

(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
2021年4月22日(22.04.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/075005 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/40 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/040754
- (22) 国際出願日: 2019年10月16日(16.10.2019)
- (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: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., 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: 新井 達彦 (ARAI Tatsuhiko); 〒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). 平山 楓果 (HIRAYAMA Fuuka); 〒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). 小野 敬司 (ONO Keishi); 〒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). 成田 真生 (NARITA Mao); 〒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). 深谷 雄大 (FUKAYA Takahiro); 〒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 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, IR, IS, 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, 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, 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: PHOTSENSITIVE RESIN FILM, RESIST PATTERN FORMING METHOD, AND WIRING PATTERN FORMING METHOD

(54) 発明の名称: 感光性樹脂フィルム、レジストパターンの形成方法、及び配線パターンの形成方法



(57) Abstract: The present invention pertains to a photosensitive resin film that contains a binder polymer, a photo-polymerizable compound, a photoinitiator, and a polymerization inhibitor, and that has a thickness of 35-300 μm.

(57) 要約: 本開示は、バインダーポリマー、光重合性化合物、光重合開始剤、及び重合禁止剤を含有し、厚みが35~300 μmである感光性樹脂フィルムに関する。



WO 2021/075005 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂フィルム、レジストパターンの形成方法、及び配線パターンの形成方法

技術分野

[0001] 本開示は、感光性樹脂フィルム、レジストパターンの形成方法、及び配線パターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 半導体集積回路（LSI）又は配線板の製造分野において、導体パターンを作製するためのレジストとして、感光性材料が用いられている。例えば、配線板の製造において、感光性樹脂組成物を用いてレジストを形成し、次いで、メッキ処理によって、導体パターン、メタルポスト等を形成している。より具体的には、基板上に、感光性樹脂組成物等を用いて感光層を形成し、該感光層を所定のマスクパターンを介して露光し、次いで、導体パターン、メタルポスト等を形成する部分を選択的に除去（剥離）できるように現像処理することで、レジストパターン（レジスト）を形成する。次いで、この除去された部分に、銅等の導体をメッキ処理によって形成した後、レジストパターンを除去することにより、導体パターン、メタルポスト等を備える配線板を製造できる（例えば、特許文献1及び2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-356852号公報
特許文献2：国際公開第2008/064803号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 近年、インダクタ等の電子部品では、導体層の厚みを厚くして、アスペク

ト比の高い配線パターンを形成することが検討されている。しかしながら、従来の厚膜用感光性レジストでは、感光層の底部まで光が通り難く、パターン形状が悪化する場合がある。そのため、厚膜であっても優れたパターン形成性を有する感光性樹脂フィルムが求められている。

[0005] 本開示は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、優れたパターン形成性を有する感光性樹脂フィルム、これを用いたレジストパターンの形成方法、及び配線パターンの形成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

[0006] 本開示に係る感光性樹脂フィルムは、バインダーポリマー、光重合性化合物、光重合開始剤、及び重合禁止剤を含有し、厚みが35～300 μm である。

[0007] 上記重合禁止剤は、カテコール化合物を含んでよい。重合禁止剤の含有量は、バインダーポリマー及び光重合性化合物の総量100質量部に対して、0.01～0.3質量部であってよい。

[0008] 上記感光性樹脂フィルムは、光増感剤としてピラゾリン化合物を更に含有してよい。

[0009] 上記光重合性化合物は、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートを含んでよく、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートを含んでよい。

[0010] 本開示に係るレジストパターンの形成方法は、基板上に、上述の感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程と、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、感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、レジストパターンを形成する工程とを備える。

[0011] 本開示に係る配線パターンの形成方法は、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有する。配線パターンの形成方法は、めっき処理の後に、光硬化部を除去する工程を更に備えてよい。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、優れたパターン形成性を有する感光性樹脂フィルム、これを用いたレジストパターンの形成方法、及び配線パターンの形成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]感光性樹脂フィルムの一実施形態を示す模式断面図である。

[図2]配線パターンを形成する工程の一態様を模式的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示について、詳細に説明する。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。また、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。

[0015] 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)アクリレート等の他の類似表現についても同様である。

[0016] 本明細書において、「固形分」とは、感光性樹脂組成物に含まれる水、溶媒等の揮発する物質を除いた不揮発分のことであり、該樹脂組成物を乾燥させた際に、揮発せずに残る成分を示し、また25℃付近の室温で液状、水飴状、及びワックス状のものも含む。

[0017] [感光性樹脂フィルム]

本実施形態に係る感光性樹脂フィルムは、バインダーポリマー、光重合性化合物、光重合開始剤及び重合禁止剤を含有し、厚みが35～300 μ mである。感光性樹脂フィルムは、バインダーポリマー、光重合性化合物、光重合開始剤及び重合禁止剤を含有する感光性樹脂組成物を用いて作製することができる。以下、本実施形態における感光性樹脂フィルム及び感光性樹脂組成物で用いられる各成分について詳細に説明する。

[0018] (A) バインダーポリマー)

(A) バインダーポリマー (以下、「(A) 成分」ともいう) は、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。重合性単量体としては、例えば、スチレン又はスチレン誘導体、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、(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が挙げられる。重合性単量体は1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

