

(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/158362 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08G 69/26 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C08G 73/14 (2006.01) *G03F 7/11* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
C08L 77/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/058045
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 14 日(14.03.2016)
- (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 2015-066538 2015 年 3 月 27 日(27.03.2015) JP
特願 2015-087885 2015 年 4 月 22 日(22.04.2015) 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: 岩下 健一(IWASHITA Kenichi); 〒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). 村上 泰治(MURAKAMI Yasuharu); 〒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). 中村 彰宏(NAKAMURA Akihiro); 〒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). 藤本 大輔

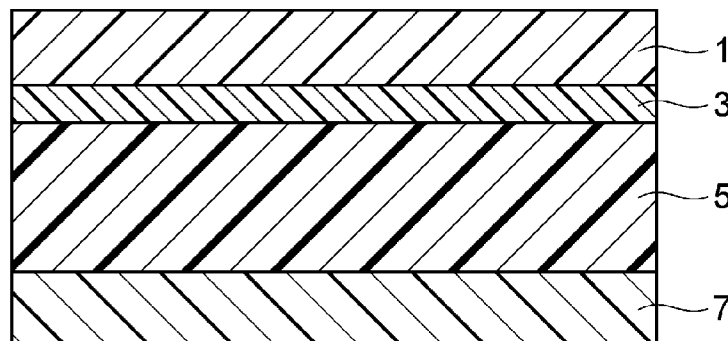
(FUJIMOTO Daisuke); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 森田 正樹(MORITA Masaki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 明子(ITU Akiko); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

- (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, 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

[続葉有]

(54) Title: DRY FILM, CURED PRODUCT, LAMINATE, AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN

(54) 発明の名称: ドライフィルム、硬化物、積層体及びレジストパターンの形成方法



(57) Abstract: Provided is a dry film comprising a photosensitive layer and a non-photosensitive layer, said non-photosensitive layer containing a thermosetting resin.

(57) 要約: 感光層と非感光層とを備え、非感光層が熱硬化性樹脂を含む、ドライフィルム。



WO 2016/158362 A1



ロツパ (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))

明 細 書

発明の名称：

ドライフィルム、硬化物、積層体及びレジストパターンの形成方法

技術分野

[0001] 本開示は、ドライフィルム、その硬化物、積層体及びレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の高性能化（小型化、軽量化及び多機能化）に伴い、LSI、チップ等の半導体部品の高集積化が進み、半導体部品の形態が多ピン化及び小型化へと急速に変化している。また、半導体装置の上に半導体装置を積むパッケージ・オン・パッケージといった実装形態も盛んに行われており、今後、半導体装置の実装密度は一段と高くなると予想される。

[0003] プリント配線板は、例えば、コア基板上に複数の配線層が形成されたものであり、コア基板と、各配線層（導体パターン層ともいえる）間に設けられる層間絶縁膜と、最表面に設けられるソルダーレジスト（表面保護膜）とを備えている。

[0004] プリント配線板の層間絶縁膜には、上下の配線層を電氣的に接続するためのビア（開口）を設ける必要がある。プリント配線板上に実装されるフリップチップのピン数が増加すれば、そのピン数に対応する数のビアを設ける必要があるが、従来のプリント配線基板は実装密度が低く、また、実装する半導体素子のピン数も数千ピンから一万ピン前後の設計となっているため、小径で狭ピッチなビアを設ける必要がなかった。しかしながら、半導体素子の微細化が進展し、ピン数が数万ピンから数十万ピンに増加するに従って、プリント配線基板の層間絶縁膜に形成するビアも半導体素子のピン数に合わせて狭小化する必要性が高まっている。

[0005] 層間絶縁膜に、ビア及び配線層を形成する方法としては、例えば、内層回路板（第一の導体パターンを有する基材）上に熱硬化性樹脂材料を用いて絶

縁層を形成した後、レーザー加工によってビアを形成し、次いで、絶縁層に対して無電解銅めっき処理をすることで、第二の導体パターンを形成する方法が知られている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-3705号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上述した従来の方法、すなわち、レーザーを用いてビアを設ける方法では、それぞれのビアを一つずつ形成しなくてはならず、多数のビアを設ける場合に時間がかかること、ビアの直径に合わせて使用するレーザーを使い分ける必要があること、微細なビアを設けることが困難であること、等の問題がある。

[0008] また、絶縁層上に、無電解銅めっきによって導体パターンを形成する場合、絶縁層と、めっき銅との接着力が充分とはいえず、導体パターンが剥離する場合がある。

[0009] 本開示の目的は、上記のような問題点を解決し、めっき銅との接着性に優れ、かつ、解像性に優れたレジストパターンを形成できるドライフィルム及びその硬化物、積層体並びに該ドライフィルムを用いたレジストパターンの形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意研究した結果、優れた特性を有するドライフィルムを見出すに至った。すなわち、本開示のドライフィルムは、感光層と非感光層とを備え、非感光層が熱硬化性樹脂を含む。

[0011] ここで、非感光層とは、例えば、多層配線板を製造する際に絶縁層として用いられるものであり、その表面にめっきすることにより導体パターン（配線層）を形成することができる。本開示のドライフィルムにおける非感光層

は、非感光層から形成される絶縁層と、該絶縁層上にめっきを施すことにより形成された導体パターンとの接着性を高め、形成された回路の電氣的信頼性を向上させることができる。なお、非感光層は接着補助層ということもできる。

本開示の非感光層は、現像液等の薬液に対する溶解性が低いため、粗化処理後の表面粗さが小さいことが分かった。また、本発明者らは、本開示のドライフィルムにおける非感光層が、本開示の非感光層と感光層とを混合した一層の絶縁層と比較して、めっき銅との良好な接着性を確保することができることを見出した。

[0012] 更に、本開示のドライフィルムを用いることで、レーザーを用いずにビアを形成できるだけでなく、レーザーを用いた場合と比較して、更に微細な、ビアパターンを形成することができるものとなる。すなわち、上述したドライフィルムを用いることで、非感光層と、感光層とを組み合わせることで微細なビアが形成できることを見出した。更に、本開示のドライフィルムを用いて、絶縁層を形成することにより、ビアの残渣発生を抑制でき、また、層間の絶縁信頼性も向上することができるものとなる。

[0013] 上記非感光層が、（Ａ）成分：エポキシ樹脂、（Ｂ－１）成分：エポキシ樹脂硬化剤、及び（Ｃ）成分：アミド基又はイミド基を有する樹脂を含むと好ましい。

[0014] 上記非感光層が、（Ｅ）成分：エステル基含有化合物を更に含有すると好ましい。

[0015] 上記非感光層が、（Ａ）成分：エポキシ樹脂、（Ｂ－２）成分：エポキシ樹脂硬化促進剤、及び（Ｅ）成分：エステル基含有化合物を含むと好ましい。当該非感光層は、紫外線照射処理後の、表面粗さも小さく、かつめっき銅との良好な接着性を確保することができるものとなる。

[0016] 上記非感光層が、（Ｄ）成分：無機フィラーを更に含有すると好ましい。

[0017] 上記感光層の厚みが１～５０μmであると好ましい。

[0018] 上記非感光層の厚みが１０μm以下であると好ましい。

- [0019] 上記感光層が（F）成分：フェノール性水酸基を有する樹脂、（G）成分：芳香環、複素環及び脂環からなる群から選ばれる少なくとも一種を有し、かつ、メチロール基又はアルコキシアルキル基を有する化合物、（H）成分：アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基及び水酸基から選択される一種以上の官能基を2つ以上有する脂肪族化合物、及び（I）成分：光感应性酸発生剤を含有すると好ましい。
- [0020] 上記（F）成分100質量部に対して、前記（H）成分を20～70質量部含有する、請求項8に記載のドライフィルム。
- [0021] 上記感光層が（D'）成分：無機フィラーを更に含有すると好ましい。
- [0022] 上記（D'）成分が、一次粒径の平均が100nm以下の無機フィラーであると好ましい。
- [0023] 上記（D'）成分が、シリカであると好ましい。
- [0024] 上記ドライフィルムは、層間絶縁層の形成に使用できる。
- [0025] また、本開示は、上記ドライフィルムを用いて得られる硬化物も提供する。
- [0026] 本開示のレジストパターンの形成方法は、上記ドライフィルムを用いて、基材上に感光層と、非感光層とをこの順で形成する工程と、感光層を所定のパターンに露光する工程と、露光された感光層を現像し、加熱処理する工程を含む。
- [0027] 上記レジストパターンの形成方法が、露光した上記感光層を現像する前に加熱処理する工程を更に含むと好ましい。
- [0028] 更に、本開示は、感光層と非感光層とを備えるドライフィルムであって、基材上に感光層と非感光層とをこの順で形成し、該感光層を露光し、該ドライフィルムを現像することにより、感光層の未露光部が溶出して未露光部上の非感光層が破れ、現像後の加熱処理によって非感光層が破れた箇所にビアが形成できる、ドライフィルムを提供する。このようなドライフィルムによれば、レーザーを用いずにビアを形成することができ、一度に多数のビアを容易に形成することができる。

[0029] 本開示は、基材と、感光層と、熱硬化性樹脂を含む非感光層がこの順で積層された、積層体を提供する。

[0030] 本開示のレジストパターンの形成方法は、感光性組成物を基材上に塗布して感光層を形成する工程と、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を感光層上に塗布して非感光層を形成する工程と、感光層を所定のパターンに露光する工程と、露光された感光層を現像し、加熱処理する工程を含む。

発明の効果

[0031] 本開示によれば、めっき銅との接着性に優れ、かつ、解像性に優れるレジストパターンを形成することが可能なドライフィルムを提供することができる。また、本開示によれば、該ドライフィルムの硬化物、積層体及び該ドライフィルムを用いたレジスト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

[0032] [図1]本実施形態に係るドライフィルムの模式断面図である。

[図2]本実施形態の多層プリント配線板の製造方法を示す図である。

[図3]本実施形態に係るドライフィルムを現像したもののSEM写真である。

[図4]本実施形態に係るドライフィルムを現像後に加熱処理をしたもののSEM写真である。

[図5]本実施形態に係るドライフィルムを現像したもののSEM写真である。

[図6]本実施形態に係るドライフィルムを現像後に加熱処理をしたもののSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0033] (第一実施形態)

以下、本開示の第1実施形態について具体的に説明するが、本開示はこれに限定されるものでない。なお、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。また、(メタ)アクリル化合物等の他の類似表現についても同様である。

[0034] 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。本明細書において、「層」との用語は、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。更に、本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載された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。また、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。

[0035] [ドライフィルム]

本実施形態のドライフィルムを、図1に基づいて説明する。図1は、本実施形態に係るドライフィルム10の模式断面図である。

[0036] 本実施形態に係るドライフィルム10は、非感光層3と、感光層5とを備えるものである。非感光層3は、後述する樹脂組成物を用いて形成される層であり、感光層5は、後述する感光性組成物を用いて形成される層である。また、上記ドライフィルム10は、非感光層3と支持体1とが接するように支持体1上に形成されていてもよい。すなわち、本実施形態に係るドライフィルム10は、支持体1と、非感光層3と、感光層5と、をこの順で備えてもよい。なお、感光層5上には、感光層5を被覆する保護層7を更に備えていてもよい。

[0037] 上記支持体1としては、例えば、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。上記支持体1（重合体フィルム）としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルなどが挙げられる。上記支持体1（重合体フィルム）の厚みは、5～25 μ mとすることが好ましい。なお、上記重合体フィルムは、一つを支持体1として、他の一つを保護層7として使用してもよい。また、支持体1として、遮光性を示すもの（銅箔等）を用いてもよい。

。

[0038] 上記保護層 7 としては、例えば、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。上記保護層 7（重合体フィルム）としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルなどが挙げられる。また、保護層 7 として、遮光性を示すもの（銅箔等）を用いてもよい。

[0039] 上記非感光層 3 と感光層 5 は、それぞれ樹脂組成物及び感光性組成物を支持体又は保護層上に塗布することにより形成することができる。塗布方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法等が挙げられる。具体的には例えば、以下に示す方法により本実施形態のドライフィルムを得ることができる。

まず、上記樹脂組成物を用いて、支持体となる重合体フィルム又は銅箔上に塗工及び乾燥して非感光層 3 を形成する。次に、非感光層 3 上に感光性組成物を塗工及び乾燥して感光層 5 を形成することにより、本実施形態のドライフィルムが得られる。なお、支持体 1 上に非感光層 3 を形成したものと、保護層 7 上に感光層 5 を形成したものとを貼り合わせて、本実施形態のドライフィルムを得てもよい。

[0040] 非感光層 3 の厚みは、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ であってもよく、 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ であってもよく、 $0.2\sim 1.5\ \mu\text{m}$ であってもよく、 $0.3\sim 1\ \mu\text{m}$ であってもよい。非感光層 3 の厚みを $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、アルカリ水溶液に対する現像性が向上する、又は非感光層 3 が活性光線を吸収することによる、感光層 5 の感度低下を抑制できるため、解像性が向上する。非感光層 3 の厚みを $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であることで、作業性が向上する。

[0041] 非感光層 3 の透過率は、 80% 以上であってもよく、 85% 以上であってもよく、 90% 以上であってもよい。非感光層 3 の透過率が 80% 以上であることで、感光層 5 の感度低下を十分に抑制できるため、解像性が向上する。上限値に特に制限はないが、 100% 未満であってもよい。透過率は、公

知の方法を用いて測定することができる。

[0042] 感光層5の厚みは用途によって、好ましい範囲は変動するが、感光層5の厚みが1～50 μ mであることが好ましく、5～40 μ mであることがより好ましく、10～30 μ mであることが更に好ましい。感光層5の厚みを、上述した範囲とすることで、解像性に更に優れる傾向がある。

[0043] [非感光層を形成するために用いる樹脂組成物]

本実施形態の樹脂組成物は、感光性を有さず、非感光層を形成するために用いられるものである。本実施形態の樹脂組成物は、熱硬化性樹脂を含む。熱硬化性樹脂としては、熱により架橋反応を起こす反応性化合物からなる成分であれば特に限定されることはなく、例えば、エポキシ樹脂、シアネートエステル樹脂、マレイミド樹脂、アリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、シリコーン樹脂、レゾルシノールホルムアルデヒド樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ポリウレタン樹脂、ケトン樹脂、トリアリルシアヌレート樹脂、ポリイソシアネート樹脂、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌラートを含む樹脂、トリアリルトリメリタートを含む樹脂、シクロペンタジエンから合成された熱硬化性樹脂、芳香族ジシアナミドの三量化による熱硬化性樹脂等が挙げられる。樹脂組成物は、熱硬化性樹脂の硬化剤を含んでいてもよい。

[0044] 本実施形態の樹脂組成物は（A）成分：エポキシ樹脂、（B-1）成分：エポキシ樹脂硬化剤、並びに（C）成分：アミド基又はイミド基を有する樹脂を含む樹脂組成物、また、本実施形態の樹脂層を形成するために用いられる樹脂組成物は（A）成分：エポキシ樹脂、（B-2）成分：エポキシ樹脂硬化促進剤、及び（E）成分：エステル基含有化合物を含む樹脂組成物を含む樹脂組成物。なお、本明細書において、これらの成分は、単に（A）成分、（B-1）成分、（B-2）成分、（C）成分、（E）成分等と称することがある。なお、本実施形態の樹脂層は、めっき工程を備える形成方法において、好適に用いることができる。

[0045] < (A) 成分 >

エポキシ樹脂としては、好ましい化合物は用途によって変動するが、多官能エポキシ樹脂であることが好ましい。好ましいエポキシ樹脂の具体例としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールT型エポキシ樹脂、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、トリフェニル型エポキシ樹脂、テトラフェニル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフタレンジオールアラルキル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、ブタンジオール由来の骨格を有するエポキシ樹脂、ペンタジオール由来の骨格を有するエポキシ樹脂、ヘキサジオール由来の骨格を有するエポキシ樹脂、ヘプタンジオール由来の骨格を有するエポキシ樹脂、オクタンジオール由来の骨格を有するエポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂又はヘキサジオール由来の骨格を有するエポキシ樹脂であることがより好ましい。商業的に入手可能なものとしては、例えば、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、商品名：NC-3000）等が挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、絶縁信頼性及び耐熱性をより向上させる観点から、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0046] (A) 成分の含有量は、非感光層を形成するために用いる樹脂組成物の固形分全量100質量部に対して、20～90質量部であることが好ましく、30～80質量部であることがより好ましい。なお、本明細書において、固形分とは、水分、及び後述する溶剤等の揮発性物質以外の組成物中の成分を指す。すなわち、固形分は、25℃付近の室温で液状、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。

