

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3969999号
(P3969999)

(45) 発行日 平成19年9月5日(2007.9.5)

(24) 登録日 平成19年6月15日(2007.6.15)

(51) Int. Cl.	F I
G03F 7/029 (2006.01)	G03F 7/029
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 512
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 502
G03F 7/033 (2006.01)	G03F 7/033
C08F 2/44 (2006.01)	C08F 2/44 C
	請求項の数 5 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-343407 (P2001-343407)	(73) 特許権者	303046277
(22) 出願日	平成13年11月8日(2001.11.8)		旭化成エレクトロニクス株式会社
(65) 公開番号	特開2003-149809 (P2003-149809A)		東京都新宿区西新宿一丁目23番7号
(43) 公開日	平成15年5月21日(2003.5.21)	(74) 代理人	100108693
審査請求日	平成16年11月1日(2004.11.1)		弁理士 鳴井 義夫
		(74) 代理人	100068238
			弁理士 清水 猛
		(74) 代理人	100095902
			弁理士 伊藤 稜
		(74) 代理人	100103436
			弁理士 武井 英夫
		(72) 発明者	五十嵐 勉
			静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内
			最終頁に続く

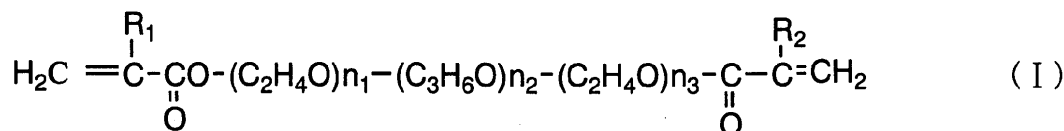
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

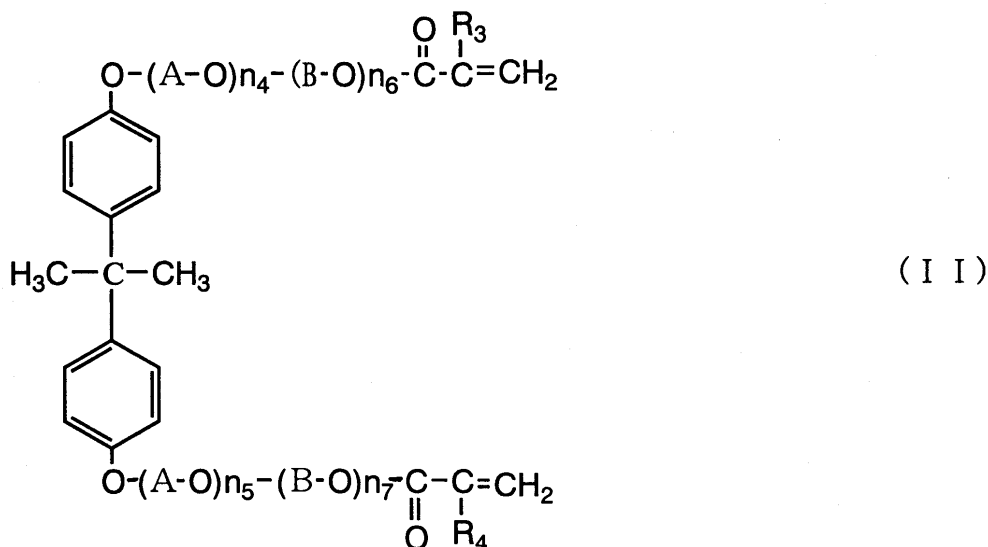
(a) カルボキシル基含有量が酸当量で100~600であり、かつ、重量平均分子量が2万~50万の線状重合体からなるバインダー用樹脂、20~90質量%、(b) 下記一般式で表される(I)~(IV)からなる群から選ばれた少なくとも一種の光重合可能な不飽和化合物、3~70質量%、(c) 下記一般式(V)で表される光重合開始剤、0.01~30質量%を含有する感光性樹脂組成物。

【化1】



(式中、R₁及びR₂はH又はCH₃であり、これらは同一であっても相違してもよく、n₁、n₂及びn₃は3~20の整数である。)

【化2】

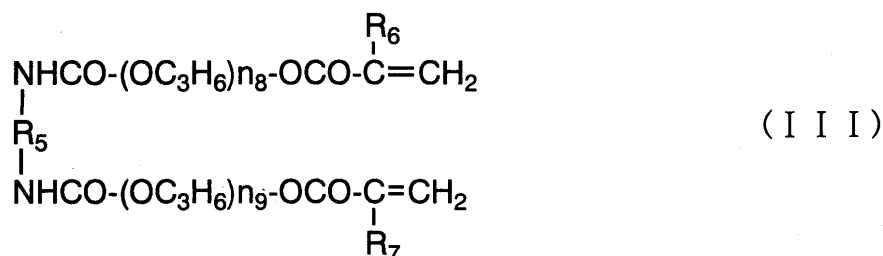


10

(式中、 R_3 及び R_4 はH又は CH_3 であり、これらは同一であっても相違してもよく、A及びBは C_2H_4 又は C_3H_6 であり、これらは相異なり、 $n_4 + n_5$ は2~30の整数、 $n_6 + n_7$ は2~30の整数であり、 n_4 、 n_5 、 n_6 及び n_7 は1~29の整数である。)

20

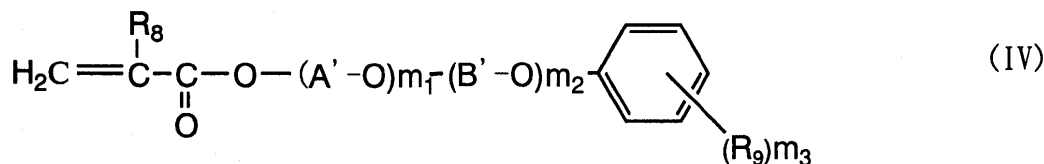
【化3】



(式中、 R_5 は炭素数4~12のジイソシアナート残基、 R_6 及び R_7 はH又は CH_3 であり、これらは同一であっても相違してもよい。 n_8 及び n_9 は1~15の整数である。)

