

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4664779号  
(P4664779)

(45) 発行日 平成23年4月6日(2011.4.6)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>G03F 7/029</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/029
<b>G03F 7/027</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/027 502
<b>G03F 7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F 7/004 512
<b>H05K 3/06</b>	<b>(2006.01)</b>	H05K 3/06 J
<b>H05K 3/18</b>	<b>(2006.01)</b>	H05K 3/18 D

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2005-262584 (P2005-262584)  
 (22) 出願日 平成17年9月9日(2005.9.9)  
 (65) 公開番号 特開2006-350277 (P2006-350277A)  
 (43) 公開日 平成18年12月28日(2006.12.28)  
 審査請求日 平成20年8月29日(2008.8.29)  
 (31) 優先権主張番号 特願2005-142492 (P2005-142492)  
 (32) 優先日 平成17年5月16日(2005.5.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004455  
 日立化成工業株式会社  
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号  
 (73) 特許権者 500562123  
 上海交通大学  
 中華人民共和国上海市華山路1954号  
 (74) 代理人 100088155  
 弁理士 長谷川 芳樹  
 (74) 代理人 100092657  
 弁理士 寺崎 史朗  
 (72) 発明者 頼 華子  
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立  
 化成工業株式会社 電子材料研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造法

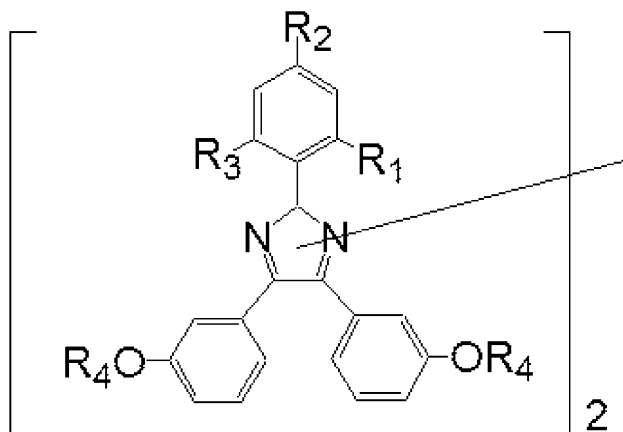
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) バインダーポリマー、(B) 分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(C) 光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記(C)成分が下記一般式(1)で表される化合物の群から選ばれる少なくとも1種を含む、感光性樹脂組成物。

【化1】



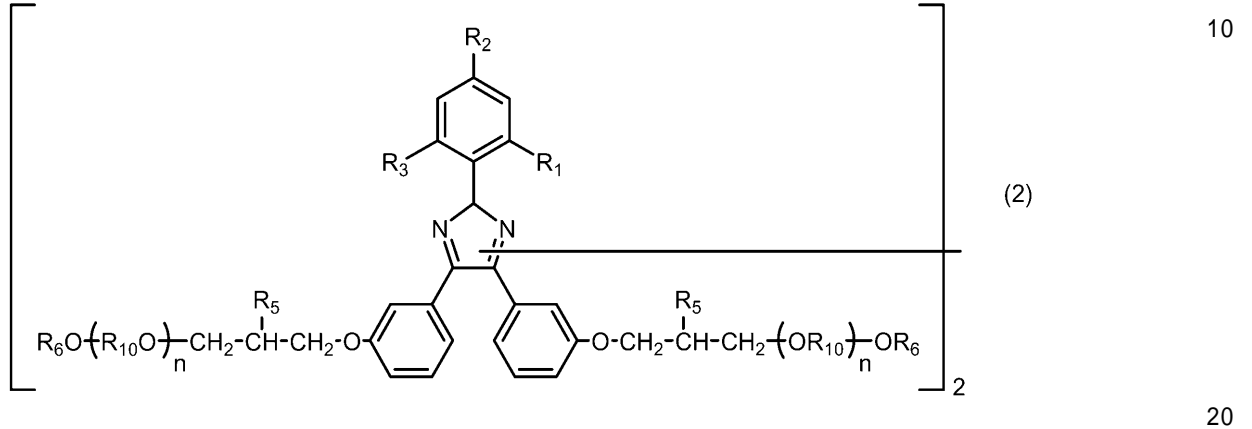
(1)

【式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示す。 $R_4$ はそれぞれ独立にアルキレングリコール基を有する置換基を示す。】

【請求項2】

前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(2)で表される化合物である、請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【化2】



【式(2)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 $R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～5のアルキル基又はヒドロキシル基を有する炭素数1～5のアルキル基を示し、 $R_6$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、 $R_{10}$ は炭素数2～5のアルキレン基を示し、 $n$ は1以上の整数を示す。】

【請求項3】

前記(B)成分が、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物である、請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～3いずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる層を支持体上に積層してなる感光性エレメント。

【請求項5】

請求項4記載の感光性エレメントを、回路形成用基板上に当該感光性エレメントが備える感光性樹脂組成物からなる層が密着するようにして積層する工程と、

活性光線を画像状に照射することにより、前記感光性樹脂組成物からなる層のうち露光された部分を光硬化させる工程と、

前記感光性樹脂組成物からなる層のうち露光された部分以外の部分を現像により除去する工程と、

を備えるレジストパターンの形成方法。

【請求項6】

請求項5記載のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンが形成された回路形成用基板をエッチング又はめっきする工程を備える、プリント配線板の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造法に関する。

【背景技術】

【0002】

10

20

30

40

50

従来プリント配線板の製造分野において、エッチング、めっき等に用いられるレジスト材料としては、感光性樹脂組成物、支持体及び保護フィルムで構成される感光性エレメントが広く用いられている。プリント配線板は、感光性エレメントを銅基板上にラミネートして、パターン露光した後、硬化部分を現像液で除去し、エッチング又はめっき処理を施してパターンを形成させた後、硬化部分を基板上から剥離除去する方法によって製造されている。この未露光部の除去を行う現像液としては、炭酸水素ナトリウム溶液等を使用するアルカリ現像型が主流になっている。現像液は、通常、ある程度感光性樹脂組成物層を溶解する能力があれば使用可能であり、現像時には現像液中に感光性樹脂組成物が溶解又は分散する。感光性エレメントに対しては、近年のプリント配線板の高密度化に伴い、従来の感光性エレメントに比べて高解像性・高密着性に関する要求がますます高くなっている。また一方では、作業性の向上という点から、高感度の感光性樹脂組成物が望まれている。

10

## 【0003】

光開始剤である2,4,5-トリフェニルイミダゾール二量体と、水素供与性化合物とを組み合わせ高感度にした感光性樹脂組成物が、特許文献1に記載されている。

【特許文献1】米国特許第3,479,185号明細書

【特許文献2】特開平11-327137号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

しかしながら、めっき浴汚染が少なく、また、現像槽汚染の少ない感光性樹脂組成物を得るためには、さらに高感度な光開始剤が求められていた。

20

## 【0005】

そこで、本発明は、十分な感度を有する感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを提供することを目的とする。また、本発明は、作業性が優れ、プリント配線の高密度化に有用なレジストパターンの形成方法及びプリント配線の高密度化に有用なプリント配線板の製造法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

