

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4519356号  
(P4519356)

(45) 発行日 平成22年8月4日(2010.8.4)

(24) 登録日 平成22年5月28日(2010.5.28)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>G 0 3 F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F	7/004	5 1 2
<b>G 0 3 F</b>	<b>7/031</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 3 F	7/031	
<b>B 3 2 B</b>	<b>15/08</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B	15/08	J
<b>C 0 8 F</b>	<b>2/44</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F	2/44	C
<b>C 0 8 F</b>	<b>2/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C 0 8 F	2/50	

請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2001-128586 (P2001-128586)
(22) 出願日	平成13年4月26日(2001.4.26)
(65) 公開番号	特開2002-323761 (P2002-323761A)
(43) 公開日	平成14年11月8日(2002.11.8)
審査請求日	平成20年2月27日(2008.2.27)

(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
(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
(72) 発明者	坂梨 卓也 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	足立 輝彦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内

審査官 古妻 泰一

最終頁に続く

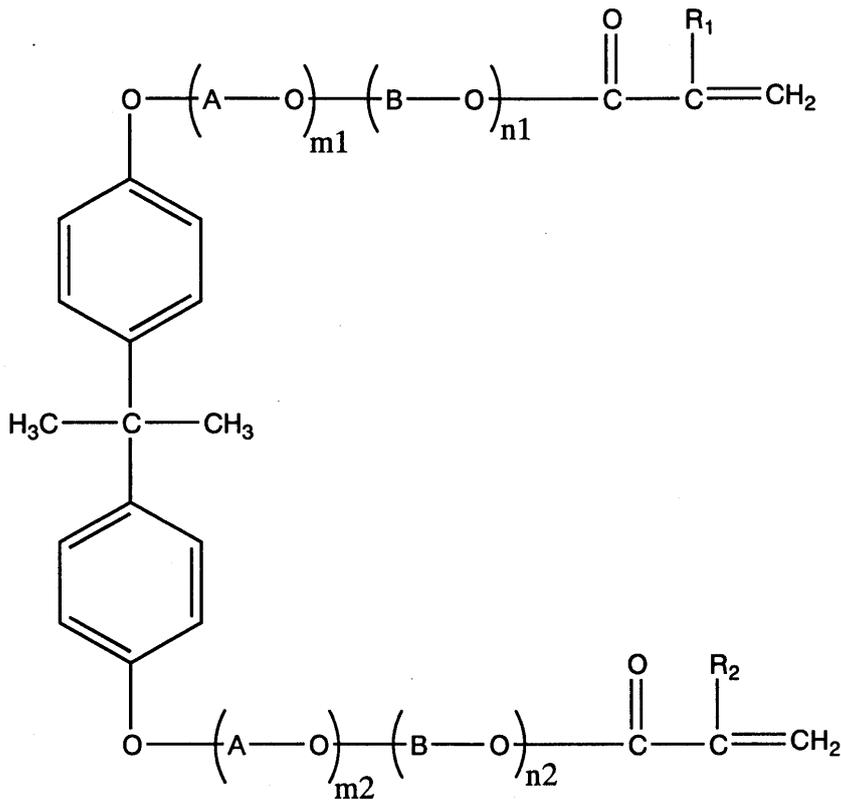
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体と感光性樹脂組成物層とからなり、該感光性樹脂組成物層中の感光性樹脂組成物が、(a)側鎖にカルボキシル基を有し、酸当量が100~600、重量平均分子量が2万~50万の重合体を30~70質量%、(b)式(1)で表わされる構造を有する光重合性モノマーを5~30質量%、(c)少なくとも1個の不飽和二重結合を有する(b)以外の光重合性モノマーを15~40質量%、及び(d)光重合開始剤を0.01~20質量%含有していることを特徴とする感光性樹脂積層体。

## 【化 1】



( 1 )

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は H または  $CH_3$  であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、 $A$ 、 $B$  は、 $-CH(CH_3)CH_2-$  または  $-CH_2CH_2-$  であり、これらは相異なる。 $A$  が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 20 ~ 40、 $n_1 + n_2$  は 2 ~ 8、 $B$  が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 2 ~ 8、 $n_1 + n_2$  は 20 ~ 40 である。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n_1$ 、 $n_2$  は正の整数である。)

## 【請求項 2】

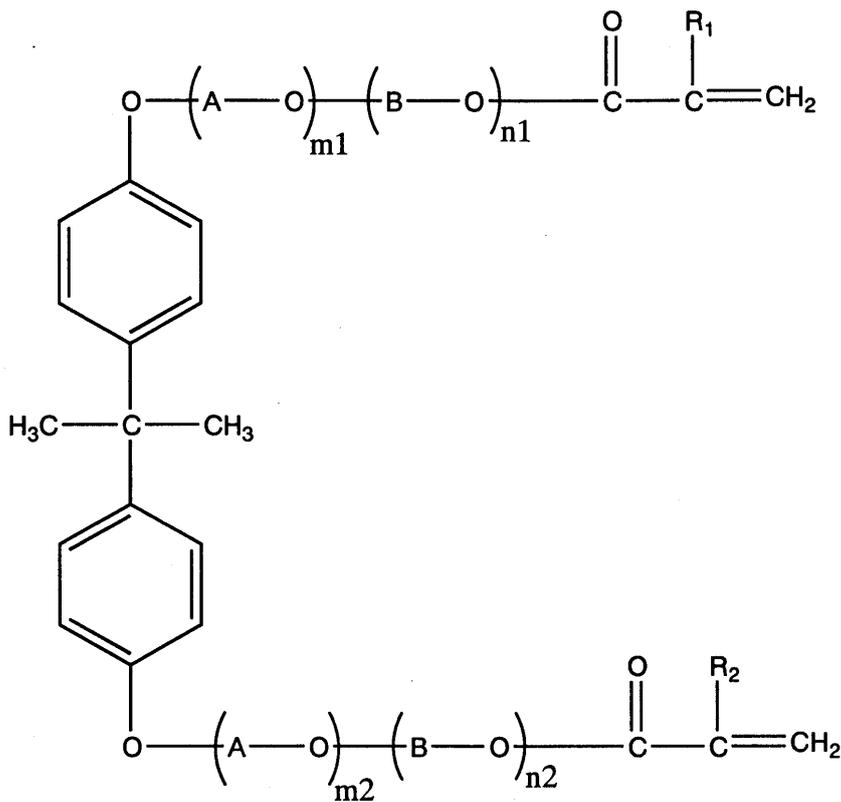
(d) 光重合開始剤として、前記感光性樹脂組成物全体に対して、 $p$ -アミノフェニルケトンが 0.01 ~ 1 質量%、及びロフィン二量体が 0.1 ~ 6 質量%含まれていることを特徴とする請求項 1 記載の感光性樹脂積層体。