[0047] < (B-1) 成分 >

エポキシ樹脂硬化剤としては、好ましい化合物は用途によって変動するが、例えば、フェノール樹脂類、酸無水物類、アミン類、ヒドラジット類等が挙げられる。フェノール樹脂類としては、クレゾールノボラック型フェノール樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂などを用いることができる。酸無水物類としては、無水フタル酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、無水メチルハイミック酸等を用いることができる。アミン類としては、ジシアンジアミド、ジアミノジフェニルメタン、グアニル尿素等を用いることができる。

[0048] (B-1) 成分の含有量は、(A) 成分のエポキシ基に対して 0.5 ~ 1.5 当量であることが好ましい。エポキシ樹脂硬化剤の含有量が、(A) 成分のエポキシ基に対して 0.5 ~ 1.5 当量であると、T_g（ガラス転移温度）及び絶縁性の低下をも抑制することができる。

[0049] < (B-2) 成分 >

本実施形態の樹脂組成物に用いることができる (B-2) 成分：エポキシ樹脂硬化促進剤として、好ましい化合物は用途によって変動するが、(A) 成分の硬化に用いられる一般的な硬化促進剤を使用することができる。エポキシ樹脂硬化促進剤の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート等のイミダゾール系化合物；トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等の有機ホスフィン系化合物；トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト等の有機ホスファイト系化合物；エチルトリフェニルホスホニウムブロミド、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスホニウム塩化合物；トリエチルアミン、トリブチルアミン等のトリアルキルアミン；4-ジメチルアミノピリジン、ベンジルジメチルアミン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、1, 8-ジアザビシクロ（5. 4. 0）-ウンデセ

シー 7（以下、「DBU」と略称する）等のアミン系化合物、及びDBUとテレフタル酸又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸等との塩；テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラプロピルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラヘキシルアンモニウムブロミド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド等の第4級アンモニウム塩化合物などを挙げることができる。これらは一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] また、(B-2)成分の含有量は、(A)成分100質量部に対して、0.02～1.5質量部であることが好ましく、0.8～1.3質量部であることがより好ましい。0.02質量部以上であると(A)成分の硬化が充分となって、耐熱性を維持できる傾向があり、一方、1.5質量部以下であると樹脂組成物の保存安定性、Bステージ化した樹脂組成物の取り扱い性が良好となる。

[0051] <(C)成分>

アミド基又はイミド基を有する樹脂としては、例えば、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド等が挙げられる。これらの製造に使用できるジアミンとしては、芳香族ジアミン及び脂肪族ジアミンが挙げられる。(C)成分は、耐熱樹脂ともいえる。

[0052] 芳香族ジアミンの具体例としては、ジアミノベンゼン、ジアミノトルエン、ジアミノフェノール、ジアミノジメチルベンゼン、ジアミノメシチレン、ジアミノニトロベンゼン、ジアミノジアゾベンゼン、ジアミノナフタレン、ジアミノビフェニル、ジアミノジメトキシビフェニル、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジメチルジフェニルエーテル、メチレンジアミン、メチレンビス(ジメチルアニリン)、メチレンビス(メトキシアニリン)、メチレンビス(ジメトキシアニリン)、メチレンビス(エチルアニリン)、メチレンビス(ジエチルアニリン)、メチレンビス(エトキシアニリン)、メチレンビス(ジエトキシアニリン)、イソプロピリレンジアニリン、ジアミノベンゾフェノン、ジアミノジメチルベンゾフェノン、ジアミノアントラキノ

ン、ジアミノジフェニルチオエーテル、ジアミノジメチルジフェニルチオエーテル、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルスルホキシド、ジアミノフルオレン等が挙げられる。

[0053] 脂肪族ジアミンの具体例としては、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、ヒドロキシプロパレンジアミン、ブタレンジアミン、ヘプタレンジアミン、ヘキサレンジアミン、ジアミノジエチルアミン、ジアミノプロピルアミン、シクロペンタレンジアミン、シクロヘキサレンジアミン、アザペンタレンジアミン、トリアザウンデカジアミン等が挙げられる。これらの芳香族ジアミン及び脂肪族ジアミンは、一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0054] アミド基又はイミド基を有する樹脂の製造に使用するジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、両末端にカルボキシル基を有するオリゴマー等が挙げられる。

[0055] 芳香族ジカルボン酸の具体例としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、メチレン二安息香酸、チオ二安息香酸、カルボニル二安息香酸、スルホニル二安息香酸、ナフタレンジカルボン酸、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸、ジヒドロキシイソフタル酸、ジヒドロキシテレフタル酸等が挙げられる。これらの芳香族ジカルボン酸は、一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0056] 脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸、りんご酸、酒石酸、(メタ)アクリロイルオキシコハク酸、ジ(メタ)アクリロイルオキシコハク酸、(メタ)アクリロイルオキシりんご酸、(メタ)アクリルアミドコハク酸、(メタ)アクリルアミドリんご酸等が挙げられる。これらの脂肪族ジカルボン酸は、一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

[0057] 両末端にカルボキシル基を有するオリゴマーとしては、数平均分子量200～10000、好ましくは数平均分子量500～5000のオリゴマーが

挙げられる。その具体例としては、両末端にカルボキシル基を持ったポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソプレン、エチレンプロピレン共重合体、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリウレタン、シリコンゴム等が挙げられる。これら芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び両末端にカルボキシル基を有するオリゴマーは、一種のみを用いてもよく、二種以上を混合してもよい。「数平均分子量 (M_n)」、及び後述する「重量平均分子量 (M_w)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法に従って標準ポリスチレンによる検量線を用いて測定した値を指し、より具体的には、GPC測定装置としてポンプ (株式会社日立製作所製、L-6200型)、カラム (TSK gel-G5000HXL及びTSK gel-G2000HXL、いずれも東ソー株式会社製、商品名) 及び検出器 (株式会社日立製作所製、L-3300RI型) を使用し、溶離液としてテトラヒドロフランを使用し、温度30℃、流量1.0 mL/minの条件で測定される。

- [0058] (C) 成分としてポリアミドを含む場合、めっき銅との接着性が更に向上する観点から、ポリアミドとポリブタジエンとの共重合体 (「ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂」ともいえる) を使用することもできる。このようなポリブタジエン変性ポリアミド樹脂としては、ジアミンとフェノール性水酸基を有するジカルボン酸と両末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンとを重縮合して得られるフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミドが挙げられる。フェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミドは、例えば、ジアミンとフェノール性水酸基含有のジカルボン酸と両末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンとを、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 等の有機溶媒中で、触媒として亜リン酸エステル及びピリジン誘導体の存在下でカルボキシル基とアミノ基とを重縮合させることで得ることができる。また、ジアミンとフェノール性水酸基を有するジカルボン酸と両末端にカルボキシル基を有するポリブタジエンとに加えて、フェノール性水

酸基を有さないジカルボン酸を添加してもよい。このようなフェノール性水酸基含有ポリブタジエン変性ポリアミド樹脂の商業的に入手可能なものとしては、日本化薬株式会社製のBPAM-155等が挙げられる。

[0059] (C)成分として含有することができるポリアミドイミドとしては、例えば、無水トリメリット酸又は無水トリメリット酸及びジアミンとの反応物と芳香族ジイソシアネートとの反応による、いわゆるイソシアネート法で合成されるポリアミドイミドが挙げられる。ポリアミドイミドを合成するイソシアネート法の具体例としては、芳香族トリカルボン酸無水物と上記ジアミン化合物とをジアミン化合物過剰存在下で反応させ、次いでジイソシアネートを反応させる方法（例えば、特許2897186号公報に記載の方法）、芳香族ジアミン化合物と無水トリメリット酸とを反応させる方法（例えば、特開平04-182466号公報に記載の方法）が挙げられる。

[0060] このようなポリアミドイミド樹脂の商業的に入手可能なものとしては、東洋紡績株式会社製のバイロマックスHR11NN、バイロマックスHR16NN等が挙げられる。

[0061] (C)成分として含有することができるポリイミドとしては、現在工業的に利用されている一般的な合成法で合成したものであってよい。例えば、テトラカルボン酸二無水物と上記ジアミンを原料に等モルで重合させ、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を得た後、200℃以上の加熱又は触媒を用いて脱水反応及び環化反応を進めることで、ポリイミドを得ることができる。触媒を用いる場合は、アミン系化合物を用いることができ、イミド化によって発生した水を速やかに除去するための脱水剤としてカルボン酸無水物を併用してもよい。なお、上述した(C)成分は、各々単独で用いてもよく、二種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] (C)成分の含有量は、(A)成分、(B-1)成分及び(C)成分の固形分全量に対して、3～30質量%であることが好ましく、15～25質量%であることがより好ましい。

[0063] <(D)成分>

上記樹脂組成物は、粗化形状を安定化させ、密着性を向上させる観点で、
(D)成分：無機フィラーを含有していてもよい。無機フィラーを含有する場合、パターン形成後に、加熱して得られた硬化膜の熱膨張係数を(D)成分の含有量に応じて低減できる。(D)成分は一種単独又は二種以上を混合して使用することができる。

[0064] 無機フィラーとしては、例えば、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、シリカ、又はタルク、マイカ等の鉱産物由来の無機フィラーなどが挙げられる。また、シリカとしては、例えば、溶融球状シリカ、溶融粉碎シリカ、煙霧状シリカ、ゾルゲルシリカ等が挙げられる。

[0065] 無機フィラーの種類は特に限定されないが、熱膨張係数が 5.0×10^{-6} /°C以下であることが好ましく、粒径の観点から、溶融球状シリカ、煙霧状シリカ、ゾルゲルシリカ等のシリカが好ましい。その中では、煙霧状シリカ又はゾルゲルシリカがより好ましい。凝集することなく樹脂中に分散させるために、シランカップリング剤を用いてもよい。

[0066] それぞれの無機フィラーの粒径を測定する際には、公知の粒度分布計を用いることができる。

[0067] 非感光層を形成するために用いられる樹脂組成物が(D)成分を含む場合、樹脂組成物の固形分全量100質量部に対して、1~40質量部であることが好ましく、1~10質量部であることがより好ましい。

[0068] また、非感光層（又は、後述する感光層）中に含まれる無機フィラーとしては、一次粒径の平均が100nm以下であることが好ましく、感光性に更に優れる点から、特に50nm以下であることが好ましい。一次粒径の平均が100nm以下であると、解像性がより向上する傾向がある。なお、「一次粒径」は、BET法により実際に測定される粒子の比表面積から換算して得られる値とする。BET法では、吸着質（例えば、窒素等の不活性気体）を低温で固体粒子表面に物理吸着させ、吸着質の分子断面積及び吸着量から

比表面積を見積もることができる。樹脂組成物の露光波長領域（例えば、300～450nm）での光散乱を抑える、つまり該露光波長領域での透過率の低下を抑制するという観点で、樹脂組成物中に分散した（D）成分の平均粒子径は80nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることが更に好ましい。樹脂組成物中の（D）成分の平均粒子径の下限は特に限定されないが、例えば、5nm以上とすることができる。透過率の低下を抑制するという観点から、上記無機フィラーは、樹脂組成物中に分散させた際に最大粒子径が1μm以下で分散されていることが好ましく、0.5μm以下に分散されていることがより好ましく、0.1μm以下に分散されていることが更に好ましい。なお、（D）成分の、「平均粒子径」とは、樹脂組成物中に分散した状態での無機フィラーの平均粒子径であり、以下のように測定して得られる値とする。まず、樹脂組成物をメチルエチルケトンで1000倍に希釈（又は溶解）させた後、サブミクロン粒子アナライザ（ベックマン・コールター株式会社製、商品名：N5）を用いて、国際標準規格ISO13321に準拠して、屈折率1.38で、溶剤中に分散した粒子を測定し、粒度分布における積算値50%（体積基準）での粒子径を平均粒子径とする。また、上記粒度分布における積算値99.9%（体積基準）での粒子径を最大粒子径とする。また、支持体上に設けられる非感光層又は樹脂組成物の硬化膜であっても、ドライフィルムを全面露光して感光層の溶出を防いだ上で、上述のように溶剤を用いて1000倍（体積比）に希釈（又は溶解）をした後、上記サブミクロン粒子アナライザを用いて測定できる。

[0069] <（E）成分>

上記樹脂組成物は、（E）成分：エステル基含有化合物を含有していてもよい。具体的には、1分子中に1個以上のエステル基を含み、水酸基を含まずエポキシ樹脂を硬化させることができるものであり、例えば、脂肪族又は芳香族カルボン酸と脂肪族又は芳香族ヒドロキシ化合物から得られるエステル化合物等が挙げられる。これらのうち、脂肪族カルボン酸、脂肪族ヒドロ

キシ化合物等で構成されるエステル化合物は、脂肪族鎖を含むことにより有機溶媒への可溶性及びエポキシ樹脂との相溶性を高くすることができる。一方、芳香族カルボン酸、芳香族ヒドロキシ化合物等で構成されるエステル化合物は、芳香族環を有することにより、樹脂組成物の耐熱性を向上させることができる。

[0070] エステル基含有化合物の好適なものとしては、例えば、芳香族カルボン酸、1価フェノール系化合物及び多価フェノール系化合物の混合物を原材料として、当該芳香族カルボン酸と、当該1価フェノール系化合物及び多価フェノール系化合物のフェノール性水酸基との縮合反応にて得られる芳香族エステルが挙げられる。

[0071] 上記芳香族カルボン酸としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルプロパン、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ベンゾフェノン等の芳香環の水素原子の2～4個をカルボキシル基で置換したものが挙げられる。上記1価フェノール系化合物としては、上記した芳香環の水素原子の1個を水酸基で置換したものが挙げられる。上記多価フェノール系化合物としては、上記した芳香環の水素原子の2～4個を水酸基で置換したものが挙げられる。

[0072] 上記芳香族カルボン酸としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ベンゼントリカルボン酸等が挙げられる。上記1価フェノール系化合物としては、フェノール、各種クレゾール、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。上記多価フェノール系化合物としては、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、4,4'-ビフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノール、ビスフェノールS、ビスフェノールZ、臭素化ビスフェノールA、臭素化ビスフェノールF、臭素化ビスフェノールS、メチル化ビスフェノールS、各種ジヒドロキシナフタレン、各種ジヒドロキシベンゾフェノン、各種トリヒドロキシベンゾフェノン、各種テトラヒドロキシベンゾフェノン、フロログリシン等が挙げられる。

[0073] エステル基含有化合物は、1分子中にエステル基1個以上を有する樹脂であってもよく、市販品としても入手可能である。例えば、DIC株式会社製の「EXB-9460」、「EXB-9460S」、「EXB-9470」、「EXB-9480」、「EXB-9420」、三井化学株式会社製の「BPN80」等が挙げられる。これらの紫外線活性型エステル基含有化合物は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0074] エステル基含有化合物を含む場合、エステル基含有化合物の含有量は、(A)成分のエポキシ基1当量に対して0.75～1.25当量であることが好ましい。0.75当量以上であると、支持体と非感光層との粘着性及び硬化性が十分に得られやすく、1.25当量以下であると、十分な硬化性、耐熱性及び耐薬品性が得られやすくなる。

[0075] 上記樹脂組成物は、(A)～(E)成分に、必要に応じ、他の成分を加え、これらを十分に攪拌、混合した後、泡がなくなるまで静置して得られる。なお、樹脂組成物に含有する無機フィラーを均一に分散させることを目的に、ニーダー、ボールミル、ビーズミル、3本ロール、ナノマイザー等の既知の混練、分散方法を用いてもよい。

