

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5252963号
(P5252963)

(45) 発行日 平成25年7月31日(2013.7.31)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl.		F I	
G03F 7/004	(2006.01)	G03F 7/004	501
G03F 7/033	(2006.01)	G03F 7/033	
G03F 7/031	(2006.01)	G03F 7/031	
G03F 7/027	(2006.01)	G03F 7/004	507
G03F 7/40	(2006.01)	G03F 7/027	502

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-77862 (P2008-77862)
 (22) 出願日 平成20年3月25日(2008.3.25)
 (65) 公開番号 特開2008-287227 (P2008-287227A)
 (43) 公開日 平成20年11月27日(2008.11.27)
 審査請求日 平成23年3月10日(2011.3.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-108138 (P2007-108138)
 (32) 優先日 平成19年4月17日(2007.4.17)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (74) 代理人 100151965
 弁理士 松井 佳章
 (72) 発明者 秦 洋介
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成エレクトロニクス株式会社内

審査官 大瀧 真理

最終頁に続く

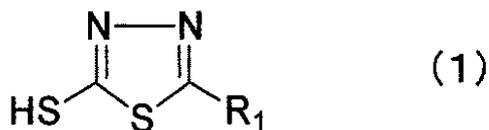
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及び積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) , - 不飽和カルボキシル基含有単量体を共重合成分として含み、酸当量が100~600であり、重量平均分子量が20,000~500,000である熱可塑性共重合体:20~90質量%、(b)少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー:5~75質量%、(c) 9-フェニルアクリジン、又は 1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンを含む光重合開始剤:0.01~20質量%、(d) 下記一般式(1)で示されるメルカプトチアジアゾール化合物:0.01~5質量%、及び(e) ロイコ染料:0.01~5質量%、を含有する感光性樹脂組成物。

【化1】



(式中、R₁は、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシル基、炭素数1~3のアルキルチオ基、メルカプト基、及びアミノ基からなる群より選ばれる一つの基である。)

【請求項2】

上記(d)メルカプトチアジアゾール化合物が、5-メチルチオ-2-メルカプト-

、3、4-チアジアゾール、5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、及び2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

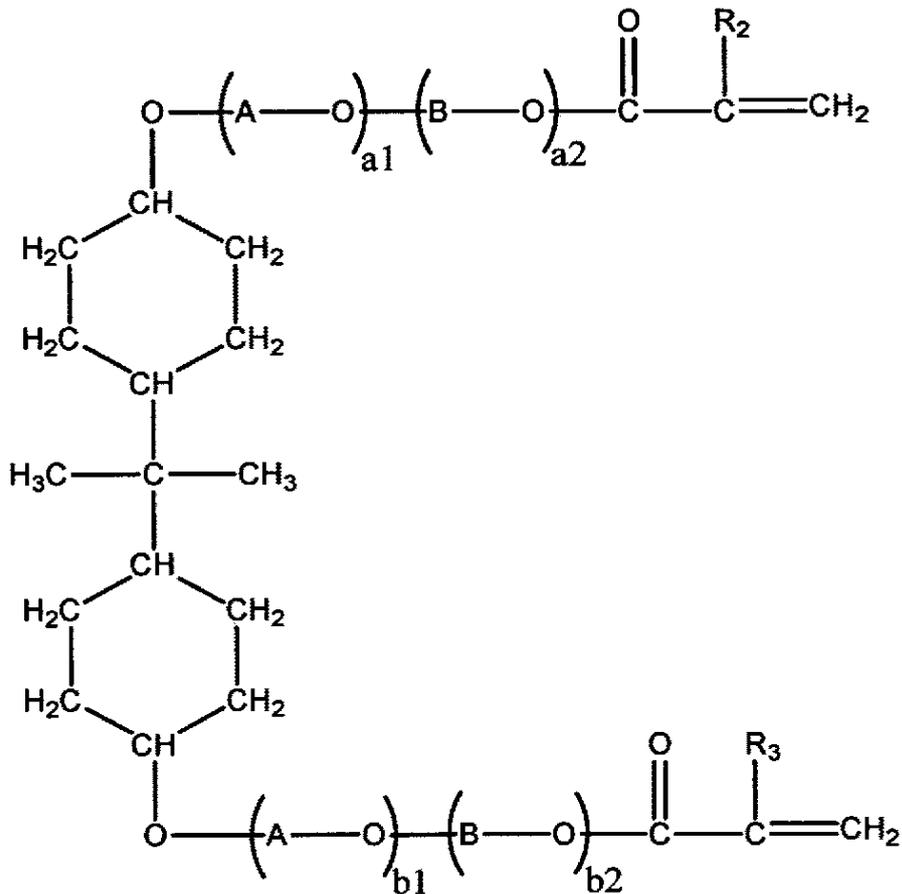
【請求項3】

(e)ロイコ染料がロイコクリスタルバイオレットである請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

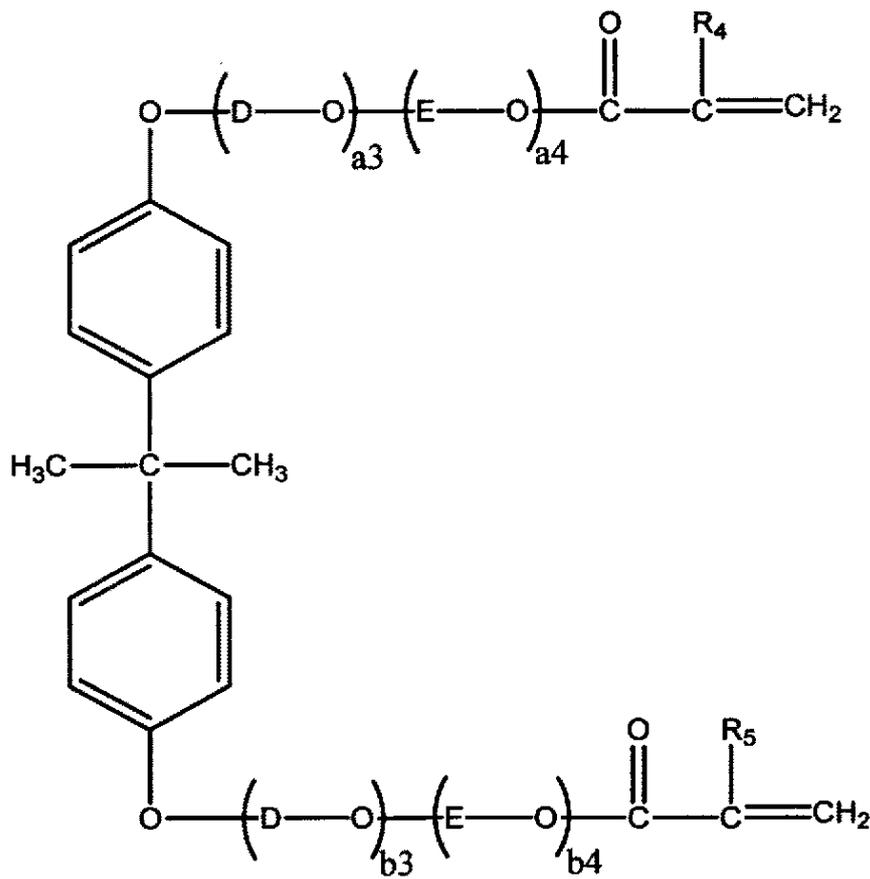
上記(b)付加重合性モノマーが、下記化学式(2)及び下記化学式(3)からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する請求項1~3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【化2】



(式中、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立にH又は CH_3 である。また、A及びBは、それぞれ独立に炭素数が2~4個のアルキレン基である。 a_1 、 a_2 、 b_1 及び b_2 は0または正の整数であり、 a_1 、 a_2 、 b_1 および b_2 の合計は、2~40である。)

