厚膜で高解像度のレジストパターンを形成することが、従前のフォトマスクを使用しながらにして可能となる。

【0022】

以下に、本発明の露光処理技術を用いて露光処理されるソルダーレジストパターンの形成方法において好適に用いられる感光性組成物について説明する。

【0023】

本発明のソルダーレジストパターンの形成方法において好適に用いられる感光性組成物は、その乾燥塗膜の波長 405 nm における吸光度が、膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ あたり $0.2\sim 1.2$ 、より好ましくは $0.3\sim 0.8$ であるアルカリ現像可能な光硬化性、又は光硬化性・熱硬化性の樹脂組成物であり、(A)カルボン酸含有樹脂、(B)一般式(I)で表される構造部分を含むオキシムエステル系光重合開始剤、一般式(II)で表される構造部分を含むアミノアセトフェノン系光重合開始剤、一般式(III)で表される構造部分を含むアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、及び一般式(IV)で表されるチタノセン系光重合開始剤からなる群から選択される1種又は2種以上の光重合開始剤、(C)分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物、(D)熱硬化性成分、(E)フタロシアニンブルー系顔料及び(F)ジエチルチオキサントン、ジエチルアミノベンゾフェノン及びクマリン類から選択される1種又は2種以上の増感剤を含有し得る。特に、光重合開始剤(B)及び青色顔料(E)を適宜選択することにより、その乾燥塗膜の波長 405 nm における吸光度を、膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ あたり $0.2\sim 1.2$ 、より好ましくは $0.3\sim 0.8$ に調整することが可能である。波長 405 nm における吸光度が $25\text{ }\mu\text{m}$ あたり 0.2 よりも低い場合、感度の低下が防止できず、一方 1.2 よりも大きい場合はアンダーカットが発生し高精細なパターンを得ることが困難となる。

【0024】

上述したように、一般に高圧水銀灯を用いた露光では 365 nm 、 405 nm 、 433 nm といった波長の光が使用されるが、本発明のフォトツールを介した露光処理では 365 nm の光がカットされてしまい、感度として低くなってしまう。しかしながら、その塗膜の波長 405 nm における吸光度が、膜厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ あたり $0.2\sim 1.2$ であり特定の光重合開始剤を使用したアルカリ現像可能な感光性組成物は、 405 nm の単独な光に対して高感度であり、従来の 365 nm 、 405 nm 、 433 nm 等の複合光線で露光する市販の組成物とほとんど変わらない感度を与えることがわかった。

10

20

30

40

50

【0025】

以下、各構成成分について詳細に説明する。

本発明の感光性組成物に含まれるカルボン酸含有樹脂（A）としては、分子中にカルボキシル基を含有している公知慣用の樹脂化合物が使用できる。更に分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するカルボン酸含有感光性樹脂が、光硬化性や耐現像性の面からより好ましい。

具体的には、下記に列挙するような樹脂が挙げられる。

【0026】

（１）（メタ）アクリル酸などの不飽和カルボン酸と、それ以外の不飽和二重結合を有する化合物の１種類以上とを共重合することにより得られるカルボン酸含有樹脂、

（２）（メタ）アクリル酸などの不飽和カルボン酸と、それ以外の不飽和二重結合を有する化合物の１種類以上との共重合体に、グリシジル（メタ）アクリレートや３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物や（メタ）アクリル酸クロライドなどによって、エチレン性不飽和基をペンダントとして付加させることによって得られるカルボン酸含有感光性樹脂、

（３）グリシジル（メタ）アクリレートや３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等のエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と、それ以外の不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に、（メタ）アクリル酸などの不飽和カルボン酸を反応させ、生成した二級の水酸基に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボン酸含有感光性樹脂、

（４）無水マレイン酸などの不飽和二重結合を有する酸無水物と、それ以外の不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られるカルボン酸含有感光性樹脂、

（５）多官能エポキシ化合物と（メタ）アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸を反応させ、生成した水酸基に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボン酸含有感光性樹脂、

（６）ポリビニルアルコール誘導体などの水酸基含有ポリマーに、飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させた後、生成したカルボン酸に一分子中にエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られる水酸基含有のカルボン酸含有感光性樹脂、

（７）多官能エポキシ化合物と、（メタ）アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸と、一分子中に少なくとも１個のアルコール性水酸基と、エポキシ基と反応するアルコール性水酸基以外の１個の反応性基を有する化合物（例えば、ジメチロールプロピオン酸など）との反応生成物に、飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボン酸含有感光性樹脂、

（８）一分子中に少なくとも２個のオキセタン環を有する多官能オキセタン化合物に（メタ）アクリル酸などの不飽和モノカルボン酸を反応させ、得られた変性オキセタン樹脂中の第一級水酸基に対して飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボン酸含有感光性樹脂、及び

（９）多官能エポキシ樹脂（例えば、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂など）に不飽和モノカルボン酸（例えば、（メタ）アクリル酸など）を反応させた後、多塩基酸無水物（例えば、テトラヒドロフタル酸無水物など）を反応させて得られるカルボン酸含有感光性樹脂に、更に、分子中に１個のオキシラン環と１個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（例えば、グリシジル（メタ）アクリレートなど）を反応させて得られるカルボン酸含有感光性樹脂などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0027】

これらの例示の中で好ましいものとしては、上記（２）、（５）、（７）、（９）のカルボン酸含有感光性樹脂であり、特に上記（９）のカルボン酸含有感光性樹脂が、光硬化性、硬化塗膜特性の面から好ましい。

【0028】

なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート、メタクリレート及びそれらの混合物を総称する用語で、他の類似の表現についても同様である。

【0029】

上記のようなカルボン酸含有樹脂(A)は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数の遊離のカルボキシル基を有するため、希アルカリ水溶液による現像が可能になる。

【0030】

また、上記カルボン酸含有樹脂(A)の酸価は、40～200mg KOH/gの範囲であり、より好ましくは45～120mg KOH/gの範囲である。カルボン酸含有樹脂の酸価が40mg KOH/g未満であるとアルカリ現像が困難となり、一方、200mg KOH/gを超えると現像液による露光部の溶解が進むために、必要以上にラインが痩せたり、場合によっては、露光部と未露光部の区別なく現像液で溶解剥離してしまい、正常なレジストパターンの描画が困難となるので好ましくない。

