

(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  
2023年12月14日(14.12.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/238299 A1

(51) 国際特許分類:  
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/023189

(22) 国際出願日: 2022年6月8日(08.06.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 油井 基彰 (YUI Motoaki); 〒1006606 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 Tokyo (JP). 澤木 琢 (SAWAKI Taku); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 木下 健宏 (KINOSHITA Takehiro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 戸田 夏木 (TODA Natsuki); 〒1006606 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 Tokyo (JP). 名越 俊昌 (NAGOSHI Toshimasa); 〒1006606 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 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 M Y P L A Z A (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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: ALKALI-SOLUBLE RESIN, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: アルカリ可溶性樹脂、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) Abstract: A photosensitive resin composition according to one embodiment of the present disclosure contains a binder polymer, a photopolymerizable compound, a photopolymerization initiation agent, and a sensitization agent, wherein the binder polymer includes an alkali-soluble resin having a structural unit derived from acrylic acid, a structural unit derived from styrene or a styrene derivative, and a structural unit derived from a (meth)acrylate compound having an alicyclic structure.

(57) 要約: 本開示の一態様に係る感光性樹脂組成物は、バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、増感剤と、を含有し、バインダーポリマーが、アクリル酸に由来する構造単位と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位と、脂環構造を有する(メタ)アクリレート化合物に由来する構造単位と、を有するアルカリ可溶性樹脂を含む。



WO 2023/238299 A1

## 明 細 書

発明の名称：

アルカリ可溶性樹脂、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

### 技術分野

[0001] 本開示は、アルカリ可溶性樹脂、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] プリント配線板の製造分野においては、エッチング処理又はめっき処理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、支持フィルム上に感光性樹脂組成物を用いて形成された層（以下、「感光層」ともいう）を備える感光性エレメント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層を銅張積層板等の回路形成用基板上にラミネートする。次に、マスクフィルム等を介して感光層を露光し、光硬化部を形成する。このとき、露光前又は露光後に支持フィルムを剥離する。その後、感光層の光硬化部以外の領域を現像液で除去し、レジストパターンを形成する。次に、レジストパターンをレジストとして、エッチング処理又はめっき処理を施して導体パターンを形成させ、最終的に感光層の光硬化部（レジストパターン）を剥離（除去）する。

[0004] 近年、プリント配線板の高密度化に伴い、導体パターンの微細化が進むにつれて、回路形成用基板とレジストである感光層との接触面積が小さくなっている。そのため、感光層には、エッチング処理又はめっき処理における優れた特性が要求されると共に、回路形成用基板との優れた密着性、及び、レジストパターンの形成における優れた解像度が要求されている（例えば、特許文献1参照。）。また、環境への影響の観点から、レジストパターンの剥離には、従来、用いられていたアミン系剥離液に替えて、水溶液系剥離液が

用いられるようになってきている（例えば、特許文献2参照。）。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-003177号公報

特許文献2：特開2013-061556号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0006] 感光性樹脂組成物には、未露光部の現像性が高く、優れた解像性及び密着性を有するレジストパターンを形成するだけでなく、レジストパターンを剥離除去するために、光硬化部の剥離性に優れることが求められる。

[0007] 本開示は、現像性、解像性、密着性、及び剥離性に優れる感光性樹脂組成物に用いられるアルカリ可溶性樹脂、該アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物及び感光性エレメント、並びにそれら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。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記目的を達成するために、本開示の一態様は、以下のアルカリ可溶性樹脂、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。

[1] バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、増感剤と、を含有する感光性樹脂組成物であって、前記バインダーポリマーが、アクリル酸に由来する構造単位と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位と、脂環構造を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する構造単位と、を有するアルカリ可溶性樹脂を含む、感光性樹脂組成物。

[2] 前記アクリル酸に由来する構造単位の含有量が、前記アルカリ可溶性樹脂を構成する重合性単量体に由来する構造単位の全質量を基準として、18～25質量%である、上記[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 前記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が、10000～8000

0である、上記〔1〕又は〔2〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔4〕前記アルカリ可溶性樹脂の酸価が、100～200mg KOH/gである、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔5〕前記増感剤が、アントラセン化合物を含む、上記〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔6〕前記光重合性化合物が、オキシエチレン基の数が10以上である2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンを含む、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔7〕前記光重合性化合物が、オキシエチレン基の数が10未満である2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンを含む、上記〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔8〕前記光重合性化合物が、オキシエチレン基の数が10以上である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、オキシエチレン基の数が10未満である2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンとを含む、上記〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔9〕アクリル酸に由来する構造単位と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位と、脂環構造を有する(メタ)アクリレート化合物に由来する構造単位と、を有する、アルカリ可溶性樹脂。

〔10〕前記アクリル酸に由来する構造単位の含有量が、前記アルカリ可溶性樹脂を構成する重合性単量体に由来する構造単位の全質量を基準として、18～25質量%である、上記〔9〕に記載のアルカリ可溶性樹脂。

〔11〕重量平均分子量が10000～80000である、上記〔9〕又は〔10〕に記載のアルカリ可溶性樹脂。

〔12〕酸価が100～200mg KOH/gである、上記〔9〕～〔11〕のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂。

〔13〕支持体と、該支持体上に上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された感光層と、を備える感光性エレメント。

[14] 基板上に、上記[1]～[8]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物又は上記[13]に記載の感光性エレメントを用いて、感光層を形成する工程と、前記感光層の少なくとも一部に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程と、前記基板から、前記感光層の未光硬化部を除去して、レジストパターンを形成する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法。

[15] 上記[14]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備える、プリント配線板の製造方法。

[16] 前記エッチング処理又はめっき処理の後に、前記レジストパターンを除去する工程を更に備える、上記[15]に記載のプリント配線板の製造方法。

### 発明の効果

[0009] 本開示によれば、現像性、解像性、密着性、及び剥離性に優れる感光性樹脂組成物に用いられるアルカリ可溶性樹脂、該アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物及び感光性エレメント、並びにそれら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。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]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

[0011] 以下、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0012] 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。「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。「～」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。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又

は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0013] 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)アクリロイル等の他の類似表現についても同様である。

[0014] 本明細書において、感光性樹脂組成物中の各成分の量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。本明細書において、「固形分」とは、感光性樹脂組成物において、揮発する物質(水、溶剤等)を除いた不揮発分を指す。すなわち、「固形分」とは、後述する感光性樹脂組成物の乾燥において揮発せずに残る溶剤以外の成分を指し、室温(25℃)で液状、水飴状又はワックス状の成分も含む。

[0015] [アルカリ可溶性樹脂]

本実施形態に係るアルカリ可溶性樹脂は、アクリル酸に由来する構造単位と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位と、脂環構造を有する(メタ)アクリレート化合物に由来する構造単位とを有する。