## 【請求項 3】

支持体と感光性樹脂組成物層からなり、該感光性樹脂組成物層中の感光性樹脂組成物が、(a) 側鎖にカルボキシル基を有し、酸当量が 100 ~ 600、重量平均分子量が 2 万 ~ 50 万の重合体を 30 ~ 70 質量%、(b) 式 (1) で表わされる構造を有する光重合性モノマーを 5 ~ 30 質量%、(c) 少なくとも 1 個の不飽和二重結合を有する (b) 以外の光重合性モノマーを 15 ~ 40 質量%、(d-1) 式 (2) で表わされる構造を有するアクリジン化合物を 0.01 ~ 1 質量%、(d-2)  $N$ -フェニルグリシンを 0.01 ~ 1 質量%、および (e) ハロゲン化合物を 0.1 ~ 2 質量%を含有してなることを特徴とする感光性樹脂積層体。

40

## 【化2】



10

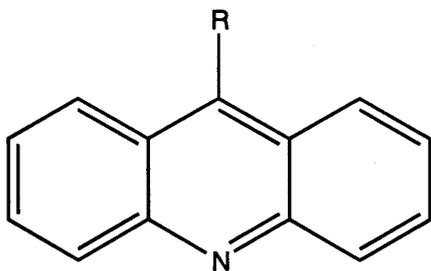
20

(1)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は H または  $CH_3$  であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、 $A$ 、 $B$  は、 $-CH(CH_3)CH_2-$  または  $-CH_2CH_2-$  であり、これらは相異なる。 $A$  が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 20 ~ 40、 $n_1 + n_2$  は 2 ~ 8、 $B$  が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 2 ~ 8、 $n_1 + n_2$  は 20 ~ 40 である。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n_1$ 、 $n_2$  は正の整数である。)

## 【化3】

30



(2)

(式中、 $R$  は水素またはアルキル基、フェニル基、アルコキシ基である。)

40

## 【請求項4】

(e) ハロゲン化合物として、トリプロモメチルフェニルスルホンが含まれていることを特徴とする請求項3記載の感光性樹脂積層体。

## 【請求項5】

請求項1記載の感光性樹脂積層体を、金属板または金属被覆樹脂板に積層し、フォトマスクを介して紫外線露光し、アルカリ水溶液で現像して未露光部を除去した後、硬化レジストに被覆されていない金属部分に対して、エッチングで除去あるいはめっきでさらに金属をつけ、最終的に強アルカリ水溶液で硬化レジストを剥離する、プリント配線板の作製方法。

50

**【請求項 6】**

請求項 3 記載の感光性樹脂積層体を、金属板または金属被覆樹脂板に積層し、紫外線レーザーによる直接描画で紫外線露光し、アルカリ水溶液で現像して未露光部を除去した後、硬化レジストに被覆されていない金属部分に対して、エッチングで除去あるいはめっきでさらに金属をつけ、最終的に強アルカリ水溶液で硬化レジストを剥離する、プリント配線板の作製方法。

**【請求項 7】**

請求項 6 記載の紫外線レーザーが、波長  $357 \pm 10$  nm の紫外線レーザーであることを特徴とする、プリント配線板の作製方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、プリント配線板作製に適したアルカリ現像可能な感光性樹脂積層体および作製方法に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

従来より、プリント配線板作製のレジストに支持体と感光性樹脂組成物層から成る、いわゆるドライフィルムレジスト（以下、DFR という）が広く利用されている。DFR は、一般に支持体上に感光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用のフィルムを積層することにより調製される。DFR の感光性樹脂組成物層としては、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 を用いてプリント配線板を作製するには、まず保護フィルムを剥離した後、金属板または銅張り積層板等の永久回路作成用基板にラミネーター等を用い DFR を積層し、配線パターンフォトリソマスクを通し紫外線露光を行う。次に硬化レジスト画像をマスクとして基板の金属表面をエッチング、またはめっきによる処理を行う。最後に硬化レジスト画像を現像液よりも強いアルカリ水溶液を用いて剥離して、プリント配線板を作製する。

**【0004】**

露光工程に関しては、近年紫外線レーザーによる走査露光方法でプリント配線板を製造するプロセスも使われ始めている。この LDI (Laser Direct Imaging : レーザーダイレクト露光) 工法を用いると、配線パターンの寸法の変更が容易になり、さらにフォトリソマスク作製が不要となる結果、歩留まりの向上とコストの削減が達成されるため、利用が拡大されつつある。

現像後の硬化レジスト画像を用いて、金属配線パターンを作製する方法としては大きく分けて 2 つの方法があり、硬化レジストに被覆されていない金属部分を、エッチングにより除去する方法と、めっきにより金属をつける方法がある。特に最近では、工程の簡便さから前者の方法が多用される。

**【0005】**

エッチングにより金属部分を除去する方法では、基板の貫通孔（スルーホール）に対して、硬化レジスト膜で覆うことにより貫通孔内の金属をエッチングさせないようにする。この工法は、テンティング法と呼ばれる。テンティング法に用いられる DFR は、現像時やエッチング時に貫通孔を覆う硬化レジスト膜（テンティング膜と称す）が破損しないことが求められるため、硬化レジスト膜の強度が高いことが要求されてきた。

**【0006】**

一方、硬化レジスト膜の強度を高めようとする、剥離工程において剥離片形状が大きくなりやすかったが、この場合剥離機の搬送ロールに絡みつくとという不具合が生じた。このため、テンティング法に使用される DFR として十分な性能のものが得られていなかった。

