

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005146 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/033 (2006.01) C08F 257/02 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08F 267/00 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
C08F 212/08 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C08F 220/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023207

(22) 国際出願日: 2024年6月26日(26.06.2024)

(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 2023-105089 2023年6月27日(27.06.2023) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 飯野 亮 (IINO, Ryo); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP). 古谷 創 (FURUTANI, Hajime); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 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, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, 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))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE RESIN LAMINATE, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND LIKE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性樹脂積層体、及びレジストパターンの形成方法等

(57) Abstract: The present disclosure pertains to a photosensitive resin composition comprising the following components: (A) an alkali-soluble polymer; (B) a compound having an ethylenically unsaturated bond; and (C) a photopolymerization initiator. The component (A) and the component (B) both include aromatic rings. The proportion of the aromatic rings in the component (A) is 0.0045 mol/g or more, and the proportion of the aromatic rings in the component (B) is 0.0017 mol/g or more. The component (A) contains a compound having a hydroxy group as a monomer component. The component (C) contains a biimidazole-based compound in an amount of 4.0 mass% or more with respect to the total amount of solid content in the photosensitive resin composition.

(57) 要約: 本開示は、以下の成分: (A) アルカリ可溶性高分子、(B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び (C) 光重合開始剤、を含む、感光性樹脂組成物であって、前記 (A) 成分及び前記 (B) 成分は、ともに芳香環を含有し、前記 (A) 成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0045 mol/g 以上、かつ、前記 (B) 成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0017 mol/g 以上であり、前記 (A) 成分が、ヒドロキシ基を有する化合物を単量体成分として含有し、前記 (C) 成分が、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビイミダゾール系化合物を 4.0 質量% 以上含む感光性樹脂組成物、に関する。



WO 2025/005146 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性樹脂積層体、及びレジストパターンの形成方法等

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、感光性樹脂積層体、及びレジストパターンの形成方法等に関する。

背景技術

[0002] プリント配線基板は、一般的に、フォトリソグラフィープロセスを用いて製造される。フォトリソグラフィーは、以下の工程によって、基板上に所望の配線パターンを形成する方法である。まず、感光性樹脂組成物を用いて得られる塗膜を基板上に形成し、そして露光及び現像することで、レジストパターンを形成する；次いで、エッチング又はめっき処理することで、導体パターンを基板上に形成する；その後、レジストパターンを除去することで、配線パターンを基板上に形成する。

[0003] 近年、電子機器の小型化、及び高密度化に応じて、従来よりも微細な配線の形成が求められている。このような要求を達成する配線基板の製造方法として、MSAP (Modified Semi Additive Process)、及びSAP (Semi Additive Process) がある。そして、既知の感光性樹脂組成物として、例えば、特許文献1～4に記載される感光性樹脂組成物がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2021／193232号

特許文献2：国際公開第2017／018053号

特許文献3：国際公開第2015／098870号

特許文献4：特開2007－79474号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1～4をはじめ、従来の感光性樹脂組成物には、各種特性の向上を図る観点で、いまだ改良の余地があった。

[0006] そこで、本開示の目的は、所望の特性に優れた感光性樹脂層を実現可能な、感光性樹脂組成物を提供することである。また、本開示の目的は、感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体、及びそのロールを提供すること、更には、感光性樹脂組成物の製造方法、及びレジストパターンの形成方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一態様は、以下のとおりである。

[1]

以下の成分：

(A) アルカリ可溶性高分子、

(B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び

(C) 光重合開始剤、

を含む、感光性樹脂組成物であって、

前記(A)成分及び前記(B)成分は、ともに芳香環を含有し、

前記(A)成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0045 mol/g 以上、かつ、

前記(B)成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0017 mol/g 以上であり、

前記(A)成分が、ヒドロキシ基を有する化合物を単量体成分として含有し、

前記(C)成分が、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビイミダゾール系化合物を4.0質量%以上含む

感光性樹脂組成物。

[2]

前記（Ａ）成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が５１質量％以上であり、

前記（Ｂ）成分は、前記（Ｂ）成分の総量を基準として、ビスフェノールＡ型骨格を有する化合物を７０質量％以上含む、項目１に記載の感光性樹脂組成物。

[３]

