

(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2021-15296

(P2021-15296A)

(43) 公開日 令和3年2月12日(2021.2.12)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
G03F	7/09	(2006.01)	G03F	7/09	501	2H225
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	512	5E343
H05K	3/10	(2006.01)	H05K	3/10	C	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2020-182659 (P2020-182659)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	令和2年10月30日 (2020.10.30)		昭和電工マテリアルズ株式会社
(62) 分割の表示	特願2018-553617 (P2018-553617)		東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
	の分割	(74) 代理人	100088155
原出願日	平成28年12月2日 (2016.12.2)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100128381
			弁理士 清水 義憲
		(74) 代理人	100169454
			弁理士 平野 裕之
		(74) 代理人	100160897
			弁理士 古下 智也
		(72) 発明者	桑 壮和
			東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内
		最終頁に続く	

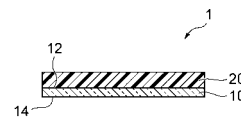
(54) 【発明の名称】 感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、及び、プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 レジストの欠損の発生を抑制することが可能な感光性エレメントを提供する。

【解決手段】 支持フィルム10と、支持フィルム10上に配置された感光層20と、を備える感光性エレメント1であって、感光層20が、バインダーポリマーと、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、支持フィルム10の感光層20側の主面12における直径2 μ m以上の欠陥の数が2 mm²あたり30個以下である、感光性エレメント1。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

支持フィルムと、当該支持フィルム上に配置された感光層と、を備える感光性エレメントであって、

前記感光層が、バインダーポリマーと、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、

前記支持フィルムの前記感光層側の表面における直径 $2\ \mu\text{m}$ 以上の欠陥の数が $2\ \text{mm}^2$ あたり 30 個以下である、感光性エレメント。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

10

【0001】

本発明は、感光性エレメント、並びに、これを用いた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分野及び金属の精密加工分野において、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、支持フィルム、感光性樹脂組成物からなる層（以下、「感光層」という）、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。

【0003】

20

プリント配線板は、例えば、次のようにして製造される。まず、感光性エレメントの保護フィルムを感光層から剥離した後、基板の導電膜上に感光層をラミネートする。次いで、感光層にパターン露光を施した後、未露光部分を現像液で除去し、レジストパターンを形成する。そして、このレジストパターンに基づいて、導電膜をパターンニングすることによってプリント配線板が形成される。

【0004】

前記感光性エレメントに用いられる支持フィルムとしては、ヘーズ値を規定した支持フィルム、滑剤粒子サイズを限定した支持フィルム等が用いられる場合がある（例えば、下記特許文献 1 及び 2 参照）。

【先行技術文献】

30

【特許文献】**【0005】**

【特許文献 1】特開 2001-13681 号公報

【特許文献 2】特開 2014-74764 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

近年の回路形成の高解像度化に伴い、それに用いられる感光性エレメント及び露光装置に求められる解像度が高くなり、感光性エレメントの支持フィルムの滑剤又はその凝集物由来のレジストの欠損（例えば、レジストのカケ等の欠陥）の増加が問題となっている。

40

【0007】

例えば、ヘーズ値又は滑剤粒子サイズを十分に小さくした高透明性の従来の支持フィルムを使用した場合、高解像度用感光性樹脂組成物又は高解像度露光機（例えば、投影露光機及び直接描画露光機）を使用すると、レジストの欠損が大幅に増加してしまう場合がある。

【0008】

本発明は、前記事情を鑑みてなされたものであり、レジストの欠損の発生を抑制することが可能な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、前記感光性エレメントを用いた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を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0009】

従来の感光性エレメントにおけるレジストの欠損について、支持フィルムにおける感光層と接する面における欠陥（例えば、滑剤等の粒子、及び、これに起因する凹凸）が、レジストの欠損を発生させる主な要因であることが、本発明者の検討で判明した。しかしながら、支持フィルム由来のレジストの欠損を低減するために滑剤等の粒子を低減させることは、製造上、大変難しく、滑剤等の粒子のサイズ及び個数を低減させる既存の改良方法には限界がある。

【0010】

これに対し、本発明者は、支持フィルムの欠陥がレジストに及ぼす影響及び原因について詳細に検討を行った。まず、感光層と接する粒子による影響を調べるため、両面に滑剤を塗布した支持フィルムを用いて、支持フィルムにおける感光層と接する面がパターンの欠損の発生に与える影響を調査した。その結果、本発明者は、下記の知見を見出した。すなわち、支持フィルムにおける感光層と接しない面（支持フィルムにおける感光層と接する面の反対面）の欠陥がレジストの欠損へ及ぼす影響が小さいことが明らかとなった。一方、支持フィルムにおける感光層と接する面の欠陥数を低減することによって平滑にすることにより、レジストの欠損を大幅に改善できることが判明した。

【0011】

本発明に係る感光性エレメントは、支持フィルムと、当該支持フィルム上に配置された感光層と、を備える感光性エレメントであって、感光層が、バインダーポリマーと、エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、支持フィルムの感光層側の表面における直径 $2\ \mu\text{m}$ 以上の欠陥の数が $2\ \text{mm}^2$ あたり 30 個以下である。

【0012】

本発明に係る感光性エレメントでは、支持フィルムの感光層側の表面における欠陥数が低減されている。これにより、支持フィルムの感光層側の表面の平滑性が向上することから、レジストの欠損の発生を抑制することができる。また、本発明に係る感光性エレメントによれば、高解像度露光機を使用した場合であっても、レジストの欠損の発生を抑制することが可能であり、良好なレジスト形成性が得られる。

【0013】

本発明に係る感光性エレメントは、支持フィルムが、ポリエステルフィルムと、樹脂層と、滑剤層と、を有し、樹脂層が、感光層とポリエステルフィルムとの間に配置され、滑剤層が、ポリエステルフィルムにおける樹脂層とは反対側に配置されている態様であってもよい。支持フィルムの厚さは、 $1\sim 200\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0014】

支持フィルムのヘーズ値は、 $0.01\sim 1.0\%$ であることが好ましい。

【0015】

本発明に係るレジストパターンの形成方法は、上述の感光性エレメントの感光層を基板上に積層する積層工程と、活性光線を感光層の所定部分に照射して光硬化部を形成する露光工程と、感光層における光硬化部以外の領域を除去する現像工程と、を備える。