30

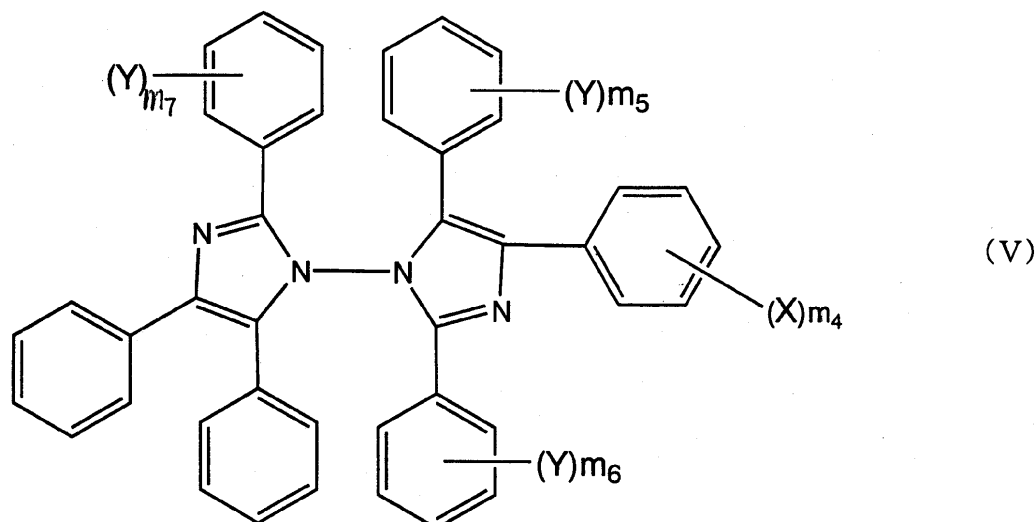
【化4】



(式中、 R_8 はH又は CH_3 、 R_9 は炭素数4~14のアルキル基、 A' は C_2H_4 、 B' は C_3H_6 、 m_1 は1~12、 m_2 は0~12、 m_3 は1~3の整数である。-(A'-O)-及び-(B'-O)-の繰り返し単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよい。)

40

【化5】



10

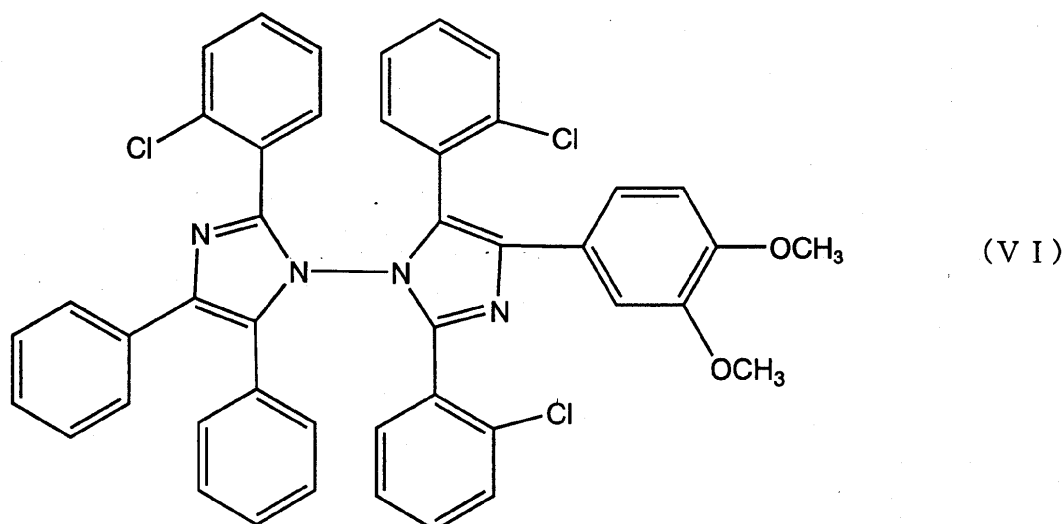
(式中、Xはアルコキシ基又はヒドロキシル基、Yはハロゲン基であり、 m_4 、 m_5 、 m_6 及び m_7 は1～5の整数である。)

【請求項2】

(c) 光重合開始剤が下記一般式(VI)であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂組成物。

20

【化6】



30

【請求項3】

(a) バインダー用樹脂として、(i) 非酸性であり、かつ分子中に重合性不飽和基及びフェニル基を有する化合物、(ii) 分子中に重合性不飽和基を有するカルボン酸又は酸無水物、及び(iii) 炭素数1～6のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、炭素数2～6のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシ(メタ)アクリレート及びシアノ基を有する(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を共重合してなり、カルボキシル基含有量が酸当量で100～600であり、かつ、重量平均分子量が3万～9万の線状重合体からなるバインダー用樹脂Qが含まれることを特徴とする請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

40

【請求項4】

請求項1、2又は3記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を支持層上に設けた感光性樹脂積層体。

50

【請求項5】

請求項4記載の感光性樹脂積層体を用いて、基板上に感光性樹脂層を形成し、露光し、現像してなるレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、感光性樹脂組成物及び感光性樹脂積層体に関し、詳しくは、プリント回路板、リードフレーム及び半導体パッケージ用基板等の作成に適したアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物及び感光性樹脂積層体に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、プリント回路板、リードフレーム及び半導体パッケージ用基板作製のレジストとして支持層と感光性樹脂層からなる、いわゆる、ドライフィルムレジスト（以下、DFR、と略称）が用いられている。DFRは、一般に支持層である支持層上に感光性樹脂組成物を積層し、多くの場合、さらに感光性樹脂組成物上に保護層を積層することにより調製される。用いられる感光性樹脂層としては、現在、現像液として弱アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型が一般的である。

【0003】

DFRを用いてプリント回路板を作製するには、一般的に、以下の方法が用いられている。まず、保護フィルムを剥離して銅張積層板等の永久回路作成用基板上に、ラミネーター等を用いて感光性樹脂層を積層し、配線パターンのマスクフィルム等を通して露光を行い、必要に応じて支持層を剥離し、現像液により未露光部分の感光性組成物を溶解又は分散除去し、基板上に硬化レジストからなるレジストパターンを形成させる。次に、形成されたレジストパターンをマスクとして、基板の金属表面をエッチング又はめっきによる処理を行い、さらに、レジストパターンを現像液よりも強いアルカリ水溶液を用いて剥離して、プリント配線板等を形成する方法である。

【0004】

最近では、工程の簡便さから、貫通孔（スルーホール）を硬化膜で覆い、その後にエッチングを行う、いわゆる、テンティング法が多用されている。エッチングには、塩化第二銅、塩化第二鉄、銅アンモニア錯体溶液等が用いられる。

近年のプリント配線板微細化に伴い、感光性樹脂の高解像性が要求され、生産性の観点からは、露光時間短縮のため感光性樹脂の感度の向上が要求されている。

感光性樹脂の高解像性及び感度の向上という要求に対しては、感光性樹脂組成物中に2-(--- クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体を開始剤として用いることによって達成されることが知られている。

【0005】

しかしながら、上記開始剤を含む組成のDFRを用いて現像を行った場合には、上記開始剤はアルカリ現像液に対する分散安定性が悪く、未露光部分の感光性樹脂層の現像液に対する溶解割合が高くなると、凝集物（スカム）として発生しやすくなるという問題がある。スカムが発生すると、基板上にスカムが付着してショートや断線の欠陥につながる。スカムを除去するための現像槽の掃除の頻度も多くなる。したがって、スカム発生の少ないレジストが望まれている。