前記（Ａ）成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が５５質量％以上である、項目１又は２に記載の感光性樹脂組成物。

[４]

前記（Ｂ）成分は、前記（Ｂ）成分の総量を基準として、ビスフェノールＡ型骨格を有する化合物を８０質量％以上含む、項目１～３のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[５]

前記（Ｃ）成分は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビミダゾール系化合物を５．０質量％以上含む、項目１～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[６]

前記（Ｃ）成分は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビミダゾール系化合物を６．０質量％以上含む、項目１～５のいずれか１項のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[７]

前記感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂層２５μｍにおける、波長３６５ｎｍの透過率が４５％以上である、項目１～６のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[８]

前記透過率が６０％以上である、項目７に記載の感光性樹脂組成物。

[９]

支持フィルムと、
項目 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂層
と、
を備える、感光性樹脂積層体。

[1 0]

前記感光性樹脂層の、厚み $25\ \mu\text{m}$ における波長 $365\ \text{nm}$ の透過率が、
45 % 以上である、項目 9 に記載の感光性樹脂積層体。

[1 1]

項目 9 又は 1 0 に記載の感光性樹脂積層体を捲回して成る、ロール。

[1 2]

以下の成分：（A）アルカリ可溶性高分子、
（B）エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び
（C）光重合開始剤、
を含む、感光性樹脂組成物の製造方法であって、
前記（A）成分及び前記（B）成分は、ともに芳香環を含有し、
前記（A）成分のうち、前記芳香環の割合が $0.0045\ \text{mol/g}$ 以上
である該（A）成分を用い、かつ、
前記（B）成分のうち、前記芳香環の割合が $0.0017\ \text{mol/g}$ 以上
である該（B）成分を用いる、
感光性樹脂組成物の製造方法。

[1 3]

項目 9 又は 1 0 に記載の感光性樹脂積層体を用いる、レジストパターンの
形成方法であって、

以下の工程：

感光性樹脂積層体を基板に積層する工程；

積層した前記感光性樹脂積層体における、前記感光性樹脂層を露光する工
程；及び

露光後の前記感光性樹脂層を現像する工程；

を含む、レジストパターンの形成方法。

[0008] 本発明に関連する態様は、以下のとおりである。

[1 A]

以下の成分：

(A) アルカリ可溶性高分子、

(B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び

(C) 光重合開始剤、

を含む、感光性樹脂組成物であって、

前記(A)成分及び前記(B)成分は、ともに芳香環を含有し、

前記(A)成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0045 mol/g 以上、かつ、

前記(B)成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0017 mol/g 以上である、

感光性樹脂組成物。

[2 A]

前記(A)成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が51質量%以上であり、

前記(B)成分は、前記(B)成分の総量を基準として、ビスフェノールA型骨格を有する化合物を70質量%以上含み、かつ、

前記(C)成分は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビイミダゾール系化合物を4.0質量%以上含む、項目1 Aに記載の感光性樹脂組成物。

[3 A]

前記(A)成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が55質量%以上である、項目1 A又は2 Aに記載の感光性樹脂組成物。

[4 A]

前記(B)成分は、前記(B)成分の総量を基準として、ビスフェノール

A型骨格を有する化合物を80質量%以上含む、項目1A～3Aのいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[5A]

前記(C)成分は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビミダゾール系化合物を5.0質量%以上含む、項目1A～4Aのいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[6A]

前記感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂層25 μ mにおける、波長365nmの透過率が45%以上である、項目1A～5Aのいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[7A]

前記透過率が60%以上である、項目6Aに記載の感光性樹脂組成物。

[8A]

支持フィルムと、

項目1A～7Aのいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂層と、

を備える、感光性樹脂積層体。

[9A]

前記感光性樹脂層の、厚み25 μ mにおける波長365nmの透過率が、45%以上である、項目8Aに記載の感光性樹脂積層体。

[10A]

項目8A又は9Aに記載の感光性樹脂積層体を捲回して成る、ロール。

[11A]

