

(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
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

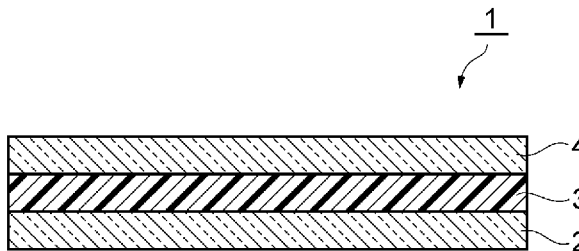
WO 2024/189679 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/028 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/009338
- (22) 国際出願日: 2023年3月10日(10.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田中 志歩 (**TANAKA Shiho**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13-9 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 小野 敬司 (**ONO Keishi**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13-9 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 成田 真生 (**NARITA Mao**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13-9 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 武田 明子 (**TAKEDA Akiko**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13-9 株式会社レゾナック内 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) **Title:** PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT, CURED PRODUCT, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性エレメント、硬化物、レジストパターンの形成方法、及び、プリント配線板の製造方法

[図1]



(57) **Abstract:** A photosensitive resin composition containing: (A) a binder polymer; (B) a photopolymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated bond; and (C) a photopolymerization initiator, wherein the (C) photopolymerization initiator includes an oxime ester-based photopolymerization initiator, and the oxime ester-based photopolymerization initiator content is 0.3 parts by mass or more relative to 100 parts by mass of the total of the (A) binder polymer and the (B) photopolymerizable compound.

(57) 要約: (A) バインダーポリマーと、(B) エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤と、を含有し、(C) 光重合開始剤が、オキシムエステル系光重合開始剤を含み、オキシムエステル系光重合開始剤の含有量が、(A) バインダーポリマー及び(B) 光重合性化合物の合計100質量部に対して0.3質量部以上である、感光性樹脂組成物。

[続葉有]

WO 2024/189679 A1

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性エレメント、硬化物、レジストパターンの形成方法、及び、プリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、感光性樹脂組成物、感光性エレメント、硬化物、レジストパターンの形成方法、及び、プリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板の製造分野においては、エッチング処理又はめっき処理等に用いられるレジスト材料として、感光性樹脂組成物を用いて支持体上に形成される層（以下、「感光性樹脂層」という）を備える感光性エレメントが広く用いられている。

[0003] 従来、プリント配線板は、例えば、上記感光性エレメントを用いて、以下の手順で製造されている。すなわち、まず、回路形成用基板（銅張積層板等）上に感光性エレメントの感光性樹脂層をラミネートする。このとき、回路形成用基板の導体パターン（回路）を形成する面に感光性樹脂層が密着するようにラミネートする。また、ラミネートは、感光性樹脂層を下地の回路形成用基板に加熱圧着することにより行う（常圧ラミネート法）。

[0004] 次に、マスクフィルム等を介して、感光性樹脂層の所望の領域を露光する（マスク露光方式）。このとき、露光前又は露光後のいずれかのタイミングで支持体（支持フィルム等）を剥離する。その後、感光性樹脂層の未露光部を現像液で溶解又は分散除去し、感光性樹脂層の硬化部分からなるレジストパターンを形成する。次に、エッチング処理又はめっき処理を施して導体パターンを形成した後、最終的にレジストパターンを剥離除去する。

[0005] ところで、上述のパターン露光の手法としては、最近、マスクフィルムを必要とせず、CADで作成した回路データをレーザー光により直接描画する直接描画方式（LDI（L a z e r D i r e c t I m a g i n g）方式

等)が広まりつつある。

[0006] 直接描画方式(LDI方式等)は、マスクフィルムを使わないため、マスクフィルムのコストを削減できる点、レジストの開口部の位置合わせ精度が高く、スケーリング補正が容易である点、マスクへの異物の付着、汚れ及び傷の管理が不要となる点等、多くの利点を有する。

[0007] このような直接描画方式に用いることができる感光性樹脂組成物として、例えば、特定のバインダーポリマーと、特定の光重合開始剤とを含有する感光性樹脂組成物が提案されている(例えば、下記特許文献1及び2参照)。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2010-217400号公報
特許文献2：国際公開第2012/014580号
特許文献3：特開平11-327137号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] マスク露光方式及び直接描画方式のいずれにおいても、微細な配線を形成するためには、レジストパターンを精度良く形成する必要がある。しかしながら、従来の感光性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成した場合、露光及び現像後のレジスト線幅が設計値よりも太く仕上がりがやすいという問題があった。

[0010] そこで、本開示は、レジストパターンを形成した際に、得られるレジスト線幅の設計値からのずれを低減することができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本開示は、上記感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、硬化物、レジストパターンの形成方法、及び、プリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、本開示は、以下の感光性樹脂組成物、感光性

エレメント、硬化物、レジストパターンの形成方法、及び、プリント配線板の製造方法を提供する。

[0012] [1] (A) バインダーポリマーと、(B) エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤と、を含有し、上記(C) 光重合開始剤が、オキシムエステル系光重合開始剤を含み、上記オキシムエステル系光重合開始剤の含有量が、上記(A) バインダーポリマー及び上記(B) 光重合性化合物の合計100質量部に対して0.3質量部以上である、感光性樹脂組成物。

[2] 上記(A) バインダーポリマーが、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位と、(メタ)アクリル酸ベンジル又は(メタ)アクリル酸ベンジル誘導体に由来する構造単位とを有する、上記[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 上記(C) 光重合開始剤が、上記オキシムエステル系光重合開始剤のみからなる、上記[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物。

[4] 上記オキシムエステル系光重合開始剤が、カルバゾール構造を有する化合物を含む、上記[1]～[3]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[5] 上記オキシムエステル系光重合開始剤が、フェニルスルフィド構造を有する化合物を含む、上記[1]～[4]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[6] 上記オキシムエステル系光重合開始剤が、フルオレン構造を有する化合物を含む、上記[1]～[5]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[7] 上記オキシムエステル系光重合開始剤の含有量が、上記(A) バインダーポリマー及び上記(B) 光重合性化合物の合計100質量部に対して3.0質量部以下である、上記[1]～[6]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[8] 直接描画方式に用いられる、上記[1]～[7]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[9] 支持体と、当該支持体上に配置された感光性樹脂層とを備え、上記感

感光性樹脂層が、上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物又はその硬化物を含む、感光性エレメント。

〔10〕上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

〔11〕レジストパターンである、上記〔10〕に記載の硬化物。

〔12〕上記〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂層を基材上に形成する工程と、上記感光性樹脂層の少なくとも一部に活性光線を照射して、上記感光性樹脂層を硬化させる工程と、上記感光性樹脂層の未硬化部分を上記基材上から除去して、レジストパターンを形成する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法。

〔13〕上記〔9〕に記載の感光性エレメントを用いて感光性樹脂層を基材上に形成する工程と、上記感光性樹脂層の少なくとも一部に活性光線を照射して、上記感光性樹脂層を硬化させる工程と、上記感光性樹脂層の未硬化部分を上記基材上から除去して、レジストパターンを形成する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法。

〔14〕上記〔12〕又は〔13〕に記載のレジストパターンの形成方法によってレジストパターンを上記基材上に形成する工程と、上記基材及び上記レジストパターンを有する部材にめっき処理又はエッチング処理を施す工程と、を備える、プリント配線板の製造方法。

発明の効果

〔0013〕 本開示によれば、レジストパターンを形成した際に、得られるレジスト線幅の設計値からのずれを低減することができる感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本開示は、上記感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、硬化物、レジストパターンの形成方法、及び、プリント配線板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

〔0014〕 〔図1〕本開示の一実施形態に係る感光性エレメントを示す模式断面図である。

〔図2〕セミアディティブ工法によるプリント配線板の製造工程の一例を模式的

に示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示の実施形態について詳細に説明する。本開示の範囲及び趣旨から逸脱することなく、他の実施形態が検討され、作製され得ることを理解されたい。したがって、以下の「発明を実施するための形態」の記載内容は、限定する意味で理解すべきではない。

[0016] 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。「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。「(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する。(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。

[0017] 本明細書において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。本明細書において「室温」とは、25℃を示す。本明細書において、「固形分」とは、感光性樹脂組成物において、揮発する物質(水、溶剤等)を除いた不揮発分を指す。すなわち、乾燥工程で揮発せずに残る物質(水、溶剤等)以外の成分を指し、室温(25℃)付近で液状、水飴状及びワックス状の物質も含む。

[0018] 「(ポリ)オキシエチレン基」とは、オキシエチレン基、又は、2以上のエチレン基がエーテル結合で連結したポリオキシエチレン基を意味する。「

（ポリ）オキシプロピレン基」とは、オキシプロピレン基、又は、2以上のプロピレン基がエーテル結合で連結したポリオキシプロピレン基を意味する。「EO変性」とは、（ポリ）オキシエチレン基を有する化合物であることを意味する。「PO変性」とは、（ポリ）オキシプロピレン基を有する化合物であることを意味する。「EO・PO変性」とは、（ポリ）オキシエチレン基及び（ポリ）オキシプロピレン基の双方を有する化合物であることを意味する。