[0019] (A) 成分は、アルカリ現像性の見地から、カルボキシ基を有してもよい。カルボキシ基を有する(A)成分は、例えば、カルボキシ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。カルボキシ基を有する重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸であってもよく、メタクリル酸であってもよい。

[0020] 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、カルボキシ基を有する重合性単量体に基づく構造単位の含有量は、(A)成分の全体量を基準として、10~50質量%、15~40質量%、又は20~35質量%、であってもよい。カルボキシ基含有量が10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。

[0021] カルボキシ基を有する (A) 成分の酸価は、50～250 mg KOH/g、50～200 mg KOH/g、又は、100～200 mg KOH/gであってもよい。

[0022] (A) 成分は、密着性及び剥離特性の観点から、スチレン又はスチレン誘導体に基づく構造単位を有してもよい。スチレン誘導体は、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレンの α 位又は芳香環における水素原子が置換された重合可能な化合物である。(A) 成分中におけるスチレン又はスチレン誘導体に基づく構造単位の含有量は、10～60質量%、15～50質量%、35～50質量%、又は40～50質量%であってもよい。この含有量が10質量%以上では、密着性が向上する傾向があり、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。

[0023] (A) 成分は、解像度及びアスペクト比の見地から、(メタ) アクリル酸ベンジルエステルに基づく構造単位を有してもよい。(A) 成分中における(メタ) アクリル酸ベンジルエステルに由来する構造単位の含有量は、解像度及びアスペクト比を向上させる見地から、10～40質量%、15～35質量%、又は、20～30質量%であってもよい。

[0024] (A) 成分は、可塑性を向上する見地から、(メタ) アクリル酸アルキルエステルに基づく構造単位を有してもよい。(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が挙げられる。

- [0025] (A) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、10000~300000、150000~150000、200000~100000、又は25000~80000であってもよい。(A) 成分の M_w が10000以上では、耐現像液性に優れる傾向があり、300000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。(A) 成分は、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.0~3.0、又は1.0~2.0であってもよい。分散度が小さくなると解像度が向上する傾向にある。
- [0026] 本明細書における重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定され、標準ポリスチレンを標準試料として換算した値である。
- [0027] (A) 成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種以上を組み合わせて使用する場合の(A)成分としては、例えば、異なる重合性単量体からなる2種以上のバインダーポリマー、異なる M_w 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が挙げられる。
- [0028] (A) 成分の含有量は、(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、40~75質量部、50~70質量部、又は50~60質量部であってもよい。(A)成分の含有量がこの範囲内であると、感光性樹脂フィルム及び感光層の光硬化部の強度がより良好となる。
- [0029] ((B) 光重合性化合物)
- (B) 光重合性化合物(以下、「(B)成分」ともいう)として、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物を用いることができる。(B)成分は1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。
- [0030] (B)成分が有するエチレン性不飽和結合は、光重合が可能であれば特に限定されない。エチレン性不飽和結合としては、例えば、(メタ)アクリロイル基等の α 、 β -不飽和カルボニル基が挙げられる。 α 、 β -不飽和力

ルボニル基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールの α 、 β -不飽和カルボン酸エステル、ビスフェノール型（メタ）アクリレート、グリシジル基含有化合物の α 、 β -不飽和カルボン酸付加物、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、フタル酸骨格を有する（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

[0031] 多価アルコールの α 、 β -不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、エチレン基の数が2～14であるポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレン基の数が2～14でありプロピレン基の数が2～14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトール又は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挙げられる。「EO変性」とはエチレンオキサイド（EO）基のブロック構造を有するものであることを意味し、「PO変性」とはプロピレンオキサイド（PO）基のブロック構造を有するものであることを意味する。

[0032] （B）成分は、レジストパターンの柔軟性を向上する観点から、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートを含んでもよい。ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートは、EO基及びPO基の少なくとも一方を有してもよく、EO基及びPO基の双方を有してもよい。EO基及びPO基の双方を有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートにおいて、EO基及びPO基は、それぞれ連続してブロック的に存在しても、ランダムに存在してもよい。また、PO基は、オキシ-n-プロピレン基又はオ

キシイソプロピレン基のいずれであってもよい。なお、(ポリ)オキシイソプロピレン基において、プロピレン基の2級炭素が酸素原子に結合していてもよく、1級炭素が酸素原子に結合していてもよい。

[0033] ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、FA-023M(日立化成株式会社製)、FA-024M(日立化成株式会社製)、及びNKエステルHEMA-9P(新中村化学工業株式会社製)が挙げられる。

[0034] (B)成分は、レジストパターンの柔軟性を向上する観点から、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートを含んでもよい。ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、 β 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、2,6-トールエンジイソシアネート、2,4-トールエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等)との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、及びEO,PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0035] EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、「UA-11」及び「UA-21EB」(新中村化学工業株式会社製)が挙げられる。EO,PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、「UA-13」(新中村化学工業株式会社製)が挙げられる。

[0036] (B)成分は、厚膜のレジストパターンが形成し易く、解像度及び密着性をバランスよく向上させる観点から、ジペンタエリスリトール又は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んでもよい。ジペンタエリスリトール又は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、(メタ)アクリロイル基を4つ以上有することが好ましく、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、又はジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートであってもよい。