プリント配線板の製造における次なる要求として一つは高解像度の要求がある。これは、配線パターンの高密度化の進展による。もう一つは現像液中のスラッジ低減が求められて

10

20

30

40

50

いる。スラッジが多いと基板上に付着し欠陥を発生させたり、現像機内部の汚れがひどくなる等の問題が生じる。このためにはDFRとして、現像凝集物の少ないことが必要となった。

【0007】

さらに上記各性能を改良した上で、LDI工法に適用されるDFRが求められている。LDI工法では、高出力紫外線レーザーに対応するため、使用可能な露光量が15mJ未満という非常に高い感度のDFRが求められた。フォトリソを使用する露光方法では、一般に20mJ以上の露光量に適合した感度のDFRが使用されているが、これに適合した従来のDFRでは、露光時間が長くなるため好ましく無かった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

前記課題に鑑み、本発明の目的は、十分なテンティング性能を有し、レジスト剥離片の形状が細くなり、高解像度で、アルカリ現像液中の凝集物を低減する感光性樹脂積層体を提供することにある。

さらに前記目的を満した上で、LDI工法に適合した感度の高い感光性樹脂積層体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、特定の化合物を必須成分とする光重合性樹脂組成物を使用することで前記課題を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明は、次の態様からなるものである。

[1] 支持体と感光性樹脂組成物層とからなり、該感光性樹脂組成物層中の感光性樹脂組成物が、(a)側鎖にカルボキシル基を有し、酸当量が100~600、重量平均分子量が2万~50万の重合体を30~70質量%、(b)式(1)で表わされる構造を有する光重合性モノマーを5~30質量%、(c)少なくとも1個の不飽和二重結合を有する(b)以外の光重合性モノマーを15~40質量%、及び(d)光重合開始剤を0.01~20質量%含有していることを特徴とする感光性樹脂積層体。

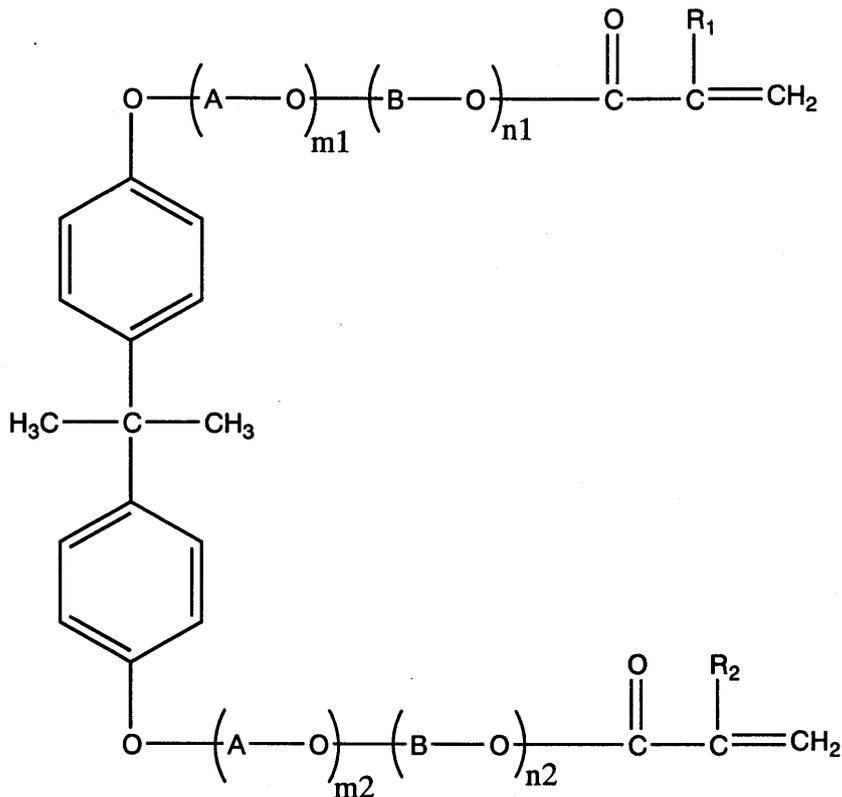
【0010】

【化4】

10

20

30



## 【 0 0 1 1 】

( 1 )

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は H または  $CH_3$  であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、 $A$ 、 $B$  は、 $-CH(CH_3)CH_2-$  または  $-CH_2CH_2-$  であり、これらは相異なる。 $A$  が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 20 ~ 40、 $n_1 + n_2$  は 2 ~ 8、 $B$  が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 2 ~ 8、 $n_1 + n_2$  は 20 ~ 40 である。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n_1$ 、 $n_2$  は正の整数である。)

## 【 0 0 1 2 】

[ 2 ] (d) 光重合開始剤として、前記感光性樹脂組成物全体に対して、 $p$ -アミノフェニルケトンが 0.01 ~ 1 質量%、及びロフィン二量体が 0.1 ~ 6 質量%含まれていることを特徴とする [ 1 ] 記載の感光性樹脂積層体。

[ 3 ] 支持体と感光性樹脂組成物層とからなり、該感光性樹脂組成物層中の感光性樹脂組成物が、(a) 側鎖にカルボキシル基を有し、酸当量が 100 ~ 600、重量平均分子量が 2 万 ~ 50 万の重合体を 30 ~ 70 質量%、(b) 式 (1) で表わされる構造を有する光重合性モノマーを 5 ~ 30 質量%、(c) 少なくとも 1 個の不飽和二重結合を有する (b) 以外の光重合性モノマーを 15 ~ 40 質量%、(d-1) 式 (2) で表わされる構造を有するアクリジン化合物を 0.01 ~ 1 質量%、(d-2)  $N$ -フェニルグリシンを 0.01 ~ 1 質量%、および (e) ハロゲン化合物を 0.1 ~ 2 質量%を含有してなること