[0019] <感光性樹脂組成物及びその硬化物>

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、（A）バインダーポリマー（以下、（A）成分ともいう）と、（B）エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する光重合性化合物（以下、（B）成分ともいう）と、（C）光重合開始剤（以下、（C）成分ともいう）とを含有する。本実施形態に係る感光性樹脂組成物において、上記（C）光重合開始剤は、オキシムエステル系光重合開始剤を含む。本実施形態に係る感光性樹脂組成物において、上記オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、上記（A）バインダーポリマー及び上記（B）光重合性化合物の合計100質量部に対して0.3質量部以上である。

[0020] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物が、（C）成分としてオキシムエステル系光重合開始剤を（A）成分及び（B）成分の合計100質量部に対して0.3質量部以上含有することで、マスク露光方式及び直接描画方式のいずれにおいても、レジストパターンを形成した際に、得られるレジスト線幅が設計値よりも太る又は細ることを抑制することができ、得られるレジスト線幅の設計値からのずれを低減することができる。従来、得られるレジスト線幅の設計値からのずれが大きい場合、レジスト線幅が設計値よりも太る又は細ることを考慮して描画データ又はマスクフィルムを補正する必要があったが、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を用いることで、補正無しでも設計値に近いレジスト線幅を得ることができる。そのため、露光プロセスにおいて設計値を補正する必要がない、又は、僅かな補正で済むため、露光プロセ

スを効率的に行うことが可能となる。

[0021] 本実施形態に係る硬化物は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物の硬化物である。本実施形態に係る硬化物は、レジストパターンであってもよい。

[0022] ((A)成分：バインダーポリマー)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物で用いることのできる(A)成分としては、例えば、(メタ)アクリル系樹脂((メタ)アクリル酸に由来する構造単位を有する樹脂)、スチレン系樹脂、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂及びフェノール系樹脂が挙げられる。アルカリ現像性を更に向上させる観点から、本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(メタ)アクリル系樹脂を含んでもよく、(A)成分は、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位を有してもよい。また、(A)成分は、(メタ)アクリル酸以外の重合性単量体に由来する構造単位を有してもよい。このような構造単位としては、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位、(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位、(メタ)アクリル酸ベンジル又は(メタ)アクリル酸ベンジル誘導体に由来する構造単位等が挙げられる。解像度及び密着性を向上させる観点から、(A)成分は、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位と、(メタ)アクリル酸ベンジル又は(メタ)アクリル酸ベンジル誘導体に由来する構造単位とを少なくとも有することが好ましい。また、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、(A)成分は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに由来する構造単位を有していてもよい。なお、(A)成分は、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。

[0023] (メタ)アクリル酸以外の上記重合性単量体としては、例えば、スチレン；ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の、 α -位又は芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体；(メタ)アクリル酸アルキル；(メタ)アクリル酸ベンジル；(メタ)アクリル酸ベンジル誘導体；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ステル類；(メタ)アクリル酸シ

クロアルキル；（メタ）アクリル酸フルフリル；（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル；（メタ）アクリル酸イソボルニル；（メタ）アクリル酸アダマンチル；（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル；（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル；（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチル；（メタ）アクリル酸グリシジル；2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート；2，2，3，3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート； 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；プロピオール酸などが挙げられる。

[0024] （メタ）アクリル酸ベンジル誘導体としては、例えば、ベンジル基の芳香環に、炭素数（炭素原子数。以下同じ）1～6のアルコキシ基、ハロゲン原子、及び／又は、炭素数1～6のアルキル基が置換した化合物を挙げることができる。（メタ）アクリル酸ベンジル誘導体としては、例えば、エトキシベンジル（メタ）アクリレート、メトキシベンジル（メタ）アクリレート、クロロベンジル（メタ）アクリレート、メチルベンジル（メタ）アクリレート、及び、エチルベンジル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0025] （A）成分は、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位の少なくとも1種を有してもよい。解像度が更に向上することにより、更に優れたレジスト形状を得ることができる。（A）成分は、スチレンに由来する構造単位と、スチレン誘導体に由来する構造単位とを有してもよい。

[0026] ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、ヒドロキシアルキル（メタ）ア

クリレート単位中、アルキル部の炭素数が3以上の場合、分岐構造を有していてもよい。

[0027] (A)成分は、アルカリ現像性及び剥離特性を向上させる観点から、(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位の少なくとも1種を有してもよい。(メタ)アクリル酸アルキルのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基及びドデシル基が挙げられる。上記アルキル基としては、各構造異性体を用いることができる。(メタ)アクリル酸アルキルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル及び(メタ)アクリル酸ドデシルが挙げられる。上記アルキル基の炭素数は、剥離特性を更に向上させる観点から、1~4であってもよい。(メタ)アクリル酸アルキルは、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0028] (A)成分を構成するそれぞれの構造単位の含有量は、特に制限されない。(メタ)アクリル酸に由来する構造単位の含有量は、(A)成分の酸価が下記の範囲となる含有量であってもよい。(A)成分の酸価は、現像時間が長くなることを抑制できる観点から、100mg KOH/g以上、120mg KOH/g以上、140mg KOH/g以上、又は、150mg KOH/g以上であってもよい。(A)成分の酸価は、感光性樹脂組成物の硬化物の耐現像液性(例えば、密着性)が更に向上する観点から、250mg KOH/g以下、240mg KOH/g以下、又は、230mg KOH/g以下であってもよい。これらの観点から、(A)成分の酸価は、100~250mg KOH/g、120~240mg KOH/g、140~230mg KOH/g、又は、150~230mg KOH/gであってもよい。なお、溶剤現

像を行う場合は、現像性に優れる観点から、カルボキシ基を有する重合性単量体（モノマー。（メタ）アクリル酸等）を少量に調整してもよい。

[0029] (A)成分が、（メタ）アクリル酸ベンジル又は（メタ）アクリル酸ベンジル誘導体に由来する構造単位を有する場合、当該構造単位の含有量は、（A）成分の固形分全量（全質量）を基準として、下記の範囲であってもよい。上記含有量は、樹脂の耐薬品性を向上させる観点から、1質量%以上、15質量%以上又は20質量%以上であってもよい。上記含有量は、剥離時間が長くなることを抑制する観点から、80質量%以下、50質量%以下又は40質量%以下であってもよい。これらの観点から、上記含有量は、1～80質量%、15～50質量%、又は、20～40質量%であってもよい。

[0030] (A)成分が、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位を有する場合、当該構造単位の含有量は、（A）成分の固形分全量（全質量）を基準として、下記の範囲であってもよい。上記含有量は、解像度が更に向上する観点から、5質量%以上、10質量%以上又は20質量%以上であってもよい。上記含有量は、剥離片が大きくなることを抑制し、剥離時間が長くなることを抑制できる観点から、65質量%以下、55質量%以下又は50質量%以下であってもよい。これらの観点から、上記含有量は、5～65質量%、10～55質量%、又は、20～50質量%であってもよい。

[0031] (A)成分が、（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位を有する場合、当該構造単位の含有量は、（A）成分の固形分全量（全質量）を基準として、下記の範囲であってもよい。上記含有量は、剥離片が大きくなることが抑制でき、剥離時間が長くなることを抑制できる観点から、1質量%以上、2質量%以上又は3質量%以上であってもよい。上記含有量は、解像度及び密着性が更に向上する観点から、80質量%以下、60質量%以下又は50質量%以下であってもよい。これらの観点から、上記含有量は、1～80質量%、2～60質量%、又は、3～50質量%であってもよい。

[0032] (A)成分の重量平均分子量（M_w）は、感光性樹脂組成物の硬化物の耐現像液性（例えば、密着性）が更に優れる傾向がある観点から、10000

以上、20000以上又は25000以上であってもよい。(A)成分の重量平均分子量(Mw)は、現像時間に優れる傾向がある観点から、10000以下、80000以下又は60000以下であってもよい。これらの観点から、(A)成分の重量平均分子量(Mw)は、10000~100000、20000~80000、又は、25000~60000であってもよい。なお、(A)成分の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定(標準ポリスチレンを用いた検量線により換算)される。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。

- [0033] (A)成分の分散度(Mw/Mn)は、特に制限はないが、1.0~3.0、又は、1.5~2.5であってもよい。分散度が3.0以下であると、密着性及び解像度が更に向上する。
- [0034] (A)成分は、必要に応じて、350~440nmの範囲内の波長を有する光に対して感光性を有する特性基(ニトロ基等)をその分子内に有していてもよい。
- [0035] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物において、(A)成分として、1種類のバインダーポリマーを単独で使用してもよく、2種類以上のバインダーポリマーを任意に組み合わせて使用してもよい。2種類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、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー(異なるモノマー単位を共重合成分として含むバインダーポリマー)、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、及び、異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマーが挙げられる。(A)成分として、特開平11-327137号公報(特許文献3)に記載のマルチモード分子量分布を有するポリマーを使用することもできる。
- [0036] (A)成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量(全質量)を基準として、下記の範囲であってもよい。(A)成分の含有量は、フィルムの成形性に優れる傾向がある観点から、20質量%以上、30質量%以上、40

質量%以上又は50質量%以上であってよい。(A)成分の含有量は、感度及び解像度に更に優れる傾向がある観点から、90質量%以下、80質量%以下、65質量%以下又は60質量%以下であってよい。これらの観点から、(A)成分の含有量は、20~90質量%、30~80質量%、40~65質量%、又は、50~60質量%であってよい。