また、配線微細化に伴って、プリント配線板及び半導体パッケージ用には、耐めっき性が良好なレジストが望まれている。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、露光時の感度及び現像後のレジストパターンの解像性に優れるとともに、現像工程におけるスカムの発生が少なく、耐めっき性の良好な感光性樹脂組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、一般式(V)の光重合開始剤を、特定の光重合可能な不飽和化合物と組み合わせた感光性樹脂組成物をDFRに用いることによって、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

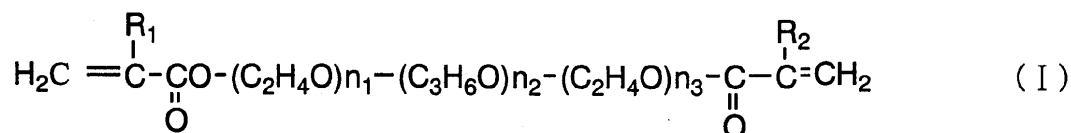
すなわち、本発明は、以下の通りである。

(1)(a)カルボキシル基含有量が酸当量で100~600であり、かつ、重量平均分子量が2万~50万の線状重合体からなるバインダー用樹脂、20~90質量%、(b)下記一般式で表される(I)~(IV)からなる群から選ばれた少なくとも一種の光重合可能な不飽和化合物、3~70質量%、(c)下記一般式(V)で表される光重合開始剤、0.01~30質量%を含有する感光性樹脂組成物。

10

【0009】

【化7】



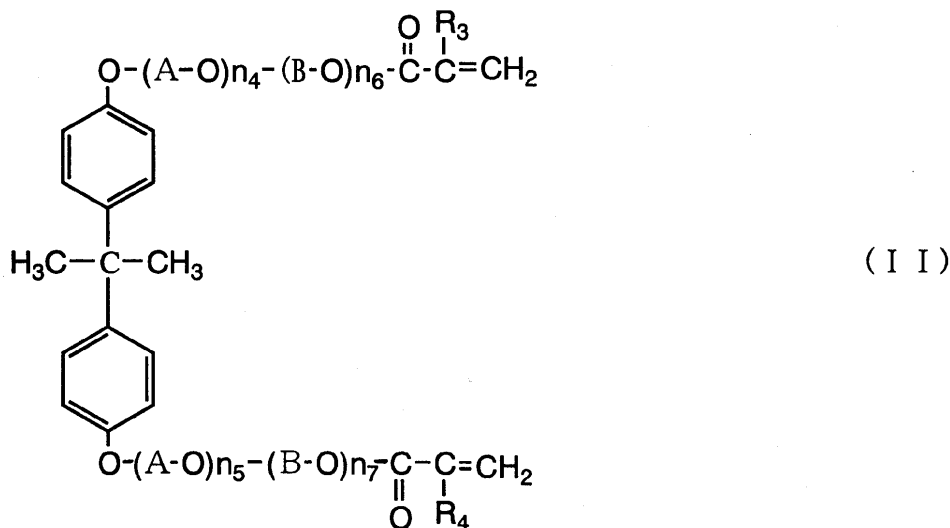
【0010】

(式中、 R_1 及び R_2 はH又は CH_3 であり、これらは同一であっても相違してもよく、 n_1 、 n_2 及び n_3 は3~20の整数である。)

20

【0011】

【化8】



30

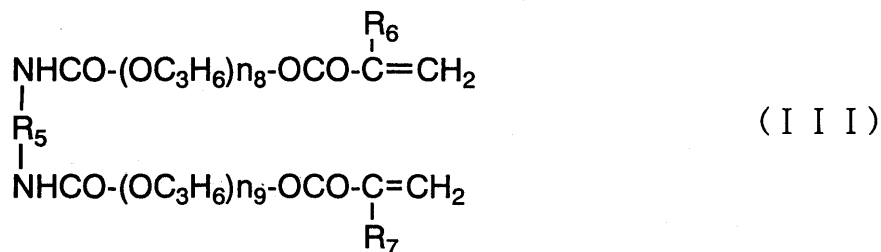
【0012】

(式中、 R_3 及び R_4 はH又は CH_3 であり、これらは同一であっても相違してもよく、A及びBは C_2H_4 又は C_3H_6 であり、これらは相異なり、 n_4+n_5 は2~30の整数、 n_6+n_7 は2~30の整数であり、 n_4 、 n_5 、 n_6 及び n_7 は1~29の整数である。)

40

【0013】

【化9】

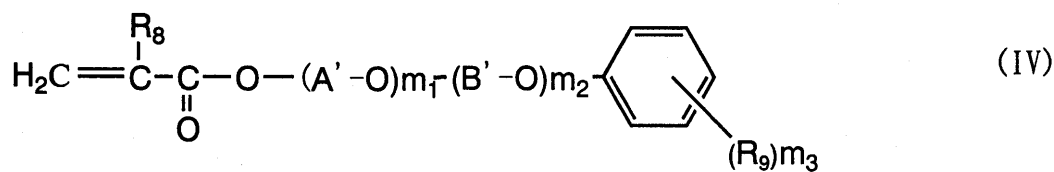


【0014】

(式中、 R_5 は炭素数4～12のジイソシアナート残基、 R_6 及び R_7 はH又は CH_3 であり、これらは同一であっても相違してもよい。 n_8 及び n_9 は1～15の整数である。)

【0015】

【化10】

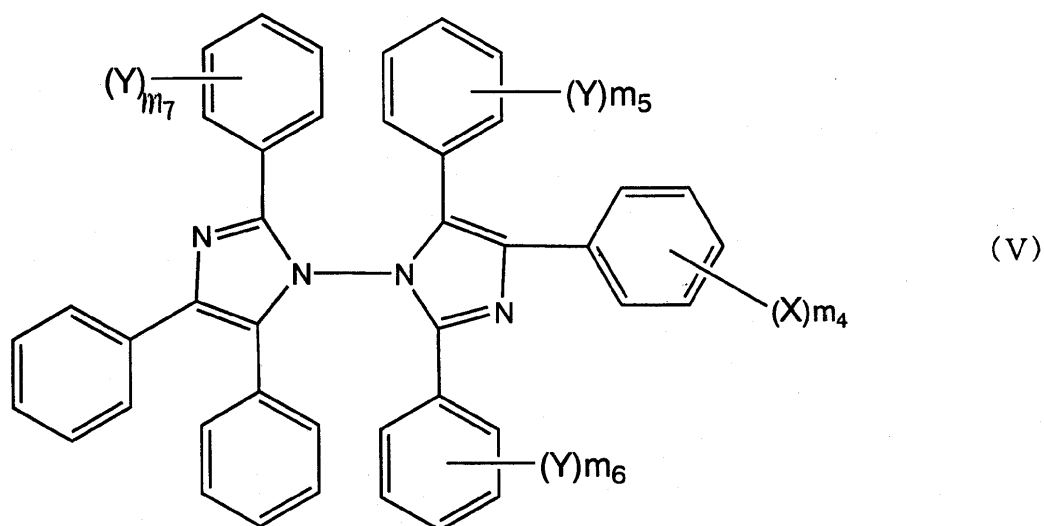


【0016】

(式中、 R_8 はH又は CH_3 、 R_9 は炭素数4～14のアルキル基、 A' は C_2H_4 、 B' は C_3H_6 、 m_1 は1～12、 m_2 は0～12、 m_3 は1～3の整数である。-($\text{A}'-\text{O}$)-及び-($\text{B}'-\text{O}$)-の繰り返し単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよい。)