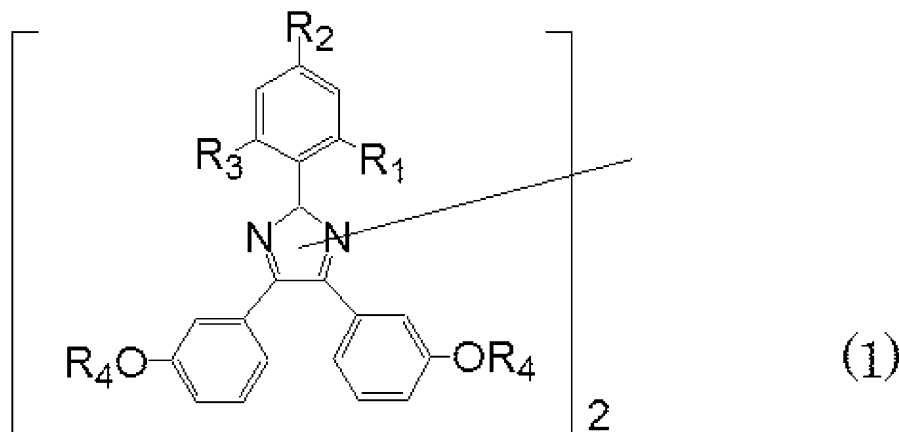
## 【0006】

本発明は、(A)バインダーポリマー、(B)分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(C)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、(C)成分が下記一般式(1)で表される化合物の群から選ばれ少なくとも1種を含む、感光性樹脂組成物である。

30

## 【0007】

【化1】



40

## 【0008】

式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示す。 $R_4$ はそれぞれ独立にアルキレングリコール基を

50

有する置換基を示す。

【0009】

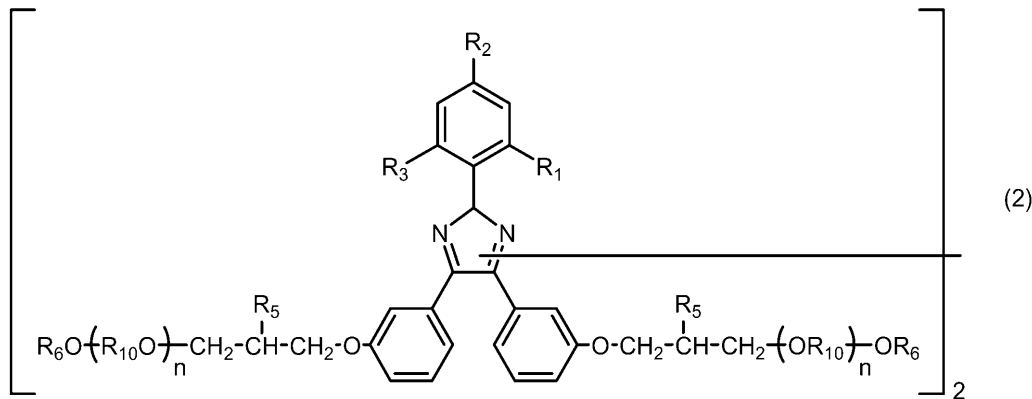
本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤として、式(1)で表されるような、アルキレングリコール基を有する置換基を有するイミダゾール二量体を用いたことにより、十分な感度を有するものとなった。

【0010】

一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。言い換えると、一般式(1)が、下記式(2)で表される(C)光重合開始剤であることが好ましい。

【0011】

【化2】



【0012】

式(2)において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は相互に独立に水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~20のアルキル基を示し、 $R_5$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1~5のアルキル基又はヒドロキシル基を有する炭素数1~5のアルキル基を示し、 $R_6$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~5のアルキル基を示し、 $R_{10}$ は炭素数2~5のアルキレン基を示し、 $n$ は1以上の整数を示す。

【0013】

(B)成分は、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。

【0014】

また、本発明は、上記本発明の感光性樹脂組成物からなる層(すなわち、感光性樹脂組成物の層)を支持体上に積層してなる感光性エレメントである。この感光性エレメントは、上記本発明の感光性樹脂組成物を用いたことにより、十分な感度を有するものとなった。

【0015】

本発明のレジストパターンの形成方法は、上記本発明の感光性エレメントを、回路形成用基板上に当該感光性エレメントが備える感光性樹脂組成物からなる層が密着するようにして積層する工程と、活性光線を画像状に照射することにより、感光性樹脂組成物からなる層のうち露光された部分を光硬化させる工程と、感光性樹脂組成物からなる層のうち露光された部分以外の部分を現像により除去する工程と、を備えるものである。すなわち、本発明のレジストパターンの形成方法は、上記本発明の感光性エレメントを、回路形成用基板上に感光性樹脂組成物が密着するようにして積層する工程、活性光線を画像状に照射し、露光部を光硬化させる工程、未露光部を現像により除去する工程を含むものである。この方法は、用いる感光性エレメントが高感度であるため、作業性が優れるとともに、プリント配線の高密度化のために有用である。

【0016】

本発明のプリント配線板の製造法は、上記レジストパターンの形成方法によりレジスト

10

20

30

40

50

パターンが形成された回路形成用基板をエッチング又はめっきする工程を備えるものである。この製造法は、上記レジストパターンの形成方法を用いていることにより、プリント配線の高密度化のために有用なものとなった。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、感度、現像性が優れる感光性樹脂組成物、並びに感度、現像性、生産性及び作業性が優れる感光性エレメントを提供することが可能となった。また、本発明によれば、作業性が優れ、プリント配線の高密度化に有用なレジストパターンの形成方法及びプリント配線の高密度化に有用なプリント配線板の製造法を提供することが可能となった。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、本発明における(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及びそれに対応するメタアクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタアクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタアクリロイル基を意味する。

【0019】

本発明の感光性樹脂組成物は、(A)成分のバインダーポリマー、(B)成分の分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物及び(C)成分の光重合開始剤を含有する。

20

【0020】

(A)バインダーポリマーとしては、現像液に可溶性ポリマーであれば、特に制限なく用いられる。具体的には、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル系樹脂が好ましい。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0021】

(A)バインダーポリマーは、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-エトキシスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-ブロモスチレン等の重合可能なスチレン誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル-*n*-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエステル類、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸グリシジルエステル、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、*p*-ブロモ(メタ)アクリル酸、*p*-クロル(メタ)アクリル酸、*p*-フリル(メタ)アクリル酸、*p*-スチリル(メタ)アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、*p*-シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸などが挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

40

【0022】

上記(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル及びこれらの構造異性体等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせて用いること

50

ができる。

【0023】

(A) バインダーポリマーは、アルカリ現像性が見地から、カルボキシル基を含有していることが好ましい。カルボキシル基を含有するバインダーポリマーは、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記カルボキシル基を有する重合性単量体としては、メタクリル酸が好ましい。また、(A) バインダーポリマーは、可撓性が見地からスチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として含有することが好ましい。スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分として含有する場合、密着性及び剥離特性を共に良好にするために、スチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体全体に対して0.1~30重量%含むことが好ましく、1~28重量%含むことがより好ましく、1.5~27重量%含むことが特に好ましい。この含有量が0.1重量%未満では、密着性が劣る傾向があり、30重量%を超えると、剥離片が大きくなることによって剥離時間が長くなる傾向がある。

