

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-147885
(P2007-147885A)

(43) 公開日 平成19年6月14日(2007.6.14)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/028 (2006.01)	G03F 7/028	2H025
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 502	5E339
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 512	5E343
H05K 3/06 (2006.01)	H05K 3/06 J	
H05K 3/18 (2006.01)	H05K 3/18 D	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2005-340667 (P2005-340667)	(71) 出願人	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
(22) 出願日	平成17年11月25日(2005.11.25)	(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
		(74) 代理人	100127247 弁理士 赤堀 龍吾
		(71) 出願人	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

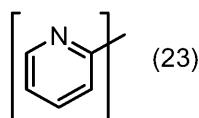
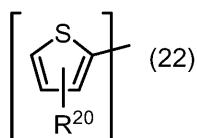
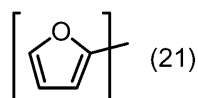
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、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方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 感度、解像性及び密着性が十分に優れた感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを提供する。

【解決手段】 バインダーポリマーと、エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、光重合開始剤が下記一般式(21)、(22)、(23)で表される基を含有するイミダゾール二量体を1種又は2種以上含む、感光性樹脂組成物。



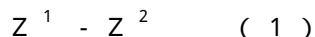
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バインダーポリマーと、エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、

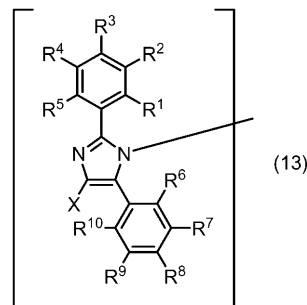
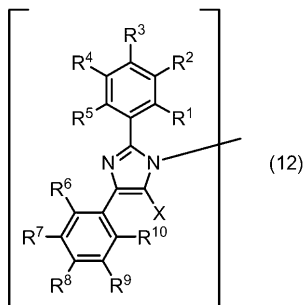
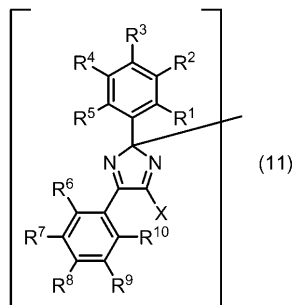
前記光重合開始剤が、下記一般式(1)で表されるイミダゾール二量体を1種又は2種以上含む、感光性樹脂組成物。



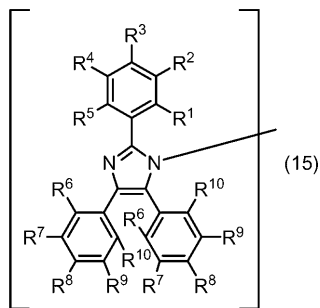
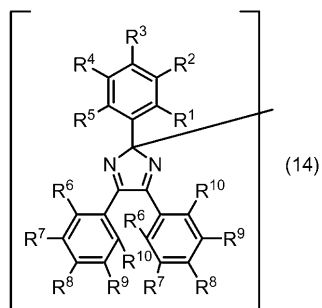
[式(1)中、 Z^1 は下記一般式(11)、(12)又は(13)で表される基を示し、 Z^2 は下記一般式(11)、(12)、(13)、(14)又は(15)で表される基を示し、

10

【化 1】



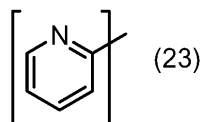
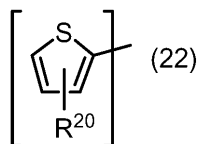
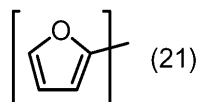
20



30

式(11)、(12)及び(13)中、Xは下記一般式(21)、(22)又は(23)で表される基を示し、同一分子中に複数のXが存在するときそれらは同一でも異なってもよく、

【化 2】



40

式(11)、(12)、(13)、(14)及び(15)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、メトキシ基又はシアノ基を示し、同一分子中に複数の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 又は R^{10} が存在するときそれらは同一でも異なってもよく、

式(22)中、 R^{20} は水素原子又はハロゲン原子を示す。]

【請求項 2】

Z^1 及び Z^2 が、それぞれ独立に式(11)、(12)又は(13)で表される基である、請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

50

Xが式(22)で表される基である、請求項1又は2記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

前記光重合性化合物が、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1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】

支持体と、該支持体上に設けられ請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備える感光性エレメント。

【請求項6】

請求項5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層が密着するように積層する工程と、

10

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層の一部を光硬化させる工程と、

前記感光性樹脂組成物層のうち光硬化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7】

請求項6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方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、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方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、プリント配線板の製造において、支持体上に感光性樹脂組成物層及び保護フィルムがこの順で積層された感光性エレメントがエッチング、めっき等に用いられるレジスト材料として広く用いられている。感光性エレメントを用いる場合、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た状態でパターン露光した後、未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、硬化部分を基板から剥離して除去する方法によって製造されている。感光性エレメントには、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解像性及び密着性の更なる向上が要求されている。