【化3】



(3)

(式中、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立にH又は CH_3 である。また、DおよびEは、それぞれ独立に炭素数が2～4個のアルキレン基である。 a_3 、 a_4 、 b_3 及び b_4 は0または正の整数であり、 a_3 、 a_4 、 b_3 及び b_4 の合計は、2～40である。)

【請求項5】

支持体上に、請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を積層してなる感光性樹脂積層体。

【請求項6】

少なくとも、基板上に請求項5記載の感光性樹脂積層体を用いて感光性樹脂層を積層する積層工程、露光工程、現像工程を順に含むレジストパターンの形成方法。

【請求項7】

上記露光工程において、直接描画して露光する請求項6記載のレジストパターンの形成方法。

【請求項8】

請求項6又は7記載の方法によってレジストパターンを形成した基板をエッチングするかまたはめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法。

【請求項9】

請求項6又は7記載の方法によってレジストパターンを形成した基板をエッチングする工程を含むリードフレームの製造方法。

【請求項10】

請求項6又は7記載の方法によってレジストパターンを形成した基板をエッチングするかまたはめっきする工程を含む半導体パッケージの製造方法。

【請求項11】

請求項6又は7記載の方法によってレジストパターンを形成した基板をサンドブラストする工程を含む凹凸基板の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント配線板の製造、ICチップ搭載用リードフレーム（以下、リードフレームという）製造、メタルマスク製造などの金属箔精密加工、及び半導体パッケージ、例えば、BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）、フラットパネルディスプレイ分野におけるITO電極、アドレス電極、または電磁波シールドなどの部材の製造、およびサンドブラスト工法によって基材を加工する際の保護マスク部材として好適なレジストパターンを製造する際に好適な、アルカリ性水溶液によって現像可能な感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性樹脂積層体、ならびにそれらの用途に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、プリント配線板はフォトリソグラフィ法によって製造されている。フォトリソグラフィ法とは、感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、パターン露光して該感光性樹脂組成物の露光部を重合、硬化させ、未露光部を現像液で除去して基板上にレジストパターンを形成し、エッチング又はめっき処理を施して導体パターンを形成した後、該レジストパターンを該基板上から剥離除去することによって、基板上に導体パターンを形成する方法を言う。

上記のフォトリソグラフィ法においては、感光性樹脂組成物からなる層（以下、「感光性樹脂層」という。）を基板上に積層するにあたって、感光性樹脂組成物溶液を基板に塗布して乾燥させる方法、または、支持体、感光性樹脂層、及び必要によっては保護層を順次積層した感光性樹脂積層体（以下、「ドライフィルムレジスト」という。）を基板にラミネートする方法のいずれかが使用される。そして、プリント配線板の製造においては、後者のドライフィルムレジストが使用されることが多い。

20

【0003】

上記のドライフィルムレジストを用いてプリント配線板を製造する方法について、以下に簡単に述べる。まず、保護層がある場合には、感光性樹脂層から保護層を剥離する。次いで、ラミネーターを用いて銅張積層板等の基板上に、基板、感光性樹脂層、支持体の順序になるよう、感光性樹脂層及び支持体を積層する。次いで、配線パターンを有するフォトマスクを介して、該感光性樹脂層を超高圧水銀灯が発するi線（365nm）等の活性光線で露光することによって、露光部分を重合硬化させる。次いで例えば、ポリエチレンテレフタレートからなる支持体を剥離する。次いで、現像液、例えば、弱アルカリ性を有する水溶液により感光性樹脂層の未露光部分を溶解又は分散除去して、基板上にレジストパターンを形成させる。次いで、形成されたレジストパターンを保護マスクとして公知のエッチング処理、又はパターンめっき処理を行う。最後に、該レジストパターンを基板から剥離して導体パターンを有する基板、すなわちプリント配線板を製造する。

30

【0004】

近年、電子機器が急速に多様化・高機能化するなかで、プリント配線版の少量多品種生産、高密度化・多層化が進んでいる。特に材料に対しては生産性の向上、高品質化、低コスト化を満足することが必須とされている。近年これらの要求を満たすために、ダイレクトイメージング（以下「DI」ともいう）露光方式が実用化され急激な広がりを見せている。このDI露光方式はフォトマスクを必要としないことが最大の特徴であり、光源から発するレーザーによって基板に直接描画を行うことができる。光源としては波長350～430nmの光が使用されており、特にi線（365nm）またはh線（405nm）が用いられる場合が多い。

40

DI露光方式はマスクを必要としないため、少量多品種生産や低コスト生産に有利であるが、反面以下に述べるようなデメリットも挙げられる。

【0005】

まず1つ目の課題として、従来の露光方式（以下「コンタクト露光」ともいう）が全面

50

一括露光するのに対しD I露光はレーザーが基板上を走査するため、基板一枚当たりの露光時間すなわちスループットが低下してしまい生産性が悪化する。これを解決するためにD I用のドライフィルムレジストには通常の数倍～数十倍の高感性が要求される。一般的に、高感度性と高密着性はトレードオフの関係にあるため、これらを両立する性能を有した感光性樹脂組成物が強く望まれている。

2つめの課題として、露光コントラストが挙げられる。コンタクト露光では十分な量の光が照射されるため、感光性樹脂組成物中の発色染料が反応し露光部分と未露光部分を見分けることができる。ところがD I露光の場合は、上に述べたように照射される光量が非常に少ないため、発色染料の反応が遅く、露光/未露光部分を見分けることが難しい。露光後の欠陥検査機による判定は、未露光部分と露光部分をマーカーが識別して行うものが一般的であり、生産性の向上のために露光直後の感光性樹脂層が良好なコントラストを有することが要求される。

10

【0006】

感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤として、ヘキサアリアルビスイミダゾールが知られている。このヘキサアリアルビスイミダゾール自体は紫外光に対して感度が低いため増感剤を導入するのが一般的である。ベンゾフェノンやミヒラズケトンなどはその代表例であるが、これらは360nm付近に吸収域が局在しているため、光源波長が可視領域に近づくにつれ感度が低下してしまい、405nmのレーザーに対しては十分な感度及び密着性を得ることができない。

感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤として、チオキサントンおよびその誘導体も知られている。このチオキサントンおよびその誘導体を用いる場合には、適当な増感剤を選ぶことにより380nm付近の光源に対して高い感度を示すことができるが、十分な解像度が得られない場合が多く、また405nmの光源に対してはやはり感度の低下を伴ってしまう。

20

【0007】

特許文献1には、増感剤としてアクリジン化合物を用いた例が、また特許文献2にはN-アリアルグリシンを用いた例が記載されているが、これらの化合物を用いた感光性樹脂組成物は感度こそ高いもののコントラストが非常に低く上記課題を解決することはできない。また特許文献3には、増感剤としてテトラゾール化合物又はその水溶性塩を、特許文献4にはチアジアゾール類を用いた感光性樹脂組成物によって高感度化及び密着性を得ることが行われているが、該組成物をドライフィルムフォトレジストとして用いた際に、暗反応に由来すると思われるポットライフの低下が発生し、時間の経過と共にドライフィルムフォトレジストとしての特性が変化する、いわゆる保存安定性の低下の問題があり、安定した性能が得られない。これらのことから上記課題を解決できるさらなる性能的改良が望まれていた。

30

【0008】

【特許文献1】国際公開第2001-092958号パンフレット

【特許文献2】特開2000-321767号公報

【特許文献3】特開平11-310605号公報

【特許文献4】特開平02-153353号公報

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記問題点を克服し、350～430nmの波長を有する光源に対して、感度、密着性に優れ、かつコントラストおよび保存安定性の良好な、アルカリ性水溶液によって現像しうる感光性樹脂組成物、これを用いた感光性樹脂積層体、ならびにそれらの用途を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、上記の課題を解決するため検討を行い、特定の光重合開始剤と特定構造の

