(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年10 月11 日 (11.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/114014 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055124

(22) 国際出願日: 2007 年3 月14 日 (14.03.2007)

(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2006-097897 2006 年3 月31 日 (31.03.2006) JP
特願2006-206280 2006 年7 月28 日 (28.07.2006) 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): 渡辺 満明 (WATANABE, Mitsuaki) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目１３番１号日立化成工業株式会社山崎事業所内 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, 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.

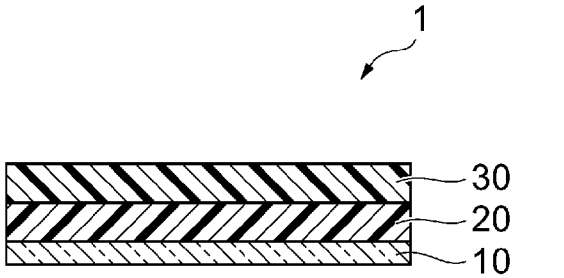
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

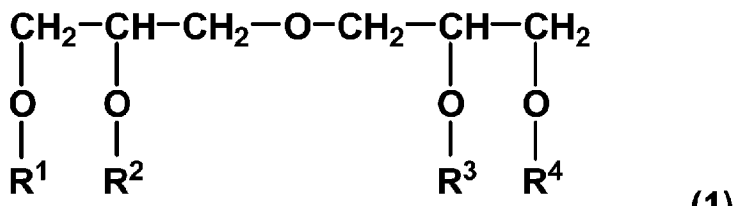
/続葉有/

WO 2007/114014 A1

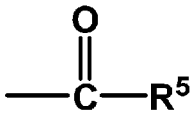
(54) Title: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTOSENSITIVE ELEMENT USING SAME, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD

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





(1)



(2)

(57) Abstract: Disclosed is a photosensitive resin composition characterized by containing (A) a binder polymer, (B) a photopolymerizable compound having at least one or more polymerizable ethylenically unsaturated bonds in a molecule, (C) a photopolymerization initiator, and (D) a compound represented by the following general formula (1). [Chemical formula 1] (1) In the formula (1), R^1, R^2, R^3 and R^4 independently represent a hydrogen atom or a group represented by the following general formula (2). [Chemical formula 2] (2) In the formula (2), R^5 represents a hydrocarbon group having 4-30 carbon atoms.

(57) 要約: 本発明の感光性樹脂組成物は、（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）分子内に少なくとも１つ以上の重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、（Ｃ）光重合開始剤、及び（Ｄ）下記一般式（１）で表される化合物を含有することを特徴とする。【化１】式（１）中、R^1、R^2、R^3、R^4は、各々独立に水素原子、又は下記一般式（２）である。【化２】式（２）中、R^5は炭素数４～３０の炭化水素基を示す。

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。

明 細 書

感光性樹脂組成物、並びにこれを用いた感光性エレメント、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、感光性樹脂組成物、並びにこれを用いた感光性エレメント、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] 従来、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は、感光性樹脂組成物や、この感光性樹脂組成物からなる層(以下、「感光性樹脂組成物層」という)を支持フィルム上に形成し、感光性樹脂組成物層を保護フィルムで被覆することにより得られる感光性エレメントが広く用いられている。

[0003] 感光性エレメントを用いる場合、プリント配線板は、例えば以下の手順で製造される。すなわち、まず、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を回路形成用基板上にラミネートする。このとき、感光性樹脂組成物層の支持フィルムに接触している面と反対側の面が回路形成用基板の回路を形成すべき面に密着するようにする。そのため、保護フィルムを感光性樹脂組成物層の密着させる面に配置している場合、このラミネートの作業を保護フィルムを剥がしながら行う。次に、マスクフィルムなどを通して画像状(パターン状)に露光した後、未露光部を現像液で除去し、レジストパターンを形成する。次に、レジストパターンをマスクとしてエッチングまたはめっき処理を施して回路を形成させ、最終的に硬化部分を基板上から剥離除去する(例えば、特許文献1を参照)。

[0004] 特許文献1:特開平4－195050号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、近時、プリント配線板の高密度化が進行するに伴いプリント配線板を生産性よく製造することが難しくなっている。生産性の低下を招く要因の一つに、上述した未露光部を現像液で除去するまでの工程において、保護フィルムの引き剥がしや基

板の搬送時のこすれ等によって発生する静電気がある。このような静電気が感光性樹脂組成物層に蓄積すると、露光前に異物が付着して高解像のレジストパターンを形成することができなくなる場合がある。また、本発明者の検討によると、スルーホールが設けられた配線板の場合、光硬化させた感光性樹脂組成物層から支持フィルムを剥がすときにスルーホールの開口部における硬化膜の破損、すなわちテント破れが発生する場合があることが判明している。これは、支持フィルムを剥がすときの放電による衝撃に起因するものと考えられる。

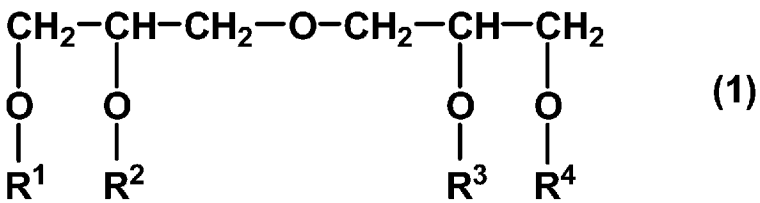
[0006] プリント配線板を生産性よく製造するためには、上述の異物付着やテント破れを十分防止することが重要であるが、感光性エレメントの耐異物付着性及びテント信頼性を向上させる技術についてはこれまで十分に検討されていないのが実情である。

[0007] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、耐異物付着性に優れる感光性樹脂組成物層を形成できるとともに、テント信頼性に優れる硬化膜の形成を可能とする感光性樹脂組成物、並びにそれを用いた感光性エレメント、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] 上記課題を解決するため、本発明の感光性樹脂組成物は、(A)バインダーポリマー、(B)分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、(C)光重合開始剤、及び、(D)下記一般式(1)で表される化合物を含有することを特徴とする。

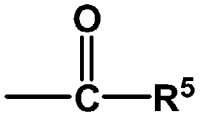
[化1]



(1)

ここで、一般式(1)中、R^1、R^2、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、水素原子又は下記一般式(2)で表される1価の基を示す。