[0037] (B)成分として、多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応さ

せて得られる多官能（メタ）アクリレート化合物を含有してもよい。多官能（メタ）アクリレート化合物は、E O基及びP O基の少なくとも一方を有してもよく、E O基及びP O基の双方を有してもよい。このような化合物としては、E O基を有するジペンタエリスリトール（メタ）アクリレート等を用いることができる。E O基を有するジペンタエリスリトール（メタ）アクリレートの市販品としては、例えば、D P E A - 1 2（日本化薬株式会社製）等が挙げられる。

[0038] 解像度及び硬化後の剥離特性を向上させる観点から、（B）成分は、ビスフェノール型（メタ）アクリレートを含んでもよく、ビスフェノール型（メタ）アクリレートの中でもビスフェノールA型（メタ）アクリレートを含んでもよい。ビスフェノールA型（メタ）アクリレートとしては、例えば、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリプロポキシ）フェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリブトキシ）フェニル）プロパン、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。中でも、解像度及びパターン形成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）プロパンが好ましい。

[0039] 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）アクリロキシジプロポキシ）フェニル）プロパンは、B P E - 2 0 0（新中村化学工業株式会社）、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパンは、B P E - 5 0 0（新中村化学工業株式会社）、F A - 3 2 1 M（日立化成株式会社）等が挙げられる。

[0040] 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。

[0041] フタル酸骨格を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、 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、及び、 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 -フタレートが挙げられる。 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレートは、F A - M E C H（日立化成株式会社）として商業的に入手可能である。

[0042] （（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、（B）成分を重合させることができるものであれば、特に制限は無く、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。（C）成分は、感度及び解像度をバランスよく向上する点で、ヘキサアリールビイミダゾール誘導体、又は、アクリジニル基を1つ以上有するアクリジン化合物を含んでもよい。（C）成分は、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。

[0043] ヘキサアリールビイミダゾール誘導体としては、例えば、2-（ α -クロロフェニル）-4,5-ジフェニルビイミダゾール、2,2',5-トリス-（ α -クロロフェニル）-4-（3,4-ジメトキシフェニル）-4',5'-ジフェニルビイミダゾール、2,4-ビス-（ α -クロロフェニル）-5-（3,4-ジメトキシフェニル）-ジフェニルビイミダゾール、2,4,5-トリス-（ α -クロロフェニル）-ジフェニルビイミダゾール、2-（ α -クロロフェニル）-ビス-4,5-（3,4-ジメトキシフェニル）-ビイミダゾール、2,2'-ビス-（2-フルオロフェニル）-4,4',5,5'-テトラキス-（3-メトキシフェニル）-ビイミダゾール、

2, 2' -ビス- (2, 3-ジフルオロメチルフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス- (3-メトキシフェニル) -ビイミダゾール、2, 2' -ビス- (2, 4-ジフルオロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス- (3-メトキシフェニル) -ビイミダゾール、及び2, 2' -ビス- (2, 5-ジフルオロフェニル) -4, 4', 5, 5' -テトラキス- (3-メトキシフェニル) -ビイミダゾールが挙げられる。

[0044] アクリジン化合物としては、例えば、9-フェニルアクリジン、9-(p-メチルフェニル)アクリジン、9-(m-メチルフェニル)アクリジン、9-(p-クロロフェニル)アクリジン、9-(m-クロロフェニル)アクリジン、9-アミノアクリジン、9-ジメチルアミノアクリジン、9-ジエチルアミノアクリジン、9-ペンチルアミノアクリジン、1, 2-ビス(9-アクリジニル)エタン、1, 4-ビス(9-アクリジニル)ブタン、1, 6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1, 8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1, 10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1, 12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン、1, 14-ビス(9-アクリジニル)テトラデカン、1, 16-ビス(9-アクリジニル)ヘキサデカン、1, 18-ビス(9-アクリジニル)オクタデカン、1, 20-ビス(9-アクリジニル)エイコサン等のビス(9-アクリジニル)アルカン、1, 3-ビス(9-アクリジニル)-2-オキサプロパン、1, 3-ビス(9-アクリジニル)-2-チアプロパン、及び1, 5-ビス(9-アクリジニル)-3-チアペンタンが挙げられる。

[0045] (C) 成分の含有量は、(A) 成分及び(B) 成分の総量100質量部に対して、0.1~10質量部、1~5質量部、又は、2~4.5質量部であってもよい。(C) 成分の含有量が0.1質量部以上では、光感度、解像度及び密着性が向上する傾向があり、10質量部以下では、レジストパターン形成性により優れる傾向がある。

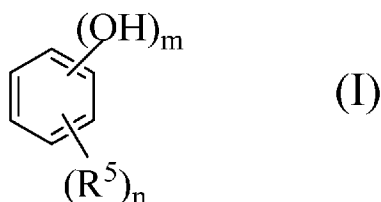
[0046] ((D) 重合禁止剤)

本実施形態に係る感光性樹脂フィルムは、(D) 重合禁止剤(以下、「(

D)成分」ともいう)を含有することにより、パターン形成性を向上することができる。(D)成分は、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。

[0047] (D)成分は、パターン形成性を更に向上させる見地から、下記式(1)で表される化合物を含んでもよい。

[化1]