【0031】

また、上記カルボン酸含有樹脂(A)の重量平均分子量は、樹脂骨格により異なるが、一般的に2,000～150,000、さらには5,000～100,000の範囲にあるものが好ましい。重量平均分子量が2,000未満であると、タックフリー性能が劣ることがあり、露光後の塗膜の耐湿性が悪く現像時に膜減りが生じ、解像度が大きく劣ることがある。一方、重量平均分子量が150,000を超えると、現像性が著しく悪くなるることがあり、貯蔵安定性が劣ることがある。

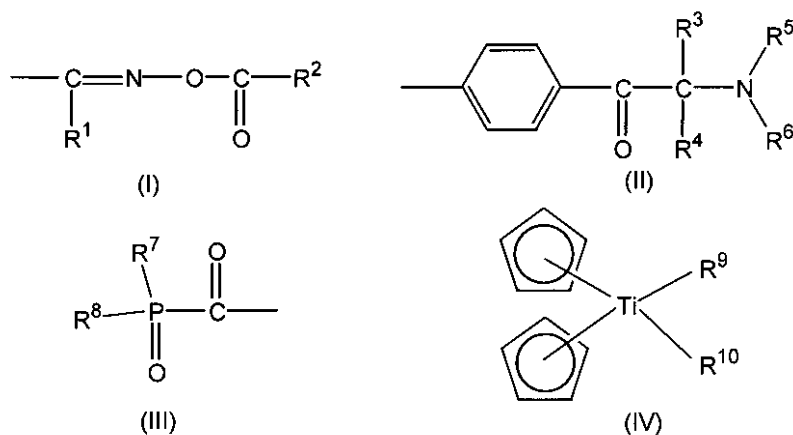
【0032】

このようなカルボン酸含有樹脂(A)及び／又はカルボン酸含有感光性樹脂(A')の配合量は、全組成物中に、20～60質量%、好ましくは30～50質量%である。上記範囲より少ない場合、塗膜強度が低下したりするので好ましくない。一方、上記範囲より多い場合、粘性が高くなったり、塗布性等が低下するので好ましくない。

【0033】

本発明の感光性組成物に含まれる光重合開始剤(B)としては、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、アミノアセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンジルケタール系、アシルホスフィンオキシド系、オキシムエーテル系、オキシムエステル系、チタノセン系などの公知慣用のラジカル光重合開始剤が挙げられるが、下記一般式(I)で表される構造部分を含むオキシムエステル系光重合開始剤、下記一般式(II)で表される構造部分を含むアミノアセトフェノン系光重合開始剤、下記一般式(III)で表される構造部分を含むアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、及び下記一般式(IV)で表されるチタノセン系光重合開始剤からなる群から選択される1種又は2種以上を含有することが好ましい。

【化1】



【0034】

式中、R¹は、水素原子、フェニル基(炭素数1～6のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。)、炭素数1～20のアルキル基(1個以上の

水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に1個以上の酸素原子を有していてもよい。) 、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルカノイル基又はベンゾイル基(炭素数が1～6のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい。)を表わす。 R^2 は、フェニル基(炭素数1～6のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい。) 、炭素数1～20のアルキル基(1個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に1個以上の酸素原子を有していてもよい。) 、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルカノイル基又はベンゾイル基(炭素数が1～6のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい。)を表わす。 R^3 、 R^4 は、各々独立に、炭素数1～12のアルキル基又はアリールアルキル基を表わし、 R^5 、 R^6 は、各々独立に、水素原子、又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、あるいは2つが結合して環状アルキル基を形成してもよい。 R^7 、 R^8 は、各々独立に、炭素数1～6のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アリール基、又はハロゲン原子、アルキル基もしくはアルコキシ基で置換されたアリール基、又は炭素数1～20のカルボニル基(但し、双方が炭素数1～20のカルボニル基である場合を除く。)を表わす。 R^9 、 R^{10} は、各々独立に、ハロゲン原子、アリール基、ハロゲン化アリール基、複素環含有ハロゲン化アリール基を表わす。

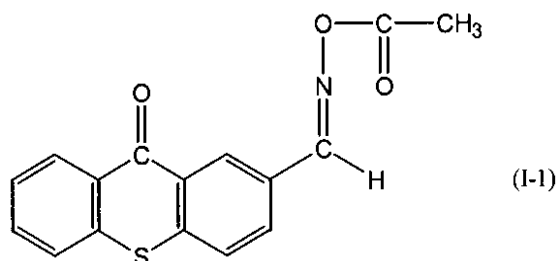
10

【0035】

前記一般式(I)で表される構造部分を含むオキシムエステル系光重合開始剤としては、1, 2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、下記式(I-1)で表される化合物、2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサテン-9-オン、及び下記一般式(I-2)で表わされる化合物などが挙げられる。

20

【化2】

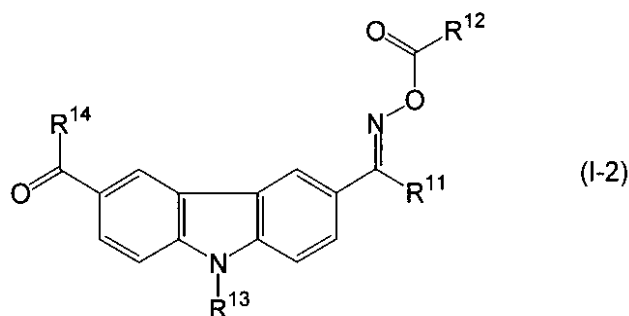


(I-1)

30

【0036】

【化3】



(I-2)

40

【0037】

式(I-2)中、 R^{11} は、一般式(I)における R^1 と同義であり、 R^{12} および R^{14} は、それぞれ独立に、一般式(I)における R^2 と同義である。 R^{13} は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基(アルコキシル基を構成するアルキル基の炭素数が2以上

50

の場合、アルキル基は1個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に1個以上の酸素原子を有してもよい）又はフェノキシカルボン基を表す。