30

【0003】

また一方では、作業性向上の点から高感度で低めっき浴汚染性の感光性樹脂組成物が望まれている。これらの特性は、使用される光重合開始剤の種類及び量に主として依存する。例えば、特許文献1～3に記載の光重合開始剤は高感度であるとされているが、めっき浴汚染性を有するという欠点がある。

【0004】

更に、めっき浴汚染性の少ない光重合開始剤である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ることにより高感度とした感光性樹脂組成物も提案されている(特許文献4)。

40

【特許文献1】独国特許発明第2027467号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第11786号明細書

【特許文献3】特開平6-69631号公報

【特許文献4】米国特許第3479185号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献4に記載の光重合開始剤は、めっき浴汚染性の点では優れてい

50

るものの、十分な感度を得るためにはその使用量をおる程度多くする必要があり、その結果解像性が低下してレジストの線幅が太るという欠点がある。また、併用する水素供与性化合物に起因してレジストパターンの基板との密着性も十分ではなかった。

【0006】

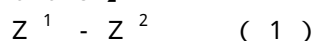
そこで、本発明は、感度、解像性及び形成されるレジストパターンの密着性が十分に優れた感光性樹脂組成物及び感光性エレメントを提供することを目的とする。また、本発明は、優れた密着性を有し十分に高密度化されたレジストパターンを得ることが可能なレジストパターンの形成方法及び十分に高密度化されたプリント配線板を得ることが可能なプリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の感光性樹脂組成物は、バインダーポリマーと、エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、光重合開始剤が、下記一般式(1)で表されるイミダゾール二量体を1種又は2種以上含むものである。

【0008】

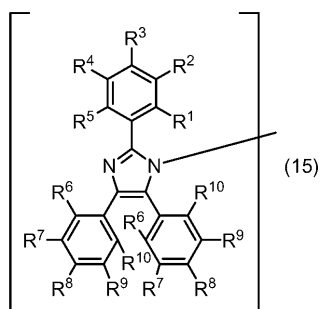
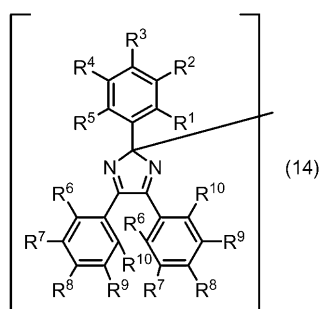
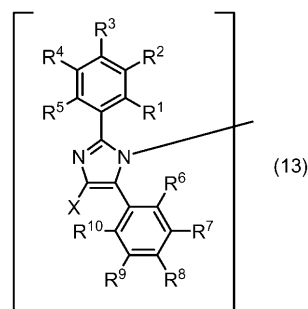
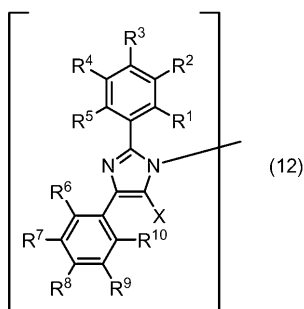
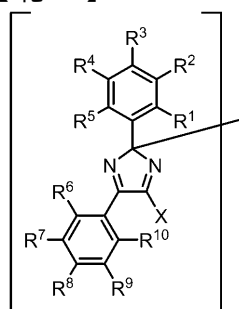


【0009】

式(1)中、 Z^1 は下記一般式(11)、(12)又は(13)で表される基を示し、 Z^2 は下記一般式(11)、(12)、(13)、(14)又は(15)で表される基を示し、式(11)、(12)及び(13)中、 X は下記一般式(21)、(22)又は(23)で表される基を示し、同一分子中に複数の X が存在するときそれらは同一でも異なってもよく、式(11)、(12)、(13)、(14)及び(15)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 及び R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、メトキシ基又はシアノ基を示し、同一分子中に複数の R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 又は R^{10} が存在するときそれらは同一でも異なってもよく、式(22)中、 R^{20} は水素原子又はハロゲン原子を示す。

【0010】

【化1】



【0011】

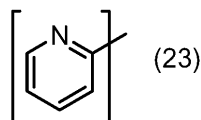
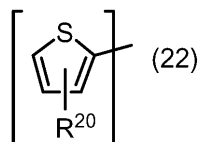
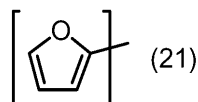
10

20

30

40

【化 2】



【0012】

本発明の感光性樹脂組成物は、特定の複素環基で置換されたイミダゾールの二量体を光重合開始剤として用いたことにより、感度、解像性及び形成されるレジストパターンの密着性が十分に優れたものとなった。

10

【0013】

式(1)においては、 Z^1 及び Z^2 が、それぞれ独立に式(11)、(12)又は(13)で表される基であることが好ましい。これにより、感度、解像度及び密着性がより一層優れたものとなる。同様の観点から、特に、 X が式(22)で表される基であることが好ましい。