[化2]



(2)

一般式(2)中、R^5は、炭素数4～30の炭化水素基を示す。

[0009] 本発明の感光性樹脂組成物によれば、上記(A)～(C)成分の組み合わせに上記一般式(1)で表される化合物が含有されることにより、感光性樹脂組成物に要求される基本性能(感度、解像度、密着性)を十分満足させつつ、耐異物付着性に優れる感光性樹脂組成物層を形成できるとともにテント信頼性に優れる硬化膜を形成できる。これにより、高密度化されたプリント配線板であっても生産性よく製造することが可能となる。

[0010] 本発明の感光性樹脂組成物によって上記効果が奏される理由は必ずしも明確ではないが、本発明者は以下の通り推察する。すなわち、上記一般式(1)で表される化合物を含有させることにより、感光性樹脂組成物層が適度な水分を吸収することが可能となり、電荷の蓄積が十分防止され、さらには、上記一般式(1)で表される化合物がエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物との相溶性に優れ且つ硬化膜に適度な可とう性を付与できることから感光性樹脂組成物層の基本性能や硬化膜の機械的強度に対する影響を十分少なくすることができた結果、感光性樹脂組成物層への異物の付着及び硬化膜のテント破れが有効に防止されたものと考えられる。

[0011] また、本発明の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物としての基本性能(感度、解像度、密着性)、帯電防止性及びテント信頼性のすべてを更に高水準で達成する観点から、上記一般式(1)で表される化合物として、一般式(1)中のR^1、R^2、R^3及びR^4のうちの少なくとも一つが上記一般式(2)で表される1価の基であり且つ上記一般式(2)中のR^5が炭素数4～30の脂肪族炭化水素基である化合物を含有することが好ましい。

[0012] また、本発明の感光性エレメントは、支持フィルムと、該支持フィルム上に形成された上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層とを備えることを特徴とする。

[0013] 本発明の感光性エレメントによれば、本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層を備えることにより、耐異物付着性に優れた感光性樹脂組成物層を回

路形成用基板上に設けることができ、且つ、テント信頼性に優れた硬化膜を形成できる。これにより、高密度化されたプリント配線板であっても生産性よく製造することが可能となる。

[0014] また、本発明のレジストパターンの形成方法は、回路形成用基板上に、上記本発明の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を積層し、該感光性樹脂組成物層に活性光線を画像状に照射して露光部を光硬化せしめ、露光部以外の部分を除去することを特徴とする。

[0015] 本発明のレジストパターンの形成方法によれば、本発明の感光性エレメントを用いて回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層を積層することにより、異物の付着及びテント破れを有効に防止することができ、良好なレジストパターンを形成することができる。これにより、高密度化されたプリント配線板であっても生産性よく製造することが可能となる。

[0016] また、本発明のプリント配線板の製造方法は、上記本発明のレジストパターンの形成方法により、レジストパターンの形成された回路形成用基板を、エッチング又はめっきすることを特徴とする。かかる方法によれば、回路形成用基板上に本発明のレジストパターンの形成方法によって良好なレジストパターンを形成できるので、高密度化されたプリント配線板を生産性よく製造することができる。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、耐異物付着性に優れる感光性樹脂組成物層を形成できるとともに、テント信頼性に優れる硬化膜の形成を可能とする感光性樹脂組成物、並びにそれを用いた感光性エレメント、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を提供することできる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の感光性エレメントの一実施形態の断面構成を模式的に示す図である。

[図2]実施例において異形テント破れ率を評価するのに使用した穴破れ数測定用基板を示す平面図である。

[図3]図2中のAで示す領域における3連穴の拡大図である。

符号の説明

[0019] 1…感光性エレメント、10…支持体、20…感光性樹脂組成物層、30…保護フィルム、40…穴破れ数測定用基板、41…丸穴、42…3連穴、43…銅張積層板。

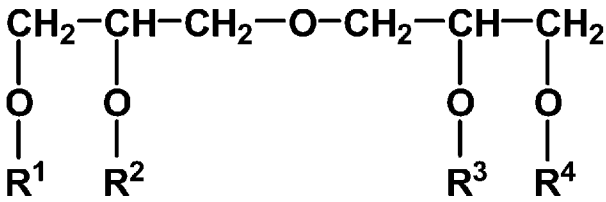
発明を実施するための最良の形態

[0020] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、本発明において、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

[0021] ＜感光性樹脂組成物＞

先ず、本発明の感光性樹脂組成物について説明する。本発明の感光性樹脂組成物は、(A)バインダーポリマー(以下、場合により「(A)成分」という)、(B)分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物(以下、場合により「(B)成分」という)、(C)光重合開始剤(以下、場合により「(C)成分」という)、及び、(D)下記一般式(1)で表される化合物(以下、場合により「(D)成分」という)を含有してなる。

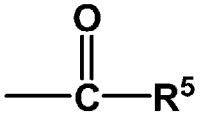
[0022] [化3]



(1)

一般式(1)中、R^1、R^2、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、水素原子又は下記一般式(2)で表される1価の基を示す。

[化4]



(2)

一般式(2)中、R^5は、炭素数4～30の炭化水素基を示す。

[0023] (A)バインダーポリマーとしては、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキ

シ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0024] (A)バインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン等のα－位若しくは芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル－n－ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2，2，2－トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2，2，3，3－テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、α－ブロモ(メタ)アクリル酸、α－クロル(メタ)アクリル酸、β－フリル(メタ)アクリル酸、β－スチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマール酸、ケイ皮酸、α－シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。

[0025] 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(3)で表される化合物、これらの化合物のアルキル基に水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等が置換した化合物などが挙げられる。

[0026] [化5]

$$CH_2=C(R^6)-COOR^7 \qquad (3)$$

一般式(3)中、R^6は水素原子又はメチル基を示し、R^7は炭素数1～12のアルキル基を示す。

[0027] 上記一般式(3)中のR^7で示される炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体が挙げられる。

[0028] 上記一般式(3)で表される化合物としては、具体的には、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、(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1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0029] また、本発明で用いられる(A)バインダーポリマーは、アルカリ現像性をより良好にする観点から、カルボキシル基を含むものが好ましい。このような(A)バインダーポリマーは、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記カルボキシル基を有する重合性単量体としては、上述したような(メタ)アクリル酸が好ましい。