[0048] 式(1)中、R⁵は、ハロゲン原子、水素原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、アミノ基、アリール基、メルカプト基、炭素数1~10のアルキルメルカプト基、アルキル基の炭素数が1~10のカルボキシルアルキル基、炭素数1~20のアルコキシ基又は複素環基を示し、m及びnは、mが2以上の整数であり、nが0以上の整数であって、m+n=6となるように選ばれる整数であり、nが2以上の整数の場合、R⁵は各々同一でも相違してもよい。なお、アリール基は、炭素数1~20のアルキル基で置換されていてもよい。

[0049] R⁵は、(A)成分との相溶性をより向上させる見地から、水素原子又は炭素数1~20のアルキル基であってもよい。R⁵で表される炭素数1~20のアルキル基としては、炭素数1~4のアルキル基であってもよい。mは、解像度を更に向上させる見地から、2又は3であってもよく、2であってもよい。

[0050] 上記一般式(1)で表される化合物としては、例えば、カテコール、2-メチルカテコール、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、2-エチルカテコール、3-エチルカテコール、4-エチルカテコール、2-プロピルカテコール、3-プロピルカテコール、4-プロピルカテコール、2-n-ブチルカテコール、3-n-ブチルカテコール、4-n-ブチルカテコ

ール、2-tert-ブチルカテコール、3-tert-ブチルカテコール、4-tert-ブチルカテコール、3,5-ジ-tert-ブチルカテコール等のカテコール化合物；レゾルシノール（レゾルシン）、2-メチルレゾルシノール、4-メチルレゾルシノール、5-メチルレゾルシノール（オルシン）、2-エチルレゾルシノール、4-エチルレゾルシノール、2-プロピルレゾルシノール、4-プロピルレゾルシノール、2-n-ブチルレゾルシノール、4-n-ブチルレゾルシノール、2-tert-ブチルレゾルシノール、4-tert-ブチルレゾルシノール等のレゾルシノール化合物；1,4-ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、エチルヒドロキノン、プロピルヒドロキノン、tert-ブチルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン等のヒドロキノン化合物；及びピロガロール、フロログルシノール等の3価フェノール化合物が挙げられる。

[0051] (D)成分は、解像度を向上させる観点から、カテコール化合物を含んでもよい。カテコール化合物としては、2-メチルカテコール、3-メチルカテコール、4-メチルカテコール、2-エチルカテコール、3-エチルカテコール、4-エチルカテコール、2-プロピルカテコール、3-プロピルカテコール、4-プロピルカテコール、2-n-ブチルカテコール、3-n-ブチルカテコール、4-n-ブチルカテコール、2-tert-ブチルカテコール、3-tert-ブチルカテコール、4-tert-ブチルカテコール、3,5-ジ-tert-ブチルカテコール等のアルキルカテコールが好ましく、3-tert-ブチルカテコール、4-tert-ブチルカテコール、又は3,5-ジ-tert-ブチルカテコールがより好ましい。

[0052] (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0.01~0.3質量部、0.02~0.2質量部、0.025~0.15質量部、又は0.03~0.1質量部であってもよい。(D)成分の含有量を0.3質量部以下にすることで、露光時間を短くすることができる。(D)成分の含有量を0.01質量部以上にすることで、光硬化部の光反応を十分に進行させることができ、パターン形成性をより高めることができ

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-ジメトキシスチリル)-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-ジメトキシスチリル)-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-ジメトキシスチリル)-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-ジメトキシスチリル)-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-ジメトキシスチリル)-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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 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-ジメトキシスチリル) - 5 - (2, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリンが挙げられる。

[0056] 合成の容易さ及び感度を向上させる観点から、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) - ピラゾリンが好ましく、合成の容易さ及び溶解性を向上させる観点から、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) - ピラゾリンが好ましい。

[0057] (E) 成分の含有量は、光感度及び解像度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。

[0058] (その他の成分)

本実施形態に係る感光性樹脂フィルム及び感光性樹脂組成物は、上述の各

成分に加えて、ロイコクリスタルバイオレットを更に含有してもよい。これにより、感光性樹脂フィルムの光感度と解像度とを更にバランスよく向上できる。ロイコクリスタルバイオレットは光を吸収して特定色に発色する光発色剤としての性質を有しており、その性質に起因して、上記効果を奏するものと考えられる。

[0059] ロイコクリスタルバイオレットの含有量は、(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、0.05~5質量部、又は0.1~3質量部であってもよい。

[0060] 本実施形態の感光性樹脂フィルム及び感光性樹脂組成物は、必要に応じて、マラカイトグリーン等の染料、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以外の光発色剤、熱発色防止剤、p-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、顔料、充填剤、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、熱架橋剤等を更に含有してもよい。

[0061] 図1は、感光性樹脂フィルムの一実施形態を示す模式断面図である。本実施形態に係る感光性樹脂フィルム1は、上述した感光性樹脂組成物を用いて支持フィルム2上に形成してもよい。本実施形態に係る感光性樹脂フィルムは、図1に示すように支持フィルム2と、支持フィルム2上に設けられた感光性樹脂フィルム1とを備える感光性エレメントの形態で用いることができる。