[0016] アルカリ可溶性樹脂とは、アルカリ性水溶液に可溶性樹脂である。アルカリ性水溶液とは、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液、金属水酸化物水溶液、金属炭酸塩水溶液、及び有機アミン水溶液が挙げられる。樹脂がアルカリ性水溶液に可溶性であることは、例えば、以下のようにして確認することができる。

[0017] 樹脂を任意の溶剤に溶解して得られたワニス、シリコンウェハ等の基板上にスピン塗布して形成することにより厚さ5μm程度の塗膜とする。これをTMAH水溶液、金属水酸化物水溶液、金属炭酸塩水溶液、又は有機アミン水溶液のいずれかに20~25℃において、浸漬する。この結果、塗膜が均一に溶解し得るとき、その樹脂はアルカリ性水溶液に可溶性であると見なすことができる。

- [0018] 本実施形態に係るアルカリ可溶性樹脂は、感光性樹脂組成物のバインダーポリマーとして用いることができ、感光性樹脂組成物から形成される感光層の現像性、解像性、密着性、及び剥離性を向上することができる。
- [0019] 本実施形態に係るアルカリ可溶性樹脂は、例えば、アクリル酸と、スチレン又はスチレン誘導体と、脂環構造を有する（メタ）アクリレートと、を含む重合性単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。
- [0020] アルカリ可溶性樹脂がアクリル酸由来の構造単位を有することで、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性を向上する共に、レジストパターンの剥離性を向上することができる。アクリル酸とメタクリル酸とを併用してもよいが、メタクリル酸由来の構造単位の含有量を増えると、剥離性が低下し易くなる。
- [0021] 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点から、アクリル酸に由来する構造単位の含有量は、アルカリ可溶性樹脂を構成する重合性単体に由来する構造単位の全質量を基準（100質量%）として、15～25質量%、18～24質量%、19～24質量%、又は19～23質量%であってもよい。この含有量が15質量%以上ではアルカリ現像性が向上する傾向があり、25質量%以下ではアルカリ耐性に優れる傾向がある。
- [0022] アルカリ可溶性樹脂がスチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位（以下、「スチレン系構造単位」ともいう）を有することで、感光性樹脂組成物の解像性及び密着性を向上すると共にレジストすそ発生量を低減することができる。スチレン誘導体としては、例えば、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、及び $p$ -エチルスチレンが挙げられる。
- [0023] 解像性及び密着性を向上すると共にレジストすそ発生量を低減する観点から、スチレン系構造単位の含有量は、バインダーポリマーを構成する重合性単体に由来する構造単位の全質量を基準として、55質量%以上、60質量%以上、又は64質量%以上であってよい。現像時間が適度に短くなり、現像残りが発生し難くなる観点から、スチレン系構造単位の含有量は、84質量%以下、80質量%以下、又は78質量%以下であってよい。

[0024] アルカリ可溶性樹脂が、脂環構造を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する構造単位を有することで、感光性樹脂組成物の解像性及び密着性が向上することができる。脂環構造を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、シクロペンタニル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンタニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0025] 脂環構造を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する構造単位の含有量は、バイターポリマーを構成する重合性単量体に由来する構造単位の全質量を基準（100質量%）として、感光性樹脂組成物の解像性及び密着性をより向上する観点から、0.5質量%以上、0.8質量%以上、又は1質量%以上であってよく、感光性樹脂組成物の現像性をより向上する観点から、20質量%以下、18質量%以下、又は16質量%以下であってよい。

[0026] アルカリ可溶性樹脂は、上記以外の重合性単量体（以下、「他の単量体」ともいう。）に由来する構造単位を更に含んでよい。他の単量体としては、例えば、メタクリル酸、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ベンジル又はその誘導体、（メタ）アクリル酸フルフリル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、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、 $\beta$ -フリル（メタ）アクリル酸、 $\beta$ -スチリル（メタ）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 $\alpha$ -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。

[0027] アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量（Mw）は、10000~80000、15000~70000、20000~60000、23000~50

000、又は25000~45000であってよい。Mwが80000以下であると、解像性及び現像性が向上する傾向にあり、Mwが10000以上であると、硬化膜の可とう性が向上し、レジストパターンの欠け、剥がれが発生し難くなる傾向にある。アルカリ可溶性樹脂の分散度 (Mw/Mn) は、1.0~3.0、1.0~2.5、又は1.0~2.3であってよい。分散度が小さくなると、解像性が向上する傾向にある。

[0028] 重量平均分子量及び分散度は、例えば、ゲルパーミエーション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。

[0029] アルカリ可溶性樹脂の酸価は、現像性と剥離性とを両立する観点から、140~200 mg KOH/g、150~190 mg KOH/g、又は160~180 mg KOH/g であってよい。アルカリ可溶性樹脂の酸価が140 mg KOH/g 以上であることで、現像時間が長くなることを十分に抑制でき、200 mg KOH/g 以下であることで、感光性樹脂組成物の硬化物の耐現像液性 (密着性) を向上し易くなる。アルカリ可溶性樹脂の酸価は、アクリル酸に由来する構造単位により調整できる。アルカリ可溶性樹脂の酸価は、JIS K6901:2008 5.3.2に従い、測定することができる。

[0030] アルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度 (Tg) は、80~120℃、90~115℃、又は95~110℃であってよい。アルカリ可溶性樹脂のTgが80℃以上であると、感光性樹脂組成物から形成される感光層のラミネート性を向上し易くなり、115℃以下であると、感光性樹脂組成物の密着性、解像性、及び保存安定性を向上し易くなる。アルカリ可溶性樹脂のTgは、Foxの式に従って求められる値であり、アルカリ可溶性樹脂を構成する各重合性単量体の質量、該各重合性単量体のホモポリマーのTgから算出することができる。

[0031] [感光性樹脂組成物]

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマー (以下

、「(A)成分」という場合がある。)、(B)光重合性化合物(以下、「(B)成分」という場合がある。))と、(C)光重合開始剤(以下、「(C)成分」という場合がある。))と、(D)増感剤(以下、「(D)成分」という場合がある。))を含有する。以下、感光性樹脂組成物が含有し得る各成分について詳述する。

[0032] (A)成分：バインダーポリマー

(A)成分は、本実施形態に係るアルカリ可溶性樹脂を含む。感光性樹脂組成物が、特定の構造を有するアルカリ可溶性樹脂を含有することで、露光部の現像時のアルカリ耐性が向上し、優れた解像性及び密着性を有するレジストパターンを形成することができる。該レジストパターンは、強アルカリ性水溶液によって、剥離することができる。(A)成分は、1種の樹脂のみで構成されてもよく、2種以上の樹脂を含んで構成されてもよい。

[0033] (A)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、フィルムの成形性に優れる観点から、20質量部以上、30質量部以上、40質量部、又は50質量部以上であってよく、感度及び解像度が更に向上する観点から、80質量部以下、70質量部以下、又は60質量部以下であってよい。