【0038】

これらの中で、上記式（I-1）で表される化合物、2-（アセチルオキシイミノメチル）チオキサンテン-9-オン、及び一般式（I-2）で表わされる化合物が特に好ましい。上記化合物の市販品としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のCGI-325、イルガキュアー OXE01、イルガキュアー OXE02が挙げられる。

【0039】

前記一般式（I I）で表される構造部分を含むアミノアセトフェノン系光重合開始剤としては、2-メチル-1-[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1、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-オン、2-（ジメチルアミノ）-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-（4-モルホリニル）フェニル]-1-ブタノン、N，N-ジメチルアミノアセトフェノンなどが挙げられる。市販品としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー379などが挙げられる。

【0040】

前記一般式（I I I）で表される構造部分を含むアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2，4，6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2，6-ジメトキシベンゾイル)-2，4，4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。市販品としては、BAS F社製のルシリンTPO、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュアー819などが挙げられる。

【0041】

前記一般式（I V）で表されるチタノセン系光重合開始剤としては、ビス(η^5 -2，4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2，6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウムが挙げられる。市販品としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュアー784などが挙げられる。

【0042】

このような光重合重合開始剤（B）の配合率は、前記カルボン酸含有樹脂（A）100質量部に対して、0.01～30質量部、好ましくは0.5～15質量部の割合である。光重合開始剤（B）の配合率が、前記カルボン酸含有樹脂（A）100質量部に対し0.01質量部未満であると、銅上での光硬化性が不足し、塗膜が剥離したり、耐薬品性等の塗膜特性が低下するので、好ましくない。一方、光重合開始剤（B）の配合率が、前記カルボン酸含有樹脂（A）100質量部に対し30質量部を超えると、光重合開始剤（B）の光吸収により、深部硬化性が低下するので、好ましくない。

【0043】

尚、前記式（I-1）で表されるオキシムエステル系光重合開始剤の場合、その配合率は、前記カルボン酸含有樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは0.01～20質量部、より好ましくは0.01～5質量部の割合である。このようなオキシムエステル系光重合開始剤を使用する場合、銅箔との界面で銅原子と反応し、光重合開始剤としての機能が失活する場合があるため、前記アミノアセトフェノン系光重合開始剤などと併用することが好ましい。

【0044】

本発明において用いられる感光性組成物に含有され得る分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（C）は、紫外線照射により、光硬化して、前記カルボン酸含有樹脂（A）を、アルカリ水溶液に不溶化、又は不溶化を助けるものである。このような化合物としては、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのジアクリレート類；ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレオキサ

イド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などの多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、及びこれらのフェノール類のエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などの多価アクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジリイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの多価アクリレート類；及びメラミンアクリレート、及び／又は上記アクリレートに対応する各メタクリレート類などが挙げられる。

【0045】

さらに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂に、アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート樹脂や、さらにそのエポキシアクリレート樹脂の水酸基に、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのヒドロキシアクリレートとイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートのハーフウレタン化合物を反応させたエポキシウレタンアクリレート化合物などが、挙げられる。このようなエポキシアクリレート系樹脂は、指触乾燥性を低下させることなく、光硬化性を向上させることができる。

【0046】

このような分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物(C)の配合率は、前記カルボン酸含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは5～100質量部、より好ましくは、1～70質量部の割合である。前記配合率が、5質量部未満の場合、光硬化性が低下し、紫外線照射後のアルカリ現像により、パターン形成が困難となるので、好ましくない。一方、100質量部を超えた場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下したり、塗膜が脆くなるので、好ましくない。

【0047】

本発明に用いられ得る熱硬化性成分(D)としては、メラミン樹脂、ベンゾクアナミン樹脂などのアミノ樹脂、ブロックイソシアネート化合物、シクロカーボネート化合物、多官能エポキシ化合物、多官能オキセタン化合物、エピスルフィド樹脂などの公知慣用の熱硬化性樹脂が使用できる。これらの中で、多官能エポキシ化合物(D-1)、多官能オキセタン化合物(D-2)、エピスルフィド樹脂などの分子中に2個以上の環状エーテル基及び／又は環状チオエーテル基を有する熱硬化性成分(以下、環状(チオ)エーテル化合物と略す。)が特に、好ましい。

【0048】

前記多官能性エポキシ化合物(D-1)としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004、大日本インキ化学工業社製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成社製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル社製のD. E. R. 317、D. E. R. 331、D. E. R. 661、D. E. R. 664、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社のアラルダイド6071、アラルダイド6084、アラルダイドGY250、アラルダイドGY260、住友化学工業社製のスミーエポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128、旭化成工業社製のA. E. R. 330、A. E. R. 331、A. E. R. 661、A. E. R. 664等(何れも商品名)のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業社製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成社製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル社製のD. E. R. 542、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド8011、住友化学工業社製のスミーエポキシESB-400、ESB-700、旭化成工業社製のA. E. R. 711、A. E. R. 714等(何れも商品名)のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のエピコート152、エピコート154、ダウケミカル社製のD. E. N. 431、D. E. N. 438、大日本インキ化学工業社製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成社製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドECN1235、アラルダイドECN127