【0017】

【化11】



【0018】

(式中、 X はアルコキシ基又はヒドロキシ基、 Y はハロゲン基であり、 m_4 、 m_5 、 m_6 及び m_7 は1～5の整数である。)

(2)(c)光重合開始剤が下記一般式(VI)であることを特徴とする(1)に記載の感光性樹脂組成物。

【0019】

【化12】

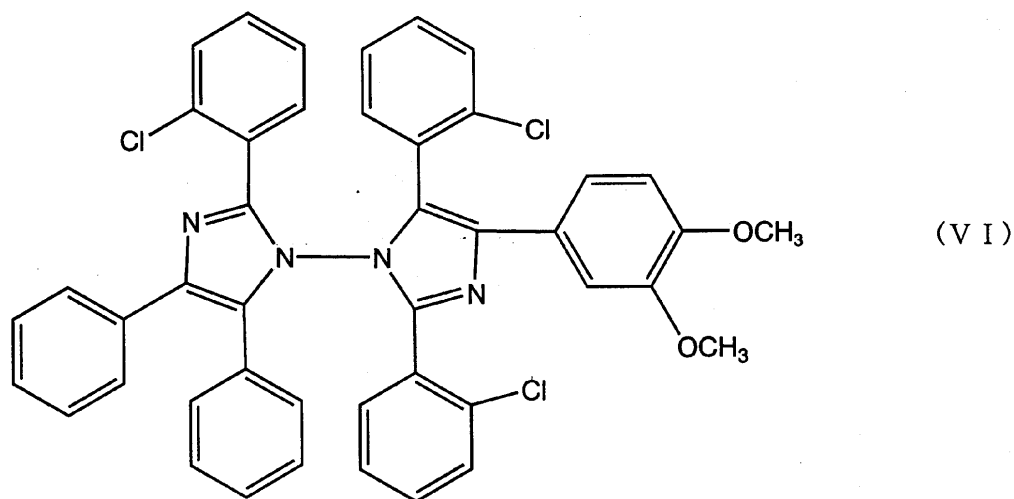
10

20

30

40

50



10

【0020】

(3)(a) バインダー用樹脂として、(i) 非酸性であり、かつ分子中に重合性不飽和基及びフェニル基を有する化合物、(ii) 分子中に重合性不飽和基を有するカルボン酸又は酸無水物、及び(iii) 炭素数1~6のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、炭素数2~6のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシ(メタ)アクリレート及びシアノ基を有する(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を共重合してなり、カルボキシル基含有量が酸当量で100~600であり、かつ、重量平均分子量が3万~9万の線状重合体からなるバインダー用樹脂Qが含まれることを特徴とする(1)又は(2)に記載の感光性樹脂組成物。

20

【0021】

(4)(1)、(2)又は(3)に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を支持層上に設けた感光性樹脂積層体。

(5)(4)に記載の感光性樹脂積層体を用いて、基板上に感光性樹脂層を形成し、露光し、現像してなるレジストパターン形成方法。

30

【0022】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いる(a)バインダー用樹脂を構成する線状重合体に含まれるカルボキシル基の量は、酸当量で100~600である必要があり、好ましくは300~400である。酸当量とは、その中に1当量のカルボキシル基を有する線状重合体の質量を言う。線状重合体中のカルボキシル基は、感光性樹脂層にアルカリ水溶液に対する現像性及び剥離性を与えるために必要である。酸当量が100未満では、現像耐性が低下し、解像性及び密着性に悪影響を及ぼし、600を超えると、現像性及び剥離性が低下する。

【0023】

本発明に用いる(a)バインダー用樹脂を構成する線状重合体の分子量は、2~50万である必要がある。線状重合体の分子量が、50万を超えると現像性が低下し、2万未満ではテンティング膜強度が低下し、エッジフューズ(保存時の光重合性層のはみ出し)が著しくなる。

40

本発明の効果をさらに良く発揮するためには、線状重合体の分子量は、2万~30万が好ましい。

【0024】

なお、酸当量の測定は、平沼自動滴定装置(COM-555)を用い、0.1mol/Lの水酸化ナトリウムを用いて電位差滴定法により行われる。分子量は、日本分光製ゲルパ-ミエ-ションクロマトグラフィ-(GPC)(ポンプ:Gulliver、PU-1580型、カラム:Shodex(KF-807、KF-806M、KF-806M、KF

50

- 802.5) 4本直列、移動層溶媒：テトラヒドロフラン、ポリスチレン標準サンプルによる検量線使用)により重量平均分子量(ポリスチレン換算)として求められる。

【0025】

(a) バインダー用樹脂を構成する線状重合体は、下記の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り得られる。

第一の単量体は、分子中に重合性不飽和基を一個有するカルボン酸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が挙げられる。

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性、エッチング及びめっき工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれる。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類がある。また、フェニル基を有するビニル化合物(例えば、スチレン)も用いることができる。

10

【0026】

本発明の効果の中で、特に、解像性をさらに良く発揮させるためには、(a)バインダー用樹脂中に線状重合体Qを用いることが好ましい。本発明に用いる線状重合体Qに含まれるカルボキシル基の量は、酸当量で100~600である必要があり、好ましくは300~400である。線状重合体Qの分子量は、3万~9万である必要がある。線状重合体Qの分子量が、9万を超えると解像性に対する効果が充分でなく、3万未満ではテンティング膜強度及びエッジフューズ性が悪化する。

20

【0027】

バインダー用樹脂Qの成分として用いられる線状重合体の共重合成分(i)は、非酸性であり、かつ、分子中に重合性不飽和基及びフェニル基を有する化合物である。このような化合物としては、例えば、スチレン、メチルスチレン、及びスチレン誘導体が挙げられ、本発明においては、スチレンが好ましい。

バインダー用樹脂Qの成分として用いられる線状重合体の共重合成分(ii)は、分子中に重合性不飽和基を有するカルボン酸又は酸無水物である。このような化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、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が挙げられ、それぞれ単独で用いてもよいし2

