

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4260463号
(P4260463)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl. F I
G O 3 F 7/027 (2006.01) G O 3 F 7/027 5 0 2
G O 3 F 7/004 (2006.01) G O 3 F 7/004 5 1 2
G O 3 F 7/029 (2006.01) G O 3 F 7/029

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2002-338548 (P2002-338548)	(73) 特許権者	303046277
(22) 出願日	平成14年11月21日(2002.11.21)		旭化成エレクトロニクス株式会社
(65) 公開番号	特開2004-170816 (P2004-170816A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成16年6月17日(2004.6.17)	(72) 発明者	高橋 淳一
審査請求日	平成17年10月27日(2005.10.27)		静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内
		(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
		審査官	倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光重合性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

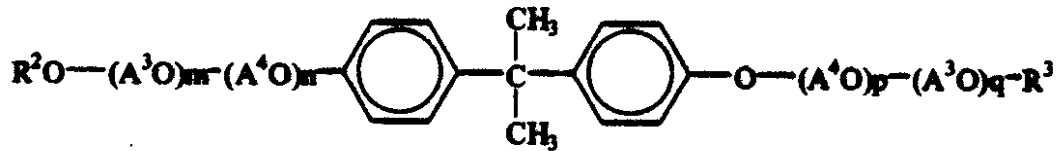
(a) カルボキシル基含有量が酸当量で100~600でありかつ重量平均分子量が2万~50万の線状重合体からなるバインダー用樹脂を20~80質量%、(b) 下記一般式(I)で表わされる化合物と下記一般式(II)で表わされる化合物とを含み、さらに、下記一般式(III)及び(IV)で表わされる化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含む光重合性不飽和化合物成分を5~70質量%、および(c) 光重合開始剤を0.1~15質量%含有することを特徴とする光重合性樹脂組成物。

【化1】



(式中、R¹は(メタ)アクリロイル基を示し、A¹はC₂H₄又はC₃H₆を示し、A²はシクロアルカン残基、又は炭素数が6以下の鎖状炭化水素を示す。kは1~6の整数である。)

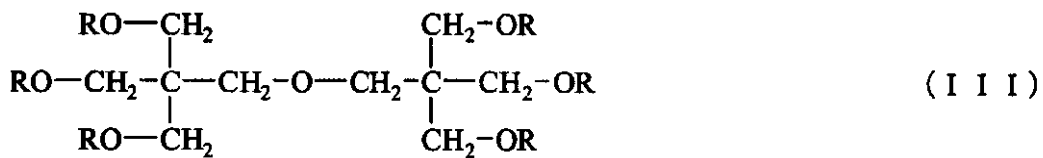
【化2】



(I I)

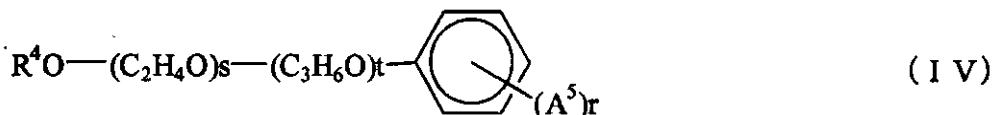
(式中、R²及びR³は(メタ)アクリロイル基を示し、A³及びA⁴はC₂H₄又はC₃H₆を示す。m、n、p及びqは2 ≤ m+n+p+q ≤ 40となる0以上の整数である。)

【化3】



(式中、Rは水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、1分子中に少なくとも4個以上の(メタ)アクリロイル基を含む。)

【化4】

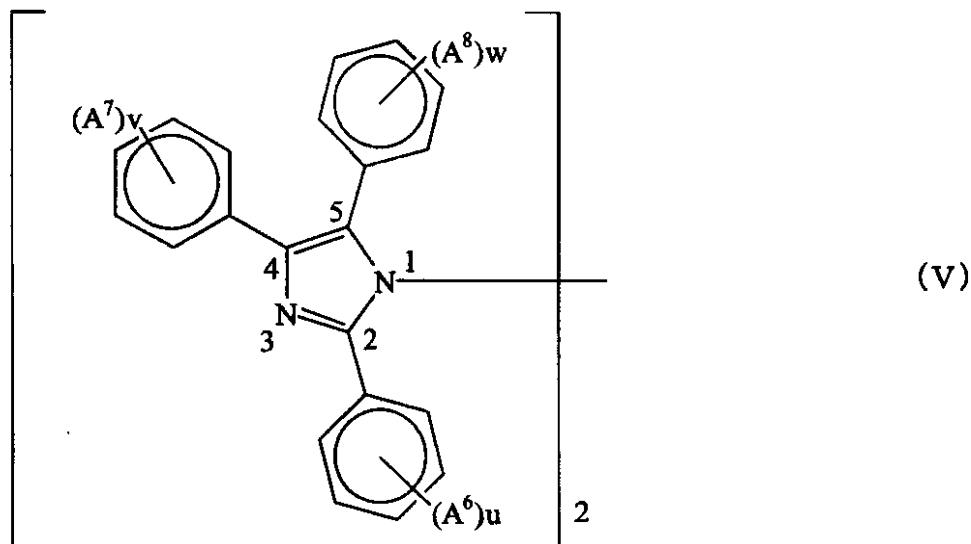


(式中、R⁴は(メタ)アクリロイル基を示し、A⁵は炭素数20以下のアルキル基を示す。rは1~3の整数、sは4~20の整数、tは0~5の整数である。C₂H₄O及びC₃H₆Oの繰り返し単位の配列はブロックであってもランダムであっても良い。)