[0062] 感光性樹脂フィルム1の厚みは、35~300 μ mである。アスペクト比の高い配線パターン形成性の観点から、感光性樹脂フィルム1の厚みは、40 μ m以上、45 μ m以上、又は50 μ m以上であってもよい。感光性樹脂フィルムの剥離性の観点から、感光性樹脂フィルム1の厚みは、250 μ m以下、200 μ m以下、又は150 μ m以下であってもよい。

[0063] 支持フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)等のポリエステルフィルム、及びポリプロピレン、ポリエ

チレン等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。

- [0064] 支持フィルムのヘーズ (H a z e) は、0.01~5.0%、0.01~1.5%、0.01~1.0%、又は、0.01~0.5%であってもよい。ヘーズは、J I S K 7 1 0 5 に規定される方法に準拠して、市販の曇り度計 (濁度計) を用いて測定された値をいう。ヘーズは、例えば、NDH-5000 (日本電色工業株式会社製、商品名) 等の市販の濁度計で測定が可能である。
- [0065] 支持フィルムの厚みは、1~200 μ m、1~100 μ m、1~60 μ m、5~60 μ m、10~60 μ m、10~50 μ m、10~40 μ m、10~30 μ m、又は、10~25 μ mであってもよい。支持フィルムの厚みが1 μ m以上であることで、支持フィルムを剥離する際に支持フィルムが破れることを抑制できる傾向がある。また、支持フィルムの厚みが200 μ m以下であることで、経済的恩恵を得易い傾向がある。
- [0066] 感光性樹脂フィルム1の支持フィルム2と反対側の面には、保護フィルムを積層してもよい。保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムを用いてもよい。支持フィルムと同様の重合体フィルムを用いてもよく、異なる重合体フィルムを用いてもよい。保護フィルムと感光性樹脂フィルム1との接着力が、支持フィルム2と感光性樹脂フィルム1との接着力よりも小さいほうが好ましい。
- [0067] 感光性樹脂フィルム1は、例えば、支持フィルム2上に感光性樹脂組成物を塗布した後、乾燥して形成することができる。塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法を用いて行うことができる。乾燥は、70~150 $^{\circ}$ C、5~30分間程度で行うことができる。
- [0068] 支持フィルム2上に感光性樹脂組成物を塗布する際、必要に応じて、感光性樹脂組成物に溶剤を添加して固形分が30~60質量%程度の溶液を用いてもよい。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。溶剤は、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。この場合、感光性樹脂フィルム中の残存溶剤量は、後の工程での溶剤の拡散を防止するため、2質量%以下とすることが好ましい。

[0069] 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、支持フィルムが外側になるように巻き取ってもよい。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樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）等のプラスチックが挙げられる。

[0070] ロール状の感光性エレメントの端面には、端面保護の点から端面セパレータを設置してもよく、耐エッジフュージョンの点から防湿端面セパレータを設置してもよい。感光性エレメントは、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装してもよい。

[0071] 本実施形態に係る感光性樹脂フィルムは、優れたパターン形成性を有していることから、アスペクト比の高いレジストパターンを形成することができる。

[0072] [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、基板上に、上述の感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程（以下、「感光性形成工程」ともいう。）と、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（以下、「露光工程」ともいう。）と、感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、レジストパターンを形成する工程（以下、「現像工程」ともいう。）とを備える。レジストパターンとは、感光性樹脂フィルム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。また、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。

[0073] 感光層形成工程においては、上記感光性エレメントを用いる場合、感光性

エレメントが保護フィルムを有するときにはこれを除去してから、感光性樹脂フィルムを70～130℃程度に加熱しながら、減圧下又は常圧下で、基板に0.1～1MPa程度（1～10kgf/cm²程度）の圧力で圧着して積層して、基板上に感光層を形成する。基板としては、例えば、ガラス繊維強化エポキシ樹脂等の絶縁性材料からなる層の片面又は両面に銅箔を設けた銅張積層板が用いられる。

[0074] 露光工程においては、支持フィルムを除去して、又は支持フィルムを介して感光層を活性光線によって露光する。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）、投影露光法により活性光線を画像状に照射する方法、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が挙げられる。

[0075] 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。

[0076] 密着性向上の観点から、露光後、現像前に露光後加熱（PEB：Post exposure bake）を行ってもよい。PEBを行う場合の温度は50～100℃であってよい。加熱機としては、ホットプレート、箱型乾燥機、加熱ロール等を用いてよい。

[0077] 現像工程においては、上記感光層の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。

[0078] 感光層上に支持フィルムが存在している場合には、支持フィルムを除去してから、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。

[0079] 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、解像度を向上する観点からは、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。

[0080] 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等が挙げられる。

[0081] 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、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、及びモルホリンが挙げられる。

[0082] 現像に用いるアルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5質量%炭酸ナトリウム水溶液、0.1～5質量%炭酸カリウム水溶液、及び0.1～5質量%水酸化ナトリウム水溶液が挙げられる。アルカリ性水溶液のpHは9～11の範囲としてもよく、アルカリ性水溶液の温度は、感光層の現像性に合わせて調節できる。

[0083] 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。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。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。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。

[0084] 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/cm²程度の露光を行うことにより、レジストパターンを更に硬化する工程を含んでもよい。