30

【0028】

バインダー用樹脂Qの成分として用いられる線状重合体の共重合成分(iii)は、炭素数1~6のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、炭素数2~6のヒドロキシアルキル基を有するヒドロキシ(メタ)アクリレート及びシアノ基を有する(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる一種以上の化合物である。このような化合物としては、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、sec-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、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロニトリル等が挙げられる。

40

【0029】

(a)バインダー用樹脂は、単量体の混合物を、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロパノール等の溶剤で希釈した溶液に、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を適量添加し、過熱攪拌することにより合成を行うことが好ましい。混合物の一部を反応液に滴下しながら合成を行う場合もある。反応終了後、さらに溶剤を加えて、所望の濃度に調整する場合もある。

【0030】

合成手段としては、溶液重合以外に、塊状重合、懸濁重合及び乳化重合を用いてもよい

50

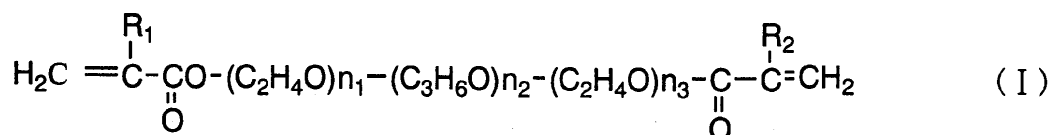
本発明に用いられる (a) バインダー用樹脂の感光性樹脂組成物全体に対する割合は、20 ~ 90 質量% の範囲であり、好ましくは30 ~ 70 質量% である。(a) バインダー用樹脂の割合が、20 質量% 未満である場合及び90 質量% を超える場合には、露光、現像によって形成されるレジストパターンが、レジストとしての特性、例えば、テンティング、エッチング及び各種めっき工程において十分な耐性等を有しない。

【0031】

本発明に用いる (b) 光重合可能な不飽和化合物は、下記一般式で表される (I) ~ (I V) からなる群から選ばれる少なくとも一種である。

【0032】

【化13】



【0033】

(式中、 R_1 及び R_2 は、 H 又は CH_3 であり、これらは同一であっても相違してもよく、 n_1 、 n_2 及び n_3 は、3 ~ 20 の整数である。)

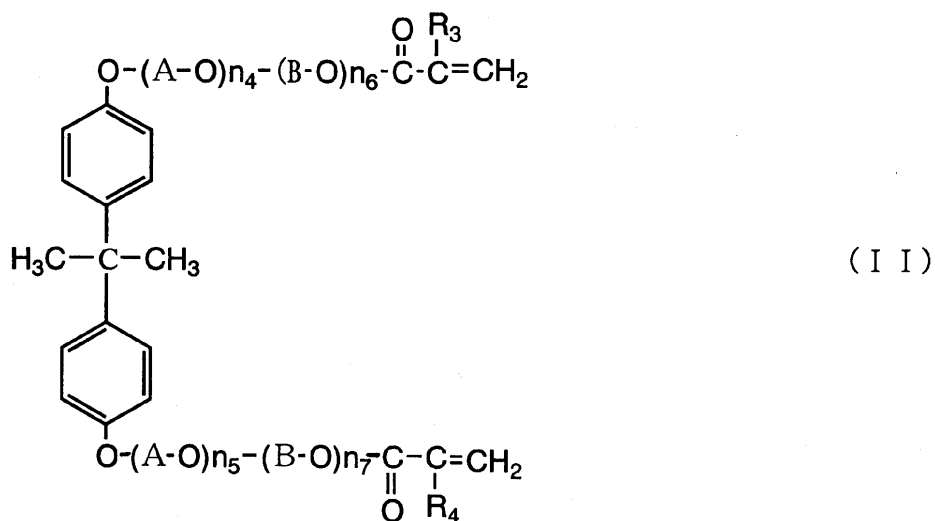
【0034】

一般式 (I) で表される化合物は、 n_1 、 n_2 及び n_3 が、3 よりも小さいと当該化合物の沸点が低下して、レジストの臭気が強くなり、使用が困難になる。 n_1 、 n_2 及び n_3 が、20 を越えると単位重量あたりの光活性部位の濃度が低くなるため、実用的感度が得られない。

一般式 (I) で表される化合物の具体例としては、例えば、平均12モルのプロピレンオキサイドを付加したポリプロピレングリコ-ルにエチレンオキサイドをさらに両端にそれぞれ平均3モル付加したグリコ-ルのジメタクリレ-トが挙げられる。

【0035】

【化14】



【0036】

(式中、 R_3 及び R_4 は、 H 又は CH_3 であり、これらは同一であっても相違してもよく、 A 及び B は、 C_2H_4 又は C_3H_6 であり、これらは相異なり、 $n_4 + n_5$ は、2 ~ 30 の整数、 $n_6 + n_7$ は、2 ~ 30 の整数であり、 n_4 、 n_5 、 n_6 及び n_7 は、1 ~ 29 の整数である。)

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

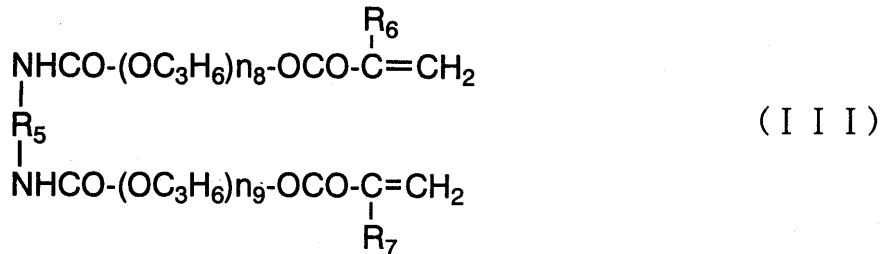
一般式 (I I) で表される化合物は、 $n_4 + n_5$ 及び $n_6 + n_7$ が、30 を越えると、DFR とした場合、相対的に二重結合濃度が低くなるので、十分な感度が得られない。 $n_4 + n_5$ 及び $n_6 + n_7$ は、4 ~ 12 が好ましい。

一般式 (I I) で表される化合物の具体例としては、例えば、ビスフェノ - ル A の両端に、それぞれ平均 2 モルのプロピレンオキサイドを付加したポリプロピレングリコ - ルと平均 6 モルのエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコ - ルのジメタクリレ - トが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

【 化 1 5 】

10



【 0 0 3 9 】

(式中、 R_5 は、炭素数 4 ~ 12 のジイソシアナ - ト残基、 R_6 及び R_7 は、H 又は CH_3 であり、これらは同一であっても相違してもよい。 n_8 及び n_9 は、1 ~ 15 の整数である。)