【請求項2】

(c) 光重合開始剤として、下記一般式(V)で表わされる2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体を含有することを特徴とする、請求項1に記載の光重合性樹脂組成物。

【化5】



10

20

30

40

50

(式中、 A^6 、 A^7 及び A^8 は水素、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン基を示し、 u 、 v 、 w は1～5の整数である。)

【請求項3】

支持層上に請求項1又は2に記載の光重合性樹脂組成物からなる層を設けた光重合性樹脂積層体。

【請求項4】

請求項3に記載の光重合性樹脂積層体を用いて、基板上に光重合性樹脂層を形成し、露光し、現像する工程を含むレジストパターンの形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は光重合性樹脂組成物、光重合性樹脂積層体及びこれを用いたレジストパターンの形成方法に関し、更に詳しくはプリント回路板作製に適したアルカリ現像可能な光重合性樹脂組成物、光重合性樹脂積層体及びこれを用いたレジストパターンの形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、プリント回路作製のレジストとして、支持層と光重合性樹脂層から成る光重合性樹脂積層体、いわゆる、ドライフィルムレジスト(以下、DFRと略す)が用いられている。DFRは、一般に支持層上に光重合性樹脂組成物を積層し、多くの場合、さらに該組成物上に保護層を積層することにより作製される。

20

ここで用いられる光重合性樹脂組成物としては、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の樹脂組成物が一般的である。

DFRを用いてのプリント配線板の作製は、以下のように行なわれる。

まず、保護層を剥離した後、銅張積層板等の永久回路作製用基板上にDFRをラミネートし、配線パターンマスクフィルム等を通して露光を行う。

次に、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光重合性樹脂組成物を溶解又は分散除去し、基板上に硬化されたレジストパターンを形成させる。この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処理し、最後にレジストパターンを強アルカリ水溶液を用いて剥離する。

30

【0003】

近年は、工程の簡便さから、スルーホールを硬化された光重合性樹脂層(硬化膜)で覆ったのちにエッチングする、いわゆるテンティング法が多用されている。このエッチングには、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。

DFRに要求される性能としては、テンティング用途では、硬化膜が強靱で破れのない良好なテンティング性が求められており、プリント配線板の配線パターンの微細化に伴って、レジストパターンの高解像度化も求められている。

【0004】

DFRは、通常、プラスチック等の芯に固く巻きつけたロールの形態を取るため、光重合性樹脂層が軟らかすぎると、保存中に端面からのしみ出し(エッジフューズ)が起り、取り扱い上好ましくない。このため、ラミネート時の基板への追従性を損なわない限りにおいて、エッジフューズ性が良い、つまり光重合性樹脂層が硬い方が取り扱いの観点から好ましい。

40

DFRに要求される性能としてはさらに、低凝集性であることが挙げられる。現像に際して、未露光の光重合性樹脂層は現像液に分散してミセルを形成するが、ミセルの安定性(低凝集性)が悪いと、現像運転中にミセルが容易に破壊されて非水溶性成分がオイル状や紛体状に凝集析出し、基板に付着して後工程における不良を生じたり、現像機内部に固着して運転に支障をきたすためである。

【0005】

また、レジストの剥離性については、剥離片が大きくて碎けにくいと、剥離工程において

50

搬送ロールに絡み付くなどのトラブルを生ずるため、剥離片の細かいことが工程上望ましい。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、現像後のレジストパターンの解像性及び硬化膜のテンティング性に優れるとともに、エッジフューズ性、現像液分散時の低凝集性、剥離性にも優れる、アルカリ現像型プリント配線板作製用DFRとして有用な光重合性樹脂組成物及び光重合性樹脂積層体、及びこれを用いたレジストパターンの形成方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の光重合性樹脂組成物をDFRに用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

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を20～80質量%、(b) 下記一般式(I)で表わされる化合物と下記一般式(II)で表わされる化合物とを含み、さらに、下記一般式(III)及び(IV)で表わされる化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含む光重合性不飽和化合物成分を5～70質量%、および(c)光重合開始剤を0.1～15質量%含有することを特徴とする光重合性樹脂組成物。