[0085] [配線パターンの形成方法]

本実施形態に係る配線パターンの形成方法は、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有する。配線パターンの形成方法は、めっき処理の後に、光硬化部を除去する工程を更に備えてよい。

[0086] 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等をめっきする。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。

[0087] 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、中でも無電解めっき処理であってもよい。無電解めっき処理としては、例えば、硫酸銅めっき、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、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、ソフト金めっき等の金めっきが挙げられる。

[0088] 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、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。これらの中では、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てもよい。

[0089] 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。

[0090] レジストパターンの除去方式としては、例えば、浸漬方式及びスプレー方式が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、併用してもよい。

[0091] 本実施形態に係る感光性樹脂フィルムを用いた配線パターンを形成する工程の一態様を図2に示す。

[0092] 図2の(a)では、上記感光層形成工程により、絶縁層上に導体層が形成された基板10上に感光性樹脂フィルム1を積層して感光層20を形成する。図2の(b)では、上記露光工程により、感光層20上に活性光線30を照射して、感光層20に光硬化部を形成する。図2の(c)では、現像工程により、上記露光工程により形成された光硬化部以外の領域を基板上から除去することにより、基板10上に光硬化部であるレジストパターン22を形成する。図2の(d)では、レジストパターン22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10上にめっき層40を形成する。図2の(e)では、光硬化部であるレジストパターン22を強アルカリの水溶液により剥離して導体パターン42を形成する。

[0093] 本実施形態に係る感光性樹脂フィルムは、厚膜であっても優れたパターン形成性を有することから、例えば、インダクタ等の電子回路基板の作製等に好適に用いることができる。

実施例

[0094] 以下、実施例及び比較例に基づいて本実施態様の目的及び利点をより具体的に説明するが、本実施態様は以下の実施例に限定されるものではない。

[0095] [感光性樹脂フィルムの作製]

(実施例1～5及び比較例1)

表1に示す各成分を同表に示す配合量(表中の数値の単位は質量部であり、溶液の場合は固形分換算量である。)で混合し、感光性樹脂組成物の溶液を調製した。

[0096] 感光性樹脂組成物の溶液を、16 μ m厚のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(東レ株式会社製、商品名:FB-40)上に均一に塗布し、熱風対流式乾燥器を用いて70 $^{\circ}$ Cで10分間及び100 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥して、支持フィルムとしてのPETフィルムの片面に、上記感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂フィルムが形成した。

[0097] 表1に示す各成分の詳細は、以下のとおりである。

[0098] ((A)成分)

A-1:メタクリル酸/スチレン/メタクリル酸ベンジルの共重合体(質量比:32/45/23、Mw:51000)のエチレングリコールモノメチルエーテル/トルエン溶液(固形分:47質量%)

[0099] ((B)成分)

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(日立化成株式会社、EO基の数:10(平均値))

FA-024M:ポリアルキレングリコールジメタクリレート(日立化成株式会社、EO基の数:12(平均値)、PO基の数:4(平均値))

DPEA-12:EO基を有するジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社、EO基の数:12(平均値))

UA-21EB:ウレタン結合を有するトリアクリレート(新中村化学工業株式会社)

[0100] ((C)成分:光重合開始剤)

B-C1M:2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'

ーテトラフェニルビイミダゾール（常州強力電子新材料株式会社）

[0101] （（D）成分：重合禁止剤）

TBC：4-tert-ブチルカテコール（DIC株式会社）

[0102] （（E）成分：光増感剤）

PZ-501D：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（株式会社日本化学工業所）

[0103] （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）

（染料）

MKG：マラカイトグリーン（大阪有機化学工業株式会社）

（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、メトキシプロパノールの混合物（サンワ化成株式会社）

[0104] [解像度]

銅箔（厚さ：12 μ m）をガラス繊維強化エポキシ樹脂層の両面に積層した銅張積層板（日立化成株式会社製、商品名「MCL-E-67」）を水洗、酸洗及び水洗後、空気流で乾燥した。次いで、銅張積層板を80 $^{\circ}$ Cに加熱し、感光性樹脂フィルムを銅張積層板の銅表面に積層した。積層は、110 $^{\circ}$ Cのヒートロールを用いて、0.4MPaの圧着圧力、1.0m/分のロール速度で行った。こうして、銅張積層板と感光層とPETフィルムとがこの順に積層された積層体を得た。

[0105] 積層体のPETフィルム上に、ネガマスクとして濃度領域0.00~2.00、濃度ステップ0.05、タブレットの大きさ20mm \times 187mm、各ステップの大きさが3mm \times 12mmである41段ステップタブレットを有するフォトツールを載置した。次いで、高圧水銀灯を光源とする平行光露光装置（株式会社オーク製作所製、商品名「EXM-1201」）を用いて、所定のエネルギー量で感光層を露光した。

[0106] 積層体のPETフィルム上に、解像度評価用ネガとしてフォトマスク日立

テストパターン No. G2（解像度評価用ネガ：ライン幅／スペース幅が x/x （ x ：30～200、単位： μm ）の配線パターンを有するもの）と、No. 3（解像度評価用ネガ：ライン幅／スペース幅が x/x （ x ：6～47、単位： μm ）の配線パターンを有するもの）を使用し、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となるエネルギー量で露光を行った。露光後、PETフィルムを剥離し、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を最短現像時間（未露光部分が除去される最短時間）の2倍の時間でスプレーし、未露光部分を除去した。