【0014】

光重合性化合物は、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。

【0015】

本発明の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に設けられ上記本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層と、を備える。

20

【0016】

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ていたことにより、感度、解像性及び形成されるレジストパターンの密着性が十分に優れたものとなった。

【0017】

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層の一部を光硬化させる工程と、感光性樹脂組成物層のうち光硬化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。

30

【0018】

この形成方法によれば、上記本発明の感光性エレメントを用いたことにより、高い解像度でレジストパターンを形成することが可能であり、密着性に優れ十分に高密度なレジストパターンが得られる。

【0019】

本発明のプリント配線板の製造方法は、上記本発明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。

【0020】

この製造方法によれば、配線パターンが十分に高密度化されたプリント配線板を得ることが可能である。

40

【発明の効果】

【0021】

本発明の感光性樹脂組成物及び感光性エレメントは、感度、解像性及び形成されるレジストパターンの密着性が十分に優れている。また、本発明の感光性樹脂組成物は、低めっき浴汚染及び現像性の点でも良好な特性を有する。

【0022】

本発明のレジストパターンの形成方法によれば、密着性に優れ十分に高密度化されたレジストパターンが得られ、本発明のプリント配線板の製造方法によれば、十分に高密度化されたプリント配線板が得られる。また、本発明のレジストパターンの形成方法及びプリ

50

ント配線板の製造方法は、生産性及び作業性の点でも優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

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、本明細書において、「(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クリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル」とはアクリロイル及びそれに対応するメタクリロイルを意味する。

【0024】

本発明の感光性樹脂組成物は、バインダーポリマーと、エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する。 10

【0025】

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、フェノール系樹脂がバインダーポリマーとして好適である。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、アルカリ現像性の向上の観点からは、アクリル系樹脂が好ましい。

【0026】

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。重合性単量体としては、例えば、スチレン及びその誘導体、アクリルアミド及びその誘導体、アクリロニトリル、ビニルアルコールのエステル、(メタ)アクリル酸及びその誘導体、(メタ)アクリル酸エステル及びその誘導体、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸エステル、フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオン酸がある。1種又は2種以上の重合性単量体を組み合わせ重合することにより、バインダーポリマーが得られる。 20

【0027】

スチレンの誘導体としては、ビニルトルエン、 α -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 -クロロスチレン及び p -プロモスチレンがある。

【0028】

アクリルアミドの誘導体としては、ジアセトンアクリルアミドがある。 30

【0029】

ビニルアルコールのエステルとしては、ビニル- n -ブチルエーテルがある。

【0030】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及び(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステルがある。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(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がある。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの誘導体としては、(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)アクリレート及び2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレートがある。 40

【0031】

(メタ)アクリル酸の誘導体としては、 α -プロモ(メタ)アクリル酸、 α -クロル(メタ)アクリル酸、 α -フリル(メタ)アクリル酸及び α -スチリル(メタ)アクリル酸がある。

【0032】

マレイン酸エステルとしては、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル及びマレ 50

イン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステルがある。

【0033】

バインダーポリマーは、感光性樹脂組成物をアルカリ現像性の点でより優れるものとするため、カルボキシル基を有することが好ましい。カルボキシル基を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とともにラジカル重合することにより製造することができる。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。

【0034】

また、バインダーポリマーは、スチレン又はその誘導体をモノマー単位として有することが好ましい。これにより、レジストパターンの可撓性や、密着性及び剥離特性が良好なものとなる。このような効果を特に顕著に発現させるため、スチレン又はその誘導体のモノマー単位の比率は、バインダーポリマー全体に対して0.1～30質量%であることが好ましく、1～28質量%であることがより好ましく、1.5～27質量%であることが更に好ましい。この比率が0.1質量%未満では密着性が低下する傾向にあり、30質量%を超えると現像の際の剥離片が大きくなるために現像時間が長くなる傾向にある。

10

【0035】

バインダーポリマーの酸価は、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にあり、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にある。溶剤現像により現像する場合、カルボキシル基を有するモノマー単位の比率を小さくすることが好ましい。

20

【0036】

バインダーポリマーの重量平均分子量(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にあり、300000を超えると現像時間が長くなる傾向にある。

【0037】

バインダーポリマーは、感光性基を有していてもよい。

【0038】

単独で又は2種類以上のポリマーを組合わせてバインダーポリマーとして用いることができる。2種類以上を組み合わせ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、又は異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマーの組み合わせが挙げられる。あるいは、特開平11-327137号公報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

【0039】

エチレン性不飽和基を有する光重合性化合物としては、エチレン性不飽和基として、
 - 不飽和結合を有する、
 - 不飽和カルボン酸エステルが好適に用いられる。
 - 不飽和カルボン酸エステルの好適な具体例としては、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物(ウレタンモノマー)、
 - 不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、
 - 不飽和カルボン酸とグリシジル基含有化合物とのエステル、ノニルフェノキシポリエチレンオキシ(メタ)アクリレート及びフタル酸系化合物がある。これらの中でも、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。1種を単独で又は2種類以上の化合物を組合わせて光重合性化合物として用いることができる。

