

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 1 月 29 日(29.01.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/012272 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) *H05K 3/06* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/18* (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069353
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 22 日(22.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-152563 2013 年 7 月 23 日(23.07.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 桑 壮和(KUME Masakazu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 宗像 桃子(MUNAKATA Momoko); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命

ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

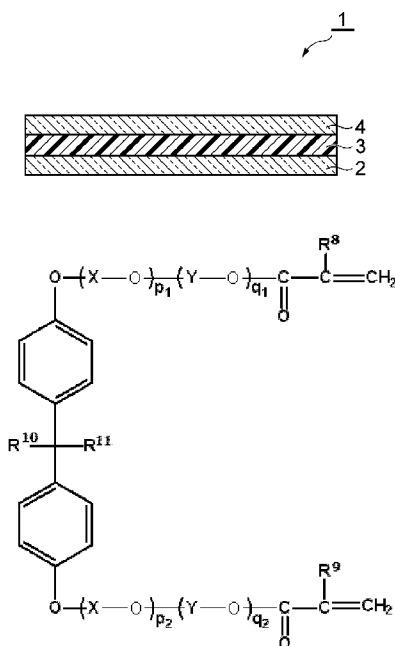
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR PROJECTION EXPOSURE, PHOTSENSITIVE ELEMENT, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, PROCESS FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD AND PROCESS FOR PRODUCING LEAD FRAME

(54) 発明の名称: 投影露光用感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、プリント配線板の製造方法及びリードフレームの製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photo-sensitive resin composition which is to be subjected to projection exposure and which can form a resist pattern that exhibits excellent adhesion and resolution and that suffers from little scumming at the bottom of the resist. The present invention provides a photosensitive resin composition which is to be subjected to projection exposure and which comprises (A) a binder polymer, (B) a photopolymerizable compound having an ethylenically unsaturated bond, (C) a photopolymerization initiator and (D) a sensitizing dye, wherein the photo- polymerizable compound (B) having an ethylenically unsaturated bond contains both an (meth)acrylate compound having a skeleton resulting from dipentaerythritol and a compound represented by general formula (III). In general formula (III), R⁸, R⁹, R¹⁰ and R¹¹ are each independently a hydrogen atom or methyl, X and Y are each independently ethylene or propylene, and p₁, p₂, q₁ and q₂ are each independently a number of 0 to 9 and satisfy the relationships: p₁ + q₁ ≥ 1; p₂ + q₂ ≥ 1; and p₁ + q₁ + p₂ + q₂ = 2 to 9.

(57) 要約: 密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できる投影露光用感光性樹脂組成物の提供を目的とし、(A) バインダーポリマー、(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤、及び (D) 増感色素を含有し、上記 (B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物が、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及び下記一般式 (III) で表される化合物を含む、投影露光用感光性樹脂組成物を提供する。〔式中、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル

ル基を示し、X及びYはそれぞれ独立に、エチレン基又はプロピレン基を示し、p₁、p₂、q₁及びq₂はそれぞれ独立に、0～9の数値を示し、p₁+q₁及びp₂+q₂はいずれも1以上であり、p₁+q₁+p₂+q₂は2～9である。〕

明 細 書

発明の名称：

投影露光用感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、プリント配線板の製造方法及びリードフレームの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、投影露光用感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、プリント配線板の製造方法及びリードフレーム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においては、エッチング及びめっき等に用いられるレジスト材料として、感光性樹脂組成物、及び、この感光性樹脂組成物を用いて形成された層（以下、「感光性樹脂層」という）を支持体上に積層し、感光性樹脂層上に保護層を配置させた構造を有する感光性エレメント（積層体）が広く用いられている。

[0003] プリント配線板は、上記感光性エレメントを用いて、例えば、以下の手順で製造されている。すなわち、まず、感光性エレメントの感光性樹脂層を銅張り積層板などの回路形成用基板上にラミネートする。このとき、感光性樹脂層の支持体に接触している面（以下、感光性樹脂層の「下面」という）とは反対側の面（以下、感光性樹脂層の「上面」という）が、回路形成用基板の回路を形成する面に密着するようにラミネートする。そのため、保護層を感光性樹脂層の上面に配置している場合、このラミネートの作業を、保護層を剥がしながら行う。また、ラミネートは、感光性樹脂層を下地の回路形成用基板に加熱圧着することにより行う（常圧ラミネート法）。

[0004] 次に、マスクフィルムなどを通して感光性樹脂層をパターン露光する。このとき、露光前又は露光後の何れかのタイミングで支持体を剥離する。その後、感光性樹脂層の未露光部を現像液で溶解又は分散除去する。次に、エッチング処理又はめっき処理を施してパターンを形成させ、最終的に感光性樹

脂層の硬化部分を剥離除去する。

[0005] ところで、上述のパターン露光の手法としては、近年、フォトマスクの像を投影させた活性光線を、レンズを介して感光性樹脂層に照射して露光する投影露光法が使用されている。投影露光法に用いられる光源としては、超高圧水銀灯が使用されている。一般的に、i 線単色光（365 nm）を露光波長に用いた露光機が多く使用されているが、h 線単色光（405 nm）、i h g 混線の露光波長も使用されることがある。

[0006] 投影露光方式は、コンタクト露光方式に比べ、高解像度及び高アライメント性が確保できる露光方式である。そのため、プリント配線板における回路形成の微細化が求められる昨今において、投影露光方式は非常に注目されている。

[0007] 一方、投影露光方式は、高解像度を得るために単色光を一般的に用いることから、i h g 混線露光機又はコンタクト露光機と比較し、照射エネルギー量が低く、露光時間が長くなる傾向にある。また、コンタクト露光方式は、一括露光方式である一方、投影露光方式は、分割露光方式を採用しているため、全体の露光時間は更に長くなる傾向にある。そのため、投影露光機の照度は、コンタクト露光機と比較し、高くなるよう設計されており、投影露光機の1回当たりの露光時間は、コンタクト露光機と比較して短くなる傾向にある。

[0008] このような投影露光方式の開発に伴い、短露光時間でも細線密着性を有するレジストパターンを形成できる感光性樹脂組成物が検討されている（例えば、特許文献1 参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：国際公開第2009／078380号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] レジストパターンにおいては、近年ますます微細化が進むなか、特にめっき工程において、 L/S （ライン幅／スペース幅）＝ $10/10$ （単位： μm ）以下のパターンを形成した際にも、高密着性を有することが要求されている。
- [0011] 密着性の向上には、感光性樹脂層の疎水性、架橋密度及び基板凹凸への追従性を向上させることが有効である。ここで、感光性樹脂層の疎水性を向上させる方法としては、疎水性作用を有する光重合性化合物を用いる方法が挙げられる。しかしながら、疎水性作用を有する光重合性化合物は、光反応後、剛直なネットワークを形成するため、多量に添加すると感光性樹脂層の硬化物の柔軟性を低下させ、当該硬化物の密着性をかえって低下させる場合がある。そこで、密着性を更に向上するには、感光性樹脂層の架橋密度を向上させる必要がある。
- [0012] また、レジストパターンを形成するための感光性樹脂層については、レジスト底部の残渣（レジストすそ）の低減も要求されている。レジスト底部の残渣（レジストすそ）は、現像工程において、レジスト底部が膨潤により広がり、乾燥によっても基板から剥離しないことにより発生する。レジストすそ発生量が多いと、めっきと基板との接触面積が小さくなるため、形成した回路の機械強度が低下する要因となる。このレジストすその影響は、プリント配線板の回路形成が微細化するほど大きくなり、特に L/S が $10/10$ （単位： μm ）以下の回路を形成する場合には、レジストすそ発生量が多いと、めっき後の回路形成自体が困難となることもある。そのため、レジストすそ発生量がより少ないレジストパターンを形成することができる感光性樹脂組成物が求められている。
- [0013] レジストすそ発生量を低減するためには、感光性樹脂層の架橋密度及び疎水性を向上させる必要があるが、前述したとおり、疎水性作用を有する光重合性化合物を多量に添加すると、かえって密着性を低下させる場合があるため、更に密着性を向上するには、感光性樹脂層の架橋密度を向上させる必要がある。

[0014] 従来使用されていたコンタクト露光方式向けに、レジスト底部の硬化性を向上した感光性樹脂組成物が多く開発されている。しかしながら、従来のコンタクト露光方式向けの感光性樹脂組成物では、上記の投影露光機を用いた場合、1回当たりの露光時間が短いため、感光性樹脂組成物の底部硬化が不十分であり、レジストすそ発生を低減するための十分な架橋密度が得られず、レジストすそ発生量が増加することが分かっている。

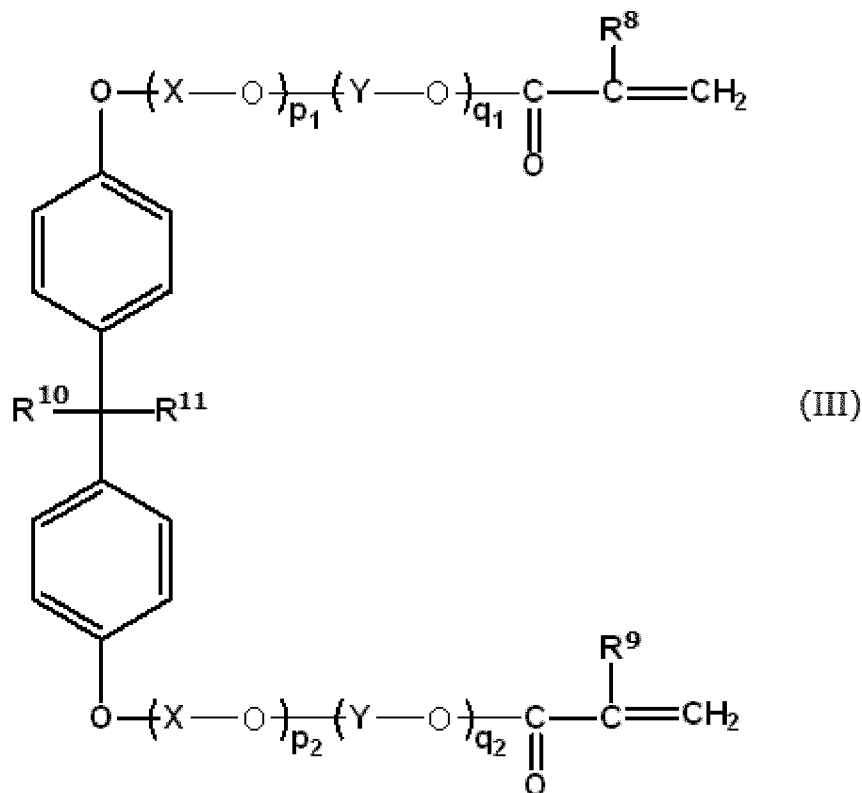
[0015] そこで、投影露光方式において、高密着性を有し、かつレジストすそ発生量を低減できる十分な架橋密度が得られる感光性樹脂組成物の開発が求められている。

[0016] 本発明は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、投影露光方式において、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できる投影露光用感光性樹脂組成物、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、プリント配線板の製造方法及びリードフレーム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

[0017] 上記目的を達成するために、本発明は、(A) バインダーポリマー、(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤、及び(D) 増感色素を含有し、上記(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物が、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及び下記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物を含む、投影露光用感光性樹脂組成物を提供する。

[化1]



[式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、 X 及び Y はそれぞれ独立に、エチレン基又はプロピレン基を示し、 p_1 、 p_2 、 q_1 及び q_2 はそれぞれ独立に、0～9の数値を示し、 $p_1 + q_1$ 及び $p_2 + q_2$ はいずれも1以上であり、 $p_1 + q_1 + p_2 + q_2$ は2～9である。]