【0016】

本発明に係るプリント配線板の製造方法は、上述のレジストパターンの形成方法により形成されたレジストパターンを有する基板に対して、エッチング処理及びめっき処理からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を施す工程を備える。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、レジストの欠損の発生を抑制することが可能な感光性エレメントを提供することができる。また、本発明によれば、前記感光性エレメントを用いた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を提供することができる。本発明によれば、高解像度露光機を使用した場合であっても、レジストの欠損の発生を抑制することが

可能であり、良好なレジスト形成性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明の感光性エレメントの一実施形態を示す模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、図面の寸法比率は、図示の比率に限られるものではない。

【0020】

本明細書において、「(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」の少なくとも一方を意味する。「(メタ)アクリル」等の他の類似の表現においても同様である。

【0021】

<感光性エレメント>

図1は、本実施形態に係る感光性エレメントを示す模式断面図である。図1に示した感光性エレメント1は、支持フィルム10と、感光層(感光性樹脂組成物の層)20と、を備える。感光層20は、支持フィルム10の第1の主面12上に設けられており、第1の主面12に接している。支持フィルム10は、第1の主面12とは反対側に第2の主面14を有している。ここで、第1の主面12とは、支持フィルム10の感光層20側の表面のことをいい、第2の主面14とは、支持フィルム10の感光層20とは反対側の表面のことをいう。

【0022】

従来、露光工程において、支持フィルムに含まれる滑剤又は異物により光散乱が起こると、現像後のレジストに欠損が生じる。特に、高解像度露光機を使用した場合、その光散乱による影響が大きく、現像後のレジストに欠損が生じやすい。そして、このような支持フィルムを有する感光性エレメントをプリント配線板の製造に使用すると、エッチング時のオープン不良発生、又は、めっき時のショート不良発生の一因になり、プリント配線板の製造歩留まりが低下する傾向がある。

【0023】

従来の支持フィルムでは、レジストの欠損の低減を目的に高い透明性を得る観点から、ヘーズ値が0.01~1.0%であることが好ましいとされている。しかしながら、従来、例えば、支持フィルムの滑剤層が感光層側に存在し、感光層に深さ2 μm 以上の凹みが形成されると、レジストの欠損が発生しやすく、また、高解像度露光機を使用した場合にレジストの欠損が特に発生しやすい。

【0024】

これに対し、本実施形態に係る感光性エレメントでは、支持フィルム10の感光層20側の表面(第1の主面12)における直径2 μm 以上の欠陥の数が2 mm^2 あたり30個以下である。これにより、感光層20に深さ2 μm 以上の凹みが形成されることが抑制され、レジストの欠損が発生することを抑制することができる。

【0025】

(支持フィルム)

支持フィルム10は、例えば、基材層(ポリエステルフィルム等)と、樹脂層と、滑剤層(滑剤を含有する層)と、を有している。樹脂層は、感光層20と基材層との間に配置されており、第1の主面12側に位置している。樹脂層は、粒子(例えば微粒子)を含んでいてもよく、滑剤層(滑剤を含有する層)であってもよい。支持フィルム10の第1の主面12は、平滑であることが好ましい。滑剤層は、基材層における樹脂層とは反対側に配置されており、第2の主面14側に位置している。

【0026】

樹脂層(滑剤層等)の厚さは、機械強度を保ちやすい観点から、0.05~5.0 μm であることが好ましい。樹脂層(滑剤層等)は、ローラーコーター、フローコーター、ス

10

20

30

40

50

プレーコーター、カーテンフローコーター、ディップコーター、スリットダイコーター等の公知の方法を用いて形成することができる。

【0027】

支持フィルム10の感光層20側の第1の主面12における直径 $2\mu\text{m}$ 以上の欠陥数は、レジストの欠損の発生を抑制する観点から、 2mm^2 あたり30個以下である。前記欠陥数は、レジストの欠損の発生を更に抑制する観点から、 2mm^2 あたり、20個以下であることが好ましく、10個以下であることがより好ましい。欠陥の直径とは、例えば欠陥の最大径である。面積 2mm^2 の測定領域とは、例えば $18\text{mm}\times 0.11\text{mm}$ の領域である。前記欠陥数は、例えば、複数の測定値の平均値である。前記平均値は、支持フィルム10の感光層20側の表面（第1の主面12）における任意の5箇所の領域の欠陥数を測定して得られる5つの測定値の平均値として得ることができる。欠陥数は、偏光顕微鏡又は光干渉測定法を用いて測定することができる。

10

【0028】

支持フィルム10の第1の主面12中に含まれる欠陥（例えば、滑剤等の粒子）の直径は、 $2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。直径 $2\mu\text{m}$ 未満の欠陥は、支持フィルム10中に数多く含まれていても、光散乱に対する影響は大きくない。その要因は、露光工程において、感光層に光を照射した場合、感光層の光硬化反応は、光照射部のみならず、若干であるが、光が直接照射されていない横方向（例えば、光照射方向に対し垂直方向）へも進行する。そのため、直径が小さい場合は、欠陥の直下における光硬化反応が十分に進行するが、直径が大きくなるに伴い、欠陥の直下における光硬化反応が十分に進行しないため、レジストの微小欠損が発生すると考えられる。

20

【0029】

ここで、支持フィルム10の欠陥とは、支持フィルム10を構成する成分に由来する欠陥等である。欠陥を形成する因子としては、例えば、ポリマーのゲル状物；原料であるモノマー；製造時に使用される触媒；必要に応じて含まれる無機又は有機微粒子が支持フィルム10作製時に凝集し形成される凝集物；滑剤層を支持フィルム10上に塗布した際に発生する滑剤と接着剤による膨らみ；支持フィルム10中に含まれる直径 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子（滑剤等）が挙げられる。支持フィルム10中に含まれる直径 $2\mu\text{m}$ 以上の粒子としては、支持フィルム10の第1の主面12から突出している粒子、支持フィルム10の表面内部に存在する粒子等が挙げられる。前記欠陥数は、粒径の小さな粒子、分散性に優れた粒子等を選択的に用いることで調整することができる。ここで、粒子の平均粒径は、レーザー回折散乱式マイクロトラック粒度分布計等を用いて測定される粒度分布のメジアン径（ d_{50} ）として求めることができる。