## 【 0 0 1 3 】

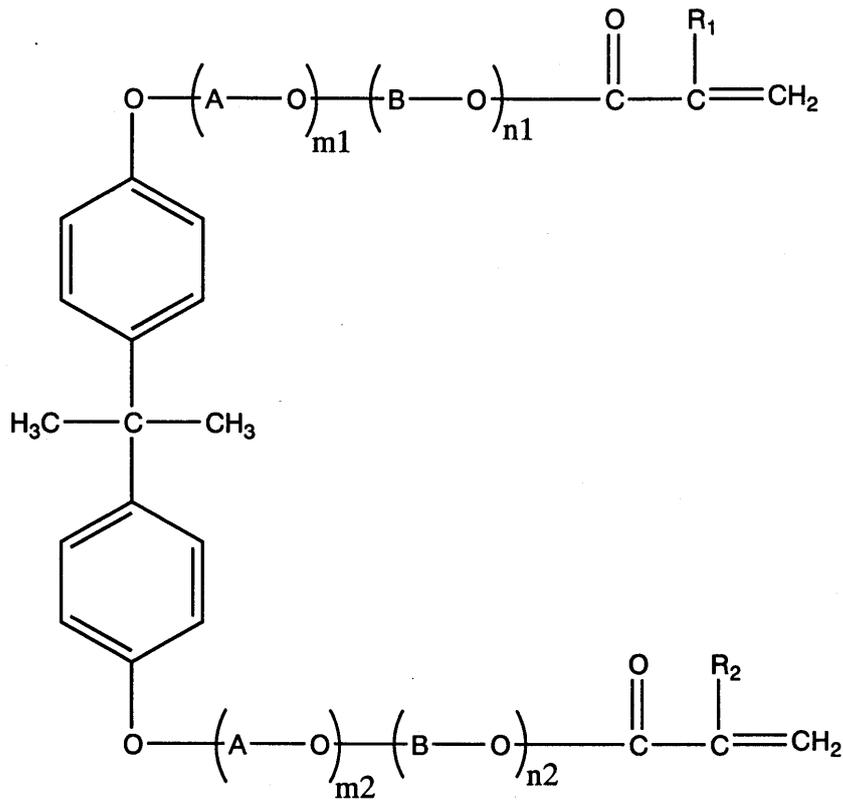
【化 5】

10

20

30

40



10

20

【 0 0 1 4 】

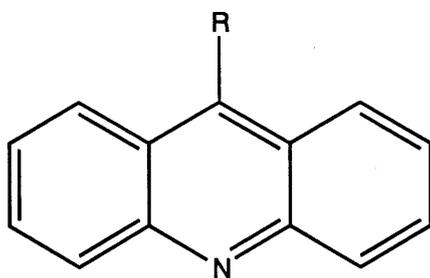
( 1 )

( 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は H または  $CH_3$  であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、 $A$ 、 $B$  は、 $-CH(CH_3)CH_2-$  または  $-CH_2CH_2-$  であり、これらは相異なる。 $A$  が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 20 ~ 40、 $n_1 + n_2$  は 2 ~ 8、 $B$  が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 2 ~ 8、 $n_1 + n_2$  は 20 ~ 40 である。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n_1$ 、 $n_2$  は正の整数である。 )

【 0 0 1 5 】

【 化 6 】

30



40

【 0 0 1 6 】

( 2 )

( 式中、 $R$  は水素またはアルキル基、フェニル基、アルコキシ基である。 )

【 0 0 1 7 】

[ 4 ] ( e ) ハロゲン化合物として、トリプロモメチルフェニルスルホンが含まれていることを特徴とする [ 3 ] 記載の感光性樹脂積層体。

[ 5 ] [ 1 ] 記載の感光性樹脂積層体を、金属板または金属被覆樹脂板に積層し、フォトマスクを介して紫外線露光し、アルカリ水溶液で現像して未露光部を除去した後、硬化レジストに被覆されていない金属部分に対して、エッチングで除去あるいはめっきでさらに金属をつけ、最終的に強アルカリ水溶液で硬化レジストを剥離する、プリント配線板の

50

作製方法。

【 0 0 1 8 】

[ 6 ] [ 3 ] 記載の感光性樹脂積層体を、金属板または金属被覆樹脂板に積層し、紫外線レーザーによる直接描画で紫外線露光し、アルカリ水溶液で現像して未露光部を除去した後、硬化レジストに被覆されていない金属部分に対して、エッチングで除去あるいはめっきでさらに金属をつけ、最終的に強アルカリ水溶液で硬化レジストを剥離する、プリント配線板の作製方法。

[ 7 ] [ 6 ] 記載の紫外線レーザーが、波長  $357 \pm 10$  nm の紫外線レーザーであることを特徴とする、プリント配線板の作製方法。

【 0 0 1 9 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の感光性樹脂積層体を構成する各成分について、詳細に説明する。

本発明の ( b ) 成分として用いられる、式 ( 1 ) で表わされる光重合性モノマーとは、ビスフェノール A にエチレンオキシドとプロピレンオキシドを公知の方法により付加した化合物と、アクリル酸またはメタクリル酸とのエステル化反応により得ることが出来る。式 ( 1 ) の A および B がプロピレングリコール鎖のみであると、重合体との相溶性が悪化し、現像凝集物が増加する。A および B がエチレングリコール鎖のみであると解像度が低下する。式 ( 1 ) で示される化合物において  $m_1+m_2+n_1+n_2$  が 2 2 より少ないとテンティング性に対する効果が十分でなく、また 4 8 を超えると十分な解像度が得られなくなる。

【 0 0 2 0 】

本発明の感光性樹脂組成物には、( b ) 成分の光重合性モノマーが 5 ~ 3 0 質量% 含まれることが必要であり、さらに好ましい含有量は 7 ~ 2 0 質量% である。5 質量% より少ないとテンティング性に対する効果が十分でなく、また 3 0 質量% を超えると十分な解像度が出なくなる。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の ( a ) 成分の重合体中に含まれるカルボキシル基の量は酸当量で 1 0 0 ~ 6 0 0 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をいう。重合体中のカルボキシル基は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。酸当量が 1 0 0 以下では、溶工溶媒または他の組成物、例えばモノマーとの相溶性が低下し、6 0 0 以上では現像性や剥離性が低下する。また、( a ) 成分の重合体の重量平均分子量は 2 万 ~ 5 0 万である。分子量が 5 0 万を超えるあると現像性が低下し、2 万未満では感光性樹脂積層体に用いたとき感光性樹脂組成物層の厚みを均一に維持することが困難になり、また現像液に対する耐性が悪化する。なお、酸当量の測定は、平沼レポートティングタイトレーター COMTITE - 7 を用い、0.1 N 水酸化ナトリウムで電位差滴定法により行われる。また、分子量は日本分光製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー ( ポンプ : TRIROTAR-V、カラム : Shodex A-80M 2 本直列、移動相溶媒 : THF、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として求められる。