[0018] 本発明の投影露光用感光性樹脂組成物によれば、上記構成を有することにより、投影露光方式において、レジスト底部の硬化性に優れ、レジストすそ発生量が少なく、高い細線密着性及び高い解像度を有するレジストパターンを形成することが可能である。特に、(B)エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物として、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上記一般式(III)で表される化合物とを併用することにより、投影露光方式により露光した際の架橋密度を向上させることができ、レジスト底部の優れた硬化性が得られ、レジストすそ発生量の低減、細線密着性の向上及び解像度の向上を実現できたものと推察する。また、

上記一般式 (111) 中の $p_1 + q_1 + p_2 + q_2$ が 2～9 の低い数値であることが、架橋密度の向上に寄与している。更に、上記一般式 (111) で表される化合物は、疎水性作用を有する光重合性化合物でもあるため、感光性樹脂組成物の疎水性を高める点でも密着性の向上に貢献している。

[0019] また、本発明の投影露光用感光性樹脂組成物において、上記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は、エチレンオキサイド鎖を有することが好ましい。これにより、密着性、解像度、及びレジストすそ発生の抑制性により優れたレジストパターンを形成できる投影露光用感光性樹脂組成物を提供することができる。

[0020] 本発明はまた、基板上に、上述した本発明の投影露光用感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂層を形成する感光性樹脂層形成工程と、フォトマスクの像を投影させた活性光線を用いレンズを介して上記感光性樹脂層の少なくとも一部を露光し、露光部を光硬化させる露光工程と、上記感光性樹脂層の未硬化部分を上記基板上から現像により除去する現像工程と、を有する、レジストパターンの形成方法を提供する。かかるレジストパターンの形成方法によれば、上述した本発明の投影露光用感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂層を形成しているため、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成することができる。

[0021] 本発明はまた、支持体と、上記支持体上に上述した本発明の投影露光用感光性樹脂組成物を用いて形成された感光性樹脂層と、を有する、感光性エレメントを提供する。かかる感光性エレメントによれば、上述した本発明の投影露光用感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂層が形成されているため、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成することができる。

[0022] 本発明はまた、上述した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基板をエッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を含む、プリント配線板の製造方法を提供する。かかるプリント配線板の製造方法によれば、上述した本発明のレジストパターン

の形成方法により、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できるため、プリント配線板の高密度化に適した製造方法を提供できる。

[0023] 本発明は更に、上述した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基板をめっき処理して導体パターンを形成する工程を含む、リードフレームの製造方法を提供する。かかるリードフレームの製造方法によれば、上述した本発明のレジストパターンの形成方法により、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できるため、リードフレームの高密度化に適した製造方法を提供できる。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、投影露光方式において、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できる投影露光用感光性樹脂組成物、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、プリント配線板の製造方法及びリードフレームの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0025] [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。

[図2]セミアディティブ工法によるプリント配線板の製造工程の一例を模式的に示す図である。

[図3]実施例2で形成したレジストパターンの走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

[図4]比較例1で形成したレジストパターンの走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

[図5]比較例2で形成したレジストパターンの走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明

する。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の少なくとも一方を意味し、（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の少なくとも一方を意味し、（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クリロイル基の少なくとも一方を意味する。

[0027] また、本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0028] 更に、本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。

[0029] また、本明細書において、「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。

[0030] <投影露光用感光性樹脂組成物>

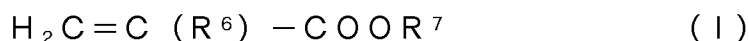
本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物は、（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、（Ｃ）光重合開始剤、及び（Ｄ）増感色素を含有し、上記（Ｂ）エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物が、ジペンタエリスリトール由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物及び一般式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物を含む、投影露光用感光性樹脂組成物に関する。以下、本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物で用いられる各成分についてより詳細に説明する。

[0031] [（Ａ）バインダーポリマー]

本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物で用いることのできる（Ａ）バインダーポリマー（以下、「（Ａ）成分」ともいう）としては、例えば、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、及びフェノール樹脂等が挙げられる。アルカリ現像性の見地からは、アクリル樹脂が好ましい。これらは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。

[0032] 上記（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、及び α -メチルスチレン等の α -位若しくは芳香族環において置換されている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ーテル類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ベンジルエステル、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、（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、 α -ブromoアクリル酸、 α -クロルアクリル酸、 β -フリル（メタ）アクリル酸、 β -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、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、及びプロピオール酸等が挙げられる。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。これらの中では、現像性を更に向上させる見地から、フェノキシエチル（メタ）アクリレートを重合性単量体として含有することが好ましく、フェノキシエチルメタアクリレートを重合性単量体として含有することがより好ましい。また、密着性を更に向上させる観点から、（メタ）アクリル酸ベンジルエステルを重合性単量体として含有することが好ましい。

[0033] 上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、下記一般式（１）で表される化合物、及びこれらの化合物のアルキル基が水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等で置換された化合物が挙げられる。



[0034] 一般式（１）中、 R^6 は水素原子又はメチル基を示し、 R^7 は炭素数１～１

2のアルキル基を示す。

[0035] 上記一般式(1)中のR⁷で示される炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、及びこれらの構造異性体等が挙げられる。

[0036] 上記一般式(1)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸プロピルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸オクチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ノニルエステル、(メタ)アクリル酸デシルエステル、(メタ)アクリル酸ウンデシルエステル、及び(メタ)アクリル酸ドデシルエステル等が挙げられる。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。

[0037] また、本実施形態に係る(A)成分であるバインダーポリマーは、アルカリ現像性の見地から、カルボキシル基を含有することが好ましい。カルボキシル基を含有する(A)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)アクリル酸が好ましく、中でもメタクリル酸がより好ましい。

[0038] 上記(A)バインダーポリマーのカルボキシル基含有量(バインダーポリマーに使用する重合性単量体総量に対するカルボキシル基を有する重合性単量体の配合率)は、アルカリ現像性とアルカリ耐性とをバランスよく向上させる見地から、12～50質量%であることが好ましく、12～40質量%であることがより好ましく、15～35質量%であることが更に好ましく、15～30質量%であることが特に好ましい。このカルボキシル基含有量が

12質量%以上では、アルカリ現像性が向上する傾向があり、50質量%以下では、アルカリ耐性に優れる傾向がある。

[0039] なお、上記（A）バインダーポリマー中におけるカルボキシル基を有する重合性単量体に由来する構造単位の含有量は、上記カルボキシル基を有する重合性単量体の配合率に相関するので、12～50質量%であることが好ましく、12～40質量%であることがより好ましく、15～35質量%であることが更に好ましく、15～30質量%であることが特に好ましい。

[0040] また、本実施形態に係る（A）成分であるバインダーポリマーは、密着性及び耐薬品性の見地から、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させることが好ましい。上記スチレン又はスチレン誘導体を共重合成分とした場合のその含有量（バインダーポリマーに使用する重合性単量体総量に対するスチレン又はスチレン誘導体の配合率）は、密着性及び耐薬品性を更に良好にする見地から、10～60質量%であることが好ましく、15～50質量%であることがより好ましい。この含有量が10質量%以上では、密着性が向上する傾向にあり、60質量%以下では、現像時に剥離片が大きくなることを抑制でき、剥離に要する時間の長時間化が抑えられる傾向がある。

[0041] なお、上記（A）バインダーポリマー中におけるスチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位の含有量は、上記スチレン又はスチレン誘導体の配合率に相関するので、10～60質量%であることが好ましく、15～50質量%であることがより好ましい。

[0042] これらの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使用することができる。2種以上を組み合わせ使用する場合の（A）バインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合単量体からなる2種以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種以上のバインダーポリマー、及び異なる分散度の2種以上のバインダーポリマー等が挙げられる。

[0043] 上記（A）バインダーポリマーは、通常の方法によって製造することができる。具体的には、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステルと、（メ

タ) アクリル酸と、スチレン等と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。

[0044] 上記 (A) バインダーポリマーの重量平均分子量は、機械強度及びアルカリ現像性をバランスよく向上させる見地から、20,000～300,000であることが好ましく、40,000～150,000であることがより好ましく、40,000～120,000であることが更に好ましく、50,000～80,000であることが特に好ましい。(A) バインダーポリマーの重量平均分子量が20,000以上では、耐現像液性に優れる傾向があり、300,000以下では、現像時間が長くなるのが抑えられる傾向がある。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 (GPC) により測定され、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算された値である。

[0045] 上記 (A) バインダーポリマーの含有量は、(A) 成分及び後述する (B) 成分の総量100質量部に対して、30～80質量部とすることが好ましく、40～75質量部とすることがより好ましく、50～70質量部とすることが更に好ましい。(A) 成分の含有量がこの範囲であると、投影露光用感光性樹脂組成物の塗膜性及び光硬化物の強度がより良好となる。

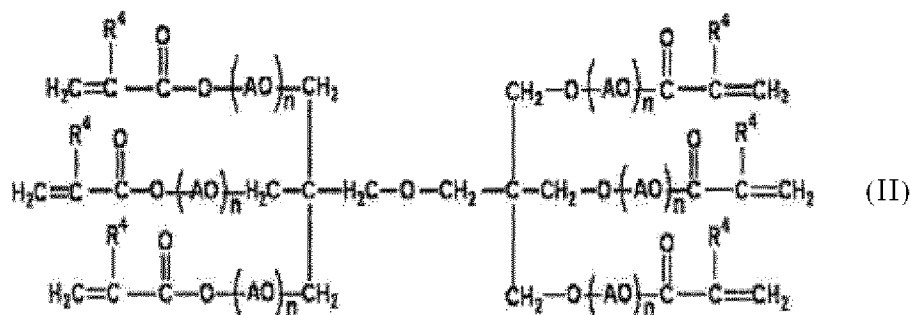
[0046] [(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物]

本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物で用いられる (B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物 (以下、「(B) 成分」ともいう) は、解像度、密着性、及びレジストすそ発生の抑制性をバランスよく向上させる見地から、少なくとも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を含む。ここで、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、オキシアルキレン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。上記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は、解像度、密着性、及びレジストすそ発生の抑制性により優れたレジストパターンを形成する見地から、エチレンオキサイド鎖を有することが好ましく、すなわち、オキシエチレン基で変性された化合物が好ましい。

[0047] 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しては、より具体的には、例えば、下記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物が挙げられる。

[化2]



[0048] 一般式（ⅠⅠ）中、 R^4 は各々独立に、水素原子又はメチル基を示す。

[0049] 一般式（ⅠⅠ）中、Aは炭素数2～6のアルキレン基を示し、炭素数2～5のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2～4のアルキレン基であることがより好ましい。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等が挙げられる。これらの中では、解像度、密着性、及びレジストすそ発生の抑制性を向上させる見地から、エチレン基又はイソプロピレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。なお、複数存在するAは、互いに同一であっても異なってもよい。