10

【0024】

(A) 成分の酸価は、30~200mg KOH/gであることが好ましく、45~150mg KOH/gであることがより好ましい。この酸価が30mg KOH/g未満では現像時間が長くなる傾向があり、200mg KOH/gを超えると光硬化したレジストの耐現像液性が低下する傾向がある。また、現像工程として溶剤現像を行う場合は、カルボキシル基を有する重合性単量体が少量となるように調整することが好ましい。

【0025】

(A) 成分の重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定し、標準ポリスチレンを用いた検量線により換算した値)は、20000~300000であることが好ましく、25000~150000であることがより好ましい。この重量平均分子量が、20000未満では耐現像液性が低下する傾向があり、300000を超えると現像時間が長くなる傾向がある。また、任意に、上記のバインダーポリマーは感光性基を有していてもよい。

20

【0026】

これらのバインダーポリマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。2種類以上を組み合わせる用いる場合のバインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマーなどが挙げられる。また、上記特許文献2記載のマルチモード分子量分布を有するポリマーを用いることもできる。

30

【0027】

(B) 成分である分子内に少なくとも1つの重合可能なエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに、 $\text{R}_1\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)\text{CO}_2\text{R}_3$  - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、2,2-ビス(4-((メタ)アクリキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に、 $\text{R}_1\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)\text{CO}_2\text{R}_3$  - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー、ノニルフェノキシポリエチレンオキシ(メタ)アクリレート、 $\text{R}_1\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)\text{CO}_2\text{R}_3$  - ヒドロキシプロピル -  $\text{R}_4$  - (メタ)アクリロイルオキシエチル - o - フタレート、 $\text{R}_1\text{C}=\text{C}(\text{R}_2)\text{CO}_2\text{R}_3$  - ヒドロキシアルキル -  $\text{R}_4$  - (メタ)アクリロイルオキシアルキル - o - フタレート等のフタル酸系化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。なかでも、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物又はウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物が好ましい。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0028】

50

多価アルコールに、不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2～14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2～14であり、プロピレン基の数が2～14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO、PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

10

## 【0029】

2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘプタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシオクタエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシノナエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシデカエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシウンデカエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシドデカエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシトリデカエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラデカエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業株式会社製、製品名)として商業的に入手可能であり、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-1300(新中村化学工業株式会社製、製品名)として商業的に入手可能である。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

20

30

## 【0030】

2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

40

## 【0031】

ウレタンモノマーとしては、例えば、位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、EO、PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業株式会社製、製品名UA-11等が挙げられる。また、EO、PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、

50

新中村化学工業株式会社製、製品名UA - 13等が挙げられる。

【0032】

なお、EOはエチレンオキシドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキシド基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキシドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキシド基のブロック構造を有する。

【0033】

ノニルフェノキシポリエチレンオキシ(メタ)アクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0034】

また、(B)成分として、アクリル酸およびメタクリル酸、並びにこれらのアミド、エステル(上述の(メタ)アクリレート以外のもの)、塩または対応するニトリル等の(メタ)アクリルモノマーやビニル化合物等の反応性ビニルモノマーを用いることもできる。かかる反応性ビニルモノマーとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-又はt-ブチル、アクリル酸イソオクチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルヘキシルメタクリレート等のヒドロキシ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジメチルメタクリレート、ヘキサメチレングリコールジメタクリレート等のグリコール(メタ)アクリレート、アリールメタクリレート、ジアリルメタクリレート等のアリール(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート等のエポキシ(メタ)アクリレート、メラミンアクリレート等のアミノプラスタクリレート、ビニル又はビニリデンハライド、メタクリルアミド、アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド、スチレン、アルキルスチレン、ハロスチレン、アルコキシスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン等のビニル芳香族、ビニル又はビニリデンエステル、ビニル又はビニリデンエーテル、ビニル又はビニリデンケトン、酢酸ビニル、ブタジエン等が例示される。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

20

30

【0035】

(C)光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の露光によりラジカルを発生する作用を有するものであって、式(1)で表される化合物を含む。式(1)は、より詳細には下記一般式(1')のように表される。

【0036】

【化3】



40

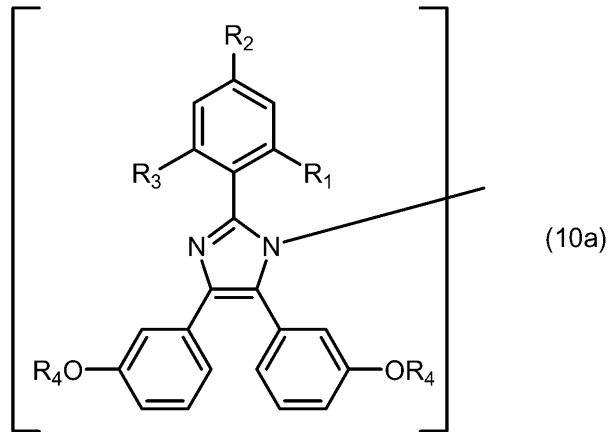
【0037】

式(1')において、 $Z^1$ 及び $Z^2$ はそれぞれ独立に下記一般式(10a)、(10b)又は(10c)で表される1価の基を示す。特に、 $Z^1$ 及び $Z^2$ がそれぞれ独立に(10a)又は(10b)で表される1価の基であることが好ましい。

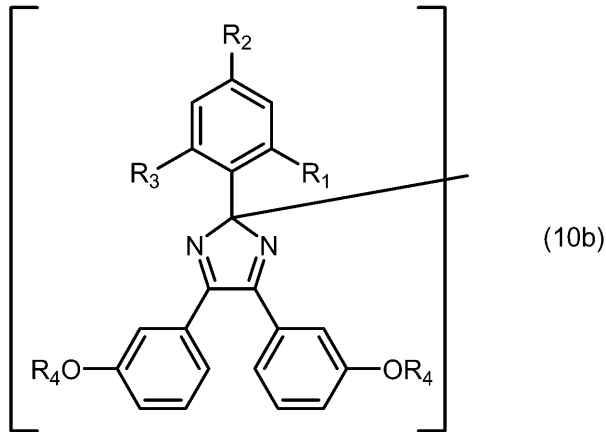
【0038】



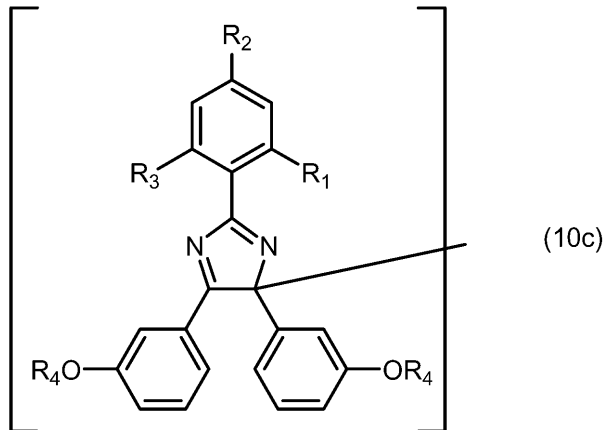
## 【化4】



10



20



30

## 【0039】

式(1)において、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子（好ましくは塩素）又は  $C_1 \sim C_{18}$  のアルキル基である。特に、 $R_1$  又は  $R_3$  がハロゲン原子であることが好ましい。