3、アラルダイド E C N 1 2 9 9、アラルダイド X P Y 3 0 7、日本化薬社製の E P P N-2 0 1、E O C N-1 0 2 5、E O C N-1 0 2 0、E O C N-1 0 4 S、R E-3 0 6、住友化学工業社製のスミエポキシ E S C N-1 9 5 X、E S C N-2 2 0、旭化成工業社製の A. E. R. E C N-2 3 5、E C N-2 9 9 等（何れも商品名）のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業社製のエピクロン 8 3 0、ジャパンエポキシレジン社製エピコート 8 0 7、東都化成社製のエポトート Y D F-1 7 0、Y D F-1 7 5、Y D F-2 0 0 4、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド X P Y 3 0 6 等（何れも商品名）のビスフェノール F 型エポキシ樹脂；東都化成社製のエポトート S T-2 0 0 4、S T-2 0 0 7、S T-3 0 0 0（商品名）等の水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のエピコート 6 0 4、東都化成社製のエポトート Y H-4 3 4、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド M Y 7 2 0、住友化学工業社製のスミエポキシ E L M-1 2 0 等（何れも商品名）のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド C Y-3 5 0（商品名）等のヒダントイン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業社製のセロキサイド 2 0 2 1、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド C Y 1 7 5、C Y 1 7 9 等（何れも商品名）の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製の Y L-9 3 3、ダウケミカル社製の T. E. N.、E P P N-5 0 1、E P P N-5 0 2 等（何れも商品名）のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製の Y L-6 0 5 6、Y X-4 0 0 0、Y L-6 1 2 1（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬社製 E B P S-2 0 0、旭電化工業社製 E P X-3 0、大日本インキ化学工業社製の E X A-1 5 1 4（商品名）等のビスフェノール S 型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のエピコート 1 5 7 S（商品名）等のビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のエピコート Y L-9 3 1、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド 1 6 3 等（何れも商品名）のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド P T 8 1 0、日産化学工業社製の T E P I C 等（何れも商品名）の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂社製 プレンマー D G T 等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成社製 Z X-1 0 6 3 等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学社製 E S N-1 9 0、E S N-3 6 0、大日本インキ化学工業社製 H P-4 0 3 2、E X A-4 7 5 0、E X A-4 7 0 0 等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業社製 H P-7 2 0 0、H P-7 2 0 0 H 等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂社製 C P-5 0 S、C P-5 0 M 等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；さらにシクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂；エポキシ変性のポリブタジエンゴム誘導体（例えばダイセル化学工業製 P B-3 6 0 0 等）、C T B N 変性エポキシ樹脂（例えば東都化成社製の Y R-1 0 2、Y R-4 5 0 等）等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも特にノボラック型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂又はそれらの混合物が好ましい。

【0049】

前記多官能オキセタン化合物（D-2）としては、ビス〔（3-メチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エーテル、ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エーテル、1, 4-ビス〔（3-メチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、1, 4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、（3-メチル-3-オキセタニル）メチルアクリレート、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルアクリレート、（3-メチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレート、（3-エチル-3-オキセタニル）メチルメタクリレートやそれらのオリゴマー又は共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタンとノボラック樹脂、ポリ（p-ヒドロキシスチレン）、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、又はシルセスキオキサンなどの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物などが挙

10

20

30

40

50

げられる。その他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体なども挙げられる。

【0050】

前記分子中に2個以上の環状チオエーテル基を有する化合物としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製のビスフェノールA型エピスルフィド樹脂 YL7000などが挙げられる。また、同様の合成方法を用いて、ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の酸素原子を硫黄原子に置き換えたエピスルフィド樹脂なども用いることができる。

【0051】

このような環状（チオ）エーテル化合物の配合率は、前記エチレン性不飽和基含有カルボン酸含有樹脂のカルボキシル基1当量に対して、環状（チオ）エーテル基が0.6～3.0当量、好ましくは、0.8～2.5当量となる範囲である。環状（チオ）エーテル化合物の配合量が、上記範囲より少ない場合、カルボキシル基が残り、耐熱性、耐アルカリ性、電気絶縁性などが低下するので、好ましくない。一方、上記範囲を超えた場合、低分子量の環状（チオ）エーテル基が残存することにより、塗膜の強度などが低下するので、好ましくない。

【0052】

上記環状（チオ）エーテル化合物を使用する場合、熱硬化触媒を含有することが好ましい。そのような熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-（2-シアノエチル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-（ジメチルアミノ）-N，N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N，N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N，N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物、アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物など、また市販されているものとしては、例えば四国化成工業社製の2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（いずれもイミダゾール系化合物の商品名）、サンアプロ社製のU-CAT3503N、U-CAT3502T（いずれもジメチルアミンのプロックイソシアネート化合物の商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002（いずれも二環式アミジン化合物及びその塩）などがある。特に、これらに限られるものではなく、エポキシ樹脂やオキセタン化合物の熱硬化触媒、もしくはエポキシ基及び／又はオキセタニル基とカルボキシル基の反応を促進するものであればよく、単独で又は2種以上を混合して使用してもかまわない。また、密着性付与剤としても機能するグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、2，4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-4，6-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4，6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2，4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のS-トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれら密着性付与剤としても機能する化合物を前記熱硬化触媒と併用する。

【0053】

熱硬化触媒の配合率は通常用いられる割合であればよく、例えばカルボン酸含有樹脂（A）または熱硬化性成分（D）100質量部に対して、0.1～20質量部、好ましくは0.5～15.0質量部の割合で用いることができる。

【0054】

本発明のレジストパターン形成方法に用いられる感光性組成物にフタロシアニンブルー系顔料（E）が含有されることは重要である。405nmの単独な光に対してフタロシアニンブルー系顔料（E）を添加したものの方が、より低露光量で光沢感度が得られることが本発明者等により見出された。このフタロシアニンブルー系顔料の増感効果の理由は、明らかでないが、例えば膜厚25μm当たりの吸光度が0.2未満の樹脂組成物に、フタロシアニンブルーを添加し、吸光度を0.2以上にすることで十分な表面硬化性と硬化深

10

20

30

40

50

度が同時に低露光量で得られる。また、この増感効果は、表面の反応性（光沢改善）に効果があり、硬化深度は逆に悪くなる。すなわち、露光光を反射するような働きをする。この働きはレジストの形状の安定化にも有効である。

【0055】

例えば、レジストパターンの断面形状を見た場合、フタロシアニンブルーを含まず、吸光度が0.2よりも低い場合は、レジストの断面形状は底部が大きく広がった形状であり、また、塗膜表面部の光沢もない状況にある。また、フタロシアニンブルーを含まず、吸光度が1.2超の場合は、表層部が大きく広がり底部は細くなる状況がある。しかし、吸光度が0.2～1.2の範囲内で、上述した光重合開始剤（B）、及びフタロシアニン系顔料（E）を含有する場合、レジスト膜厚が5～100 μm の範囲内で、フォトマスクのネガ寸法とほぼ同じ寸法の底部を有するレジスト形状が得られ且つ表面の光沢が得られることを見出した。