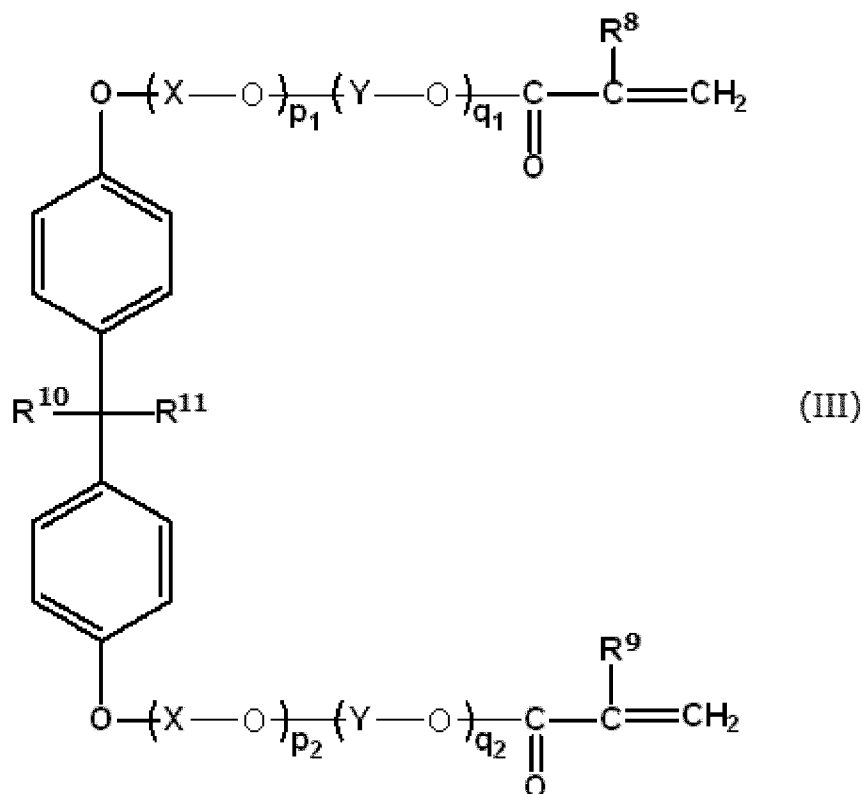
[0050] 一般式（ⅠⅠ）中、 n は各々独立に、0～20の整数である。解像度を更に向上させる見地から、 n は、1～20であることが好ましく、1～7であることがより好ましく、1～5であることが更に好ましく、2～4であることが特に好ましい。

[0051] また、上記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

ート化合物の含有量は、解像度、密着性及びレジストすそ発生の抑制性をバランスよく向上させる見地から、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して3～25質量部であることが好ましく、5～20質量部であることがより好しい。また、上記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の含有量は、(B)成分の総量に対して、5～60質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましく、10～40質量%であることが更に好ましく、10～30質量%であることが特に好ましい。

[0052] また、本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物で用いられる(B)エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物は、解像度、密着性、及びレジストすそ発生の抑制性をバランスよく向上させる見地から、少なくとも下記一般式(III)で表される化合物を含む。下記一般式(III)で表される化合物は、疎水性作用を有する光重合性化合物である。

[化3]



[0053] 一般式(III)中、R⁸、R⁹、R¹⁰及びR¹¹はそれぞれ独立に、水素原

子又はメチル基を示し、X及びYはそれぞれ独立に、エチレン基又はプロピレン基を示し、XO及びYOはそれぞれ独立に、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基を示す。一般式(ⅠⅠⅠ)中、オキシエチレン基とオキシプロピレン基とが存在する場合、それらはブロック状に配置(ブロック共重合)されていてもよく、ランダム状に配置(ランダム共重合)されていてもよい。また、 p_1 、 p_2 、 q_1 及び q_2 はそれぞれ独立に、0～9の数値を示し、 $p_1 + q_1$ 及び $p_2 + q_2$ はいずれも1以上であり、 $p_1 + q_1 + p_2 + q_2$ は2～9である。なお、 p_1 、 p_2 、 q_1 及び q_2 は、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基の構造単位の数を示すため、単一の分子では整数値を示し、複数の分子の集合体では平均値である有理数を示す。

[0054] $p_1 + q_1 + p_2 + q_2$ は、解像度、密着性、及びレジストすそ発生の抑制性をよりバランスよく向上させる見地から、2を超えることが好ましく、2.1～9.0であることがより好ましく、2.3～5.0であることが更に好ましい。

[0055] 一般式(ⅠⅠⅠ)中、XOがオキシエチレン基、YOがオキシプロピレン基の場合、解像性を更に向上させる見地から、 $q_1 + q_2$ が0であることが好ましい。

[0056] 一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-((メタ)アクリロキシエトキシ)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)アクリロキシエトキシプロポキシ)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)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物として商業的に入手可能なものとしては、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)プロパンで

あるBPE-200、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシエトキシ)フェニル)プロパンであるBPE-100又はBPE-80N(いずれも新中村化学工業株式会社製、製品名)、BP-2EM(共栄社化学株式会社製、製品名)等が挙げられる。

[0057] 一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量に対して、5~30質量%であることが好ましく、6~20質量%であることがより好ましい。また、一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物の含有量は、(B)成分の総量に対して、15~40質量%であることが好ましく、18~30質量%であることがより好ましい。

[0058] (B)成分は、解像度、密着性及びレジストすそ発生の抑制性をバランスよく向上させる見地から、上記一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物以外のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物を含有することが好ましい。一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物以外のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物として商業的に入手可能なものとしては、例えば、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンであるBPE-500(新中村化学工業株式会社製、製品名)又はFA-321M(日立化成株式会社製、製品名)、及び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)プロパンであるBPE-1300N(新中村化学工業株式会社製、製品名)等が挙げられる。これらの中では、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンが好ましい。

[0059] 一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物を含むビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量に対して、5~50質量%であることが好ましく、28~50質量%であることがより好ましい。

[0060] 一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物を含むビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物の含有量は、(B)成分の総量に対して、40~95質量%であることが好ましく、50~90質量%であることがより好ましく、6

0～90質量%であることが更に好ましく、70～90質量%であることが特に好ましい。

[0061] 本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物で用いられる(B)成分は、解像度、密着性、及びレジストすそ発生の抑制性をよりバランスよく向上させる見地から、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、及び一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物である2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパンに加えて、一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物以外のビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物である2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンを含有することが好ましい。

[0062] (B)成分は、上記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及びビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物のほかに、その他の光重合性化合物を用いることができる。

[0063] その他の光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに α 、 β -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、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、及び(メタ)アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0064] 上記多価アルコールに α 、 β -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、エチレン基の数が1～21であるトリメチロールプロパンポリエチレントリ（メタ）アクリレート、エチレン基の数が1～21であるテトラメチロールメタンポリエチレントリ（メタ）アクリレート、及びエチレン基の数が1～30であるテトラメチロールメタンポリエチレントラ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用されることができる。

[0065] 上記その他の光重合性化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用されることができる。

[0066] 上記（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、20～70質量部とすることが好ましく、25～60質量部とすることがより好ましく、30～50質量部とすることが特に好ましい。（B）成分の含有量がこの範囲であると、感光性樹脂組成物の解像度及び密着性、レジストすそ発生の抑制性に加え、光感度及び塗膜性がより良好となる。

[0067] [（C）光重合開始剤]

（C）光重合開始剤（以下、「（C）成分」ともいう）としては、例えば、ベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-ホルリノフェニル）-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などの芳香族ケトン、アルキルアントラキノンなどのキノン類、ベンゾインアルキルエーテルなど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などのベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタールなどのベンジル誘導体、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-フルオロフェニル）-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体などの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-（9,9'-アクリジニル）ヘプタンなどのアクリジン誘導体等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0068] これらの中では、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体を含有す

ることが好ましい。上記 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体としては、例えば、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*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ビス-(*m*-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、及び2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等が挙げられる。これらの中でも、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が好ましい。

[0069] 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体としては、例えば、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾールは、B-CIM(保土ヶ谷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。

[0070] (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0.01~30質量部であることが好ましく、0.1~10質量部であることがより好ましく、1~7質量部であることが更に好ましく、1~6質量部であることが特に好ましく、2~6質量部であることが極めて好ましく、3~5質量部であることが極めて特に好ましい。(C)成分の含有量が(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して0.01質量部以上であると、光感度、解像度又は密着性が向上する傾向があり、30質量部以下であると、レジスト形状に優れる傾向がある。

[0071] [(D)増感色素]

(D)増感色素(以下、「(D)成分」ともいう)は、例えば、ジアルキルアミノベンゾフェノン類、アントラセン類、クマリン類、キサントン類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、トリアゾール類、スチルベン類、トリアジン類、チオフェン類、ナフタルイミド類、ピラゾリン類、及びトリアリールアミン類等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用されることができる。これらの中では、ジアルキルアミノベンゾフェノン類又はピラゾリン類を含

有することが好ましい。ジアルキルアミノベンゾフェノン類としては、例えば、4, 4' -ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンは、EAB(保土ヶ谷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。ピラゾリン類としては、例えば、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(日本化学工業株式会社製)が商業的に入手可能である。

[0072] (D)成分である増感色素中における、ジアルキルアミノベンゾフェノン類の含有割合は、(D)成分の総量中、10質量%~100質量%であることが好ましく、30質量%~100質量%であることがより好ましく、50~100質量%であることが特に好ましい。この含有割合が、10質量%以上では、高感度化及び高解像度化しやすい傾向がある。

[0073] (D)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0.01~10質量部とすることが好ましく、0.05~5質量部とすることがより好ましく、0.1~3質量部とすることが更に好ましい。この含有量が0.01質量部以上では、十分に良好な光感度及び解像度が得られやすい傾向があり、10質量部以下では、十分に良好なレジスト形状が得られやすい傾向がある。

[0074] [その他の成分]

また、本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物には、必要に応じて、マラカイトグリーン、ピクトリアピュアブルー、ブリリアントグリーン、及びメチルバイオレットなどの染料、トリブロモフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット、ジフェニルアミン、ベンジルアミン、トリフェニルアミン、ジエチルアニリン、o-クロロアニリン及びターシャリブチルカタコールなどの光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミドなどの可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、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、重合禁止剤等の添加剤を、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して各々0.01~20質量部含有することができる。これらの添加剤は、1種を単独

で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0075] 本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物は、必要に応じて有機溶剤の少なくとも1種を含むことができる。上記有機溶剤としては、通常用いられる有機溶剤を特に制限なく用いることができる。具体的には、例えば、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有機溶剤又はこれらの混合溶剤が挙げられる。

[0076] 本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物は、投影露光用途へ適用される。また、本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物は、レジストパターン形成方法に好適に使用できるが、中でも、めっき処理により導体パターンを形成する製造方法への応用がより好適である。本実施形態に係る投影露光用感光性樹脂組成物は、例えば、上記(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、(D)増感色素とを上記有機溶剤に溶解して固形分30～60質量%の溶液(以下、「塗布液」ともいう)として用いることができる。なお、固形分とは、上記溶液(塗布液)から揮発性成分を除いた残りの成分を意味する。すなわち、固形分は、25℃付近の室温での液状、水飴状及びワックス状のものも含み、必ずしも固体であることを意味するものではない。

[0077] 上記塗布液は、例えば、以下のようにして投影露光用感光性樹脂層(以下、単に「感光性樹脂層」という場合がある)の形成に用いることができる。上記塗布液を後述する支持フィルム、金属板などの支持体の表面上に塗布し、乾燥させることにより、上記投影露光用感光性樹脂組成物に由来する感光性樹脂層を支持体上に形成することができる。

[0078] 金属板としては、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、又はステンレス等の鉄系合金からなる金属板が挙げられ、好ましくは銅、銅系合金、又は鉄系合金からなる金属板が挙げられる。

[0079] 形成される投影露光用感光性樹脂層の厚みは、その用途により異なるが、

乾燥後の厚みで1～100 μ mであることが好ましい。投影露光用感光性樹脂層の支持体に対向する面とは反対側の面（表面）を、保護層で被覆してもよい。保護層としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどの重合体フィルム等が挙げられる。

[0080] ＜感光性エレメント＞

本実施形態に係る感光性エレメントは、支持体と、当該支持体上に上記投影露光用感光性樹脂組成物を用いて形成された感光性樹脂層と、を有する、感光性エレメントに関する。図1にその一例の模式断面図を示すように、本実施形態に係る感光性エレメント1は、支持体2と、支持体2上に形成された上記投影露光用感光性樹脂組成物に由来する投影露光用感光性樹脂層3とを備え、必要に応じて設けられる保護層4等のその他の層を備えて構成される。

[0081] [支持体]