30

【0030】

支持フィルム（基材層等）は、特に制限無く用いることができる。支持フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、（以下、「PET」と表記する）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレン-2，6-ナフタレート（PEN）等のポリエステル；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが挙げられる。なお、支持フィルムは、単層であっても、多層であってもよい。

【0031】

支持フィルムのヘーズ値は、 $0.01\sim 1.0\%$ であることが好ましく、 $0.01\sim 0.85\%$ であることがより好ましく、 $0.01\sim 0.7\%$ であることが更に好ましく、 $0.01\sim 0.55\%$ であることが特に好ましい。ヘーズ値が 0.01% 以上であると、支持フィルム自体の製造が容易である傾向がある。ヘーズ値が 1.0% 以下であると、感度及び解像度が低下することを抑制しやすい傾向がある。ここで、「ヘーズ値」とは、曇り度を意味する。ヘーズ値としては、JIS K 7105に規定される方法に準拠して、市販の曇り度計（濁度計）を用いて測定された値を用いることができる。ヘーズ値は、例えば、NDH-5000（日本電色工業株式会社製、商品名）等の市販の濁度計で測定が可能である。

40

【0032】

50

支持フィルムの厚さは、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $11 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $12 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが特に好ましく、 $15 \sim 40 \mu\text{m}$ であることが極めて好ましい。厚さが $1 \mu\text{m}$ 以上であると、感光性エレメントから支持フィルムを剥離する際に支持フィルムが破れることを抑制しやすい傾向がある。厚さが $200 \mu\text{m}$ 以下であると、廉価性に優れる傾向がある。

【0033】

支持フィルムは、市販の一般工業用フィルムの中から、感光性エレメントの支持フィルムとして使用可能なものを入手し、適宜加工して用いられてもよい。支持フィルムとしては、例えば、PETフィルムである「QS-シリーズ」（東レ株式会社製、開発名）が挙げられる。

10

【0034】

（感光層）

感光層20は、感光性樹脂組成物からなる層である。感光層20を構成する感光性樹脂組成物は、例えば、（A）バインダーポリマーと、（B）エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物と、（C）光重合開始剤と、を含有する。以下、各成分について詳細に説明する。

【0035】

〔（A）バインダーポリマー〕

（A）成分であるバインダーポリマーとしては、従来の感光性樹脂組成物に用いられているバインダーポリマーを特に制限なく使用できる。バインダーポリマーとしては、アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、アミド樹脂、アミドエポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂等が挙げられる。これらの中では、アルカリ現像性に優れる観点から、アクリル樹脂が好ましい。バインダーポリマーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【0036】

バインダーポリマーは、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、（メタ）アクリル酸、スチレン、（メタ）アクリル酸アルキル（（メタ）アクリル酸メチル等）、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフルル、（メタ）アクリル酸グリシジル、マレイン酸などが挙げられる。

30

【0037】

バインダーポリマーは、アルカリ現像性に優れる観点から、分子内に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、カルボキシル基を有する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可能であり、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、をラジカル重合させてもよい。カルボキシル基を有する重合性単量体としては、（メタ）アクリル酸が好ましい。バインダーポリマーとしては、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位、及び、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を有するバインダーポリマーが好ましい。

40

【0038】

バインダーポリマーの酸価は、密着性及び解像度が向上しやすい観点から、 $80 \sim 250 \text{mg KOH/g}$ 、 $90 \sim 240 \text{mg KOH/g}$ 、 $100 \sim 230 \text{mg KOH/g}$ 、又は、 $100 \sim 200 \text{mg KOH/g}$ であってもよい。バインダーポリマーの酸価は、バインダーポリマーを構成する構造単位の含有量（例えば、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位）により調整できる。

【0039】

バインダーポリマーの重量平均分子量（ M_w ）は、フィルムの機械強度及び解像度が向上しやすい観点から、 $10000 \sim 100000$ 、 $20000 \sim 80000$ 、又は、 $25000 \sim 60000$ であってもよい。重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーション

50

クロマトグラフィー（GPC）により標準ポリスチレンの検量線を用いて測定することができる。より具体的には実施例に記載の条件で測定することができる。

【0040】

バインダーポリマーの含有量は、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、40～90質量部であることが好ましく、50～80質量部であることがより好ましい。含有量が40質量部以上であると、光硬化物が脆くなることが抑制されやすい傾向にある。含有量が90質量部以下であると、十分な解像度及び光感度が得られやすい傾向にある。

【0041】

〔（B）エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物〕

（B）成分（エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物）は、炭素数2～6のオキシアルキレン単位（アルキレングリコールユニット）を分子内に4～40有する化合物を含むことが好ましい。（B）成分がこのような化合物を含むことによって、（A）成分との相溶性を向上させることができる。

【0042】

前記炭素数2～6のオキシアルキレン単位としては、オキシエチレン単位、オキシプロピレン単位、オキシイソプロピレン単位、オキシブチレン単位、オキシペンチレン単位、オキシヘキシレン単位等が挙げられる、これらの中でも、前記オキシアルキレン単位としては、解像度及び耐めつき性を向上させる観点から、オキシエチレン単位及びオキシイソプロピレン単位からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0043】

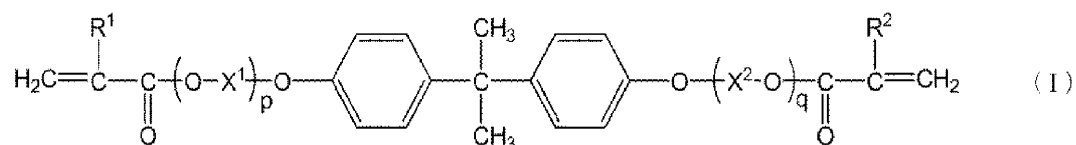
また、光重合性化合物の中でも、本発明の効果をより確実に得ることができる傾向がある観点から、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物、及び、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種が特に好ましく使用できる。

【0044】

前記ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物としては、下記一般式（I）で表される化合物が好ましい。