10

【0056】

このようなフタロシアニン系顔料（E）の適正な添加量は、乾燥塗膜の405 nmの波長における吸光度が、25 μm 当たり0.2～1.2となる範囲であれば任意に添加することができるが、例えば、カルボン酸含有樹枝（A）100質量部に対して0.01～5質量部の範囲で添加することができる。

【0057】

フタロシアニン系顔料（E）としては、 α 型銅フタロシアニン・ブルー、 α 型モノクロル銅フタロシアニン・ブルー、 β 型銅フタロシアニン・ブルー、 ε 型銅フタロシアニン・ブルー、コバルトフタロシアニン・ブルー、メタルフリーフタロシアニン・ブルーなどが挙げられる。

20

【0058】

本発明において好適に用いられる感光性組成物は、上述した光重合開始剤以外にも他の光重合開始剤、光開始助剤および増感剤を含有し得、例えば、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、アントラキノン化合物、チオキサントン化合物、ケタール化合物、ベンゾフェノン化合物、キサントン化合物、および3級アミン化合物等を挙げることもできる。

【0059】

ベンゾイン化合物の具体例を挙げると、例えば、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、ベンゾインイソプロピルエーテルである。

30

【0060】

アセトフェノン化合物の具体例を挙げると、例えば、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノンである。

【0061】

アントラキノン化合物の具体例を挙げると、例えば、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンである。

【0062】

チオキサントン化合物の具体例を挙げると、例えば、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンである。

40

【0063】

ケタール化合物の具体例を挙げると、例えば、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールである。

【0064】

ベンゾフェノン化合物の具体例を挙げると、例えば、ベンゾフェノン、4-ベンゾイルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-エチルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-プロピルジフェニ

50

ルスルフィドである。

【0065】

3級アミン化合物の具体例を挙げると、例えば、エタノールアミン化合物、ジアルキルアミノベンゼン構造を有する化合物、例えば、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン（日本曹達社製ニッソキュアーMABP）、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（保土ヶ谷化学社製EAB）などのジアルキルアミノベンゾフェノン、7-（ジエチルアミノ）-4-メチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン（7-（ジエチルアミノ）-4-メチルクマリン）等のジアルキルアミノ基含有クマリン化合物、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬社製カヤキュアーEPA）、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル（インターナショナルバイオーシンセエティックス社製Quantacure DMB）、4-ジメチルアミノ安息香酸（n-ブトキシ）エチル（インターナショナルバイオーシンセエティックス社製Quantacure BEA）、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエチルエステル（日本化薬社製カヤキュアーDMBI）、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル（Van Dyk社製Esolol 507）、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（保土ヶ谷化学社製EAB）である。

10

【0066】

上記した中でも、チオキサントン化合物および3級アミン化合物が好ましい。本発明の組成物には、チオキサントン化合物が含まれることが深部硬化性の面から好ましく、中でも、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物が好ましい。

20

【0067】

このようなチオキサントン化合物の配合率としては、上記カルボン酸含有樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下の割合である。チオキサントン化合物の配合量が多すぎると、厚膜硬化性が低下して、製品のコストアップに繋がるので、好ましくない。

【0068】

3級アミン化合物としては、ジアルキルアミノベンゼン構造を有する化合物が好ましく、中でも、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、最大吸収波長が350～410nmにあるジアルキルアミノ基含有クマリン化合物が特に好ましい。ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物としては、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンが、毒性も低く好ましい。最大吸収波長が350～410nmにあるジアルキルアミノ基含有クマリン化合物は、最大吸収波長が紫外線領域にあるため、着色が少なく、無色透明な感光性組成物はもとより、着色顔料を用い、着色顔料自体の色を反映した着色ソルダーレジスト膜を提供することが可能となる。特に、7-（ジエチルアミノ）-4-メチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オンが波長400～410nmのレーザー光に対して優れた増感効果を示すことから好ましい。

30

【0069】

このような3級アミン化合物の配合率としては、上記カルボン酸含有樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.1～10質量部の割合である。3級アミン化合物の配合量が0.1質量部未満であると、十分な増感効果を得ることができない傾向にある。20質量部を超えると、3級アミン化合物による乾燥ソルダーレジスト塗膜の表面での光吸収が激しくなり、深部硬化性が低下する傾向がある。

40

【0070】

これらの光重合開始剤、光開始助剤および増感剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用することができる。

【0071】

このような光重合開始剤、光開始助剤、および増感剤の総量は、前記カルボン酸含有樹脂（A）100質量部に対して35質量部以下となる範囲であることが好ましい。35質量部を超えると、これらの光吸収により深部硬化性が低下する傾向にある。

50

【0072】

本発明において用い得る感光性組成物には、塗膜の物理的強度等を上げるために、必要に応じて、フィラーを配合することができる。このようなフィラーとしては、公知慣用の無機又は有機フィラーが使用できるが、特に硫酸バリウム、球状シリカおよびタルクが好ましく用いられる。さらに、前述の分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物(C)や前記多官能エポキシ樹脂(D-1)にナノシリカを分散したHanse-Chemie社製のNANOCRYL(商品名)XP 0396、XP 0596、XP 0733、XP 0746、XP 0765、XP 0768、XP 0953、XP 0954、XP 1045(何れも製品グレード名)や、Hanse-Chemie社製のNANOPOX(商品名)XP 0516、XP 0525、XP 0314(何れも製品グレード名)も使用できる。これらを単独で又は2種以上配合することができる。

10

【0073】

これらフィラーの配合率は、前記カルボン酸含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは300質量部以下、より好ましくは0.1~300質量部、さらに好ましくは、0.1~150質量部の割合である。前記フィラーの配合率が、300質量部を超えた場合、組成物の粘度が高くなり印刷性が低下したり、硬化物が脆くなるので好ましくない。

【0074】

さらに、本発明において使用し得る感光性組成物は、前記カルボン酸含有樹脂(A)の合成や組成物の調整のため、又は基板やキャリアフィルムに塗布するための粘度調整のため、有機溶剤を使用することができる。