上記支持体としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリエチレンテレフタレート等のポリエステルなどの耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルム（「支持フィルム」ともいう）を用いることができる。

[0082] 上記支持体の厚みは、1～100 μ mであることが好ましく、1～50 μ mであることがより好ましく、1～30 μ mであることが更に好ましい。支持体の厚みが1 μ m以上であることで、支持体を剥離する際に支持体が破れることを抑制できる傾向がある。また、支持体の厚みが100 μ m以下であることで、解像度の低下が抑制される傾向がある。

[0083] [保護層]

上記感光性エレメントは、必要に応じて、投影露光用感光性樹脂層3の支持体2に対向する面とは反対側の面（表面）を被覆する保護層4を更に備えてもよい。

[0084] 上記保護層としては、投影露光用感光性樹脂層に対する接着力が、支持体の投影露光用感光性樹脂層に対する接着力よりも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。ここで、「フィッシュアイ」

とは、保護層を構成する材料を熱溶融し、混練、押し出し、2軸延伸、キャスティング法等によりフィルムを製造する際に、材料の異物、未溶解物、酸化劣化物等がフィルム中に取り込まれたものを意味する。すなわち、「低フィッシュアイ」とは、フィルム中の上記異物等が少ないことを意味する。

[0085] 具体的に、保護層としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。市販のものとしては、例えば、王子製紙株式会社製アルファンMA-410、E-200C、信越フィルム株式会社製ポリプロピレンフィルム、帝人株式会社製PS-25などのPSシリーズ等のポリエチレンテレフタレートフィルム等が挙げられる。なお、保護層は上記支持体と同一のものであってもよい。

[0086] 保護層の厚みは、1～100 μ mであることが好ましく、5～50 μ mであることがより好ましく、5～30 μ mであることが更に好ましく、15～30 μ mであることが特に好ましい。保護層の厚みが1 μ m以上であることで、保護層を剥がしながら、投影露光用感光性樹脂層及び支持体を基板上にラミネートする際、保護層が破れることを抑制できる傾向がある。また、経済的な点で100 μ m以下とすることが好ましい。

[0087] [感光性エレメントの製造方法]

本実施形態に係る感光性エレメントは、例えば、以下のようにして製造することができる。上記投影露光用感光性樹脂組成物を上記有機溶剤に溶解した塗布液を準備する工程と、上記塗布液を支持体上に塗布して塗布層を形成する工程と、上記塗布層を乾燥して投影露光用感光性樹脂層を形成する工程と、を含む製造方法で製造することができる。

[0088] 上記塗布液の支持体上への塗布は、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、スプレーコート等を用いる公知の方法で行うことができる。

[0089] また、上記塗布層の乾燥は、塗布層から有機溶剤の少なくとも一部を除去することができれば特に制限はない。例えば、70～150℃で、5～30

分間で行うことができる。乾燥後、投影露光用感光性樹脂層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から、2質量%以下とすることが好ましい。

[0090] 感光性エレメントにおける投影露光用感光性樹脂層の厚みは、用途により適宜選択することができるが、乾燥後の厚みで1～200 μm であることが好ましく、5～100 μm であることがより好ましく、10～50 μm であることが特に好ましい。感光性樹脂層の厚みが1 μm 以上であることで、工業的な塗工が容易になり、生産性が向上する傾向にある。また、感光性樹脂層の厚みが200 μm 以下の場合には、光感度が高く、レジスト底部の光硬化性に優れ、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れるレジストパターンを形成できる傾向がある。

[0091] 本実施形態に係る感光性エレメントは、必要に応じて、更にクッション層、接着層、光吸収層、又はガスバリア層などの中間層等を有していてもよい。

[0092] 本実施形態に係る感光性エレメントの形態は、特に制限されない。例えば、シート状であってもよく、巻芯にロール状に巻き取った形状であってもよい。ロール状に巻き取る場合、支持体が外側になるように巻き取ることが好ましい。巻芯としては、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、又はABS（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）等のプラスチックが挙げられる。

[0093] このようにして得られた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、また、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。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。

[0094] 本実施形態に係る感光性エレメントは、例えば、後述するレジストパターンの形成方法に好適に用いることができる。

[0095] <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、(i) 基板上に、上記投影露光用感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂層を形成する感光性樹脂層形成工程と、(ii) フォトマスクの像を投影させた活性光線を用いレンズを介して上記感光性樹脂層の少なくとも一部を露光し、露光部を光硬化させる露光工程と、(iii) 上記感光性樹脂層の未硬化部分を上記基板上から現像により除去する現像工程と、を有する、レジストパターンの形成方法に関する。また、本実施形態に係るレジストパターンの形成方法は、必要に応じてその他の工程を含んでもよい。

[0096] (i) 感光性樹脂層形成工程

感光性樹脂層形成工程においては、基板上に上記投影露光用感光性樹脂組成物に由来する感光性樹脂層が形成される。上記基板としては、特に制限されないが、通常、絶縁層と絶縁層上に形成された導体層とを備えた回路形成用基板、又は合金基材等のダイパッド（リードフレーム用基材）などが用いられる。

[0097] 基板上に感光性樹脂層を形成する方法としては、例えば、上記感光性エレメントを用いる方法等が挙げられる。保護層を有している感光性エレメントの場合には、保護層を除去した後、感光性エレメントの感光性樹脂層を加熱しながら基板に圧着することにより行うことができる。これにより、基板と感光性樹脂層と支持体とをこの順に備える積層体を得られる。

[0098] 感光性エレメントを用いて感光性樹脂層形成工程を行う場合、密着性及び追従性を見地から、減圧下で行うことが好ましい。圧着の際の加熱は、70～130℃の温度で行うことが好ましい。また、圧着は、0.1～1.0 MPa（1～10 kgf/cm²）の圧力で行うことが好ましいが、これらの条件は必要に応じて適宜選択される。なお、感光性エレメントの感光性樹脂層を70～130℃に加熱すれば、予め基板を予熱処理することは必要ではないが、密着性及び追従性を更に向上させるために、基板の予熱処理を行うこともできる。

[0099] (ii) 露光工程

露光工程においては、フォトリソの像を投影させた活性光線を用いレンズを介して、基板上に形成された感光性樹脂層の少なくとも一部に活性光線を照射することで、活性光線が照射された部分（以下、「露光部」ともいう）が光硬化して、光硬化部（潜像）が形成される。この際、上記感光性エレメントを用いて感光性樹脂層を形成する場合、感光性樹脂層上に存在する支持体が活性光線に対して透過性であるとき、支持体を通して活性光線を照射することができるが、支持体が活性光線に対して遮光性であるとき、支持体を除去した後に感光性樹脂層に活性光線を照射する。

[0100] 露光方法としては、上記投影露光方式以外の露光方式と併用してもよい。併用可能な露光方式としては、例えば、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを介して活性光線を画像状に照射する方法（マスク露光法）等が挙げられる。

[0101] 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、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、アルゴンレーザ等のガスレーザ；YAGレーザなどの固体レーザ、窒化ガリウム系青紫色レーザなどの半導体レーザ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものを用いてもよい。

[0102] (iii) 現像工程

現像工程においては、上記感光性樹脂層の未硬化部分（未露光部）が基板上から現像により除去されることで、上記感光性樹脂層が光硬化した硬化物からなるレジストパターンが基板上に形成される。

[0103] 感光性エレメントを用いて感光性樹脂層を形成する際、感光性樹脂層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去してから、上記露光部以外の未露光部の除去（現像）を行う。現像方法には、ウェット現像とドライ現像とがある。

[0104] ウェット現像の場合は、投影露光用感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、公知のウェット現像方法により現像することができる。ウェット現

像方法としては、例えば、ディップ方式、パドル方式、高圧スプレー方式、ブラッシング、スラッピング、スクラッピング、揺動浸漬等を用いた方法が挙げられ、解像度向上の観点からは、高圧スプレー方式が最も適している。これらのウェット現像方法は、2種以上の方法を組み合わせて現像を行ってもよい。

[0105] 現像液の構成は、上記投影露光用感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。例えば、アルカリ性水溶液、水系現像液、及び有機溶剤系現像液等が挙げられる。

[0106] アルカリ性水溶液は、現像液として用いられる場合、安全且つ安定であり、操作性が良好である。アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩等が用いられる。

[0107] 現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0.1～5質量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5質量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは、9～11の範囲とすることが好ましく、その温度は、感光性樹脂層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、例えば、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

[0108] 上記水系現像液は、例えば、水又はアルカリ性水溶液と一種以上の有機溶剤とからなる現像液が挙げられる。ここで、アルカリ性水溶液の塩基としては、先に述べた物質以外に、例えば、ホウ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノプロパノール-2、及びモルホリン

等が挙げられる。水系現像液のpHは、現像が充分に行われる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH 8～12とすることが好ましく、pH 9～10とすることがより好ましい。

[0109] 水系現像液に用いる有機溶剤としては、例えば、3-アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、及びジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用されることができる。水系現像液における有機溶剤の濃度は、通常、2～90質量%とすることが好ましく、その温度は、現像性にあわせて調整することができる。水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入することもできる。

[0110] 有機溶剤系現像液に用いられる有機溶剤としては、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、及びγ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの有機溶剤は、引火防止のため、1～20質量%の範囲で水を添加して有機溶剤系現像液とすることが好ましい。

[0111] 本実施形態では、現像工程において未露光部を除去した後、必要に応じて60～250℃で加熱することにより又は0.2～10 J/cm²の露光量で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用いてもよい。

[0112] <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、上記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基板をエッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を含む、プリント配線板の製造方法に関する。また、本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、必要に応じて、レジストパターン除去工程等のその他の工程を含んで構成されてもよい。

[0113] エッチング処理では、導体層を備えた基板上に形成されたレジストパター

ンをマスクとして、レジストによって被覆されていない基板の導体層をエッチング除去し、導体パターンを形成する。

[0114] エッチング処理の方法は、除去すべき導体層に応じて適宜選択される。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、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液等が挙げられ、エッチファクターが良好な点から、塩化第二鉄溶液を用いることが望ましい。

[0115] 一方、めっき処理では、導体層を備えた基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、レジストによって被覆されていない基板の導体層上に銅又は半田などをめっきする。めっき処理の後、後述するレジストパターンの除去によりレジストを除去し、更にこのレジストによって被覆されていた導体層をエッチングして、導体パターンを形成する。

[0116] めっき処理の方法としては、電解めっき処理であっても、無電解めっき処理であってもよいが、無電解めっき処理が好ましい。無電解めっき処理としては、例えば、硫酸銅めっき及びピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル－塩化ニッケル）めっき及びスルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき及びソフト金めっき等の金めっきが挙げられる。

[0117] 上記エッチング処理又はめっき処理の後、基板上のレジストパターンは除去される。レジストパターンの除去は、例えば、上記現像工程に用いたアルカリ性水溶液よりも更に強アルカリ性の水溶液により剥離除去することができる。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、1～10質量％水酸化カリウム水溶液等が用いられる。これらの中でも、1～5質量％水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液を用いることが好ましい。

[0118] レジストパターンの剥離方式としては、例えば、浸漬方式及びスプレー方式等が挙げられ、これらは、単独で使用してもよいし、併用してもよい。

[0119] めっき処理を施してからレジストパターンを除去した場合、更にエッチング処理によってレジストで被覆されていた導体層をエッチングし、導体パタ

ーンを形成することで所望のプリント配線板を製造することができる。この際のエッチング処理の方法は、除去すべき導体層に応じて適宜選択される。

例えば、上述のエッチング液を適用することができる。

[0120] 本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、単層プリント配線板のみならず、多層プリント配線板の製造にも適用可能であり、また小径スルーホールを有するプリント配線板等の製造にも適用可能である。