【0008】

【化6】

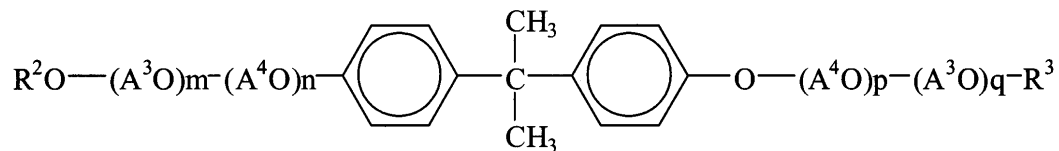


【0009】

(式中、 R^1 は(メタ)アクリロイル基を示し、 A^1 は C_2H_4 又は C_3H_6 を示し、 A^2 はシクロアルカン残基又は炭素数が6以下の鎖状炭化水素を示す。 k は1～6の整数である。)

【0010】

【化7】



(II)

【0011】

(式中、 R^2 及び R^3 は(メタ)アクリロイル基を示し、 A^3 及び A^4 は C_2H_4 又は C_3H_6 を示す。 m 、 n 、 p 及び q は2 ≤ $m+n+p+q$ ≤ 40となる0以上の整数である。)

【0012】

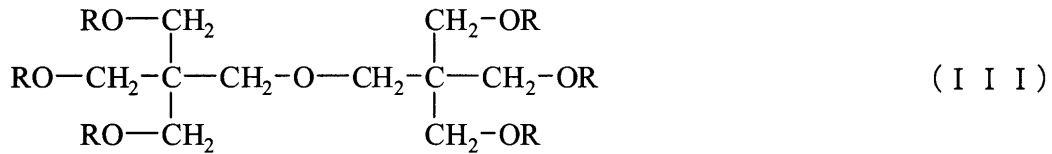
【化8】

10

20

30

40



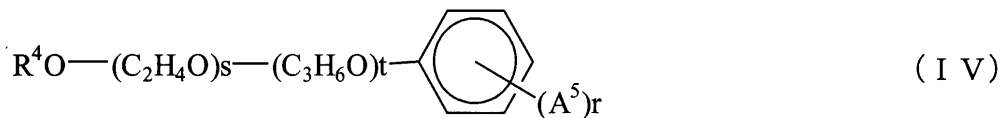
【0013】

(式中、Rは水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、1分子中に少なくとも4個以上の(メタ)アクリロイル基を含む。)

【0014】

【化9】

10



【0015】

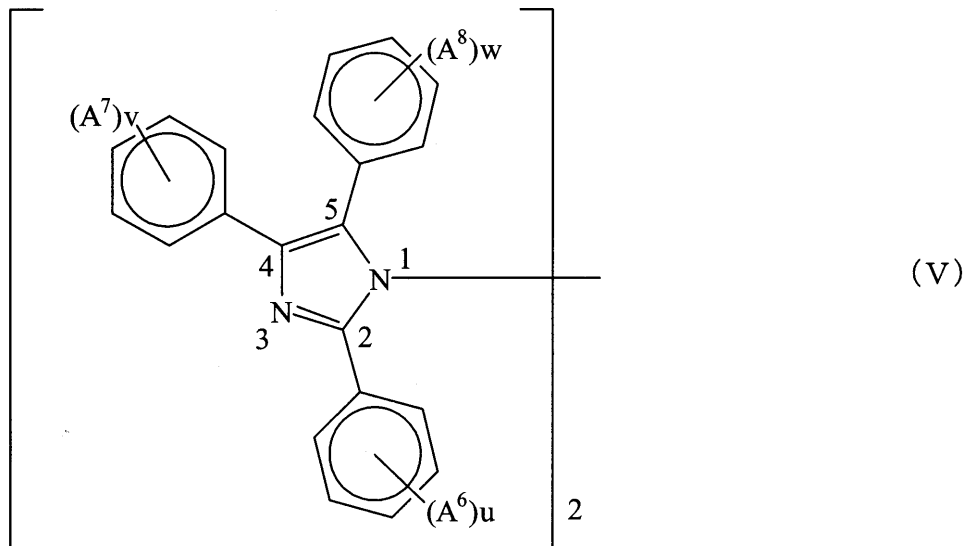
(式中、 R^4 は(メタ)アクリロイル基を示し、 A^5 は炭素数20以下のアルキル基を示す。 r は1~3の整数、 s は4~20の整数、 t は0~5の整数である。 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ 及び $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ の繰り返し単位の配列はブロックであってもランダムであっても良い。)

20

(2) (c) 光重合開始剤として、下記一般式(V)で表わされる2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体を含有することを特徴とする、(1)に記載の光重合性樹脂組成物。

【0016】

【化10】



30

40

【0017】

(式中、 A^6 、 A^7 及び A^8 は水素、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン基を示し、 u 、 v 、 w は1~5の整数である。)

(3) 支持層上に(1)又は(2)に記載の光重合性樹脂組成物からなる層を設けた光重合性樹脂積層体。

・ (3)に記載の光重合性樹脂積層体を用いて、基板上に光重合性樹脂層を形成し、露光し、現像する工程を含むレジストパターンの形成方法。

【0018】

【発明の実施の形態】

50

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の光重合性樹脂組成物の(a)バインダー用樹脂に用いられ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。(a)バインダー用樹脂の線状重合体に含まれるカルボキシル基は、DFRにアルカリ水溶液に対する適度な現像性や剥離性を与えるために必要である。