[0034] (B)成分：光重合性化合物

感光性樹脂組成物は、(B)成分の1種又は2種以上を含んでいる。(B)成分は、光により重合する化合物であればよく、例えば、エチレン性不飽和結合を有する化合物であってよい。(B)成分は、ラジカルにより反応する反応基を2以上有する多官能モノマーを含んでもよい。(B)成分は、アルカリ現像性、解像度、及び、硬化後の剥離性を更に向上させる観点から、ビスフェノールA型(メタ)アクリレート化合物を含んでもよい。

[0035] ビスフェノールA型(メタ)アクリレート化合物としては、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)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン等)、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) プロパンが挙げられる。(B)成分は、解像度及び剥離性を更に向上させる観点から、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)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル) プロパン等)を含んでもよい。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、オキシエチレン基の数が10以上である化合物を用いてもよく、オキシエチレン基の数が10未満である化合物を用いてもよく、オキシエチレン基の数が10以上である化合物と、オキシエチレン基の数が10未満である化合物とを併用してもよい。

[0036] ビスフェノールA型(メタ)アクリレート化合物の含有量は、レジストの解像度が更に向上する観点から、(B)成分の全量を基準として、20質量%以上又は40質量%以上であってよく、100質量%以下、95質量%以下、又は90質量%以下であってよい。

[0037] (B)成分は、解像度及び可とう性を更に好適に向上させる観点から、多価アルコールに $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸を反応させて得られる $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステル化合物を含んでもよい。 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステル化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、EO変性ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールジ(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、及びテトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0038] (B)成分は、感度及び密着性の向上の観点から、3つ以上の(メタ)ア

クリロイル基を有する化合物を含んでもよい。3つ以上の（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、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、EO変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、EO変性ジトリメチロールプロパントラ（メタ）アクリレート、及びEO変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0039]  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステル化合物の含有量は、（B）成分の全量を基準として、可とう性が向上する観点から、20質量%以上又は30質量%以上であってよく、解像度が更に向上する観点から、70質量%以下又は60質量%以下であってよい。

[0040] 感光性樹脂組成物は、（B）成分として、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物及び $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステル化合物以外のその他の光重合性化合物を含んでいてもよい。

[0041] その他の光重合性化合物としては、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、フタル酸系化合物、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、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）などが挙げられる。その他の光重合性化合物は、解像度、密着性、レジスト形状及び硬化後の剥離性を更に好適に向上させる観点から、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート及びフタル酸系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種であってよい。

[0042] ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシトリエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシアクリレー

ト、ノニルフェノキシデカエチレンオキシアクリレート、及びノニルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレートが挙げられる。

[0043] フタル酸系化合物としては、例えば、 $\gamma$ -クロロ- $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -（メタ）アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート（別名：3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート）、 $\beta$ -ヒドロキシエチル- $\beta'$ -（メタ）アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレート、及び $\beta$ -ヒドロキシプロピル- $\beta'$ -（メタ）アクリロイルオキシエチル- $\alpha$ -フタレートが挙げられる。

[0044] （B）成分がその他の光重合性化合物を含む場合、その他の光重合性化合物の含有量は、解像度、密着性、レジスト形状及び硬化後の剥離性を更に好適に向上させる観点から、（B）成分の全量を基準として、1質量%以上、3質量%以上、又は5質量%以上であってよく、30質量%以下、25質量%以下、又は20質量%以下であってよい。

[0045] （B）成分は、上述した化合物の中でも、密着性及び解像度をより向上させる観点から、分子内にオキシエチレン基（EO基）及び／又はオキシプロピレン基（PO基）を合計2～40有する化合物を含んでもよい。EO基及び／又はPO基の合計数は、密着性及び解像度を更に向上させる観点から、2～40、又は、2～30であってよい。

[0046] EO基及び／又はPO基を合計2～40有する化合物の含有量は、（B）成分の全量を基準として、密着性及び解像度を更に向上させる観点から、2～15質量%、4～12質量%、又は、5～8質量%であってよい。

[0047] （B）成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、感度及び解像度が更に向上する観点から、3質量%以上、10質量%以上、又は25質量%以上であってよく、フィルムの成形性に優れる観点から、70質量%以下、60質量%以下、又は50質量%以下であってよい。

[0048] （C）成分：光重合開始剤

感光性樹脂組成物は、（C）成分の1種又は2種以上を含んでいる。（C）成分としては、（B）成分を重合させることができる成分であれば、特に

限定されず、通常用いられる光重合開始剤から適宜選択することができる。

[0049] (C) 成分としては、例えば、ヘキサアリールビイミダゾール化合物；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-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン化合物；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；及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメチルベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、(2,4,6-トリメチルベンゾイル)エトキシフェニルフォスフィンオキサイド等のフォスフィンオキサイド化合物が挙げられる。

[0050] (C) 成分は、ポリエチレンフィルムへの光増感剤の浸透を更に抑制できる観点から、ヘキサアリールビイミダゾール化合物を含んでよい。ヘキサアリールビイミダゾール化合物におけるアリール基は、フェニル基等であってよい。ヘキサアリールビイミダゾール化合物におけるアリール基に結合する水素原子は、ハロゲン原子（塩素原子等）により置換されていてもよい。

[0051] ヘキサアリールビイミダゾール化合物は、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体であってよい。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*-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が挙げられる。ヘキサアリールビイミダゾール化合物は、ポリエチレンフィルムへの光増感剤の浸透を更に抑制できる観点から、好ましくは2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフ

エニルイミダゾール二量体であり、より好ましくは2, 2-ビス(4-クロロフェニル)-4, 5-4', 5'-テトラフェニル-1, 2' ビイミダゾールである。

[0052] ヘキサアリールビイミダゾール化合物の含有量は、ポリエチレンフィルムへの光増感剤の浸透を更に抑制できる観点から、(C)成分の全量を基準として、90質量%以上、95質量%以上、又は99質量%以上であってよい。(C)成分は、ヘキサアリールビイミダゾール化合物のみからなっていてよい。

[0053] (C)成分の含有量は、感度及び密着性が更に向上する観点から、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、0.1質量%以上、0.5質量%以上、又は1質量%以上であってよく、20質量%以下、10質量%以下、又は5質量%以下であってよい。

[0054] (D)成分：増感剤

感光性樹脂組成物は、(D)成分の1種又は2種以上を含んでいる。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(D)成分を含有することにより、露光に用いる活性光線の吸収波長を有効に利用することができる。

[0055] (D)成分としては、例えば、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、ピラゾリン化合物、アントラセン化合物、クマリン化合物、キサントン化合物、チオキサントン化合物、オキサゾール化合物、ベンゾオキサゾール化合物、チアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、トリアゾール化合物、スチルベン化合物、トリアジン化合物、チオフエン化合物、ナフタルイミド化合物、トリアリールアミン化合物、及びアミノアクリジン化合物が挙げられる。(D)成分は、解像度をより向上する観点からピラゾリン化合物又はアントラセン化合物を含んでもよく、アントラセン化合物を含むことが好ましい。