[0030] また、(A)バインダーポリマーのカルボキシル基含有率(使用する全重合性単量体に対するカルボキシル基を有する重合性単量体の割合)は、アルカリ現像性とアルカリ耐性とのバランスを図る観点から、12～50質量%であることが好ましく、12～40質量%であることがより好ましく、15～30質量%であることが特に好ましく、15～25質量%であることが極めて好ましい。このカルボキシル基含有率が12質量%未満ではアルカリ現像性が劣る傾向があり、50質量%を超えるとアルカリ耐性が劣る傾向がある。

[0031] (A)バインダーポリマーの酸価は、50～250mgKOH／gであることが好ましく、70～200mgKOH／gであることがより好ましい。この酸価が50mgKOH／g未満では現像時間が長くなる傾向があり、250mgKOH／gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。また、現像工程として溶剤現像を行う場合は、カルボキシル基を有する重合性単量体を少量に調製することが好ましい。

[0032] また、(A)バインダーポリマーは、可とう性の見地から、スチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として含むものが好ましい。スチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として用いることにより、感光性樹脂組成物の密着性及び剥離特性が共に良

好となる。

[0033] このスチレン又はスチレン誘導体の含有量は、感光性樹脂組成物の密着性及び剥離特性をより確実に向上させる観点から、(A)バインダーポリマーを構成する重合性単量体の全量を基準として、0．1～30質量%であることが好ましく、1～28質量%であることがより好ましく、1．5～27質量%であることが特に好ましい。この含有量が0．1質量%未満では、感光性樹脂組成物の密着性が低下する傾向があり、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。

[0034] なお、本発明において、「スチレン誘導体」とは、スチレンにおける水素原子が置換基(アルキル基等の有機基やハロゲン原子等)で置換されたものをいう。

[0035] (A)バインダーポリマーの重量平均分子量は、機械強度及びアルカリ現像性のバランスを図る観点から、20，000～300，000であることが好ましく、40，000～150，000であることがより好ましい。重量平均分子量が20，000未満では耐現像液性が低下する傾向があり、300，000を超えると現像時間が長くなる傾向がある。なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定され、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算された値である。

[0036] これらの(A)バインダーポリマーは、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。2種類以上を組み合わせて使用する場合のバインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマーなどが挙げられる。

[0037] 次に、(B)成分である、少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物(以下、「光重合性化合物」という。)について説明する。

[0038] (B)光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールにα，β－不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2，2－ビス(4－((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2，2－ビス(4－((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、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、グリシジル基含有化合物にα、β－不飽和カルボン酸を反応させで得られる化合物、ウレタン結合を有する(メタ)

アクリレート化合物等のウレタンモノマー、γ－クロロ－β－ヒドロキシプロピル－β′－(メタ)アクリロイルオキシエチル－o－フタレート、β－ヒドロキシエチル－β′－(メタ)アクリロイルオキシエチル－o－フタレート、β－ヒドロキシプロピル－β′－(メタ)アクリロイルオキシエチル－o－フタレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられるが、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物又はウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物を必須成分とすることが好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0039] 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。これらのうち、2，2－ビス(4－(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、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。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0040] 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。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0041] 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。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0042] 上記多価アルコールにα, β－不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、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、エチレン基の数が2～14であり、プロピレン基の数が2～14であるポリエチレンポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、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、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。

[0043] 上記ウレタンモノマーとしては、例えば、β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はエチレンオキサイドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキサイド基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキサイドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキサイド基のブロック構造を有する。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。

[0044] (C)成分である光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N，N'－テトラメチル－4，4'－ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、N，N'－テトラエチル－4，4'－ジアミノベンゾフェノン、4－メトキシ－4'－ジメチルアミノベンゾフェノン、2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－(4－モルホリノフェニル)－ブタノン－1、2－メチル－1－[4－(メチルチオ)フェニル]－2－モルフォリノ－プロパノン－1等の芳香族ケトン、2－エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2－tert－ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1，2－ベンズアントラキノン、2，3－ベンズアントラキノン、2－フェニルアントラキノン、2，3－ジフェニルアントラキノン、1－クロロアントラキノン、2－メチルアントラキノン、1，4－ナフトキノン、9，10－フェナンタラキノン、2－メチル1，4－ナフトキノン、2，3－ジメチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合

物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2－(o－クロロフェニル)－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、2－(o－クロロフェニル)－4，5－ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2－(o－フルオロフェニル)－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、2－(o－メトキシフェニル)－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、2－(p－メトキシフェニル)－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体等の2，4，5－トリアリールイミダゾール二量体、9－フェニルアクリジン、1，7－ビス(9，9'－アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N－フェニルグリシン、N－フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物、オキサゾール系化合物などが挙げられる。また、2つの2，4，5－トリアリールイミダゾールのアリール基の置換基は同一で対象な化合物を与えてもよいし、相違して非対称な化合物を与えてもよい。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸の組み合わせのように、チオキサントン系化合物と3級アミン化合物とを組み合わせてもよい。また、これらの中でも、密着性及び感度の見地からは、2，4，5－トリアリールイミダゾール二量体がより好ましい。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0045] (D)成分である上記一般式(1)で表される化合物は、市販品を使用することができる。商業的に入手可能なものとしては、例えば、「エレクトロストリッパーEM－1」及び「エレクトロストリッパーEM－1A」(以上、花王(株)製、商品名)などが挙げられる。

[0046] 上記一般式(1)中、R^1～R^4は、水素原子又は上記一般式(2)で表される1価の基であるが、本発明においては、R^1～R^4に分布する上記一般式(2)で表される1価の基の割合が(D)成分中で10～80%となることが好ましく、20～50%となることがより好ましい。一般式(2)表される基の分布割合が80%を超えると解像性、密着性が低下する傾向があり、10%未満では帯電防止の効果が弱くなる傾向がある。

[0047] 本発明の感光性樹脂組成物においては、含有される上記一般式(1)で表される化合物の水酸基の総モル数M_{OH}と、エステル基(R^1～R^4が上記一般式(2)で表される1価の基である場合)の総モル数M_{ESTER}との比[M_{OH}／M_{ESTER}]が、0．1～4の範囲内であることが好ましく、0．25～1の範囲内であることがより好ましい。