50

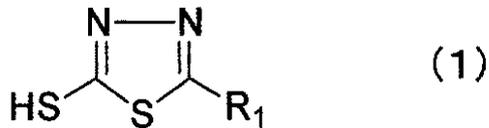
チアジアゾール化合物を含有する感光性樹脂組成物を用いることによって上記課題を解決できることを見出し、本発明をなすに至った。

本発明は、以下の通りである。

1. (a) , - 不飽和カルボキシル基含有単量体を共重成分として含み、酸当量が100~600であり、重量平均分子量が20,000~500,000である熱可塑性共重合体：20~90質量%、(b) 少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー：5~75質量%、(c) 9-フェニルアクリジン、又は1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンを含む光重合開始剤：0.01~20質量%、(d) 下記一般式(1)で示されるメルカプトチアジアゾール化合物：0.01~5質量%、及び(e) ロイコ染料：0.01~5質量%、を含有する感光性樹脂組成物。

10

【化1】



(式中、R₁は、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシル基、炭素数1~3のアルキルチオ基、メルカプト基、及びアミノ基からなる群より選ばれる一つの基である。)

2. 上記(d)メルカプトチアジアゾール化合物が、5-メチルチオ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-アミノ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、及び2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物である上記1に記載の感光性樹脂組成物。

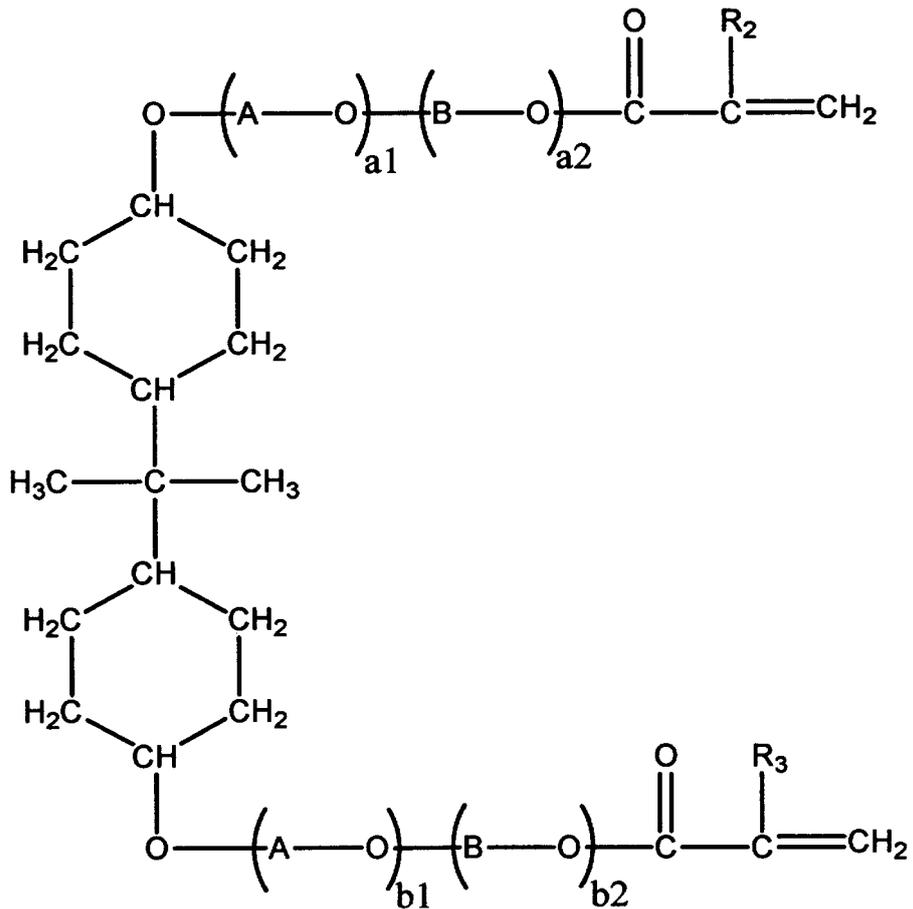
20

3. (e)ロイコ染料がロイコクリスタルバイオレットである上記1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【0011】

4. 上記(b)付加重合性モノマーが、下記化学式(2)及び下記化学式(3)からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する上記1~3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【化2】



(式中、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に H 又は CH_3 である。また、A 及び B は、それぞれ独立に炭素数が 2 ~ 4 個のアルキレン基である。a 1、a 2、b 1 及び b 2 は 0 または正の整数であり、a 1、a 2、b 1 および b 2 の合計は、2 ~ 40 である。)

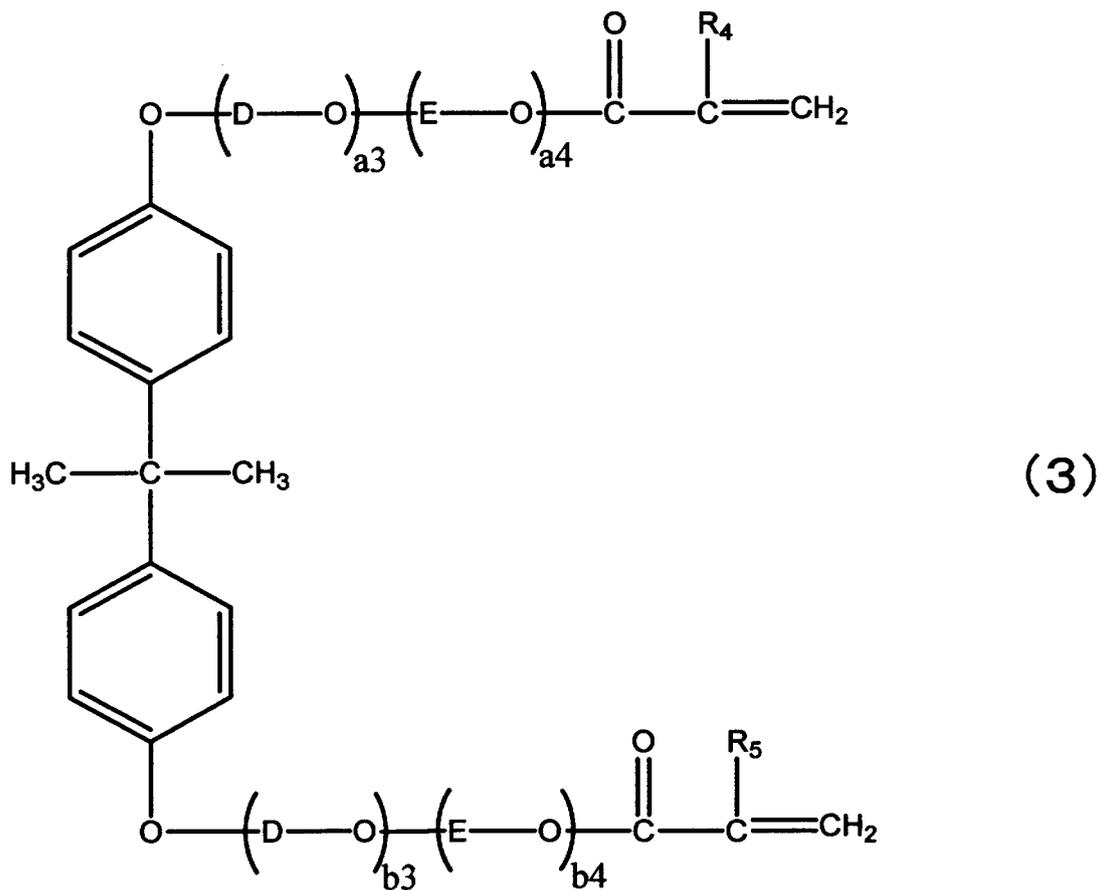
【0012】

10

20

30

【化3】



(式中、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に H 又は CH_3 である。また、D および E は、それぞれ独立に炭素数が 2 ~ 4 個のアルキレン基である。a₃、a₄、b₃ 及び b₄ は 0 または正の整数であり、a₃、a₄、b₃ 及び b₄ の合計は、2 ~ 40 である。)