[0107] 現像処理後、スペース部分（未露光部分）がきれいに除去され、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のうち、最も小さいライン幅／スペース幅の値により、解像度を評価した。解像度はスペース幅の最小値により評価した。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。

[0108] [柔軟性]

銅張積層板をFPC基板（ニッカン工業株式会社製、商品名：F-30VC1、基板厚：25 μm 、銅厚：18 μm ）に変更して、FPC基板と感光層とPETフィルムとがこの順に積層された積層体を得た。

[0109] 上記積層体のPETフィルム側から、平行光露光装置（EXM-1201）を使用して、41段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数で14段となるエネルギー量で露光を行い、感光層を光硬化させた。そして、PETフィルムを剥離した後に現像して、FPC基板上に10mm×100mmのレジストパターンが形成された屈曲性評価用基板を得た。

[0110] 屈曲性評価用基板を円筒状の棒に180°で5往復擦りあわせた後、FPC基板とレジストパターンとの間で剥がれない最小の円筒の直径（mm）を求めた。円筒の直径は、2、3、4、5、6、8、9、10、11、12、13、15、20、25及び30（単位：mm）で評価した。円筒の最小直径が小さいほど、柔軟性に優れることを意味する。円筒の直径を30mmで評価した場合、FPC基材とレジスト層との間に剥がれを確認したとき、評

価結果を「>30」とした。

[0111] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
(A)成分	A-1	57	57	57	57	57	57
(B)成分	FA-321M	18	18	18	18	18	18
	FA-024M	18	18	18	18	—	18
	DPEA-12	4	4	4	4	4	4
	UA-21EB	3	3	3	3	—	3
(C)成分	B-CIM	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
(D)成分	TBC	0.05	0.15	0.05	0.05	0.05	—
(E)成分	PZ-501D	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
発色剤	LCV	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
染料	MKG	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
密着付与剤	SF-808H	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
膜厚(μm)		50	50	100	150	150	150
解像度(μm/μm)		20/20	20/20	40/40	70/70	70/70	100/100
アスペクト比		2.5	2.5	2.5	2.1	2.1	1.5
柔軟性(φmm)		8	8	20	25	>30	25

符号の説明

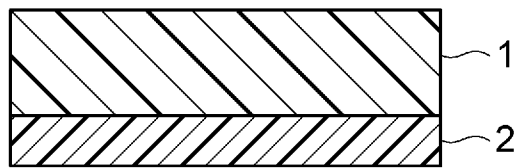
[0112] 1…感光性樹脂フィルム、2…支持フィルム、10…基板、20…感光層、22…レジストパターン、30…活性光線、40…めっき層、42…導体パターン。

請求の範囲

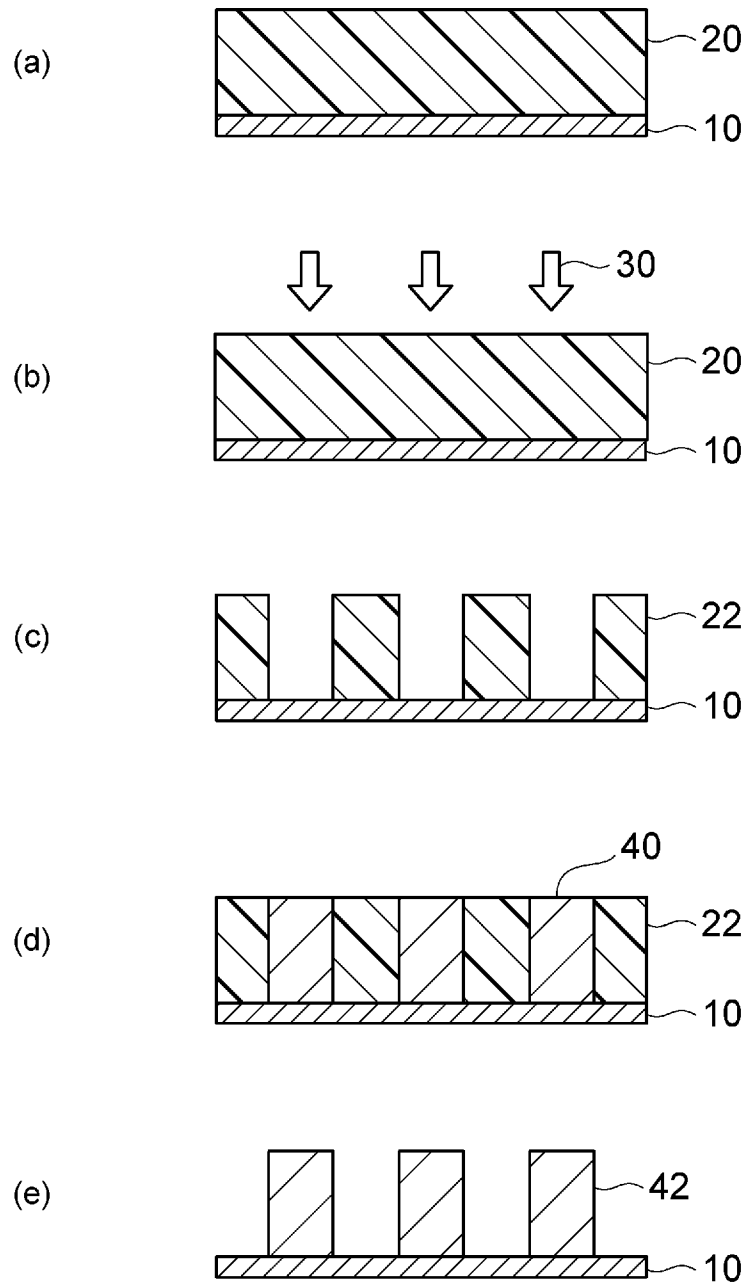
- [請求項1] バインダーポリマー、光重合性化合物、光重合開始剤、及び重合禁止剤を含有し、厚みが35～300 μ mである、感光性樹脂フィルム。
- [請求項2] 前記重合禁止剤が、カテコール化合物を含む、請求項1に記載の感光性樹脂フィルム。
- [請求項3] 前記重合禁止剤の含有量が、前記バインダーポリマー及び前記光重合性化合物の総量100質量部に対して、0.01～0.3質量部である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂フィルム。
- [請求項4] 光増感剤としてピラゾリン化合物を更に含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂フィルム。
- [請求項5] 前記光重合性化合物が、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレートを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂フィルム。
- [請求項6] 前記光重合性化合物が、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂フィルム。
- [請求項7] 基板上に、請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程と、
 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、
 前記感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、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8] 請求項7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有する、配線パターンの形成方法。
- [請求項9] 前記めっき処理の後に、前記光硬化部を除去する工程を更に備える