【 0 0 2 2 】

該重合体としては、従来のプリント配線板用の D F R に使用されている公知のポリマーを使用することが出来る。例えば、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、スチレン系樹脂、フェノール系樹脂、ウレタン系樹脂等を使用することが出来る。また、該重合体の単量体の成分としては従来のプリント配線板用のドライフィルムレジストに使用されている公知の単量体を使用することが出来る。

【 0 0 2 3 】

アルカリ現像可能なドライフィルムレジスト組成では、一般には下記の 2 種類の単量体の中より各々一種また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または酸無水物である。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。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、感光性樹脂組成物層の現像性、エッチングおよびめっき工程での耐性、硬化膜の

10

20

30

40

50

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、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、ベンジル(メタ)アクリレート類がある。また酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類や(メタ)アクリロニトリル、スチレンまたは重合可能なスチレン誘導体等がある。また上記の重合性不飽和基を分子中に一個有するカルボン酸または酸無水物のみの重合によっても得ることが出来る。

#### 【0024】

感光性樹脂組成物に含有される(a)重合体の量は、30~70質量%の範囲であり、好ましくは40~60質量%の範囲である。重合体の量が70質量%を超えるか、または30質量%未満では、露光によって形成される硬化画像が十分に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いて十分な耐性を有しない。

さらに、(c)成分として、少なくとも1個の不飽和二重結合を有する(b)成分以外の光重合性モノマーを用いる。(c)成分の光重合性モノマーは、一種類でも良く、また二種類以上を併用することも出来る。

(c)成分の光重合性モノマーは、感光性樹脂組成物に15~40質量%含有されることを必要とする。15質量%未満では感度が十分でなく、40質量%を超えると、保存時の感光性樹脂組成物層のはみ出しが著しくなるため好ましくない。

#### 【0025】

(c)成分の光重合性モノマーの例としては、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、また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)アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ(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、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチルトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(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、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、ビスフェノールAジグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート、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、ウレタン基を含有する多官能(メタ)アクリレート、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ールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート等がある。

#### 【0026】

本発明に用いられる感光性樹脂組成物には、(d)光重合開始剤として、一般に公知な光重合開始剤を用いることができる。光重合開始剤の含有量は、0.01~20質量%であり、好ましくは0.05~10質量%である。光重合開始剤の量が20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、感光性樹脂積層体として用いた時、感光性樹脂組成物層の底部の重合による硬化が不十分になる。また、0.01質量%未満では十分な感度がでなくなる。

#### 【0027】

光重合開始剤としては、p-アミノフェニルケトン及びロフィン二量体を組み合わせるときに最も有効な性能を発揮する。この場合、p-アミノフェニルケトンを0.01~1質量%、及びロフィン二量体を0.1~6質量%が必要となる。p-アミノフェニルケトンが0.01質量%よりも少ない場合およびロフィン二量体が0.1質量%よりも少ない場合には十分な感度が得られない。p-アミノフェニルケトンが1質量%よりも多いと密着性が低下する。ロフィン二量体が6質量%よりも多いと現像凝集性が悪化する。

#### 【0028】

10

20

30

40

50

p - アミノフェニルケトンの例としては、ミヒラーズケトン [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)ベンゾフェノンなどの芳香族ケトン類が用いられる。

ロフィン二量体としては 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、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ビス(p - メトキシフェニル)イミダゾリル二量体、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体等のピイミダゾール化合物が用いられる。

【0029】

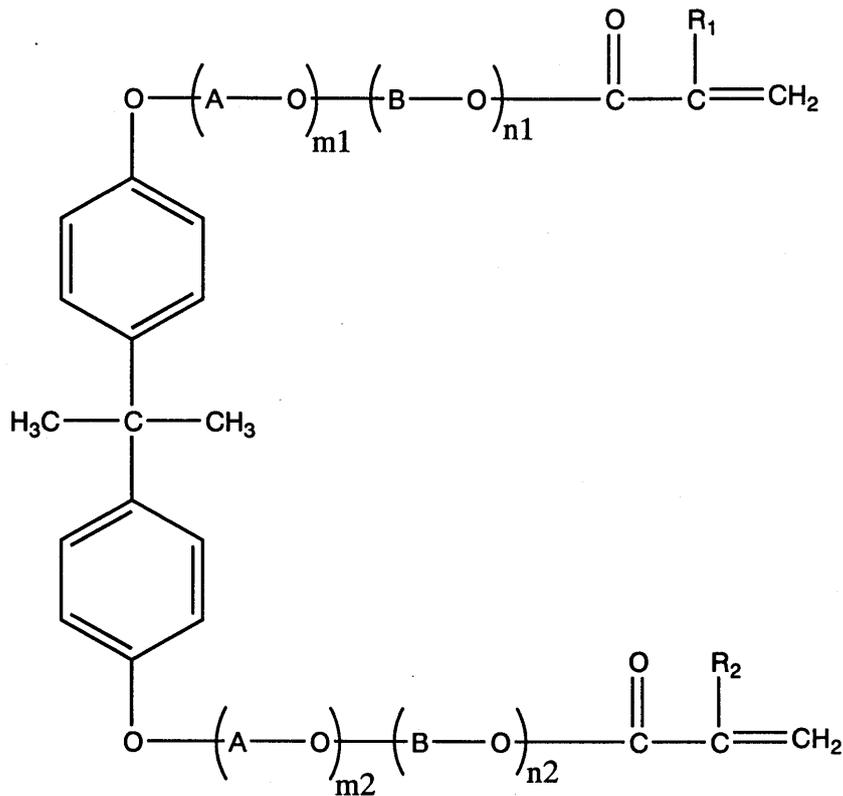
上記2種の光重合開始剤に加えて、別の光重合開始剤を加えることができる。具体例としては、2 - エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1, 2 - ベンズアントラキノン、2, 3 - ベンズアントラキノン、2, 3 - ジフェニルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、2 - メチルアントラキノン、1, 4 - ナフトキノ 10  
ン、9, 10 - フェナントラキノン、2 - メチル - 1, 4 - ナフトキノ、2, 3 - ジメチルアントラキノン、3 - クロロ - 2 - メチルアントラキノン等のキノン類、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベン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、エチルベンゾイン等のベンゾインエーテル類、チオキサントン類と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 - クロロ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、p - ジメチルアミノ安息香酸エチル等のアルキル安息香酸類、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等がある。 20