【0013】

5. 支持体上に、上記 1 ~ 4 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を積層してなる感光性樹脂積層体。

6. 少なくとも、基板上に上記 5 記載の感光性樹脂積層体を用いて感光性樹脂層を積層する積層工程、露光工程、現像工程を順に含むレジストパターンの形成方法。

7. 上記露光工程において、直接描画して露光する上記 6 記載のレジストパターンの形成方法。

8. 上記 6 又は 7 記載の方法によってレジストパターンを形成した基板をエッチングするかまたはめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法。

9. 上記 6 又は 7 記載の方法によってレジストパターンを形成した基板をエッチングする工程を含むリードフレームの製造方法。

10. 上記 6 又は 7 記載の方法によってレジストパターンを形成した基板をエッチングするかまたはめっきする工程を含む半導体パッケージの製造方法。

11. 上記 6 又は 7 記載の方法によってレジストパターンを形成した基板をサンドブラストする工程を含む凹凸基板の製造方法。

【発明を実施するための最良の形態】

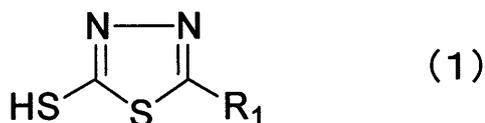
【0014】

以下、本発明について具体的に説明する。

感光性樹脂組成物は、(a) 不飽和カルボキシル基含有単量体を共重成分として含み、酸当量が 100 ~ 600 であり、重量平均分子量が 20,000 ~ 500,000 である熱可塑性共重合体：20 ~ 90 質量%、(b) 少なくとも一つの末端エチレン

性不飽和基を有する付加重合性モノマー：5～75質量%、(c)アクリジン誘導体を含む光重合開始剤：0.01～20質量%、(d)下記一般式(1)で示されるメルカプトチアジアゾール化合物：0.01～5質量%、及び(e)ロイコ染料：0.01～5質量%を含有する。

【化4】



(式中、 R_1 は、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシル基、炭素数1～3のアルキルチオ基、メルカプト基、及びアミノ基からなる群より選ばれる一つの基である。)

感光性樹脂組成物に用いられる(a)熱可塑性重合体としては、 α,β -不飽和カルボキシル基含有単量体を共重合成分として含む、酸当量で100～600、重量平均分子量が20,000～500,000のものを用いる。

【0015】

熱可塑性重合体中のカルボキシル基は、感光性樹脂組成物がアルカリ水溶液に対し現像性や剥離性を有するために必要である。

酸当量は、塗工溶媒又は他の組成物、例えばモノマーとの相溶性を確保するという観点から100以上であり、また、現像性や剥離性を維持するという観点から600以下である。ここで、酸当量とは、その中に1当量のカルボキシル基を有するポリマーの質量(グラム)をいう。なお、酸当量の測定は、例えば、平沼レポートティングタイトレーター(COM-555)を用い、0.1mol/LのNaOH水溶液で電位差滴定法により行われる。

重量平均分子量は、ドライフィルムレジストの厚みを均一に維持し、現像液に対する耐性を得るという観点から20,000以上であり、また、現像性を維持するという観点から500,000以下である。この場合の重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によりポリスチレンの検量線を用いて測定した重量平均分子量のことである。例えば、日本分光(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(示差屈折率計：RI-1530、ポンプ：PU-1580、デガッサー：DG-980-50、カラムオープン：CO-1560、カラム：順にKF-8025、KF-806M×2、KF-807、溶離液：THF、ポリスチレン標準サンプル(昭和電工(株)製Shodex STANDARD SM-105)による検量線使用)により、求めることができる。

【0016】

上記の熱可塑性重合体は、一般に下記に示す2種類の単量体の中より、各々一種又はそれ以上の単量体を共重合させることによって得られる。

第一の単量体は、分子中に重合性不飽和基を一個有するカルボン酸又は酸無水物である。例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステル等である。中でも、特に(メタ)アクリル酸が好ましい。ここで(メタ)アクリルとは、アクリル及びメタクリルを示す。以下同様である。

第二の単量体は、非酸性で、分子中に重合性不飽和基を一個有し、感光性樹脂層の現像、エッチング、及びメッキ工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を維持するように選ばれる。このような単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*iso*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*iso*-ブチル(メタ)アクリレート、*tert*-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート類が挙げられる他、ビニルアルコールのエステル類、例えば、酢酸ビニルや、(メタ)アクリロニトリル、スチレン、重合可能なスチレン誘導体、ベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。第一の単量体と第二の単

10

20

30

40

50

量体の共重合割合は、第一の単量体が10～60質量%、第二の単量体が40～90質量%であることが好ましく、より好ましくは第一の単量体が15～35質量%、第二の単量体が65～85質量%である。

【0017】

感光性樹脂組成物中に含有される熱可塑性重合体の量は、20～90質量%の範囲であり、好ましくは、25～70質量%の範囲である。この量は、アルカリ現像性を維持するという観点から20質量%以上であり、また、露光によって形成される硬化画像がレジストとしての性能を十分に発揮するという観点から90質量%以下である。

感光性樹脂組成物における(b)少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマーとしては、少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する公知の化合物を使用できる。

例えば、4-ノニルフェニルヘプタエチレングリコールジプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、無水フタル酸と2-ヒドロキシプロピルアクリレートとの半エステル化合物とプロピレンオキシドとの反応物(日本触媒化学製、商品名OE-A200)、4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート、1,6-ヘキサジオール(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、またポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、例えば、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、ウレタン基を含有する多官能基(メタ)アクリレート、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートとノナプロピレングリコールモノメタアクリレートとのウレタン化合物、及びイソシアヌル酸エステル化合物の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0018】