【0019】

この酸当量が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、現像性や剥離性が悪化する。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を言い、その測定は、平沼産業(株)製平沼自動滴定装置(COM-555)を使用し、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。

10

本発明の光重合性樹脂組成物の(a)バインダー用樹脂に用いられる線状重合体の分子量は、2万~50万である必要があり、好ましくは3万~30万、さらに好ましくは5万~25万である。この分子量が50万を超えると、現像性が低下し、2万未満では硬化膜の強度やエッジフューズ性が悪化する。

【0020】

分子量の測定は、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(ポンプ:Gulliver、PU-1580型、カラム:昭和電工(株)製Shodex(登録商標)(KF-807、KF-806M、KF-806M、KF-802.5)4本直列、移動相溶媒: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

20

【0021】

(a)バインダー用樹脂に用いられる線状重合体は、下記の二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、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、光重合性樹脂層の現像性、エッチング及びめっき工程での耐性、硬化膜の可撓性等の種々の特性を保持するように選ばれる。このようなものとしては、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、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)アクリレート類が挙げられる。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。

30

【0022】

(a)バインダー用樹脂に用いられる線状重合体の重合法としては、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、アゾビス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、加熱攪拌する方法が好ましい。

なお、混合物の一部を反応液に滴下しながら重合を行ったり、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。また、重合法としては、上記の溶液重合以外に、塊状重合、懸濁重合及び乳化重合を用いても良い。

40

【0023】

本発明において、(a)バインダー用樹脂の含有率は、光重合性樹脂組成物の全固形分の質量中、20~80質量%であることが必要であり、好ましくは30~70質量%、より好ましくは35~65質量%である。(a)バインダー用樹脂が20質量%未満であるか又は80質量%を超えると、露光によって形成される硬化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、各種めっき工程における耐性を十分に有しない。

【0024】

本発明の光重合性樹脂組成物は、(b)光重合性不飽和化合物成分として、下記一般式(

50

I) で表わされる化合物、及び下記一般式 (I I) で表わされる化合物が必須成分である。

【0025】

【化11】



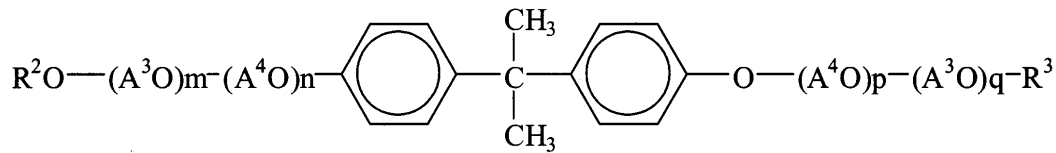
【0026】

(式中、 R^1 は(メタ)アクリロイル基を示し、 A^1 は C_2H_4 又は C_3H_6 を示し、 A^2 は炭素数が6以下の鎖状炭化水素又はシクロアルカンを示す。 k は1~6の整数である。)

10

【0027】

【化12】



20

(I I)

【0028】

(式中、 R^2 及び R^3 は(メタ)アクリロイル基を示し、 A^3 及び A^4 は C_2H_4 又は C_3H_6 を示す。 m 、 n 、 p 及び q は $2 \leq m+n+p+q \leq 40$ となる0以上の整数である。)

一般式(I)で表わされる化合物において、 k が6を超えると感度及び解像度が低下する。また、 A^2 が鎖状炭化水素の場合、その炭素数が6を超えると感度が低下する。 A^2 がシクロアルカンの場合は、シクロヘキサン環が好ましい。

【0029】

本発明に用いられる一般式(I)で表わされる化合物の具体例としては、メタクリル酸のEO付加物(平均2モル)とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル等がある(ここでEOはエチレンオキシドの略、以下同じ)。

30

一般式(I I)で表わされる化合物において、 $m+n+p+q$ が2未満だと硬化膜の柔軟性が低下して脆くなるとともに現像性が悪化し、40を超えると感度及び解像度が低下する。

【0030】

本発明に用いられる一般式(I I)で表わされる化合物の具体例としては、ビスフェノールAのEO付加物(両端に平均5モルずつ)のジメタクリレート(新中村化学工業(株)製NKエスエルBPE-500)や、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物(両端に平均2モルずつのPO及び平均15モルずつのEO)のジメタクリレート等がある(ここでPOはプロピレンオキシドの略、以下同じ)。