[0056] ピラゾリン化合物としては、例えば、1-(4-メトキシフェニル)-3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン、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、1, 5-ビス

— (4-メトキシフェニル) — 3 — (4-メトキシスチリル) — ピラゾリン、  
1 — (4-イソプロピルフェニル) — 3 — スチリル — 5 — フェニル — ピラ  
ゾリン、1 — フェニル — 3 — (4-イソプロピルスチリル) — 5 — (4-イ  
ソプロピルフェニル) — ピラゾリン、1, 5-ビス — (4-イソプロピルフェ  
ニル) — 3 — (4-イソプロピルスチリル) — ピラゾリン、1 — (4-メ  
トキシフェニル) — 3 — (4-tert-ブチルスチリル) — 5 — (4-  
tert-ブチルフェニル) — ピラゾリン、1 — (4-tert-ブチル  
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、1 — (4-イソプロピルフェニル) — 3 — (4-tert  
-ブチルスチリル) — 5 — (4-tert-ブチルフェニル) — ピ  
ラゾリン、1 — (4-tert-ブチルフェニル) — 3 — (4-イソプロ  
ピルスチリル) — 5 — (4-イソプロピルフェニル) — ピラゾリン、1  
— (4-メトキシフェニル) — 3 — (4-イソプロピルスチリル) — 5 — (4-  
イソプロピルフェニル) — ピラゾリン、1 — (4-イソプロピルフェ  
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、1 — フェニル — 3 — (3, 5-ジメトキシスチリル) — 5 — (3,  
5-ジメトキシフェニル) — ピラゾリン、1 — フェニル — 3 — (3, 4-  
ジメトキシスチリル) — 5 — (3, 4-ジメトキシフェニル) — ピラゾリ  
ン、1 — フェニル — 3 — (2, 6-ジメトキシスチリル) — 5 — (2, 6-  
ジメトキシフェニル) — ピラゾリン、1 — フェニル — 3 — (2, 5-ジメ  
トキシスチリル) — 5 — (2, 5-ジメトキシフェニル) — ピラゾリン、1 —  
フェニル — 3 — (2, 3-ジメトキシスチリル) — 5 — (2, 3-ジメトキ  
シフェニル) — ピラゾリン、1 — フェニル — 3 — (2, 4-ジメトキシスチ  
リル) — 5 — (2, 4-ジメトキシフェニル) — ピラゾリン、1 — (4-メ  
トキシフェニル) — 3 — (3, 5-ジメトキシスチリル) — 5 — (3, 5-  
ジメトキシフェニル) — ピラゾリン、1 — (4-メトキシフェニル) — 3 —  
(3, 4-ジメトキシスチリル) — 5 — (3, 4-ジメトキシフェニル) —  
ピラゾリン、1 — (4-メトキシフェニル) — 3 — (2, 6-ジメトキシス

チリル) - 5 - (2, 6-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-メトキシフェニル) - 3 - (2, 5-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 5-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-メトキシフェニル) - 3 - (2, 3-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 3-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-メトキシフェニル) - 3 - (2, 4-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (3, 5-ジメトキスチリル) - 5 - (3, 5-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (3, 4-ジメトキスチリル) - 5 - (3, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (2, 6-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 6-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (2, 5-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 5-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (2, 3-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 3-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (2, 4-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (3, 5-ジメトキスチリル) - 5 - (3, 5-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (3, 4-ジメトキスチリル) - 5 - (3, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (2, 6-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 6-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (2, 5-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 5-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (2, 3-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 3-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、及び1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (2, 4-ジメトキスチリル) - 5 - (2, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリンが挙げられる。

[0057] アントラセン化合物としては、例えば、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、及び9, 10-ジペントキシアントラセンが挙げられる。

[0058] (D) 成分の含有量は、光感度及び解像性を向上させる観点から、(A) 成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.01~5質量部、0.01~1質量部、又は0.01~0.2質量部であってもよい。

[0059] (E) 成分：重合禁止剤

感光性樹脂組成物は、レジストパターン形成時の未露光部における重合を抑制し、解像度を更に向上させる観点から、(E) 成分：重合禁止剤を更に含有してもよい。重合禁止剤は、例えば、4-tert-ブチルカテコール、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノオキシルフリーラジカル等であってよい。

[0060] (E) 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、0.001~0.10質量部、0.005~0.08質量部、又は、0.01~0.05質量部であってよい。

[0061] 感光性樹脂組成物は、上述した成分以外のその他の成分の1種又は2種以上を更に含有してもよい。その他の成分としては、水素供与体（ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メタン、ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メタン、ロイコクリスタルバイオレット、N-フェニルグリシン等）、染料（マラカイトグリーン等）、トリブロモフェニルスルホン、光発色剤、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、熱架橋剤などが挙げられる。その他の成分の含有量は、(A) 成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.005質量部以上又は0.01質量部以上であってよく、20質量部以下であってもよい。

[0062] 感光性樹脂組成物は、粘度を調整する観点から、有機溶剤の1種又は2種

以上を更に含有してもよい。有機溶剤としては、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、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルが挙げられる。有機溶剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全量を基準として、40質量%以上であってよく、70質量%以下であってよい。

[0063] 感光性樹脂組成物は、レジストパターンの形成に好適に用いることができ、後述する配線基板の製造方法に特に好適に用いることができる。

[0064] [感光性エレメント]

本実施形態の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に形成された感光層とを備え、感光層は上述の感光性樹脂組成物を含む。本実施形態に係る感光性エレメントを用いる場合には、感光層を基板上にラミネートした後、支持体（支持フィルム）を剥離することなく露光してもよい。図1は、一実施形態に係る感光性エレメントの模式断面図である。図1に示すように、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感光性樹脂組成物に由来する感光層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。

[0065] 支持体2及び保護層4は、それぞれ、耐熱性及び耐溶剤性を有するポリマーフィルムであってよく、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等のポリオレフィンフィルムなどであってよい。支持体2及び保護層4は、それぞれ、ポリオレフィン以外の炭化水素系ポリマーのフィルムであってよい。ポリオレフィンを含む炭化水素系ポリマーのフィルムは、低密度であってよく、例えば $1.014\text{ g/cm}^3$ 以下の密度を有してよい。支持体2及び保護層4は、それぞれ、当該低密度の炭化水素系ポリマーフィルムを延伸してなる延伸フィルムであってよい。保護層4を構成するポリマーフィルムの種類は、支持体2を構成するポリマーフィルムの種類と同じであっても異なってもよい。