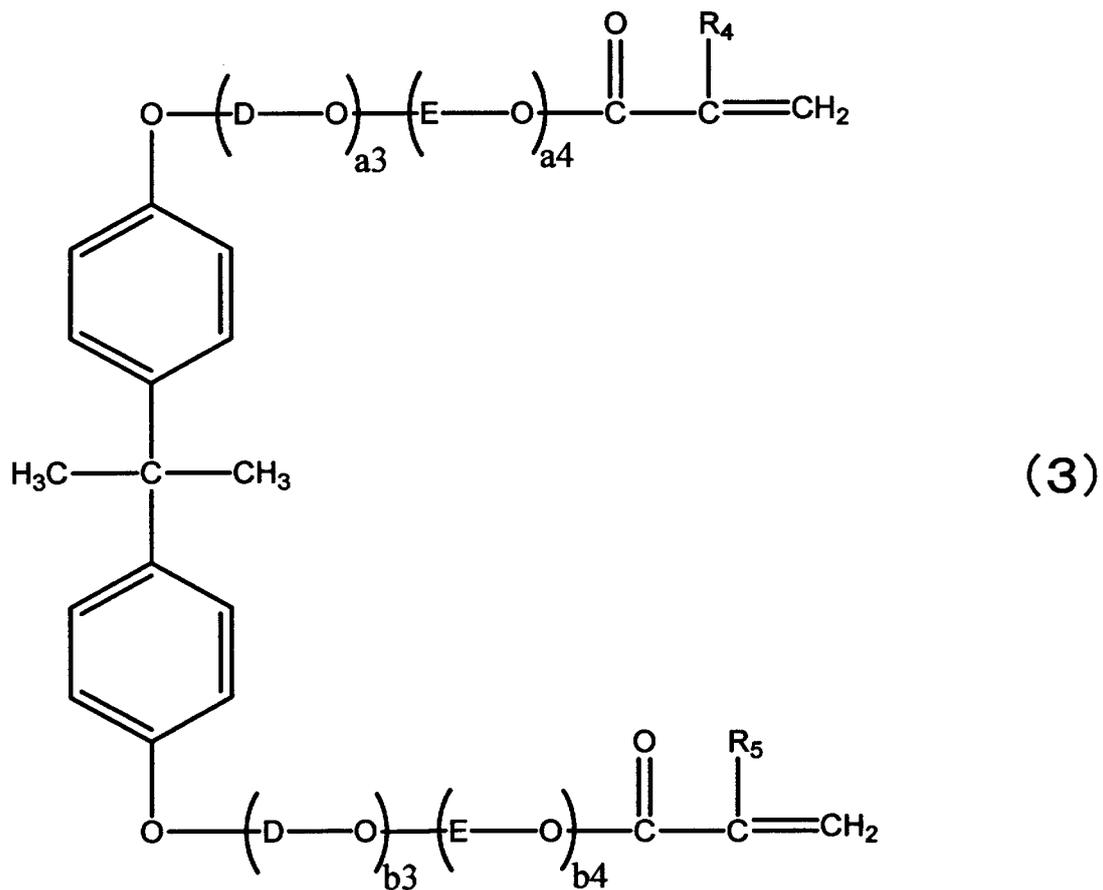
特に、(b)付加重合性モノマーとして、下記式(2)及び下記式(3)からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含有することは、密着性の観点から、好ましい実施形態である。

10

20

30

【化6】



(式中、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に H 又は CH_3 である。また、D および E は、それぞれ独立に炭素数が 2 ~ 4 個のアルキレン基である。a₃、a₄、b₃ 及び b₄ は 0 または正の整数であり、a₃、a₄、b₃ 及び b₄ の合計は、2 ~ 30 である。)

【0020】

上記式(2)で表される化合物の具体例としては、2,2-ビス{(4-アクリロキシポリエチレンオキシ)シクロヘキシル}プロパン又は2,2-ビス{(4-メタクリロキシポリエチレンオキシ)シクロヘキシル}プロパンが挙げられる。該化合物が有するポリエチレンオキシ基は、モノエチレンオキシ基、ジエチレンオキシ基、トリエチレンオキシ基、テトラエチレンオキシ基、ペンタエチレンオキシ基、ヘキサエチレンオキシ基、ヘプタエチレンオキシ基、オクタエチレンオキシ基、ノナエチレンオキシ基、デカエチレンオキシ基、ウンデカエチレンオキシ基、ドデカエチレンオキシ基、トリデカエチレンオキシ基、テトラデカエチレンオキシ基、及びペンタデカエチレンオキシ基からなる群から選択されるいずれかの基である化合物が好ましい。また、2,2-ビス{(4-アクリロキシポリアルキレンオキシ)シクロヘキシル}プロパン又は2,2-ビス{(4-メタクリロキシポリアルキレンオキシ)シクロヘキシル}プロパンも挙げられる。該化合物が有するポリアルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の混合物が挙げられ、オクタエチレンオキシ基とジプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物又はランダム構造の付加物、及びテトラエチレンオキシ基とテトラプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物又はランダム構造の付加物、ペンタデカエチレンオキシ基とジプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物又はランダム構造の付加物が好ましい。式中、a₁、a₂、b₁ および b₂ の合計は、2 ~ 30 であって、2 ~ 15 がより好ましい。これらの中でも、2,2-ビス{(4-メタクリロキシペンタエチレンオキシ)シクロヘキシル}プロパンが最も好ましい。

【0021】

10

20

30

40

50

上記式(3)で表される化合物の具体例としては、2,2-ビス{(4-アクリロキシポリエチレンオキシ)フェニル}プロパン又は2,2-ビス{(4-メタクリロキシポリエチレンオキシ)フェニル}プロパンが挙げられる。該化合物が有するポリエチレンオキシ基は、モノエチレンオキシ基、ジエチレンオキシ基、トリエチレンオキシ基、テトラエチレンオキシ基、ペンタエチレンオキシ基、ヘキサエチレンオキシ基、ヘプタエチレンオキシ基、オクタエチレンオキシ基、ノナエチレンオキシ基、デカエチレンオキシ基、ウンデカエチレンオキシ基、ドデカエチレンオキシ基、トリデカエチレンオキシ基、テトラデカエチレンオキシ基、及びペンタデカエチレンオキシ基からなる群から選択されるいずれかの基である化合物が好ましい。また、2,2-ビス{(4-アクリロキシポリアルキレンオキシ)フェニル}プロパン又は2,2-ビス{(4-メタクリロキシポリアルキレンオキシ)フェニル}プロパンが挙げられる。該化合物が有するポリアルキレンオキシ基としては、エチレンオキシ基とプロピレンオキシ基の混合物が挙げられ、オクタエチレンオキシ基とジプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物又はランダム構造の付加物、及びテトラエチレンオキシ基とテトラプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物又はランダム構造の付加物、ペンタデカエチレンオキシ基とジプロピレンオキシ基のブロック構造の付加物又はランダム構造の付加物が好ましい。式中、 a_3 、 a_4 、 b_3 及び b_4 は0又は正の整数であり、 a_3 、 a_4 、 b_3 及び b_4 の合計は、2~30であって、2~15がより好ましい。これらの中でも、2,2-ビス{(4-メタクリロキシペンタエチレンオキシ)フェニル}プロパンが最も好ましい。

10

これらは、単独で使用しても、2種類以上併用しても構わない。

20

【0022】

(b)付加重合性モノマーの量は、感光性樹脂組成物(固形分)全体に対して、5~75質量%の範囲であり、より好ましい範囲は10~50質量%である。この量は、硬化不良、及び現像時間の遅延を抑えるという観点から5質量%以上であり、また、コールドフロー、及び硬化レジストの剥離遅延を抑えるという観点から75質量%以下である。

上記式(2)及び上記式(3)からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含有する場合、該化合物の含有量は、感光性樹脂組成物(固形分)全体に対して、10~30質量%の範囲が好ましい。密着性の観点から、10質量%以上が好ましく、硬化レジストの剥離遅延を抑えるという観点から、30質量%以下が好ましい。

感光性樹脂組成物には、(c)アクリジン誘導体を含む光重合開始剤が含まれる。

30

この必須成分であるアクリジン誘導体の例としては、9-フェニルアクリジン、9-ピリジルアクリジン、9-ピラジニルアクリジン、1,2-ビス(9-アクリジニル)エタン、1,3-ビス(9-アクリジニル)プロパン、1,4-ビス(9-アクリジニル)ブタン、1,5-ビス(9-アクリジニル)ペンタン、1,6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン(旭電化工業(株)製、N-1717)、1,8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1,9-ビス(9-アクリジニル)ノナン、1,10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1,11-ビス(9-アクリジニル)ウンデカン、1,12-ビス(9-アクリジニル)ドデカンが挙げられる。

中でも、9-フェニルアクリジン、及び1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンは密着性に対して非常に有効な光重合開始剤であり、好ましく用いられる。