[0037] (A)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、下記の範囲であってもよい。(A)成分の含有量は、フィルムの形成性が更に向上する観点から、30質量部以上、35質量部以上、40質量部以上又は50質量部以上であってもよい。(A)成分の含有量は、感度及び解像度が更に向上する観点から、70質量部以下、65質量部以下又は60質量部以下であってもよい。これらの観点から、(A)成分の含有量は、30~70質量部、35~65質量部、40~60質量部、又は、50~60質量部であってもよい。

[0038] ((B)成分：光重合性化合物)

(B)成分は、エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物である。(B)成分は、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。(B)成分は、アルカリ現像性、解像度及び硬化後の剥離特性を更に向上させる観点から、ビスフェノールA型(メタ)アクリレート化合物の少なくとも1種を含んでもよい。

[0039] ビスフェノールA型(メタ)アクリレート化合物としては、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、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。中でも、(B)成分は、解像度及び剥離特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)プロパンを含んでもよい。ビスフェノールA型(メタ)アクリレート化合物は、1種類単独で又は2種

類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0040] これらのうち、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-200(新中村化学工業株式会社製、商品名)として商業的に入手可能である。2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業株式会社製、商品名)又はFA-321M(株式会社レゾナック製、商品名)として商業的に入手可能である。

[0041] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物において、上記ビスフェノールA型(メタ)アクリレート化合物の含有量は、レジストパターンの解像度が更に向上する観点から、(B)成分の固形分全量(全質量)を基準として、下記の範囲であってもよい。上記含有量は、20質量%以上、40質量%以上、60質量%以上、又は、70質量%以上であってもよい。上記含有量は、100質量%以下、又は、95質量%以下であってもよい。これらの観点から、上記含有量は、20~100質量%、40~100質量%、60~100質量%、又は、70~100質量%であってもよく、20~95質量%、40~95質量%、60~95質量%、又は、70~95質量%であってもよい。

[0042] (B)成分は、解像度及び可とう性をバランスよく向上させる観点から、多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物を含んでもよい。多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート; プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート; (ポリ)オキシエチレン基及び(ポリ)オキシプロピレン基の双方を有するアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート; トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート; トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート; EO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート; PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート; EO・PO変性トリメチロールプロパントリ

(メタ) アクリレート ; テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート ; テトラメチロールメタンテトラ (メタ) アクリレートが挙げられる。これらは、1種類単独で使用することもできるが、解像度を更に向上させる観点から、上記多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物の群から選ばれる2種類以上を組み合わせ使用してもよい。2種類以上を組み合わせると、解像度が更に向上する。

[0043] 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上記化合物の含有量 (合計量) は、(B) 成分の固形分全量 (全質量) を基準として、下記の範囲であってもよい。上記含有量は、可とう性が向上する観点から、5質量%以上であってもよい。上記含有量は、解像度が更に向上する観点から、20質量%以下又は15質量%以下であってもよい。これらの観点から、上記含有量は、5~20質量%又は5~15質量%であってもよい。

[0044] 本実施形態における感光性樹脂組成物は、(B) 成分として、上記ビスフェノールA型 (メタ) アクリレート化合物、及び、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上記化合物以外のその他の重合性化合物を更に含有することができる。

[0045] その他の重合性化合物としては、ノニルフェノキシポリエチレンオキシ (メタ) アクリレート、フタル酸系化合物、(メタ) アクリル酸アルキル、分子内に少なくとも1つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性化合物 (オキセタン化合物等) などが挙げられる。中でも、解像度、密着性、レジスト形状及び硬化後の剥離特性をバランスよく向上させる観点から、ノニルフェノキシポリエチレンオキシ (メタ) アクリレート及びフタル酸系化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましい。

[0046] 上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシ (メタ) アクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシトリエチレンオキシ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシ (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシヘptaエチレンオ

キシ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシ（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシ（メタ）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（メタ）アクリレートが挙げられる。ノニルフェノキシポリエチレンオキシ（メタ）アクリレートは、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0047] フタル酸系化合物としては、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- \circ -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- \circ -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- \circ -フタレートが挙げられる。中でも、フタル酸系化合物としては、 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- \circ -フタレートが好ましい。 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- \circ -フタレートは、FA-MECH（株式会社レゾナック製、商品名）として商業的に入手可能である。フタル酸系化合物は、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0048] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物が（B）成分として上記その他の光重合性化合物を含有する場合、当該光重合性化合物の含有量は、解像度、密着性、レジスト形状及び硬化後の剥離特性をバランスよく向上させる観点から、（B）成分の固形分全量（全質量）を基準として、1～30質量%、3～25質量%、又は、5～20質量%であってもよい。

[0049] （B）成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量（全質量）を基準として、下記の範囲であってもよい。（B）成分の含有量は、感度及び解像度に更に優れる傾向がある観点から、3質量%以上、10質量%以上、25質量%以上、30質量%以上又は40質量%以上であってもよい。（B）成分の含有量は、フィルムの成形性に優れる傾向がある観点から、70質量%以下、60質量%以下又は50質量%以下であってもよい。これらの観点か

ら、(B)成分の含有量は、3～70質量%、10～60質量%、25～50質量%、30～50質量%又は40～50質量%であってもよい。

[0050] (B)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、下記の範囲であってもよい。(B)成分の含有量は、感度及び解像度が更に向上する観点から、5質量部以上、10質量部以上、15質量部以上、20質量部以上、30質量部以上又は40質量部以上であってもよい。

(B)成分の含有量は、フィルムの形成性が更に向上する観点から、70質量部以下、65質量部以下、60質量部以下、50質量部以下又は45質量部以下であってもよい。これらの観点から、(B)成分の含有量は、5～70質量部、10～70質量部、15～65質量部、20～60質量部、30～50質量部又は40～45質量部であってもよい。

[0051] ((C)成分：光重合開始剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(C)成分として、オキシムエステル系光重合開始剤を含有する。これにより、マスク露光方式及び直接描画方式のいずれにおいても、レジストパターンを形成した際に、得られるレジスト線幅の設計値からのずれを低減することができる。

[0052] オキシムエステル系光重合開始剤としては、オキシムエステル基を有する光重合開始剤であれば特に限定されないが、カルバゾール構造、フェニルスルフィド構造、及び、フルオレン構造のうち少なくとも一種を有する化合物であることが好ましい。これにより、マスク露光方式及び直接描画方式のいずれにおいても、レジストパターンを形成した際に、得られるレジスト線幅の設計値からのずれをより低減することができる。オキシムエステル系光重合開始剤は、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0053] カルバゾール構造を有するオキシムエステル系光重合開始剤としては、例えば、1-プロパノン、3-シクロペンチル-1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(o-アセチルオキシム) (商品名「TR-PBG-304」、常州強力電子新材料

社製)、1-プロパノン、3-シクロペンチル-1-[2-(2-ピリミジニルチオ)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(α -アセチルオキシム)(商品名「TR-PBG-314」、常州強力電子新材料社製)、2-(アセトキシイミノ)-1-(6-(2-(アセトキシイミノ)-3-シクロヘキシルプロピオニル)-9-エチルカルバゾール-3-イル)n-オクタン-1-オン等が挙げられる。市販品としては、TR-PBG-304、TR-PBG-314、TR-PBG-345(以上、常州強力電子新材料株式会社製)等が挙げられる。

[0054] フェニルスルフィド構造を有するオキシムエステル系光重合開始剤としては、例えば、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-3-シクロペンチルプロパン-1, 2-ジオン-2-(α -ベンゾイルオキシム)(商品名「TR-PBG-305」、常州強力電子新材料社製)等が挙げられる。市販品としては、TR-PBG-305、TR-PBG-3057(以上、常州強力電子新材料株式会社製)等が挙げられる。

[0055] フルオレン構造を有するオキシムエステル系光重合開始剤としては、例えば、[(Z)-[3-シクロヘキシル-1-(9,9-ジブチル-7-ニトロフルオレン-2-イル)プロピリデン]アミノ)アセテート等が挙げられる。市販品としては、TR-PBG-358(常州強力電子新材料株式会社製)等が挙げられる。

[0056] オキシムエステル系光重合開始剤は、カルバゾール構造、フェニルスルフィド構造、及び、フルオレン構造のいずれも有さない化合物であってもよい。そのようなオキシムエステル系光重合開始剤としては、例えば、1-フェニル-1, 2-プロパンオキシムジオン2-(α -ベンゾイルオキシム)等が挙げられる。

[0057] オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.3質量部以上である。これにより、マスク露光方式及び直接描画方式のいずれにおいても、レジストパターンを形成した際に、得られるレジスト線幅の設計値からのずれを低減することができる

。上記効果をより高める観点から、オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.35質量部以上、又は、0.4質量部以上であってもよい。また、適切な感度が得られる観点から、オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して3.0質量部以下、2.5質量部以下、又は、2.0質量部以下であってもよい。これらの観点から、オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して0.3~3.0質量部、0.35~2.5質量部、又は、0.4~2.0質量部であってもよい。