- [0066] これらのポリマーフィルムは、それぞれ、例えば、帝人株式会社製のPSシリーズ（例えばPS-25）等のポリエチレンテレフタレートフィルム、タマポリ株式会社製のNF-15等のポリエチレンフィルム、又は、王子製紙株式会社製（例えば、アルファンMA-410、E-200C）、信越フィルム株式会社製等のポリプロピレンフィルムとして購入可能である。
- [0067] 支持体2の厚さは、支持体2を感光層3から剥離する際の支持体2の破損を抑制できる観点から、1 $\mu$ m以上又は5 $\mu$ m以上であってよく、支持体2を介して露光する場合にも好適に露光できる観点から、100 $\mu$ m以下、50 $\mu$ m以下、又は30 $\mu$ m以下であってよい。
- [0068] 保護層4の厚さは、保護層4を剥がしながら感光層3及び支持体2を基板上にラミネートする際、保護層4の破損を抑制できる観点から、1 $\mu$ m以上、5 $\mu$ m以上、又は15 $\mu$ m以上であってよく、生産性が向上する観点から、100 $\mu$ m以下、50 $\mu$ m以下、又は30 $\mu$ m以下であってよい。
- [0069] 感光層3は、上述した感光性樹脂組成物からなっている。感光層3の乾燥後（感光性樹脂組成物が有機溶剤を含有する場合は有機溶剤を揮発させた後）の厚さは、塗工が容易になり、生産性が向上する観点から、1 $\mu$ m以上又は5 $\mu$ m以上であってよく、密着性及び解像度が更に向上する観点から、100 $\mu$ m以下、50 $\mu$ m以下、又は40 $\mu$ m以下であってよい。
- [0070] 感光性エレメント1は、例えば、以下のようにして得ることができる。まず、支持体2上に感光層3を形成する。感光層3は、例えば、有機溶剤を含有する感光性樹脂組成物を塗布して塗布層を形成し、この塗布層を乾燥することにより形成できる。次いで、感光層3の支持体2と反対側の面上に保護層4を形成する。
- [0071] 塗布層は、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により形成される。塗布層の乾燥は、感光層3中に残存する有機溶剤の量が例えば2質量%以下となるように行われ、具体的には、例えば、70~150℃にて、5~30分間程度行われる。

[0072] 感光性エレメントは、他の一実施形態において、保護層を備えていなくてもよく、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等のその他の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、シート状であってよく、巻芯にロール状に巻き取られた感光性エレメントロールの形態であってもよい。感光性エレメントロールにおいては、感光性エレメント1は、好ましくは、支持体2が外側になるように巻き取られている。巻芯は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体等で形成されている。感光性エレメントロールの端面には、端面保護の観点から、端面セパレータが設けられていてよく、耐エッジフュージョンの観点から、防湿端面セパレータが設けられていてよい。感光性エレメント1は、例えば、透湿性の小さいブラックシートで包装されていてよい。

[0074] 感光性エレメント1は、レジストパターンの形成に好適に用いることができ、後述するプリント配線基板の製造方法に特に好適に用いることができる。

[0075] [レジストパターンの形成方法]

本実施形態のレジストパターンの形成方法は、基板上に、上記感光性樹脂組成物、又は、上記感光性エレメントを用いて、感光層を形成する工程（感光層形成工程）と、上記感光層の少なくとも一部（所定部分）に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程（露光工程）と、上記基板上から上記未光硬化部の少なくとも一部を除去する工程（現像工程）と、を備え、必要に応じてその他の工程を含んで構成されてもよい。レジストパターンとは、感光性樹脂組成物の光硬化物パターンともいえ、レリーフパターンともいえる。レジストパターンの形成方法は、レジストパターン付き基板の製造方法ともいえる。

[0076] （感光層形成工程）

基板上に感光層を形成する方法としては、例えば、上記感光性樹脂組成物

を塗布及び乾燥してもよく、又は、上記感光性エレメントから保護層を除去した後、感光性エレメントの感光層を加熱しながら上記基板に圧着してもよい。感光性エレメントを用いた場合、基板と感光層と支持体とからなり、これらが順に積層された積層体を得られる。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）が用いられる。

[0077] 感光性エレメントを用いた場合、感光層形成工程は、密着性及び追従性が見地から、減圧下で行うことが好ましい。圧着の際の感光層及び／又は基板の加熱は、70～130℃の温度で行ってもよい。圧着は、0.1～1.0 MPa程度（1～10 kgf/cm<sup>2</sup>程度）の圧力で行ってもよいが、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。

[0078] （露光工程）

露光工程においては、基板上に形成された感光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が光硬化して、潜像が形成される。この際、感光層上に支持体が存在する場合、その支持体が活性光線に対して透過性であれば、支持体を通して活性光線を照射することができるが、支持体が遮光性の場合には、支持体を除去した後に感光層に活性光線を照射する。

[0079] 露光方法としては、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）が挙げられる。また、投影露光法により活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。また、LDI（Laser Direct Imaging）露光法、DLP（Digital Light Processing）露光法等の直接描画露光法により活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。

[0080] 活性光線の光源としては、公知の光源を用いることができ、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、アルゴン

レーザ等のガスレーザ、YAGレーザ等の固体レーザ、半導体レーザ等の紫外線、可視光を有効に放射するものが用いられる。

[0081] (現像工程)

現像工程においては、上記感光層の未光硬化部（光硬化部以外）の少なくとも一部が基板上から除去されることで、レジストパターンが基板上に形成される。

[0082] 感光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、上記光硬化部以外の領域（未露光部分ともいえる）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が、ウェット現像が広く用いられている。

[0083] ウェット現像による場合、感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、公知の現像方法により現像する。現像方法としては、ディップ方式、パドル方式、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る。解像度を向上する観点からは、現像方法として高圧スプレー方式を用いてもよい。これら2種以上の方法を組み合わせて現像を行ってもよい。

[0084] 現像液の構成は上記感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。現像液としては、例えば、アルカリ性水溶液及び有機溶剤現像液が挙げられる。

[0085] 安全且つ安定であり、操作性が良好である見地から、現像液として、アルカリ性水溶液を用いてもよい。アルカリ性水溶液の塩基としては、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、カリウム又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；ホウ砂、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、モルホリンなどが用いられる。

[0086] 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を用いることができる。アルカリ性水溶液のpHは、9～11の範囲としてもよく、その温度は、感光層のアルカリ現像性に合わせて調節できる。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。

[0087] アルカリ性水溶液に用いられる有機溶剤としては、例えば、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が挙げられる。

[0088] 有機溶剤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-2-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-ブチロラクトンが挙げられる。これらの有機溶剤には、引火防止のため、1～20質量%の範囲となるように水を添加して有機溶剤現像液としてもよい。

[0089] 本実施形態におけるレジストパターンの形成方法においては、現像工程において未硬化部分を除去した後、必要に応じて60～250℃程度での加熱又は0.2～10J/cm<sup>2</sup>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する工程を含んでもよい。

[0090] [プリント配線板の製造方法]

本実施形態の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って、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み、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。

[0091] めっき処理では、基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、

基板上に設けられた導体層にめっき処理が行われる。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してもよい。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、無電解めっき処理であってもよい。

[0092] 一方、エッチング処理では、基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、基板上に設けられた導体層をエッチング除去し、導体パターンを形成する。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、及び過酸化水素系エッチング液が挙げられる。