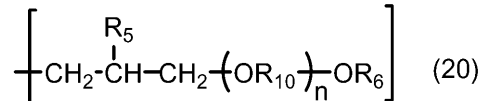
40

## 【0040】

式(1)における  $R_4$  は、それぞれ独立にアルキレングリコール基を有する置換基である。式(1)で表される化合物のうち、上記一般式(2)で表されるものが好ましい。すなわち、 $R_4$  は、下記一般式(20)で表される1価の基であることが好ましい。

## 【0041】

## 【化5】



## 【0042】

式(20)において、 $\text{R}_{10}$ は炭素数2～5のアルキレン基を示し、 $n$ は1以上の整数を示す。具体的には、 $\text{R}_{10}$ としてはエチレン、プロピレン等が好ましい。 $n$ は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3が更に好ましい。

## 【0043】

式(20)において、 $\text{R}_5$ は水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1～5のアルキル基又はヒドロキシル基を有する炭素数1～5のアルキル基を示す。これらの中でも、 $\text{R}_5$ はヒドロキシル基であることが好ましい。 $\text{R}_6$ は水素原子又は炭素数1～5のアルキル基を示し、これらの中でもエチル基が好ましい。

## 【0044】

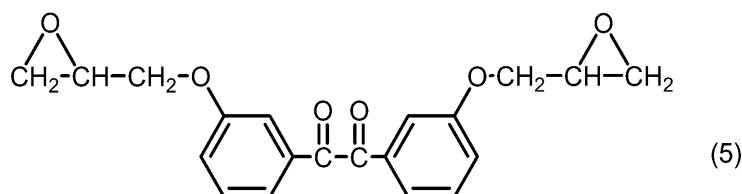
これらのヘキサアールピイミダゾール化合物(式(1)の化合物)の合成方法に特に制限は無い。例えば、式(2)の化合物であって $\text{R}_1$ が塩素原子、 $\text{R}_2$ 、 $\text{R}_3$ が水素原子、 $\text{R}_5$ がヒドロキシル基、 $\text{R}_6$ がエチル基、 $\text{R}_{10}$ がエチレン基、 $n$ が3である化合物を得る場合、下記の方法等により合成することができる。10～50mlの酢酸に2,2'-ジメトキシベンジルを5～20部加え、60～120で10～120分環流した後、5～40mlの40%臭化水素酸を加え、100～150で36～140時間環流する。還流後の溶液を蒸留し酢酸と臭化水素酸を除く。残留物を20～100mlの酢酸エチルに溶解した後水洗を行うという操作を3回行う。水洗後の溶液を塩化カルシウムで乾燥し、酢酸エチルを除くために蒸留して粗生成物(3,3'-ジヒドロキシベンジル)を得、真空乾燥機で乾燥する。

## 【0045】

3,3'-ジヒドロキシベンジル(1～20g)、1,4-ジオキサン(10～60ml)の混合溶液を攪拌し無水炭酸カリウム粉末(5～40g)を加え10～120分60～120で攪拌する。さらにエピクロロヒドリン(5～20ml)を加え1～6時間60～120攪拌し、その後2～24時間100～150で環流する。室温まで冷却後炭酸カリウムパウダーをろ過で除く。この溶液から蒸留により溶媒と過剰のエピクロロヒドリンを除き、残留物を20～100mlの酢酸エチルに溶解し水で洗浄する。洗浄後の溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、さらにエタノールで再結晶して、下記式(5)で表される3,3'-ジエポキシベンジルを得る。

## 【0046】

## 【化6】



## 【0047】

3,3'-ジエポキシベンジル(1～10g)、1,4-ジオキサン(10～50ml)、及びトリエチレングリコールモノエチルエーテル(1～10ml)の混合溶液を攪拌し、そこに98%の硫酸(0.1～0.5ml)滴下する。この溶液を100～150で5～100時間環流する。その後、溶液から蒸留により1,4-ジオキサンと過剰のトリエチレングリコールモノエチレンエーテルを除く。残留物を20～100mlの酢酸エチルに溶かし水で洗浄する。この溶液を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、蒸留により酢酸エ

10

20

30

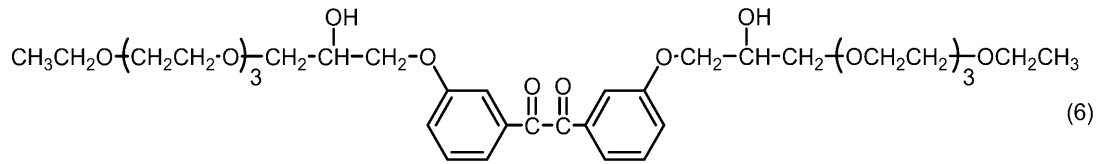
40

50

チルを除く。残留溶媒を10倍量の石油エーテルに注ぎかき混ぜ、真空乾燥する。これにより、下記式(6)で表される3,3'-ジエーテルベンジルが得られる。

【0048】

【化7】



【0049】

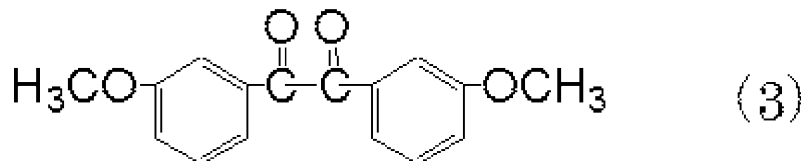
3,3'-ジエーテルベンジル(1~10g)、酢酸(10~40ml)、酢酸アンモニウム(1~10g)、及びベンズアルデヒド化合物(0.1~1.5ml)を窒素下で6~24時間環流する。冷却後亜硫酸水素ナトリウム(1~10g)を含む水200mlに注ぎ、過剰のアルデヒドを除き結晶(2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス-(m-エーテルフェニル)イミダゾール)を得る。

【0050】

ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム(3~12g)と水酸化ナトリウム(1~5g)と水(10~50ml)の混合溶液を攪拌し、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス-(m-エーテルフェニル)イミダゾール(2~10g)とジクロロメタン(10~50ml)の混合溶液を滴下する。この混合溶液を20~80℃で9~40時間環流する。この溶液をジクロロメタン(10~60ml)で3回抽出する。さらにジクロロメタンの層を水(50~200ml)で洗い、さらに無水硫酸ナトリウムで乾燥する。ジクロロメタンの層を一部蒸留し10倍量の石油エーテルに注ぎ、さらにエタノールと水の溶液中で再結晶を行って、式(2)のイミダゾール二量体を得る。上記合成プロセスで用いた3,3'-ジメトキシルベンジルの化学構造を下記式(3)に示した。上記合成プロセスで用いたベンズアルデヒド化合物の化学構造を下記式(4)に示した。