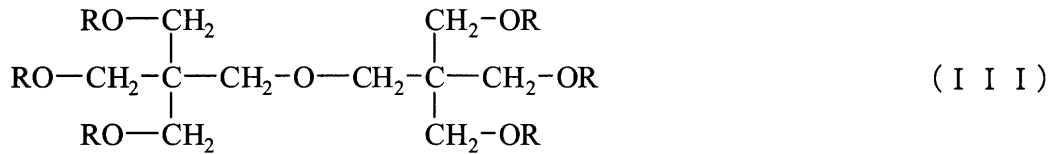
40

【0031】

また、(b)光重合性不飽和化合物成分として、さらに、下記一般式(I I I)及び(I V)で表わされる化合物群から選ばれる少なくとも一種が含有されていることは、本発明の好ましい実施形態である。

【0032】

【化13】



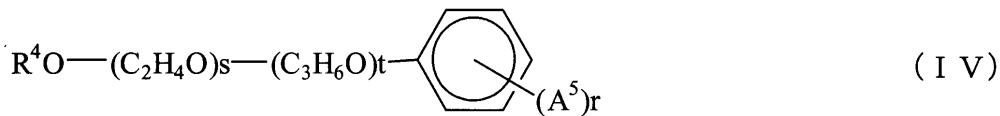
【0033】

(式中、Rは水素原子又は(メタ)アクリロイル基を示し、1分子中に少なくとも4個以上の(メタ)アクリロイル基を含む。)

【0034】

【化14】

10



【0035】

(式中、R⁴は(メタ)アクリロイル基を示し、A⁵は炭素数20以下のアルキル基を示す。rは1~3の整数、sは4~20の整数、tは0~5の整数である。C₂H₄O及びC₃H₆Oの繰り返し単位の配列はブロックであってもランダムであっても良い。)

一般式(I I I)で表わされる化合物において、1分子中の(メタ)アクリロイル基の数が4個未満だと十分な感度と硬化膜強度が得られない。本発明に用いられる一般式(I I I)で表わされる化合物の具体例としては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート[ダイセル・ユーシービー(株)製DPHA]等がある。

20

【0036】

一般式(I V)で表わされる化合物において、A⁵の炭素数が20を超えたり、rが3を超えると現像性が悪化する。sが4未満だと凝集性が悪化し、20を超えると感度や解像性が低下する。tが5を超えると凝集性が悪化する。

本発明に用いられる一般式(I V)で表わされる化合物の具体例としては、ノニルフェノールのEO付加物(平均8モルのアクリレート(東亜合成(株)製アロニックス(登録商標)M-114)や、ノニルフェノールのアルキレンオキサイド付加物(平均2モルのPO及び平均7モルのEO)のアクリレート等がある。

30

【0037】

(b)光重合性不飽和化合物としては、さらに、下記一般式(V I)で表わされる化合物を含んでも良い。

【0038】

【化15】



40

【0039】

(式中、R⁵及びR⁶は(メタ)アクリロイル基を示し、A⁹はC₂H₄又はC₃H₆を示し、A¹⁰は炭素数4~12のイソシアネート残基を示す。h及びjは2 ≤ h + j ≤ 30となる0以上の整数である。)

一般式(V I)で表わされる化合物において、h + jが2未満だと硬化膜の柔軟性が低下して脆くなり、30を超えると感度及び解像度が低下する。

本発明に用いられる一般式(V I)で表わされる化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレート[日本油脂(株)製ブレンマーPP1000]との反応物等がある。

50

【0040】

本発明に用いられる (b) 光重合性不飽和化合物成分としては、上記以外に、下記化合物を同時に併用することもできる。

例えば、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO(PO)付加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トリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、 α -ヒドロキシプロピル- α' -アクリロキシプロピルフタレート等が挙げられる。

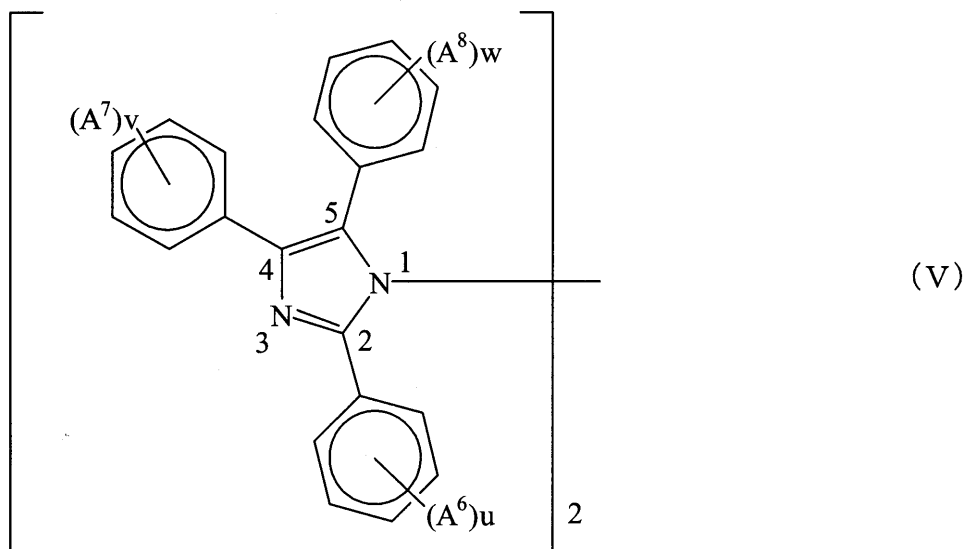
【0041】

(b) 光重合性不飽和化合物成分の含有量は、光重合性樹脂組成物の全固形分の質量中、5~70質量%であることが必要であり、好ましくは10~65質量%、より好ましくは15~60質量%である。この量が、5質量%未満では感度が不十分で、70質量%を超えるとエッジフーズ性が悪化する。