以下の成分：(A)アルカリ可溶性高分子、

(B)エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び

(C)光重合開始剤、

を含む、感光性樹脂組成物の製造方法であって、

前記(A)成分及び前記(B)成分は、ともに芳香環を含有し、

前記（A）成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0045 mol/g 以上である該（A）成分を用い、かつ、

前記（B）成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0017 mol/g 以上である該（B）成分を用いる、

感光性樹脂組成物の製造方法。

[12A]

項目8A又は9Aに記載の感光性樹脂積層体を用いる、レジストパターンの形成方法であって、

以下の工程：

感光性樹脂積層体を基板に積層する工程；

積層した前記感光性樹脂積層体における、前記感光性樹脂層を露光する工程；及び

露光後の前記感光性樹脂層を現像する工程；

を含む、レジストパターンの形成方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、所望の特性に優れた感光性樹脂層を実現可能な、感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、感光性樹脂層を有する感光性樹脂積層体、及びそのロールを提供すること、更には、感光性樹脂組成物の製造方法、及びレジストパターンの形成方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の実施形態（以下、「本実施形態」と略記する。）について説明する。本発明は、本実施形態に限定されず、また、その要旨の範囲内で種々変形して実施可能である。本明細書中、各数値範囲の上限値及び下限値は、任意に組み合わせられてよく、また、実施例に記載の値に置き換わってよい。

本願明細書中、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、「（メタ）アクリロイル基」は、アクリロイル基又はメタクリロ

イル基を意味し、また、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。

本願明細書中、特に断りがない限り、各種の数値、及び特性等は、実施例に記載の手法に準じて測定されてよい。

[0011] [感光性樹脂組成物]

本実施形態は、以下の成分：

- (A) アルカリ可溶性高分子、
- (B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び
- (C) 光重合開始剤、

を含む、感光性樹脂組成物であって、

前記(A)成分及び前記(B)成分は、ともに芳香環を含有し、

前記(A)成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0045 mol/g 以上、かつ、

前記(B)成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0017 mol/g 以上である、

感光性樹脂組成物である。

特に、本実施形態の感光性樹脂組成物は、

前記(A)成分が、ヒドロキシ基を有する化合物を単量体成分として含有し、前記(C)成分が、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビミダゾール系化合物を4.0質量%以上含む。

[0012] 本発明者らは、(A)成分、及び(B)成分にそれぞれ、所定の割合以上の芳香環を含有せしめることに着目した。

ここで、感光性樹脂組成物に対する露光、及び現像を経てレジストパターンを形成するとき、得られる該レジストパターン上に、該組成物が残存する場合がある。このため、このような残存物(現像残渣)を除去する目的のもと、現像後に形成されるレジストパターンにプラズマ処理が行われる場合がある。この点、本実施形態において、(A)成分、及び(B)成分にそれぞれ含まれる芳香環が、感光性樹脂層の化学的な安定性の向上に貢献し、ひい

ては、プラズマ耐性の向上が図られている。

(A) 成分のうち、芳香環の割合は、 0.0082 mol/g 以下でよく、また、(B) 成分のうち、芳香環の割合は、 0.0056 mol/g 以下でよい。

[0013] 特に、以下の事項：

前記(A)成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が51質量%以上であり、

前記(B)成分は、前記(B)成分の総量を基準として、ビスフェノールA型骨格を有する化合物を70質量%以上含む、

ことを満たす感光性樹脂組成物は、本実施形態の効果を奏し易い。

芳香環を含む化合物のなかでも、スチレン、及びビスフェノールA型骨格を有する化合物は、プラズマ耐性を好適に向上させ易い。また、スチレン、及びビスフェノールA型骨格を有する化合物を用いることで、それぞれを(A)成分、及び(B)成分として感光性樹脂組成物中に好適に導入し易い。感光性樹脂組成物において、芳香環の割合が多くなると樹脂粘度が上がり易くなるので、ラジカル重合効率が低下し易くなり、この場合、ビミダゾール系化合物を多く配合すること、すなわち、感度低下の抑止を図ることも可能になる。

[0014] また、前記感光性樹脂組成物を露光することで得られる感光性樹脂層 $25 \mu\text{m}$ における、波長 365 nm の透過率が45%以上であることが好ましく、前記透過率が60%以上であることが好ましい。これによれば、良好な密着性（感光性樹脂層と基板との密着性）を実現し易い。