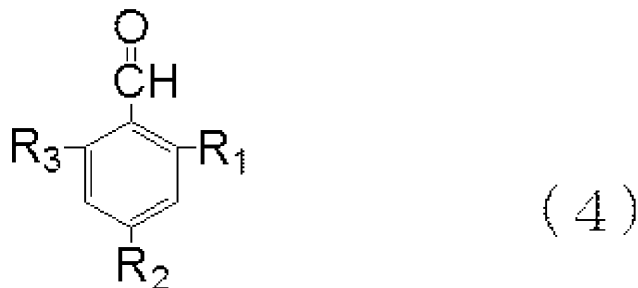
【0051】

【化8】



【0052】

【化9】



(ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はそれぞれ独立に水素、ハロゲン、またはC1~C18のアルキル基である。ただし、上記合成プロセスにおいては $R_1$ が塩素原子、 $R_2$ 、 $R_3$ が水素原子のものを使用した例を記載。)

【0053】

また本発明においては、式(2)で表される(C)光重合開始剤の群から選ばれる少なくとも1種と共に、他の光重合開始剤、増感剤等を1種以上併用することができる。前記

10

20

30

40

50

他の光重合開始剤、増感剤等としては、特に制限はなく、従来知られているものを用いることができる。例えば、ベンゾフェノン、N, N' - テトラメチル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン) 等の N, N' - テトラアルキル - 4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、4 - モルホリノベンゾフェノン、4, 4' - ジフェノキシベンゾフェノン、4, 4' - ジ - (4 - イソプロピルフェノキシ) ベンゾフェノン、4, 4' - ジフェニルベンゾフェノン、4 - フェニルベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、フロロチオキサントン、1 - メチル - 2 - (2 - エチルヘキシルオキシ) チオキサントン、メチル - o - ベンゾイルベンゾエート、アクリル酸 - 4 - ベンゾイルフェニルエステル、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタノン - 1、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルフォリノ - プロパノン - 1 等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ジ (メトキシフェニル) イミダゾール二量体、2 - (o - フルオロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (o - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体等の 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体、9 - フェニルアクリジン、1, 7 - ビス (9, 9' - アクリジニル) ヘプタン等のアクリジン誘導体、N - フェニルグリシン、N - フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物、o - アシル - - オキソオキシム類等のオキシム系化合物、2, 5 - ジフェニルフラン、2, 5 - ジフェニル - 3, 4 - ジメチルフラン、2, 5 - ジフェニル - 3 - エチルフラン、2, 5 - ジ (p - メチルフェニル) フラン、2, 5 - ジ (2, 4 - ジメチルフェニル) フラン、2, 5 - ジ (p - ブチルフェニル) フラン、2, 5 - ジ (p - ベンジルフェニル) フラン、2 - フェニル - 5 - (p - ビフェニル) フラン、2, 5 - ジ (p - ビフェニル) フラン、2 - フェニル - 5 - ( - ナフチル) フラン等のフラン化合物、2, 5 - ジフェニルオキサゾール、2, 5 - ジフェニル - 3 - メチルオキサゾール、2, 5 - ジ (p - イソプロピルフェニル) オキサゾール、1, 4 - ビス (2 - (5 - フェニルオキサゾリル)) ベンゼン、1, 4 - ビス (2 - (4 - メチル - 5 - フェニルオキサゾリル)) ベンゼン、2 - フェニル - 5 - (p - ビフェニル) オキサゾール、2 - フェニル - 5 - ( - ナフチル) オキサゾール、2, 5 - ジ ( - ナフチル) オキサゾール、1, 4 - ビス (2 - (5 - フェニルオキサゾリル)) ナフチル等のオキサゾール類、2, 5 - ジ ( - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - フェニル - 5 - ( - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ジ (p - t - ブチルフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2, 5 - ジ (4 - メチル - 1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - フェニル - 5 - (p - ビフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、又は 1, 4 - ビス (2 - (5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾリル)) ベンゼン等のオキサジアゾール化合物などが挙げられる。

#### 【0054】

これらの光重合開始剤の中では密着性及び感度の見地からは、2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体がより好ましい。なお、2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体における 2 つのアリール基の置換基は同一で対称な化合物を与えてもよいし、相違して対称な化合物を与えてもよい。これらは、単独で又は 2 種類以上を組み合わせる用いることができる。他の光重合開始剤、増感剤等の使用割合は、式 (1) または式 (2) で表される (C) 光重合開始剤の群から選ばれる化合物と他の光重合開始剤、増感剤等との合計量に対して、通常、95 重量% 以下、好ましくは 90 重量% 以下、さらに好ましくは 85 重量% 以下である。この場合、他の光重合開始剤、増感剤等の使用割合が 95 重量% を超えると、本発明の目的の効果が損なわれるおそれがある。

#### 【0055】

(A) 成分の配合量は、(A) 成分及び (B) 成分の総量 100 重量部に対して、20

10

20

30

40

50

～ 90 重量部とすることが好ましく、30～85 重量部とすることがより好ましく、40～80 重量部とすることが特に好ましい。この配合量が20 重量部未満では、光硬化物が脆くなりやすく、感光性エレメントとして用いた場合塗膜性に劣る傾向があり、90 重量部を超えると、感度が不十分となる傾向がある。

【0056】

(B) 成分の配合量は、(A) 成分及び(B) 成分の総量100 重量部に対して、10～80 重量部とすることが好ましく、15～70 重量部とすることがより好ましく、20～60 重量部とすることが特に好ましい。この配合量が10 重量部未満では、感度が不十分となる傾向があり、80 重量部を超えると、光硬化物が脆くなる傾向がある。

【0057】

(C) 成分の配合量は、(A) 成分及び(B) 成分の総量100 重量部に対して、0.01～20 重量部とすることが好ましく、0.02～15 重量部とすることがより好ましく、0.03～10 重量部とすることが特に好ましい。この配合量が、0.01 重量部未満では、十分な光感度が得られない傾向があり、20 重量部を超えると、露光の際に組成物の表面での光吸収が増加して、内部の光硬化が不十分となる傾向がある。

【0058】

感光性樹脂組成物には、必要に応じて、分子内に少なくとも1つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性化合物(オキセタン化合物等)、カチオン重合開始剤、マラカイトグリーン等の染料、トリプロモメチルフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填材、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤等を(A) 成分及び(B) 成分の総量100 重量部に対して各々0.01～20 重量部程度含有することができる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0059】

感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して、固形分30～60 重量%程度の溶液として塗布することができる。感光性樹脂組成物は、特に制限はないが、銅、銅系合金、鉄、鉄系合金等の金属面上に、液状レジストとして塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いるか、感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。また、感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1から100 μm程度であることが好ましい。液状レジストを保護フィルムで被覆した状態で用いる場合は、保護フィルムとして、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどが挙げられる。

【0060】

図1は、本発明による感光性エレメントの一実施形態を示す断面図である。感光性エレメント1は、支持体10と、支持体10上に設けられた感光性樹脂組成物層20と、感光性樹脂組成物層20上に設けられた保護フィルム30とを備えている。感光性エレメント1は、例えば、支持体10としてのポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の重合体フィルム上に、感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥して感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層20を形成させることにより、得ることができる。塗布の方法は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法で行うことができる。また、乾燥は、約70～150 で約5～30分間行うことができる。また、乾燥後における感光性樹脂組成物層20中の残存有機溶剂量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点を考慮すると、2重量%以下が好ましい。重合体フィルムの厚さは、1～100 μmとすることが好ましい。