40

【0040】

ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物は、ビスフェノールA誘導体であって(メタ)アクリレート基を有する化合物である。ビスフェノールA系(メタ)アクリレー

50

ト化合物としては、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロイルオキシポリエトキシ)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)プロパン及び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)プロパンがある。

【0041】

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)プロパン及び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)プロパンがある。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。

10

20

【0042】

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)プロパン及び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)プロパンがある。

30

【0043】

ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとジイソシアネート化合物(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)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)アクリレート及びEO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートがある。EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートは、例えば、「UA - 11」(新中村化学工業株式会社製、製品名)が商業的に入手可能である。EO, PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートは、例えば、「UA - 13」(新中村化学工業株式会社製、製品名)が商業的に入手可能である。

40

【0044】

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。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。

【0045】

フタル酸系化合物としては、-クロロ- -ヒドロキシプロピル- ' - (メタ)アクリロイルオキシエチル - o - フタレート及び -ヒドロキシアルキル - ' - (メタ)

50

アクリロイルオキシアルキル - o - フタレートがある。

【0046】

、 - 不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステルとしては、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)アクリレートがある。

10

【0047】

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)アクリレート及びノニルフェノキシウンデカエチレンオキシ(メタ)アクリレートがある。

20

【0048】

光重合性化合物としては、以上のような化合物の他、アクリル酸及びメタクリル酸、又はこれらのアミド、エステル、塩若しく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。

【0049】

反応性ビニルモノマーの具体例としては、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、ジアリー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、ハロースチレン、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基含有芳香族化合物、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、ブタジエンがある。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

30

40

【0050】

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化合物を1種又は2種以上含む成分である。光重合開始剤は上記式(1)で表されるヘキサアリールイミダゾール二量体を少なくとも1種含む。このイミダゾール二量体としては、置換基Xの位置を5位とした場合に、Z¹が式(11)で表される基であるとき、Z²が式(11)又は(14)で表される基である2, 2'-ピイミダゾール、Z²が式(12)又は(15)で表される基である1, 2'-ピイミダゾール及びZ²が式(13)で表される基である2, 3'-ピイミダゾールがあり、Z¹が式(12)で表される基であるとき、Z²が式(12)又は(15)で表される基である1,

50

1', 3'-イミダゾール、Z²が式(13)で表される基である1, 3'-イミダゾール及びZ²が式(14)で表される基である1, 2'-イミダゾールがあり、Z¹が式(13)で表される基であるとき、Z²が式(13)で表される基である3, 3'-イミダゾール、Z²が式(14)で表される基である2, 3'-イミダゾール及びZ²が式(15)で表される基である1, 3'-イミダゾールがある。

【0051】

式(11)~(15)において、Xは上記一般式(21)、(22)又は(23)で表される基を示す。特に、Xは式(22)で表される基であることが好ましい。式(22)中、R²⁰は水素原子又はハロゲン原子を示し、水素原子であることが好ましい。

【0052】

式(11)~(15)において、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹及びR¹⁰はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、メトキシ基又はシアノ基を示す。R¹~R¹⁰は、水素原子又はハロゲン原子であることが好ましい。

【0053】

イミダゾール二量体の好適な具体例としては、2, 2'-ビス-(2-クロロフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-フリル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-プロモフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-フリル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-フリル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-シアノフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-フリル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-メチルフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-フリル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-ジクロロフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-フリル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-クロロフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-プロモフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-シアノフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-メチルフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-チエニル)-イミダゾール、2, 2', 4, 4'-テトラ-(2-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-プロモフェニル)-4, 4'-ビス-(2-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4, 4'-ビス-(2-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-シアノフェニル)-4, 4'-ビス-(2-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-メチルフェニル)-4, 4'-ビス-(2-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4'-ビス-(2-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-クロロフェニル)-4, 4'-ビス-(4-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-プロモフェニル)-4, 4'-ビス-(4-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4, 4'-ビス-(4-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-シアノフェニル)-4, 4'-ビス-(4-クロロフェニル)-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス-(2-メチルフェニル)-4, 4'-ビス-(4-クロロフェ