増感剤と、比較的多量のビミダゾール系化合物と、の組み合わせにより、感度の低下を防止し易い。他方、増感剤を低減させれば、透過率の向上に有利であり、また、増感剤を低減させる分、更にビミダゾール系化合物を増量するような設計を実現し易い。本実施形態の感光性樹脂組成物は、この種の組成設計の幅が広く、すなわち、感度と、密着性と、の両立が可能である。

[0015] (A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分は、それぞれ、1 種を単独で又は2 種以上を組み合わせ使用可能である。感光性樹脂組成物が、(A) 成分、(B) 成分、及び(C) 成分以外の他の成分を含む場合、かかる他の成分も、1 種を単独で又は2 種以上を組み合わせ使用されてよい。

[0016] ≪(A) 成分：アルカリ可溶性高分子≫

[0017] (A) 成分は、アルカリ可溶性高分子である。

(A) 成分は、カルボキシル基を有することが好ましく、アルカリ可溶性を好適に発現する観点から、50～600 mg KOH/g の酸価を有することが好ましい。(A) 成分の酸価は、60 mg KOH/g 以上でよく、80 mg KOH/g 以上でよく、500 mg KOH/g 以下でよく、400 mg KOH/g 以下でよい。

[0018] (A) 成分は、後述する「第一の単量体」から選択される少なくとも1 種を含む、繰り返し単位を有することが好ましく、該「第一の単量体」から選択される少なくとも1 種と、後述する「第二の単量体」から選択される少なくとも1 種と、をともに含む、繰り返し単位を有することがより好ましい。

また、(A) 成分中の単量体成分の割合は、(A) 成分として1 種のアルカリ可溶性高分子のみを含む場合、共重合比であり、(A) 成分として2 種以上のアルカリ可溶性高分子が用いられる場合、各アルカリ可溶性高分子の含有比を重みとして、共重合比の加重平均値である。

[0019] (A) 成分のうち、芳香環の割合は、0.0045 mol/g 以上である。芳香環の割合を0.0045 mol/g 以上にすることはプラズマ耐性を向上させる観点から好ましく、同様の観点から0.0050 mol/g 以上がより好ましく、0.0053 mol/g が更に好ましく、0.0058 mol/g 以上が特に好ましく、0.0063 mol/g 以上がさらに好ましく、0.0067 mol/g 以上が最も好ましい。また、現像性を向上させる観点から0.0082 mol/g 以下が好ましく、0.0077 mol/g 以下がさらに好ましく、0.0067 mol/g 以下がより好ましい。

芳香環は、第一の単量体に由来してもよく、第二の単量体に由来してもよ

く、第一の単量体、及び第二の単量体の両方に由来してもよい。ただ、所望の（A）成分を実現し易いことから、芳香環の割合は、少なくとも第二の単量体に由来することが好ましい。

（A）成分中の芳香環の割合は、（A）成分中の各単量体成分に含まれる芳香環の割合を、（A）成分中の各単量体成分の含有量の加重平均をとることで算出できる。（A）成分中の各単量体成分に含まれる芳香環の割合は、（単量体1分子中に含まれる芳香環の個数／単量体の分子量）によって算出できる。

[0020] （A）成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が40質量%以上であってよい。

ここで、前記（A）成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が51質量%以上であることが好ましい。これによれば、本実施形態の効果を奏し易い。同様の観点から、スチレンに由来する構成単位の割合が52質量%以上、55質量%以上、また、60質量%以上であることがより好ましく、65%以上であることがさらに好ましい。スチレンに由来する構成単位の割合は、85質量%以下でよい。

[0021] （A）成分の重量平均分子量（ M_w ）は、10,000～60,000であることが好ましい。重量平均分子量を60,000以下にすることは、レジストパターンの柔軟性と解像性を両立する観点から好ましく、同様の観点から55,000以下にすることがより好ましく、50,000未満にすることが更に好ましい。