【0061】

感光性エレメント1の保護フィルム30として、支持体10と同様のフィルムを用いる

10

20

30

40

50

ことができる。保護フィルム30には、感光性樹脂組成物層20及び支持体10の間の接着力よりも、感光性樹脂組成物層20及び保護フィルム30の間の接着力の方が小さいものが好ましく、また、低フィッシュアイのフィルムが好ましい。これらの重合体フィルムの一つを感光性樹脂組成物層20の支持体10として用い、異なる一種を感光性樹脂組成物層20の保護フィルム30として用い、感光性樹脂組成物層20の両面に重合体フィルムを積層し、感光性エレメント1を形成することができる。また、感光性エレメント1は、感光性樹脂組成物層20、支持体10及び保護フィルム30に加えて、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層や保護層を有することができる。

#### 【0062】

感光性エレメント1は、例えば、そのままの平板状の形態で、又は感光性樹脂組成物層20の一方の面に（保護されず露出している面に）、保護フィルム30を積層して、円筒状などの巻芯に巻きとり、ロール状の形態で貯蔵することができる。なお、貯蔵時に、支持体10が最も外側になるように巻き取られることが好ましい。上記ロール状の感光性エレメントロールの端面には、端面保護の見地から端面セパレータを設置することが好ましく、加えて耐エッジフュージョンの見地から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、梱包方法としては、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。上記巻芯は、特に限定されない。例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）等のプラスチックなどが挙げられる。

#### 【0063】

感光性エレメントを用いてレジストパターンを製造する場合、例えば、感光性エレメントを、回路形成用基板上に当該感光性エレメントが備える感光性樹脂組成物からなる層が密着するようにして積層する工程と、活性光線を画像状に照射することにより、感光性樹脂組成物からなる層のうち露光された部分を光硬化させる工程と、感光性樹脂組成物からなる層のうち露光された部分以外の部分を現像により除去する工程と、を備える方法により、レジストパターンを形成させることができる。

#### 【0064】

図2は、本発明によるプリント配線板の製造方法の一実施形態を示す工程図である。支持体10及び保護フィルム30付きの感光性エレメント1の場合、保護フィルム30を除去して用いる。この場合、例えば、感光性樹脂組成物層20を70～130程度に加熱しながら回路形成用基板100に0.1～1MPa程度（1～10kgf/cm<sup>2</sup>程度）の圧力で圧着して、積層する（図2の（a））。減圧下で積層することもできる。回路形成用基板100は、基板102上に導体層104が設けられた構成を有する基板である。積層される面は、通常、導体層104のような金属面であるが、特に制限はされない。基板102としては、配線板に用いられる公知の基板材料が適用でき、例えば、ガラスエポキシ基板等の繊維強化樹脂からなる基板等が挙げられる。また、導体層104としては、金属、具体的には、銅、銅系の合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス、鉄系合金等、より好ましくは、銅、銅系合金、鉄系合金等からなるものが挙げられる。

#### 【0065】

このようにして積層が完了した感光性樹脂組成物層20に、ネガ型又はポジ型のマスクパターン200を介して、活性光線を照射して、露光する（図2の（b））。上記活性光線の光源には、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線及び可視光等を有効に放射するものを用いることができる。また、レーザー直接描画露光法も用いることができる。こうして、感光性樹脂組成物層20には、活性光線Lが照射されない未露光部20aと照射された露光部20bとが形成される。この際、感光性樹脂組成物層20上に存在する支持体10が透明の場合には、図示のようにそのまま活性光線を照射することができる。一方、支持体20が活性光線Lに対して遮光性を示す場合には、支持体20を除去した後、活性光線を感光性樹脂組成物層20に照射する。

#### 【0066】

次いで、露光後、感光性樹脂組成物層 20 上に支持体 10 が存在している場合、支持体 10 をオートピーラー等で除去した後、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウエット現像、又はドライ現像等で現像して未露光部 20 a を除去することにより、所望のレジストパターン 22 を製造することができる（図 2 の（c））。アルカリ性水溶液としては、例えば、0.1 ~ 5 重量% 炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1 ~ 5 重量% 炭酸カリウムの希薄溶液、0.1 ~ 5 重量% 水酸化ナトリウムの希薄溶液等が挙げられる。アルカリ性水溶液の pH は、9 ~ 11 が好ましく、その温度は、感光性樹脂組成物層 20 の現像性に合わせて調整される。また、アルカリ性水溶液に、界面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を添加して用いることができる。現像の方式としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等が挙げられる。

10

**【0067】**

現像後の処理として、任意に、後硬化することができる。例えば、60 ~ 250 程度で加熱し、又は、更に 0.2 ~ 10 J/cm<sup>2</sup> 程度の露光を行うことにより、所望のレジストパターン 22 を、更に硬化（後硬化）させて用いてもよい。

**【0068】**

本発明の感光性エレメントを用いてプリント配線板を製造する場合、現像されたレジストパターン 22 をマスクとして、回路形成用基板 100 の表面を、公知の方法によるエッチングで処理することにより、回路パターン 114 を形成させる（図 2 の（d））。上記エッチングには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液等を用いることができる。あるいは、めっき法によって回路パターンを形成させてもよい。上記めっき法としては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、金めっきなどがある。

20

**【0069】**

次いで、レジストパターン 22 を剥離して、プリント配線板 300 が得られる（図 2 の（e））。プリント配線板 300 は、基板 102 及びこれの主面上に形成された回路パターン 114 を備えている。レジストパターン 22 は、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液より更に強アルカリ性の水溶液で剥離することができる。上記強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1 ~ 10 重量% 水酸化ナトリウム水溶液、1 ~ 10 重量% 水酸化カリウム水溶液等が用いられる。上記剥離方式としては、例えば、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられる。また、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板でもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

30

**【実施例】****【0070】**

以下、実施例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

**【0071】****(A) 3,3-ジメトキシベンジルの合成**

100 ml の三口フラスコに 0.35 g の酢酸銅、4.12 g の硝酸アンモニウム、10 ml の酢酸と 5 ml の水を加えた。この混合液を 85 に加熱した。10 g の 3,3-ジメトキシベンゾインと 30 ml の酢酸の混合溶液を上記混合液に滴下して加えた。反応を終了させるためこの溶液を 120 で 8 時間還流した。この溶液を室温までゆっくり冷やし、さらに 5 ~ 10 まで冷やした。黄色い結晶をろ過し、水で洗い、さらに真空乾燥機で乾燥し 3,3-ジメトキシベンジルを得た。

40

**【0072】****(B) 3,3-ジヒドロキシルベンジルの合成**

100 ml の三口フラスコに 30 ml の酢酸を入れ、10 g の (A) 3,3-ジメトキシベンジルの溶液を加えた。85 で 30 分加熱した。40% 20 ml の臭化水素酸をこの混合液に加え 120 72 時間環流した。反応終了後、酢酸と過剰の臭化水素酸を除くため蒸留した。残渣を 50 ml の酢酸エチルに溶かし、水で洗浄した。この溶液を無水硫酸ナトリウムで乾かし、蒸留し粗結晶を得、さらにエタノール中で再結晶し白い結晶 (3,3-ジヒドロキシルベンジル) を得た。