10

20

30

40

50

- 5, 5' - ビス - (2 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - クロロフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - プロモフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - フルオロフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - シアノフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - メチルフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2', 4, 4' - テトラ - (2 - クロロフェニル) - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - プロモフェニル) - 4, 4' - ビス - (2 - クロロフェニル) - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - フルオロフェニル) - 4, 4' - ビス - (2 - クロロフェニル) - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - シアノフェニル) - 4, 4' - ビス - (2 - クロロフェニル) - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - メチルフェニル) - 4, 4' - ビス - (2 - クロロフェニル) - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4' - ビス - (2 - クロロフェニル) - 5, 5' - ビス - (3 - チェニル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - クロロフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (2 - ピリジル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - プロモフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (2 - ピリジル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - フルオロフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (2 - ピリジル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - シアノフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (2 - ピリジル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2 - メチルフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (2 - ピリジル) イミダゾール二量体、 2, 2' - ビス - (2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (2 - ピリジル) イミダゾール二量体がある。これらの中でも、 2, 2' - ビス - (2 - クロロフェニル) - 4, 4' - ビスフェニル - 5, 5' - ビス - (2 - チェニル) イミダゾール二量体が特に好ましい。

10

20

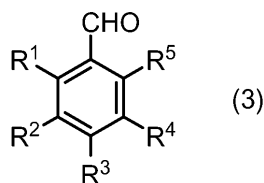
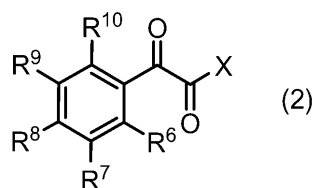
30

【 0 0 5 4 】

これらのヘキサアリアルイミダゾール二量体は、公知の方法により合成することができる。例えば、下記一般式 (2) で表されるジアリアルエタンジオン化合物と下記一般式 (3) で表される芳香族アルデヒド化合物との反応により 2, 4, 5 - トリアリアルイミダゾール又はその塩を得、これを触媒存在下で二量化することにより、ヘキサアリアルイミダゾール二量体を合成することができる。

【 0 0 5 5 】

【 化 3 】



40

【 0 0 5 6 】

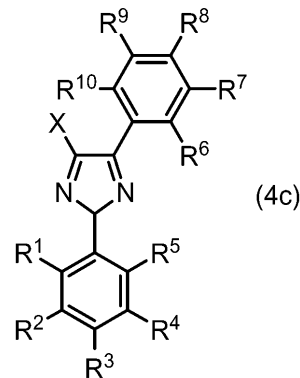
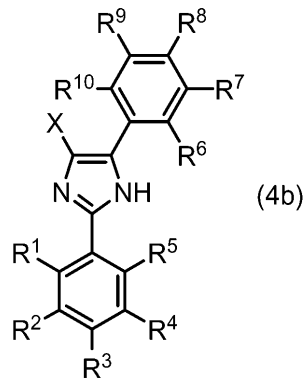
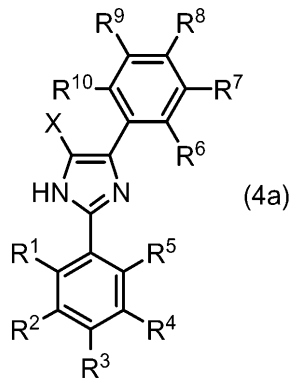
ジアリアルエタンジオン化合物と芳香族アルデヒド化合物との反応は、例えば、以下のような手順で行う。まず、縮合還流管と窒素注入管を取り付けたフラスコに 0.1 モルのジアリアルエタンジオン化合物、 0.05 ~ 0.2 モルの芳香族アルデヒド、 0.2 ~ 0.8 モルの酢酸アンモニウム及び 80 ~ 320 ml の 80 % 酢酸を入れ、これらを 2 ~ 24 時間還流する。反応液を、室温まで冷却してから 2 ~ 5 % の NaHSO₃ を含んだ 40

50

0 ~ 1600 ml の水溶液に注ぐ。このとき析出する固形の生成物をろ過によって取り出し、蒸留水で洗い、5 ~ 24 時間真空乾燥機で乾燥する。この場合の生成物は 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール酢酸塩であり、通常、下記一般式 (4a)、(4b) 又は (4c) で表される 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾールのそれぞれの酢酸塩を含む混合物として得られる。

【0057】

【化4】



10

【0058】

2, 4, 5 - トリアリールイミダゾールの二量化は、例えば、以下のような手順で行う。まず、還流管を取り付けたフラスコに 0.1 モルの 2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール酢酸塩、350 ~ 1400 ml の CH_2Cl_2 、1.5 ~ 6.0 モルの $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 、0.6 ~ 2.5 モルの NaOH 及び 175 ~ 700 ml の蒸留水を入れる。これらを 5 ~ 40 に加熱し 0.1 ~ 24 時間還流する。反応液を室温まで冷やした後、メチレンクロライド層を取り分け、さらに残った水層に再度 175 ~ 700 ml のメチレンクロライドを加え、メチレンクロライド層を取り分ける。取り分けられたメチレンクロライド溶液を合わせ、無水硫酸ナトリウムによって乾燥する。そして、乾燥後のメチレンクロライド溶液を濃縮し、3500 ~ 14000 ml の石油エーテルに注ぎ、析出した固形分をろ過により取り出して、固形の生成物であるヘキサアリールイミダゾール二量体を得る。