同様の観点から、重量平均分子量を10,000以上にすることが好ましく、14,000以上にすることがより好ましく、25,000以上にすることが更に好ましい。

[0022] （A）成分の多分散度 {（A）成分の重量平均分子量（ M_w ）／（A）成分の数平均分子量（ M_n ）} は、1.0～6.0であることが好ましく、1.0～5.0であることがより好ましく、1.0～4.0であることが更に好ましく、1.0～3.0であることが特に好ましい。

[0023] (A) 成分として、2 種以上を混合したものの使用する場合、複数の (A) 成分における分子量、及び多分散度は、含有比を重みとして扱った場合の加重平均値が、各種範囲に収まるように選ばれることが好ましい。

[0024] <第一の単量体>

第一の単量体は、その分子中にカルボキシル基を有する。

第一の単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、4-ビニル安息香酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステルが挙げられる。これらのなかでも、密着性、及び解像性が優れる観点から、(メタ) アクリル酸が好ましく、メタクリル酸がより好ましい。

(メタ) アクリル酸について、「メタクリル酸」は、化学式 $C_4H_6O_2$ で表される化合物を意味し、また、「アクリル酸」は、化学式 $C_3H_4O_2$ で表される化合物を意味する。

[0025] (A) 成分中の第一の単量体の割合は、全単量体成分の合計質量を基準として、10～50 質量%であることが好ましい。該割合を 10 質量%以上にすることは、密着性、及び解像性が優れる観点から好ましく、15 質量%以上がより好ましく、18 質量%以上が更に好ましく、21 質量%以上が更に好ましく、23 質量%以上が特に好ましく、24 質量%以上が最も好ましい。該割合を 50 質量%以下にすることは、密着性、及び解像性が優れる観点から好ましく、35 質量%以下がより好ましく、30 質量%以下が更に好ましく、29 質量%以下が更に好ましく、27 質量%以下が特に好ましく、26 質量%以下が最も好ましい。

[0026] <第二の単量体>

第二の単量体は、その分子中に重合性不飽和基を少なくとも 1 個有する。

第二の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル

(メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ペンタメチルピペリジル (メタ) アクリレート、テトラメチルピペリジル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、エチルカルビトール (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシトリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、(2-メチル-2-エチル-1,3-ジオキソラン-4-イル) メチル (メタ) アクリレート、環状トリメチロールプロパンホルマール (メタ) アクリレート、3,3,5-トリメチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、等の (メタ) アクリレート類；メチルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、スチレンダイマー、及びスチレントリマー等のスチレン誘導体類；酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類；並びに (メタ) アクリロニトリル等が挙げられる。

[0027] 第二の単量体は、芳香環を有する化合物を含むことが好ましい。(A) 成分中の該化合物の割合は、全単量体成分の合計質量を基準として、45～90質量%が好ましい。該割合を45質量%以上にするとは、密着性、及び解像性が優れる観点から好ましく、50質量%以上がより好ましく、55質量%以上が更に好ましく、60質量%以上が更により好ましく、65質量%以上が特に好ましい。該割合を90質量%以下にするとは、現像性が優れる観点から好ましく、80質量%以下がより好ましい。

[0028] 芳香環を有する化合物としては、例えば、スチレン、ベンジル (メタ) アクリレート、メチルスチレン、ビニルトルエン、tert-ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、スチレンダイマー、及びスチレントリマー等のスチレン誘導体類、2-[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)]-4

ーヒドロキシフェニル] エチル (メタ) アクリレートが挙げられる。これらのなかでも、スチレン、ベンジル (メタ) アクリレートが好ましく、スチレンがより好ましく、スチレンとベンジル (メタ) アクリレートの両方を含んでいることがさらに好ましい。

[0029] 第二の単量体は、脂環を有する化合物を含んでよい。(A) 成分中の該化合物の割合は、全単量体成分の合計質量を基準として、10～40質量%でよい。

[0030] 脂環を有する化合物としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル基等の環状炭化水素基を1つ有する基、又はそれらの誘導体からなる基を有する (メタ) アクリル酸エステルが挙げられ、また、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、アダマンチル基、及びイソボルニル基等の環状炭化水素を2以上有する基、又はそれらの誘導体からなる基を有する (メタ) アクリル酸エステルが挙げられる。