[0058] オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、適切な感度を得る観点から、(C)成分の全質量を基準として、下記の範囲であってもよい。オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、50質量%以上、60質量%以上、65質量%以上、70質量%以上又は75質量%以上であってもよい。オキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、100質量%であってもよい。すなわち、(C)光重合開始剤は、オキシムエステル系光重合開始剤のみからなってもよい。これらの観点から、上記含有量は、50~100質量%、60~100質量%、65~100質量%、70~100質量%、又は、75~100質量%であってもよい。

[0059] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、オキシムエステル系光重合開始剤以外のその他の光重合開始剤を更に含有してもよい。その他の光重合開始剤としては、例えば、ヘキサアリアルピイミダゾール誘導体が挙げられる。上記光重合開始剤としては、感度及び密着性を更に向上させる観点から、2,4,5-トリアリアルイミダゾール二量体の少なくとも1種が好ましい。上記2,4,5-トリアリアルイミダゾール二量体の構造は、対称であっても、非対称であってもよい。

[0060] 上記2,4,5-トリアリアルイミダゾール二量体としては、例えば、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体(別名:2,2'-ビス(*o*-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフ

エニル-1, 2'-ビイミダゾール)、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ビス-(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、及び、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体が挙げられる。中でも、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体が好ましい。

[0061] その他の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1, 2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1等の芳香族ケトン類；アルキルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物；ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド；ビス(2, 6-ジメチルベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド；(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)エトキシフェニルフォスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0062] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物が上記その他の光重合開始剤を含有する場合、当該光重合開始剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の合計100質量部に対して、0.01~10質量部、0.01~8質量部、又は、0.01~5質量部であってもよい。

[0063] (C)成分の含有量は、感度及び密着性が更に向上する観点から、感光性樹脂組成物の固形分全量(全質量)を基準として、下記の範囲であってもよい。(C)成分の含有量は、0.1質量%以上、0.2質量%以上、0.3質量%以上又は0.35質量%以上であってもよい。(C)成分の含有量は、20質量%以下、10質量%以下、3質量%以下、1質量%以下、0.5質量%以下又は0.4質量%以下であってもよい。これらの観点から、(C

) 成分の含有量は、0.1～20質量%、0.1～10質量%、又は、0.1～3質量%であってもよい。

[0064] ((D)成分：水素供与体)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、露光部の反応時に水素を与えることができる水素供与体を更に含有してもよい。これにより、感光性樹脂組成物の感度が更に向上する。

[0065] (D)成分としては、例えば、ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メタン、ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メタン、ロイコクリスタルバイオレット、及び、N-フェニルグリシンが挙げられる。(D)成分は、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0066] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物が(D)成分を含有する場合、(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、下記の範囲であってもよい。(D)成分の含有量は、感度が更に向上する観点から、0.01質量部以上、0.05質量部以上、0.1質量部以上、0.3質量部以上、0.5質量部以上又は0.6質量部以上であってもよい。(D)成分の含有量は、フィルム形成後、過剰となる(D)成分が異物として析出することが抑制される観点から、10質量部以下、5質量部以下、2質量部以下又は1質量部以下であってもよい。これらの観点から、(D)成分の含有量は、0.01～10質量部、0.05～5質量部、又は、0.1～2質量部であってもよい。

[0067] (増感色素)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、増感色素を更に含有してもよい。これにより、感光性樹脂組成物の感度が更に向上する。増感色素としては、例えば、ジアルキルアミノベンゾフェノン類、ピラゾリン類、アントラセン類、クマリン類、キサントン類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、トリアゾール類、スチルベン類、トリアジン類、チオフェン類、ナフタルイミド類、及び、トリアリールアミン類が挙げられる。増感色素は、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わ

せて用いることができる。

[0068] 特に、波長390～420nmの活性光線を用いて感光性樹脂層の露光を行う場合には、増感色素は、感度及び密着性に更に優れる観点から、ピラゾリン類、アントラセン類、クマリン類及びトリアリールアミン類からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよく、中でも、ピラゾリン類、アントラセン類及びトリアリールアミン類からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

[0069] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物が増感色素を含有する場合、増感色素の含有量は、(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。増感色素の含有量が0.01質量部以上であることで、感度及び解像度が更に向上する。増感色素の含有量が10質量部以下であることで、レジスト形状が逆台形になることが更に抑制され、密着性が更に向上する。

[0070] (その他の成分)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、上記成分に加えて、必要に応じて、その他の成分を含有することができる。その他の成分としては、例えば、染料(マラカイトグリーン等)、トリブロモフェニルスルホン、光発色剤、熱発色防止剤、可塑剤(p-トルエンスルホンアミド等)、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、及び、熱架橋剤を挙げることができる。これらは、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0071] これらの成分のそれぞれの含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、それぞれ0.01～20質量部程度であることが好ましい。

[0072] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、必要に応じて、粘度を調整するために、有機溶剤の少なくとも1種を含有することができる。有機溶剤としては、通常用いられる有機溶剤を特に制限なく用いることができる。有機溶剤

としては、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N，N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び、これらの混合溶剤が挙げられる。

[0073] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、例えば、少なくとも（A）成分と、（B）成分と、（C）成分とを上記有機溶剤に溶解して、固形分30～60質量%程度の溶液（以下、「塗布液」という）として用いることができる。

[0074] 上記塗布液は、例えば、以下のようにして感光性樹脂層を形成することに用いることができる。後述する支持体（支持フィルム、金属板等）の表面上に上記塗布液を塗布し、乾燥させることにより、上記感光性樹脂組成物に由来する感光性樹脂層を支持体上に形成することができる。金属板としては、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、鉄系合金（ステンレス等）などが挙げられ、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金等が挙げられる。

[0075] 感光性樹脂層の厚みは、その用途により異なるが、乾燥後の厚みで1～100 μ m程度であってもよい。

[0076] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、例えば、後述するレジストパターン形成の方法に好適に用いることができる。中でも、めっき処理によって導体パターン（回路）を形成する方法への応用に適している。

[0077] <感光性エレメント>

本実施形態に係る感光性エレメントは、支持体と、当該支持体上に配置された感光性樹脂層とを備える。上記感光性樹脂層は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物又はその硬化物を含む。なお、上記感光性樹脂層は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を用いて形成され、上記感光性樹脂組成物は未硬化状態（塗膜）であってもよい。上記感光性エレメントは、必要に応じて、保護層等のその他の層を備えていてもよい。例えば、感光性樹脂層の支持体に対向する面とは反対側の面（表面）を保護層（保護フィルム等）で被覆してもよい。

[0078] 図1に、感光性エレメントの一実施形態を示す。図1に示す感光性エレメント1では、支持体2、感光性樹脂層3及び保護層4がこの順に積層されている。感光性エレメント1は、例えば、以下のようにして得ることができる。感光性樹脂組成物である塗布液を支持体2上に塗布して塗布層を形成した後、塗布層を乾燥することで感光性樹脂層3を形成する。次いで、感光性樹脂層3の支持体2とは反対側の面を保護層4で被覆することにより、支持体2と、当該支持体2上に形成された感光性樹脂層3と、当該感光性樹脂層3上に積層された保護層4とを備える感光性エレメント1が得られる。感光性エレメント1は、保護層4を必ずしも備えなくてもよい。

[0079] 上記支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム等の、耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。

[0080] 上記支持体（支持フィルム等）の厚みは、1～100 μm 、5～50 μm 、又は、5～30 μm であってもよい。支持体の厚みが1 μm 以上であることで、支持体を剥離する際に支持体が破れることを容易に抑制できる。支持体の厚みが100 μm 以下であることで、支持体を介して露光する場合、解像度が低下することを容易に抑制することができる。

[0081] 上記保護層（保護フィルム等）としては、感光性樹脂層に対する接着力が、支持体の感光性樹脂層に対する接着力よりも小さいものが好ましく、また、低フィッシュアイのフィルムが好ましい。ここで、「フィッシュアイ」とは、保護フィルムを構成する材料を熱溶融し、混練、押し出し、2軸延伸、キャスト法等によりフィルムを製造する際に、材料の異物、未溶解物、酸化劣化物等がフィルム中に取り込まれたものを意味する。すなわち、「低フィッシュアイ」とは、フィルム中の上記異物等が少ないことを意味する。

[0082] 具体的に、保護層としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム等の、耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。市販の

重合体フィルムとしては、王子製紙株式会社製（例えば、アルファンMA-410及びE-200C）、信越フィルム株式会社製等のポリプロピレンフィルム；帝人株式会社製PS-25（例えば、PSシリーズ）等のポリエチレンテレフタレートフィルムなどが挙げられる。なお、保護層は、上記支持体と同一種類の部材であってもよく、異なる種類の部材であってもよい。

[0083] 保護層の厚みは、1～100 μ m、5～50 μ m、5～30 μ m、又は、15～30 μ mであってもよい。保護層の厚みが1 μ m以上であることで、保護層を剥がしながら、感光性樹脂層及び支持体を基材（基板等）上にラミネートする際、保護層が破れることを抑制できる。保護層の厚みが100 μ m以下であることで生産性が向上する。

[0084] 本実施形態に係る感光性エレメントは、例えば、以下のようにして製造することができる。上記感光性エレメントは、少なくとも（A）成分と、（B）成分と、（C）成分とを有機溶剤に溶解して、固形分30～60質量％程度の塗布液を調製する工程と、上記塗布液を支持体上に塗布して塗布層を形成する工程と、上記塗布層を乾燥して感光性樹脂層を形成する工程と、を備える製造方法で製造することができる。