20

30

【0059】

光重合開始剤は、式 (1) の化合物の少なくとも 1 種とともに、これ以外の光重合開始剤を更に 1 種以上含んでもよい。式 (1) の化合物以外の光重合開始剤としては、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

40

50

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、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が挙げられる。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も異なってもよい。

【0060】

光重合開始剤のうち、式(1)の化合物以外の化合物の割合は、光重合開始剤全体に対して通常は95質量%以下であり、好ましくは90質量%以下、より好ましくは85質量%以下である。式(1)の化合物以外の化合物の割合が95質量%を超えると本発明の効果の程度が低下する傾向にある。

【0061】

感光性樹脂組成物におけるバインダーポリマーの量は、バインダーポリマー及び光重合性化合物の合計量100重量部に対して20~90重量部が好ましく、30~85重量部がより好ましく、40~80重量部が更に好ましい。この量が20重量部未満では光硬化物が脆くなりやすくなったり感光性エレメントを製造する際の塗膜性が低下したりする傾向にあり、90重量部を超えると感度が低下する傾向にある。

【0062】

感光性樹脂組成物における光重合性化合物の量は、バインダーポリマー及び光重合性化合物の合計量100重量部に対して10~80重量部が好ましく、15~70重量部がより好ましく、20~60重量部が更に好ましい。この量が10重量部未満では感度が低下する傾向にあり、80重量部を超えると光硬化物が脆くなる傾向にある。

【0063】

感光性樹脂組成物における光重合開始剤の量は、バインダーポリマー及び光重合性化合物の合計量100重量部に対して0.01~20重量部が好ましく、0.02~15重量部がより好ましく、0.03~10重量部が更に好ましい。この量が0.01重量部未満では感度が低下する傾向にあり、20重量部を越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層部分の光硬化が十分に進行し難くなる傾向にある。

【0064】

感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、光重合性化合物及び光重合開始剤の他に必要に応じて他の成分を更に含有してもよい。他の成分としては、例えば、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、イメージング剤及び熱架橋剤がある。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。これら他の成分の量は、バインダーポリマー及び光重合性化合物の合計量100重量部に対して各々0.01~20重量部程度とすることが好ましい。

【0065】

以上説明したような感光性樹脂組成物は、そのまま液状レジストとして用いることもできるが、後述の感光性エレメントの形態で用いられることが好ましい。液状レジストとして用いる場合には、例えば、銅、銅系合金、鉄、鉄系合金等の金属面上に感光性樹脂組成物を塗布して乾燥後、必要に応じて保護フィルムを被覆して用いられる。この場合の保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムが好適に用いられる。

10

【0066】

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。図1に示す感光性エレメント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。

【0067】

感光性樹脂組成物層20の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで1~100 μ m程度であることが好ましい。

【0068】

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。重合体フィルムの厚さは、1~100 μ mとすることが好ましい。

20

【0069】

感光性樹脂組成物を支持体10に塗布する際には、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又はこれらの混合物等の溶剤に感光性樹脂組成物を溶解して固形分30~60質量%程度の溶液を調製し、この溶液の状態に塗布することができる。

30

【0070】

塗布は、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中の残存溶剤量は、後の工程での溶剤の拡散を防止する点を考慮すると、2質量%以下が好ましい。

【0071】

保護フィルム30は、支持体10と同様のフィルムを用いることができる。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的一种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していてもよい。

40

【0072】

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

50

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ク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。

【0073】

例えば、感光性エレクトロール1を回路形成用基板上に感光性樹脂組成物層20が密着するように積層する工程と、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層20の一部を光硬化させる工程と、感光性樹脂組成物層20のうち光硬化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。

【0074】

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付きの感光性エレクトロール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/cm²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。感光性樹脂層が積層される面は、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が挙げられる。導体層104を形成する材料としては、銅、銅系の合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス、鉄系合金等の金属が好ましく、中でも銅、銅系合金、鉄系合金が好ましい。

【0075】

積層された感光性樹脂組成物層20は、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することにより露光される（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。

【0076】

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ェット現像、又はドライ現像等で現像して未露光部20a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。

【0077】

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0.2～10J/cm²程度の露光を行うことにより、所望のレジ

10

20

30

40

50

ストパターン 22 を、更に硬化（後硬化）させて用いてもよい。

【0078】

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。

【0079】

次いで、レジストパターン 22 を剥離する工程を経てプリント配線板 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。