[0076] 上記樹脂組成物は、溶剤中で混合して希釈又は分散させてワニスの形態とするのが、作業性の点で好ましい。この溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、キシレン、トルエン、アセトン、エチレングリコールモノエチルエーテル、シクロヘキサノン、エチルエトキシプロピオネート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。これらの溶剤は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。この溶剤の樹脂組成物に対する割合は、従来使用している割合としてもよく、非感光層を形成する設備にあわせて、その使用量を調整することができる。一方、分散調製した後、上記の溶剤により、樹脂組成物を更に希釈又は分散し、ワニスを調製することもできる。

[0077] [感光性組成物]

本実施形態の感光層を形成するために用いられる感光性組成物は、光照射

されることによって性質が変わる（例えば、硬化する）ものであれば、所望の目的に合わせて用いることができ、ネガ型であってもポジ型であってもよい。なお、「感光性」とは、感光層を露光し、次いで、必要に応じて、露光後の加熱処理をし、次いで、感光性組成物を除去するための現像液を用いて、現像（除去）する場合、樹脂パターンが形成できることをいう。上記感光性組成物は、（F）成分：フェノール性水酸基を有する樹脂、（G'）成分：架橋剤、及び（I）成分：光感应性酸発生剤を含有してもよい。（G'）成分：架橋剤は、熱、酸等の作用により、樹脂との結合あるいは架橋剤同士の結合を形成する化合物である。（G'）成分は、（G）成分：芳香環、複素環及び脂環からなる群から選ばれる少なくとも一種を有し、かつ、メチロール基又はアルコキシアルキル基を有する化合物を含んでいてもよく、（H）成分：アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基及び水酸基から選択される一種以上の官能基を2つ以上有する脂肪族化合物を含んでいてもよく、（G）成分及び（H）成分の両方を含んでいてもよい。また、本実施形態の感光性組成物は、必要に応じて、（D'）成分：無機フィラー、（J）成分：アミン、（K）成分：有機過酸化物、（L）成分：シランカップリング剤、（M）成分：レベリング剤、（N）成分：増感剤等を含有することもできる。また、（F）成分に加えて、フェノール性低分子化合物を含有することもできる。

[0078] なお、（D'）成分：無機フィラーとしては、上述の（D）成分と同様のものを用いることができる。感光性組成物が（D'）成分を含有する場合、感光性組成物の固形分全量100質量部に対して、1～70質量部であることが好ましく、3～65質量部であることがより好ましい。

[0079] 本実施形態の感光性組成物に含まれる（D'）成分としては、一次粒径の平均が100nm以下であることが好ましい。また、（D'）の平均粒子径が100nm以下であることが好ましい。これによって、（D'）成分の含有量に応じて、硬化膜の熱膨張係数を低減できる。感光性組成物の露光波長領域（例えば、300～450nm）での光散乱を抑える、つまり該露光波

長領域での透過率の低下を抑制するという観点で、感光性組成物中に分散した(D')成分の平均粒子径は80nm以下であることが好ましく、50nm以下であることがより好ましく、30nm以下であることが更に好ましい。(D')成分における平均粒子径の下限は特に限定されないが、例えば、5nm以上とすることができる。透過率の低下を抑制するという観点から、上記無機フィラーは、感光性組成物中に分散させた際に最大粒子径が1μm以下で分散されていることが好ましく、0.5μm以下に分散されていることがより好ましく、0.1μm以下に分散されていることが更に好ましい。なお、(D')成分の、「平均粒子径」及び「最大粒子径」とは、それぞれ感光性組成物中に分散した状態での無機フィラーの、粒度分布における積算値50%（体積基準）での粒子径及び積算値99.9%（体積基準）での粒子径である。また、支持体上に設けられる感光層又は感光性組成物の硬化膜であっても、上述のように溶剤を用いて1000倍（体積比）に希釈（又は溶解）をした後、上記サブミクロン粒子アナライザを用いて測定できる。

[0080] < (F) 成分 >

本実施形態の感光性組成物に用いられる(F)成分：フェノール性水酸基を有する樹脂としては、特に限定されないが、アルカリ水溶液に可溶な樹脂であることが好ましく、ノボラック樹脂が特に好ましい。このようなノボラック樹脂はフェノール類とアルデヒド類とを触媒の存在下で、縮合させることにより得られる。

[0081] 上記フェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、 α -ナフトール、 β -ナフトール等が挙げられる。

[0082] また、上記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。

[0083] このようなノボラック樹脂の具体例としては、フェノール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、クレゾール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、フェノール－ナフトール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂等が挙げられる。

[0084] また、ノボラック樹脂以外の（F）成分としては、例えば、ポリヒドロキシスチレン及びその共重合体、フェノール－キシリレングリコール縮合樹脂、クレゾール－キシリレングリコール縮合樹脂、フェノール－ジシクロペンタジエン縮合樹脂等が挙げられる。（F）成分は一種単独又は二種以上を混合して使用することができる。

[0085] （F）成分としては、得られる絶縁膜の解像性、現像性、熱衝撃性、耐熱性等に更に優れる観点から、重量平均分子量が100000以下であることが好ましく、1000～80000であることがより好ましく、2000～50000であることが更に好ましく、2000～20000であることが特に好ましく、4000～15000であることが極めて好ましい。

[0086] （F）成分の含有量は、感光性組成物の固形分全量（ただし、（D'）成分を用いる場合は（D'）成分を除く）100質量部に対して30～90質量部であることが好ましく、40～80質量部であることがより好ましい。

（F）成分の含有量がこの範囲であると、得られる感光性組成物を用いて形成された膜はアルカリ水溶液による現像性に更に優れる傾向がある。

[0087] <（G）成分>

本実施形態の感光性組成物は、（G）成分：芳香環、複素環及び脂環からなる群から選ばれる少なくとも一種を有し、かつ、メチロール基又はアルコキシアルキル基を有する化合物を含有していてもよい。ここで、芳香環とは、芳香族性を有する炭化水素基（例えば、炭素原子数が6～10の炭化水素基）を意味し、例えば、ベンゼン環及びナフタレン環が挙げられる。複素環とは、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を少なくとも1つ有する環状基（例

例えば、炭素原子数が3～10の環状基)を意味し、例えば、ピリジン環、イミダゾール環、ピロリジノン環、オキサゾリジノン環、イミダゾリジノン環及びピリミジノン環が挙げられる。また、脂環とは、芳香族性を有しない環状炭化水素基(例えば、炭素原子数が3～10の環状炭化水素基)を意味し、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環及びシクロヘキサン環が挙げられる。アルコキシアルキル基とは、アルキル基が酸素原子を介してアルキル基に結合した基を意味する。また、2つのアルキル基は互いに異なってもよく、例えば、炭素原子数が1～10であるアルキル基である。

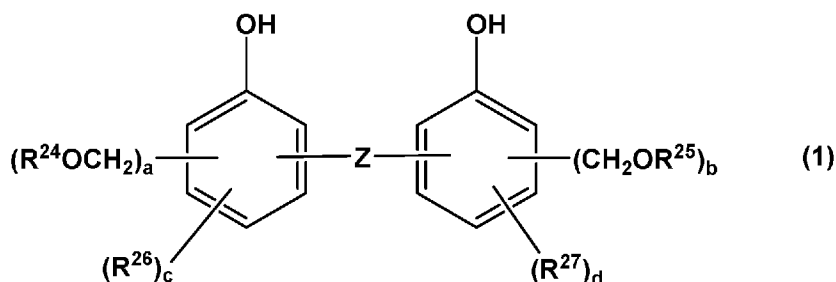
[0088] (G)成分を含有することで、樹脂パターン形成後の感光層を加熱して硬化する際に、(G)成分が(F)成分と反応して橋架け構造を形成し、樹脂パターンの脆弱化及び溶融を防ぐことができる。また、具体的には、フェノール性水酸基を有する化合物(ただし、(F)成分は包含されない)、又はヒドロキシメチルアミノ基若しくはアルコキシメチルアミノ基を有する化合物を好ましいものとして用いることができる。

[0089] (G)成分として用いる「フェノール性水酸基を有する化合物」は、メチロール基又はアルコキシメチル基を有することで、架橋剤としてだけでなく、アルカリ水溶液で現像する際の未露光部の溶解速度を増加させ、感度を向上させることができる。該フェノール性水酸基を有する化合物の分子量は、アルカリ水溶液に対する溶解性、感光性、機械特性等のバランスを考慮して、重量平均分子量で94～2000であることが好ましく、108～2000であることがより好ましく、108～1500であることが更に好ましい。なお、分子量の低い化合物について、上述の重量平均分子量の測定方法で測定困難な場合には、他の方法で分子量を測定し、その平均を算出することもできる。

[0090] フェノール性水酸基を有する化合物としては、従来公知のものを用いることができるが、下記一般式(1)で表される化合物が、未露光部の溶解促進効果と感光性組成物膜の硬化時の溶融を防止する効果のバランスに優れるこ

とから好ましい。

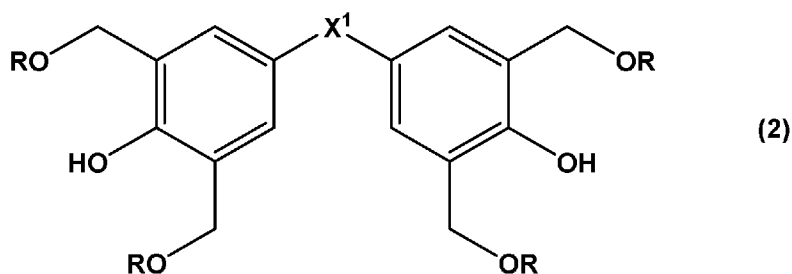
[化1]



[一般式(1)中、Zは単結合又は2価の基を示し、 R^{24} 及び R^{25} はそれぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を示し、 R^{26} 及び R^{27} はそれぞれ独立に1価の有機基を示し、a及びbはそれぞれ独立に1～3の整数を示し、c及びdはそれぞれ独立に0～3の整数を示す。ここで、1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素原子数が1～10であるアルキル基；ビニル基等の炭素原子数が2～10であるアルケニル基；フェニル基等の炭素原子数が6～30であるアリール基；これら炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基が挙げられる。 $R^{24} \sim R^{27}$ が複数ある場合には、互いに同一でも異なってもよい。]

[0091] 一般式(1)で表される化合物は、一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。

[化2]

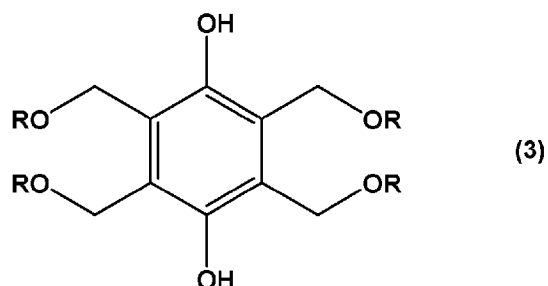


[0092] 一般式(2)中、 X^1 は単結合又は2価の基を示し、複数のRは、それぞれ独立にアルキル基(例えば、炭素原子数が1～10のアルキル基)を示す。

[0093] また、上記フェノール性水酸基を有する化合物として、一般式(3)で表

される化合物を使用してもよい。

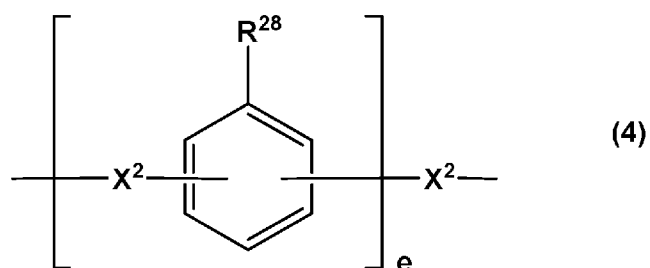
[化3]



一般式 (3) 中、複数の R は、それぞれ独立にアルキル基（例えば、炭素原子数が 1 ～ 10 のアルキル基）を示す。

[0094] 一般式 (1) において、Z が単結合である化合物は、ビフェノール（ジヒドロキシビフェニル）誘導体である。また、Z で示される 2 価の基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素原子数が 1 ～ 10 であるアルキレン基、エチリデン基等の炭素数が 2 ～ 10 であるアルキリデン基、フェニレン基等の炭素原子数が 6 ～ 30 であるアリーレン基、これら炭化水素基の水素原子の一部又は全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基、スルホニル基、カルボニル基、エーテル結合、スルフィド結合、アミド結合等が挙げられる。これらの中で、Z は下記一般式 (4) で表される 2 価の基であることが好ましい。

[0095] [化4]



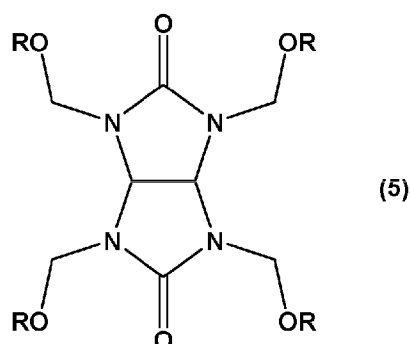
[一般式 (4) 中、X² は、単結合、アルキレン基（例えば、炭素原子数が 1 ～ 10 のアルキレン基）、アルキリデン基（例えば、炭素原子数が 2 ～ 10 のアルキリデン基）、それらの水素原子の一部又は全部をハロゲン原子で置換した基、スルホニル基、カルボニル基、エーテル結合、スルフィド結合又

はアミド結合を示す。 R^{28} は、水素原子、水酸基、アルキル基（例えば、炭素原子数が1～10のアルキル基）又はハロアルキル基を示し、 e は1～10の整数を示す。複数の R^{28} 及び X^2 は互いに同一でも異なってもよい。ここで、ハロアルキル基とは、ハロゲン原子で置換されたアルキル基を意味する。]

[0096] 上記ヒドロキシメチルアミノ基又はアルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては、（ポリ）（N-ヒドロキシメチル）メラミン、（ポリ）（N-ヒドロキシメチル）グリコールウリル、（ポリ）（N-ヒドロキシメチル）ベンゾグアナミン、（ポリ）（N-ヒドロキシメチル）尿素等が挙げられる。また、これら化合物のヒドロキシメチルアミノ基の全部又は一部をアルキルエーテル化した含窒素化合物等を用いてもよい。ここで、アルキルエーテルのアルキル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基又はこれらを混合したものが挙げられ、一部自己縮合してなるオリゴマー成分を含有していてもよい。具体的には、ヘキサキス（メトキシメチル）メラミン、ヘキサキス（ブトキシメチル）メラミン、テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、テトラキス（メトキシメチル）尿素等が挙げられる。

[0097] 上記アルコキシメチルアミノ基を有する化合物としては、具体的には、一般式（5）で表される化合物又は一般式（6）で表される化合物であることが好ましい。

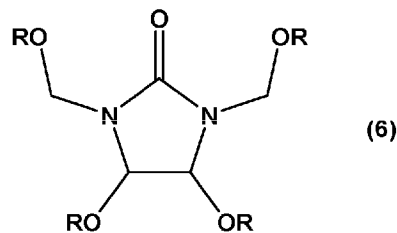
[化5]



[0098] 一般式（5）中、複数のRは、それぞれ独立にアルキル基（例えば、炭素

原子数が 1 ～ 10 のアルキル基) を示す。

[化6]



一般式 (6) 中、複数の R は、それぞれ独立にアルキル基 (例えば、炭素原子数が 1 ～ 10 のアルキル基) を示す。

[0099] (G) 成分の含有量は、(F) 成分 100 質量部に対して、5 ～ 60 質量部であることが好ましく、10 ～ 45 質量部であることがより好ましく、10 ～ 35 質量部であることが更に好ましい。(G) 成分の含有量が 5 質量部以上であると、露光部の架橋が十分となるため解像度がより向上し、60 質量部以下であると、感光性組成物を所望の支持体上に成膜しやすくなり、解像度がより向上する。

[0100] < (H) 成分 >

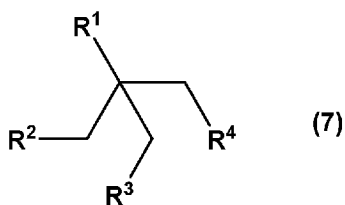
本実施形態の感光性組成物は、(H) 成分：アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基及び水酸基から選択される一種以上の官能基を 2 つ以上有する脂肪族化合物を含有していてもよい。なお、(H) 成分は、異なる 2 種以上の官能基を 1 つずつ有してもよく、1 種の官能基を 2 つ以上有してもよい。当該化合物は、上記官能基を 3 つ以上有する脂肪族化合物であることが好ましい。上記官能基数の上限は、特に制限はないが、例えば、12 個である。