20

【0075】

このような有機溶剤としては、ケトン類、芳香族炭化水素類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルアセテート類、エステル類、アルコール類、脂肪族炭化水素、石油系溶剤などが挙げることができる。より具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などである。

30

【0076】

このような有機溶剤は、単独で又は2種以上の混合物として用いられる。

【0077】

また、本発明の感光性組成物は、解像性等に悪影響を与えない範囲内で、青色顔料以外の着色顔料を添加することができる。

【0078】

本発明において使用し得る感光性組成物は、さらに必要に応じて、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、トープチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤などのような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

40

【0079】

また、解像性等に悪影響を与えない範囲内で、フタロシアニンブルー系顔料以外の青色顔料や、青色顔料以外の着色顔料を添加することができる。

【0080】

50

本発明において使用し得る感光性組成物は、例えば前記有機溶剤で塗布方法に適した粘度に調整し、回路形成した基板上に、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、バーコーター法、スクリーン印刷法、カーテンコート法等の方法により塗布し、約60～100℃の温度で組成物に含まれる有機溶剤を揮発乾燥（仮乾燥）させることにより、タックフリーの塗膜を形成できる。また、上記組成物をキャリアフィルム上に塗布し、乾燥させてフィルムとして巻き取ったドライフィルムを回路形成した基板上に張り合わせるることにより、樹脂絶縁層を形成できる。その後、パターンを形成したフォトマスクを介して選択的に紫外線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液（例えば0.3～3%炭酸ソーダ水溶液）により現像してレジストパターンが形成される。さらに、熱硬化性成分を含有している場合、例えば約140～180℃の温度に加熱して熱硬化させることにより、前記カルボン酸含有樹脂（A）のカルボキシル基と、分子中に2個以上の環状エーテル基及び／又は環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化性成分（D）とが反応し、耐熱性、耐薬品性、耐吸湿性、密着性、電気特性などの諸特性に優れた硬化塗膜を形成することができる。

10

【0081】

上記基板に用いる基材としては、紙フェノール、紙エポキシ、ガラス布エポキシ、ガラスポリイミド、ガラス布／不織布エポキシ、ガラス布／紙エポキシ、合成繊維エポキシ、フッ素・ポリエチレン・PPO・シアネートエステル等を用いた高周波回路用銅張積層版等の材質を用いたもので全てのグレード（FR-4等）の銅張積層版、その他ポリイミドフィルム、PETフィルム、ガラス基板、セラミック基板、ウエハ板等を挙げることができる。

20

【0082】

本発明において、感光性組成物を塗布した後に行なう揮発乾燥は、熱風循環式乾燥炉、IR炉、ホットプレート、コンベクションオーブンなど（蒸気による空気加熱方式の熱源を備えたものを用い乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方法およびノズルより支持体に吹き付ける方式）を用いて行なうことができる。

【0083】

上記紫外線照射に用いられる露光機としては、紫外線を発生する露光装置であればよく、その光源としては高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ等が好ましい。上記露光装置としては、例えば株式会社オーク製作所製HMW-680GW、株式会社アドテックエンジニアリング社製ADEX600Pなどがあり、本発明において使用することができる。

30

【0084】

前記現像方法としては、ディッピング法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法などがあり、現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなどのアルカリ水溶液が使用できる。

【実施例】

【0085】

以下に、実施例および比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。

40

【0086】

合成例1

攪拌機、温度計、環流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルのセパブルフラスコに、クレゾールノブラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、ECON-104S、軟化点92℃、エポキシ当量＝220g／当量）660g、カルビトールアセテート421.3g、及びソルベントナフサ180.6gを仕込み、90℃に加熱・攪拌し、溶解した。次に、一旦60℃まで冷却し、アクリル酸216g、トリフェニルホスフィン4.0g、メチルヒドロキノン1.3gを加えて、100℃で12時間反応させ、酸価が0.2mg KOH／gの反応生成物を得た。これにテトラヒドロ無水フタル

50

酸 241.7 g を仕込み、90℃に加熱し、6時間反応させた。これにより、不揮発分 = 65 質量%、固形分酸価 = 77 mg KOH / g、二重結合当量(不飽和基 1 モル当たりの樹脂の g 重量) = 400 g / 当量、重量平均分子量 = 7,000 のカルボン酸含有感光性樹脂 (A) の溶液を得た。以下、このカルボン酸含有感光性樹脂の溶液を、ワニス A と称す。

【0087】

(感光性組成物 No. 1 ~ 10 の調製)

上記合成例 1 で得たワニス A を用い、表 1 に示す種々の成分とともに同表に示す割合 (質量部) にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3 本ロールミルで混練し、ソルダーレジスト用の感光性組成物を調製した。ここで、得られた感光性組成物の分散度をエリクセン社製グラインドメータによる粒度測定にて評価したところいずれの試料も 15 μm 以下であった。

【表 1】

表1

	配合例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ワニスA	155	155	155	155	155	155	155	155	155	155
光重合開始剤(B-1)* ¹	2	2	—	—	—	1	4	0.5	2	2
光重合開始剤(B-2)* ²	6	6	12	—	—	6	6	6	6	6
光重合開始剤(B-3)* ³	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
光重合開始剤(B-4)* ⁴	—	—	—	—	5	—	—	—	—	—
増感剤(F-1)* ⁵	1	—	1	1	1	—	1	0.5	1	1.5
増感剤(F-2)* ⁶	—	0.25	—	—	—	—	—	—	—	—
増感剤(F-3)* ⁷	—	—	—	—	—	0.3	—	—	—	—
フタロシアニンブルー(E)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	—	—	—
黄色顔料* ⁸	2.3	—	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	—	2.3	—
化合物(C-2)* ⁹	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
化合物(C-3)* ¹⁰	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
フィラー* ¹¹	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
熱硬化成分(D-1-1)* ¹²	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
熱硬化成分(D-1-2)* ¹³	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
微粉メラミン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
シリコン系消泡剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DPM* ¹⁴	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
#150* ¹⁵	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
備考	*1: 2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサントエン-9-オン *2: 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-オン *3: 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド *4: ビス(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム *5: 2, 4-ジエチルチオキサントン *6: ジエチルアミノベンゾフェノン *7: 7-(ジエチルアミノ)-4-メチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン *8: アントラキノン系黄色顔料 *9: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート *10: トリメチロールプロパントリアクリレート *11: 硫酸バリウム(堺化学工業社製 B-30) *12: フェノールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬社製 EPPN-201) *13: ビキシレノール型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン社製 YX-4000) *14: ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート *15: 出光石油化学社製 芳香族系有機溶剤									