[0085] 上記塗布液の支持体上への塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法により行うことができる。上記塗布層の乾燥は、塗布層から有機溶剤の少なくとも一部を除去することができれば特に制限はない。例えば、70～150 $^{\circ}$ Cにて、5～30分間程度乾燥を行ってもよい。乾燥後の感光性樹脂層中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する観点から、2質量％以下であってもよい。

[0086] 本実施形態に係る感光性エレメントにおける感光性樹脂層の厚みは、用途により適宜選択することができるが、乾燥後の厚みで、1～100 μ m、1～50 μ m、又は、5～40 μ mであってもよい。感光性樹脂層の厚みが1 μ m以上であることで、工業的な塗工が容易になり、生産性が向上する。感光性樹脂層の厚みが100 μ m以下であることで、密着性及び解像度が更に

向上する。

[0087] 本実施形態に係る感光性エレメントは、必要に応じて、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の公知の中間層などを更に有していてもよい。

[0088] 本実施形態に係る感光性エレメントの形態は特に制限されない。感光性エレメントは、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状態であってもよい。

[0089] 本実施形態に係る感光性エレメントは、例えば、後述するレジストパターンの形成方法に好適に用いることができる。中でも、めっき処理によって導体パターン（回路）を形成する方法への応用に適している。

[0090] <レジストパターンの形成方法>

本実施形態に係るレジストパターンの形成方法は、（i）上記感光性樹脂組成物又は上記感光性エレメントを用いて感光性樹脂層を基材（基板等）上に形成する工程（感光性樹脂層形成工程）と、（ii）上記感光性樹脂層の少なくとも一部に活性光線を照射して、上記感光性樹脂層を硬化させる工程（露光工程）と、（iii）上記感光性樹脂層の未硬化部分を上記基材上から除去して、レジストパターンを形成する工程（現像工程）と、を備え、必要に応じてその他の工程を備える。なお、レジストパターンは、レリーフパターンともいえる。本実施形態に係るレジストパターンの形成方法は、レジストパターン付き基材の製造方法ともいえる。

[0091] （（i）感光性樹脂層形成工程）

感光性樹脂層形成工程においては、上記感光性樹脂組成物又は上記感光性エレメントを用いて感光性樹脂層を基材（基板等）上に形成する。上記基材としては、特に制限されないが、例えば、導体層を有する基材が挙げられる。導体層を有する基材としては、絶縁層と、絶縁層上に形成された導体層とを備えた回路形成用基板、又は、ダイパッド（リードフレーム用基材。合金基材等）を用いることができる。

[0092] 基材（基板等）上に感光性樹脂層を形成する方法としては、例えば、上記

感光性エレメントから保護層を除去した後、感光性エレメントの感光性樹脂層を加熱しながら上記基材に圧着する方法が挙げられる。これにより、基材と感光性樹脂層と支持体とからなり、これらが順に積層された積層体が得られる。また、上記感光性樹脂組成物を塗布及び乾燥することによって感光性樹脂層を形成してもよい。

[0093] この感光性樹脂層形成工程は、密着性及び追従性に更に優れる観点から、減圧下で行うことが好ましい。圧着の際の感光性樹脂層及び／又は基材（基板等）の加熱は、70～130℃の温度で行ってもよい。圧着は、0.1～1.0MPa程度（1～10kgf/cm²程度）の圧力で行ってもよい。これらの条件は、必要に応じて適宜選択することができる。なお、感光性樹脂層を70～130℃に加熱すれば、予め基材を予熱処理することは必要ではないが、密着性及び追従性を更に向上させるために、基材の予熱処理を行うこともできる。

[0094] ((ii) 露光工程)

露光工程においては、基材（基板等）上に形成された感光性樹脂層の少なくとも一部に活性光線を照射することで、活性光線が照射された部分が硬化して潜像が形成される。

[0095] この際、感光性樹脂層上に存在する支持体が活性光線に対して透過性である場合には、支持体を通して活性光線を照射することができる。支持体が遮光性である場合には、支持体を除去した後に感光性樹脂層に活性光線を照射することができる。

[0096] 露光方法としては、LDI (Laser Direct Imaging) 露光法、DLP (Digital Light Processing) 露光法等の直接描画露光法により活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよく、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）を採用してもよく、これらを併用してもよい。

[0097] 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る。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、ガスレーザー（アルゴンレーザー等）、固体レーザー（YAGレーザー等）、半導体レーザーなどの、紫外線又は可視光を有効に放射する光源を用いることができる。活性光線の主波長としては、355 nm、405 nm等が挙げられる。主波長とは、活性光線の設定波長を示し、例えば、主波長355 nmの光は、波長352～358 nmの光を含むことができる。

[0098] ((iii) 現像工程)

現像工程においては、上記感光性樹脂層の未硬化部分が基材（基板等）上から除去されることで、上記感光性樹脂層が光硬化した硬化物からなるレジストパターンが基材上に形成される。感光性樹脂層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去してから、上記露光部分以外の未露光部分の除去（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挙げられるが、ウェット現像が広く用いられている。

[0099] ウェット現像を用いる場合、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ことができる。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、解像度を更に向上させる観点から、高圧スプレー方式が最も適している。これらのうちの2種以上の方法を組み合わせて現像を行ってもよい。

[0100] 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することができる。現像液としては、例えば、アルカリ性水溶液及び有機溶剤現像液が挙げられる。

[0101] アルカリ性水溶液は、現像液として用いられる場合、安全かつ安定であり、操作性が良好である。アルカリ性水溶液の塩基としては、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-2-プロパノール；モルホリンなどが挙げられる。

[0102] アルカリ性水溶液としては、0.1～5質量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5質量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。アルカリ性水溶液のpHは、9～11が好ましい。アルカリ性水溶液の温度は、感光性樹脂層のアルカリ現像性に合わせて調節される。アルカリ性水溶液中には、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。

[0103] 有機溶剤としては、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基を有するアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。有機溶剤は、1種類単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。水系現像液における有機溶剤の含有量は、通常、2～90質量%が好ましく、その温度は、アルカリ現像性に合わせて調整することができる。

[0104] 有機溶剤現像液としては、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、 γ -ブチロラクトン等の有機溶剤が挙げられる。有機溶剤には、引火防止のため、1～20質量%の範囲で水を添加することが好ましい。

[0105] 本実施形態においては、現像工程において未露光部分を除去した後、必要に応じて、60～250℃程度の加熱、又は、0.2～10 J/cm²程度の露光を行うことにより、レジストパターンを更に硬化してもよい。

[0106] <プリント配線板の製造方法>

本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、上記レジストパターンの形成方法によってレジストパターンを基材（基板等）上に形成する工程と、上記基材（基板等）及び上記レジストパターンを有する部材（レジストパターンが形成された基材、レジストパターン付き基材）にめっき処理又はエッチング処理を施して導体パターンを形成する工程と、を備える。また、本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、必要に応じて、レジストパターンを除去する工程等のその他の工程を備えていてもよい。

- [0107] 本実施形態においては、例えば、基材（基板等）上に形成されたレジストパターンをマスクとして用いて、基材（例えば、基材に設けられた導体層）にめっき処理又はエッチング処理を行うことができる。
- [0108] プリント配線板の製造方法におけるめっき処理の方法としては、電解めっき処理及び無電解めっき処理の一方又は両方であってもよく、無電解めっき処理が施されることが好ましい。無電解めっき処理としては、例えば、硫酸銅めっき、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等のニッケルめっき；金めっきなどが挙げられる。
- [0109] レジストパターンを除去する工程では、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レジストパターンを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挙げられる。その方式としては、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、併用してもよい。
- [0110] エッチング処理の方法は、除去すべき導体層（金属層）に応じて適宜選択することができる。エッチング液としては、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液及び過酸化水素エッチング液が挙げられる。これらの中では、エッチファクタが良好な観点から、塩化第二鉄溶液を用いることが好ましい。
- [0111] 本実施形態に係るプリント配線板の製造方法によって製造されるプリント

配線板は、多層プリント配線板であってもよく、また、小径スルーホールを有していてもよい。

[0112] 本実施形態に係るプリント配線板は、本実施形態に係るレジストパターンの形成方法によってレジストパターンが形成された基材にエッチング処理又はエッチング処理を施して導体パターンを形成する工程を備える製造方法によって製造することができる。以下、セミアディティブ工法によるプリント配線板の製造工程の一例について、図2を参照しながら説明する。

[0113] 図2(a)では、絶縁層15上に導体層10が形成された基板(回路形成用基板)を準備する。導体層10は、例えば、金属銅層である。図2(b)では、上記感光性樹脂層形成工程により、基板の導体層10上に感光性樹脂層32を形成する。図2(c)では、感光性樹脂層32上にマスク20を配置し、活性光線50を照射して、マスク20が配置された領域以外の領域を露光して光硬化部を形成する。図2(d)では、上記露光工程により形成された光硬化部以外の領域を、現像工程により基板上から除去することにより、光硬化部であるレジストパターン30を基板上に形成する。図2(e)では、光硬化部であるレジストパターン30をマスクとして用いためっき処理により、導体層10上にめっき層42を形成する。図2(f)では、光硬化部であるレジストパターン30を強アルカリの水溶液により剥離した後、フラッシュエッチング処理により、めっき層42の一部と、レジストパターン30でマスクされていた導体層10とを除去して導体パターン40を形成する。導体層10とめっき層42とでは、材質が同じであっても、異なってもよい。導体層10とめっき層42とが同じ材質である場合、導体層10とめっき層42とが一体化していてもよい。なお、図2ではマスク20を用いてレジストパターン30を形成する方法について説明したが、マスク20を用いずに直接描画露光法によりレジストパターン30を形成してもよい。