【実施例】

【0080】

以下、実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0081】

(1) 2, 2'-ビス-(2-クロロフェニル)-4, 4'-ビスフェニル-5, 5'-ビス-(2-チエニル)イミダゾール二量体（以下「BT-HABI」という）の合成
還流管と窒素注入管を取り付けた 100 ml のフラスコに 5.4 g (0.025 モル) の 1-フェニル-2-(2-チエニル)-エタン-1, 2-ジオン、3.5 g (0.025 モル) の 2-クロロベンズアルデヒド、7.7 g (0.1 モル) の酢酸アンモニウム及び 40 ml の 80% 酢酸を入れ、10 時間還流した。そして、反応液を、室温まで冷却し 2% の NaHSO₃ を含む 200 ml の水溶液に注いだ。ろ過によって取り出した固形生成物を蒸留水で洗浄し、60℃ で 24 時間真空乾燥して、イミダゾール環が o-クロロフェニル基、フェニル基及び 2-チエニル基で置換された構造を有する 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール酢酸塩を得た。

【0082】

次に、還流管を取り付けた 250 ml フラスコに上記で得た 3.97 g (0.01 モル) の 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール酢酸塩、70 ml の CH₂Cl₂、9.87 g (0.3 モル) の K₃Fe(CN)₆、5.0 g (0.125 モル) NaOH 及び 35 ml の蒸留水を入れ、35℃ に加熱して 2 時間還流した。そして、反応液を室温まで冷却し、メチレンクロライド相を取り出し、さらに残った水層から再度 35 ml のメチレンクロライドで抽出した。取り出したメチレンクロライド溶液を合わせ、無水硫酸ナトリウムによって乾燥した。さらにこのメチレンクロライド溶液を濃縮し、700 ml の石油エーテルに注ぎ、固形物を析出させた。生成した固形物をろ別し、30℃ で 5 時間乾燥することによって固形の生成物 (BT-HABI) を得た。得られた BT-HABI の ¹H NMR スペクトルを図 3 に、IR スペクトルを図 4 に、UV スペクトルを図 5 に示す。

【0083】

(2) 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、メチルセロソルブ及びトルエンを質量比 3:2 で混合した混合溶媒 700 g を入れ、窒素ガスを吹き込むとともに、混合溶媒を攪拌しながら 85℃ まで加熱した。そして、85℃ に保たれた混合溶媒に対して、メタクリル酸 130 g、メチルメタクリレート 170 g、エ

10

20

30

40

50

チルアクリレート 100 g、スチレン 100 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 時間かけて滴下した後、攪拌しながら 85 で更に 2 時間保温した。次いで、上記と同様の混合溶媒 60 g にアゾビスイソブチロニトリル 0.3 g を溶解した溶液を 10 分かけてフラスコ内に滴下した。その後、反応液を攪拌しながら 85 で 5 時間保温し、冷却して、重合体の溶液 (a-1) を得た。得られた重合体の溶液は、不揮発分が 41.8 質量%、重量平均分子量が 70000 であった。なお、この重量平均分子量は、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。

【0084】

(3) 感光性エレメントの製造

表 1 に示す量 (重量部) で各成分を混合して、感光性樹脂組成物の溶液を調製した。表中、バインダーポリマーの比率は不揮発分の量で示してある。この感光性樹脂組成物の溶液を、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」という) 上に乾燥後の膜厚が 30 μm となるように塗布した。そして、熱風対流式乾燥機を用いて 100 で乾燥して感光性樹脂組成物層を形成させ、その上に厚さ 35 μm のポリエチレンフィルムを載せた状態でロールで加圧することにより感光性樹脂組成物層を被覆して、実施例 1、2 及び比較例の感光性エレメントを得た。

【0085】

表 1 に記載した材料の詳細は以下の通りである。

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

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

【0086】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	比較例
バインダーポリマー	a-1*1	60	60	60
光重合性化合物	BPE-500	40	40	40
光重合開始剤	BT-HABI (式(1)の化合物)	3.0	2.0	0
	CI-HABI	0	0	3.0
その他	MBO	0.1	0.1	0.1
	マラカイトグリーン	0.05	0.05	0.05
溶剤	トルエン	10	10	10
	メタノール	3	3	3
	MEK	10	10	10

*1: 溶液中の固形分量

【0087】

(4) 感光特性の評価

得られた感光性エレメントについて、感度、密着性及び解像度を以下に示す方法で評価した。結果はまとめて表 2 に示した。

【0088】

高圧水銀灯ランプを有する露光機 ((株) オーク製作所製、HMW-590) を使い、ネガとしてストーファー 4 1 段ステップタブレットとライン/スペースが 10/400 ~ 50/400 (密着性、単位: μm) 及びライン/スペースが 10/10 ~ 50/50 (解像度、単位: μm) の配線パターンを有するフォトツールを感光性エレメント上に置き、その状態で 30、60、90 又は 120 mJ/cm^2 の露光量で露光した。

【0089】

露光後、室温で15分間放置してからPETを除去し、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液(30)をスプレーすることによって現像した。形成されたレジストパターンのステップタブレットの残段数を測定し、ステップタブレット23/41段を得るのに必要となる露光量を計算し、感光性樹脂組成物の感度を比較した。ステップタブレット23/41段を得る露光量が少ないほど、感度が高いことを示す。密着性及び解像性は、現像後に剥離せずに残ったレジストパターンにおける最小ライン幅(μm)を測定することによって求めた。これらの幅が小さいほど密着性、解像度が優れていることを示す。