[0101] 基材上に感光層を形成する場合の作業性の観点で、感光性組成物には基材に対する張り付き性 (タック性) に優れることも求められる場合がある。十分なタック性を有していない感光性組成物を用いる場合、現像処理によって露光部の感光層が除去されやすく、基材とレジストパターンとの密着性が悪化する傾向がある。感光層が、(H) 成分を含有することで、感光性組成物と基材との粘着性、すなわちタック性が向上する傾向がある。更に、アルカ

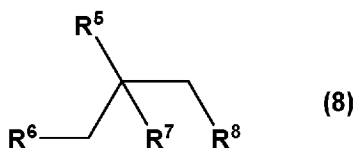
リ水溶液中で現像する際の露光部の溶解速度を増加させ、解像度を更に向上させることができる。タック性、アルカリ水溶液に対する溶解性の観点から分子量はバランスを考慮して、重量平均分子量で92～2000が好ましく、106～1500がより好ましく、134～1300が更に好ましい。なお、分子量の低い化合物について、上述の重量平均分子量の測定方法で測定困難な場合には、他の方法で分子量を測定し、その平均を算出することもできる。

[0102] (H) 成分の具体例としては、一般式(7)～(10)で表される化合物が挙げられる。なお、「脂肪族化合物」とは、主骨格が脂肪族骨格であり、芳香環又は芳香族複素環を含まないものをいう。

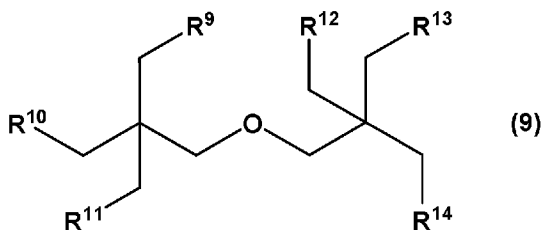
[化7]



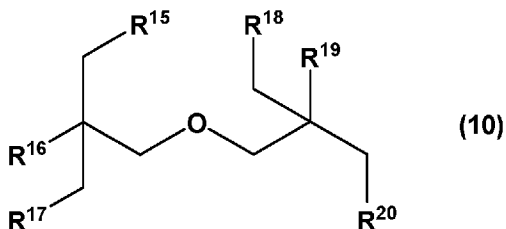
[化8]



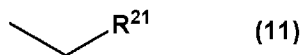
[化9]



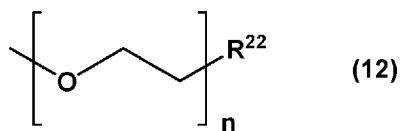
[化10]



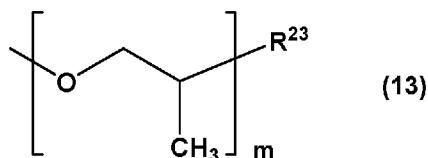
[化11]



[化12]



[化13]



[一般式(7)～(10)中、 R^1 、 R^5 、 R^{16} 及び R^{19} は、それぞれ水素原子、メチル基、エチル基、水酸基又は一般式(11)で表される基を示し、 R^{21} は水酸基、グリシジルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{18} 及び R^{20} は、それぞれ水酸基、グリシジルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、一般式(12)で表される基又は一般式(13)で表される基を示し、 R^{22} 及び R^{23} はそれぞれ水酸基、グリシジルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を示し、 n 及び m はそれぞれ1～10の整数である。]

[0103] グリシジルオキシ基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールプロポキシレートトリグリシジルエーテル、1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジグリシジル-1,2-シ

クロヘキサンジカルボキシレート等が挙げられる。

[0104] グリシジルオキシ基を有する化合物の中でも、感度及び解像性に優れる点で、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル又はトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが好ましい。

[0105] グリシジルオキシ基を有する化合物は、例えば、エポライト40E、エポライト100E、エポライト70P、エポライト200P、エポライト1500NP、エポライト1600、エポライト80MF、エポライト100MF（以上、共栄社化学株式会社製、商品名）、アルキル型エポキシ樹脂ZX-1542（新日鉄住金化学株式会社製、商品名）、デナコールEX-212L、デナコールEX-214L、デナコールEX-216L、デナコールEX-321L及びデナコールEX-850L（以上、ナガセケムテック株式会社製、商品名）として商業的に入手可能である。これらのグリシジルオキシ基を有する化合物は、一種単独又は二種以上を混合して使用することができる。

[0106] アクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば、EO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、PO変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、EO変性ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、PO変性ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントトラアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、PO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、EO変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、PO変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパンアクリレート、PO変性トリメチロールプロパンアクリレート、トリメチロールプロパンアクリレート、EO変性グリセリントリアクリレート、PO変性グリセリントリアクリレート、グリセリントリアクリレート等が挙げられる。これらのアクリロイルオキシ基を有する化合物は、一種単独又は二種以上を混合して使用することができる。EOは

エチレンオキシ基、P Oはプロピレンオキシ基を表す。

[0107] メタクリロイルオキシ基を有する化合物としては、例えば、E O変性ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、P O変性ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、E O変性ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、P O変性ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラメタクリレート、E O変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、P O変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、E O変性ペンタエリスリトールトリメタクリレート、P O変性ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、E O変性トリメチロールプロパンメタクリレート、P O変性トリメチロールプロパンメタクリレート、トリメチロールプロパンメタクリレート、E O変性グリセリントリメタクリレート、P O変性グリセリントリメタクリレート、グリセリントリメタクリレート等が挙げられる。これらのメタクリロイルオキシ基を有する化合物は、一種単独又は二種以上を混合して使用することができる。E Oはエチレンオキシ基、P Oはプロピレンオキシ基を表す。

[0108] 水酸基を有する化合物としては、例えば、ジペンタエリスリトール、ペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコールが挙げられる。これらの水酸基を有する化合物は、一種単独又は二種以上を混合して使用することができる。

[0109] (H) 成分の官能基としては、グリシジルオキシ基、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基が好ましく、グリシジルオキシ基又はアクリロイル基がより好ましく、アクリロイルオキシ基が更に好ましい。また、現像性の観点から、(H) 成分は、2つ以上のグリシジルオキシ基を有する脂肪族化合物であることが好ましく、3つ以上のグリシジルオキシ基を有する脂肪族化合物であることがより好ましく、重量平均分子量が1000以下のグリシジルオキシ基を有する脂肪族化合物であることがより好ましい。

[0110] (H) 成分を含有する場合、(H) 成分の含有量は、(F) 成分 100 質量部に対して、20～70 質量部であることが好ましく、25～65 質量部であることがより好ましく、35～55 質量部であることが更に好ましい。

(H) 成分の含有量が 20 質量部以上であることで、十分なタック性を得ることができ、70 質量部以下であることで、感光性組成物を所望の支持体上に成膜しやすくなり、解像度の低下を抑制することができる。

[0111] <(I) 成分>

本実施形態の感光性組成物は、(I) 成分：光感応性酸発生剤を含有していてもよい。(I) 成分は、活性光線等の照射によって酸を発生する化合物であり、発生した酸により (G) 成分同士が架橋するだけでなく、(F) 成分のフェノール性水酸基とも反応し、現像液に対する組成物の溶解性が大幅に低下する。また、発生した酸の触媒作用により (G) 成分中のメチロール基同士若しくはアルコキシアルキル基同士、又は (G) 成分中のメチロール基若しくはアルコキシアルキル基と (F) 成分とが脱アルコールを伴って反応することによってネガ型のパターンを形成することができる。

[0112] (I) 成分は、活性光線等の照射によって酸を発生する化合物であれば特に限定されないが、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物等が挙げられる。以下、その具体例を示す。

[0113] オニウム塩化合物：

オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩及びピリジニウム塩が挙げられる。オニウム塩化合物の好ましい具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム p-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート等のジアリールヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム p-トルエン

ルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のトリアリールスルホニウム塩；4-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート；4-*t*-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム

-トルエンスルホネート；4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネートなどが挙げられる。

[0114] スルホンイミド化合物：

スルホンイミド化合物の具体例としては、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2,2,1〕ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（*p*-トルエンスルホニルオキシ）-1,8-ナフタルイミド及びN-（10-カンファースルホニルオキシ）-1,8-ナフタルイミドが挙げられる。

[0115] 本実施形態においては、感度及び解像性に優れる点で（I）成分はトリフルオロメタンスルホネート基、ヘキサフルオロアンチモネート基、ヘキサフルオロホスフェート基又はテトラフルオロボレート基を有する化合物が好ましい。また、（I）成分は一種単独又は二種以上を混合して使用することができる。

[0116] （I）成分を含有する場合、（I）成分の含有量は、本実施形態の感光性組成物の感度、解像度、パターン形状等をより向上させる観点から（F）成分100質量部に対して、0.1～15質量部であることが好ましく、0.3～10質量部であることがより好ましい。

[0117] <溶剤>

感光性組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度及び保存安定性を調節したりするために、本実施形態の感光性組成物に溶剤を添加してもよい。溶剤は、有機溶剤であることが好ましい。このような有機溶剤としては、特に制

限されるものではないが、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、ブチルカルビトール等のカルビトール類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；γ-ブチロラクトン等のラクトン類が挙げられる。これらの有機溶剤は、一種単独又は二種以上を混合して使用することができる。

[0118] 溶剤の含有量は、溶剤を除く感光性組成物の全量100質量部に対して、

30～200質量部であることが好ましく、60～120質量部であることがより好ましい。

[0119] [レジストパターンの形成方法]

次に、本実施形態のレジストパターンの形成方法を説明する。

[0120] まず、レジストを形成すべき基材（樹脂付き銅箔、銅張積層板、金属スパッタ膜を付けたシリコンウエハー、アルミナ基板等）上に、上述の非感光層と感光層とを備えるドライフィルムを、感光層が基材と接するようにラミネートする。このようにして、基材と、該基材上に感光層と非感光層がこの順に形成された積層体を形成することができる。また、上記積層体は、基材に上記感光性組成物を塗布して感光層を形成し、次いで、該感光層上に上記樹脂組成物を塗布して非感光層を形成してもよい。なお、感光性組成物が溶剤を含む場合は、塗布した感光性組成物を乾燥して感光層を形成してもよい。また、樹脂組成物が溶剤を含む場合は、塗布した樹脂組成物を乾燥して非感光層を形成してもよい。

[0121] 次に、所定のマスクパターンを介して、感光層を所定のパターンに露光する。露光に用いられる放射線としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線ステッパー、i線ステッパー等の紫外線又は電子線、レーザー光線などが挙げられ、露光量としては使用する光源、感光層の厚さ、非感光層の厚さ、非感光層の透過率等によって適宜選定されるが、例えば、高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、感光層の厚さ10～50 μm では、100～5000 mJ/cm^2 程度である。なお、本実施形態のドライフィルムを用いた場合には、非感光層に放射線を照射することにより、感光層が露光される。なお、支持体が活性光線に対して遮光性を示す場合には、支持体を除去した後に活性光線を照射する。

[0122] 更に、必要に応じて、露光後に加熱処理（露光後ベーク）を行う。露光後ベークを行うことにより、発生した酸による（F）成分と（G）成分の硬化反応を促進させることができる。その条件は感光性組成物の組成、感光層の厚さ等によって好ましい範囲は変動するが、通常、60～150℃で1～6

0分間程度加熱することが好ましく、70～100℃で1～60分間程度加熱することがより好ましい。

[0123] 次いで、露光後ベークを行った感光層をアルカリ性現像液により現像して、感光層の、光硬化部以外（未露光部）の領域を溶解、除去する。この場合の現像方法としては、シャワー法、高圧スプレー法、浸漬法、パドル法等が挙げられ、高圧スプレー法が好ましい。一方、非感光層は、感光層と比べて現像液に対する溶解性が低く、露光部における溶解性の変化にも乏しい。そのため、感光層のような明りょうな、非感光層の樹脂パターンが形成されない、又は全く樹脂パターンが形成されない。現像条件としては通常、20～40℃で1～10分間程度である。本実施形態の積層体は、現像することにより、図3に示されるように感光層の未露光部が溶出して未露光部上の非感光層が破れ、感光層及び非感光層を貫通する穴が形成される。

[0124] 上記アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアルカリ性化合物を濃度が1～10質量%程度になるように水に溶解したアルカリ性水溶液が挙げられる。上記アルカリ性水溶液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性の有機溶剤又は界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性現像液で現像した後は、水で洗浄し、乾燥する。アルカリ性現像液は、解像性に優れる点で、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましい。

[0125] 更に、絶縁膜特性を発現させるため、また、解像性を向上させるために加熱処理を行うことにより、硬化膜（レジストパターン）を得る。この際の硬化条件は特に制限されるものではないが、硬化物の用途に応じて、50～250℃で30分～10時間程度加熱し、感光性組成物を硬化させることができる。

[0126] また、硬化を十分に進行させるため、又は得られたパターン形状の変形を防止するために二段階で加熱することもできる。例えば、第一段階で、50～120℃で5分～2時間程度加熱し、更に第二段階で、80～200℃で

10分～10時間程度加熱して硬化させることもできる。

[0127] このような硬化条件であれば、加熱設備として一般的なオーブン、赤外線炉等を使用することができる。本実施形態の積層体は、現像後に加熱処理することにより、図4に示されるように破れた非感光層が穴の壁面に融着してビアが形成される。なお、穴の形状と同じような形状で非感光層が破れた場合、必ずしも、非感光層が穴の壁面に融着していなくてもよい。

[0128] 回路を形成するための方法については特に制限はなく、内層回路の上に感光層及び非感光層を形成し、この非感光層の上に、めっき法により外層回路を形成する。外層回路の形成では、まず、非感光層を粗化处理するのが好ましい。粗化液としては、クロム／硫酸粗化液、アルカリ過マンガン酸粗化液、フッ化ナトリウム／クロム／硫酸粗化液、ホウフッ酸粗化液等の酸化性粗化液を用いることができる。粗化处理としては、例えば、まず膨潤液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテルとNaOHとの水溶液を80℃に加熱して積層板又は多層配線板を5分間浸漬処理する。次に、粗化液として、KMnO₄とNaOHとの水溶液を80℃に加熱して10分間浸漬処理する。引き続き、中和液、例えば、塩化第一錫（SnCl₂）の塩酸水溶液に室温で5分間浸漬処理し、KMnO₄を還元する。

[0129] 粗化处理後、パラジウムを付着させるめっき触媒付与処理を行う。めっき触媒処理は、塩化パラジウム系のめっき触媒液に浸漬して行われる。次に、無電解めっき液に浸漬して非感光層の表面全面に厚さが0.1～1.5μmの無電解めっき層（導体層）を析出させる。必要により、更に電気めっきを行って必要な厚さとする。無電解めっきに使用する無電解めっき液は、公知の無電解めっき液を使用することができ、特に制限はない。また、電気めっきについても公知の方法によることができ特に制限はない。これらのめっきは銅めっきであることが好ましい。更に、不要な箇所をエッチング除去して回路層を形成することができる。更に、同様の工程を繰り返して、層数の多い多層配線板を製造できる。

[0130] なお、粗化处理はビアのスミアを除去するためにも行うことができる。

[0131] [多層プリント配線板]

本実施形態の樹脂組成物及び感光性組成物から形成される硬化物は、例えば、半導体素子の表面保護膜（オーバーコート膜）及び／又は層間絶縁膜（パッシベーション膜）、あるいは、多層プリント配線板におけるソルダーレジスト及び／又は層間絶縁層として好適に用いることができる。中でも、銅めっきとの密着性に優れるため、層間絶縁層として、好適に用いることができる。図2は、本実施形態の樹脂組成物及び感光性組成物の硬化物を層間絶縁材料として含む多層プリント配線板の製造方法を示す図である。図2（f）に示す多層プリント配線板100Aは表面及び内部に配線パターンを有する。以下、本開示の一実施形態の、多層プリント配線板100Aの製造方法を図2に基づいて簡単に説明する。