本発明に用いられる (c) 光重合開始剤としては、解像性の点で、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体を含むことが好ましい。2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体は下記一般式(V)で表わされる。

【0042】

【化16】



【0043】

(式中、 A^6 、 A^7 及び A^8 は水素、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン基を示し、 u 、 v 、 w は1~5の整数である。)

2個のロフィン基を結合する共有結合は、1,1'-、1,2'-、1,4'-、2,2'-、2,4'-又は4,4'-位についているが、1,2'-位に共有結合がついている化合物が好ましい。

2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体には、例えば、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-ビス-(*m*-メトキシフェニル)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がある。

【0044】

また、これらと

-アミノフェニルケトンとを併用する系は好ましく、例えば、*p*-アミノベンゾフェノン、*p*-ブチルアミノベンゾフェノン、*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、4,4'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン、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

10

20

30

40

50

ノ) ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン等が挙げられる。

【0045】

また、(c) 光重合開始剤には、上記で示された化合物以外に、他の光重合開始剤との併用も可能である。ここでの光重合開始剤とは、各種の活性光線、例えば紫外線等により活性化しうる、重合を開始する公知の化合物である。

このような化合物としては、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、N-フェニルグリシン等のN-アリアルミノ酸類、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。

10

【0046】

また、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も挙げられる。

また、例えば、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-(o-ベンゾイル)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)オキシム等のオキシムエステル類等も挙げられる。

【0047】

(c) 光重合開始剤の含有量は、光重合性樹脂組成物の全固形分の質量中、0.1~15質量%であることが必要であり、好ましくは0.5~10質量%である。この量が、15質量%を超えると光重合性樹脂組成物の活性吸収率が高くなり、光重合性樹脂積層体として用いた場合、光重合性樹脂層の底部の重合硬化が不十分になる。また、この量が、0.1質量%未満では十分な感度が出ない。

20

さらに、本発明の光重合性樹脂組成物に、熱安定性及び保存安定性を向上させるためのラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましく、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)、N-ニトロソフェニルヒドロキシル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。

30

【0048】

本発明の光重合性樹脂組成物に染料や顔料等の着色物質を含有させることもできる。このような着色物質としては、例えば、フクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジエント、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等が挙げられる。

また、本発明の光重合性樹脂組成物に、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きる。このような発色系染料としては、ロイコ染料又はフルオラン染料とハロゲン化合物との組み合わせがある。

40

【0049】

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。

また、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、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、トリアジン化合物等が挙げられる。

50

【0050】

なお、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 - トリアジン等が挙げられる。

このような発色系染料の中でも、ロイコ染料とトリプロモメチルフェニルスルホンとの組み合わせや、ロイコ染料とトリアジン化合物との組み合わせが有用である。

【0051】

また、本発明の光重合性樹脂組成物には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有させることもできる。このような添加剤としては、例えば、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、p - トルエンスルホンアミド等が挙げられる。

光重合性樹脂積層体を作製する場合には、上記光重合性樹脂組成物を支持層上に塗布する。

ここで用いられる支持層としては、活性光を透過する透明なものが望ましく、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る。

【0052】

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。その厚みは薄い方が画像形成性や経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要もあり、10 ~ 30 μm のものが一般的である。また、支持層のヘーズは5%以下であることが好ましい。

支持層に塗布した光重合性樹脂層の表面には、必要に応じて保護層を積層する。支持層よりも保護層の方が光重合性樹脂層との密着力が十分小さく容易に剥離できることがこの保護層としての重要な特性である。このような保護層としては、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。

光重合性樹脂層の厚みは用途において異なるが、プリント配線板作製用には、5 ~ 100 μm 、好ましくは5 ~ 50 μm である。光重合性樹脂層が薄いほど解像力が向上し、また、光重合性樹脂層が厚いほど硬化膜強度が向上する。

【0053】

次に、本発明の光重合性樹脂積層体を用いてプリント配線板を製造する方法の一例を説明する。

製造工程は、通常、次の(A) ~ (E)の工程よりなり、順次行う。

(A) ラミネート工程：光重合性樹脂積層体に保護層がある場合には、保護層を剥がしながら基板上にホットロールラミネーターを用いて密着させる。この時の加熱温度は一般的に40 ~ 160 である。