[0121] 本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、高密度パッケージ基板の製造、特にセミアディティブ工法による配線板の製造に好適に使用することができる。なお、セミアディティブ工法による配線板の製造工程の一例を図2に示す。

[0122] 図2(a)では、絶縁層15上に導体層10が形成された基板（回路形成用基板）を準備する。導体層10は、例えば、金属銅層である。図2(b)では、上記感光性樹脂層形成工程により、基板の導体層10上に投影露光用感光性樹脂層32を積層する。図2(c)では、投影露光用感光性樹脂層32上にフォトリソマスクの像を投影させた活性光線50を照射して、投影露光用感光性樹脂層32を露光して光硬化部を形成する。図2(d)では、上記露光工程により形成された光硬化部以外の領域を現像工程により、基板上から除去することにより、基板上に光硬化部であるレジストパターン30を形成する。図2(e)では、光硬化部であるレジストパターン30をマスクとするめっき処理により、レジストによって被覆されていない基板の導体層10上にめっき層42を形成する。図2(f)では、光硬化部であるレジストパターン30を強アルカリの水溶液により剥離した後、フラッシュエッチング処理により、めっき層42の一部とレジストパターン30でマスクされていた導体層10とを除去して回路パターン40を形成する。なお、導体層10とめっき層42とは、材質が同じであってもよく、異なってもよいが、導体層10とめっき層42とが同じ材質である場合、導体層10とめっき層42とが一体化する。

[0123] <リードフレームの製造方法>

本実施形態に係るリードフレームの製造方法は、上記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基板をめっき処理して導体パターンを形成する工程を含む、リードフレームの製造方法に関する。また、本実施形態に係るリードフレームの製造方法は、必要に応じて、レジストパターン除去工程、エッチング処理工程等のその他の工程を含んで構成されてもよい。

[0124] 上記基板としては、例えば、合金基材等のダイパッド（リードフレーム用基材）が用いられる。本実施形態においては、基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、基板にめっき処理が行われる。

[0125] めっき処理の方法としては、前述のプリント配線板の製造方法で説明したものが挙げられる。上記めっき処理の後、基板上のレジストパターンは除去される。レジストパターンの除去は、例えば、上記現像工程に用いたアルカリ性水溶液よりも更に強アルカリ性の水溶液により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、前述のプリント配線板の製造方法で説明したものが挙げられる。

[0126] レジストパターンの剥離方式としては、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられ、これらは単独で用いても併用してもよい。レジストパターンを除去した後、更にエッチング処理を行って、不要な金属層を除去することでリードフレームを製造することができる。

[0127] 以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

実施例

[0128] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「％」は質量基準である。

[0129] [実施例 1 ～ 12 及び比較例 1 ～ 12]

まず、下記表 1 ～ 4 に示すバインダーポリマー（A-1）を合成例 1、バインダーポリマー（A-2）を合成例 2 に従って合成した。

[0130] <合成例 1>

共重合単量体としてメタクリル酸 125 g、メタクリル酸メチル 25 g、ベンジルメタクリレート 125 g 及びスチレン 225 g と、アゾビスイソブチロニトリル 1.5 g とを混合して、溶液 a を調製した。また、メチルセロソルブ 60 g 及びトルエン 40 g の混合液（質量比 6 : 4）100 g に、アゾビスイソブチロニトリル 1.2 g を溶解して、溶液 b を調製した。

[0131] 一方、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 であるメチルセロソルブ及びトルエンの混合物（以下、「混合物 x」という）400 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して、80℃まで加熱した。

[0132] フラスコ内の混合物 x に、上記溶液 a を 4 時間かけて滴下速度を一定にして滴下した後、80℃で 2 時間攪拌した。次いで、このフラスコ内の溶液に、上記溶液 b を 10 分間かけて滴下速度を一定にして滴下した後、フラスコ内の溶液を 80℃にて 3 時間攪拌した。更に、フラスコ内の溶液を 30 分間かけて 90℃に昇温させ、90℃にて 2 時間保温した後、室温まで冷却してバインダーポリマー（A-1）の溶液を得た。このバインダーポリマー（A-1）の溶液に、アセトンを加えて不揮発成分（固形分）が 50 質量%になるように調製した。なお、本発明における室温とは、25℃をいう。

[0133] <合成例 2>

共重合単量体としてメタクリル酸 125 g、メタクリル酸メチル 25 g、フェノキシエチルメタアクリレート 125 g 及びスチレン 225 g と、アゾビスイソブチロニトリル 1.5 g とを混合して、溶液 c を調製した。また、メチルセロソルブ 60 g 及びトルエン 40 g の混合液（質量比 6 : 4）100 g に、アゾビスイソブチロニトリル 1.2 g を溶解して、溶液 d を調製した。

[0134] 一方、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、混合物 x 400 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して、80℃まで加熱した。

[0135] フラスコ内の混合物 x に、上記溶液 c を 4 時間かけて滴下速度を一定にして滴下した後、80℃で 2 時間攪拌した。次いで、このフラスコ内の溶液に、上記溶液 d を 10 分間かけて滴下速度を一定にして滴下した後、フラスコ内の溶液を 80℃にて 3 時間攪拌した。更に、フラスコ内の溶液を 30 分間かけて 90℃に昇温させ、90℃にて 2 時間保温した後、室温まで冷却してバインダーポリマー (A-2) の溶液を得た。このバインダーポリマー (A-2) の溶液に、アセトンを加えて不揮発成分 (固形分) が 50 質量%になるように調製した。

[0136] バインダーポリマー (A-1) の重量平均分子量は 50,000 であり、酸価は 163 mg KOH/g であった。また、バインダーポリマー (A-2) の重量平均分子量は 50,000 であり、酸価は 163 mg KOH/g 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 (GPC) 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導出した。GPC の条件は、以下に示す。

[0137] GPC 条件

ポンプ：日立 L-6000 型 (株式会社日立製作所製)

カラム：Gel pack GL-R420 + Gel pack GL-R430 + Gel pack GL-R440 (計 3 本) (以上、日立化成株式会社製、製品名)

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：25℃

流量：2.05 mL/分

検出器：日立 L-3300 型 RI (株式会社日立製作所製、製品名)

[0138] <感光性樹脂組成物の調製>

次に、下記表 1～4 に示す各成分を同表に示す量で混合し、実施例 1～12 及び比較例 1～12 の感光性樹脂組成物を得た。なお、表中の数値は、混合部数 (質量基準) を示す。また、(A) 成分及び (B) 成分の量は、いずれも固形分での質量を表す。

[0139] [表1]

成分		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
(A) 成分	(A-1)* ¹	55	55	55	55	55	55
	(A-2)* ²	—	—	—	—	—	—
(B) 成分	(B-1)* ³	5	—	—	—	—	—
	(B-2)* ⁴	—	5	—	5	5	5
	(B-3)* ⁵	—	—	5	—	—	—
	FA-024M* ⁶	—	—	—	—	—	—
	TMPT* ⁷	—	—	—	—	—	—
	A-TMMT* ⁸	—	—	—	—	—	—
	FA-321M* ⁹	30	30	30	30	30	30
	BPE-200* ¹⁰	10	10	10	—	—	—
	BPE-100* ¹¹	—	—	—	10	—	—
	BPE-80N* ¹²	—	—	—	—	10	10
(C) 成分	B-CIM* ¹³	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
(D) 成分	EAB* ¹⁴	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—
	ヒラソリン化合物* ¹⁵	—	—	—	—	—	0.02
添加剤	ロイコリスタルハ [°] イオレット	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	マラカイトグ [°] リーン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
有機溶剤	アセトン	10	10	10	10	10	10
	トルエン	10	10	10	10	10	10
	メタノール	10	10	10	10	10	10

[0140] [表2]

成分		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A) 成分	(A-1)* ¹	55	55	55	55	55	55
	(A-2)* ²	—	—	—	—	—	—
(B) 成分	(B-1)* ³	—	—	—	—	—	5
	(B-2)* ⁴	—	—	—	—	—	—
	(B-3)* ⁵	—	—	—	—	—	—
	FA-024M* ⁶	5	—	—	—	—	5
	TMPT* ⁷	—	5	—	—	—	—
	A-TMMT* ⁸	—	—	5	—	—	—
	FA-321M* ⁹	30	30	30	35	30	35
	BPE-200* ¹⁰	10	10	10	10	15	—
	BPE-100* ¹¹	—	—	—	—	—	—
	BPE-80N* ¹²	—	—	—	—	—	—
(C) 成分	B-CIM* ¹³	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
(D) 成分	EAB* ¹⁴	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
添加剤	ロイコリスタルハ [°] イオレット	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	マラカイトグ [°] リーン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
有機溶剤	アセトン	10	10	10	10	10	10
	トルエン	10	10	10	10	10	10
	メタノール	10	10	10	10	10	10

[0141]

[表3]

成分		実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
(A) 成分	(A-1)* ¹	—	—	—	—	—	—
	(A-2)* ²	55	55	55	55	55	55
(B) 成分	(B-1)* ³	5	—	—	—	—	—
	(B-2)* ⁴	—	5	—	5	5	5
	(B-3)* ⁵	—	—	5	—	—	—
	FA-024M* ⁶	—	—	—	—	—	—
	TMPT* ⁷	—	—	—	—	—	—
	A-TMMT* ⁸	—	—	—	—	—	—
	FA-321M* ⁹	30	30	30	30	30	30
	BPE-200* ¹⁰	10	10	10	—	—	—
	BPE-100* ¹¹	—	—	—	10	—	—
	BPE-80N* ¹²	—	—	—	—	10	10
(C) 成分	B-CIM* ¹³	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
(D) 成分	EAB* ¹⁴	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—
	ヒ ⁺ ラ ⁺ リン化合物* ¹⁵	—	—	—	—	—	0.02
添加剤	ロイコクリスタルハ ⁺ イオレット	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	マラカイトグ ⁺ リーン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
有機溶剤	アセトン	10	10	10	10	10	10
	トルエン	10	10	10	10	10	10
	メタノール	10	10	10	10	10	10

[0142] [表4]

成分		比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
(A) 成分	(A-1)* ¹	—	—	—	—	—	—
	(A-2)* ²	55	55	55	55	55	55
(B) 成分	(B-1)* ³	—	—	—	—	—	5
	(B-2)* ⁴	—	—	—	—	—	—
	(B-3)* ⁵	—	—	—	—	—	—
	FA-024M* ⁶	5	—	—	—	—	5
	TMPT* ⁷	—	5	—	—	—	—
	A-TMMT* ⁸	—	—	5	—	—	—
	FA-321M* ⁹	30	30	30	35	30	35
	BPE-200* ¹⁰	10	10	10	10	15	—
	BPE-100* ¹¹	—	—	—	—	—	—
	BPE-80N* ¹²	—	—	—	—	—	—
(C) 成分	B-CIM* ¹³	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
(D) 成分	EAB* ¹⁴	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
添加剤	ロイコクリスタルハ ⁺ イオレット	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	マラカイトグ ⁺ リーン	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
有機溶剤	アセトン	10	10	10	10	10	10
	トルエン	10	10	10	10	10	10
	メタノール	10	10	10	10	10	10

[0143] 表 1 ～ 4 における各成分は、以下を表す。

[0144] (A) 成分：バインダーポリマー

* 1 : (A-1)

メタクリル酸／メタクリル酸メチル／ベンジルメタクリレート／スチレン
 = 25／5／25／45（質量比）、重量平均分子量＝50,000、固形

分＝50質量%

*2 : (A-2)

メタクリル酸／メタクリル酸メチル／フェノキシエチルメタアクリレート／スチレン＝25／5／25／45（質量比）、重量平均分子量＝50,000、固形分＝50質量%

[0145] (B) 成分：光重合性化合物

*3 : (B-1)

一般式(11)において $n=0$ 、 R^4 がメチル基である化合物（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）

*4 : (B-2)