【0090】

【表2】

		実施例1	実施例2	比較例1
感度(ST=23/41段)	mJ/cm^2	28	37	47
密着性(L/S=x/x)	μm	40	40	90
解像性(L/S=x/400)	μm	60	60	150

10

【0091】

表2に示すように、式(1)の化合物であるBT-HABIを用いた実施例1は、式(1)の化合物に代えてCl-HABIを用いた比較例よりも感度が高く、密着性及び解像性も良好であることが明らかである。更に、実施例2のようにBT-HABIの量を減らした場合でも、比較例1より高い感度を発現するとともに良好な密着性及び解像性を示した。

20

【図面の簡単な説明】

【0092】

【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】BT-HABIの ^1H NMRスペクトルを示す図である。

【図4】BT-HABIのIRスペクトルを示す図である。

【図5】BT-HABIのUVスペクトルを示す図である。

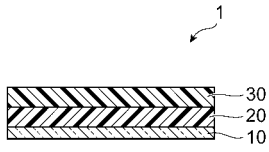
【符号の説明】

30

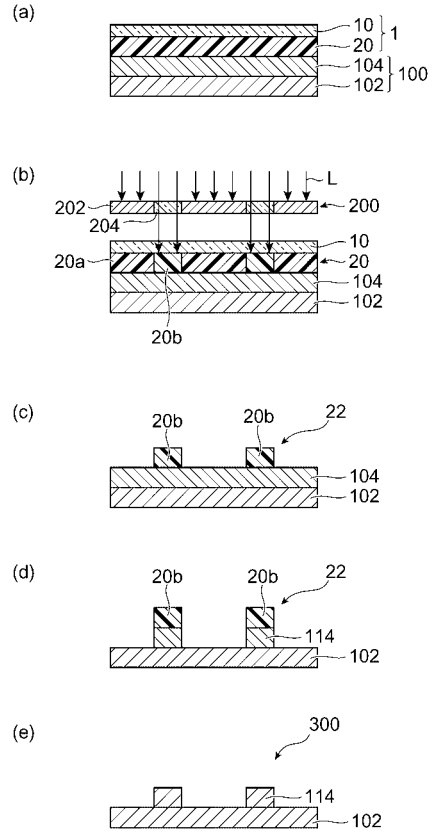
【0093】

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。

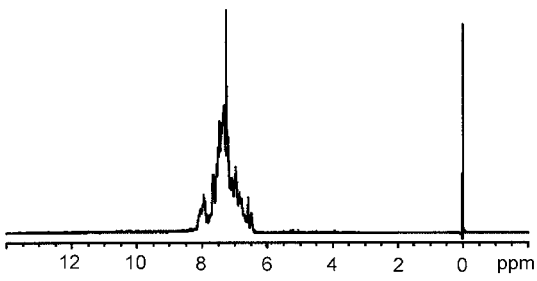
【 図 1 】



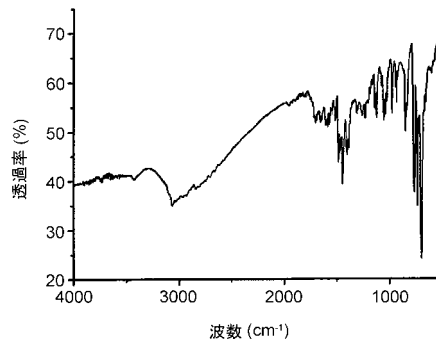
【 図 2 】



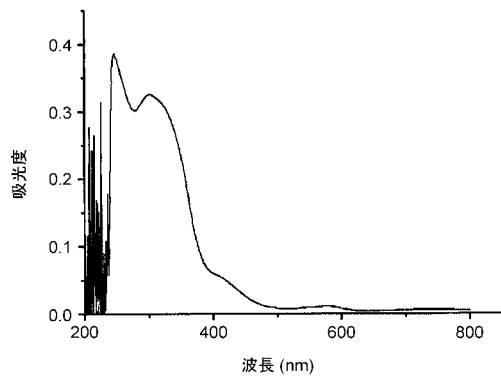
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

(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 1 3 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 鍛治 誠

茨城県日立市東町四丁目 1 3 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 王 宝湖

中華人民共和国上海市閘行区東川路 8 0 0 号

(72)発明者 印 杰

中華人民共和国上海市閘行区東川路 8 0 0 号

F ターム(参考) 2H025 AB11 AB15 AC01 AD01 BC32 BC42 BC51 CA28 CB13 CB14

CB43 CB51 CB52 DA01 EA08 FA17

5E339 BC02 BE13 CC01 CC02 CE11 CF16 CF17 CG04 DD04

5E343 BB24 CC63 DD32 ER16 ER18