[0093] エッチング処理又はめっき処理の後、基板上的レジストパターンは除去してもよい。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。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。

[0094] 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。

[0095] 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。

## 実施例

[0096] 以下、実施例により本開示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。

[0097] [アルカリ可溶性樹脂]

重合性単量体として、以下に示すホモポリマーのT<sub>g</sub>を有する化合物を準

備した。

AA : アクリル酸 (T<sub>g</sub> : 106°C)

MAA : メタクリル酸 (T<sub>g</sub> : 228°C)

ST : スチレン (T<sub>g</sub> : 100°C)

TCDMA : ジシクロペンタニルメタクリレート (T<sub>g</sub> : 175°C)

BZMA : ベンジルメタクリレート (T<sub>g</sub> : 54°C)

IBOA : イソボルニルアクリレート (T<sub>g</sub> : 94°C)

HEMA : ヒドロキシエチルメタクリレート (T<sub>g</sub> : 55°C)

2-EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート (T<sub>g</sub> : -70°C)

[0098] (実施例1)

重合性単量体であるアクリル酸 (AA) 100.4 g、スチレン (ST) 308.9 g、及びジシクロペンタニルメタクリレート (TCDMA) 29.7 g (AA/ST/TCDMAの質量比=22.9/70.3/6.8) と、熱ラジカル重合開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 2.2 g と、溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテル 129.5 g とを混合し、混合物 (x) を調製した。4.4 g の AIBN を 26.3 g のプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解して溶液 (a) を調製した。

[0099] 攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテル 45.6 g 及びトルエン 175.1 g を加え、窒素雰囲気下でガス置換しながら攪拌し、80°C に昇温した。次いで、混合物 (x) を 2 時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、80°C で 2 時間攪拌した後、溶液 (a) を加えて、更に 3 時間攪拌した。次いで攪拌を続けたまま、フラスコ内の溶液を 20 分かけて 100°C まで昇温させた後、100°C で 2 時間攪拌した。次いで、プロピレングリコールモノメチルエーテル 93.7 g 及びトルエン 74.3 g を加え、攪拌しながら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。バインダーポリマー (A-1) の不揮発分 (固形分) は 44.3 質量% であっ

た。

[0100] (実施例2)

溶液(a)のAIBNの量を5.5gに変更した以外は、実施例1と同様の条件で、バインダーポリマー(A-2)の溶液を得た。

[0101] (実施例3)

溶液(a)のAIBNの量を11.9gに変更した以外は、実施例1と同様の条件で、バインダーポリマー(A-3)の溶液を得た。

[0102] (実施例4~8)

混合物(x)の重合性単量体の量を表1に示す質量比に変更した以外はバインダーポリマー(A-2)と同様の条件で、バインダーポリマー(A-4)~(A-8)の溶液を得た。

[0103] (実施例9~13)

混合物(x)の重合性単量体の種類及び量を表1に示す重合性単量体及び質量比に変更した以外はバインダーポリマー(A-2)と同様の条件で、バインダーポリマー(A-9)~(A-13)の溶液を得た。

[0104] (比較例1~3)

混合物(x)の重合性単量体の種類及び量を表1に示す重合性単量体及び質量比に変更した以外はバインダーポリマー(A-2)と同様の条件で、バインダーポリマー(A-14)~(A-16)の溶液を得た。

[0105] (重量平均分子量)

M<sub>w</sub>測定用の試料として、ポリマー溶液をテトラヒドロフラン(THF)に溶解して、0.2質量%THF溶液を調製した。M<sub>w</sub>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導出した。GPCの条件を以下に示す。

測定装置：ショウデックス(登録商標)GPC-101(昭和電工株式会社製)

検出器：示差屈折計 ショウデックス RI-71S(昭和電工株式会社)

製)

カラム：ショウデックス LF - 804 + LF - 804 (昭和電工株式会社製)

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

流速：1 mL / 分

[0106] (ガラス転移温度)

バインダーポリマーのT<sub>g</sub>は、Foxの式から算出した。

[0107] (酸価)

JIS K6901:2008 5.3.2に従い、中和滴定法によりバインダーポリマーの酸価を測定した。

[0108]

[表1]

バインダー ポリマー	AA	MAA	ST	TCDMA	BZMA	IBOA	HEMA	2-EHA	Mw	T <sub>g</sub> (°C)	酸価 (mgKOH/g)
A-1	22.9	-	70.3	6.8	-	-	-	-	60000	106	174
A-2	22.9	-	70.3	6.8	-	-	-	-	40000	106	176
A-3	22.9	-	70.3	6.8	-	-	-	-	20000	106	174
A-4	22.9	-	76.1	1.0	-	-	-	-	40000	102	176
A-5	22.9	-	74.1	3.0	-	-	-	-	40000	103	176
A-6	22.9	-	72.1	5.0	-	-	-	-	40000	105	176
A-7	22.9	-	67.1	10.0	-	-	-	-	40000	108	176
A-8	22.9	-	62.1	15.0	-	-	-	-	40000	111	176
A-9	22.9	-	70.3	-	-	6.8	-	-	40000	101	176
A-10	22.9	-	67.3	6.8	-	-	3.0	-	40000	104	176
A-11	22.9	-	67.3	6.8	-	-	-	3.0	40000	96	176
A-12	20.0	2.9	70.3	6.8	-	-	-	-	40000	108	173
A-13	22.1	-	64.8	13.1	-	-	-	-	39400	110	172
A-14	22.9	-	77.1	-	-	-	-	-	40000	101	176
A-15	-	27.0	50.0	-	20.0	-	3.0	-	35000	114	174
A-16	-	27.0	68.0	5.0	-	-	-	-	40000	131	163

[0109] [感光性樹脂組成物]

バインダーポリマー溶液の固形分量が5 6質量部に対して、表2に示す配

含量（質量部）の各成分を混合することにより、感光性樹脂組成物を調製した。表2に示す各成分の詳細については、以下のとおりである。

[0110]（光重合性化合物）

FA-321M：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（昭和電工マテリアルズ株式会社製）

BP-2EM：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（共栄社化学株式会社製）

FA-024M：EOPPO変性ジメタクリレート（昭和電工マテリアルズ株式会社製）

（光重合開始剤）

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

（増感剤）

DBA：9，10-ジブトキシアントラセン（川崎化成工業株式会社製）

（重合禁止剤）

TEMPO：2，2，6，6-テトラメチルピペリジノオキシフリーラジカル（株式会社ADEKA製）

TBC：4-tert-ブチルカテコール（DIC株式会社製、商品名「DIC-TBC」）

（密着付与剤）

SF-808H：カルボキシベンゾトリアゾール、5-アミノ-1H-テトラゾール及びメトキシプロパノールの混合物（サンワ化成株式会社製）

（光発色剤）

LCV：ロイコクリスタルバイオレット（山田化学工業株式会社製）

（染料）

MKG：マラカイトグリーン（大阪有機化学工業株式会社製）

[0111]