一般式(11)において $n=2$ 、 R^4 が水素である化合物（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）

*5 : (B-3)

一般式(11)において $n=4$ 、 R^4 が水素である化合物（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）

*6 : FA-024M（日立化成株式会社製、製品名）

EOP変性ジメタクリレート

*7 : TMPT（新中村化学工業株式会社製、製品名）

トリメチロールプロパントリアクリレート

*8 : A-TMMT（新中村化学工業株式会社製、製品名）

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

*9 : FA-321M（日立化成株式会社製、製品名）

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（一般式(111)で表される化合物、一分子中のオキシエチレン基の構造単位の数（平均値）：10）

*10 : BPE-200（新中村化学工業株式会社製、製品名）

2,2-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン（一般式(111)で表される化合物、一分子中のオキシエチレン基の構造単

位の数（平均値）：4）

* 1 1 : B P E - 1 0 0（新中村化学工業株式会社製、製品名）

2, 2-ビス（4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル）プロパン（一般式（I I I）で表される化合物、一分子中のオキシエチレン基の構造単位の数（平均値）：2. 6）

* 1 2 : B P E - 8 0 N（新中村化学工業株式会社製、製品名）

2, 2-ビス（4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル）プロパン（一般式（I I I）で表される化合物、一分子中のオキシエチレン基の構造単位の数（平均値）：2. 3）

[0146]（C）成分：光重合開始剤

* 1 3 : B - C I M（保土ヶ谷化学工業株式会社製、製品名）

2, 2'-ビス（2-クロロフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビスイミダゾール

[0147]（D）成分：増感色素

* 1 4 : E A B（保土ヶ谷化学工業株式会社製、製品名）

4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン

* 1 5 : ピラゾリン化合物（日本化学工業株式会社製、化合物名：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）

[0148]＜感光性エレメントの作製＞

上記で得られた実施例1～12及び比較例1～12の感光性樹脂組成物を、それぞれ厚さ16 μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人株式会社製、製品名「HTF01」）（支持体）上に均一になるように塗布し、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して、乾燥後の膜厚が25 μmである感光性樹脂層を形成した。この感光性樹脂層上に、ポリプロピレンフィルム（タマポリ株式会社製、製品名「NF-15」）（保護層）を貼り合わせ、ポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）と、感光性樹脂層と、保護層とがこの順に積層された感光性エレメントを得た。

[0149] <積層体の作製>

厚み $12\ \mu\text{m}$ の銅箔を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板（基板、日立化成株式会社製、製品名「MCL-E-67」）の銅表面を、#600相当のブラシを備える研磨機（株式会社三啓製）を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥した。研磨後の銅張積層板を 80°C に加温し、保護層を剥がしながら、感光性樹脂層が銅表面に接するように、上記で得られた感光性エレメントをそれぞれラミネートした。ラミネートは 110°C のヒートロールを用いて、 $0.40\ \text{MPa}$ の圧着圧力、 $1.5\ \text{m}/\text{分}$ のロール速度で行った。こうして、銅張積層板、感光性樹脂層、支持体の順に積層された積層体をそれぞれ得た。得られた積層体は、以下に示す評価における試験片として用いた。

[0150] <評価>

（光感度の測定試験）

上記で得られた試験片を3つの領域に分割し、そのうち一つの領域の支持体上に、濃度領域 $0.00\sim 2.00$ 、濃度ステップ 0.05 、タブレットの大きさ $20\ \text{mm}\times 187\ \text{mm}$ 、各ステップの大きさ $3\ \text{mm}\times 12\ \text{mm}$ である日立41段ステップタブレットを置いて、波長 $365\ \text{nm}$ の半導体レーザを光源とする投影露光装置（ウシオ電機株式会社製、製品名「UX-2240SMXJ-01」）を用いて、 $100\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー量（露光量）で感光性樹脂層を露光した。この際、使用しない他の領域は、ブラックシートで覆った。また、それぞれ別の領域に対して、同様の方法で個々に $150\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、 $200\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギー量で露光した。

[0151] 次に、試験片から支持体を剥離し、 30°C の 1.0 質量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、未露光部が完全に除去された時間を最少現像時間とし、その2倍の時間を現像時間と設定して、感光性樹脂層をスプレー現像し、未露光部を除去して現像処理を行った。現像処理後、各露光量における銅張積層板上に形成された光硬化物のステップタブレットの残存ステップ段数を測定した。次いで、露光量と残存ステップ段数との検量線を作成し、現像後の残存

ステップ段数が14.0段となるエネルギー量 (mJ/cm^2) を求め、感光性樹脂組成物の光感度とした。このエネルギー量 (mJ/cm^2) が少ないほど、光感度が高いことを示す。結果を表5～8に示した。なお、光感度が $150 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下であれば、使用上問題ないレベルである。

[0152] (密着性の評価)

上記で得られた試験片の支持体上に、密着性評価用パターンとしてライン幅/スペース幅が $y/3y$ ($y=1\sim30$) (単位: μm) の配線パターンを有するガラスマスクを置いて、波長 365 nm の半導体レーザを光源とする投影露光装置 (ウシオ電機株式会社製、製品名「UX-2240SMXJ-01」) を用いて、日立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14.0段となるエネルギー量で感光性樹脂層を露光した。露光後、上記光感度の測定試験と同様の現像処理を行った。

[0153] 現像処理後、光学顕微鏡を用いてレジストパターンを観察した。レジストパターンのスペース部分 (未露光部) が完全に除去され、且つライン部分 (露光部) が蛇行、カケを生じることなく形成されたレジストパターンのうち、ライン部分の幅が最小となるもの (最小ライン幅、単位: μm) を密着性評価の指標とした。この数値が小さいほど、密着性が良好であることを示す。結果を表5～8に示した。

[0154] (解像度の評価)

上記で得られた試験片の支持体上に、解像度評価用パターンとしてライン幅/スペース幅が z/z ($z=1\sim30$) (単位: μm) の配線パターンを有するガラスマスクを置いて、波長 365 nm の半導体レーザを光源とする投影露光装置 (ウシオ電機株式会社製、製品名「UX-2240SMXJ-01」) を用いて、日立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14.0段となるエネルギー量で感光性樹脂層を露光した。露光後、上記光感度の測定試験と同様の現像処理を行った。

[0155] 現像処理後、光学顕微鏡を用いてレジストパターンを観察した。レジストパターンのスペース部分 (未露光部) が完全に除去され、且つライン部分 (

露光部)が蛇行、カケを生じることなく形成されたレジストパターンのうち、ライン部分間のスペース幅が最小となるもの(最小スペース幅、単位: μm)を解像度評価の指標とした。この数値が小さいほど、解像度が良好であることを示す。結果を表5～8に示した。

[0156] (レジストすその評価)

上記密着性の評価において形成したレジストパターンの、ライン線幅 $10\mu\text{m}$ であるライン部分を観察することで、レジストすそを評価した。走査型電子顕微鏡 (SEM) (株式会社日立ハイテクノロジーズ製、製品名「SU-1500」) を用いて、加速電圧 15kV 、倍率 $3,000$ 倍、チルト角 60 度にてレジスト形状を観察し、以下の基準でレジストすそを評価した。すなわち、レジスト側面とレジストボトムから発生したすそ長さの最大値が、 $0\mu\text{m}$ 以上 $0.5\mu\text{m}$ 未満であれば「A」、 $0.5\mu\text{m}$ 以上であれば「B」として評価した。また、レジスト底部にアンダーカットを観察した場合には、「C」として評価した。評価結果を表5～8に示した。

[0157] [表5]

評価項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
光感度 (mJ/cm^2)	120	120	120	120	120	150
密着性 (μm)	8	8	8	8	8	8
解像度 (mm)	9	8	8	8	8	8
レジストすそ	A	A	A	A	A	A

[0158] [表6]

評価項目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
光感度 (mJ/cm^2)	120	120	120	120	120	120
密着性 (μm)	10	7	7	12	10	12
解像度 (mm)	10	8	8	10	8	10
レジストすそ	B	B	B	C	B	B

[0159] (実施例 1～6 と比較例 1～3 との比較)

表5及び6に表したように、実施例1～6の投影露光用感光性樹脂組成物から作製した感光性エレメントは、比較例1に比べて、密着性、解像度及びレジストすそ発生抑制性に優れたレジストパターンを形成できる特性を示した。特に、比較例1は、(B)成分として、2官能(メタ)アクリレート

化合物を用いているが、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を用いておらず、この場合には、実施例 1～6 に比べて形成されるレジストパターンの密着性及び解像度に劣るだけでなく、レジストすそ発生の抑制性にも劣る結果となった。

[0160] また、同様に、比較例 2 及び 3 は、（B）成分として、3 官能以上の（メタ）アクリレート化合物を用いているが、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を用いておらず、この場合には、実施例 1～6 に比べて形成されるレジストパターンのレジストすそ発生の抑制性に劣る結果となった。

[0161] 更に、実施例 2、比較例 1 及び 2 で形成したレジストパターンの走査型電子顕微鏡（SEM）写真を、それぞれ図 3～5 に示す。図 3～5 から、比較例 1 及び 2 で形成したレジストパターン（図 4 及び図 5）では、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の長さのレジストすそが発生しているのに対し、実施例 2 で形成したレジストパターン（図 3）では、レジストすそがほとんど発生していないことが分かる。

[0162] 以上から、実施例 1～6 の感光性樹脂組成物は、投影露光方式において、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンの形成が可能であることが確認された。

[0163] （実施例 1～6 と比較例 4～6 との比較）

表 5 及び 6 に示したとおり、実施例 1～6 の投影露光用感光性樹脂組成物から作製した感光性エレメントは、比較例 4 及び 5 に比べて、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できる特性を示した。本結果より、レジストパターンの密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性は、比較例 4 及び 5 のように疎水性作用が比較的高い光重合性化合物（FA-321M、BPE-200）の添加量を増やすことだけでは改善できないことが明らかとなった。

[0164] また、比較例 6 は、一般式（I I I）で表される化合物を用いておらず、この場合には、実施例 1～6 に比べて形成されるレジストパターンの密着性

、解像度、及びレジストすそ発生の抑制性に劣る結果となった。本結果より、レジストパターンの密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性は、疎水性作用を有する光重合性化合物の中でも一般式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物（BPE-200、BPE-100、BPE-80N）を添加しない場合には、改善できないことが明らかとなった。

[0165] [表7]

評価項目	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
光感度 (mJ/cm ²)	120	120	120	120	120	150
密着性 (μm)	8	8	8	8	8	8
解像度 (mm)	9	8	8	8	8	8
レジストすそ	A	A	A	A	A	A

[0166] [表8]

評価項目	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	比較例 12
光感度 (mJ/cm ²)	120	120	120	120	120	120
密着性 (μm)	10	7	7	12	10	12
解像度 (mm)	10	8	8	10	8	10
レジストすそ	B	B	B	C	B	B

[0167] (実施例 7～12 と比較例 7～9 との比較)

表 7 及び 8 に表したように、実施例 7～12 の投影露光用感光性樹脂組成物から作製した感光性エレメントは、比較例 7 に比べて、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できる特性を示した。特に、比較例 7 は、(B) 成分として、2 官能 (メタ) アクリレート化合物を用いているが、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を用いておらず、この場合には、実施例 7～12 に比べて形成されるレジストパターンの密着性及び解像度に劣るだけでなく、レジストすそ発生の抑制性にも劣る結果となった。

[0168] また、同様に、比較例 8 及び 9 は、(B) 成分として、3 官能以上の (メタ) アクリレート化合物を用いているが、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を用いておらず、この場合には、実施例 7～12 に比べて形成されるレジストパターンのレジストすそ発生の抑制性に劣る結果となった。