[0031] 第二の単量体は、ヒドロキシ基を有する化合物を含んでよい。(A) 成分中の該化合物の割合は、全単量体成分の合計質量を基準として、1.0～25質量%が好ましく、1～10質量%がより好ましく、1～6質量%が更に好ましい。該割合を上記範囲内に制御することは、密着性、及び解像性が優れる観点から好ましい。

[0032] ヒドロキシ基を有する化合物としては、例えば、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、具体的には、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、グリセリン系 (メタ) アクリレート (例えば、グリセリンモノ (メタ) アクリレート) が挙げられる。これらは入手が比較的容易である。そして、それでいて、現像性、及び密着性を制御し易く、ゆえに、各種特性に優れたレジストパターンを実現し易い。

[0033] 第二の単量体は、上記以外の化合物、例えば、
上記以外の (メタ) アクリル酸アルキルエステル (鎖状アルキルエステル

、及び環状アルキルエステル)、上記以外の共役ジエン化合物、上記以外の極性モノマー(アミノ基含有モノマー、アミド基含有モノマー、シアノ基含有モノマー、及びエポキシ基含有モノマー等)、上記以外の架橋性モノマー、上記以外の酸無水物が挙げられる。

[0034] <(A)成分の合成>

(A)成分の合成は、上記で説明された単数又は複数の単量体を、アセトン、メチルエチルケトン、イソプロパノール等の溶媒で希釈した溶液に、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリル等のラジカル重合開始剤を適量添加し、加熱攪拌することにより行われることが好ましい。混合物の一部を反応液に滴下しながら合成を行う場合もあり、また、反応終了後、更に溶媒を加えて、所望の濃度に調整する場合もある。合成手段としては、溶液重合以外に、リビングラジカル重合、塊状重合、懸濁重合、又は乳化重合を用いてもよい。

[0035] (A)成分の含有量の割合は、感光性樹脂組成物の全固形分質量を基準として、10質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよく、25質量%以上であってもよく、30質量%以上であってもよく、35質量%以上であってもよく、40質量%以上であってもよく、45質量%以上であってもよく、50質量%以上であってもよく、55質量%以上であってもよく、60質量%以上であってもよい。また、90質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよく、70質量%以下であってもよく、60質量%以下であってもよく、50質量%以下であってもよい。

[0036] (A)成分の含有量の割合を90質量%以下にすることは、現像時間を制御する観点から好ましい。他方、該割合を10質量%以上にすることは、耐エッジフューズ性を向上させる観点、つまり、フィルム端面からの感光性樹脂層の染み出しを抑制する観点から好ましい。なお、耐エッジフューズ性は、感光性樹脂積層体を捲回して成るロールに対して、特に要求される場合がある。

[0037] <<(B)成分：エチレン性不飽和結合を有する化合物>>

(B) 成分は、エチレン性不飽和結合を有する化合物である。

(B) 成分のうち、芳香環の割合は、 0.0017 mol/g 以上である。芳香環の割合を 0.0017 mol/g 以上にすることはプラズマ耐性を向上させる観点から好ましく、同様の観点から 0.0019 mol/g 以上がより好ましく、 0.0021 mol/g が更に好ましく、 0.0022 mol/g 以上が特に好ましく、 0.0025 mol/g 以上がさらに好ましく、 0.0030 mol/g 以上が最も好ましい。また、現像性を向上させる観点から 0.0056 mol/g 以下が好ましく、 0.0025 mol/g 以下がさらに好ましく、 0.0022 mol/g 以下がより好ましい。