[表2]

光重合性化合物	FA-321M	35
	BP-2EM	5
	FA-024M	4
光重合開始剤	B-CIM	6
増感剤	DBA	0.65
重合禁止剤	TEMPO	0.01
	TBC	0.015
密着付与剤	SF-808H	0.5
光発色剤	LCV	0.5
染料	MKG	0.02
溶剤	アセトン	10
	トルエン	10
	メタノール	6

## [0112] [感光性エレメント]

支持体として厚さ16 $\mu$ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、商品名「QS-69」）を用意した。支持体上に、感光性樹脂組成物を塗布した後、80 $^{\circ}$ C及び120 $^{\circ}$ Cの熱風対流式乾燥器で順次乾燥して、乾燥後の厚さが25 $\mu$ mの感光層を形成した。この感光層上に保護層としてポリエチレンフィルム（タマポリ株式会社製、商品名「NF-15」）を貼り合わせ、支持体と感光層と保護層とが順に積層された感光性エレメントを得た。

## [0113] [積層体]

銅箔（厚さ：35 $\mu$ m）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板（昭和電工マテリアルズ株式会社製、商品名「MCL-E-679」）を、水洗、酸洗及び水洗後、空気流で乾燥した。表面処理された銅張積層板を80 $^{\circ}$ Cに加温し、保護層を剥離しながら、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、銅張積層板と感光層と支持体とがこの順に積層された積層体を得た。ラミネートは、110 $^{\circ}$ Cのヒートロールを用いて、0.4MPaの圧着圧力、1.05m/分のロール速度で行った。

## [0114] [評価]

得られた積層体を以下に示す評価の試験片として用いた。評価結果を表3に示す。

[0115] (最小現像時間)

上記積層体を5cm四方に切断し、最小現像時間測定用の試験片を得た。試験片から支持体を剥離した後、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、露光していない感光層を0.15MPaの圧力でスプレー現像し、1mm以上の未露光部が除去されたことを目視で確認できる最短の時間を、最短現像時間とした。ノズルは、フルコンタイプを使用した。上記試験片とノズル先端との距離は6cmであり、試験片の中心とノズルの中心が一致するように配置した。最小現像時間(単位:秒)が短いほど、現像性が良好であることを意味する。

[0116] (感度)

試験片の支持体上に、日立41段ステップタブレットを載置し、波長405nmの青紫色レーザダイオードを光源とする直描露光機(ピアメカニクス株式会社製、商品名「DE-1UH」)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18段となる露光量(照射エネルギー量)で、支持体を介して感光層を露光した。このときの露光量(単位:mJ/cm<sup>2</sup>)により光感度を評価した。露光量が少ないほど、光感度が高いことを意味する。

[0117] (密着性)

ライン幅(L)/スペース幅(S)(以下、「L/S」と記す。)がx/3x(x=1~20(1μm間隔で変化))(単位:μm)である描画パターンを用いて、日立41段ステップタブレットの残存段数が17段となるエネルギー量で、波長405nmの青紫色レーザダイオードを光源とする直描露光機(ピアメカニクス株式会社製、商品名「DE-1UH」)により、上記積層体の感光層に対して露光(描画)を行った。

[0118] 露光後、積層体から支持体を剥離し、感光層を露出させ、1質量%炭酸ナトリウム水溶液を30℃にて60秒間スプレーすることにより、未露光部分

を除去した。現像後、スペース部分（未露光部分）が残渣なく除去され、且つライン部分（露光部分）が蛇行及び欠けを生じることなく形成されたレジストパターンにおけるライン幅のうちの最小値により、密着性を評価した。この数値が小さいほど密着性が良好であることを意味する。密着性が $10\mu\text{m}$ 以下である場合を合格とする。

[0119]（解像度）

$L/S$ が $x/x$ （ $x=1\sim 20$ （ $1\mu\text{m}$ 間隔で変化））（単位： $\mu\text{m}$ ）である描画パターンを用いて、日立41段ステップタブレットの残存段数が17段となるエネルギー量で、波長 $405\text{nm}$ の青紫色レーザダイオードを光源とする直描露光機（ビアメカニクス株式会社製、商品名「DE-1UH」）により、上記積層体の感光層に対して露光（描画）を行った。

[0120] 露光後、積層体から支持体を剥離し、感光層を露出させ、1質量%炭酸ナトリウム水溶液を $30^\circ\text{C}$ にて60秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。現像後、スペース部分（未露光部分）が残渣なく除去され、且つライン部分（露光部分）が蛇行及び欠けを生じることなく形成されたレジストパターンにおけるスペース幅のうちの最小値により、解像度を評価した。この数値が小さいほど解像度が良好であることを意味する。解像度が $12\mu\text{m}$ 以下である場合を合格とする。

[0121]（剥離性）

前記評価用積層基板の上に、剥離性評価用として $45\text{mm}\times 65\text{mm}$ の長方形の硬化膜を形成するマスクデータを使用して露光した。次いで上記光感度の評価と同様の条件で現像処理を行って、未露光部を除去した。その後、容量 $400\text{mL}$ のビーカーに $50^\circ\text{C}$ 、3.0質量%NaOH水溶液（剥離液） $300\text{mL}$ を準備した。剥離液を長さ $30\text{mm}$ の攪拌子を用いて200回転/分（rpm）で攪拌しながら、現像後の基板を剥離液に浸漬し、硬化膜が基板から離れるまでの時間を計測した。硬化膜が基板から離れるまでの時間が早いほど、剥離時間が短く剥離性が良好であるといえる。

[0122]

[表3]

	(A)成分	現像性 (秒)	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像性 ( $\mu$ m)	密着性 ( $\mu$ m)	剥離性 (秒)
実施例1	A-1	20	18	12	9	30
実施例2	A-2	18	18	10	9	24
実施例3	A-3	14	18	10	9	23
実施例4	A-4	14	18	10	10	23
実施例5	A-5	14	18	10	9	24
実施例6	A-6	14	18	10	9	24
実施例7	A-7	14	18	10	9	24
実施例8	A-8	14	18	12	9	25
実施例9	A-9	15	18	10	10	23
実施例10	A-10	17	18	10	9	24
実施例11	A-11	17	18	10	9	24
実施例12	A-12	17	18	10	9	24
実施例13	A-13	17	18	10	9	24
比較例1	A-14	14	18	10	14	24
比較例2	A-15	22	16	10	9	41
比較例3	A-16	52	18	14	9	240