[0048] また、上記一般式(1)で表される化合物が、上記一般式(2)で表される1価の基を有する場合、一般式(2)中のR^5が炭素数4～30の脂肪族炭化水素基であるものが

好ましく、炭素数4～25の脂肪族炭化水素基であるものがより好ましく、炭素数5～20の脂肪族炭化水素基であるものが特に好ましく、炭素数10～20の脂肪族炭化水素基であるものが最も好ましい。このような化合物としては、例えば、オレイン酸ジグリセリンが挙げられる。オレイン酸ジグリセリンは、例えば、「エレクトロストリッパーEM－1」及び「エレクトロストリッパーEM－1A」（以上、花王（株）製、商品名）が商業的に入手できる。

[0049] さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、上記一般式（1）で表され、R^1、R^2、R^3及びR^4がそれぞれ独立に水素原子又は－CO－$C_{17}H_{33}$である化合物の混合物であって、R^1、R^2、R^3及びR^4における－CO－$C_{17}H_{33}$の分布割合が10～80％であるものを含有することが好ましい。－CO－$C_{17}H_{33}$の分布割合が80％を超えると解像性、密着性が低下する傾向があり、10％未満では帯電防止の効果が弱くなる傾向がある。このような混合物としては、例えば、「エレクトロストリッパーEM－1」（花王（株）製、商品名、－CO－$C_{17}H_{33}$の分布割合：40％）及び「エレクトロストリッパーEM－1A」（以上、花王（株）製、商品名、－CO－$C_{17}H_{33}$の分布割合：30％）が商業的に入手できる。

[0050] 上記（A）バインダーポリマーの配合量は、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、30～80質量部とすることが好ましく、50～70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た場合に、塗膜性が劣る傾向があり、80質量部を超えると光感度が不十分となり光硬化物が脆くなる傾向がある。

[0051] 上記（B）光重合性化合物の配合量は、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、20～60質量部とすることが好ましく、30～55質量部とすることがより好ましい。この配合量が20質量部未満では光感度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り、感光性エレメントとして用いた場合に、塗膜性が劣る傾向がある。

[0052] 上記（C）光重合開始剤の配合量は、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、0．01～20質量部であることが好ましく、0．2～5質量部であることがより好ましい。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、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。

[0053] 上記(D)一般式(1)で表される化合物の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0．01～20質量部であることが好ましく、0．5～5質量部であることがより好ましい。この配合が0．01質量部未満では、帯電防止効果が不十分となる傾向があり、20質量部を超えると銅との密着性が低下する傾向がある。

[0054] また、本発明の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、熱架橋剤などの添加剤を、単独で又は2種類以上を組み合わせて含有させることができる。これらの添加剤の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して各々0．01～20質量部とすることが好ましい。

[0055] また、本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N，N－ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して固形分30～60質量%程度の溶液として塗布することができる。

[0056] 本発明の感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、金属面、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金の表面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。

[0057] 本発明の感光性樹脂組成物から形成される感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～200μmであることが好ましく、1～100μmであることがより好ましい。この厚みが1μm未満では工業的に塗工困難な傾向があり、200μmを超える場合では、テント信頼性は向上するものの、感度が不十分となり、レジスト底部の光硬化性が悪化する傾向がある。

[0058] ＜感光性エレメント＞

本発明の感光性エレメントは、支持フィルムと、該支持フィルム上に形成された上記

本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層とを備えることを特徴とするものである。また、本発明の感光性エレメントは、感光性樹脂組成物層の支持フィルムと反対側の面に接するように積層された保護フィルムを更に備えることが好ましい。

[0059] 図1は、好適な実施形態に係る感光性エレメントの断面構成を模式的に示す図である。図1に示すように、感光性エレメント1は、支持フィルム10と、この支持フィルム10上に設けられた感光性樹脂組成物層20と、感光性樹脂組成物層20上に設けられた保護フィルム30とを備えている。ここで、感光性樹脂組成物層20は、上述した本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成された層である。

[0060] 支持フィルム10としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムが挙げられる。これらのうち、透明性の見地からは、ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いることが好ましい。なお、これらの重合体フィルムは、後に感光性樹脂組成物層20から除去可能でなくてはならないため、除去が不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であったりしてはならない。また、支持フィルム10の厚みは、1～100μmであることが好ましく、1～30μmとすることがより好ましい。支持フィルムの厚みが、1μm未満であると、機械的強度が低下し、感光性樹脂組成物を塗工する際や現像前に支持フィルムを剥離する際に支持フィルムが破れやすくなる傾向があり、一方、100μmを超えると、解像度が低下する傾向があり、また価格が高くなる傾向にある。

[0061] 感光性樹脂組成物層20は、例えば、支持フィルム10上に本発明の感光性樹脂組成物を塗布した後、乾燥することにより形成することができる。塗布は、例えば、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアーナイフコータ、ダイコータ、バーコータ、スレーコーター等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、70～150℃、5～30分間程度で行うことができる。

[0062] 支持フィルム10上に感光性樹脂組成物を塗布する際、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N，N－ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶

剤又はこれらの混合溶剤に感光性樹脂組成物を溶解した、固形分30～60質量%程度の溶液を塗布することが好ましい。但し、この場合、乾燥後の感光性樹脂組成物層20中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止するため、2質量%以下とすることが好ましい。

[0063] 感光性樹脂組成物層20の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～200μmであることが好ましく、1～100μmであることがより好ましい。この厚みが1μm未満では工業的に塗工困難な傾向があり、200μmを超えると、テント信頼性は向上するものの、感度が不十分となり、レジスト底部の光硬化性が悪化する傾向がある。

[0064] 保護フィルム30としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。市販のものとして、例えば、王子製紙社製の「アルファンMA-410」、「E－200C」、信越フィルム社製のポリプロピレンフィルム、帝人社製の「PS－25」等のPSシリーズなどのポリエチレンテレフタレートフィルム等が挙げられるがこれに限られたものではない。感光性エレメント1においては、保護フィルムとして上述の支持フィルムと同様の重合体フィルムを用いてもよい。

[0065] 保護フィルム30と感光性樹脂組成物層20との間の接着力は、保護フィルム30を感光性樹脂組成物層20から剥離しやすくするために、感光性樹脂組成物層20と支持フィルム10との間の接着力よりも小さいことが好ましい。