(B) 露光工程：所望の配線パターンを有するフォトマスクを介して、活性光線源を用いて光重合性樹脂層に露光を施す。支持層を剥離して露光しても良いし、支持層がついたまま露光してもよい。

(C) 現像工程：支持層が残っている場合にはこれを剥離した後、アルカリ現像液を用いて光重合性樹脂層の未露光部分を溶解又は分散除去し、レジストパターンを基板上に形成する。

ここで用いられる現像液は、光重合性樹脂層の特性に合わせて選択され、0.5 ~ 3 質量%の炭酸ナトリウムや炭酸カリウムの水溶液が一般的である。

【0054】

(D) 回路形成工程：形成されたレジストパターン上からエッチング液を吹き付け、レジストパターンによって覆われていない銅面をエッチングするエッチング工程、又はレジストパターンによって覆われていない銅面に銅、半田、ニッケル、金及び錫等のめっき処理を行うめっき工程。

(E) 剥離工程：レジストパターンを、アルカリ剥離液を用いて基板から除去する。剥離

10

20

30

40

50

液は現像液よりも更に強いアルカリ性水溶液で、1～5質量%の水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液が一般的に用いられる。

なお、現像液や剥離液に消泡剤等の少量の水溶性有機溶媒を加える事も可能である。

【0055】

【実施例】

以下、本発明の具体的実施形態について、実施例および比較例に基き説明する。

(実施例1～9及び比較例1～2)

表1に示す組成物を均一に溶解し、混合溶液を得た。表1中の記号については、下記の<記号説明>に示す。得られた混合溶液を、厚さ20μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(支持層)にバーコーターを用いて均一塗布した。これを95の乾燥機中で約4分間乾燥して光重合性樹脂層の厚み40μmの光重合性樹脂積層体を得た。その後、光重合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25μmのポリエチレンフィルム(保護層)を張り合わせて光重合性樹脂積層体を作製した。

10

【0056】

上記で得た光重合性樹脂積層体を用いてのレジストパターンの作成は、次に示す(イ)～(ハ)の工程によった。

<レジストパターン作成方法>

(イ)ラミネート

35μm圧延銅箔を積層した銅張積層板表面を湿式バフロール研磨(スリーエム社製、スコッチブライト(登録商標)#600、2連)し、得られた光重合性樹脂積層体を、この銅面に光重合性樹脂層が面するようにポリエチレンフィルムを剥がしながらホットロール式ラミネーターによりラミネート速度1.5m/min、ロール温度105、エア圧力0.35MPaの条件でラミネートした。

20

(ロ)露光

マスクフィルムを通して、超高圧水銀ランプ((株)オーク製作所HMW-201KB)により光重合性樹脂層を60mJ/cm²で露光した。

(ハ)現像

ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去した後、1質量%炭酸ナトリウム水溶液(30)を最小現像時間の2倍の時間スプレーして未露光部分を溶解除去し、光重合性樹脂層をパターンングした。ここで、最小現像時間は、銅張積層板に光重合性樹脂層をラミネートし、これを露光せずに支持層を剥離して現像したとき、光重合性樹脂層が溶解する最小時間のことである。

30

【0057】

なお、実施例における(1)エッジフューズ性、(2)解像度、(3)テンティング性、(4)現像凝集性、(5)剥離片形状は、以下に示す方法により評価した。

(1)エッジフューズ性

ロール状の光重合性樹脂積層体を23、湿度50%で保存し、端面からの光重合性樹脂層のしみ出し具合により以下のようにランク付け評価した。

○：3ヶ月以上、端面からのしみ出し無しで保存可能

△：1ヶ月以上3ヶ月未満、端面からのしみ出し無しで保存可能

40

×：1ヶ月未満のうちに端面からのしみ出しが生じる。

(2)解像度

銅張積層板に光重合性樹脂層をラミネートし、これを種々のライン幅(ライン幅:スペース幅=1:1)パターンの印刷されたマスクフィルムを通して露光し、支持層を剥離したのち現像した。得られた画像の分離し得る最小ライン幅を解像度とした。

【0058】

(3)テンティング性

直径6mmの円孔が約1000個開いている銅張積層板を用い、光重合性樹脂層を基板の両面に逐次ラミネートし、両面からそれぞれパターンマスクを通さず直接に露光した。これを最小現像時間の3倍の時間で現像し、さらに、スプレー圧力0.3MPaで約1分間

50

水洗した。両面の硬化膜のいずれかが破れている円孔を数え、以下の通りランク付けした。

- : 破れ率 10% 未満
- : 破れ率 10% 以上 30% 未満
- × : 破れ率 30% 以上

【0059】

(4) 現像凝集性

30、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液に、40 μ m膜厚換算で0.6m²/Lの未露光の光重合性樹脂層を溶解させ、溶液200mLを0.2MPaの圧力でスプレーしながら、溶液循環を3時間行なった。

その後、槽内の凝集物(粉体状ないしオイル状)発生の状態を目視で判定し、以下の通りランク付けした。

- : 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の発生がない
- : 液面や槽底に、ごくわずかに凝集物の発生が認められる
- × : 液面や槽底に、多量の凝集物発生が認められる