20

【 0 0 4 0 】

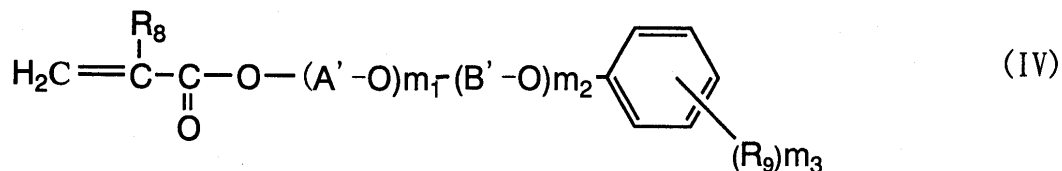
一般式 (I I I) で表される化合物は、 n_8 及び n_9 が、15 を超えると十分な感度が得られない。

一般式 (I I I) で表される化合物の具体例としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、又は 2, 2, 4 - トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネ - ト化合物と、一分子中にヒドロキシル基と (メタ) アクリル基を有する化合物 (2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、オリゴプロピレングリコ - ルモノメタクリレ - ト等) とのウレタン化合物等が挙げられる。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネ - トとオリゴプロピレングリコ - ルモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製、プレマ - P P 1 0 0 0) との反応物がある。

30

【 0 0 4 1 】

【 化 1 6 】



40

【 0 0 4 2 】

(式中、 R_8 は、H 又は CH_3 、 R_9 は炭素数 4 ~ 14 のアルキル基、 A' は C_2H_4 、 B' は C_3H_6 、 m_1 は 1 ~ 12、 m_2 は 0 ~ 12、 m_3 は 1 ~ 3 の整数である。 - ($\text{A}' - \text{O}$) - 及び - ($\text{B}' - \text{O}$) - の繰り返し単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよい。)

【 0 0 4 3 】

一般式 (I V) で表される化合物は、 m_1 及び m_2 が、12 を越えると十分な感度が得られない。 m_3 が、14 を越えても十分な感度が得られない。

一般式 (I V) で表される化合物の具体例としては、例えば、平均 2 モルのプロピレンオ

50

キサイドを付加したポリプロピレングリコ-ルと平均7モルのエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコ-ルをノニルフェノールに付加した化合物のアクリレートである4-ノルマルノニルフェノキシヘプタエチレングリコ-ルジプロピレングリコ-ルアクリレートが挙げられる。平均8モルのエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコ-ルをノニルフェノールに付加した化合物のアクリレートである4-ノルマルノニルフェノキシオクタエチレングリコ-ルアクリレート(東亜合成(株)製、M-114)も挙げられる。

【0044】

本発明における感光性樹脂組成物には、一般式(I)~(IV)で表される化合物以外の光重合可能な不飽和化合物を同時に用いてもよく、例えば、1、6-ヘキサンジオ-ルジ(メタ)アクリレート、1、4-シクロヘキサンジオ-ルジ(メタ)アクリレート、またポリプロピレングリコ-ルジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコ-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-ルトリ(メタ)アクリレート、トリメチロ-ルプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロ-ルプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロ-ルプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリト-ルペンタ(メタ)アクリレート、トリメチロ-ルプロパントリグリシジルエ-テルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノ-ルAジグリシジルエ-テルジ(メタ)アクリレート及び、-ヒドロキシプロピル- (アクリロイルキシ)プロピルフタレート、フェノキシポリエチレングリコ-ルアクリレート等が挙げられる。

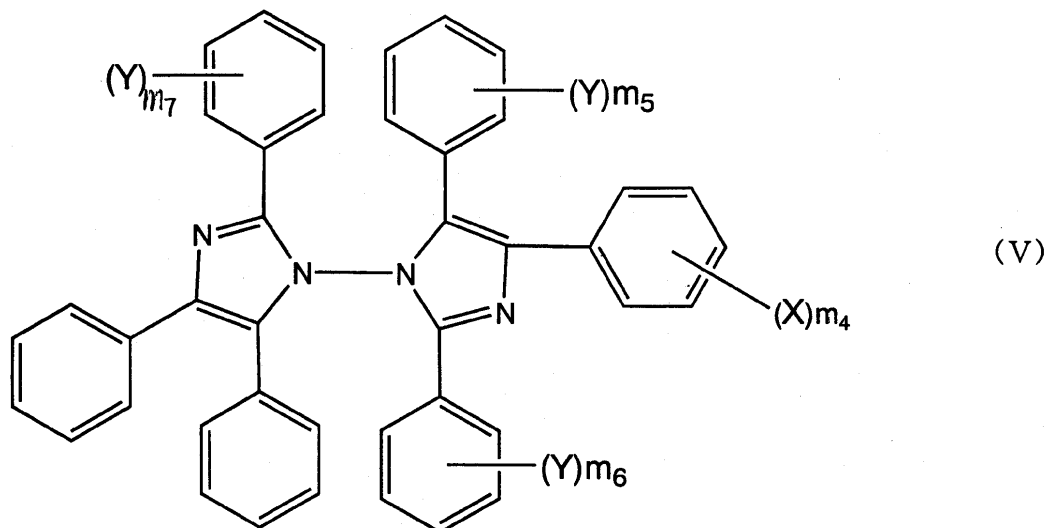
【0045】

本発明に用いられる(b)光重合可能な不飽和化合物の割合は、3~70質量%の範囲である。(b)光重合可能な不飽和化合物の割合が、3質量%未満では感度が十分に得られず、70質量%を越えるとエッジフューズが著しくなる。

本発明に用いられる(c)光重合開始剤としては、下記一般式(V)で表される化合物を含むことが必須である。光重合開始剤とは、各種の活性光線、例えば紫外線等により活性化され、重合を開始する化合物である。

【0046】

【化17】



【0047】

(式中、Xはアルコキシ基又はヒドロキシル基、Yはハロゲン基であり、 m_4 、 m_5 、 m_6 及び m_7 は1~5の整数である。)

【0048】

一般式(V)としては、例えば、2, 2', 5-トリス(2-クロロフェニル)-4-(3, 4-ジメトキシフェニル)-4', 5'-ジフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 2', 5-トリス(2-クロロフェニル)-4-(3, 4-ジエトキシフェニル)-4', 5'-ジフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 2', 5-トリス(2-クロロフェニル)-4-(2, 3-ジメトキシフェニル)-4', 5'-ジフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 2', 5-トリス(2-クロロフェニル)-4-(2, 3-ジエトキシフェニル)-4', 5'-ジフェニル-1, 1'-ビイミダゾール等がある。特に、2, 2', 5-トリス(2-クロロフェニル)-4-(3, 4-ジメトキシフェニル)-4', 5'-ジフェニル-1, 1'-ビイミダゾールが挙げられる。

【0049】

一般式(V)にp-アミノフェニルケトンを併用することは好ましく、p-アミノフェニルケトンとしては、例えば、p-アミノベンゾフェノン、p-ブチルアミノフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、p-p'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン、p-p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン[ミヒラーズケトン]、p-p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、p-p'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0050】