【0045】

【化1】



【0046】

前記一般式（I）中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、メチル基であることが好ましい。 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に炭素数2～6のアルキレン基を示す。 p 及び q は、 $p+q=1\sim40$ を満たす。 $p+q$ の値は、2～40であることが好ましく、4～40であることがより好ましく、5～30であることが更に好ましく、8～20であることが特に好ましく、8～16であることが極めて好ましく、8～12であることが非常に好ましい。なお、 p 及び q は、構成単位の構成単位数を示す。従って、単一の分子においては整数値を示し、複数種の分子の集合体としては、平均値である有理数を示す。以下、構成単位の構成単位数については同様である。

【0047】

$p+q$ の値が1以上であると、（A）成分との相溶性が低下することが抑制され、回路形成用基板に感光性エレメントをラミネートした際に剥がれることを抑制しやすい傾向がある。 $p+q$ の値が40以下であると、親水性が増加することが抑制され、現像時にレジスト像が剥がれにくく、半田めっき等に対する耐めつき性が低下するが抑制されやすい傾向がある。そして、いずれの場合でも、感光性エレメントの解像度が低下することが抑制

10

20

30

40

50

されやすい傾向がある。

【0048】

炭素数2～6のアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基及びヘキシレン基が挙げられる。これらの中では、解像度及び耐めっき性を向上させる観点から、エチレン基及びイソプロピレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

【0049】

前記一般式(I)で表される化合物としては、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、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などが挙げられる。

10

【0050】

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、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)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらのうち、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、FA-321M(商品名、日立化成株式会社製)として商業的に入手可能である。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(商品名、新中村化学工業株式会社製)として商業的に入手可能である。2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-200(商品名、新中村化学工業株式会社製)として商業的に入手可能である。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

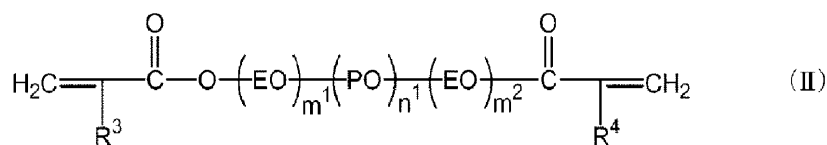
【0051】

ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、下記一般式(II)で表される化合物、下記一般式(III)で表される化合物、及び、下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

30

【0052】

【化2】



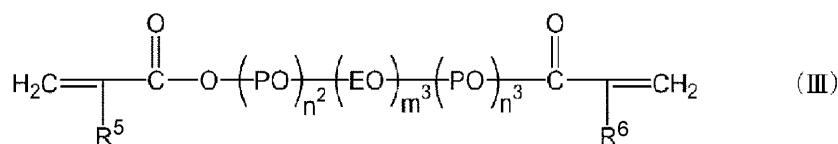
【0053】

一般式(II)中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のアルキル基を示し、EOはオキシエチレン単位を示し、POはオキシプロピレン単位を示し、 m^1 、 m^2 及び n^1 は、 $m^1 + m^2 + n^1 = 4 \sim 40$ を満たす。

40

【0054】

【化3】



【0055】

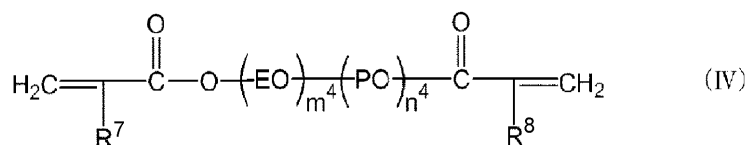
一般式(III)中、 R^5 及び R^6 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～3のア

50

ルキル基を示し、EOはオキシエチレン単位を示し、POはオキシプロピレン単位を示し、 m^3 、 n^2 及び n^3 は $m^3 + n^2 + n^3 = 4 \sim 40$ を満たす。

【0056】

【化4】



【0057】

10

一般式 (IV) 中、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 1～3 のアルキル基を示し、EOはオキシエチレン単位を示し、POはオキシプロピレン単位を示し、 m^4 及び n^4 は、 $m^4 + n^4 = 4 \sim 40$ を満たす。

【0058】

一般式 (II)、(III) 及び (IV) における炭素数 1～3 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基及びイソプロピル基が挙げられ、メチル基が好ましい。一般式 (II)、(III) 及び (IV) におけるオキシエチレン基の構成単位の総数 ($m^1 + m^2$ 、 m^3 及び m^4) は、各々独立に 1～30 であることが好ましく、1～10 であることがより好ましく、4～9 であることが更に好ましく、5～8 であることが特に好ましい。この構成単位の総数が 30 以下であると、十分なテント信頼性及びレジスト形状が得られやすい傾向がある。

20

【0059】

一般式 (II)、(III) 及び (IV) におけるオキシプロピレン基の構成単位の総数 (n^1 、 $n^2 + n^3$ 、及び、 n^4) は、各々独立に 1～30 であることが好ましく、5～20 であることがより好ましく、8～16 であることが更に好ましく、10～14 であることが特に好ましい。この構成単位の総数が 30 以下であると、十分な解像度が得られやすく、スラッジが発生することが抑制されやすい傾向がある。

【0060】

一般式 (II) で表される化合物の具体例としては、例えば、 R^3 及び R^4 がメチル基、 $m^1 + m^2 = 4$ (平均値)、 $n^1 = 1^2$ (平均値) であるビニル化合物 (日立化成株式会社製、商品名：FA-023M) が挙げられる。

30

【0061】

一般式 (III) で表される化合物の具体例としては、例えば、 R^5 及び R^6 がメチル基、 $m^3 = 6$ (平均値)、 $n^2 + n^3 = 12$ (平均値) であるビニル化合物 (日立化成株式会社製、商品名：FA-024M) が挙げられる。

【0062】

一般式 (IV) で表される化合物の具体例としては、例えば、 R^7 及び R^8 が水素原子、 $m^4 = 1$ (平均値)、 $n^4 = 9$ (平均値) であるビニル化合物 (新中村化学工業株式会社製、商品名：NKエステルHEMA-9P) が挙げられる。

【0063】

40

(B) 成分としては、上記一般式 (I)～(IV) で表される化合物の他、ジペンタエリスリトール由来の骨格を有する (メタ) アクリレート化合物等を用いることができる。ジペンタエリスリトール由来の骨格を有する (メタ) アクリレート化合物とは、ジペンタエリスリトールと、(メタ) アクリル酸とのエステル化物を意味するものとし、当該エステル化物には、アルキレンオキシ基で変性された化合物も含有するものと定義する。また、一分子中におけるエステル結合の数は 6 であるが、エステル結合の数が 1～5 の化合物が混合していてもよい。本化合物は、DPH-12E (商品名、新中村化学工業株式会社製) として商業的に入手可能である。