、請求項 8 に記載の配線パターンの形成方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/040754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/40 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/027 (2006.01) i,
G03F7/42 (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)

Int.Cl. G03F7/40, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/42

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	JP 2005-309273 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 04 November 2005, claims, examples 1-2 & US 2005/0238998 A1, claims, examples 1-2 & KR 10- 2006-0049155 A & CN 1690853 A & TW 200613906 A	1, 3, 6-7 2, 4-5, 8-9
X A	JP 2006-251386 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 21 September 2006, claims, examples 1-4 (Family: none)	1, 3, 7 2, 4-6, 8-9

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
25 November 2019 (25.11.2019)

Date of mailing of the international search report
03 December 2019 (03.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/040754

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-20191 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 29 January 2009, claims, examples 1-4 (Family: none)	1, 5, 7 2-4, 6, 8-9
X A	JP 2002-372781 A (HITACHI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 26 December 2002, claims, examples 1-5 (Family: none)	1, 3, 7 2, 4-6, 8-9
X A	WO 2018/173840 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 27 September 2018, claims, examples 1-15 & TW 201841949 A	1, 3, 7 2, 4-6, 8-9
X A	JP 2013-200328 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 03 October 2013, claims, examples 1-7 (Family: none)	1, 7 2-6, 8-9
X A	JP 2012-215676 A (ASAHI KASEI E-MATERIALS CORP.) 08 November 2012, claims, comparative example 1 (Family: none)	1, 7-9 2-6
X A	WO 2013/172302 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 21 November 2013, claims, examples 1-5, comparative example 2 & TW 201403231 A	1-5, 7 6, 8-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/40(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/42(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 (IPC))

Int.Cl. G03F7/40, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/42

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 A	JP 2005-309273 A (東京応化工業株式会社) 2005.11.04, 特許請求の範囲、実施例1-2 & US 2005/0238998 A1, Claims, Examples1-2 & KR 10-2006-0049155 A & CN 1690853 A & TW 200613906 A	1, 3, 6-7 2, 4-5, 8-9
X A	JP 2006-251386 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.09.21, 特許請求の範囲、実施例1-4 (ファミリーなし)	1, 3, 7 2, 4-6, 8-9

☑ 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

25.11.2019

国際調査報告の発送日

03.12.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 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)

川口 真隆

2H

3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

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 A	JP 2009-20191 A (日立化成工業株式会社) 2009.01.29, 特許請求の 範囲、実施例 1 - 4 (ファミリーなし)	1, 5, 7 2-4, 6, 8-9
X A	JP 2002-372781 A (日立化成工業株式会社) 2002.12.26, 特許請求 の範囲、実施例 1 - 5 (ファミリーなし)	1, 3, 7 2, 4-6, 8-9
X A	WO 2018/173840 A1 (東レ株式会社) 2018.09.27, 請求の範囲、実施 例 1 - 15 & TW 201841949 A	1, 3, 7 2, 4-6, 8-9
X A	JP 2013-200328 A (東レ株式会社) 2013.10.03, 特許請求の範囲、 実施例 1 - 7 (ファミリーなし)	1, 7 2-6, 8-9
X A	JP 2012-215676 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2012.11.08, 特許請求の範囲、比較例 1 (ファミリーなし)	1, 7-9 2-6
X A	WO 2013/172302 A1 (日立化成株式会社) 2013.11.21, 請求の範囲、 実施例 1 - 5、比較例 2 & TW 201403231 A	1-5, 7 6, 8-9