【0030】

本発明の感光性樹脂積層体をLDI工法に適用する場合には、テンディング性、剥離片が小さいこと、高解像性、現像凝集物が少ないことを満たした上で、高感度にする必要がある。このためには、(a)側鎖にカルボキシル基を有し、酸当量が100~600、重量平均分子量が2万~50万の重合体30~70質量%、(b)式(1)で表わされる構造を有する光重合性モノマーを5~30質量%、(c)少なくとも1個の不飽和二重結合を有する(b)以外の光重合性モノマー15~40質量%に加えて、(d-1)式(2)で表わされる構造を有するアクリジン化合物を0.01~1質量%、(d-2)N - フェニルグリシンを0.01~1質量%、および(e)ハロゲン化合物を0.1~2質量%を含有することが必要となる。 30

【0031】

【化7】



10

20

【0032】

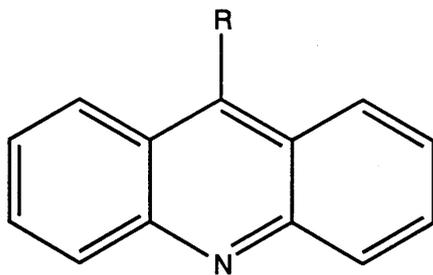
(1)

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は H または  $CH_3$  であり、これらは同一であっても相違してもよい。また、A、B は、 $-CH(CH_3)CH_2-$  または  $-CH_2CH_2-$  であり、これらは相異なる。A が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 20 ~ 40、 $n_1 + n_2$  は 2 ~ 8、B が  $-CH_2CH_2-$  の場合、 $m_1 + m_2$  は 2 ~ 8、 $n_1 + n_2$  は 20 ~ 40 である。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $n_1$ 、 $n_2$  は正の整数である。)

【0033】

【化8】

30



40

【0034】

(2)

(式中、R は 水素 またはアルキル基、フェニル基、アルコキシ基である。)

【0035】

(d-1) アクリジン化合物は、感光性樹脂組成物中に 0.01 ~ 1 質量% 必要である。0.01 質量% 未満であると感度が不十分であり、1 質量% を超えると密着性が低下する。(d-1) アクリジン化合物の例としては、9-フェニルアクリジン、9-メチルアクリジン、9-エチルアクリジン、9-クロロエチルアクリジン、9-メトキシアクリジン、9-エトキシアクリジン、9-(p-メチルフェニル)アクリジン、9-(p-エチルフェニル)アクリジン、9-(p-n-プロピルフェニル)アクリジン、9-(p-n-ブチル

50

フェニル)アクリジン、9 - (p - tert - ブチルフェニル)アクリジン、9 - (p - メトキシフェニル)アクリジン、9 - (p - エトキシフェニル)アクリジン、9 - (p - アセチルフェニル)アクリジン、9 - (p - ジメチルアミノフェニル)アクリジン、9 - (p - クロロフェニル)アクリジン、9 - (p - ブロモフェニル)アクリジン、9 - (m - メチルフェニル)アクリジン、9 - (m - tert - ブチルフェニル)アクリジン、9 - (m - アセチルフェニル)アクリジン、9 - (m - ジメチルアミノフェニル)アクリジン、9 - (m - ジエチルアミノフェニル)アクリジン、9 - (m - クロロフェニル)アクリジン、9 - (m - ブロモフェニル)アクリジン等が挙げられる。

【0036】

(d - 2) N - フェニルグリシンは、感光性樹脂組成物中に0.01 ~ 1質量%用いられ、好ましくは0.05 ~ 0.5質量%用いられる。1質量%を超えると感光性樹脂組成物の安定性が悪くなる。0.05質量%よりも少ないとLDI工法のための高感度が得られない。

10

【0037】

(e) ハロゲン化合物は、感光性樹脂組成物中に0.1 ~ 2質量%用いられ、好ましくは0.1 ~ 1質量%用いられる。0.1質量%より少ないとレジスト硬化性が低下する。2質量%を超えると感光性樹脂組成物の安定性が低下する。

(e) 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、トリブロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2, 3 - ジブロモプロピル)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。特にトリブロモメチルフェニルスルホンが好ましい。

20

【0038】

本発明の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重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。このような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。

30

【0039】

また、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。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、パラジェンタ、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイトブルー 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。

【0040】

さらに、本発明の感光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、ロイコ染料また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。ここで用いられる染料としては、例えば、トリス(4 - ジメチルアミノフェニル)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。一方、また、ビミダゾール化合物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も有用である。このようなトリアジン化合物の例としては、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。

40

【0041】

本発明は、前記感光性樹脂組成物を含有した感光性樹脂組成物層と、その感光性樹脂組成物層を支持する支持体とからなる感光性樹脂積層体を提供する。ここで用いる支持体とし

50

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などが挙げられる。

#### 【0042】

これらのフィルムとしては、必要に応じ延伸されたものも使用可能である。これらのフィルムの厚みは薄い方が画像形成性、経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要等から10～30 $\mu\text{m}$ のものが一般的である。

感光性樹脂積層体において、感光性樹脂組成物層の支持体とは接しない方の表面に、必要に応じて保護層を積層する。この保護層に要求される重要な特性は、支持層よりも保護層の方が感光性樹脂組成物層との密着力が十分小さく、容易に剥離できることである。このようなフィルムとしては、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ある。