【0064】

(B) 成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

50

【0065】

(B)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、10～60質量部であることが好ましく、20～50質量部であることがより好ましい。含有量が10質量部以上であると、十分な解像度及び光感度が得られやすい傾向がある。含有量が60質量部以下であると、光硬化物が脆くなることが抑制されやすい傾向がある。

【0066】

[(C)光重合開始剤]

(C)成分(光重合開始剤)としては、例えば、ベンゾフェノン；N，N，N'，N'-テトラメチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン(別名：ミヒラーケトン)等のN，N，N'，N'-テトラアルキル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン；2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン等の芳香族ケトン；アルキルアントラキノン等のキノン化合物；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；1-フェニル-3-(4-メトキシスチリル)-5-(4-メトキシフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン化合物；4-tert-ブチルカテコール等のカテコール化合物が挙げられる。これらの中では、密着性及び感度を向上させる観点から、2，4，5-トリアリールイミダゾール二量体が好ましい。(C)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0067】

(C)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましく、0.2～10質量部であることがより好ましく、0.5～5質量部であることが更に好ましい。含有量が0.1質量部以上であると、十分な光感度が得られやすい傾向がある。含有量が20質量部以下であると、露光の際に感光性樹脂組成物の表面での光吸収が増大することが抑制され、内部の光硬化が不十分となることが抑制されやすい傾向がある。

【0068】

[その他の成分]

感光性樹脂組成物は、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、染料(マラカイトグリーン等)、光発色剤(トリプロモフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット等)、熱発色防止剤、可塑剤(p-トルエンスルホンアミド等)、顔料、充填剤、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、熱架橋剤などの添加剤を含有してもよい。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの添加剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して各々0.01～20質量部であってもよい。

【0069】

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及び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質量%程度の溶液として調製することができる。

【0070】

感光性エレメント 1 における感光層 20 は、上述の感光性樹脂組成物を支持フィルム 10 上に塗布した後に溶剤を除去することにより形成することができる。ここで、塗布方法としては、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアードライブコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法を採用することができる。また、溶剤の除去は、例えば、70～150℃で5～30分間程度処理することで行うことができる。なお、感光層 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観点から、2 質量%以下であることが好ましい。

【0071】

感光性エレメント 1 は、感光層 20 の支持フィルム 10 とは反対側に保護フィルム（図示せず。）を備えていてもよい。保護フィルムとしては、感光層 20 と支持フィルム 10 との間の接着力よりも、感光層 20 と保護フィルムとの間の接着力が小さくなるようなフィルムを用いることが好ましい。保護フィルムとしては、低フィッシュアイのフィルムを用いることが好ましい。保護フィルムとしては、例えば、不活性なポリオレフィンフィルム（ポリエチレン、ポリプロピレン等）が挙げられる。保護フィルムとしては、感光層 20 からの剥離性に優れる観点から、ポリエチレンフィルムが好ましい。保護フィルムの厚さは、用途により異なるが1～100μm程度であることが好ましい。

【0072】

感光性エレメント 1 は、支持フィルム 10、感光層 20 及び保護フィルムの他に、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層又は保護層を更に備えていてもよい。

【0073】

感光性エレメント 1 は、例えば、そのままの状態で貯蔵されてもよく、感光層 20 上に保護フィルムを積層し、円筒状の巻芯に巻き取った状態で貯蔵されてもよい。この際、支持フィルム 10 が最外層になるようにロール状に巻き取られることが好ましい。

【0074】

<レジストパターンの形成方法>

本実施形態に係るレジストパターンの形成方法は、感光性エレメント 1 の感光層 20 を基板上に積層する積層工程と、活性光線を感光層 20 の所定部分に照射して光硬化部を形成する露光工程と、感光層 20 における光硬化部以外の領域を除去する現像工程と、を備える。

【0075】

積層工程では、例えば、感光性エレメントの感光層及び支持フィルムをこの順に基板上に積層する。積層工程において、感光層 20 を基板上に積層する方法としては、例えば、感光層 20 上に保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去した後、感光層 20 を70～130℃程度に加熱しながら基板に0.1～1MPa程度の圧力で圧着することにより積層する方法が挙げられる。積層工程において、減圧下で積層することも可能である。なお、基板における感光層 20 が積層される表面は、通常、金属面であるが、特に制限されない。また、積層性を更に向上させるために、基板の予熱処理を行ってもよい。

【0076】

次に、前記積層工程で積層が完了した感光層 20 に対して、ネガ又はポジマスクパターンを有するフォトリソマスクを支持フィルム 10 の第 2 の主面 14 に位置合わせをして密着させる。

【0077】

次に、露光工程では、例えば、支持フィルム 10 を通して感光層 20 の所定部分に活性光線を照射して、感光層 20 に光硬化部を形成させる。露光工程では、例えば、感光層 20 に対して、支持フィルム 10 を通して活性光線を画像状に照射し、感光層 20 に光硬化部を形成させることによって行われる。前記活性光線の光源としては、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、可視光等を有効に放射する光源）が用いられる。また、レーザー直接描画露光法も使用す

10

20

30

40

50

ることができる。

【0078】

前記露光工程後、フォトマスクを支持フィルム10から剥離する。次に、支持フィルム10を感光層20から剥離除去する。

【0079】

次に、現像工程では、感光層における前記光硬化部以外の領域を除去する。現像工程では、例えば、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、ドライ現像等で感光層20の未露光部（未光硬化部）を除去して現像し、レジストパターンを製造することができる。

【0080】

10

アルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5質量%炭酸ナトリウム溶液、0.1～5質量%炭酸カリウム溶液、及び、0.1～5質量%水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。アルカリ性水溶液のpHは、9～11の範囲であることが好ましい。アルカリ性水溶液の温度は、感光層20の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液は、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を含ってもよい。現像方法としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング及びスラッピングが挙げられる。

【0081】

また、現像工程後の処理として、必要に応じて、60～250℃程度の加熱、又は、0.2～10J/cm²程度の露光を行うことにより、レジストパターンを更に硬化してもよい。