50

## 【0073】

(C) 3, 3 - ジエポキシベンジルの合成

10 g の (B) 3, 3 - ジヒドロキシシルベンジルの溶液と 30 ml の 1, 4 - ジオキサンを 150 ml の三口フラスコに加え、スターラで攪拌した。17.2 g の無水炭酸カリウムパウダーを加え、85 で 30 分加熱した。10 ml のエピクロロヒドリンを混合溶液に加え 85 で 3 時間攪拌し、その後 135 で 12 時間還流した。この溶液を室温まで冷やし炭酸カリウムパウダーをろ過で除いた。溶媒と過剰のエピクロロヒドリンを除くため蒸留した。残渣を 50 ml の酢酸エチルに溶かし、水で洗浄した。この溶液を無水硫酸ナトリウムで乾かし、黄色の粗精製物を得た。さらにエタノールで再結晶し白い結晶 (3, 3 - ジエポキシベンジル) を得た。

10

## 【0074】

(D) 3, 3 - ジエーテルベンジルの合成

100 ml の三口フラスコに 5 g の (C) 3, 3 - ジエポキシベンジルの溶液、25 ml の 1, 4 - ジオキサン、及び 6 ml のトリエチレングリコールモノエチルエーテルを加え、攪拌しながら 98% の 0.2 ml の硫酸を室温 (25 ) で滴下した。この混合溶液を 120 で 4 時間環流した。反応終了後、1, 4 - ジオキサンと過剰のトリエチレングリコールモノエチルエーテルを除くため蒸留した。この残渣を 50 ml の酢酸エチルに溶かし水で洗浄した。この溶液を無水硫酸ナトリウムで乾かし酢酸エチルを除くため注意深く蒸留した。この残留溶媒を 10 倍量の石油エーテルに注ぎかき混ぜた後真空乾燥し、赤い粘性の溶液 (式 (6) の 3, 3 - ジエーテルベンジルの溶液) を得た。

20

## 【0075】

(E) 2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ビス - (m - エーテルフェニル) イミダゾールの合成

5 g の (D) 3, 3 - ジエーテルベンジルの溶液と 25 ml の酢酸と 5.5 g の酢酸アンモニウム及び 0.8 ml の o - クロロベンズアルデヒドを窒素下で 12 時間環流した。この溶液を覚まし 4.0 g の亜硫酸水素ナトリウムを含む 200 ml の水に注ぎ、過剰のアルデヒドを消費した。黄色い結晶 (2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ビス - (m - エーテルフェニル) イミダゾール) を水で洗浄した。

## 【0076】

(F) BCTE - HABI : 2, 2' - ビス - (o - クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラ - (m - エーテルフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール (一般式 (2) において、R<sub>1</sub> が塩素原子、R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> が水素原子、R<sub>5</sub> がヒドロキシ基、R<sub>6</sub> がエチル基、R<sub>10</sub> がエチレン基、n が 3 である化合物。) の合成

30

6 g のヘキサシアノ鉄 (III) 酸カリウムと 2.4 g の水酸化ナトリウムと 25 ml の水の混合溶液を 150 ml 三口フラスコ内で攪拌した。5 g の (E) 2 - (o - クロロフェニル) - 4, 5 - ビス - (m - エーテルフェニル) イミダゾールの混合溶液と 25 ml のジクロロメタンを滴下した。この混合溶液を 40 18 時間環流した。この溶液をジクロロメタンで抽出した。ジクロロメタンの層は 100 ml の水で洗い、更に無水硫酸ナトリウムで乾燥した。ジクロロメタンの層を一部蒸留し 10 倍量の石油エーテルに注ぎ、さらにエタノールと水の溶液中で再結晶を行い BCTE - HABI の黄色い粉末を得た。得られた BCTE - HABI についての NMR スペクトルを図 3 に、IR スペクトルを図 4 に示した。

40

## 【0077】

(バインダーポリマーの合成)

攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、メチルセロソルブ対トルエンが重量比 3 : 2 の混合溶液 (以下、溶液 A とする) 700 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら、攪拌して、85 まで加熱した。温度 85 の溶液 A に、メタクリル酸 110 g、メチルメタクリレート 225 g、エチルアクリレート 135 g、スチレン 30 g 及びアゾビスイソブチロニトリル 3 g を予め混合した液を、4 時間かけて滴下し、その後、85 で攪拌しながら 2 時間保温した。次いで、溶液 A 60 g にア

50



ゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を溶解し、この溶液を、10 分かけてフラスコ内に滴下した。その後、得られた溶液を、攪拌しながら、85 で 5 時間保温した後、冷却して、重合体（バインダーポリマー）の溶液を得た。得られた重合体の溶液中、不揮発分が 41.8 重量%で、重合体の重量平均分子量が 84,000 であった。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算した値である。

## 【0078】

（感光性エレメントの製造）

以下に、下記表 1 に記載された材料の詳細を示した。表中、単位は重量部である。

BPE-500：2，2-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

MBO：2-メルカプトベンゾオキサゾール

BCTE-HABI：2，2'-ビス（o-クロロフェニル）4，4'，5，5'-テトラ（m-エーテルフェニル）-1，2'-ビイミダゾール

CI-HABI：2，2'-ビス（o-クロロフェニル）-4，4'，5，5'-テトラフェニルイミダゾール二量体

## 【0079】

## 【表 1】

		実施例1	比較例1
(A) 成分	バインダーポリマー	60	60
(B) 成分	BPE-500	40	40
(C) 成分	BCTE-HABI	3	0
イミダゾール類	CI-HABI	0	3
ベンゾオキサゾール類	MBO	0.1	0.1
添加剤	マラカイトグリーン	0.05	0.05
溶剤	トルエン	10	10
	メタノール	3	3
	MEK	10	10

## 【0080】

（実施例 1 及び比較例 1）

（a）表 1 に示した（A）成分、（B）成分、（C）成分及びその他の成分を配合し、溶液を得た。バインダーポリマーについては不揮発分の重量を示した。

（b）幅 380 mm × 厚さ 20 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、PET とする）上に、先の工程で得られた感光性樹脂組成物の溶液を、乾燥後の膜厚が 50 μm となるように塗工した。熱風対流式乾燥機を用いて、100 で乾燥させ、その上に、

厚さ35 μmのポリエチレンフィルムを載せ、ロールで加圧して、ポリエチレンフィルムで被覆した感光性エレメントを得た。

【0081】

(PhotoDSC評価)

前記感光性エレメント(厚さ50 μm)約2.0mgをPhoto-DSC(photo-differential scanning calorimetry 6200: Seiko Instrument Inc.)中で、25、50ml/min窒素下で10mW/cm<sup>2</sup>で60s露光し、等温下でHeat flowと時間の関係を測定した。さらに、下記の式(3)、式(4)を使用してビニル基の転化率と光重合速度を求めた。これらの値が大きいくほど反応性が高いことを意味する。結果を図5, 6に示した。