40

これらは単独又は2種類以上組み合わせ用いられる。

【0023】

感光性樹脂組成物中の、アクリジン誘導体の含有量は、感光性樹脂組成物(固形分)全体に対して、0.01~5質量%が好ましい。アクリジン誘導体の含有量は、より好ましくは、0.05~3質量%であり、更に好ましくは0.1~2質量%である。この量は、十分な感度を得るという観点から0.01質量%以上が好ましく、また、保存安定性を維持するという観点から5質量%以下が好ましい。

また、感光性樹脂組成物には、アクリジン誘導体以外の光重合開始剤を併用することも可能である。このような光重合開始剤としては、キノン類、例えば、2-エチルアントラキノン、オクタエ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

50

アントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、1,4-ナフトキノ、9,10-フェナントラキノ、2-メチル-1,4-ナフトキノ、2,3-ジメチルアントラキノ、3-クロロ-2-メチルアントラキノ、芳香族ケトン類、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラズケトン〔4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン〕、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、例えば、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、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、N-フェニルグリシン類、例えば、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-フェニルグリシン、チオキサントン類とアルキルアミノ安息香酸の組み合わせ、例えば、エチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、2-クロルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチル、イソプロピルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸エチルとの組み合わせ、オキシムエステル類、例えば、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-O-ベンゾインオキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、トリアリールイミダゾリル二量体およびその誘導体、ピラゾリン類、例えば、1-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-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)-ピラゾリンが挙げられる。

10

【0024】

20

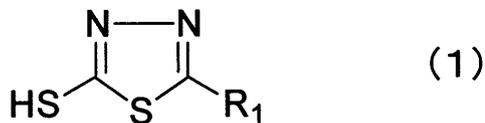
中でも、感度の観点から前記アクリジン誘導体とN-フェニルグリシン類との組み合わせが好ましい。N-フェニルグリシン類を添加する場合の好ましい添加量は、感光性樹脂組成物(固形分)全体に対して、0.001質量%以上1質量%以下であり、特に0.01質量%以上0.5質量%が好ましい。

感光性樹脂組成物中の、アクリジン誘導体を含む光重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物(固形分)全体に対して、0.01質量%以上20質量%以下含まれることが好ましく、より好ましくは1質量%以上10質量%以下である。十分な感度を得る点から0.01質量%以上が好ましく、感光性樹脂層の基板との密着している側の部分を十分に硬化させる為に、20質量%以下であることが好ましい。

感光性樹脂組成物には、(d)下記一般式(1)で示されるメルカプトチアジアゾール化合物を含有する。

30

【化7】



(式中、R₁は、炭素数1~3のアルキル基、炭素数1~3のアルコキシル基、炭素数1~3のアルキルチオ基、メルカプト基、及びアミノ基からなる群より選ばれる一つの基である。)

【0025】

40

このような(d)メルカプトチアジアゾール化合物としては、例えば、5-メチル-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-エチル-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-n-プロピル-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-イソプロピル-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-メトキシ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-エトキシ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-n-プロピルオキシ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-イソプロピルオキシ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-メチルチオ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-エチルチオ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-n-プロピルチオ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、5-イソプロピルチオ-2-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール

50

ール、5 - アミノ - 2 -メルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールが挙げられる。

特に、5 - メチルチオ - 2 -メルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールや5 - アミノ - 2 -メルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾール、2, 5 - ジメルカプト - 1, 3, 4 - チアジアゾールは、感度、密着性及びコントラスト性能が高いため、好ましく用いられる。これらは単独又は2種類以上組み合わせ用いてもよい。

【0026】

感光性樹脂組成物中の(d)メルカプトチアジアゾール化合物の量は、(固形分)0.01~5質量%であり、好ましくは、0.05~3質量%であり、最も好ましくは0.1~2質量%である。この量は、十分な感度及び密着性、コントラストを得るという観点から0.01質量%以上必要であり、また、保存安定性を維持するという観点から5質量%以下である。

10

感光性樹脂組成物中には、(e)ロイコ染料を含有する。このようなロイコ染料としては、ロイコクリスタルバイオレット、フルオラン染料が挙げられる。中でも、ロイコクリスタルバイオレットを用いた場合、コントラストが良好であり好ましい。フルオラン染料としては、例えば、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - ジブチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、2 - (2 - クロロアニリノ) - 6 - ジブチルアミノフルオラン、2 - プロモ - 3 - メチル - 6 - ジブチルアミノフルオラン、2 - N, N - ジベンジルアミノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 7 - クロロアミノフルオラン、3, 6 - ジメトキシフルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メトキシ - 7 - アミノフルオランが挙げられる。

20

【0027】

感光性樹脂組成物中の(e)ロイコ染料の含有量は、感光性樹脂組成物(固形分)全体に対して、0.01~5質量%であり、好ましくは0.05~3質量%である。十分なコントラストを発現するという観点から、0.01質量%以上が好ましく、また、保存安定性を維持するという観点から、5質量%以下が好ましい。

感光性樹脂組成物中に、(e)ロイコ染料とハロゲン化合物を組み合わせ用いることは、密着性及びコントラストの観点から、本発明の好ましい実施形態である。

ハロゲン化合物としては、例えば、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2, 3 - ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1, 1, 1 - トリクロロ - 2, 2 - ビス(p - クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン、ハロゲン化トリアジン化合物が挙げられる。

30

ハロゲン化合物を含有する場合、感光性樹脂組成物中のハロゲン化合物の含有量は、(固形分)0.01~5質量%が好ましい。

【0028】

感光性樹脂組成物中に、着色物質、例えば、ロイコ染料以外の染料、顔料を採用することもできる。このような着色物質としては、例えば、フタロシアニングリーン、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーンが挙げられる。感光性樹脂組成物が上記の着色物質を含む場合、感光性樹脂組成物全体に対する着色物質の含有量は、(固形分)0.005~10質量%の範囲にあることが好ましく、0.01~1質量%の範囲にあることが更に好ましい。レジスト視認性の観点から、感光性樹脂組成物全体に対する着色物質の含有量は0.005質量%以上が好ましく、感度の観点から10質量%以下が好ましい。

40

さらに、感光性樹脂組成物の熱安定性、保存安定性を向上させるために、感光性樹脂組成物にラジカル重合禁止剤やベンゾトリアゾール類を含有させることは好ましいことである。

【0029】

このようなラジカル重合禁止剤としては、例えば、p - メトキシフェノール、ハイドロ

50

キノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、ジフェニルニトロソアミンが挙げられる。

また、ベンゾトリアゾール類としては、例えば、1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1,2,3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1,2,3-トリルトリアゾール、ビス(N-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレン-1,2,3-ベンゾトリアゾール、4-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1,2,3-ベンゾトリアゾールが挙げられる。

10

ラジカル重合禁止剤及びベンゾトリアゾール類を感光性樹脂組成物中に含有する場合の合計含有量は、感光性樹脂組成物(固形分)全体に対して、好ましくは0.01~3質量%であり、より好ましくは0.05~1質量%である。この量は、感光性樹脂組成物に保存安定性を付与するという観点から0.01質量%以上が好ましく、また、感度を維持するという観点から3質量%以下が好ましい。

これらラジカル重合禁止剤やベンゾトリアゾール類化合物は単独で使用しても、2種類以上併用してもよい。

【0030】

感光性樹脂組成物には、必要に応じて、可塑剤を含有させても良い。このような可塑剤としては、グリコール・エステル類、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンモノエチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノエチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノエチルエーテル、フタル酸エステル類、例えば、ジエチルフタレート、o-トルエンスルホン酸アミド、p-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-n-プロピル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチル、2,2-ビス{(4-ヒドロキシポリプロピレンオキシ)フェニル}プロパン、例えば、2,2-ビス{(4-ヒドロキシペンタデカプロピレンオキシ)フェニル}プロパンが挙げられる。