[0169] 以上から、実施例 7 ～ 12 の感光性樹脂組成物は、投影露光方式において、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンの形成が可能であることが確認された。

[0170] (実施例 7 ～ 12 と比較例 10 ～ 12 との比較)

表 7 及び 8 に示したとおり、実施例 7 ～ 12 の投影露光用感光性樹脂組成物から作製した感光性エレメントは、比較例 10 及び 11 に比べて、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できる特性を示した。本結果より、レジストパターンの密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性は、比較例 10 及び 11 のように疎水性作用が比較的高い光重合性化合物 (F A - 3 2 1 M、B P E - 2 0 0) の添加量を増やすことだけでは、改善できないことが明らかとなった。

[0171] また、比較例 12 は、一般式 (I I I) で表される化合物を用いておらず、この場合には、実施例 7 ～ 12 に比べて形成されるレジストパターンの密着性、解像度、及びレジストすそ発生の抑制性に劣る結果となった。本結果より、レジストパターンの密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性は、疎水性作用を有する光重合性化合物の中でも一般式 (I I I) で表される化合物 (B P E - 2 0 0、B P E - 1 0 0、B P E - 8 0 N) を添加しない場合には、改善できないことが明らかとなった。

産業上の利用可能性

[0172] 以上説明した通り、本発明によれば、投影露光方式において、密着性、解像度及びレジストすそ発生の抑制性に優れたレジストパターンを形成できる投影露光用感光性樹脂組成物、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、プリント配線板の製造方法及びリードフレームの製造方法を提供することができる。

符号の説明

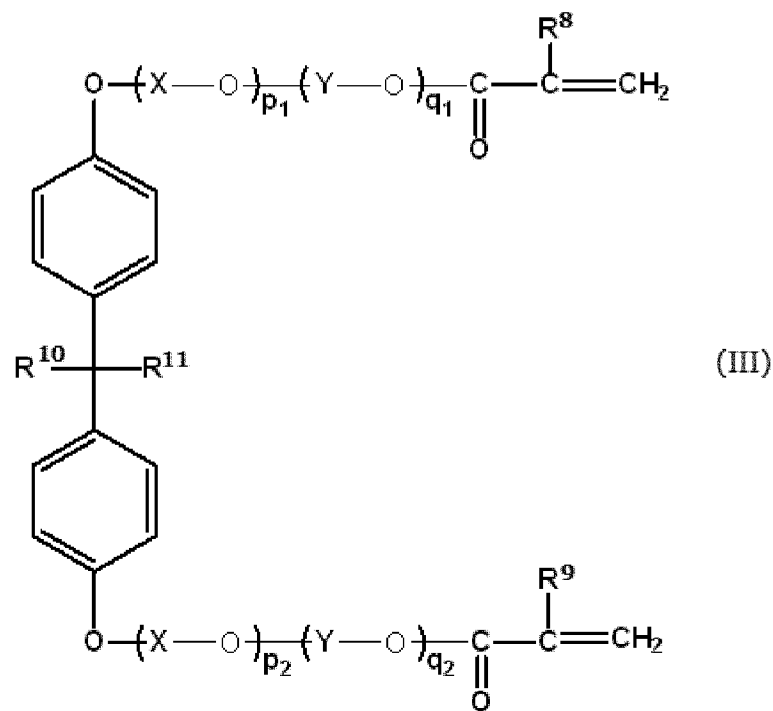
[0173] 1 …感光性エレメント、2 …支持体、3, 32 …投影露光用感光性樹脂層、4 …保護層、10 …導体層、15 …絶縁層、30 …レジストパターン、40 …回路パターン、42 …めっき層、50 …活性光線。

請求の範囲

[請求項1] (A) バインダーポリマー、(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物、(C) 光重合開始剤、及び(D) 増感色素を含有し、

前記(B) エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物が、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及び下記一般式(III)で表される化合物を含む、投影露光用感光性樹脂組成物。

[化1]



[式中、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、 X 及び Y はそれぞれ独立に、エチレン基又はプロピレン基を示し、 p_1 、 p_2 、 q_1 及び q_2 はそれぞれ独立に、0～9の数値を示し、 $p_1 + q_1$ 及び $p_2 + q_2$ はいずれも1以上であり、 $p_1 + q_1 + p_2 + q_2$ は2～9である。]

[請求項2] 前記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が、エチレンオキサイド鎖を有する、請求項1に記載の投

影露光用感光性樹脂組成物。

[請求項3] 基板上に、請求項 1 又は 2 に記載の投影露光用感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂層を形成する感光性樹脂層形成工程と、

 フォトマスクの像を投影させた活性光線を用いレンズを介して前記感光性樹脂層の少なくとも一部を露光し、露光部を光硬化させる露光工程と、

 前記感光性樹脂層の未硬化部分を前記基板上から現像により除去する現像工程と、

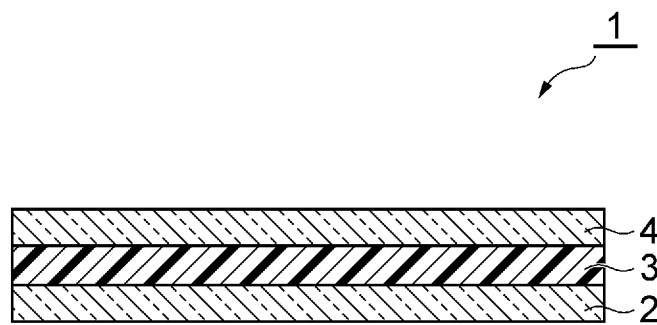
 を有する、レジストパターンの形成方法。

[請求項4] 支持体と、前記支持体上に請求項 1 又は 2 に記載の投影露光用感光性樹脂組成物を用いて形成された感光性樹脂層と、を有する、感光性エレメント。

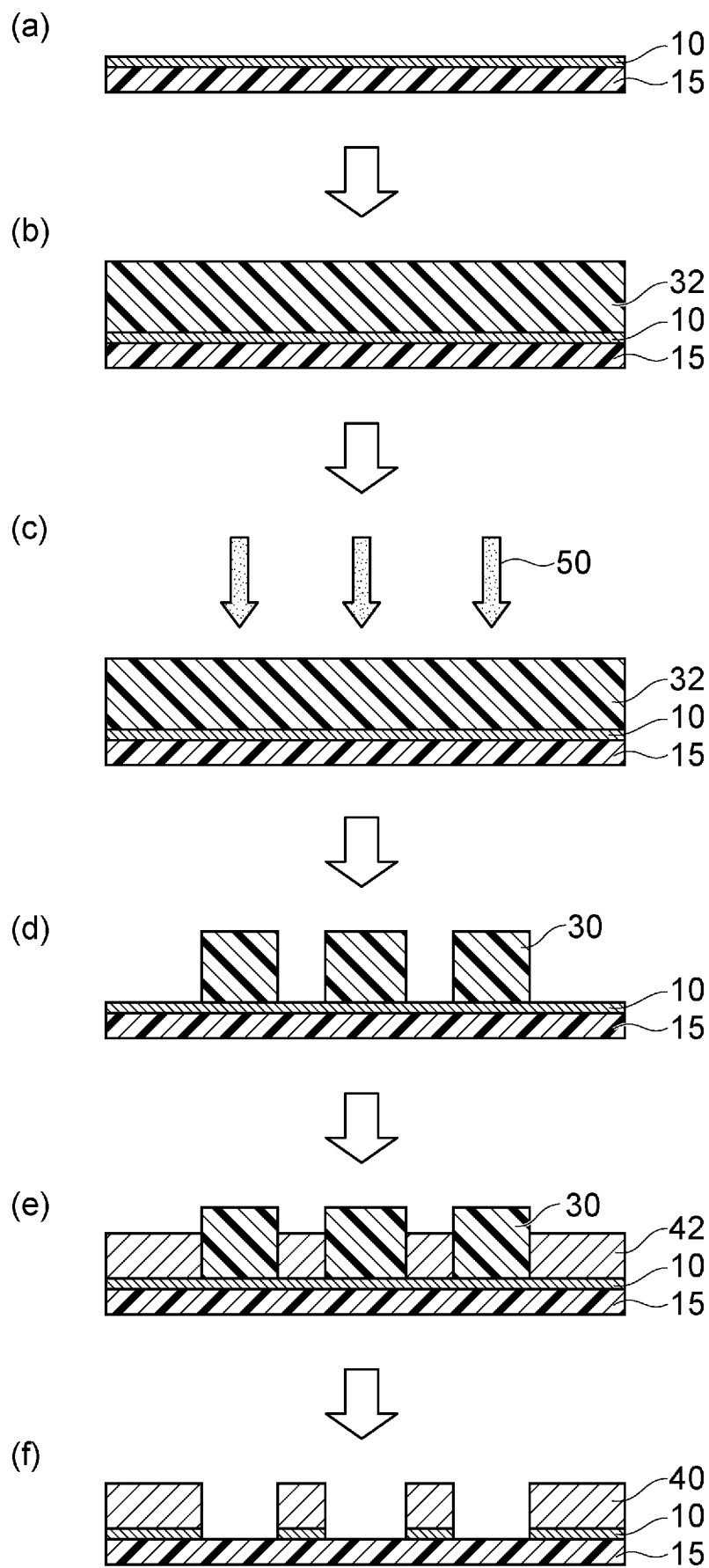
[請求項5] 請求項 3 に記載のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンが形成された基板をエッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を含む、プリント配線板の製造方法。

[請求項6] 請求項 3 に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基板をめっき処理して導体パターンを形成する工程を含む、リードフレームの製造方法。

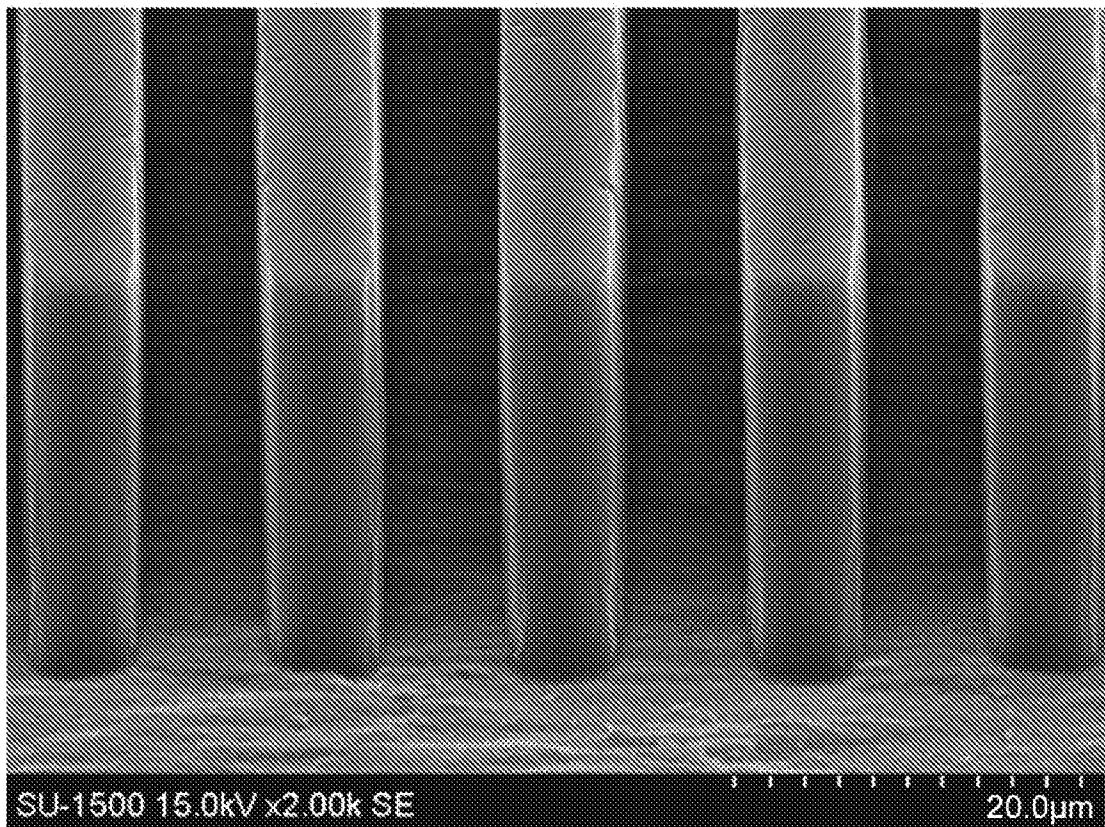
[図1]