実施例

[0114] 以下、実施例を挙げて本開示をより具体的に説明する。ただし、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0115] [実施例 1～7 及び比較例 1～6]

<感光性樹脂組成物の作製>

表 1 及び表 2 に示す各材料を、同表に示す配合量（単位：質量部）で混合し、感光性樹脂組成物の溶液を作製した。なお、表 1 及び表 2 に示す溶剤以外の成分の配合量（質量部）は、不揮発分の質量（固形分量）である。表 1 及び表 2 に示す各成分の詳細については、以下の通りである。

[0116] ((A) バインダーポリマー)

A-1：メタクリル酸／スチレン／メタクリル酸ベンジル／2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体（質量比：27／50／20／3、Mw：35000、酸価：176.1 mg KOH/g、Tg：106.8℃）のプロピレングリコールモノメチルエーテル／トルエン（質量比3／4）溶液（固形分：49.6質量%）

A-2：メタクリル酸／メタクリル酸メチル／スチレン／メタクリル酸ベンジルの共重合体（質量比：27／5／45／23、Mw：51000、酸価：176.1 mg KOH/g、Tg：107.0℃）のプロピレングリコールモノメチルエーテル／トルエン（質量比3／4）溶液（固形分：47質量%）

[0117] ((B) 光重合性化合物)

FA-321M：2, 2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン（株式会社レゾナック製、EO基の数：10（平均値））

BP-2EM：2, 2-ビス（4-（メタクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン（EO基：2.6（合計値）、共栄社化学株式会社製）

BPE-200：2, 2-ビス（4-（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン（新中村化学工業株式会社製）

FA-024M：ポリアルキレングリコールジメタクリレート（株式会社レゾナック製、EO基の数：12（平均値）、PO基の数：6（平均値））

FA-023M：ポリアルキレングリコールジメタクリレート（株式会社レゾナック製、EO基の数：6（平均値）、PO基の数：12（平均値））

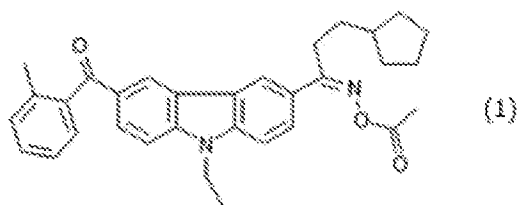
FA-MECH : γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロ
イルオキシエチル- α -フタレート (株式会社レゾナック製)

[0118] (C) 光重合開始剤

B-CIM : 2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-
テトラフェニルビイミダゾール (常州強力電子新材料株式会社製)

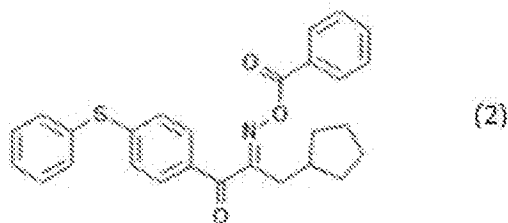
TR-PBG-304 : 下記式(1)で表されるカルバゾール構造を有する
オキシムエステル系光重合開始剤 (常州強力電子新材料株式会社製)

[化1]



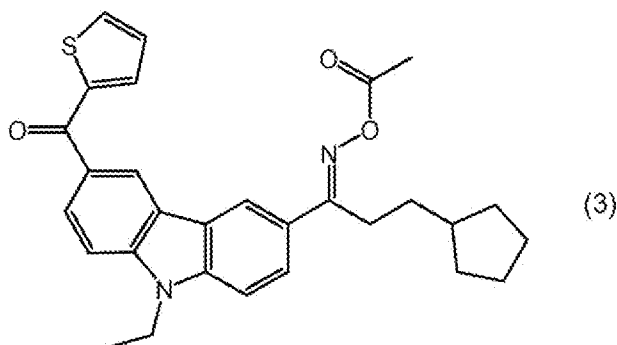
TR-PBG-305 : 下記式(2)で表されるフェニルスルフィド構造を
有するオキシムエステル系光重合開始剤 (常州強力電子新材料株式会社製)

[化2]



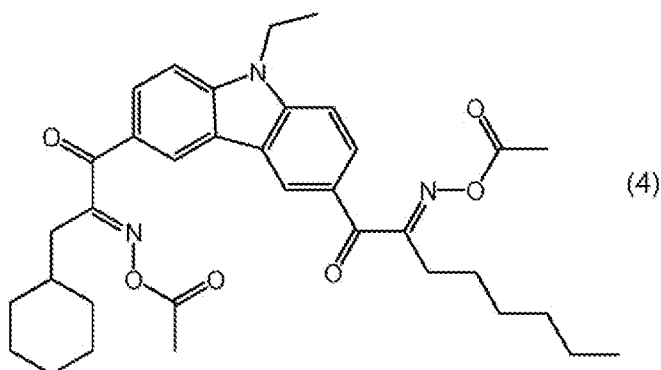
TR-PBG-314 : 下記式(3)で表されるカルバゾール構造を有する
オキシムエステル系光重合開始剤 (常州強力電子新材料株式会社製)

[化3]



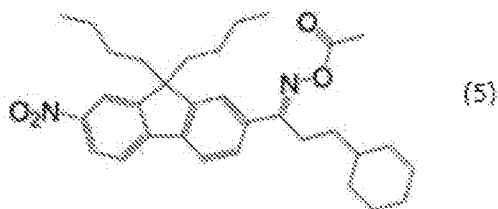
TR-PBG-345 : 下記式 (4) で表されるカルバゾール構造を有するオキシムエステル系光重合開始剤 (常州強力電子新材料株式会社製)

[化4]



TR-PBG-358 : 下記式 (5) で表されるフルオレン構造を有するオキシムエステル系光重合開始剤 (常州強力電子新材料株式会社製)

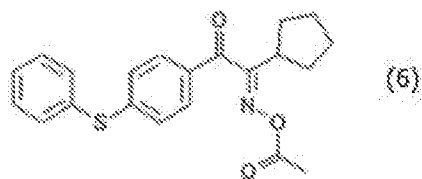
[化5]



TR-PBG-365 : フルオレン構造を有するオキシムエステル系光重合開始剤 (常州強力電子新材料株式会社製)

TR-PBG-3057 : 下記式 (6) で表されるフェニルスルフィド構造を有するオキシムエステル系光重合開始剤 (常州強力電子新材料株式会社製)

[化6]



[0119] (その他成分)

DBA : 9, 10-ジブトキシアントラセン (川崎化成工業株式会社製)

TBC : 4-tert-ブチルカテコール (DIC株式会社製) (重合禁止剤)

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) (発色剤)

MKG : マラカイトグリーン (大阪有機化学工業株式会社製) (染料)

LA-7RD : 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-N-オキシル (株式会社アデカ製)

FA-711MM : 1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン-4-イルメタクリレート (株式会社レゾナック製)

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製)

[0120] <感光性エレメントの作製>

上記で得られた感光性樹脂組成物のそれぞれを厚み16 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ株式会社製、商品名「FS-31」、支持体) 上に、厚みが均一になるように塗布した。次いで、80 $^{\circ}$ C及び120 $^{\circ}$ Cの熱風対流式乾燥器で乾燥して、乾燥後の厚みが25 μ mである感光性樹脂層を形成した。この感光性樹脂層上にポリエチレンフィルム (タマポリ株式会社製、商品名「NF-15」) (保護層) を貼り合わせ、支持体と、感光性樹脂層と、保護層とが順に積層された感光性エレメントをそれぞれ得た。

[0121] <積層体の作製>

銅箔 (厚み: 35 μ m) を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板 (基板、株式会社レゾナック製、商品名「MLC-E-67」) を水洗、酸洗及び水洗を順に行った後、空気流で乾燥した。この銅張積層板を80 $^{\circ}$ Cに加温した。保護層を剥離しながら、感光性樹脂層が銅表面に接するように、上記で得られた感光性エレメントをそれぞれラミネートした。これにより、銅張積層板、感光性樹脂層及び支持体の順に積層された積層体をそれぞれ得た。得られた積層体は、以下に示すレジスト線幅の精度の評価試験にお

ける試験片として用いた。なお、ラミネートは、110℃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。

[0122] <最小現像時間の測定>

上述の積層体を正方形状（5cm×5cm）に切断した後、支持体を剥離することにより試験片を得た。次に、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、試験片における未露光の感光性樹脂層を圧力0.18MPaでスプレー現像（ノズル：フルコンタイプ、処理対象とノズル先端との距離：6cm）し、未露光の感光性樹脂層が除去されたことを目視で確認できる最短の時間を最小現像時間（MD）として得た。