【0088】

レジスト性能評価:

<吸光度>

吸光度の測定には、紫外可視分光光度計(日本分光株式会社製 Ubest-V-570DS)、及び積分球装置(日本分光株式会社製 ISN-470)を使用した。配合例1~10の光硬化性・熱硬化性の樹脂組成物をガラス板にアプリケーション塗布後、熱風循

環式乾燥炉を用いて 80℃、30分乾燥し、光硬化性・熱硬化性の樹脂組成物の乾燥塗膜をガラス板上に作製した。紫外可視分光光度計及び積分球装置を用いて、光硬化性・熱硬化性の樹脂組成物を塗布したガラス板と同一のガラス板で、500～300nmにおける吸光度ベースラインを測定した。作製した乾燥塗膜付きガラス板の吸光度を測定し、ベースラインから乾燥塗膜の吸光度を算出でき、目的の光の波長405nmにおける吸光度を得た。塗布膜厚のずれによる吸光度のずれを防ぐため、この作業をアプリケーションによる塗布厚を4段階に変えて行い、塗布厚と405nmにおける吸光度のグラフを作成し、その近似式から膜厚25μmの乾燥塗膜の吸光度を算出して、それぞれの吸光度とした。

【0089】

その吸光度の評価結果を表2に示す。

【表2】

表2

配合例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
405nm 吸光度 (25um 厚)	0.59	0.59	0.48	0.46	0.51	0.34	1.25	0.18	0.25	0.54

【0090】

<断面形状>

配合例1～10の感光性組成物を、ライン／スペースが300／300μm、銅厚18μmおよび70μmの回路パターン基板をバフロール研磨後、水洗し、乾燥してからスクリーン印刷法により塗布し、80℃の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥させた。乾燥後、高圧水銀灯を搭載した露光装置を用いて露光した。露光パターンは、スペース部に50／60／70／80／90／100μmのラインを描画させるパターンを使用した。露光量は、下記適正露光量評価によって得られた露光量とした。露光後、炭酸ナトリウム水溶液によって現像を行ってパターンを形成し、高圧水銀灯で1000mJ／cm²の紫外線照射後、150℃、60分の熱硬化をすることにより硬化塗膜を得た。硬化塗膜の設計値100μmライン部のクロスセクションを観察した。

【0091】

この断面形状を図1に記載した模式図のように、A～Eの5段階に別けて評価した。図1中、評価A～Eは、以下のような現象が発生した時の模式図を示す。特に、A評価の場合、設計値からのずれがライン上部、下部ともに5μm以内のものとした。その結果を表2に示す。ここで最も悪い評価はEである。

【0092】

A評価：設計幅通りの理想状態

B評価：耐現像性不足等による表面層の食われ発生

C評価：アンダーカット状態

D評価：ハレーション等による線太り発生

E評価：表面層の線太りとアンダーカットが発生。

【0093】

ここで、A評価に限らず、C評価、D評価もソルダーレジストとしては使用可能なレベルである。これに対し、B評価、E評価のものは、ライン、アンダーカット部が剥離しやすく、ソルダーレジストとしては使用が困難なレベルであり、特にE評価は使用不可能なレベルである。

【0094】

<残存感度>

配合例1～10の感光性組成物を、銅張積層板をバフロール研磨後、水洗し、乾燥してからスクリーン印刷法により塗布し、80℃の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥させた。乾燥後、高圧水銀灯を搭載した露光装置を用いて露光した。露光方法は乾燥塗膜上にステ

10

20

30

40

50

ップタブレット（Kodak No. 2）を置き、更にその上に熱可塑性フィルムを置いて露光した。露光量は、下記適正露光量評価によって得られた露光量とした。露光後、現像（30℃、0.2MPa、1質量%炭酸ナトリウム水溶液）を60秒で行ってパターンを描き、150℃×60分の熱硬化をすることにより硬化塗膜を得た。このようにして得られた硬化塗膜の残性感度の段数を評価した。

【0095】

<適正露光量>

配合例1～10の感光性組成物を、各評価基板の全面にスクリーン印刷により塗布した。その後、熱風循環式乾燥機で乾燥した後の塗膜に、50～130μmのラインのネガパターンを、更にネガパターンの上に熱可塑性フィルムを置いて高圧水銀灯を搭載した露光装置を用いて露光した。その後、1.0質量%炭酸ナトリウム水溶液で60秒間現像処理した。この時60μmの解像性が得られた最も少ない露光量を、適正露光量とした。

【0096】

（比較例1：フィルムの介在なし／銅厚18μm；レジスト膜厚20μm）

銅厚18μmの回路パターンを使用したレジストパターンの形成において、露光時に光源とフォトマスクとの間に紫外線カットフィルムを介在させないとき、表3の通りいずれの条件でも良好な断面形状が得られる。このときのソルダーレジストの膜厚は20μmであった。

【表3】

表3

配合例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
適正露光量 (mJ/cm ²)	80	80	180	160	150	100	50	80	70	70
断面形状	A	A	A	A	A	A	A	AorD	AorD	AorD
残性感度	6	6	6	6	6	5	8	8	7	7

【0097】

（比較例2：フィルムの介在なし／銅厚70μm；レジスト膜厚60μm）

次に銅厚70μmの回路パターンを使用したレジストパターンの形成において、露光時に光源とフォトマスクとの間に紫外線カットフィルムを介在させない場合は、表4に示されるように青色顔料の含まれる配合例1～7は露光量を増大させても画像が残らず、さらに配合例8～10の場合も画像は形成できたが断面形状は最も悪いEであった。このときのソルダーレジスト厚みは約60μmであった。