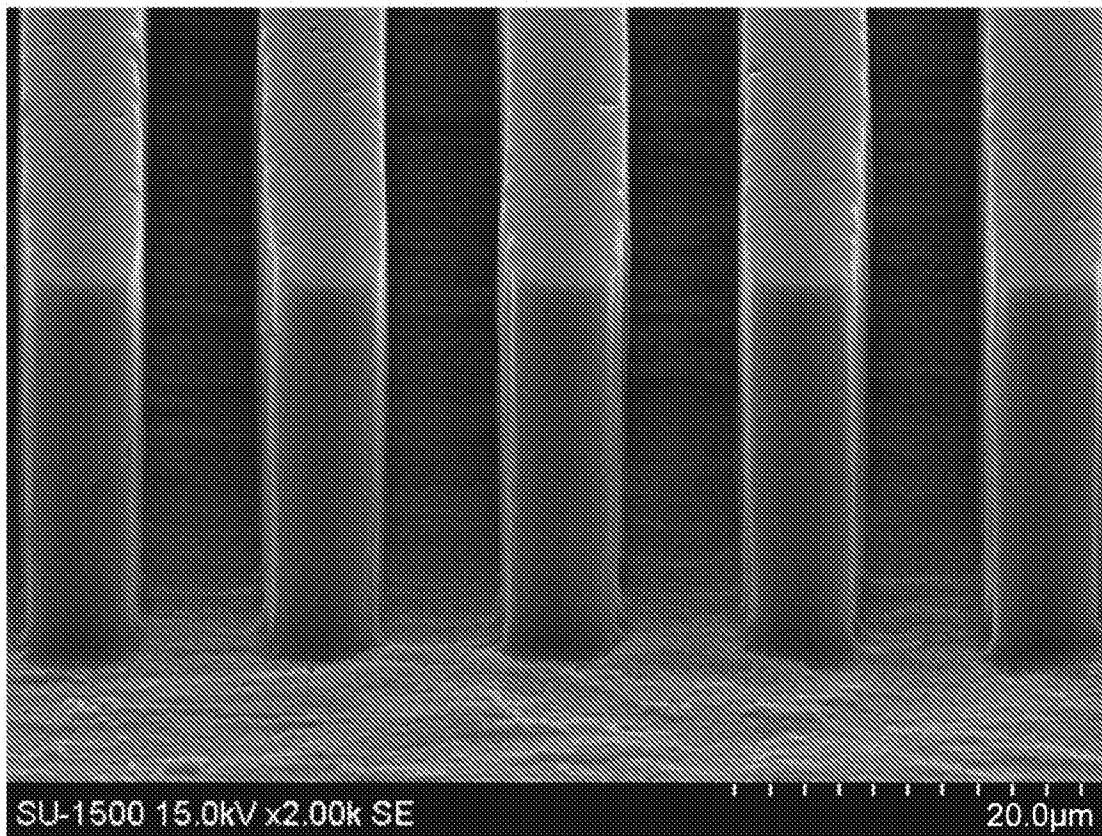
[図2]



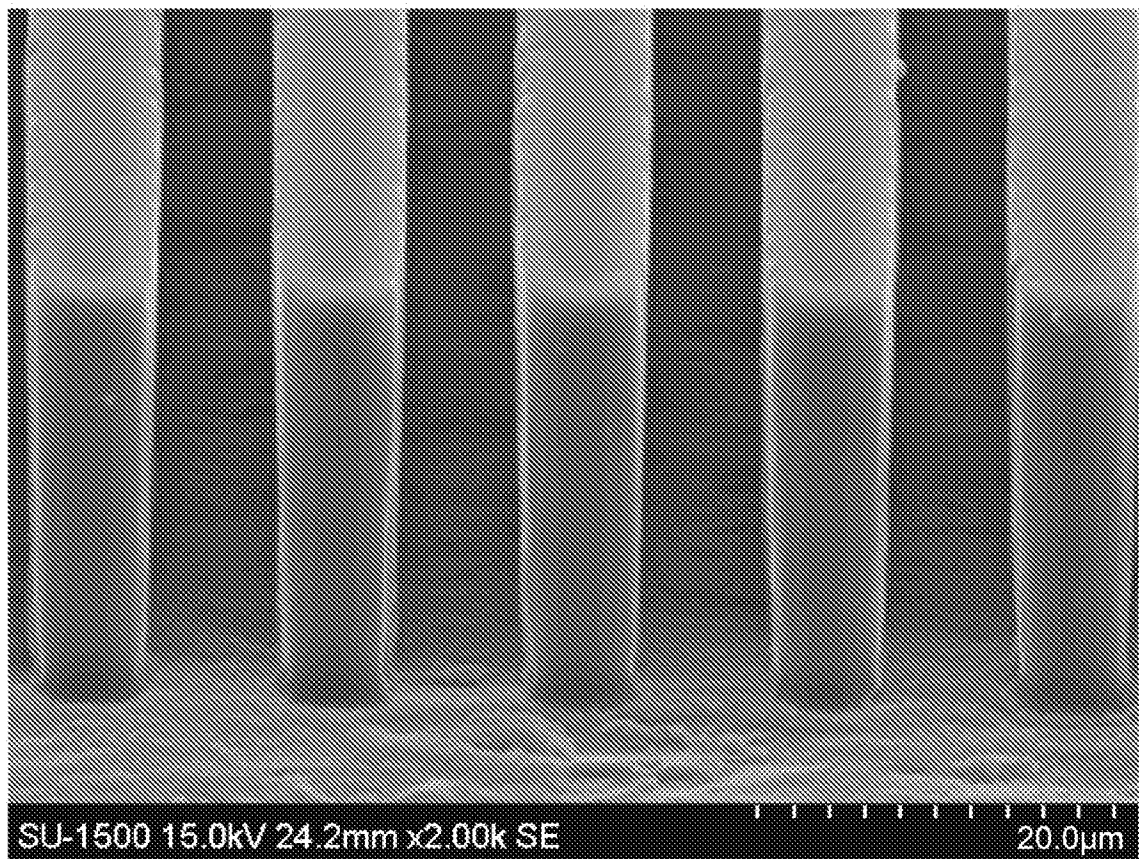
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069353

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2008/062707 A1 (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 29 May 2008 (29.05.2008), paragraph [0076]; examples & JP 5302688 B & US 2010/0047713 A1 & EP 2088163 A1 & KR 10-2009-0091189 A & CN 101541837 A & TW 200844658 A	1, 4 3, 5-6 2
X Y A	JP 2006-151959 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 15 June 2006 (15.06.2006), paragraph [0010]; examples & US 2008/0139688 A1 & US 2008/0286690 A1 & EP 1805137 A & WO 2006/046736 A1 & DE 602005005710 T2 & KR 10-2007-0073788 A & CN 101048373 A & AT 390410 T	1, 4 3, 5-6 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 August, 2014 (20.08.14)

Date of mailing of the international search report
09 September, 2014 (09.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069353

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2007-17814 A (Fujifilm Holdings Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), paragraph [0009]; example 2 (Family: none)	1, 4 3, 5-6 2
X Y A	JP 2009-3369 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 January 2009 (08.01.2009), paragraphs [0001] to [0004]; examples (Family: none)	1, 4 3, 5-6 2
X Y A	JP 2007-71914 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 22 March 2007 (22.03.2007), examples (Family: none)	1, 4 3 2, 5-6
X Y A	JP 2009-139616 A (Fujifilm Corp.), 25 June 2009 (25.06.2009), examples (Family: none)	1, 4 3 2, 5-6
Y A	JP 2009-258471 A (Toray Industries, Inc.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraphs [0071], [0074]; examples 2, 4, 8, 10 to 11, 13 (Family: none)	1, 3-6 2
Y	WO 2009/038082 A1 (Asahi Kasei EMD Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), paragraphs [0069] to [0070] & KR 10-2010-0027227 A & CN 101802710 A & TW 200919085 A	3, 5-6
Y	JP 2009-210698 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0042] to [0043] (Family: none)	3, 5-6
A	JP 2012-94586 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 May 2012 (17.05.2012), paragraph [0055], (4) (Family: none)	1-6
A	JP 2013-92693 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 May 2013 (16.05.2013), claims; paragraphs [0055] to [0057], [0066] to [0068]; examples 1, 5 (Family: none)	2
A	JP 2012-48202 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 March 2012 (08.03.2012), claims; paragraphs [0040] to [0046]; examples & CN 102375341 A & KR 10-2012-0022586 A & TW 201214041 A	2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069353

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2014-81440 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims; paragraph [0090]; examples 5 to 8 (Family: none)	1, 4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	WO 2008/062707 A1（昭和電工株式会社）2008.05.29, 段落[0076], [実施例] & JP 5302688 B & US 2010/0047713 A1 & EP 2088163 A1 & KR 10-2009-0091189 A & CN 101541837 A & TW 200844658 A	1, 4 3, 5-6 2
X Y A	JP 2006-151959 A（昭和電工株式会社）2006.06.15, 段落[0010], [実施例] & US 2008/0139688 A1 & US 2008/0286690 A1 & EP 1805137 A & WO 2006/046736 A1 & DE 602005005710 T2 & KR 10-2007-0073788 A & CN 101048373 A & AT 390410 T	1, 4 3, 5-6 2

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

石附 直弥

2 H

5 2 6 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2007-17814 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2007.01.25, 段落[0009], 実施例2 (ファミリーなし)	1, 4 3, 5-6 2
X Y A	JP 2009-3369 A (日立化成工業株式会社) 2009.01.08, 段落[0001]~[0004], [実施例] (ファミリーなし)	1, 4 3, 5-6 2
X Y A	JP 2007-71914 A (東京応化工業株式会社) 2007.03.22, [実施例] (ファミリーなし)	1, 4 3 2, 5-6
X Y A	JP 2009-139616 A (富士フイルム株式会社) 2009.06.25, [実施例] (ファミリーなし)	1, 4 3 2, 5-6
Y A	JP 2009-258471 A (東レ株式会社) 2009.11.05, 段落[0071], [0074], 実施例2, 4, 8, 10-11, 13 (ファミリーなし)	1, 3-6 2
Y	WO 2009/038082 A1 (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2009.03.26, 段落[0069]~[0070] & KR 10-2010-0027227 A & CN 101802710 A & TW 200919085 A	3, 5-6
Y	JP 2009-210698 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2009.09.17, 段落[0042]~[0043] (ファミリーなし)	3, 5-6
A	JP 2012-94586 A (日立化成工業株式会社) 2012.05.17, 段落[0055]の(4) (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2013-92693 A (日立化成株式会社) 2013.05.16, [特許請求の範囲], 段落[0055]~[0057], [0066]~[0068], 実施例1, 5 (ファミリーなし)	2
A	JP 2012-48202 A (日立化成工業株式会社) 2012.03.08, [特許請求の範囲], 段落[0040]~[0046], [実施例] & CN 102375341 A & KR 10-2012-0022586 A & TW 201214041 A	2
P, X	JP 2014-81440 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2014.05.08, [特許請求の範囲], 段落[0090], 実施例5-8 (ファミリーなし)	1, 4