## 符号の説明

[0123] 1…感光性エレメント、2…支持体、3…感光層、4…保護層。

## 請求の範囲

- [請求項1]           バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、増感剤と、を含有する感光性樹脂組成物であって、
- 前記バインダーポリマーが、アクリル酸に由来する構造単位と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位と、脂環構造を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する構造単位と、を有するアルカリ可溶性樹脂を含む、感光性樹脂組成物。
- [請求項2]           前記アクリル酸に由来する構造単位の含有量が、前記アルカリ可溶性樹脂を構成する重合性単量体に由来する構造単位の全質量を基準として、15～25質量%である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3]           前記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量が、10000～80000である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4]           前記アルカリ可溶性樹脂の酸価が、140～200mg KOH/g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]           前記増感剤が、アントラセン化合物を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6]           前記光重合性化合物が、オキシエチレン基の数が10以上である2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7]           前記光重合性化合物が、オキシエチレン基の数が10未満である2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8]           前記光重合性化合物が、オキシエチレン基の数が10以上である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、オキシエチレン基の数が10未満である2，2-ビス（

4 - ( (メタ) アクリロキシポリエトキシ) フェニル) プロパンとを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] アクリル酸に由来する構造単位と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位と、脂環構造を有する (メタ) アクリレート化合物に由来する構造単位と、を有する、アルカリ可溶性樹脂。

[請求項10] 前記アクリル酸に由来する構造単位の含有量が、前記アルカリ可溶性樹脂を構成する重合性単量体に由来する構造単位の全質量を基準として、15 ~ 25 質量%である、請求項9に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項11] 重量平均分子量が10000 ~ 80000である、請求項9又は10に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項12] 酸価が140 ~ 200 mg KOH / gである、請求項9 ~ 11 のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項13] 支持体と、該支持体上に請求項1 ~ 8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された感光層と、を備える感光性エレメント。

[請求項14] 基板上に、請求項1 ~ 8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物又は請求項13に記載の感光性エレメントを用いて、感光層を形成する工程と、

前記感光層の少なくとも一部に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程と、

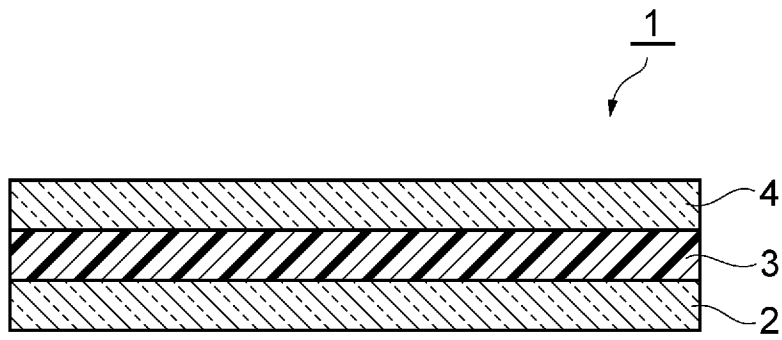
前記基板から、前記感光層の未光硬化部を除去して、レジストパターンを形成する工程と、  
を備える、レジストパターンの形成方法。

[請求項15] 請求項14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備える、プリント配線板の製造方法。

[請求項16] 前記エッチング処理又はめっき処理の後に、前記レジストパターン

を除去する工程を更に備える、請求項 15 に記載のプリント配線板の製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/023189

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/028</i> (2006.01)i FI: G03F7/004 512; G03F7/028  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004; G03F7/028		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/030053 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 10 February 2022 (2022-02-10) claims, paragraphs [0030], [0033], [0052], [0096]-[0116], examples 1-14	1-16
Y		15-16
X	WO 2022/054599 A1 (FUJIFILM CORP.) 17 March 2022 (2022-03-17) paragraphs [0038], [0068]-[0072], [0432]-[0491], example 16	1-14
Y		15-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>01 August 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 August 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Document 1: WO 2022/030053 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 10 February 2022 (2022-02-10), claims, paragraphs [0030], [0033], [0052], [0096]-[0116], examples 1-14 (Family: none)

Document 2: WO 2022/054599 A1 (FUJIFILM CORP.) 17 March 2022 (2022-03-17), paragraphs [0038], [0068]-[0072], [0432]-[0491], example 16 (Family: none)

The claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-8 and 13-16

The inventions in claims 1-4 of the present application lack novelty in light of documents 1 and 2, and thus do not have a special technical feature. However, claim 5 dependent on claim 1 has the special technical feature wherein "the sensitizer comprises an anthracene compound".

Therefore, claims 1-8 and 13-16 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claims 9-12

The invention in claim 9 of the present application and claim 1 classified as invention 1 share the technical feature of an "alkali-soluble resin, comprising a structural unit derived from acrylic acid, a structural unit derived from styrene or a styrene derivative and a structural unit derived from an alicyclic structure-bearing (meth)acrylate compound". However, said technical feature does not make a contribution over the prior art in light of the disclosures in documents 1 and 2 and thus cannot be said to be a special technical feature. In addition, there are no other same or corresponding special technical features between claim 9 and claim 1, and thus claim 9 cannot be classified as invention 1.

Accordingly, claim 9 and claims 10-12 dependent on claim 9 are classified as invention 2.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/023189**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/030053 A1	10 February 2022	(Family: none)	
WO 2022/054599 A1	17 March 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/028(2006.01)i FI: G03F7/004 512; G03F7/028		
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（IPC）） G03F7/004; G03F7/028 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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	WO 2022/030053 A1 (昭和電工マテリアルズ株式会社) 10.02.2022 (2022-02-10) 請求の範囲, [0030], [0033], [0052], [0096]-[0116], 実施例1-14	1-16
Y		15-16
X	WO 2022/054599 A1 (富士フイルム株式会社) 17.03.2022 (2022-03-17) [0038], [0068]-[0072], [0432]-[0491], 実施例16	1-14
Y		15-16
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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	01.08.2022	国際調査報告の発送日 16.08.2022
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  塚田 剛士 2C 8359  電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：W0 2022/030053 A1（昭和電工マテリアルズ株式会社）10.02.2022(2022-02-10)  
請求の範囲，[0030]，[0033]，[0052]，[0096]－[0116]，実施例1－14  
（ファミリーなし）

文献2：W0 2022/054599 A1（富士フイルム株式会社）17.03.2022(2022-03-17)  
[0038]，[0068]－[0072]，[0432]－[0491]，実施例16  
（ファミリーなし）

請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1－8，13－16

本願の請求項1－4に係る発明は、文献1－2により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。しかしながら、請求項1の従属請求項である請求項5は、「前記増感剤が、アントラセン化合物を含む」という特別な技術的特徴を有している。

したがって、請求項1－8，13－16を発明1に区分する。

（発明2）請求項9－12

本願の請求項9に係る発明は、発明1に区分された請求項1と、「アクリル酸に由来する構造単位と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位と、脂環構造を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する構造単位と、を有する、アルカリ可溶性樹脂」という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献1－2の記載内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、請求項9と請求項1との間に、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しないため、請求項9は発明1に区分できない。

したがって、請求項9、及び、請求項9に従属する請求項10－12を発明2に区分する。

- 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
- 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
- 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
- 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の  
申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/023189

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/030053 A1	10.02.2022	(ファミリーなし)	
WO 2022/054599 A1	17.03.2022	(ファミリーなし)	