[0066] また、保護フィルムは、低フィッシュアイのフィルムであることが好ましい。なお、「フィッシュアイ」とは、材料を熱溶融し、混練、押し出し、2軸延伸、キャスティング法等によりフィルムを製造する際に、材料の異物、未溶解物、酸化劣化物等がフィルム中に取り込まれたものである。

[0067] 保護フィルム30の厚みは、1～100μmであることが好ましく、5～50μmであることがより好ましく、5～30μmであることが更に好ましく、15～30μmであることが特に好ましい。この厚みが1μm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り、100μmを超えると廉価性に劣る傾向がある。

[0068] 感光性エレメント1は、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層等を更に有していてもよい。

[0069] 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。なお、この際、支持フィルム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。

[0070] また、感光性エレメント1が保護フィルム30を有してない2層構成である場合、かかる感光性エレメントは、そのままの平板状の形態で、又は、感光性樹脂組成物層20の支持フィルム側と反対側の面に保護フィルムをさらに積層し、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。

[0071] 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。また、ロール状に巻き取られた感光性エレメント(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。

[0072] ＜レジストパターンの形成方法＞

本発明のレジストパターンの形成方法は、上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層或いは上記本発明の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を積層し、感光性樹脂組成物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、次いで、露光部以外の部分を除去する。なお、「回路形成用基板」とは、絶縁層と、該絶縁層上に形成された導体層とを備える基板をいう。

[0073] 本発明のレジストパターンの形成方法において、保護フィルムを有する上記感光性エレメント1を用いる場合、感光性エレメント1の保護フィルム30を感光性樹脂組成物層20から徐々に剥離させ、これと同時に徐々に露出してくる感光性樹脂組成物層20の面の部分を、回路形成用基板の回路を形成すべき面に密着させることにより、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層20を積層する第1工程と、感光性樹脂組成物層20の露光すべき所定部分に活性光線を照射して露光部を形成させる第2工程と、次いで、露光部以外の未露光部を除去する第3工程とを備える方法によりレジスト

パターンが形成される。

[0074] 第1工程における回路形成用基板上への感光性樹脂組成物層の積層方法としては、保護フィルムを除去した後、感光性樹脂組成物層を加熱しながら感光性樹脂組成物層を回路形成用基板に圧着することにより積層する方法が挙げられる。なお、この作業は、密着性及び追従性の見地から減圧下で積層することが好ましい。感光性エレメントの積層は、感光性樹脂組成物層及び／又は回路形成用基板を70～130℃に加熱することが好ましく、圧着圧力は、0．1～1．0MPa程度（1～10kgf／cm^2程度）とすることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光性樹脂組成物層を上記のように70～130℃に加熱すれば、予め回路形成用基板を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、回路形成用基板の予熱処理を行うこともできる。また、感光性樹脂組成物層が積層される回路形成用基板の表面は、通常金属面であるが、特に制限はない。

[0075] 第2工程における露光部を形成する方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法（マスク露光法）が挙げられる。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する支持フィルムが活性光線に対して透明である場合には、支持フィルムを通して活性光線を照射することができ、支持フィルムが遮光性である場合には、支持フィルムを除去した後に感光性樹脂組成物層に活性光線を照射する。また、レーザ露光法などを用いた直接描画法により活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。

[0076] 活性光線の光源としては、公知の光源、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線、可視光などを有効に放射するものが用いられる。また、Arイオンレーザ、半導体レーザ等の紫外線、可視光などを有効に放射するものも用いられる。更に、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。

[0077] 第3工程における露光部以外の部分を除去する方法としては、感光性樹脂組成物層上に支持フィルムが存在している場合には、まず支持フィルムを除去し、その後、ウェット現像、ドライ現像等で露光部以外の部分を除去して現像する方法が挙げられる。これによりレジストパターンが形成される。

[0078] ウェット現像の場合には、例えば、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤系現像液等の感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像する。

[0079] 現像液としては、アルカリ性水溶液等の安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。上記アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが用いられる。

[0080] また、現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0．1～5質量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0．1～5質量%炭酸カリウムの希薄溶液、0．1～5質量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0．1～5質量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

[0081] 上記水系現像液としては、水又はアルカリ水溶液と一種以上の有機溶剤とからなる現像液が挙げられる。ここでアルカリ水溶液に含まれるアルカリ物質としては、先に述べた物質以外に、例えば、ホウ砂やメタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2－アミノ－2－ヒドロキシメチル－1、3－プロパンジオール、1、3－ジアミノプロパノール－2、モルホリン等が挙げられる。現像液のpHは、レジストの現像が充分にできる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH8～12とすることが好ましく、pH9～10とすることがより好ましい。

[0082] 上記有機溶剤としては、例えば、3アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が

挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。有機溶剤の濃度は、通常、2～90質量%とすることが好ましく、その温度は、現像性にあわせて調整することができる。また、水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入することもできる。

[0083] 有機溶剤を単独で用いる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、γ－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。

[0084] 上記した現像液は、必要に応じて、2種以上を併用してもよい。

[0085] 現像の方式としては、例えば、ディップ方式、バトル方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等が挙げられる。これらのうち、高圧スプレー方式を用いることが、解像度向上の観点から好ましい。

[0086] 本発明のレジストパターンの形成方法においては、現像後の処理として、必要に応じて60～250℃程度の加熱又は0．2～10mJ／cm^2程度の露光を行うことによりレジストパターンを更に硬化してもよい。

[0087] また、現像後の処理として、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液等を用いて金属面のエッチングを行うことができる。これらのうち、エッチファクターが良好な点から、塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

[0088] ＜プリント配線板の製造方法＞

本発明のプリント配線板の製造方法は、上記本発明のレジストパターンの形成方法によりレジストパターン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を特徴とする方法である。

[0089] 回路形成用基板のエッチング及びめっきは、形成されたレジストパターンをマスクとして、回路形成用基板の導体層等に対して行われる。エッチング液としては、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液等が挙げられ、これらの中では、エッチファクタが良好である点から、塩化第二鉄溶液を用いると好ましい。また、めっきを行う場合のめっきの種類としては、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅等の銅めっき、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。

[0090] 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も更に強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。この強アルカリ性水溶液としては、例えば、0．1～10質量％水酸化ナトリウムの水溶液、0．1～10質量％水酸化カリウム水溶液などが挙げられる。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。これらの剥離方式は、単独で使用してもよいし、併用してもよい。