[0132] まず、表面に配線パターン102を形成した基材101の両面に層間絶縁層103を形成する（図2（a）参照）。層間絶縁層103は、上述のドライフィルムを予め準備し、ラミネータを用いて、該ドライフィルムにおける感光層及び非感光層を、感光層がプリント配線板に接するように貼り付けて形成することができる。あるいは、ドライフィルムを用いずに、上記基材に上記感光性組成物を塗布して感光層を形成し、次いで、該感光層上に上記樹脂組成物を塗布して非感光層を形成することにより、層間絶縁層103を形成してもよい。また、感光性組成物又は樹脂組成物を乾燥してもよい。なお、図2においては、簡略化のため、層間絶縁層103を単一の層として表現したが、実際には感光層及び非感光層の2層に分かれている。

[0133] 次いで、外部と電氣的に接続することが必要な箇所以外の領域を露光し、現像処理し、次いで、加熱処理することで、開口部104を形成する（図2（b）参照）。開口部104周辺のスミア（残渣）はデスミア処理により除去する。次いで、無電解めっき法によりシード層105を形成する（図2（c）参照）。上記シード層105上にセミアディティブ用感光性エレメントの、における感光層を形成し、所定の箇所を露光、現像処理して樹脂パターン106を形成する（図2（d）参照）。次いで、電解めっき法によりシー

ド層 105 の樹脂パターン 106 が形成されていない部分に配線パターン 107 を形成し、剥離液により樹脂パターン 106 を除去した後、上記シード層 105 の配線パターン 107 が形成されていない部分をエッチングにより除去する（図 2（e）参照）。以上の操作を繰り返し行い、最表面にソルダーレジスト 108 を形成することで多層プリント配線板 100A を作製することができる（図 2（f）参照）。

[0134] このようにして得られた多層プリント配線板 100A は、対応する箇所に半導体素子が実装され、電氣的な接続を確保することが可能である。

[0135] （第二実施形態）

以下、本開示の第二実施形態について説明する。第二実施形態に係るドライフィルムは、感光層と非感光層とを備えるドライフィルムであって、基材上に感光層と非感光層とをこの順で形成し、感光層を露光し、ドライフィルムを現像することにより、感光層の未露光部が溶出して未露光部上の非感光層が破れ、現像後の加熱処理によって非感光層が破れた箇所にビアが形成できるという機能を有するものである。

[0136] ここで、本実施形態に係るドライフィルムは、例えば、基材上に感光層と非感光層とをこの順で形成し、上述の方法で感光層を所定のパターンで露光した後に、非感光層及び感光層を、2.38 質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて最短現像時間（感光層の未露光部が除去される最短時間）の2倍に相当する時間でスプレーすることで、図3に示されるように感光層の未露光部が溶出して未露光部上の非感光層が破れるものである。現像したドライフィルムには、感光層及び非感光層を貫通する穴が形成される。なお、ここでいう現像は、上述のスプレー法以外の方法で行うこともできる。また、ドライフィルムを現像する前に露光された感光層を加熱処理してもよい。露光後加熱処理は、上述の第一実施形態における露光後加熱処理の条件と同じ条件であることが好ましい。

[0137] その後、現像したドライフィルムを加熱処理することにより、図4に示されるように破れた非感光層が穴の壁面に融着してビアが形成される。加熱処

理としては、例えば、50～250℃で30分～10時間程度の一段階で行うことができるが、第一段階で、50～120℃で5分～2時間程度加熱し、更に第二段階で、80～200℃で10分～10時間程度加熱する二段階で行うこともできる。

- [0138] 本実施形態のドライフィルムにおける非感光層及び感光層としては、上述の機能を備えるものであれば、特に制限されないが、例えば、上述の第一実施形態で説明した感光層及び非感光層が挙げられる。また、本実施形態のドライフィルムを用いることにより、上述の方法でレジストパターン及び多層プリント配線板を形成することができる。なお、感光層がポジ型である場合、感光層の露光部が溶出して露光部上の非感光層が破れるが、現像後の加熱処理により非感光層が破れた箇所にビアが形成できる。

実施例

- [0139] 以下、実施例により本開示を詳細に説明するが、本開示はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例における部は特に断らない限り質量部の意味で用いる。

- [0140] <実施例A1～A13、及び比較例A1～A15>

(合成例A1) ポリアミドAの合成

まず、ディーンスターク還流冷却器、温度計、及び攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、イソフタル酸22g (132mmol)、3,4'-オキシジアニリン26.4g (132mmol)、塩化リチウム3.9g、塩化カルシウム12.1g、N-メチル-2-ピロリドン240ml及びピリジン54mlを入れ、攪拌溶解させた後、亜リン酸トリフェニル74gを加えて、90℃で4時間反応させて、ポリアミド樹脂の溶液を得た。この溶液をメタノール20Lに投入してポリアミド樹脂を析出させ、ポリアミドAを得た。

- [0141] (合成例A2) ポリアミドイミドAの合成

まず、ディーンスターク還流冷却器、温度計、及び攪拌器を備えた1Lのセパラブルフラスコに、飽和脂環式炭化水素基を有するジアミン化合物Aと

して（４，４’－ジアミノ）ジシクロヘキシルメタン（ワンダミンHM（WHM）、新日本理化社製、商品名）４５mmol、シロキサンジアミン化合物Bとして反応性シリコンオイル（X-22-161-B、信越化学工業株式会社製、アミン当量：１５００、商品名）５mmol、無水トリメリット酸（TMA）１０５mmol、及び非プロトン性極性溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン（NMP）１４５gを入れ、フラスコ内の温度を８０℃に設定して３０分間攪拌した後、水と共沸可能な芳香族炭化水素としてトルエン１００mLを更に添加し、フラスコ内の温度を１６０℃に昇温して約２時間還流した。水分定量受器に理論量の水が貯留され、水の留出が見られなくなっていることを確認した後、水分定量受器中の水を除去しながら、フラスコ内の温度を１９０℃まで上昇させて反応溶液中のトルエンを除去した。

フラスコ内の溶液を室温まで戻した後、ジイソシアネートとして４，４’-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）６０mmolを添加し、フラスコ内の温度を１９０℃に上昇させて２時間反応させた後、NMPで希釈してポリアミドイミドのNMP溶液を得た。このNMP溶液をメタノール２０Lに投入してポリアミドイミド樹脂を析出させ、ポリアミドイミドAを得た。

[0142] [非感光層を形成するために用いられる樹脂組成物の溶液（ワニス）の調製]

（ワニスa-1）

（C）成分である合成例A1で得られたポリアミドA1．８gに、N，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）を１５．９g配合した後、続いて（A）成分であるビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC3000H、日本化薬株式会社製、商品名）５．０g、（B-1）成分であるクレゾールノボラック型フェノール樹脂（KA1165、DIC株式会社製、商品名）２．１gを加え、更に硬化促進剤として2-フェニルイミダゾール（2PZ、四国化成工業株式会社製、商品名）０．０５０gを添加した後、DMAc及びメチルエチルケトンからなる混合溶剤で希釈し、（D）成分である無機フィ

ラー（AEROSIL R972、日本アエロジル株式会社製、商品名）0.50gを加え、分散機（ナノマイザー、吉田機械興業株式会社製、商品名）を用いて、ワニスa-1（固形分濃度約25質量%）を得た。

[0143]（ワニスa-11）

ワニスa-1の（D）成分を除く以外は、ワニスa-1と同様の方法でワニスa-11を得た。

[0144]（ワニスa-111）

（C）成分であるフェノール性水酸基含有ポリアミド（BPAM-155、日本化薬株式会社製、商品名）1.8gに、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）を15.9g配合した後、続いて（A）成分であるビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC3000H、日本化薬株式会社製、商品名）5.0g、（B-1）成分であるクレゾールノボラック型フェノール樹脂（KA1165、DIC株式会社製、商品名）2.1gを加え、更に硬化促進剤として2-フェニルイミダゾール（2PZ、四国化成工業株式会社製、商品名）0.050gを添加し、DMAc及びメチルエチルケトンからなる混合溶剤で希釈した後、（D）成分である無機フィラー（AEROSIL R202、日本アエロジル株式会社製、商品名）0.50gを加え、分散機（ナノマイザー、吉田機械興業株式会社製、商品名）を用いて、ワニスa-111（固形分濃度約25質量%）を得た。

[0145]（ワニスa-1V）

（C）成分であるフェノール性水酸基含有ポリアミド（BPAM-155、日本化薬株式会社製、商品名）1.8gに、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）を15.9g配合した後、続いて架橋有機フィラー（EXLER-2655、ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製、商品名）0.27g、（A）成分であるビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（NC3000H、日本化薬株式会社製、商品名）5.0g、（B-1）成分であるビスフェノールAノボラック型フェノール樹脂（YLH129、油化シェルエポキシ社製、商品名）2.0gを加え、更に硬化促進剤として2-フェニル

イミダゾール（２ＰＺ、四国化成工業株式会社製、商品名）０．０５０ｇを添加し、DMAc及びメチルエチルケトンからなる混合溶剤で希釈した後、

（Ｄ）成分である無機フィラー（AEROSIL R202、日本アエロジル株式会社製、商品名）０．５２ｇを加え、分散機（ナノマイザー、吉田機械興業株式会社製、商品名）を用いて、ワニスa-V（固形分濃度約２５質量％）を得た。

[0146] （ワニスa-V）

（Ｃ）成分である合成例A2で得られたポリアミドイミドA0.32gに、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）を１．３g配合した後、続いて架橋有機フィラー（EXL-2655、ローム・アンド・ハース・ジャパン株式会社製、商品名）０．９６g、（Ａ）成分であるフェノールノボラック型エポキシ樹脂（N770、DIC社製、商品名）５．０g、（B-1）成分であるフェノールノボラック型フェノール樹脂（TD2090、DIC株式会社製、商品名）２．８gを加え、更に硬化促進剤として２-フェニルイミダゾール（２ＰＺ、四国化成工業株式会社製、商品名）０．０５０ｇを添加した後、DMAc及びメチルエチルケトンからなる混合溶剤で希釈し、

（Ｄ）成分である無機フィラー（AEROSIL R972、日本アエロジル株式会社製、商品名）０．５４gを加え、分散機（ナノマイザー、吉田機械興業株式会社製、商品名）を用いて、ワニスa-V（固形分濃度約２５質量％）を得た。

[0147] （ワニスa-VI）

４９gのポリアミドA、及び１-シアノエチル-２-フェニルイミダゾリウムトリメリテート（四国化成工業株式会社製、商品名「２ＰＺ-CNS」）０．１５gを、溶媒であるメチルエチルケトン４０gに溶解して、ワニスa-VIを得た。

[0148] （ワニスa-VII）

４９gのポリアミドA、及びエステル基含有樹脂（DIC株式会社、商品名「EXB-9460S」、エステル当量：２２３）２７gを、溶媒である

メチルエチルケトン 40 g に溶解して、ワニス a-VII を得た。

[0149] <感光性組成物の溶液（ワニス）の調製>

ノボラック樹脂（F-1～F-2）100質量部に対し、アルコキシアルキル化合物（G-1）、グリシジルオキシ基又はアクリロイルオキシ基を有する化合物（H-1～H-3）、光感応性酸発生剤（I-1）、溶剤を表1に示した所定量（単位：質量部）にて配合し、ワニス b-I～b-V を得た。

[表1]

項目	感光性組成物				
	I	II	III	IV	V
F-1	100		100	100	
F-2		100			100
G-1	28	28	28	28	28
H-1	43	43			
H-2			43		
H-3				43	43
I-1	8	8	8	8	8
溶剤	100	100	100	100	100

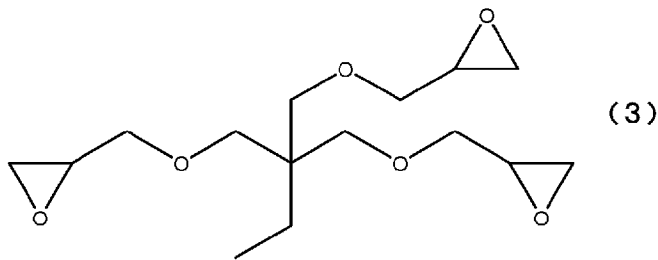
[0150] F-1：クレゾールノボラック樹脂（旭有機材工業株式会社製、商品名；TR4020G）

F-2：クレゾールノボラック樹脂（旭有機材工業株式会社製、商品名；TR4080G）

G-1：1，3，4，6-テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル（株式会社三和ケミカル製、商品名「MX-270」）

H-1：トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（新日鉄住金化学株式会社製、商品名：ZX-1542、下記式（3）参照）

[0151] [化14]



[0152] H-2 : トリメチロールプロパントリアクリレート（日本化薬株式会社製、商品名：TMP TA）

H-3 : ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬株式会社製、商品名：PET-30）

I-1 : トリアリールスルホニウム塩（サンアプロ株式会社製、商品名：CPI-310B） 溶剤：メチルエチルケトン（和光純薬工業株式会社製）

D'-1 : 3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランでカップリング処理した、一次粒径の平均が15 nmであるゾルゲルシリカ

[0153] <ドライフィルムの作製>

上記で得られた、非感光層の形成に用いる樹脂組成物の溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、製品名「ピューレックスA53」）（支持体）上に厚みが均一になるように塗布し、100～140℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して、乾燥後の膜厚が表2及び3に示す厚さとなるように非感光層を形成した。次に、非感光層上に上記で得られた感光性組成物の溶液を厚みが均一になるように塗布し、90℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して、乾燥後の膜厚が表2及び3に示す厚さとなるように感光層を形成した。感光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、ドライフィルムをそれぞれ得た。作製したドライフィルムの構成を表2及び3に示す。なお、表2において、実施例A1では、支持体上に、ワニスa-1を用いて形成した非感光層（厚み：0.5 μm）と、ワニスb-1を用いて形成した感光層（厚み：10 μm）と、保護層とをこの順で備えるドラ

イフィルムを作製したことを意味する。その他の実施例及び比較例も、それぞれ対応する樹脂組成物の溶液を用いて、ドライフィルムを作製した。

[0154] <評価用積層体の作製>

上記ドライフィルムの保護層を剥離しながら、感光層が6インチのシリコンウエハのシリコン表面に接するように、保護層を剥離しながら、ラミネートした。ラミネートは、連プレス式真空ラミネータ（株式会社名機製作所製、商品名「MVL P-500」）を用いて、圧着圧力0.4 MPa、プレス熱板温度90℃、真空引き時間20秒間、ラミネートプレス時間20秒間及び気圧4 kPa以下で行った。次いで、支持体を剥離して、評価用積層体を得た。

[0155] <解像性の評価>

上述の方法で作製した評価用積層体を露光した。露光は、i線ステッパー（キヤノン株式会社製、商品名「FPA-3000iW」）を用いてi線（365 nm）で、マスクを介して、縮小投影露光を行った。マスクとしては、ビアパターンサイズ $z\ \mu\text{m}\phi$ （ $z=8、10、15、20、30、40、50、60、70$ ）を有するものを用いた。また、露光量は、100～3000 mJ/cm²の範囲で、100 mJ/cm²ずつ変化させながら、縮小投影露光を行った。

[0156] 次いで、露光された感光層を65℃で1分間、次いで75℃で8分間加熱し（露光後ベーク）、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて最短現像時間（感光層の未露光部が除去される最短時間）の2倍に相当する時間でスプレーすることで、感光層の未露光部を除去した（現像処理）。現像処理後、180℃60分間の条件で加熱処理した。加熱処理後、金属顕微鏡を用いて形成されたビアパターンを観察し、最小のビアパターンサイズで、解像性を評価した。評価結果を表2及び3に示す。また、実施例A3の、現像処理後及び加熱処理後のビアの走査型電子顕微鏡（SEM）写真を、それぞれ図3及び図4に示す。図3に示されるように、現像により感光層の未露光部が除去された際に、未露光部上の非感光層が破れて