[0123] <レジスト線幅の精度の評価（マスク露光方式）>

上記試験片の支持体上に、41段ステップタブレット（株式会社レゾナック製）及びフォトマスク（ライン幅10μmのラインが抜けるフォトマスク）を載せた。平行光線露光機（株式会社オーク製作所製、商品名：EXM1201）を使用して、フォトマスク面垂直上方より、41段ステップタブレットの残存段数が15段となるエネルギー量で紫外線を照射した。その後、支持体を剥離し、上述の方法で得た最小現像時間の2倍の時間でスプレー現像し、未露光部分を除去した。これにより、銅張積層板上に、感光性樹脂組成物の光硬化物であるレジストパターンを形成した。得られたレジストパターンの線幅を3箇所測定して、その平均値を線幅の実測値（単位：μm）とし、フォトマスクのライン幅の設計値（10μm）に対する実測値の比（実測値/設計値）を求めた。この比（実測値/設計値）の値を、レジスト線幅の精度として表1及び表2に示した。この値が1に近いほど、得られたレジスト線幅は、設計値からのずれが少ない。

[0124]

[表1]

成分		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
(A)成分	A-1	56	56	56	56	56	56	56
(B)成分	FA-321M	44	44	44	44	44	44	44
(C)成分	TR-PBG-304	0.480	-	-	-	-	-	-
	TR-PBG-305	-	0.434	-	-	-	-	-
	TR-PBG-314	-	-	0.476	-	-	-	-
	TR-PBG-345	-	-	-	0.588	-	-	-
	TR-PBG-358	-	-	-	-	0.507	-	-
	TR-PBG-365	-	-	-	-	-	0.477	-
	TR-PBG-3057	-	-	-	-	-	-	0.387
その他	DBA	0.65	0.65	-	-	-	0.65	0.65
	TBC	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	LCV	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	MKG	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	LA-7RD	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	SF-808H	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
溶剤	アセトン	10	10	10	10	10	10	10
	トルエン	16	16	16	16	16	16	16
	メタノール	6	6	6	6	6	6	6
線幅の精度		0.94	0.90	1.00	1.06	0.96	0.93	0.92

[0125]

[表2]

成分		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(A)成分	A-1	56	56	-	-	56	56
	A-2	-	-	55	58	-	-
(B)成分	FA-321M	44	35	33	27	44	44
	BP-2EM	-	5	-	-	-	-
	BPE-200	-	-	7	-	-	-
	FA-024M	-	4	5	-	-	-
	FA-023M	-	-	-	10	-	-
	FA-MECH	-	-	-	5	-	-
(C)成分	B-CIM	6.5	6.0	4.5	3.7	-	-
	TR-PBG-304	-	-	-	-	0.048	0.250
その他	DBA	0.65	0.65	0.65	0.65	-	-
	TBC	0.02	0.015	0.005	0.005	0.02	0.02
	LCV	0.4	0.5	0.5	0.5	0.4	0.4
	MKG	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02
	LA-7RD	0.03	0.01	-	-	0.03	0.03
	FA-711MM	-	1	1	-	-	-
	SF-808H	0.5	0.5	1	0.2	0.5	-
溶剤	アセトン	10	10	10	5	10	10
	トルエン	16	16	10	9	16	16
	メタノール	6	6	6	5	6	6
線幅の精度		1.18	1.16	1.17	1.55	0.60	0.76

[0126] [実施例8～12及び比較例7～10]

<感光性樹脂組成物の作製>

表3に示す各材料を、同表に示す配合量（単位：質量部）で混合し、感光性樹脂組成物の溶液を作製した。なお、表3に示す溶剤以外の成分の配合量（質量部）は、不揮発分の質量（固形分量）である。表3に示す各成分の詳細については、以下の通りである。但し、表1及び表2に示す成分と同じ成分の詳細は上述した通りである。

[0127] ((A) バインダーポリマー)

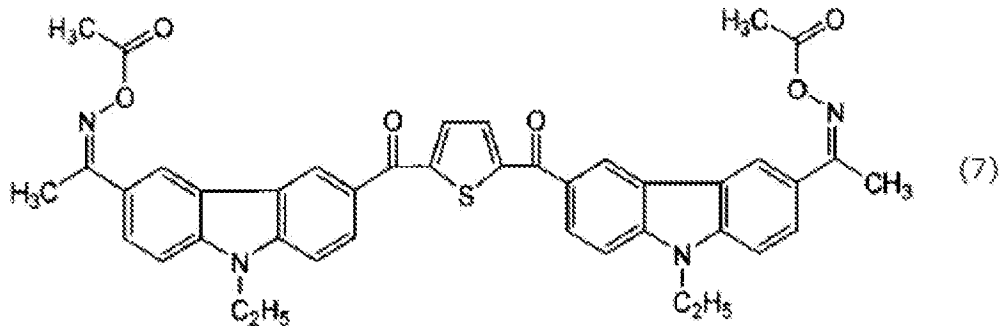
A-3：メタクリル酸／メタクリル酸メチル／スチレン／メタクリル酸ベンジルの共重合体（質量比：27／5／45／23、Mw：47000、酸価：176、1mgKOH/g、Tg：107.0℃）のアセトン／プロピレングリコールモノメチルエーテル（質量比6／1）溶液（固形分：47質量

%)

[0128] (C) 光重合開始剤)

C-1: 下記式(7)で表されるカルバゾール構造を有するオキシムエステル系光重合開始剤(株式会社日本化学研究所製)

[化7]



[0129] <感光性エレメントの作製>

上記で得られた感光性樹脂組成物のそれぞれを厚み $16\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム(東レ株式会社製、商品名「FS-31」、支持体)上に、厚みが均一になるように塗布した。次いで、 80°C 及び 120°C の熱風対流式乾燥器で乾燥して、乾燥後の厚みが $25\ \mu\text{m}$ である感光性樹脂層を形成した。この感光性樹脂層上にポリエチレンフィルム(タマポリ株式会社製、商品名「NF-15」)(保護層)を貼り合わせ、支持体と、感光性樹脂層と、保護層とが順に積層された感光性エレメントをそれぞれ得た。

[0130] <積層体の作製>

銅箔(厚み: $35\ \mu\text{m}$)を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板(基板、株式会社レゾナック製、商品名「MLC-E-679」)を水洗、酸洗及び水洗を順に行った後、空気流で乾燥した。この銅張積層板を 80°C に加温した。保護層を剥離しながら、感光性樹脂層が銅表面に接するように、上記で得られた感光性エレメントをそれぞれラミネートした。これにより、銅張積層板、感光性樹脂層及び支持体の順に積層された積層体をそれぞれ得た。得られた積層体は、以下に示すレジスト線幅の精度の評価試験における試験片として用いた。なお、ラミネートは、 110°C のヒートロール

を用いて、0.4 MPaの圧着圧力、1.0 m/分のロール速度で行った。

[0131] <レジスト線幅の精度の評価（直接描画方式）>

上記試験片の支持体上に41段ステップタブレット（株式会社レゾナック製）を置いた。次いで、LDI露光機（主波長405 nm、株式会社アドテックエンジニアリング製、商品名「DE-1UH」）を用いて、41段ステップタブレットの残存段数が15段となるエネルギー量で露光した。次いで、支持体を剥離し、上述の方法で得た最小現像時間の2倍の時間でスプレー現像し、未露光部分を除去した。これにより、銅張積層板上に、感光性樹脂組成物の光硬化物であるレジストパターン（ライン幅の設計値：10 μm）を形成した。得られたレジストパターンの線幅を3箇所測定して、その平均値を線幅の実測値（単位：μm）とし、フォトマスクのライン幅の設計値（10 μm）に対する実測値の比（実測値/設計値）を求めた。この比（実測値/設計値）の値を、レジスト線幅の精度として表3に示した。この値が1に近いほど、得られたレジスト線幅は、設計値からのずれが少ない。

[0132]

[表3]

成分	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
(A)成分	A-1	56	56	56	56	56	-	-	56
	A-2	-	-	-	-	-	55	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	58	-
(B)成分	FA-321M	35	35	35	35	35	33	27	35
	BP-2EM	5	5	5	5	5	-	-	5
	BPE-200	-	-	-	-	-	7	-	-
	FA-024M	4	4	4	4	4	5	-	4
	FA-023M	-	-	-	-	-	-	10	-
	FA-MECH	-	-	-	-	-	-	5	-
(C)成分	B-CIM	-	-	-	-	6.0	4.5	3.7	3.0
	C-1	0.500	-	-	-	-	-	-	-
	TR-PBG-345	-	0.588	1.764	-	-	-	-	-
	TR-PBG-358	-	-	-	1.514	-	-	-	-
	DBA	-	-	-	-	0.65	0.65	0.65	0.65
	TBC	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.005	0.005	0.015
その他	LCV	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	MKG	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02
	LA-7RD	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	0.01
	FA-711MM	1	1	1	1	1	1	-	1
	SF-808H	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.2	0.5
	アセトン	10	10	10	10	10	10	5	10
溶剤	トルエン	16	16	16	16	16	10	9	16
	メタノール	6	6	6	6	6	6	5	6
	線幅の精度	0.94	0.86	0.90	0.91	0.88	1.39	2.06	1.19

符号の説明

[0133] 1…感光性エレメント、2…支持体、3, 3 2…感光性樹脂層、4…保護層、1 0…導体層、1 5…絶縁層、2 0…マスク、3 0…レジストパターン、4 0…導体パターン、4 2…めっき層、5 0…活性光線。