[0091] 以上のような製造方法を採用して、小径スルーホールを有する多層プリント配線板等のプリント配線板を好適に製造することができる。

実施例

[0092] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0093] ＜（A）成分1の合成＞

撹拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、メチルセロソルブとトルエンとの混合溶液（メチルセロソルブ／トルエン＝3／2（質量比）（以下、「溶液s」という）400gを加え、窒素ガスを吹き込みながら撹拌して、80℃まで加熱した。一方、重合性単量体として、メタクリル酸125g、メタクリル酸メチル250g、アクリル酸ブチル100g及びスチレン25gと、アゾビスイソブチロニトリル0．8gとを混合した溶液（以下、「溶液a」という）を用意し、80℃に加熱された溶液sに溶液aを4時間かけて滴下した後、80℃で撹拌しながら2時間保温した。さらに、100gの溶液sにアゾビスイソブチロニトリル1．2gを溶解した溶液を、10分かけてフラスコ内に滴下した。そして、滴下後の溶液を撹拌しながら80℃で3時間保温した後、30分間かけて90℃に加温した。90℃で2時間保温した後、冷却してバインダーポリマー溶液を得た。このバインダーポリマー溶液にアセトンを加えて、不揮発成分（固形分）が50質量％になるように調製し、（A）成分1としてのバインダーポリマー溶液を得た。得られたバインダーポリマーの重量平均分子量は80，000であった。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定し、標準ポリスチレン

の検量線を用いて換算することにより導出した。GPCの条件は、以下の通りである。

[0094] (GPC条件)

ポンプ:日立 L−6000型[(株)日立製作所製]

カラム:Gelpack GL−R420 + Gelpack GL−R430 + Gelpack GL−R440(計3本)(以上、日立化成工業(株)製、商品名)

溶離液:テトラヒドロフラン

測定温度:25℃

流量:2.05mL/分

検出器:日立 L−3300型RI[(株)日立製作所製]

[0095] <(A)成分2の合成>

重合性単量体として、メタクリル酸100g、メタクリル酸メチル275g、アクリル酸エチル125gを用いたこと以外は、(A)成分1の合成と同様の操作を行い、(A)成分2としてのバインダーポリマー溶液(不揮発成分(固形分)50質量%)を得た。得られたバインダーポリマーの重量平均分子量は80,000であった。

[0096] (実施例1〜4及び比較例1)

表1に示す材料を同表に示す配合量(単位:質量部)し、実施例1〜4及び比較例1の感光性樹脂組成物の溶液を得た。

[0097] [表1]

材料		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
(A)成分	(A)成分1	100 (固形分50)	100 (固形分50)	－	－	100 (固形分50)
	(A)成分2	－	－	100 (固形分50)	100 (固形分50)	－
(B)成分	BPE－500*1	30	30	30	30	30
	FA－MECH*2	20	20	20	20	20
(C)成分	2－(o－クロロフェニル)－4,5－ジフェニルイミダゾール2量体	5	5	5	5	5
	N,N'－テトラエチル－4,4'－ジアミノベンゾフェノン	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(D)成分	サンプルA*3	5	－	5	－	－
	サンプルB*4	－	5	－	5	－
添加剤	マラカイトグリーン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	ロイコクリスタルバイオレット	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
溶剤	アセトン	15	15	15	15	15
	トルエン	10	10	10	10	10
	メタノール	10	10	10	10	10

配合単位:質量部

[0098] なお、表1中の各材料の説明は以下の通りである。

＊1:2,2－ビス(4－(メタクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)(新中村化学工業(株)製、商品名「BPE－500」)

＊2:γ－クロロ－β－ヒドロキシプロピル－β'－メタクリロイルオキシエチル－o－フタレート(日立化成工業(株)製、商品名「FA－MECH」)

＊3:「エレクトロストリッパーEM－1A」(花王(株)製、商品名)(上記一般式(1)で表され、R^1、R^2、R^3及びR^4がそれぞれ独立に水素原子又は－CO－$C_{17}H_{33}$である化合物の混合物であって、R^1、R^2、R^3及びR^4における－CO－$C_{17}H_{33}$の分布割合が30%である。)

＊4:「エレクトロストリッパーEM－1」(花王(株)製、商品名)(上記一般式(1)で表さ

れ、R^1、R^2、R^3及びR^4がそれぞれ独立に水素原子又は－CO－$C_{17}H_{33}$である化合物の混合物であって、R^1、R^2、R^3及びR^4における－CO－$C_{17}H_{33}$の分布割合が40％である。）

[0099] 次いで、得られた各感光性樹脂組成物の溶液を、支持体としての16μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名「G2－16」、帝人（株）製）上に均一に塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥した後、ポリエチレン製の保護フィルム（商品名「NF－13」、タマポリ（株）製）で被覆し、実施例1～4及び比較例1の感光性エレメントを得た。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は40μmであった。

[0100] ［テント信頼性及び耐異物付着性の評価］

図2示すように、両面に35μm厚の銅箔が貼られた1．6mm厚の銅張積層板（日立化成工業（株）製、商品名「MCL－E67」）に、直径4mm、5mm及び6mmの穴径でそれぞれ丸穴41及び丸穴が3つ連なった3連穴42を型抜き機で作製した。丸穴41及び3連穴42を作製した際に生じたバリを＃600相当のブラシをもつ研磨機（三啓（株）製）を使用して取り除き、これを穴破れ数測定用基板とした。

[0101] 得られた穴破れ数測定用基板40を80℃に加温し、その銅表面上に、実施例1～4及び比較例1で得られた感光性エレメントを、保護フィルムを剥離しながら感光性樹脂組成物層側が穴破れ数測定用基板40側となるように、120℃、0．4MPaの条件でラミネートした。ラミネート後、穴破れ数測定用基板40を冷却し、穴破れ数測定用基板の温度が23℃になった時点でポリエチレンテレフタレートフィルム面に41段ステップタブレット（富士写真フィルム（株）製、商品名「日立41段ステップタブレット」）を密着させ、高圧水銀灯ランプを有する露光機（オーク（株）製、商品名「HMW－201B」）を用いて、23段が光硬化する露光量で感光性樹脂組成物層を光硬化させた。