20

【0082】

上述の方法によって、配線パターンが形成された導体層上にレジストパターンを形成することができる。レジストパターンは、実装部品の接合時に、導体層上の不必要な部分へのはんだの付着を防ぐソルダーレジストとして用いることができる。

【0083】

また、上述の形成方法により得られたレジストパターンは、物理特性（引張強度、伸び率等）に優れ、且つ、耐電食性を満足する硬化樹脂をリジット状の基材上に形成するために用いられてもよく、リジット状の基材上に形成される永久マスク（ソルダーレジスト）として使用されることが好ましい。レジストパターンは、具体的には、リジット基板を備えるプリント配線板のソルダーレジスト、又は、リジット基板を備える半導体パッケージ基板のソルダーレジストとして用いられると有用である。

30

【0084】

＜プリント配線板の製造方法＞

本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、前記レジストパターンの形成方法により形成されたレジストパターンを有する基板に対して、エッチング処理及びめっき処理からなる群より選ばれる少なくとも1種を施す工程を備える。ここで、基板のエッチング又はめっきは、現像されたレジストパターンをマスクとして用いて、基板の表面を公知の方法によりエッチング又はめっきすることによって行うことができる。

【0085】

エッチングに用いられるエッチング液としては、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、及び、アルカリエッチング溶液を用いることができる。めっきとしては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、及び、金めっきが挙げられる。

40

【0086】

エッチング又はめっきを行った後、レジストパターンは、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。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10質量%水酸化ナトリウム水溶液、及び、1～10質量%水酸化カリウム水溶液が用いられる。また、剥離方法としては、例えば、浸漬方式及びスプレー方式が挙げられる。なお、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あってもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

【0087】

50

絶縁層と、絶縁層上に形成された導体層と、を備えた基板に対してめっきが行われる場合には、レジストパターン以外の導体層を除去する必要がある。この除去方法としては、例えば、レジストパターンを剥離した後に軽くエッチングする方法；前記めっきに続いてはんだめっき等を行った後にレジストパターンを剥離することで配線部分をはんだでマスクし、次いで、はんだでマスクされていない部分の導体層のみをエッチング可能なエッチング液を用いて処理する方法が挙げられる。

【0088】

＜半導体パッケージ基板の製造方法＞

本実施形態に係る感光性エレメントは、リジット基板と、当該リジット基板上に配置された絶縁膜とを備える半導体パッケージ基板に用いることもできる。この場合、感光層の光硬化部を絶縁膜として用いればよい。感光層の光硬化部を、例えば半導体パッケージ用のソルダーレジストとして用いる場合、上述のレジストパターンの形成方法における現像終了後、はんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀灯による紫外線照射又は加熱を行うことが好ましい。紫外線を照射させる場合は、必要に応じて、その照射量を調整することが可能であり、例えば $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 程度の照射量で照射を行うこともできる。また、レジストパターンを加熱する場合は、 $100 \sim 170^\circ\text{C}$ 程度の範囲で $15 \sim 90$ 分程度加熱が行われることが好ましい。さらに、紫外線照射と加熱とを同時に行うことも可能であり、いずれか一方を実施した後、他方を実施することもできる。紫外線の照射と加熱とを同時に行う場合、はんだ耐熱性、耐薬品性等を効果的に付与する観点から、 $60 \sim 150^\circ\text{C}$ に加熱することがより好ましい。

【0089】

このソルダーレジストは、基板にはんだ付けを施した後の配線の保護膜を兼ね、物理特性（引張強度、伸び率等）及び耐熱衝撃性に優れているため、半導体パッケージ用の永久マスクとして有効である。

【0090】

このようなレジストパターンを備える半導体パッケージ基板は、その後、半導体素子等の実装（例えば、ワイヤーボンディング及びはんだ接続）が行われた後、パソコン等の電子機器へ装着される。

【0091】

本実施形態に係る感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、プリント配線板及び半導体パッケージ基板の製造方法によれば、支持フィルムを備える感光性エレメントにおいて、支持フィルムの感光層側の表面（第1の主面12）における欠陥数を低減させているため、レジストの欠損を十分に低減することができる。特に、高解像度露光機を使用した場合、そのレジストの欠損を低減することができる。

【0092】

ところで、微細回路形成用露光機の焦点深度（焦点範囲）は、例えば、 $4 \mu\text{m}$ の解像度を得る場合に $\pm 40 \mu\text{m}$ であり、 $2 \mu\text{m}$ 以下の解像度を得る場合に $\pm 10 \mu\text{m}$ である。このように、微細な回路（高解像度）を得る場合、焦点深度は狭くなる。ここで、焦点深度の範囲外の位置に滑剤層（例えば、図1の第2の主面14側に配置された滑剤層）が配置されていると、欠損が少なくなりやすい。また、感光層に接する面（例えば、図1の第1の主面12）が焦点深度の範囲内に含まれる場合、当該面は平滑であることが好ましい。

【0093】

以上、本発明をその実施形態に基づいて詳細に説明したが、本発明は前記実施形態に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【実施例】

【0094】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0095】

< バインダーポリマーの合成 >

表 1 に示した組成のバインダーポリマーを下記の合成例に従って合成した。

【 0 0 9 6 】

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、質量比 6 : 4 であるトルエン及びメチルセロソルブの配合物 4 2 0 g を加えた後、窒素ガスを吹き込みながら攪拌し、8 0 °C まで加熱した。また、共重合単量体として表 1 の所定の材料を混合した溶液（以下、「溶液 a」という）を用意し、8 0 °C に加熱された前記配合物（トルエン：メチルセロソルブ＝質量比 6 : 4）に溶液 a を 4 時間かけて滴下した。そして、質量比 6 : 4 であるトルエン及びメチルセロソルブの配合物 4 0 g を用いて滴下ロートを洗浄し、フラスコに加えた。次いで、8 0 °C で攪拌しながら 2 時間保温した。さらに、質量比 6 : 4 であるメチルセロソルブ及びトルエンの配合物 4 0 g にアゾビスイソブチロニトリル 1 . 0 g を溶解した溶液を、3 0 分かけてフラスコ内に滴下した。質量比 6 : 4 であるトルエン及びメチルセロソルブの配合物 1 2 0 g を用いて滴下ロートを洗浄し、溶液 a に加えた。滴下後の溶液を攪拌しながら 8 0 °C で 3 時間保温した後、3 0 分間かけて 9 0 °C に加温した。9 0 °C で 2 時間保温した後に冷却し、（A）成分であるバインダーポリマー溶液を得た。このバインダーポリマー溶液にトルエンを加えて、不揮発成分濃度（固形分濃度）を 4 0 質量％に調整した。バインダーポリマーの重量平均分子量を測定した。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（GPC）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することにより算出した。GPC の条件を以下に示す。また、酸価は、下記測定手順に従い測定した。重量平均分子量及び酸価の測定結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 7 】