、現像後の感光層及び非感光層を貫通する穴が形成されていた。また、図4に示されるように、現像後に加熱処理を行うと、図3に示される非感光層の破れた部分が穴の壁面に融着してビアが形成された。また、ワニス a-VI ~VII からなる非感光層を用いた比較例 A14 及び 15 の場合には、120 秒間スプレーし、次いで、加熱処理したが、非感光層が破れず、ビアが形成できないことが分かった。

なお、現像は、現像機のノズルはフルコンタイプを使用し、0.15 MPa の圧力でスプレーすることにより行った。上記積層体とノズル先端の距離は 6 cm 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。

[0157] <接着強度（ピール強度）及び表面粗さの評価>

上述の方法で作製した評価用積層体を露光した。露光は、高圧水銀灯を有する露光機（株式会社オーク製作所製、商品名「EXM-1201」）を用いて、照射エネルギー量が $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ となるように非感光層又は感光層を露光した。露光された評価用積層体をホットプレート上にて 65°C で 2 分間、次いで 95°C で 8 分間加熱した（露光後ベーク）。さらに、熱風対流式乾燥機にて 180°C で 60 分間加熱処理し、硬化膜を得た。

[0158] 次いで、化学粗化するために、膨潤液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテル： $200 \text{ ml} / \text{L}$ 、水酸化ナトリウム： $5 \text{ g} / \text{L}$ の水溶液を調製し、 80°C に加温して 10 分間浸漬処理した。次に、粗化液として、過マンガン酸カリウム： $60 \text{ g} / \text{L}$ 、水酸化ナトリウム： $40 \text{ g} / \text{L}$ の水溶液を調製し、 80°C に加温して 15 分間浸漬処理した。引き続き、中和液（塩化スズ（ SnCl_2 ）： $30 \text{ g} / \text{L}$ 、塩化水素： $300 \text{ ml} / \text{L}$ ）の水溶液を調製し、 40°C に加温して 5 分間浸漬処理し、過マンガン酸カリウムを還元した。

[0159] 化学粗化後の、絶縁樹脂表面（加熱処理後の、非感光層（非感光層がない場合には、感光層））の表面粗さ R_a を、株式会社菱化システム製マイクロマップ MN5000 型を用いて測定した。評価結果を表 2 及び 3 に示す。

[0160] 硬化した絶縁樹脂表面上に導体層を形成するために、まず、塩化鉛（ $PdCl_2$ ）を含む無電解めっき用触媒アクチベーターネオガント834（アトテック・ジャパン株式会社製、商品名）を35℃に加温して5分間浸漬処理し、無電解銅めっき用であるめっき液プリントガントMSK-DK（アトテック・ジャパン株式会社製、商品名）に室温で15分間浸漬し、更に硫酸銅電解めっきを行った。その後、アニールを180℃で60分間行い、厚さ20 μm の導体層を形成した。導体層にエッチング処理によって、幅10 mm、長さ50 mmの領域を形成し、この領域の一端を導体層（銅層）と硬化した絶縁樹脂との界面で10 mm剥がした。次いで、剥がした導体層をつかみ具でつまみ、シリコンウエハーの厚み方向（垂直方向）に引張り速度50 mm／分、室温で引き剥がした時の荷重（ピール強度）を測定した。評価結果を表2及び3に示す。なお、本明細書において、室温とは25℃を示す。

[0161]

[表2]

項目	実施例												
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12	A13
a-I	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
a-II	-	1	-	-	-	1	1	1	1	0.5	3	1.5	-
a-III	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a-IV	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a-V	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-
a-VI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a-VII	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b-I	10	10	10	10	10	-	-	-	-	10	10	10	10
b-II	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
b-III	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
b-IV	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
b-V	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
表面粗さ (μm)	0.2	0.7	0.2	0.2	0.2	0.7	0.7	0.7	0.7	0.4	0.7	0.7	0.2
解像性 (μmΦ)	40	30	40	50	40	40	30	30	30	20	70	50	30
ピール強度 (kN/m)	0.7	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.5	0.4	0.4	0.6	0.7	0.6	0.5

[0162] [表3]

項目	比較例														
	A 1	A 2	A 3	A 4	A 5	A 6	A 7	A 8	A 9	A 10	A 11	A 12	A 13	A 14	A 15
a-I	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	12	-	-	-	-
a-II	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	12	-	-	-
a-III	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	12	-	-
a-IV	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-
a-V	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
a-VI	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
a-VII	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1
b-I	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b-II	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b-III	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b-IV	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
b-V	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
表面粗さ (μm)	0.1	0.1	2	1	1.5	0.4	0.7	0.4	0.5	0.4	0.2	0.7	0.2	1.5	2
解像性 ($\mu\text{m}\Phi$)	8	8	15	15	15	パターン形成できず									
ピール強度 (kN/m)	0.01	0.05	0.07	0.08	0.07	0.6	0.7	0.3	0.6	0.6	0.7	0.7	0.7	0.01	0.01

[0163] 表2から明らかなように、実施例A1～A13は解像性が良好であり、ピール強度が0.3kN/m以上と高い接着強度を示した。一方、実施例と比較して、比較例A1～A5はピール強度が低く、比較例A6～A15は解像度が劣っていることが分かった。

[0164] <実施例B1～B8、比較例B1～B7>

(合成例B1) エポキシ樹脂の合成

温度計及び攪拌機を取り付けたフラスコに、ビスフェノールA 228g (1.00mol) と1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル92g (0.85mol) とを仕込み、120℃まで1時間かけて昇温した後、更に120℃で6時間反応させて透明半固形の変性多価フェノール類400gを得た。次に、温度計、滴下ロート、冷却管、及び攪拌機を取り付けたフラスコに、上記変性多価フェノール類400gとエピクロルヒドリン925g (10mol) とを、n-ブタノール185gに溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、65℃に昇温した後、共沸する圧力まで減圧して、49質量%水酸化ナトリウム水溶液122g (1.5mol) を5時間かけて滴下した。次いで、同じ条件(65℃、共沸する圧力)下で0.5時間攪拌した。この間、共沸により留出してきた留出分をディーンスタークトラップで分離して、水層を除去し、有機層を反応系内に戻しながら反応させた。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留して留去させ、粗エポキシ樹脂を得た。得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン1000gとn-ブタノール100gとを加え溶解させた。得られた溶液に10質量%水酸化ナトリウム水溶液20gを添加して80℃で2時間反応させた後に、300gの水で水洗を3回繰り返した。3回水洗した後、洗浄液のpHが中性であることを確認した。次いで、共沸によって系内を脱水し、精密ろ過を経た後に溶媒を減圧下で留去して、透明液体のエポキシ樹脂A-1:457gを得た。エポキシ当量は403であった。

[0165] <樹脂組成物の溶液(ワニス)の調製>

(調製例1)

(A) 成分であるエポキシ樹脂 A-1 : 24.2 g、(A) 成分であるビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製、エポキシ当量 : 290) 17.4 g、(B-2) 成分である 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート (四国化成工業株式会社製、商品名「2PZ-CNS」) 0.3 g 及び (E) 成分であるエステル基含有樹脂 (DIC 株式会社、商品名「EXB-9460S」、エステル当量 : 223) 27 g を溶媒であるメチルエチルケトン 40 g に溶解してワニス c-1 を得た。

[0166] (調製例 2)

(A) 成分であるエポキシ樹脂 A-1 : 49 g、(B-2) 成分である 1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾリウムトリメリテート (四国化成工業株式会社製、商品名「2PZ-CNS」) 0.15 g 及び (E) 成分であるエステル基含有樹脂 (DIC 株式会社、商品名「EXB-9460S」、エステル当量 : 223) 27 g を溶媒であるメチルエチルケトン 40 g に溶解してワニス c-1-1 を得た。

[0167] (調製例 3)

(D) 成分であるシリカ (日本アエロジル株式会社製、商品名「AEROSIL R202」、一次粒径の平均 : 約 14 nm) 0.25 g を更に加え、分散機 (吉田機械興業株式会社製、商品名「ナノマイザー」) を用いて分散させた以外は調製例 1 と同様の操作を行い、ワニス c-1-1-1 を得た。

[0168] <感光性組成物の溶液 (ワニス) の調製>

ノボラック樹脂 (F-1 ~ F-2) 100 質量部に対し、アルコキシアルキル化合物 (G-1)、グリシジルオキシ基又はアクリロイルオキシ基を有する化合物 (H-1、H-3)、光感応性酸発生剤 (I-1)、溶剤 (メチルエチルケトン)、及び無機フィラー (D'-1) を表 4 に示した所定量 (単位 : 質量部) にて配合し、ワニス d-1 ~ d-1-1-1 を得た。

[0169]

[表4]

項目	感光性組成物		
	d-I	d-I I	d-I I I
F-1	100	—	100
F-2	—	100	—
G-1	28	28	28
H-1	43	—	43
H-3	—	43	—
I-1	8	8	8
D'-1	—	—	40
溶剤	100	100	140

[0170] <ドライフィルムの作製1：実施例B1～B7及び比較例B1～B6>

上記で得られた樹脂組成物の溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム（ユニチカ株式会社製）製品名「TR-1」（支持体）上に厚みが均一になるように塗布し、100～140℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して、乾燥後の膜厚が0.5μm、1μm、1.5μmとなるように非感光層を形成した。次に、非感光層上に上記で得られた感光性組成物の溶液を厚みが均一になるように塗布し、90℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して、非感光層上に、乾燥後の膜厚が10μmである感光層を形成した。感光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、ドライフィルムをそれぞれ得た。作製したドライフィルムの構成を表5に示す。なお、表5において、例えば実施例B1では、支持体上に、ワニスc-Iを用いて形成した非感光層（厚み：1μm）と、ワニスd-Iを用いて形成した感光層（厚み：10μm）と、保護層とをこの順で備えるドライフィルムを作製したことを意味する。その他の実施例及び比較例も、それぞれ対応する樹脂組成物の溶液及び／又は感光性組成物の溶液を用いて、ドライフィルムを作製した。

[0171] <評価用積層体の作製>

上記ドライフィルムの保護層を剥離しながら、感光層が6インチのシリコンウエハーのシリコン表面に接するようにラミネートした。ラミネートは、

連プレス式真空ラミネータ（株式会社名機製作所製、商品名「MVL P-500」）を用いて、圧着圧力0.4 MPa、プレス熱板温度90℃、真空引き時間30秒間、ラミネートプレス時間40秒間、気圧4 kPa以下で行った。次いで、支持体を剥離して、評価用積層体を得た。

[0172] <解像性の評価>

上述の方法で作製した評価用積層体を露光した。露光は、i線ステッパー（キヤノン株式会社製、商品名「FPA-3000iW」）を用いてi線（365 nm）で、マスクを介して、縮小投影露光を行った。マスクとしては、ビアパターンサイズ $z\ \mu\text{m}\phi$ （ $z=20, 30, 80$ ）を有するものを用いた。また、露光量は、 $100\sim3000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の範囲で、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ ずつ変化させながら、縮小投影露光を行った。

[0173] 次いで、露光された感光層を75℃で8分間加熱し（露光後ベーク）、2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて最短現像時間（感光層の未露光部が除去される最短時間）の4倍に相当する時間でスプレーすることで、感光層の未露光部を除去した（現像処理）。現像処理後、熱風対流式乾燥機にて180℃で60分間加熱処理した。加熱処理後、金属顕微鏡を用いて形成されたビアパターンを観察した。非感光層を含めて、 $20\ \mu\text{m}\phi$ のビアパターンが開口されているものを「A」、 $30\ \mu\text{m}\phi$ のビアパターンが開口されているものを「B」、 $80\ \mu\text{m}\phi$ のビアパターンが開口されているものを「C」、開口されていないものを「D」として評価した。評価結果を表5に示す。また、実施例B6の、現像処理後及び加熱処理後のビアの、走査型電子顕微鏡（SEM）写真を、それぞれ図5及び図6に示す。図5に示されるように、現像により感光層の未露光部が除去された際に、未露光部上の非感光層が破れて、現像後の感光層及び非感光層を貫通する穴が形成されていた。また、図6に示されるように、現像後に加熱処理を行うと、図5に示される非感光層の破れた部分が穴の壁面に融着してビアが形成された。なお、現像は、現像機のノズルはフルコーンタイプを使用し、0.15 MPaの圧力でスプレーした。上記試験片とノズル先端の距離は6

c m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。

[0174] <化学粗化後の接着強度（ピール強度）の評価>

上記の方法で作製した評価用積層体に対して、化学粗化するために、膨潤液として、ジエチレングリコールモノブチルエーテル：200 ml/L、水酸化ナトリウム：5 g/Lの水溶液を調製し、70℃に加温して10分間浸漬処理した。次に、粗化液として、過マンガン酸カリウム：60 g/L、水酸化ナトリウム：40 g/Lの水溶液を調製し、70℃に加温して5分間浸漬処理した。引き続き、中和液（塩化スズ（ SnCl_2 ）：30 g/L、塩化水素：300 ml/L）の水溶液を調製し、40℃に加温して5分間浸漬処理し、過マンガン酸カリウムを還元した。

[0175] 無電解めっきの前処理として、コンディショナー液「CLC-601」（日立化成株式会社製、商品名）に60℃で5分間浸漬し、その後水洗し、プリディップ液「PD-201」（日立化成株式会社製、商品名）に室温にて2分間浸漬した。次に、塩化鉛（ PbCl_2 ）を含む無電解めっき用触媒である「HS-202B」（日立化成株式会社製、商品名）に、室温で10分間浸漬処理したのち、水洗し、無電解銅めっき液である「CUST-201めっき液」（日立化成株式会社製、商品名）に室温にて15分間浸漬し、更に硫酸銅電解めっきを行った。

その後、アニールを180℃で60分間行い、厚さ20 μm の導体層を形成した。導体層にエッチング処理によって、幅10 mm、長さ50 mmの領域を形成し、この領域の一端を導体層（銅層）と硬化した絶縁樹脂との界面で10 mm剥がした。次いで、剥がした導体層をつかみ具でつまみ、シリコンウエハーの厚み方向（垂直方向）に引張り速度50 mm/分、室温で引き剥がした時の荷重（ピール強度）を測定した。評価結果を表5に示す。なお、本明細書において、室温とは25℃を示す。

[0176] <紫外線照射後の接着強度（ピール強度）の評価>

実施例B1～B7及び比較例B1～B6の接着強度の評価において、化学粗化の代わりに紫外線照射を行い、また、無電解めっきの前処理の条件を一

部変更して同様の評価を行った。接着強度の評価について、以下に説明する。

[0177] 上述の方法で作製した硬化膜に対して紫外線照射を行った。紫外線照射は、コンベア式紫外線照射装置を用いて、メタルハライドランプ（最大波長350～380nm）にて、3000mJ/cm²の露光量で行った。

[0178] 次いで、ジエチレングリコールモノブチルエーテル：200ml/L、水酸化ナトリウム：5g/Lの水溶液を調製し、70℃に加温して10分間浸漬処理した。その後、水洗し、無電解めっきの前処理として、コンディショナー液「CLC-601」（日立化成株式会社製、商品名）に60℃で5分間浸漬し、その後、水洗し、プリディップ液「PD-201」（日立化成株式会社製、商品名）に室温にて2分間浸漬した。次に、塩化鉛（PdCl₂）を含む無電解めっき用触媒である「HS-202B」（日立化成株式会社製、商品名）に、室温で10分間浸漬処理したのち、水洗し、無電解銅めっき液である「CUST-201めっき液」（日立化成株式会社製、商品名）に室温にて15分間浸漬し、更に硫酸銅電解めっきを行った。その後、アニールを180℃で60分間行い、厚さ20μmの導体層を形成した。導体層にエッチング処理によって、幅10mm、長さ50mmの領域を形成し、この領域の一端を導体層（銅層）と硬化した樹脂膜との界面で10mm剥がした。次いで、剥がした導体層をつかみ具でつまみ、シリコンウエハーの厚み方向（垂直方向）に引張り速度50mm/分、室温で引き剥がした時の荷重（ピール強度）を測定した。評価結果を表5に示す。なお、本明細において、室温とは25℃を示す。

[0179] <導体層エッチング後の絶縁樹脂層の表面粗さ（Ra）の評価>

上述の方法で作製した導体層に対して、エッチング処理を行うことで、導体層を除去した試験片を作製した。キーエンス株式会社製超深度形状測定顕微鏡「VK-8500型」を用いて、試験片中の異なる箇所3点について、測定長さ149μm、倍率2000倍、分解能0.05μmの条件で測定し、絶縁樹脂の表面粗さ（Ra）を測定した。評価結果を表5に示す。