20

30

【0031】

可塑剤を含有する場合、感光性樹脂組成物中に(固形分)1~20質量%含有することが好ましい。

感光性樹脂積層体は、感光性樹脂組成物の層とその層を支持する支持体からなるが、必要により、支持体と反対側の表面に保護層を持たせることもある。

ここで用いられる支持体としては、活性光を透過する透明なものが望ましい。このような活性光を透過する支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルムなどが挙げられる。これらのフィルムは、必要に応じ延伸されたものも使用可能である。フィルムの厚みは、薄い方が画像形成性及び経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要等から、10~30μmのものが好ましく用いられる。

40

【0032】

また、感光性樹脂積層体に用いられる保護層の重要な特性は、感光性樹脂層との密着力について、支持体よりも保護層の方が十分小さく容易に剥離できることである。このようなものとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムがある。また、特開昭59-202457号公報に示された剥離性の優れたフィルムを用いることがで

50

きる。保護層の厚みは、5 ~ 50 μm であることが好ましく、より好ましくは15 ~ 30 μm であることが特に好ましい。破れにくさの観点から5 μm 以上が好ましく、経済性の観点から50 μm 以下が好ましい。

感光性樹脂積層体における感光性樹脂層の厚みは、用途において異なるが、好ましくは、1 ~ 100 μm 、より好ましくは、5 ~ 60 μm であり、薄いほど解像度は向上する。また、厚いほど膜強度が向上する。

支持体、感光性樹脂層、及び必要により、保護層を順次積層して感光性樹脂積層体を作成する方法は、従来知られている方法を採用することができる。

【0033】

例えば、まず、感光性樹脂層に用いる感光性樹脂組成物を、これらを溶解する溶剤と混ぜ合わせ均一な溶液とする。均一な溶液とするために用いる溶剤としては、公知のものを用いることができ、例えば、メチルエチルケトン(MEK)に代表されるケトン類、並びにメタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコールなどのアルコール類が挙げられる。感光性樹脂組成物の溶液の粘度が25 ~ 500 ~ 4000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ となるように、溶剤を感光性樹脂組成物に添加調製することが好ましい。次に、支持体上にパーコーターやロールコーターを用いて感光性樹脂組成物を含有する溶液を塗布して乾燥し、支持体上に感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を積層する。

次いで、必要により、感光性樹脂層上に保護層をラミネートすることにより感光性樹脂積層体を作成することができる。

【0034】

<レジストパターンの形成方法>

感光性樹脂積層体を用いたレジストパターンは、積層工程、露光工程、及び現像工程を含む工程によって形成することができる。具体的な方法の一例を示す。

まず、ラミネーターを用いて積層工程を行う。感光性樹脂積層体が保護層を有する場合には保護層を剥離した後、ラミネーターで感光性樹脂層を基板表面に加熱圧着し積層する。この場合、感光性樹脂層は基板表面の片面だけに積層しても良いし、両面に積層しても良い。この時の加熱温度は一般的に40 ~ 160 である。また、該加熱圧着は二回以上行うことにより密着性及び耐薬品性が向上する。この時、圧着は二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用しても良いし、何回か繰り返してロールに通し圧着しても良い。

次に、露光機を用いて露光工程を行う。必要ならば支持体を剥離しフォトマスクを通して活性光により露光する。露光量は、光源照度及び露光時間より決定される。光量計を用いて測定しても良い。

【0035】

露光工程において、直接描画して露光する方法を用いてもよい。直接描画して露光する方法では、フォトマスクを使用せず基板上に直接描画して露光する。光源としては波長350 ~ 430 nm の半導体レーザーや超高圧水銀灯などが用いられる。描画パターンはコンピュータによって制御され、この場合の露光量は、光源照度および基板の移動速度によって決定される。

次に、現像装置を用いて現像工程を行う。露光後、感光性樹脂層上に支持体がある場合には、必要に応じてこれを除き、続いてアルカリ水溶液の現像液を用いて未露光部を現像除去し、レジスト画像を得る。アルカリ水溶液としては、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等の水溶液を用いる。これらは感光性樹脂層の特性に合わせて選択されるが、0.2 ~ 2 質量%の濃度、20 ~ 40 の Na_2CO_3 水溶液が一般的である。該アルカリ水溶液中には、界面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤などを混入させてもよい。

上述の工程によってレジストパターンが得られるが、場合によっては、さらに100 ~ 300 の加熱工程を行うこともできる。この加熱工程を実施することにより、更なる耐薬品性向上が可能となる。加熱には、熱風、赤外線、遠赤外線等の方式の加熱炉を用いる。

【0036】

<プリント配線板の製造方法>

プリント配線板の製造方法は、基板として銅張積層板やフレキシブル基板を用いた上述のレジストパターン形成方法に続いて、以下の工程を経ることで行われる。

まず、現像により露出した基板の銅面をエッチング法、またはめっき法により、導体パターンを形成する。

その後、レジストパターンを、現像液よりも強いアルカリ性を有する水溶液により基板から剥離して所望のプリント配線板を得る。剥離用のアルカリ水溶液（以下、「剥離液」ともいう。）についても特に制限はないが、2～5質量%の濃度、40～70のNaOH、KOHの水溶液が一般的に用いられる。剥離液にも、少量の水溶性溶媒を加える事は可能である。

10

【0037】

<リードフレームの製造方法>

リードフレームの製造方法は、基板として銅、銅合金、鉄系合金等の金属板を用いた上述の<レジストパターンの形成方法>に続いて、以下の工程を経ることで行われる。

まず、現像により露出した基板をエッチングして導体パターンを形成する。

その後、レジストパターンを上述の<プリント配線板の製造方法>と同様の方法で剥離して、所望のリードフレームを得る。

【0038】

<半導体パッケージの製造方法>

半導体パッケージを製造方法は、基板としてLSIとしての回路形成が終了したウェハを用いた上述の<レジストパターンの形成方法>に続いて、以下の工程を経ることで行われる。

20

現像により露出した開口部に銅、はんだ等の柱状のめっきを施して、導体パターンを形成する。

その後、レジストパターンを上述の<プリント配線板の製造方法>と同様の方法で剥離し、更に、柱状めっき以外の部分の薄い金属層をエッチングにより除去することにより、所望の半導体パッケージを得る。

【0039】

<サンドブラストによる加工工法>

感光性樹脂積層体をドライフィルムレジストとして用いてサンドブラスト工法により基材に加工を施す場合には、基材、例えば、ガラス基材、ガラスリブペーストを塗布したガラス基材、セラミック基材、ステンレスなどの金属基材、シリコンウエハー、サファイアなどの鉱石、合成樹脂層などの有機基材上に上述の<レジストパターンの形成方法>と同様な方法で、感光性樹脂積層体をラミネートし、露光、現像を施す。更に形成されたレジストパターン上からブラスト材を吹き付け目的の深さに切削するサンドブラスト処理工程、基材上に残存した樹脂部分をアルカリ剥離液等で基材から除去する剥離工程を経て、基材上に微細なパターンを加工することができる。上前記サンドブラスト処理工程に用いるブラスト材は公知のものが用いられ、例えばSiC、SiO₂、Al₂O₃、CaCO₃、ZrO₂、ガラス、ステンレス等の2～100μm程度の微粒子が用いられる。

30

【実施例】

40

【0040】

以下、実施例により本発明の実施形態の例をさらに詳しく説明する。

最初に実施例及び比較例の評価用サンプルの作製方法を説明し、次いで、得られたサンプルについての評価方法およびその評価結果を示す。

1. 評価用サンプルの作製

実施例及び比較例における感光性樹脂積層体は次の様にして作製した。

<感光性樹脂積層体の作製>

表1に示す組成の感光性樹脂組成物（但し、P-1、P-2の数字は、固形分40質量%のメチルエチルケトン溶液としての質量部を示す。）をよく攪拌、混合し、支持体として16μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムの表面にパーコーターを用いて均一