#### 【0043】

感光性樹脂組成物層の厚みは用途において異なるが、プリント配線板、及び金属加工基板作成用には、5～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは、10～80 $\mu\text{m}$ であり、この厚みが薄いほど解像度は向上し、一方、厚いほど膜強度が向上する。次に、本発明の感光性樹脂積層体を用いた金属箔加工方法を簡単に述べる。まず、ラミネーターを用い、保護層がある場合は、保護層を剥離した後、感光性樹脂組成物層を金属表面に加圧し積層する。この際に、加熱しながら、加圧積層することが望ましい。このときの加熱温度は、一般的に40～160である。また、圧着を二回以上行うことによって、密着性・耐エッチング性が向上する。この際、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よいし、何回か繰り返してロールに通して圧着してもよい(二段式ラミネーターについては、特開昭63-7477号公報参照)。次に、必要ならば支持層を剥離しマスクフィルムを通して活性光により画像露光する。露光後、感光性樹脂組成物層上に支持層がある場合には、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する。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。これらは感光性樹脂組成物層の特性に合わせて選択されるが、0.5～3%の炭酸ナトリウム溶液が一般的である。このようにして得られた基板に、場合によっては100～300の加熱工程を施すこともできる。このような加熱工程を経ることにより、更に耐エッチング性を向上させることができる。

#### 【0044】

次に現像により露出した金属面をエッチング法等、既知の方法を用いて金属の画像パターンを形成する。その後、硬化レジスト画像部は、一般的に現像で用いたアルカリ水溶液よりも更に強いアルカリ性水溶液によって剥離される。剥離用のアルカリ水溶液についても特に制限はないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液が一般に用いられる。さらに現像液や剥離液に少量の水溶性溶媒を加えることも可能である。

#### 【0045】

以下、本発明の実施の形態を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

#### (基本評価)

表1に示す組成物を均一に溶解し、混合溶液を得た。この混合溶液を厚さ20 $\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルムにパーコーターを用いて均一塗布した。これを90の乾燥機中で約4分間乾燥して感光性樹脂組成物層の厚み40 $\mu\text{m}$ の感光性樹脂積層体を得た。その後、感光性樹脂組成物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30 $\mu\text{m}$ 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作製した。

#### 【0046】

一方、36 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研磨（スリーエム社製、商品名スコッチブライト# 600、2連）し、得られた積層フィルム - 1 を、この銅面に感光性樹脂積層体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 105 でラミネートした。

この積層体にマスクフィルムを通して、超高压水銀ランプ（オーク製作所 HMW-801）により感光性樹脂組成物層を露光した。続いて、ポリエチレンテレフタレートフィルムを除去した後、1% 炭酸ナトリウム水溶液（30 ）を所定時間スプレーして未露光部分を溶解除去し、感光性樹脂をパターンニングした。

#### 【0047】

なお、実施例における (1) 感度、(2) 解像度、(3) テンディング性、(4) レジスト剥離片、(5) 現像物凝集性、(6) 総合評価は次のように評価した。

10

##### (1) 感度

透明から黒色に 27 段階に明度に変化している 27 段階ステップタブレット [ 旭化成 (株) 製：光学濃度  $D = 0.50 \sim 1.80$  ,  $D = 0.05$  ] を用いて、現像後に金属箔基板が露出した時に対応する段数を調べた。10 ~ 14 段の感度になる露光量を最適露光量とした。15 段以上だとカブリが発生して解像度が低下し、9 段以下では光硬化反応が不十分となり鮮明なパターンが得られなくなったり、レジストラインの密着性が低下したりする。この最小露光量が 15 mJ 未満の場合を とし、LDI 工法での使用が可能である。15 mJ 以上 100 mJ 未満の場合を とし、通常露光による DFR として十分な感度である。100 mJ 以上の場合を × とし、露光時間がかかりすぎて不相当である。

20

#### 【0048】

##### (2) 解像度

解像度マスク（ストライプ状、レジストライン：スペース部分 = 1 : 1）を用いて最適露光量で露光し、最小現像時間の 1.5 倍の現像時間で現像した。現像後の残っているレジストライン幅が ± 2.0% 以内の精度で形成されている最小ラインを求めた。この最小ラインが 40 μm 以下の場合を 、40 μm を超える場合を × と判定した。

#### 【0049】

##### (3) テンディング性

1.6 mm 厚の銅張り積層板に直径 6 mm の穴があいている基材に感光性樹脂積層体を両面ラミネート、最適露光量で露光し、最小限像時間の 1.5 倍の現像時間で現像した。そして穴破れ数を測定し、下記数式により破れ率を算出した。

30

テント膜破れ率 (%) = [ 穴破れ数 (個) / 全穴数 (個) ] \* 100

このテント膜破れ率 (%) が 1% 未満の場合を 、1% 以上 10% 未満を 、10% 以上を × と判定した。

#### 【0050】

##### (4) レジスト剥離片

最適露光量により全面露光した 5 cm 角の積層板を苛性ソーダ水溶液（50 、3 質量%）に浸せきし、積層板から剥がれた硬化膜の形状（剥離片形状）を以下のようにランクした。

×：硬化膜が積層板から剥がれるとき、亀裂が生じて剥離された後、10 mm 以上角の形状となる。

40

：硬化膜が積層板から剥がれるとき、亀裂が生じて剥離された後、5 mm 以上 10 mm 未満角程度の細片となる。

：硬化膜が積層板から剥がれるとき、亀裂が多数生じて剥離された後、5 mm 角未満の微細片となる。

#### 【0051】

##### (5) 現像凝集物

露光していない感光性樹脂組成物層を 0.4 m<sup>2</sup> / L の濃度で現像し、現像液中にオイル状または粉状の凝集物が全く浮遊、または付着していないものには 、わずかに浮遊または付着したものは 、多量に浮遊または付着したものは × と判定した。