[0180] [表5]

項目	実施例							比較例					
	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6
c-I	1	—	—	1	1	0. 5	1. 5	1	—	—	—	—	—
c-I I	—	1	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	—
c-I I I	—	—	1	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—
d-I	10	10	10	—	—	10	10	—	—	—	10	—	—
d-I I	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	10	—
d-I I I	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	10
解像性 ($\mu\text{m}\Phi$)	A	A	A	A	C	A	C	D	D	D	A	A	C
表面粗さ R a (μm) (化学粗化後)	0. 2	>0. 4	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	0. 2	>0. 4	0. 2	0. 1	0. 1	0. 2
ビール強度 (kN/m) (化学粗化後)	0. 5	0. 5	0. 5	0. 4	0. 4	0. 4	0. 6	0. 6	0. 5	0. 5	0. 05	0. 05	0. 02
表面粗さ R a (μm) (紫外線照射)	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1
ビール強度 (kN/m) (紫外線照射)	0. 5	0. 5	0. 4	0. 4	0. 4	0. 4	0. 5	0. 6	0. 6	0. 4	0. 1	0. 05	0. 05

[0181] <ドライフィルムの作製 2 : 実施例 B 8 及び比較例 B 7 >

上記で得られた樹脂組成物の溶液を、ポリエチレンテレフタレートフィルム（ユニチカ株式会社製）製品名「TR-1」（支持体）上に厚みが均一になるように塗布し、100～140℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥して、乾燥後の膜厚が1μm、となるように非感光層を形成した。次に、非感光層上に感光性組成物（日立化成株式会社製、商品名：レイテック（登録商標）FZ-2700GA）（d-I V）を100℃、0.5Mpaの条件でラミネートすることで張り合わせ、ドライフィルムを得た。作製したドライフィルムの構成を表6に示す。なお、表3において、実施例B8では、支持体上に、ワニスc-Iを用いて形成した非感光層（厚み：1μm）と、感光性組成物（d-I V）を用いて形成した感光層（厚み：10μm）と、保護層とをこの順で備えるドライフィルムを作製したことを意味する。比較例B7は、感光性組成物（日立化成株式会社製、商品名：レイテック（登録商標）FZ-2700GA）（d-I V）をそのまま用いた。解像性、表面粗さ及びピール強度については、上述の方法により評価した。評価結果を表6に示す。

[0182] [表6]

項目	実施例	比較例
	B8	B7
c-I	1	—
d-I V	10	10
解像性(μmΦ)	C	C
表面粗さRa(μm) (化学粗化後)	0.2	0.4
ピール強度(kN/m) (化学粗化後)	0.4	0.1
表面粗さRa(μm) (紫外線照射)	0.1	0.1
ピール強度(kN/m) (紫外線照射)	0.4	0.05

[0183] 表5及び表6から明らかなように、実施例B1～B8は解像性が良好であ

り、化学粗化及び紫外線照射後のいずれにおいても、ピール強度が0.4 kN/m以上と高い接着強度を示した。基材の樹脂の表面粗さ（Ra）は、紫外線照射プロセスでは0.1 μmと平滑であった。実施例と比較して、比較例B1～B3は解像性に劣り、ビアを開口することはできなかった。また、比較例B4～B7はピール強度が劣る結果となった。

産業上の利用可能性

[0184] 本開示のドライフィルムは、配線板材料の層間絶縁膜、又は半導体素子等の層間絶縁膜（パッシベーション膜）に用いられる部材として適用される。特に、上記ドライフィルムは、めっき銅との接着性及び解像性がいずれも良好であるため、細線化及び高密度化された高密度パッケージ基板等に好適に用いられる。

符号の説明

[0185] 1…支持体、3…非感光層、5…感光層、7…保護層、10…ドライフィルム、100A…多層プリント配線板、101…基材、102、107…配線パターン、103…層間絶縁層、104…開口部、105…シード層、106…樹脂パターン、108…ソルダーレジスト。

請求の範囲

- [請求項1] 感光層と非感光層とを備え、前記非感光層が熱硬化性樹脂を含む、ドライフィルム。
- [請求項2] 前記非感光層が、
(A) 成分：エポキシ樹脂、
(B-1) 成分：エポキシ樹脂硬化剤、及び
(C) 成分：アミド基又はイミド基を有する樹脂を含む、請求項1に記載のドライフィルム。
- [請求項3] 前記非感光層が、
(E) 成分：エステル基含有化合物
を更に含有する、請求項2に記載のドライフィルム。
- [請求項4] 前記非感光層が、
(A) 成分：エポキシ樹脂、
(B-2) 成分：エポキシ樹脂硬化促進剤、及び
(E) 成分：エステル基含有化合物を含む、請求項1に記載のドライフィルム。
- [請求項5] 前記非感光層が、
(D) 成分：無機フィラー
を更に含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載のドライフィルム。
- [請求項6] 前記感光層の厚みが1～50 μm である、請求項1～5のいずれか一項に記載のドライフィルム。
- [請求項7] 前記非感光層の厚みが10 μm 以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載のドライフィルム。
- [請求項8] 前記感光層が
(F) 成分：フェノール性水酸基を有する樹脂、
(G) 成分：芳香環、複素環及び脂環からなる群から選ばれる少なくとも一種を有し、かつ、メチロール基又はアルコキシアルキル基を

有する化合物、

(H) 成分：アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、グリシジルオキシ基及び水酸基から選択される一種以上の官能基を2つ以上有する脂肪族化合物、及び

(I) 成分：光感応性酸発生剤

を含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載のドライフィルム。

[請求項9] 前記(F)成分100質量部に対して、前記(H)成分を20～70質量部含有する、請求項8に記載のドライフィルム。

[請求項10] 前記感光層が

(D') 成分：無機フィラーを更に含有する、請求項1～9のいずれか一項に記載のドライフィルム。

[請求項11] 前記(D')成分が、一次粒径の平均が100nm以下の無機フィラーである、請求項10に記載のドライフィルム。

[請求項12] 前記(D')成分が、シリカである、請求項10又は11に記載のドライフィルム。

[請求項13] 層間絶縁層形成用である、請求項1～12のいずれか一項に記載のドライフィルム。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか一項に記載のドライフィルムを用いて得られる硬化物。

[請求項15] 請求項1～13のいずれか一項に記載のドライフィルムを用いて、
基材上に感光層と非感光層とをこの順で形成する工程と、
前記感光層を所定のパターンに露光する工程と、
露光された感光層を現像し、加熱処理する工程を含む、レジストパターンの形成方法。

[請求項16] 露光した前記感光層を現像する前に加熱処理する工程を更に含む、請求項15に記載のレジストパターンの形成方法。

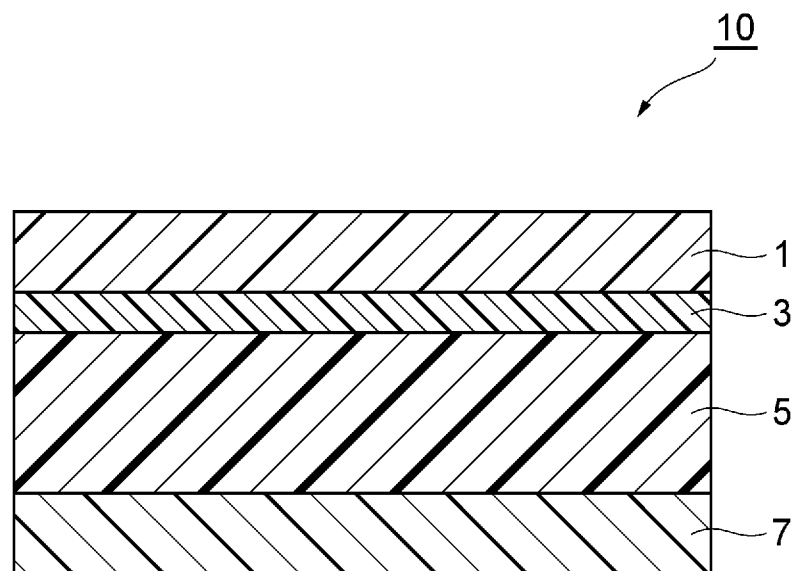
[請求項17] 感光層と非感光層とを備えるドライフィルムであって、
基材上に前記感光層と前記非感光層とをこの順で形成し、前記感光

層を露光し、前記ドライフィルムを現像することにより、感光層の未露光部が溶出して未露光部上の非感光層が破れ、現像後の加熱処理によって非感光層が破れた箇所にビアが形成できる、ドライフィルム。

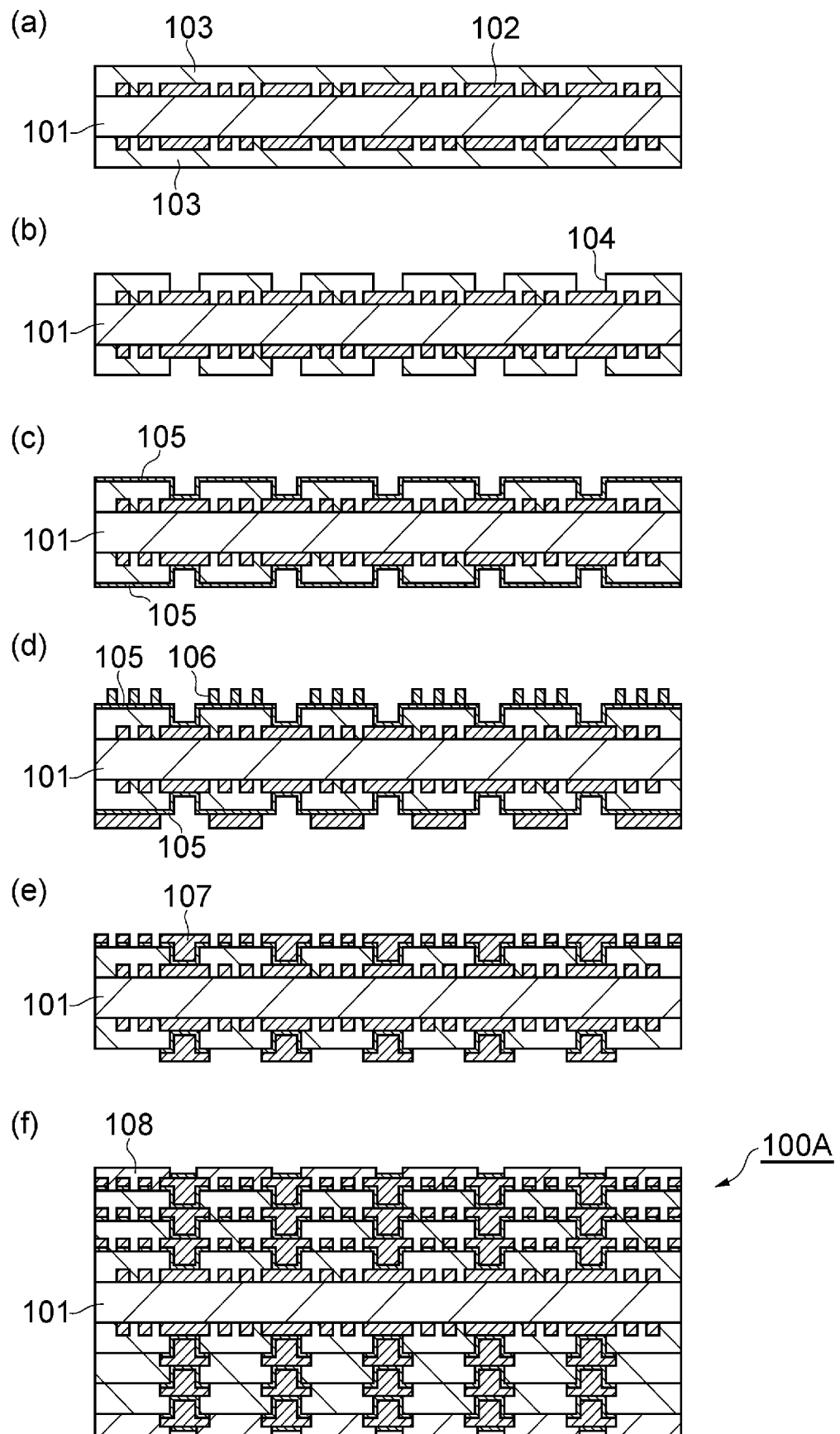
[請求項18] 基材と、感光層と、熱硬化性樹脂を含む非感光層がこの順で積層された、積層体。

[請求項19] 感光性組成物を基材上に塗布して感光層を形成する工程と、
 熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物を前記感光層上に塗布して非感光層
 を形成する工程と、
 前記感光層を所定のパターンに露光する工程と、
 露光された感光層を現像し、加熱処理する工程を含む、レジストパ
 ターンの形成方法。

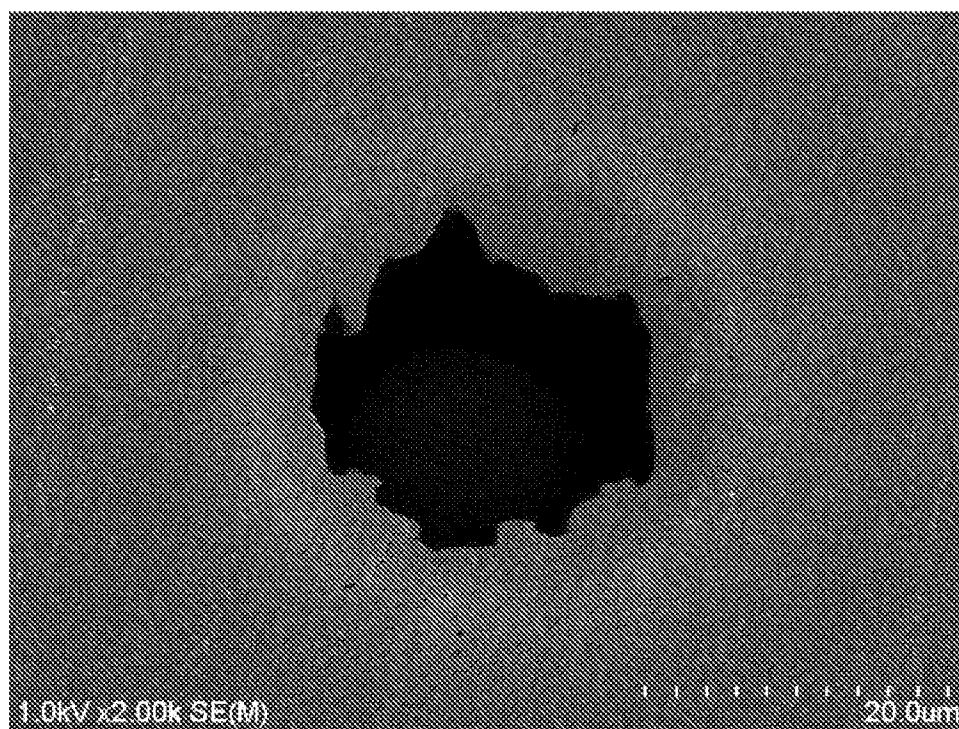
[図1]