【0060】

(5) 剥離片形状

銅張積層板に光重合性樹脂層をラミネートし、これをパターンマスクを通さず直接に露光した。さらに現像した後、これを5cm角に裁断し、評価基板とした。評価基板を50の3%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬し、基板から剥がれた硬化膜(剥離片)の形状を以下のようにランク付けした。

- LL : 亀裂を生ずること無くシート状に剥がれる
 - L : 亀裂を生じて剥がれた後、10~20mm角程度の形状となる
 - M : 亀裂を生じて剥がれた後、5~10mm角程度の細片となる
 - S : 亀裂を多数生じて剥がれた後、5mm角以下の微細片となる
- 結果をまとめて表1に示す。

【0061】

なお、比較例1は、(b)光重合性不飽和化合物の一般式(I)で表わされる化合物を含んでいないため、要件を欠いている。また、比較例2は、(b)光重合性不飽和化合物の一般式(II)で表わされる化合物を含んでいないため、要件を欠いている。

<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34質量%、重量平均分子量7.5万、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質量%、重量平均分子量20万、酸当量374)

P-3 : 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質量%、重量平均分子量5万、酸当量344)

【0062】

M-1 : 一般式(I)で表わされる化合物、メタクリル酸のEO付加物(平均2モル)とヘキサヒドロフタル酸とのハーフエステル

M-2 : 一般式(II)で表わされる化合物、ビスフェノールAのEO付加物(両端に平均5モルずつ)のジメタクリレート(新中村化学工業(株)製NKエステルBPE-500)

M-3 : 一般式(II)で表わされる化合物、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物(両端に平均2モルずつのPO及び平均1.5モルずつのEO)のジメタクリレート

M-4 : ポリエチレングリコール(EO単位数平均4モル)ジアクリレート(新中村化学工業(株)製NKエステル4G)

10

20

30

40

50

M - 5 : ポリプロピレングリコール (P O 単位数平均 7 モル) ジメタクリレート (新中村化学工業 (株) 製 N K エステル 9 P G)

M - 6 : ポリプロピレングリコール (P O 単位数平均 1 2 モル) の E O 付加物 (両端に平均 3 モルずつ) のジメタクリレート

M - 7 : 一般式 (V I) で表わされる化合物、ヘキサメチレンジイソシアネートとオリゴプロピレングリコールモノメタクリレート (日本油脂 (株) 製 プレンマー P P 1 0 0 0) との反応物

M - 8 : 一般式 (I I I) で表わされる化合物、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (ダイセル・ユーシービー (株) 製 D P H A)

M - 9 : 一般式 (I V) で表わされる化合物、ノニルフェノールのアルキレンオキサイド付加物 (平均 2 モルの P O 及び平均 7 モルの E O) のアクリレート

10

【 0 0 6 3 】

A - 1 : ベンゾフェノン

A - 2 : 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

A - 3 : 一般式 (V) で表わされる化合物、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

【 0 0 6 4 】

B - 1 : マラカイトグリーン (保土ヶ谷化学 (株) 製 A I Z E N (登録商標) M A L A C H I T E G R E E N)

B - 2 : ロイコクリスタルバイオレット

20

B - 3 : トリプロモメチルフェニルスルホン

【 0 0 6 5 】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	参考例 1	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
	P-1	71	71	71	71	71	141			71	71
	P-2	96	96	96	96	96		96	96	96	96
	P-3							69	69		
	M-1	6	6	6	6	6	3	3	3		6
	M-2	20	10	10	10	20	5	5	5	10	
	M-3		10				5	5	5	10	
	M-4	4	4	4	4	4				4	4
	M-5			10		5					
	M-6				10	10				6	10
	M-7						15	15	15		10
	M-8						5	5	5		
	M-9	15	15	15	15		12	12	12	15	15
	A-1								6		6
	A-2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.2
	A-3	4	4	4	4	4	4	4		4	
	B-1	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
	B-3								0.5		0.5
溶媒 (メチルエチルケトン)	質量部	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
エッジフューズ性	ランク	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
解像度	μm	35	40	40	35	35	35	35	45	40	60
テンティング性	ランク	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
現像凝集性	ランク	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
剥離片形状	ランク	M	M	M	M	M	S	M	M	LL	LL

光重合性樹脂組成物
(質量部)

溶媒 (メチルエチルケトン)

エッジフューズ性

解像度

テンティング性

現像凝集性

剥離片形状

【 0 0 6 6 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明の光重合性樹脂組成物を用いたDFRは、現像後のレジストパターンの解像性及び硬化膜のテンティング性に優れるとともに、エッジフューズ性、現像液分散時の低凝集性、剥離性にも優れ、アルカリ現像型プリント配線板作製用DFRとして有用である。

10

20

30

40

フロントページの続き

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

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/004-7/18,
CAplus(STN),
REGISTRY(STN)