50

## 【 0 0 5 2 】

なお、表 1 および表 2 に示す組成の略号は、以下に示すものである。

P - 1 : メタクリル酸メチル / メタクリル酸 / アクリル酸 n - ブチル (質量比が 70 / 23 / 7) の共重合体 (酸当量 3 7 4 , 重量平均分子量 1 2 万) の 30 % のメチルエチルケトン溶液。

P - 2 : メタクリル酸メチル / メタクリル酸 / アクリル酸 n - ブチル (質量比が 70 / 23 / 7) の共重合体 (酸当量 3 7 4 , 重量平均分子量 8 万) の 34 % のメチルエチルケトン溶液。

P - 3 : メタクリル酸メチル / メタクリル酸 / スチレン (質量比が 47 / 23 / 30) の共重合体 (酸当量 3 7 4 , 重量平均分子量 5 万) の 35 % のメチルエチルケトン溶液。

10

## 【 0 0 5 3 】

M - 1 : トリエトキシメチロールプロパントリアクリレート

M - 2 : テトラエチレングリコールジメタクリレート

M - 3 : 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アクリレート

M - 4 : ビス (トリエチレングリコールメタクリレート) ポリプロピレングリコール

M - 5 : ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 1 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ールと平均 5 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ールのジメタクリレート。

M - 6 : ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 1 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ールと平均 1 0 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ールのジメタクリレート。

20

M - 7 : ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 1 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ールと平均 1 5 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ールのジメタクリレート。

M - 8 : ビスフェノール 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ールと平均 2 0 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ールのジメタクリレート。

M - 9 : ビスフェノール 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ールと平均 2 5 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ールのジメタクリレート。

30

## 【 0 0 5 4 】

I - 1 : 4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

I - 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

I - 3 : 9 - フェニルアクリジン

I - 4 : N - フェニルグリシン

D - 1 : マラカイトグリーン

D - 2 : ロイコクリスタルバイオレット

D - 3 : トリプロモメチルフェニルスルホン

## 【 0 0 5 5 】

## 【 実施例 1 ~ 1 0 , 比較例 1 ~ 5 】

前述の基本評価に従い、感光性樹脂組成物層の厚みを 4 0 μ m となるように感光性樹脂積層体を作製し、表 1 及び表 2 記載の組成を評価した。この評価結果を表 1 及び表 2 に示す。

40

## 【 0 0 5 6 】

## 【 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
P-1	54.68	54.68	54.68			56.16	56.10	54.68	54.68	56.10
P-2				56.36						
P-3					57.07					
M-1	10.13	10.13	10.13	9.75	9.59	10.40	10.39	10.13	10.13	10.39
M-2	5.06	5.06	5.06	4.88	4.80	5.20	5.19	10.13	5.06	5.19
M-3	10.13	10.13	10.13	9.75	9.59	10.40	10.39	15.19		10.39
M-4										
M-5										
M-6	15.19							5.06	25.32	15.58
M-7		15.19		14.63	14.39	15.60	15.58			
M-8			15.19							
M-9										
I-1	0.20	0.20	0.20	0.20	0.19			0.20	0.20	
I-2	4.05	4.05	4.05	3.90	3.84			4.05	4.05	
I-3						0.62	0.62			0.62
I-4							0.10			0.10
D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
D-2	0.51	0.51	0.51	0.49	0.48	0.52	0.52	0.51	0.51	0.52
D-3						1.04	1.04			1.04
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
感度	最適露光量	mJ/cm <sup>2</sup>	35	35	35	30	10	35	35	10
判別	判定	○	○	○	○	○	◎	○	○	◎
解像度	μm	40	40	40	30	40	40	40	40	40
テンディング性	破れ率	○	○	○	○	○	○	○	○	○
判別	判定	0	0	0	0	0.1	0	0.4	0.5	0
レジスト剥離片	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○
現像凝集物	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○
総合評価	判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○

組成

質量%

P-1~3は  
固形分質量%

10

20

30

40

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
P-1	54.68	54.68	54.68	56.10	54.68
P-2					
P-3					
M-1	10.13	10.13	10.13	10.39	
M-2	5.06	5.06	5.06	5.19	5.06
M-3	10.13	10.13	10.13	10.39	
M-4	15.19			15.58	
M-5		15.19			
M-6					35.44
M-7					
M-8					
M-9			15.19		
I-1	0.20	0.20	0.20		0.20
I-2	4.05	4.05	4.05		4.05
I-3				0.62	
I-4				0.10	
D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
D-2	0.51	0.50	0.50	0.52	0.51
D-3				1.04	
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
感度	最適露光量 mJ/cm <sup>2</sup>	35	30	30	35
解像度	判定	○	○	○	○
		40	40	50	50
テンテイング性	判定	○	○	×	×
破れ率	%	3	3	0.5	8
レジスト剥離片	判定	△	△	○	△
現象凝集物		△	△	○	○
総合評価		△	△	△	○
		×	×	×	×

10

20

30

【0058】

【発明の効果】

本発明によれば、感度、解像度に優れ、テンテイング性が良好で、レジスト剥離片の形状が細片になり、加えてアルカリ現像液中の凝集物が少ない特性を有する優れた感光性樹脂組成物を提供することができる。

40

さらにLDI工法に適合した、感度の高い感光性樹脂積層体を提供することもできる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
<i>C 0 8 F 290/06</i>	<i>(2006.01)</i>	C 0 8 F 290/06	
<i>G 0 3 F 7/027</i>	<i>(2006.01)</i>	G 0 3 F 7/027	5 0 2
<i>H 0 5 K 3/00</i>	<i>(2006.01)</i>	G 0 3 F 7/004	5 0 1
<i>H 0 5 K 3/06</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 5 K 3/00	F
<i>H 0 5 K 3/18</i>	<i>(2006.01)</i>	H 0 5 K 3/06	J
		H 0 5 K 3/18	D

- (56)参考文献 特開2000-231190(JP,A)  
 特開平06-075371(JP,A)  
 特開平10-123708(JP,A)  
 特開平06-161103(JP,A)  
 特開2000-171971(JP,A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004  
 B32B 15/08  
 C08F 2/44  
 C08F 2/50  
 C08F 290/06  
 G03F 7/027  
 G03F 7/031  
 H05K 3/00  
 H05K 3/06  
 H05K 3/18