[0102] 露光後、室温（25℃）で15分間放置し、続いて、支持体であるポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がした。このときの、3連穴42上に形成された硬化膜の穴破れ数を測定し、異形テント破れ率を算出した。この異形テント破れ率が小さいほどテント信頼性が良好であると評価することができる。

[0103] また、耐異物付着性の評価として、感光性エレメントのポリエチレン製の保護フィルムを引き剥がして露出した感光性樹脂組成物層の上に、3mm角にカットした薬包紙

((株)東京日本油紙製)を均一に分散するように100個載せ、続いて薬包紙を載せた面を下に向けた。感光性樹脂組成物層の上に残った薬包紙の数を測定し、異物付着率を算出した。この異物付着率が小さいほど耐異物付着性が良好であると評価することができる。

[0104] [感度、解像度及び密着性の評価]

＜感度＞

感度を調べるために、上記で得られた感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を銅張り積層板上にラミネートした。次に、41段ステップタブレットを有するフォトツールを感光性樹脂組成物層に密着させ、70mJ／cm^2で露光を行った。そして、現像後の残存ステップ段数により感度を評価した。その結果を表2に示す。なお、残存しているステップタブレットの段数が高いほど(数値が大きいほど)高感度であることを意味する。

[0105] ＜解像度＞

先ず、感度の評価と同様にして、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を銅張り積層板上にラミネートした。次に、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30／30～200／200(単位:μm)の配線パターンを有するフォトツールとを感光性樹脂組成物層に密着させ、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23となるエネルギー量で露光を行った。そして、現像処理によって未露光部をきれいに除去することができたライン幅間のスペース幅の最も小さい値により解像度を評価した。その結果を表2に示す。なお、解像度の評価は、数値が小さいほど良好であることを意味する。

[0106] ＜密着性＞

先ず、解像度の評価と同様にして、感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を銅張り積層板上にラミネートした。次に、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6～47(単位:μm)の配線パターンを有するフォトツールとを感光性樹脂組成物層に密着させ、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23となるエネルギー量で露光を行った。そして、現像後に剥離せずに密着しているライン幅の最小値により密着性を評価した。その結

果を表2に示す。なお、密着性の評価は、ライン幅の最小値が小さいほど良好であることを意味する。

[0107] 実施例1～4及び比較例1の感光性エレメントについて行った上記のような評価の結果を、表2にまとめて示す。

[0108] [表2]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
異形テント破れ率(%)	4	3	2	2	80
異物付着率(%)	12	13	8	10	52
感度(段)	23	23	23	23	23
解像度(μm)	50	50	50	50	50
密着性(μm)	25	25	25	25	25

[0109] 表2に示した結果から明らかなように、本発明の感光性樹脂組成物(実施例1～4)から作製した感光性エレメントは、感度、解像度及び密着性に十分優れ、且つ、比較例1の感光性樹脂組成物から作製した感光性エレメントと比較して、異形テント破れ率及び異物付着率が小さいことが確認された。このことから、本発明の感光性樹脂組成物によれば、良好なレジストパターンを形成することができ、高密度化されたプリント配線板であっても生産性よく製造することが可能となることが確認された。

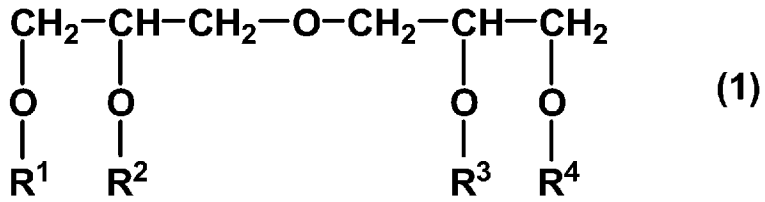
産業上の利用可能性

[0110] 本発明によれば、耐異物付着性に優れる感光性樹脂組成物層を形成できるとともに、テント信頼性に優れる硬化膜の形成を可能とする感光性樹脂組成物、並びにそれを用いた感光性エレメント、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を提供することできる。

請求の範囲

[1] (A)バインダーポリマー、(B)分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、(C)光重合開始剤、及び、(D)下記一般式(1)で表される化合物、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

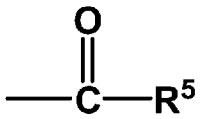
[化1]



(1)

[一般式(1)中、R^1、R^2、R^3及びR^4はそれぞれ独立に、水素原子又は下記一般式(2)で表される1価の基を示す。

[化2]



(2)

(一般式(2)中、R^5は、炭素数4～30の炭化水素基を示す。)]

[2] 前記一般式(1)で表される化合物として、前記一般式(1)中のR^1、R^2、R^3及びR^4のうちの少なくとも一つが前記一般式(2)で表される1価の基であり且つ前記一般式(2)中のR^5が炭素数4～30の脂肪族炭化水素基である化合物を含有することを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

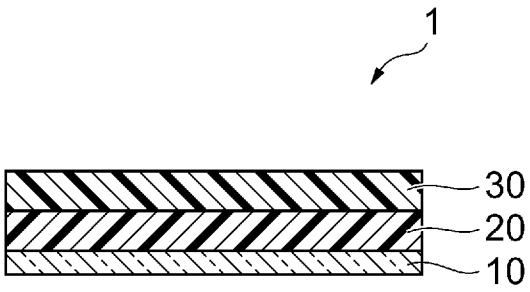
[3] 支持フィルムと、該支持フィルム上に形成された請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備えることを特徴とする感光性エレメント。

[4] 回路形成用基板上に、請求項3に記載の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を積層し、該感光性樹脂組成物層に活性光線を画像状に照射して露光部を光硬化せしめ、露光部以外の部分を除去することを特徴とするレジストパターンの形成方法。