請求の範囲

- [請求項1] (A) バインダーポリマーと、(B) エチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する光重合性化合物と、(C) 光重合開始剤と、を含有し、
前記(C) 光重合開始剤が、オキシムエステル系光重合開始剤を含み、
前記オキシムエステル系光重合開始剤の含有量が、前記(A) バインダーポリマー及び前記(B) 光重合性化合物の合計100質量部に対して0.3質量部以上である、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(A) バインダーポリマーが、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位と、(メタ)アクリル酸ベンジル又は(メタ)アクリル酸ベンジル誘導体に由来する構造単位とを有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(C) 光重合開始剤が、前記オキシムエステル系光重合開始剤のみからなる、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記オキシムエステル系光重合開始剤が、カルバゾール構造を有する化合物を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記オキシムエステル系光重合開始剤が、フェニルスルフィド構造を有する化合物を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記オキシムエステル系光重合開始剤が、フルオレン構造を有する化合物を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記オキシムエステル系光重合開始剤の含有量が、前記(A) バインダーポリマー及び前記(B) 光重合性化合物の合計100質量部に対して3.0質量部以下である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 直接描画方式に用いられる、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 支持体と、当該支持体上に配置された感光性樹脂層とを備え、
前記感光性樹脂層が、請求項1～8のいずれか一項に記載の感光性

樹脂組成物又はその硬化物を含む、感光性エレメント。

[請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

[請求項11] レジストパターンである、請求項10に記載の硬化物。

[請求項12] 請求項1～8のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂層を基材上に形成する工程と、

前記感光性樹脂層の少なくとも一部に活性光線を照射して、前記感光性樹脂層を硬化させる工程と、

前記感光性樹脂層の未硬化部分を前記基材上から除去して、レジストパターンを形成する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法。

[請求項13] 請求項9に記載の感光性エレメントを用いて感光性樹脂層を基材上に形成する工程と、

前記感光性樹脂層の少なくとも一部に活性光線を照射して、前記感光性樹脂層を硬化させる工程と、

前記感光性樹脂層の未硬化部分を前記基材上から除去して、レジストパターンを形成する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法。

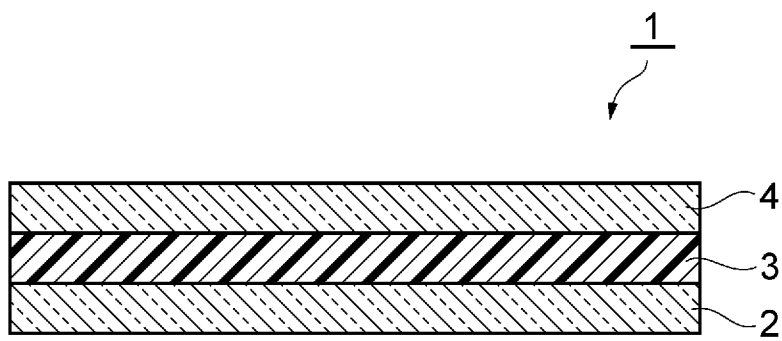
[請求項14] 請求項12に記載のレジストパターンの形成方法によってレジストパターンを前記基材上に形成する工程と、

前記基材及び前記レジストパターンを有する部材にめっき処理又はエッチング処理を施す工程と、を備える、プリント配線板の製造方法。

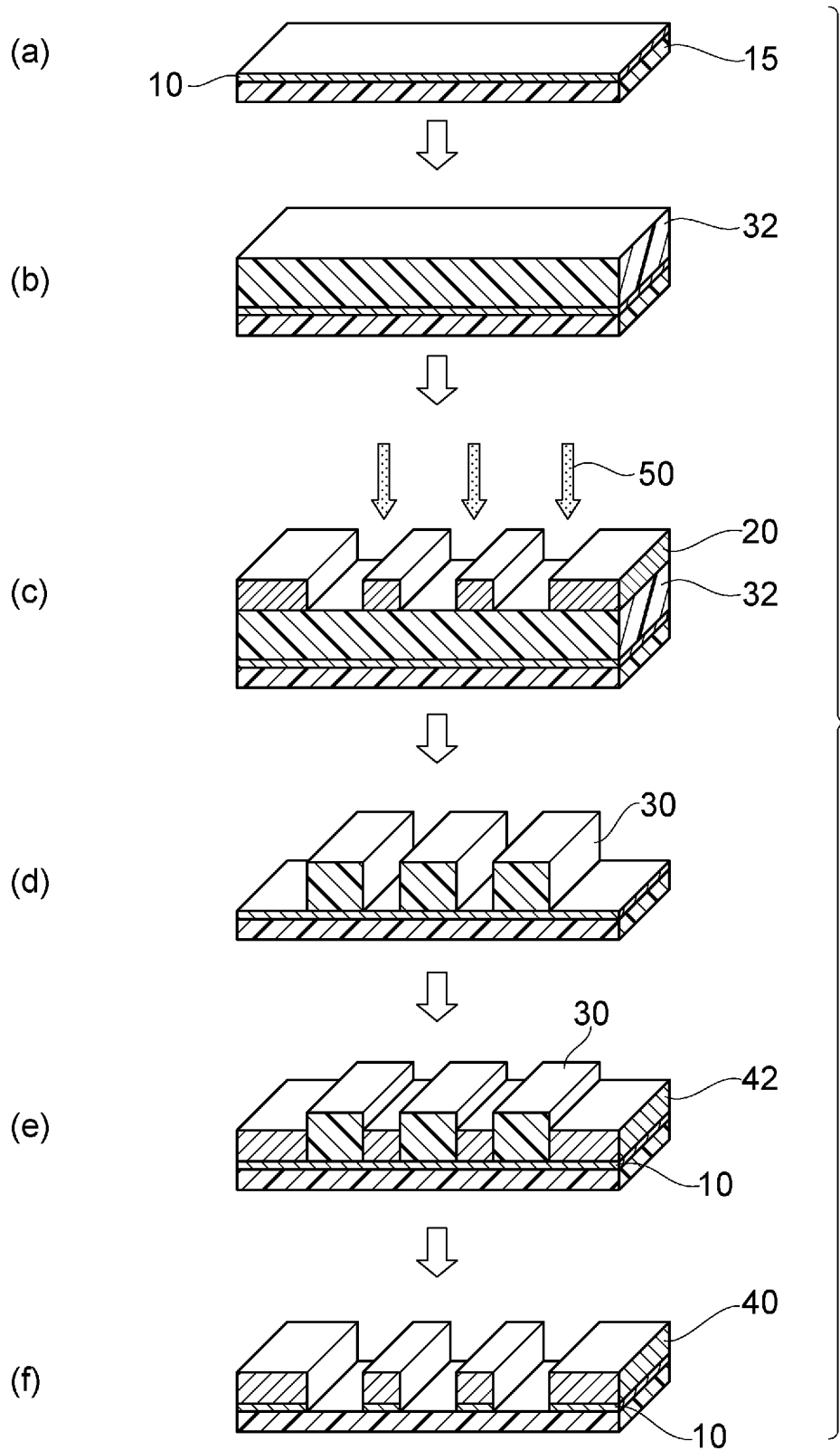
[請求項15] 請求項13に記載のレジストパターンの形成方法によってレジストパターンを前記基材上に形成する工程と、

前記基材及び前記レジストパターンを有する部材にめっき処理又はエッチング処理を施す工程と、を備える、プリント配線板の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G03F 7/028(2006.01)i FI: G03F7/028		
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 Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7221348 B1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 13 February 2023 (2023-02-13) claims, paragraphs [0157]-[0161], [0250]-[0315], examples	1-5, 7-15
A	claims, paragraphs [0157]-[0161], [0250]-[0315], examples	6
X	WO 2022/270209 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 29 December 2022 (2022-12-29) paragraphs [0168]-[0199], examples	1-15
X	KR 10-2021-0066736 A (TAKOMA TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 June 2021 (2021-06-07) paragraphs [0023]-[0208]	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 April 2023		Date of mailing of the international search report 25 April 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/009338

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 7221348 B1	13 February 2023	(Family: none)	
WO 2022/270209 A1	29 December 2022	(Family: none)	
KR 10-2021-0066736 A	07 June 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/028(2006.01)i FI: G03F7/028		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004-7/18 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 7221348 B1 (東洋インキSCホールディングス株式会社) 13.02.2023 (2023 - 02 - 13) [特許請求の範囲], [0157]-[0161], [0250]-[0315], [実施例]	1-5, 7-15
A	[特許請求の範囲], [0157]-[0161], [0250]-[0315], [実施例]	6
X	WO 2022/270209 A1 (富士フイルム株式会社) 29.12.2022 (2022 - 12 - 29) [0168]-[0199], [実施例]	1-15
X	KR 10-2021-0066736 A (TAKOMA TECHNOLOGY CO., LTD.) 07.06.2021 (2021 - 06 - 07) [0023]-[0208]	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	14. 04. 2023	国際調査報告の発送日 25. 04. 2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中山 千尋 2C 7859 電話番号 03-3581-1101 内線 3219	

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/009338

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 7221348 B1	13.02.2023	(ファミリーなし)	
WO 2022/270209 A1	29.12.2022	(ファミリーなし)	
KR 10-2021-0066736 A	07.06.2021	(ファミリーなし)	