〔 G P C 条件 〕

ポンプ：日立 L - 6 0 0 0 型〔株式会社日立製作所製〕

カラム：Gel pack GL - R 4 2 0 + Gel pack GL - R 4 3 0 + Gel pack GL - R 4 4 0 （計 3 本）〔以上、日立化成株式会社製、商品名〕

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：4 0 °C

流量：2 . 0 5 m L / 分

検出器：日立 L - 3 3 0 0 型 R I 〔株式会社日立製作所製、商品名〕

【 0 0 9 8 】

〔 酸価の測定方法 〕

合成したバインダーポリマー溶液を三角フラスコに秤量した後、混合溶剤（質量比：トルエン／メタノール＝7 0 ／3 0）を加えてバインダーポリマーを溶解させた。次に、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を添加した後、0 . 1 N 水酸化カリウムアルコール溶液で滴定し、酸価を測定した。

【 0 0 9 9 】

【表 1】

項目			A-1
(A) 成分	合成時の仕込量 [g]	メタクリル酸	162
		メタクリル酸メチル	30
		スチレン	270
		メタクリル酸ベンジル	138
		アゾビスイソブチロニトリル	5.4
	質量比	メタクリル酸	27
		メタクリル酸メチル	5
		スチレン	45
		メタクリル酸ベンジル	23
	特性	重量平均分子量	45000
		酸価 [mgKOH/g]	107

10

【0100】

＜感光性樹脂組成物の溶液の調製＞

下記表 2 に示した各成分を配合して感光性樹脂組成物の溶液を調製した。

【0101】

【表 2】

成分	材料	配合量[g]
(A) 成分	A-1	145
(B) 成分	FA-321M (EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、日立化成株式会社、商品名)	28
	BPE-200 (EO変性ビスフェノールAジメタクリレート、新中村化学工業株式会社、商品名)	10
	DPH-12E (ジペンタエリスリトールEO変性アクリレート、新中村化学工業株式会社、商品名)	5
(C) 成分	2-(α -クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体	2.9
	1-フェニル-3-(4-メトキシシチリル)-5-(4-メトキシフェニル)ピラゾリン	0.02
	4- α -ブチルカテコール	0.05
その他の成分	ロイコクリスタルバイオレット	0.5
	マラカイトグリーン	0.03
溶剤	メタノール	5
	アセトン	9
	トルエン	5

20

30

【0102】

＜感光性エレメントの作製＞

感光性エレメントの支持フィルムとして、表 3 に示した支持フィルム（表 3 中、「フィルム名」）を用意した。各支持フィルムの詳細は下記のとおりである。

【0103】

Q S シリーズ：P E T フィルムと、当該 P E T フィルムの両面に配置された滑剤層（粒子を含有する樹脂層）と、を有する 3 層構造の二軸配向フィルム。一方の滑剤層に含まれる滑剤の数が他方の滑剤層に比べて極めて少ない；東レ株式会社製

40

F B - 4 0：P E T フィルムと、当該 P E T フィルムの両面に配置された滑剤層（粒子を含有する樹脂層。含まれる粒子の平均粒径：1 μ m 以下）と、を有する 3 層構造の二軸配向フィルム；東レ株式会社製

A - 1 5 1 7：P E T フィルムと、当該 P E T フィルムの一方面に配置された第 1 の滑剤層（粒子を含有する樹脂層）と、前記 P E T フィルムの他方面に配置された第 2 の滑剤層（粒子を含有する樹脂層。含まれる粒子の平均粒径：2 μ m 以上）とを有する 2 層構造の二軸配向フィルム；東洋紡績株式会社製

A - 4 1 0 0：P E T フィルムと、当該 P E T フィルムの一方面に配置された第 1 の滑

50

剤層（粒子を含有する樹脂層）と、前記PETフィルム他方面に配置された第2の滑剤層（粒子を含有する樹脂層。含まれる粒子の平均粒径： $2\mu\text{m}$ 以上）とを有する2層構造の二軸配向フィルム；東洋紡績株式会社製

G2H：粒子（平均粒径： $2\mu\text{m}$ 以上）を含有する単層構造の二軸配向PETフィルム；帝人デュボンフィルム株式会社製

【0104】

支持フィルムの厚さ、支持フィルムの表面における直径 $2\mu\text{m}$ 以上の欠陥数、透過率、及び、ヘーズ値を測定した結果を表3に示す。欠陥数は、 2mm^2 （ $18\text{mm}\times 0.11\text{mm}$ ）の領域に存在する直径 $2\mu\text{m}$ 以上の欠陥（凝集物の粒子等）の数を、光干渉を用いて測定した。測定機としては、レーザーテック社製の商品名「ハイブリッドコンフォーカル顕微鏡」を用いた。その際の測定数（ n 数）は5とし、平均値を算出した。感光層が形成される面（図1の第1の主面12。表3中、「感光層側の面」）、及び、感光層が形成される面とは反対側の面（図1の第2の主面14。表3中、「感光層とは反対側の面」）における欠陥数を測定した。透過率及びヘーズ値は、ヘーズメーターNDH5000（日本電色工業株式会社製）を用いて測定した。

10

【0105】

次に、それぞれの支持フィルム上に前記感光性樹脂組成物の溶液を、厚さが均一になるように塗布した後、 100°C の熱風対流乾燥機で2分間乾燥して溶剤を除去した。支持フィルムとしてA-1517又はA-4100を用いる場合、第2の滑剤層（粒子を含有する樹脂層。含まれる粒子の平均粒径： $2\mu\text{m}$ 以上）上に感光層を形成した。乾燥後、ポリエチレン製の保護フィルム（タマポリ株式会社製、商品名「NF-15A」、厚さ： $28\mu\text{m}$ ）で感光層を被覆して感光性エレメントを得た。なお、乾燥後の感光層の厚さは $10\mu\text{m}$ であった。