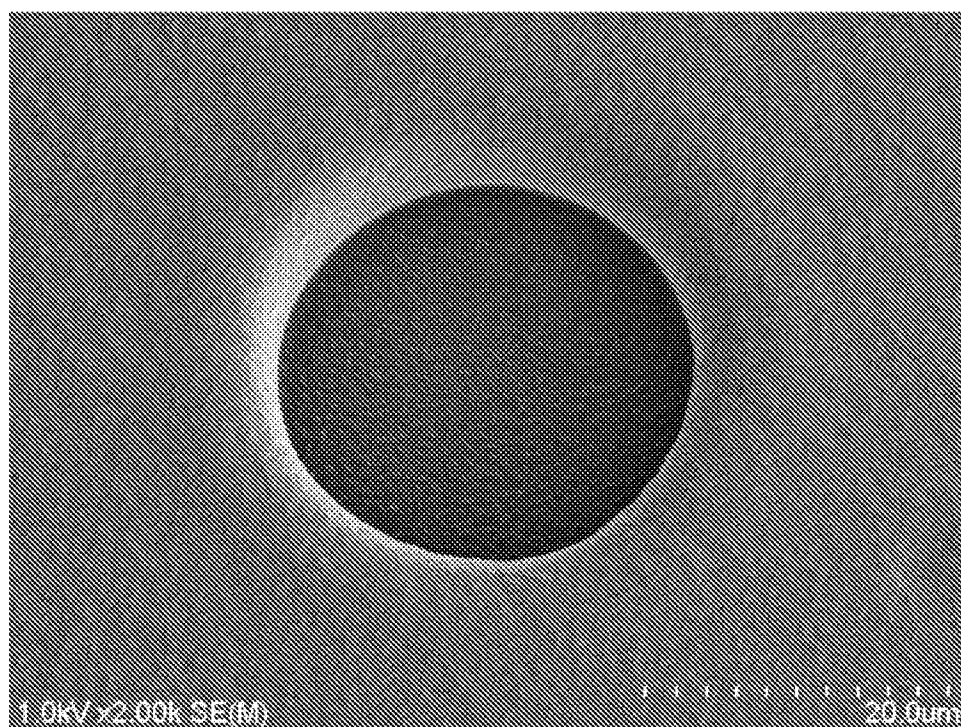
[図2]



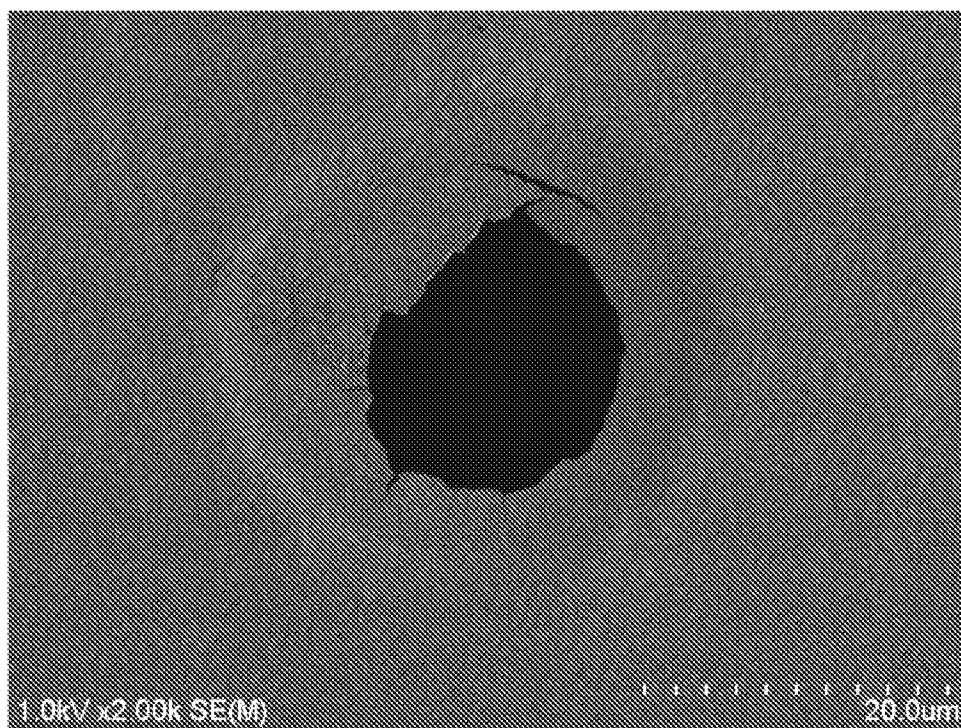
[図3]



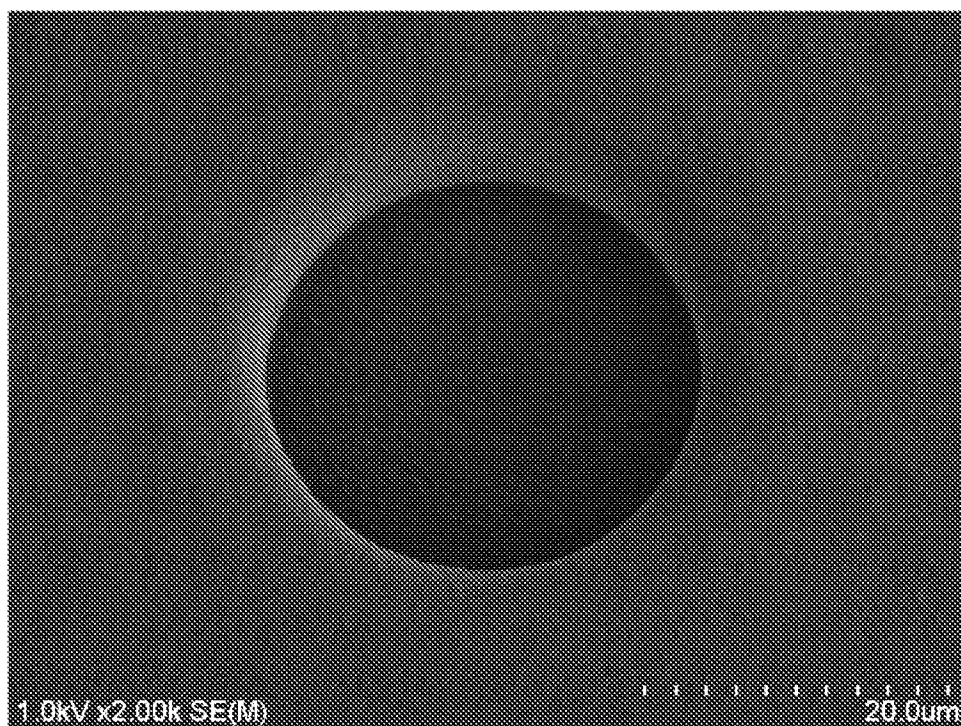
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, C08G73/14(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H05K3/28(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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 2013/094606 A1 (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims; paragraphs [0130], [0154]; examples & JP 2013-129170 A & JP 2013-131714 A & US 2015/0016072 A1 claims; paragraphs [0155], [0185]; examples & CN 104010815 A & KR 10-2014-0110954 A	1-7, 10, 12-14 2-5, 8-9, 11 15-16
X Y	WO 2013/099885 A1 (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; example 9; comparative example 3 & JP 5620017 B & US 2014/0374143 A1 claims; example 9; comparative example 3 & CN 103998986 A & KR 10-2014-0110000 A & TW 201341964 A	1, 5-7, 10, 12-15 2-5, 8-9, 11, 16



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

"I"

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
31 May 2016 (31.05.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

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/JP2016/058045

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 2010-238704 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; paragraph [0077]; examples (Family: none)	1, 5-7, 13-14 2-5, 16 8-12, 15
X Y A	JP 2004-145013 A (Kaneka Corp.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; examples (Family: none)	1, 6-7, 13-14 2-5, 8-12 15-16
X Y A	JP 2003-330178 A (Kaneka Corp.), 19 November 2003 (19.11.2003), claims; examples (Family: none)	1, 6-7, 13-14 2-5, 8-12 15-16
X Y A	JP 2009-210972 A (JSR Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; example 2 & KR 10-2009-0096339 A & TW 200948240 A	1, 4, 6-7, 14 2-5, 8-12 13, 15-16
Y	JP 2010-197996 A (JSR Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), claims; example 4 & JP 2014-44438 A & US 2010/0196822 A1 claims; example 4	8-9, 16
Y	JP 2008-241741 A (JSR Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; example 5 & KR 10-2008-0086830 A	10-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058045

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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:
See extra sheet.

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.:
1-16

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

International application No.

PCT/JP2016/058045

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 1) claims 1-16

Documents 1-6 each describe "a dry film which comprises a photosensitive layer and a non-photosensitive layer comprising a thermosetting resin". Claim 1 lacks novelty in the light of documents 1-6 and hence has no special technical feature.

However, claim 2, which depends on claim 1, has a special technical feature which is "a dry film which comprises a photosensitive layer and a non-photosensitive layer comprising component (A), component (B-1), and component (C)".

Further, the invention of claim 4 is relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

Consequently, claims 1-16 are classified into Invention 1.

(Invention 2) claim 17

It is not considered that claim 17 has a technical feature which is same as or corresponding to claim 2 classified into Invention 1.

In addition, claim 17 does not have a relationship such that said claim 17 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claim 17 cannot be classified into Invention 1.

Claim 17 has a special technical feature which is "a dry film which comprises a photosensitive layer and a non-photosensitive layer, wherein by a specific method, via holes can be formed in portions where the non-photosensitive layer has been broken." Claim 17 is hence classified as Invention 2.

(Invention 3) claim 18

It is not considered that claim 18 has a technical feature same as or corresponding to claim 2 classified into Invention 1 or claim 17 classified into Invention 2.

In addition, claim 18 has no relationship such that said claim 18 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1 or Invention 2.

Therefore, claim 18 cannot be classified into either Invention 1 or Invention 2.

Claim 18 has a special technical feature which is "a layered product that comprises a substrate, a photosensitive layer, and a non-photosensitive layer comprising a thermosetting resin which have been superposed in this order", and is hence classified as Invention 3.

(Invention 4) claim 19

It is not considered that claim 19 has a technical feature same as or corresponding to claim 2 classified into Invention 1, claim 17 classified into Invention 2 or claim 18 classified into Invention 3.

In addition, claim 19 has no relationship such that said claim 19 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1, Invention 2 or Invention 3.

Therefore, claim 19 cannot be classified into any one of Invention 1, Invention 2 and Invention 3.

(Continued to next extra sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/058045

Claim 19 has a special technical feature which is "a method for forming a resist pattern, the method comprising forming a photosensitive layer on a substrate by coating fluid application, applying a composition containing a thermosetting resin to form a non-photosensitive layer, and subjecting the resultant layered product to light exposure, development, and heating", and is hence classified as Invention 4.

1. WO 2013/094606 A1 (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 June 2013 (27.06.2013), claims; paragraphs [0130], [0154]; examples & JP 2013-129170 A & JP 2013-131714 A & US 2015/0016072 A1 claims; paragraphs [0155], [0185]; examples & CN 104010815 A & KR 10-2014-0110954 A

2. WO 2013/099885 A1 (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; example 9; comparative example 3 & JP 5620017 B & US 2014/0374143 A1 claims; example 9; comparative example 3 & CN 103998986 A & KR 10-2014-0110000 A & TW 201341964 A

3. JP 2010-238704 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims; paragraph [0077]; examples (Family: none)

4. JP 2004-145013 A (Kaneka Corp.), 20 May 2004 (20.05.2004), claims; examples (Family: none)

5. JP 2003-330178 A (Kaneka Corp.), 19 November 2003 (19.11.2003), claims; examples (Family: none)

6. JP 2009-210972 A (JSR Corp.), 17 September 2009 (17.09.2009), claims; example 2 & KR 10-2009-0096339 A & TW 200948240 A

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08G69/26(2006.01)i, C08G73/14(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L77/00(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H05K3/28(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. G03F7/004-7/18

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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	WO 2013/094606 A1 (太陽インキ製造株式会社) 2013.06.27, 請求の範囲, 段落[0130], [0154], 実施例 & JP 2013-129170 A &	1-7, 10, 12-14
Y	JP 2013-131714 A & US 2015/0016072 A1 Claims, [0155], [0185],	2-5, 8-9, 11
A	Examples & CN 104010815 A & KR 10-2014-0110954 A	15-16
X	WO 2013/099885 A1 (太陽インキ製造株式会社) 2013.07.04, 請求の範囲, 実施例 9, 比較例 3 & JP 5620017 B & US 2014/0374143 A1	1, 5-7, 10, 12-15
Y	Claims, Example 9, Comparative Example 3 & CN 103998986 A & KR 10-2014-0110000 A & TW 201341964 A	2-5, 8-9, 11, 16

☑ 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

31.05.2016

国際調査報告の発送日

14.06.2016

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)

清水 裕勝

2H

5262

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 Y A	JP 2010-238704 A (三洋化成工業株式会社) 2010. 10. 21, [特許請求の範囲], 段落[0077], [実施例] (ファミリーなし)	1, 5-7, 13-14 2-5, 16 8-12, 15
X Y A	JP 2004-145013 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004. 05. 20, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1, 6-7, 13-14 2-5, 8-12 15-16
X Y A	JP 2003-330178 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 11. 19, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1, 6-7, 13-14 2-5, 8-12 15-16
X Y A	JP 2009-210972 A (J S R 株式会社) 2009. 09. 17, [特許請求の範囲], 実施例 2 & KR 10-2009-0096339 A & TW 200948240 A	1, 4, 6-7, 14 2-5, 8-12 13, 15-16
Y	JP 2010-197996 A (J S R 株式会社) 2010. 09. 09, [特許請求の範囲], 実施例 4 & JP 2014-44438 A & US 2010/0196822 A1 Claims, Example 4	8-9, 16
Y	JP 2008-241741 A (J S R 株式会社) 2008. 10. 09, [特許請求の範囲], 実施例 5 & KR 10-2008-0086830 A	10-12

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

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ろの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照

1. ☐ 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。
2. ☐ 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。
3. ☐ 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。
4. ☒ 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。

1-16

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。

<第Ⅲ欄の続き>

(発明 1) 請求項 1-16

文献 1-6 には「感光層と、熱硬化性樹脂を含む非感光層とを備えるドライフィルム」が記載されており、請求項 1 は、文献 1-6 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 2 は、「感光層と、(A) 成分、(B-1) 成分、及び、(C) 成分を含有する非感光層とを備えるドライフィルム」という特別な技術的特徴を有している。また、請求項 4 に係る発明は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明である。したがって、請求項 1-16 を発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 17

請求項 17 は、発明 1 に区分された請求項 2 と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

さらに、請求項 17 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 17 は発明 1 に区分できない。

そして、請求項 17 は、「感光層と非感光層とを備えるドライフィルムであって、特定の方法により、非感光層が破れた箇所にビアが形成できる、ドライフィルム」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。

(発明 3) 請求項 18

請求項 18 は、発明 1 に区分された請求項 2 又は発明 2 に区分された請求項 17 と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

さらに、請求項 18 は、発明 1 又は発明 2 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 18 は発明 1 及び発明 2 のいずれにも区分できない。

そして、請求項 18 は、「基材と、感光層と、熱硬化性樹脂を含む非感光層がこの順で積層された積層体」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 3 に区分する。

(発明 4) 請求項 19

請求項 19 は、発明 1 に区分された請求項 2、発明 2 に区分された請求項 17、又は、発明 3 に区分された請求項 18 と、同一の又は対応する技術的特徴を有しているとはいえない。

さらに、請求項 19 は、発明 1、発明 2、又は、発明 3 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 19 は発明 1、発明 2、及び、発明 3 のいずれにも区分できない。

そして、請求項 19 は、「基材上に、感光層を塗布形成し、熱硬化性樹脂を含む組成物を塗布して非感光層を形成し、露光現像し、加熱処理するレジストパターン形成方法」という特別な技術的特徴を有しているので、発明 4 に区分する。

1. WO 2013/094606 A1 (太陽インキ製造株式会社) 2013.06.27, 請求の範囲, 段落[0130], [0154], 実施例 & JP 2013-129170 A & JP 2013-131714 A & US 2015/0016072 A1 Claims, [0155], [0185], Examples & CN 104010815 A & KR 10-2014-0110954 A

2. WO 2013/099885 A1 (太陽インキ製造株式会社) 2013.07.04, 請求の範囲, 実施例 9, 比較例 3 & JP 5620017 B & US 2014/0374143 A1 Claims, Example 9, Comparative Example 3 & CN 103998986 A & KR 10-2014-0110000 A & TW 201341964 A

3. JP 2010-238704 A (三洋化成工業株式会社) 2010.10.21, [特許請求の範囲], 段落[0077], [実施例] (ファミリーなし)
4. JP 2004-145013 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004.05.20, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)
5. JP 2003-330178 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003.11.19, [特許請求の範囲], [実施例] (ファミリーなし)
6. JP 2009-210972 A (J S R 株式会社) 2009.09.17, [特許請求の範囲], 実施例 2 & KR 10-2009-0096339 A & TW 200948240 A