【表4】

表4

配合例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
適正露光量 (mJ/cm ²)	NG	NG	NG	NG	NG	NG	NG	230	200	200
断面形状	-	-	-	-	-	-	-	E	E	E
残性感度	-	-	-	-	-	-	-	10	10	10

【0098】

（実施例1：PENフィルムの介在あり／銅厚70μm；レジスト膜厚60μm）

銅厚70μmの回路パターンを使用したソルダーレジストパターン形成において、露光時に紫外線カットフィルムとしてPENフィルムを使用したところ、表5に示されるように青色顔料の含まれる配合例1～7については良好な断面形状が得られていた。これはP

ＥＮフィルムを介在させない前記比較例２における配合例１～７において画像が形成されなかったことに比べると本発明による効果は極めて優れていることがわかる。また、青色顔料の含まれていない配合例８～１０についても、比較例２の配合例８～１０と比べ断面形状が改善されていることから、本発明は青色顔料が含まれていない感光性組成物においてもレジストパターンの厚膜化に有効であることがわかる。

【表５】

表５

配合例	１	２	３	４	５	６	７	８	９	１０
適正露光量 (mJ/cm ²)	120	120	300	300	300	150	100	150	90	80
断面形状	A	A	A	A	A	A	C	B	B	B
残存感度	6	6	7	7	8	7	10	7	8	8

10

【００９９】

（実施例２：フィルムの介在あり／銅厚７０μｍ；レジスト膜厚６０μｍ）

実施例１で使用したＰＥＮフィルムに替え、市販の紫外線カットフィルム（ホームセンターで購入）で本発明に規定の光吸収特性を満たす紫外線カットフィルムを用いた以外は、実施例１と同様の条件で実験を行ったところ、実施例１と同様の結果が得られた。

20

【０１００】

なお、ＰＥＴフィルム、ＰＥＮフィルム及び市販の紫外線カットフィルムのスペクトルは図２の通りである。

【図面の簡単な説明】

【０１０１】

【図１】感光性組成物の硬化塗膜からなるパターンの断面形状を示す模式図。

【図２】フィルムの光透過スペクトルを示し、（ａ）はＰＥＴフィルム、（ｂ）はＰＥＮフィルム、及び（ｃ）は市販の紫外線カットフィルムのスペクトルを示す。

【符号の説明】

【０１０２】

１ａ・・・ライン幅の設計値

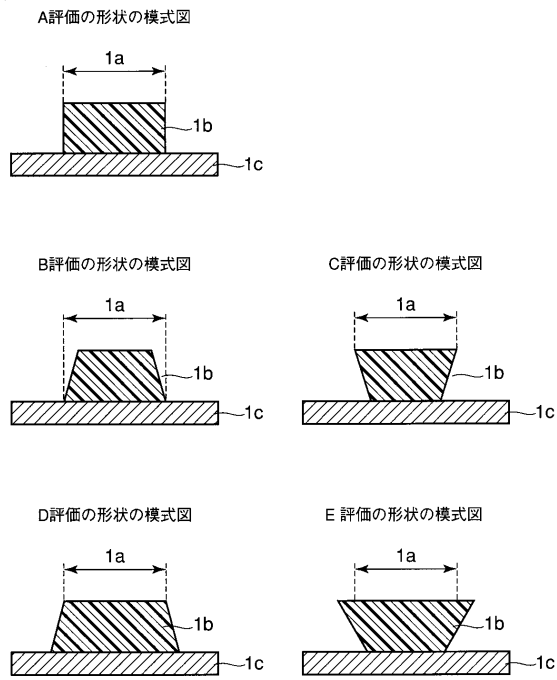
１ｂ・・・露光・現像後の樹脂組成物

１ｃ・・・基板

30

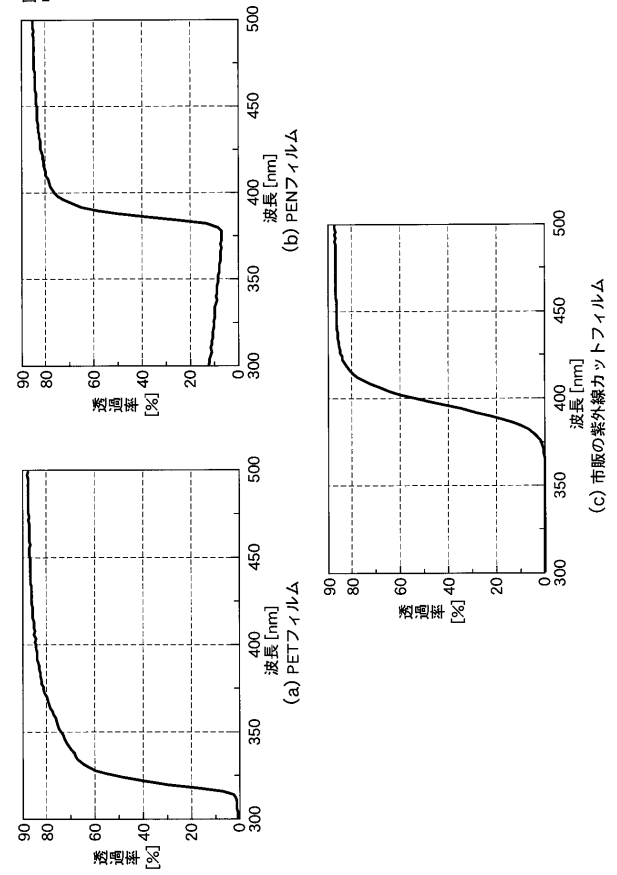
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 5 K 3/00 (2006.01) H 0 5 K 3/00 G

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 柴▲崎▼ 陽子

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵 3 8 8 番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 加藤 賢治

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵 3 8 8 番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 有馬 聖夫

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵 3 8 8 番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

F ターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AB15 AC01 AD01 BC13 BC42 CA02 CA07

CA09 CA20 CA27 CA28 CA35 CA39 CC12 EA08 FA03 FA17

FA29

2H097 BA10 BB02 CA12 EA03 LA09

5E314 AA27 DD07 GG17