20

【0106】

<積層体の作製>

銅箔（厚さ： $35\mu\text{m}$ ）を両面に積層したガラスエポキシ材である両面銅張積層板（日立化成株式会社製、商品名「MLC-E-679」、 $125\text{mm}\times 200\text{mm}$ 角）の銅表面を酸洗及び水洗後、空気流で乾燥した。得られた銅張積層板を 80°C に加熱した後、保護フィルムを剥離しながら、感光層が銅表面に接するように感光性エレメントをラミネートした。これにより、銅張積層板、感光層及び支持フィルムの順に積層された積層体を得た。ラミネートは、 110°C のヒートロールを用いて、 0.4MPa の圧着圧力、 $1.5\text{m}/\text{分}$ のロール速度で行った。

30

【0107】

<評価>

（最少現像時間の測定）

高圧水銀灯を有する投影露光機（UX-7シリーズ、ウシオ電機株式会社製）を用いて試験片（積層体）の感光層を $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した後、支持フィルムを剥離した。次に、感光層をスプレー現像し、未露光部が完全に除去される時間を測定し、最少現像時間として得た。測定結果を表3に示す。

【0108】

（光感度の測定）

試験片（積層体）の支持フィルム上に、ネガとして41段ステップタブレットを載置した。そして、高圧水銀灯を有する投影露光機（UX-7シリーズ、ウシオ電機株式会社製）を用いて、現像後のレジスト硬化段数が9段となる所定の照射エネルギー量を求めるため、照射量を調整しつつ感光層を露光した。

【0109】

次に、支持フィルムを剥離し、 30°C の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を最少現像時間の2倍の時間でスプレー現像し、未露光部分を除去して現像を行った。そして、銅張積層板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数が9段になっていることを確認し、前記露光における照射エネルギー量（露光量、 mJ/cm^2 ）を得た。測定結果を表3

50

に示す。照射エネルギー量の値が小さいほど、光感度が高いことを示す。

【0110】

（密着性及び解像度の測定）

密着性及び解像度を調べるため、41段ステップタブレットを有するフォットツールと、密着性評価用ネガとしてライン幅／スペース幅が2／6～20／90（単位：μm）の配線パターンを有するガラスクロムタイプのフォットツールと、解像度評価用ネガとしてライン幅／スペース幅が2／2～20／20（単位：μm）の配線パターンを有するガラスクロムタイプのフォットツールと、高圧水銀灯を有する投影露光機（UX-7シリーズ、ウシオ電機株式会社製）とを用いて、41段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が9段となる照射エネルギー量で前記積層体の感光層の露光を行った。次に、支持フィルムを剥離し、30℃で1質量％炭酸ナトリウム水溶液を最少現像時間の2倍の時間でスプレー現像し、未露光部分を除去して現像を行った。ここで、密着性及び解像度は、現像処理によって未露光部をきれいに除去することができたライン幅間のスペース幅の最も小さい値（単位：μm）により評価した。なお、密着性及び解像度の評価は、数値が小さいほど良好な値である。結果を表3に示した。

【0111】

（レジスト欠損の評価）

走査型電子顕微鏡SU-1500（株式会社日立製作所製）を用いて、前記密着性及び解像度の測定で使用した基板のレジストラインを観察し、2mm²あたりのレジスト欠損の数を評価した。結果を表3に示した。

【0112】

【表3】

項目		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
支持フィルム	フィルム名	QS-シリーズ	QS-シリーズ	QS-シリーズ	FB-40	A-1517	A-4100	G2H
	厚さ[μm]	16	25	38	16	16	50	15.5
	欠陥数	10	10	10	40	150	150	500<
	感光層側の面							
	透過率[%]	89	89	89	89	89	89	88
支持フィルム	ヘーズ値[%]	0.5	0.5	0.5	0.7	0.6	0.6	2.5
	最少現像時間[秒]	10	10	10	10	10	10	10
	光感度(露光量)[mJ/cm ²]	230	230	230	230	230	230	230
	ステップタブレット段数[x41]	9	9	9	9	9	9	9
	密着性[μm]	3	3	3	3	3	3	4
支持フィルム	解像度[μm]	3	3	3	3	3	3	4
	2mm ² あたりのレジスト欠損数	<10	<10	<10	20	50<	50<	50<

【0113】

高解像度投影式露光機でST=9／41となるように低硬化段数で露光した場合、実施例1～3では、レジストの欠損が確認されなかったのに対し、比較例1～4では、支持フィルムの滑剤等に由来すると考えられるレジストの欠損が確認された。

【0114】

比較例1で用いた支持フィルムの滑剤の粒径は、比較例2～4に含まれる滑剤の粒径より小さいが、感光層と支持フィルムとの界面（支持フィルムの感光層側の表面）に、滑剤等に由来する多数の欠陥が存在するため、その欠陥が露光光線を遮断し、レジスト欠損を発生させると考えられる。比較例2及び3では、感光層と支持フィルムとの界面（支持フィルムの感光層側の表面）に存在する滑剤数が多いため、その凝集物が露光光線を遮断し、レジスト欠損を発生させると考えられる。

【0115】

本発明によれば、レジストの欠損の発生を抑制することが可能な感光性エレメントを提供することができる。また、本発明によれば、前記感光性エレメントを用いた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を提供することができる。

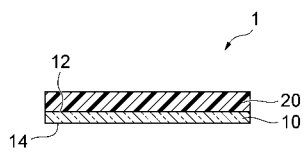
【符号の説明】

【0116】

1…感光性エレメント、10…支持フィルム、12…第1の主面（支持フィルムの感光層側の表面）、14…第2の主面（支持フィルムの感光層とは反対側の表面）、20…感

光層（感光性樹脂組成物の層）。

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 松村 遼

東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 昭和電工マテリアルズ株式会社内

Fターム(参考) 2H225 AC34 AC36 AC63 AD24 AM13P AM22P AM23P AM32P AM45N AM62N

AN10P AN12P AN21P AN47P AN66P AN82P BA02P BA17P BA18P CA13

CB05 CC01 CC13

5E343 CC61 FF07 GG08