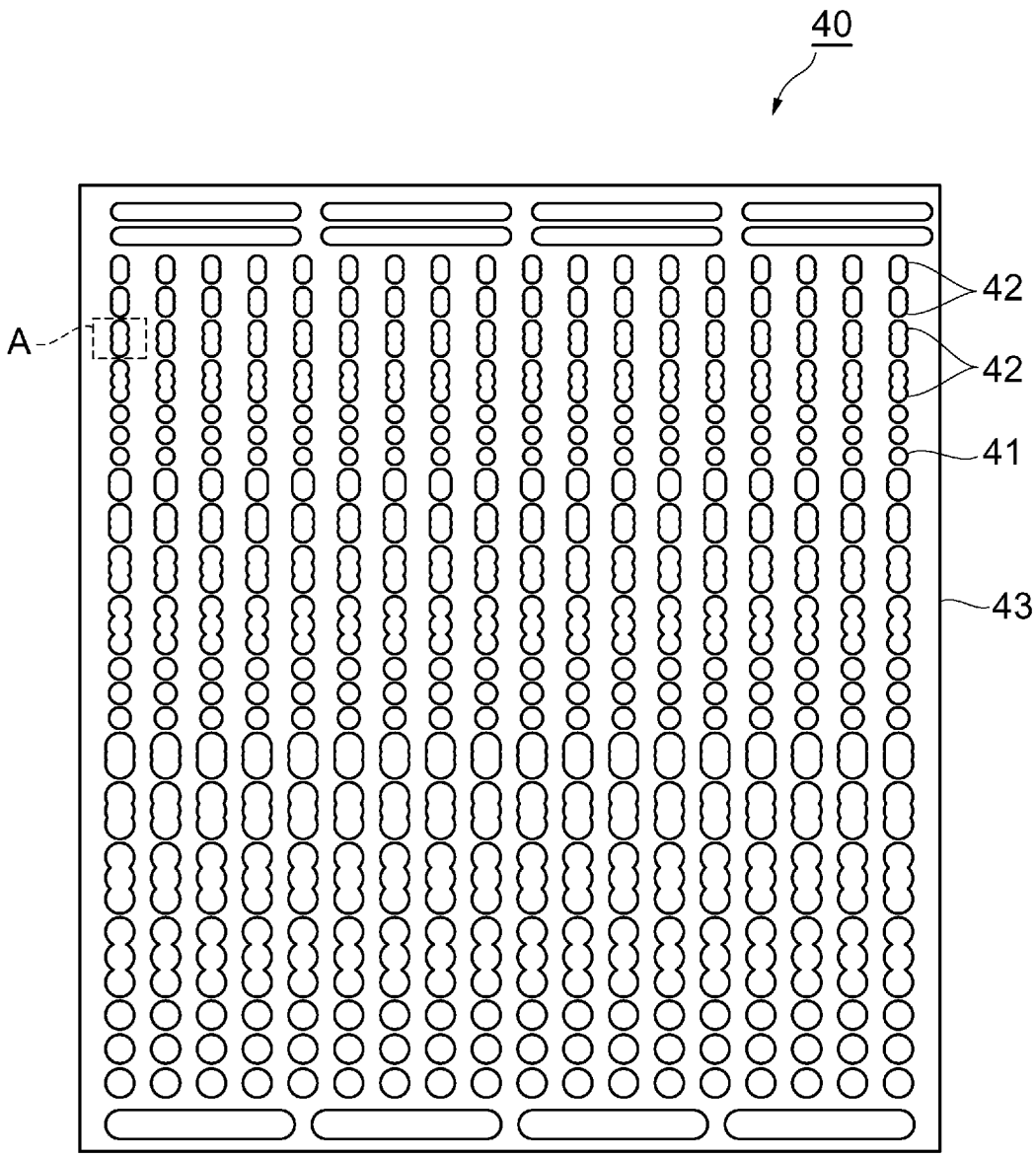
[5] 請求項4に記載のレジストパターンの形成方法により、レジストパターンの形成され

た回路形成用基板を、エッチング又はめっきすることを特徴とするプリント配線板の製造方法。

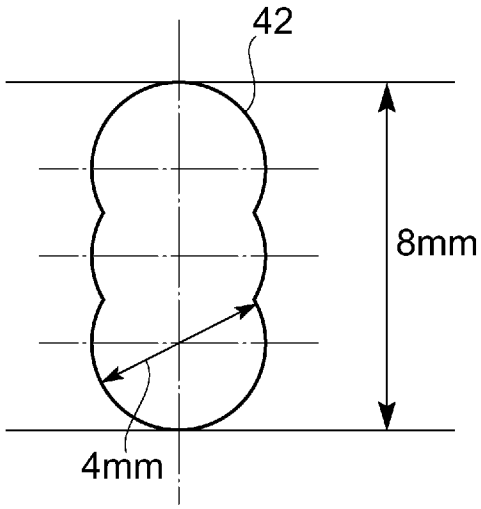
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/055124

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *C08F2/44*(2006.01)i, *G03F7/027*(2006.01)i, *H05K3/00*(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, C08F2/44, G03F7/027, H05K3/00

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.
P,X P,A	JP 2006-201660 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 03 August, 2006 (03.08.06), Claim 1; Par. No. [0025], [0182], [0195]; tables 1, 3 & US 2006/0164692 A1	1,2 3-5
A	JP 2006-078558 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 March, 2006 (23.03.06), (Family: none)	1-5
A	JP 09-255765 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 30 September, 1997 (30.09.97), (Family: none)	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
09 April, 2007 (09.04.07)	17 April, 2007 (17.04.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/055124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 02-001856 A (Konica Corp.), 08 January, 1990 (08.01.90), (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５５１２４

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, C08F2/44(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, H05K3/00(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, C08F2/44, G03F7/027, H05K3/00

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
Ｐ，Ｘ Ｐ，Ａ	ＪＰ ２００６－２０１６６０ Ａ（コニカミノルタエムジー株式会社） ２００６．０８．０３、【請求項１】、段落【００２５】、【０１８２】、【０１９５】、【表１】、【表３】 ＆ ＵＳ ２００６／０１６４６９２ Ａ１	１，２ ３－５
Ａ	ＪＰ ２００６－０７８５５８ Ａ（日立化成工業株式会社） ２００６．０３．２３ （ファミリーなし）	１－５

☑ 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
「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
「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
「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）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「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
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０４．２００７	１７．０４．２００７

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	倉持　俊輔	２Ｈ　３７１８
	電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２２９	

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００５年４月）

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
Ａ	ＪＰ　０９－２５５７６５　Ａ（大日本インキ化学工業株式会社） １９９７．０９．３０ （ファミリーなし）	１－５
Ａ	ＪＰ　０２－００１８５６　Ａ（コニカ株式会社） １９９０．０１．０８ （ファミリーなし）	１－５