本発明の感光性樹脂組成物には、上記で示された化合物以外に、他の光重合開始剤を併用することも可能である。他の光重合開始剤としては、例えば、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾフェノン等の芳香族ケトン類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール等が挙げられる。9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-ベンゾイルオキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(エトキシカルボニル)オキシム等のオキシムエステル類等を用いてもよい。組み合わせで用いる開始剤としては、例えば、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類と、ジメチルアミノ安息香酸アルキルエステル化合物等の三級アミン化合物との組み合わせが挙げられる。

【0051】

本発明に用いられる(c)光重合開始剤の割合は、0.01~30質量%であり、好ましくは0.05~10質量%である。(c)光重合開始剤の割合が、30質量%を超えると感光性樹脂組成物の活性吸収率が高くなり、感光性積層体として用いた場合、感光性樹脂層の底の部分の重合による硬化が不十分になり、0.01質量%未満では十分な感度が得られない。

本発明の感光性樹脂組成物の熱安定性及び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を含有させることは、好ましい。用いられる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、ヒドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、ジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。

【0052】

本発明の感光性樹脂組成物には、染料、顔料等の着色物質を含有させることもできる。用いられる着色物質としては、例えば、フクシン、フタロシアニングリーン、オ-ラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジエータ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー-2B、ピクトリアブル、マラカイトグリーン、ベイシックブルー-20、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。

【0053】

本発明の感光性樹脂組成物には、光照射により発色する発色系染料を含有させることもで

10

20

30

40

50

きる。用いられる発色系染料としては、例えば、ロイコ染料又はフルオラン染料と、ハロゲン化合物の組み合わせがある。ロイコ染料としては、例えば、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコクリスタルバイオレット]、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコマラカイトグリーン]等が挙げられる。ハロゲン化合物としては、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、4臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェ-ト、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン、トリアジン化合物、等が挙げられる。トリアジン化合物としては、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが挙げられる。このような発色系染料の中でも、トリプロモメチルフェニルスルホンとロイコ染料との組み合わせや、トリアジン化合物とロイコ染料との組み合わせが有用である。

10

【0054】

本発明の感光性樹脂組成物には、可塑剤等の添加剤を含有させることもできる。用いられる添加剤としては、例えば、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類が挙げられる。感光性樹脂積層体は、上記感光性樹脂組成物を支持層上に塗工して作成する。支持層としては、活性光を透過する透明なものが好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられ、これらの延伸されたものでも使用可能である。支持層の厚みは、薄い方が画像形成性及び経済性の面で有利であるが、強度を維持する観点から10~30μmのものが一般的である。

20

【0055】

支持層に積層した感光性樹脂層の反対側の表面には、必要に応じて、保護層を積層してもよい。支持層よりも保護層の方が、感光性樹脂層との密着力が充分小さく、容易に剥離できることが保護層としての重要な特性である。用いられる保護層としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

30

感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂積層体を積層する基板としては、プリント回路板用、リードフレーム用及び半導体パッケージ用の基板等が挙げられる。

感光性樹脂層の厚みは、用途において異なるが、プリント回路板作製用には、一般的には、5~100μmが用いられ、好ましくは5~50μmであり、感光性樹脂層が薄いほど解像性は向上し、感光性樹脂層が厚いほど膜強度が向上する。

【0056】

感光性樹脂積層体を用いたプリント回路板の作成工程は、公知の技術により行われるが、以下に簡単に述べる。

感光性樹脂積層体に保護層がある場合は、保護層を剥離した後、感光性樹脂層をプリント回路板用基板の金属表面に加熱圧着して積層する。この時の加熱温度は、一般的に40~160である。次に、マスクフィルムを通して活性光により、画像露光する。感光性樹脂層上に支持層がある場合には、必要に応じてこれを除き、アルカリ水溶液を用いて感光性樹脂層の未露光部を現像除去して、硬化レジストによるレジストパターンを得る。アルカリ水溶液としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の水溶液を用いる。アルカリ水溶液は、感光性樹脂層の特性に合わせて選択されるが、一般的に、0.5~3質量%の炭酸ナトリウム水溶液が用いられる。

40

【0057】

現像により露出した金属面に、既知のエッチング法又はめっき法のいずれかの方法を行うことにより、金属の画像パターンを形成する。その後、一般的に、現像で用いたアルカリ

50

水溶液よりも更に強いアルカリ性の水溶液により、レジストパターンを剥離する。剥離用のアルカリ水溶液は、一般的に、1～5質量%の水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムの水溶液が用いられる。現像液や剥離液に、少量の水溶性有機溶媒を加えてもよい。

【0058】

【実施例1～9及び比較例1～6】

以下、本発明について具体的に説明する。

表1に示す各々の実施例及び比較例の組成比で、各化合物を均一に溶解して感光性樹脂組成物の混合溶液を調製した。調製した混合溶液を、厚さ20 μm のポリエチレンテレフタレートフィルムにバコタを用いて均一に塗布し、95の乾燥機中で4分乾燥した。この時の感光性樹脂層の厚さは40 μm であった。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感光性樹脂層の表面上に、25 μm のポリエチレンフィルムを張り合わせ、DFRを得た。

10

【0059】

35 μm 圧延銅箔を積層した銅張積層板表面を、湿式バフロール(スリ-エム(株)製、スコッチブライト(登録商標) #600、2連)で研磨し、得られたDFRのポリエチレンフィルムを剥しながら、感光性樹脂層を銅張積層板にホットロールラミネーターにより、105でラミネートし、積層体を得た。

得られた積層体に、マスクフィルムを通して、超高圧水銀ランプ((株)オ-ク製作所製、HMW-201KB)により、40 mJ/cm^2 で感光性樹脂層を露光した。ポリエチレンテレフタレート支持層を剥離した後、30の1質量%の炭酸ナトリウム水溶液を約45秒間スプレ-し、未露光部分を溶解除去した。

20

【0060】

本発明の感光性樹脂組成物を用いた積層体について、以下の評価を行った。

(1)感度試験

銅張積層板にラミネートされた積層体にスト-ファ-製21段ステップタブレットを通して超高圧水銀ランプ((株)オ-ク製作所製、HMW-201KB)により40 mJ/cm^2 で露光した。続いて、ポリエチレンテレフタレート支持層を剥離した後、30の1質量%の炭酸ナトリウム水溶液を約45秒間スプレ-した。得られた硬化レジストの最高の残膜段数を感度とした。

(2)解像度

銅張積層板にラミネートされた積層体に、ラインとスペ-スが1:1であるマスクフィルムを通して、超高圧水銀ランプ((株)オ-ク製作所製、HMW-201KB)により40 mJ/cm^2 で露光した。続いて、ポリエチレンテレフタレート支持層を剥離した後、30の1質量%の炭酸ナトリウム水溶液を約45秒間スプレ-した。得られた画像の分離し得る最小線幅を解像度とした。