10

【0082】

$$C = H_t / H_0^{theor} \dots (3)$$

【0083】

$$C = dC / dt = (dH / dt) / H_0^{theor} \dots (4)$$

C: ビニル基の転化率、 $H_t$ : 時間tの時の反応熱、 $H_0^{theor}$ : 転化終了時の理論発熱量、 $R_p$ : 光重合速度

【0084】

図5, 6から、実施例1(BCTE-HABI使用)の感光性樹脂組成物は従来のイミダゾール二量体を用いた比較例1よりも光重合速度 $R_p$ が大きいくことから、光反応性が高いことが明らかである。すなわち、本発明によれば、十分な感度を有する感光性樹脂組成物及び感光性エレメントが提供されることが確認された。

20

【図面の簡単な説明】

【0085】

【図1】本発明による感光性エレメントの一実施形態を示す断面図である。

【図2】本発明によるプリント配線板の製造方法の一実施形態を示す工程図である。

【図3】BCTE-HABIのNMRスペクトルを示す図である。

【図4】BCTE-HABIのIRスペクトルを示す図である。

【図5】感光性エレメントのPhotoDSCにおけるHeat flowと時間の関係を示したグラフである。

【図6】感光性エレメントのPhotoDSCにおけるビニル基の転化率(C)と光重合速度( $R_p$ )の関係を示したグラフである。

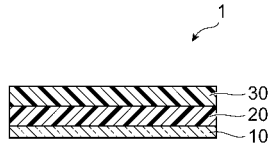
30

【符号の説明】

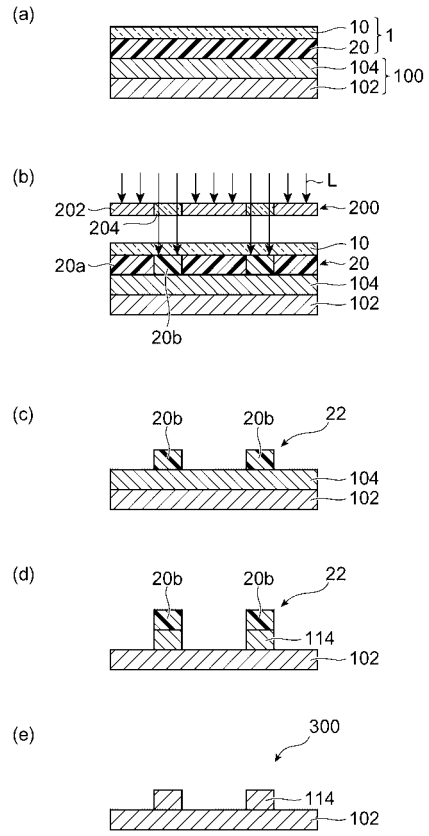
【0086】

1...感光性エレメント、10...支持体、20...感光性樹脂組成物層、20a...未露光部、20b...露光部、22...レジストパターン、30...保護層、100...回路形成用基板、102...基板、104...導体層、114...回路パターン、300...プリント配線板。

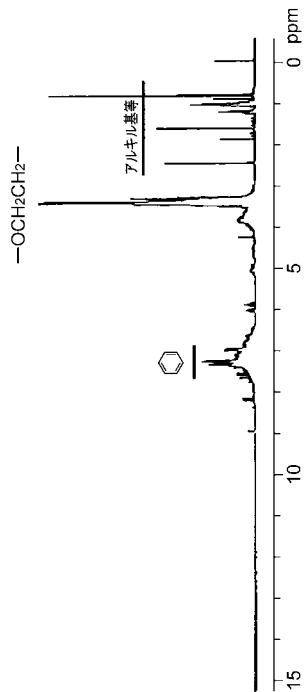
【 図 1 】



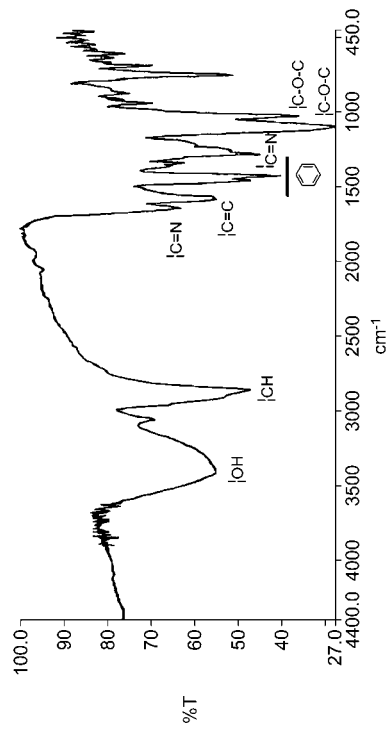
【 図 2 】



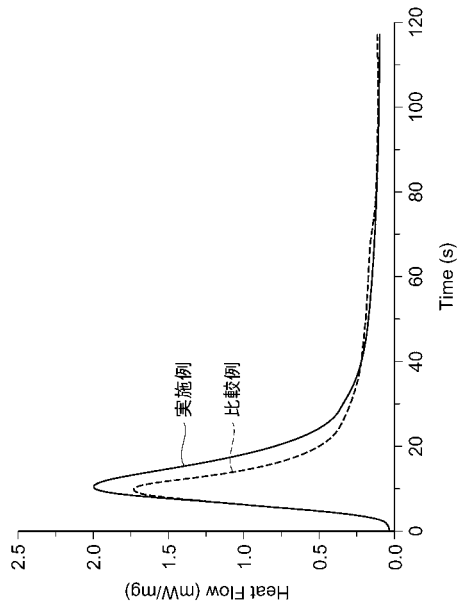
【 図 3 】



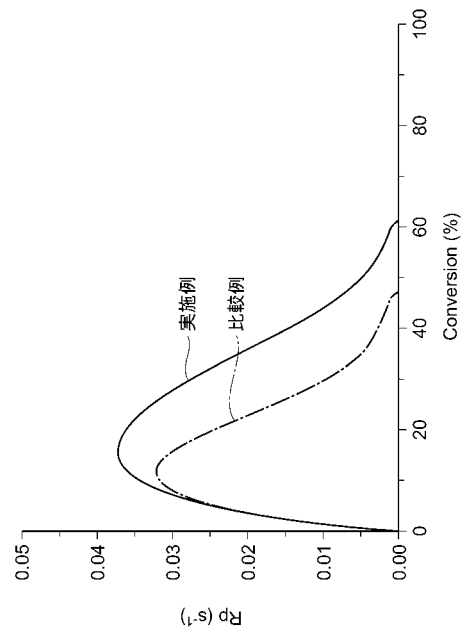
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 鍛治 誠

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社 電子材料研究所内

(72)発明者 史 永涛

中華人民共和国上海市閔行区東川路800号

(72)発明者 印 杰

中華人民共和国上海市閔行区東川路800号

審査官 倉本 勝利

(56)参考文献 特表2002-507004(JP,A)

特開2000-275831(JP,A)

特開2003-149809(JP,A)

特開2000-247958(JP,A)

特開2005-257812(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F7/00; G03F7/004-7/18;

7/26-7/42