50

に塗布し、95 の乾燥機中で3分間乾燥して感光性樹脂層を形成した。感光性樹脂層の厚みは40 μmであった。

次いで、感光性樹脂層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に、保護層として23 μm厚のポリエチレンフィルムを張り合わせて感光性樹脂積層体を得た。

表1における略号で表わした感光性樹脂組成物中の材料成分の名称を表2に示す。

なお、比較例3は、(c)アクリジン誘導体を含まない組成物である。また、比較例1及び2は、本発明に用いられる(d)メルカプトチアジアゾール化合物を含まない組成物である。

【0041】

<基板整面>

感度、解像度評価用基板は、35 μm圧延銅箔を積層した1.6 mm厚の銅張積層板を用い、表面を湿式パフロール研磨(スリーエム(株)製、スコッチブライト(登録商標)HD#600、2回通し)した。

<ラミネート>

感光性樹脂積層体のポリエチレンフィルムを剥がしながら、整面して60 に予熱した銅張積層板にホットロールラミネーター(旭エンジニアリング(株)社製、AL-70)により、ロール温度105 でラミネートした。エア圧力は0.35 MPaとし、ラミネート速度は1.5 m/minとした。

【0042】

<露光>

2種類のDI露光方式露光装置(日立ビアメカニクス社製、DE-H、光源405 nm)(オルボテック社製、Paragon9000、光源355 nm)により下記の感度評価によってステップタブレット段数が6となる露光量で露光した。

<現像>

ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、30 の1質量%Na₂CO₃水溶液を所定時間スプレーし、感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去した。この際、未露光部分の感光性樹脂層が完全に溶解するのに要する最も少ない時間を最小現像時間とした。

【0043】

2. 評価方法

(1) コントラスト評価

露光後1分経過した後、露光部と未露光部の境界が目視で判別できるかどうかを次の様にランクわけした。

○：目視で判別可能

×：目視での判別は難しい

(2) 感度評価

ラミネート後15分経過した感度、解像度評価用基板を、透明から黒色に21段階に明度に変化しているストーファー製21段階ステップタブレットを用いて露光した。露光後、最小現像時間の2倍の現像時間で現像し、レジスト膜が完全に残存しているステップタブレット段数が6である露光量により、次の様にランク分けした。

○：露光量が20 mJ/cm²以下。

○：露光量が20 mJ/cm²を超え、50 mJ/cm²以下。

○：露光量が50 mJ/cm²を超え、80 mJ/cm²以下。

×：露光量が80 mJ/cm²を超える。

【0044】

(3) 密着性評価

ラミネート後15分経過した感度、解像度評価用基板を、露光部と未露光部の幅が1:100の比率のラインパターンマスクを通して露光した。最小現像時間の2倍の現像時間で現像し、硬化レジストラインが正常に形成されている最小マスク幅を密着性の値とした。

- : 密着性の値が $30 \mu\text{m}$ 以下。
- : 密着性の値が $30 \mu\text{m}$ を超え、 $40 \mu\text{m}$ 以下。
- : 密着性の値が $40 \mu\text{m}$ を超える。

(4) 保存安定性評価

感光性樹脂積層体からポリエチレンフィルムを剥がし、UV-Vis スペクトロメーター（島津製作所（株）製、UV-240）を用いて、波長 600nm の光の透過率を測定した。この際、スペクトロメーターのリファレンス側に該感光性樹脂積層体に用いたのと同じポリエチレンテレフタレートフィルムを入れて、ポリエチレンテレフタレートフィルム由来の透過率をキャンセルした。温度 50 、湿度 60% で3日間保存した感光性樹脂積層体の透過率と、温度 23 、湿度 50% で3日間保存した同じ感光性樹脂積層体の透過率を比較し、その差により下記の様にランク分けした。

- : 600nm における透過率の差が $\pm 10\%$ 未満
- × : 600nm における透過率の差が $\pm 10\%$ 以上

3. 評価結果

実施例及び比較例の評価結果は表1に示した。

【0045】

【 表 1 】

表 1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例1	比較例2	比較例3	
感光性樹脂組成物 (質量部)	P-1	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
	P-2	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
	M-1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	M-2	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	M-3						25								
	M-4							25							
	A-1													0.2	
	A-2														4
	A-3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	A-4									0.5	0.5				
	A-5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	B-1	0.5	0.5			0.2	1	0.5	0.5	0.5	0.5				0.5
	B-2			0.5											
	B-3				0.5										
	D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
D-2		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
D-3	0.3														
D-4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
E-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
露光量(感度)	30/○	20/◎	20/◎	20/◎	40/○	20/◎	20/◎	20/◎	20/◎	20/◎	10/◎	30/○	30/○	80/△	
光源波長	405	405	405	405	405	405	405	405	405	405	365	405	365	405	
コントラスト	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	
密着性	35/○	30/◎	30/◎	30/◎	40/○	30/◎	25/◎	25/◎	30/◎	25/◎	30/◎	35/○	35/○	35/○	
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	

【表 2】

表 2

記号	成分
P-1	メタクリル酸メチル／メタクリル酸／スチレン(質量比が50／25／25)の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が50,000である共重合体の固形分40質量%のメチルエチルケトン溶液
P-2	メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸／スチレン(質量比が50／30／20)の組成を有し、酸当量が298であり、重量平均分子量が50,000である共重合体の固形分40質量%のメチルエチルケトン溶液
M-1	ヘキサメチレンジイソシアネートとペンタプロピレングリコールモノメタクリレートとのウレタン化物
M-2	エチレンジグリコール15モルと、プロピレンジグリコール18モルのランダム重合体のα、ω-ジメタクリレート
M-3	(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(新中村化学社製、BPE-500))
M-4	(2, 2-ビス[4-(メタクリロキシペンタエトキシ)シクロヘキシル]プロパン)
A-1	4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン
A-2	2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体
A-3	9-フェニルアクリジン
A-4	1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン(旭電化工業(株)製、N-1717)
A-5	N-フェニルグリジン
B-1	5-メチルチオ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール(富士フィルム(株)製、2M-TZ)
B-2	5-アミノ-2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール(大塚化学(株)製)
B-3	2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール(大塚化学(株)製)
D-1	マラカイトグリーン
D-2	ロイコリスタルバイオレット
D-3	3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン(山本化成(株)製、ODB-2)
D-4	トリプロモメチルフェニルスルホン
E-1	カルボキシシルベンゾトリアゾール

【産業上の利用可能性】

【0047】

本発明は、プリント配線板の製造、ICチップ搭載用リードフレーム製造、メタルマスク製造などの金属箔精密加工、及びBGA、CSP等のパッケージの製造に利用することができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/004</i>	<i>5 1 2</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/06</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>G 0 3 F</i>	<i>7/40</i>	<i>5 2 1</i>
<i>C 0 8 F</i>	<i>2/50</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>3/18</i>	<i>D</i>
<i>C 0 8 F</i>	<i>2/44</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>3/06</i>	<i>J</i>
			<i>C 0 8 F</i>	<i>2/50</i>	
			<i>C 0 8 F</i>	<i>2/44</i>	<i>C</i>

- (56) 参考文献 特開平 0 2 - 2 9 4 3 0 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 1 - 2 7 2 7 7 9 (J P , A)
 特開平 0 4 - 1 3 6 9 4 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 2 0 8 7 3 4 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 2 5 1 3 8 5 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 7 / 0 1 0 6 1 4 (W O , A 1)

- (58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)
G 0 3 F *7 / 0 0 4* - *7 / 4 0*