30

【0061】

(3)現像凝集性試験(現像スカム試験)

30、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液に、50 μm 膜厚換算で、0.5 m^2/L の未露光の感光性樹脂層を溶解させ、溶液200 mL を0.2 MPa の圧力でスプレ-しながら、溶液循環を3時間行う。その後、槽内の凝集物(スカム)発生の状態を目視で判定し、下記のようにランク付けした。

40

○：液面に浮遊物がなく、溶液を除去後の槽底にも全く凝集物(スカム)の発生がない。

△：液面や槽底に、ごくわずかに固形状の凝集物(スカム)発生が認められる。

×：液面や槽底に、多量の固形状の凝集物(スカム)発生が認められる。

【0062】

(4)耐めっき性試験

ライン/スペ-スが75 $\mu\text{m}/75\mu\text{m}$ であるマスクフィルムを通して超高圧水銀ランプ((株)オ-ク製作所製、HMW-201KB)により40 mJ/cm^2 で露光し、炭酸ナトリウム水溶液で45秒間スプレ-現像した後、レジストパターンを有する積層体について、下記に示す条件により硫酸銅めっきを行い、50、3質量%の水酸化ナトリウム水

50

溶液をスプレ - することにより硬化レジストを剥離した。レジスト剥離後の硫酸銅めっきラインを光学顕微鏡で観察し、耐めっき性を以下のようにランク付けした。

【 0 0 6 3 】

<めっき条件>

前処理：酸性脱脂FRX（10%水溶液、アトテックジャパン（株）製）浴に、40 で4分浸せきする。水洗後、APS水溶液（過硫酸アンモニウム水溶液、濃度200g/L）に、室温で1分間浸漬し、水洗後10%硫酸水溶液に室温で2分浸せきする。

硫酸銅めっき：下記の硫酸銅めっき浴組成で、2.0A/dm²の電流密度で室温で50分間めっきを行った。

【 0 0 6 4 】

<硫酸銅めっき浴組成>

純水	: 58.9%
硫酸銅コンク（メルテックス（株）製）	: 30%
濃硫酸	: 10%
濃塩酸	: 0.1%
カップークリーム125（メルテックス（株）製）	: 1%

（耐めっき性ランク）

○：硫酸銅めっきのもぐりがなく良好なめっきラインを形成している。

△：硫酸銅めっきのもぐり幅がライン片側で5μm未満である。

×：硫酸銅めっきのもぐり幅がライン片側で5μm以上ある。

【 0 0 6 5 】

以上の結果を、まとめて表1に示す。

<表1の記号説明>

P - 1：メタクリル酸メチル65質量%、メタクリル酸25質量%、アクリル酸ブチル10質量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度30%、重量平均分子量12万、酸当量344）

P - 2：メタクリル酸メチル67質量%、メタクリル酸23質量%、アクリル酸ブチル10質量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度25%、重量平均分子量20万、酸当量374）

Q - 1：メタクリル酸メチル50質量%、メタクリル酸25質量%、スチレン25質量%の三元共重合体のメチルエチルケトン溶液（固形分濃度35%、重量平均分子量5万、酸当量344）

【 0 0 6 6 】

M - 1：平均12モルのプロピレンオキシドを付加したポリプロピレングリコ - ルにエチレンオキシドをさらに両端にそれぞれ平均3モル付加したグリコ - ルのジメタクリレート

M - 2：ビスフェノ - ルAの両端にそれぞれ平均2モルのプロピレンオキシドを付加したポリプロピレングリコ - ルと平均6モルのエチレンオキシドを付加したポリエチレングリコ - ルのジメタクリレート

M - 3：ヘキサメチレンジイソシアネ - トとオリゴプロピレングリコ - ルモノメタクリレート（日本油脂（株）製、プレマ - PP1000）との反応物

M - 4：4 - ノルマルノニルフェノキシ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

M - 5：4 - ノルマルノニルフェノキシオクタエチレングリコールアクリレート（東亜合成（株）製、M - 114）

M - 6：トリメチロ - ルプロパントリアクリレート

M - 7：ノナプロピレングリコ - ルジアクリレート

M - 8：ノナエチレングリコ - ルジアクリレート

M - 9： - ヒドロキシプロピル - （アクリロイルキシ）プロピルフタレ - ト

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

- 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 - ル二量体
A - 3 : 2 , 2 ' , 5 - トリス (2 - クロロフェニル) - 4 - (3 , 4 - ジメトキシフェ
ニル) - 4 ' , 5 ' - ジフェニル - 1 , 1 ' - ビイミダゾール
B - 1 : ダイヤモンドグリ - ン
B - 2 : ロイコクリスタルバイオレット

【 0 0 6 8 】

【 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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
P-1	166	166	166	166					83	166	166	166	166		
P-2					100	100								100	
Q-1					71	71	143	143	71					71	143
M-1	20		20		20	20	20		20	20	20			20	20
M-2		20		30				20							
M-3			10		10				10					10	
M-4			10		10	10	10	10	10					10	10
M-5	10	10								10	10				
M-6													10		
M-7												10			
M-8	10	10				10	10	10		10	10	20	20		10
M-9				10								10	10		
A-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
A-2										2	4	2		4	4
A-3	2	2	2	2	2	2	2	2	2				2		
B-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	0.05
B-2	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	0.5
*MEK	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
**感度	[段]	8	8	8	8	8	8	8	8	5	8	5	8	8	8
解像度	[μm]	45	45	45	45	45	35	35	40	60	45	60	50	45	35
現像凝集性試験	ランク	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×	×	○	×	×
耐めっき性	ランク	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○

感光性樹脂
組成物
(質量部)

*メチルエチルケトン
**ストナーアーク製21段ステップタブレット

【0069】
【発明の効果】

本発明の感光性樹脂組成物を用いたDFRは、露光時の感度及び現像後のレジストパターンの解像性に優れるとともに、現像工程におけるスカムの発生が少なく、耐めっき性の良好であるため、アルカリ現像型プリント回路板、リードフレーム及び半導体パッケージ用

基板を作製するためのDFRとして有用である。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 8 F 2/50 (2006.01)		C 0 8 F 2/50	
C 0 8 F 290/06 (2006.01)		C 0 8 F 290/06	
C 0 8 F 291/00 (2006.01)		C 0 8 F 291/00	
C 0 8 F 299/02 (2006.01)		C 0 8 F 299/02	
H 0 5 K 3/00 (2006.01)		H 0 5 K 3/00	F
H 0 5 K 3/06 (2006.01)		H 0 5 K 3/06	H
H 0 5 K 3/18 (2006.01)		H 0 5 K 3/18	D

(72)発明者 森 徹
静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 0 6 6 9 1 (J P , A)
特開平 0 7 - 3 1 9 1 5 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 2 1 7 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 1 7 5 0 0 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
G03F 7/00-7/42