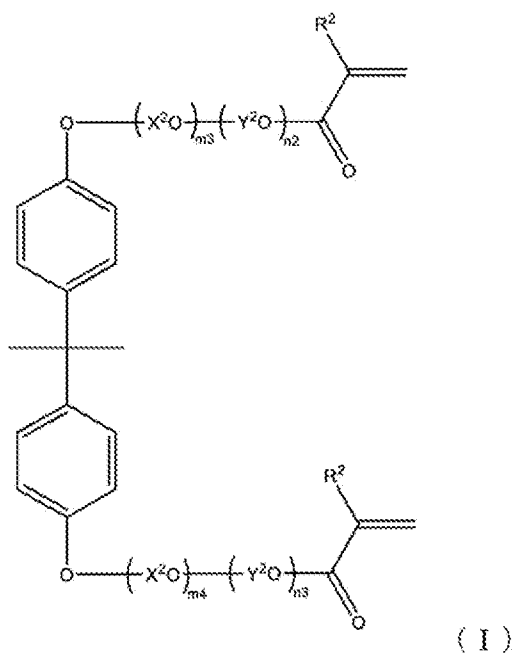
前記 (B) 成分は、前記 (B) 成分の総量を基準として、ビスフェノール A 型骨格を有する化合物を 61 質量%以上含むことが好ましい。これによれば、本実施形態の効果を奏し易い。同様の観点から、ビスフェノール A 型骨格を有する化合物の割合が 70 質量%以上、75 質量%以上、また、80 質量%以上であることがより好ましく、90 質量%以上であることがさらに好ましく、100 質量%であることが最も好ましい。

なお、本願明細書中、「ビスフェノール A 型骨格を有する化合物」の概念には、ビスフェノール A 型骨格を有する化合物を水素化したもの、すなわち、水添ビスフェノール A 型骨格を有する化合物も含まれる。

[0038] ビスフェノール A 型骨格を有する化合物としては、例えば、下記一般式 (I) :

一般式 (I)

[化1]



(式中、 R^2 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基であり、 X^2O 及び Y^2O は、それぞれ独立に、オキシエチレン基又はオキシプロピレン基であり、 m_3 、 m_4 、 n_2 及び n_3 は、それぞれ独立に、0～40の整数であり、 $m_3 + m_4$ は、1～40であり、そして $n_2 + n_3$ は、0～20である。)

で表される、ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0039] (B)成分は、エチレン性不飽和結合を一分子中に2個以上有する化合物を含むことが好ましい。感光性樹脂組成物は、一分子中に3個のエチレン性不飽和結合を有する化合物を更に含んでもよく、一分子中に4個、5個、又は6個のエチレン性不飽和結合を有する化合物を更に含んでもよい。

[0040] (B)成分は、(メタ)アクリロイル基を含む化合物(以下、(メタ)アクリレート化合物)を含むことが好ましく、2官能以上の、(メタ)アクリレート化合物を含むことがより好ましい。「2官能以上の、(メタ)アクリレート化合物」とは、一分子中に(メタ)アクリロイル基を2つ以上有する化合物を意味する。

[0041] (B)成分が(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。(メタ

）アクリレート化合物としては、例えば、レジストパターンの密着性と柔軟性の観点から、2官能の（メタ）アクリレート化合物と、3官能以上の（メタ）アクリレート化合物とを含んでよく、例えば、4官能、5官能、又は6官能の、（メタ）アクリレート化合物を含んでよい。

[0042] 2官能の（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、アルキルジ（メタ）アクリレート、1,3-ビス（メタ）アクリロイルオキシ-2-プロパノール、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカノールジ（メタ）アクリレート、エトキシ化（水添）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化（水添）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコキシ化（水添）ビスフェノールAジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0043] 2官能の（メタ）アクリレート化合物の市販品としては、例えば、NKエステル（登録商標）A-HD-N、同A-NOD-N、同A-DOD-N、同A-NPG、同701A、同A-200、同A-400、同A-600、同A-1000、同APG-200、同APG-400、同APG-700、同A-PTMG65、同A-DCP、同ABE-300、同A-BPE-4、同A-BPE-10、同A-BPE-20、同HD-N、同NOD-N、同DOD-N、同NPG、同701、同2G、同3G、同4G、同9G、同14G、同23G、同9PG、同DCP、同BPE-80N、同BPE-100、同BPE-200、同BPE-500、同BPE-900、同BPE-1300N、NKオリゴ（登録商標）UA-4200、同UA-160TM、同UA-290TM、同UA-W2A、同UA-4400、同UA-122P、同U-200PA（以上、新中村化学工業（株）製）、ライトアクリレート（登録商標）3EG-A、同4EG-A、同9EG-A、同14EG-A、同PTMGA-250、同NP-A、同MPD-A、同1.6HX-A、同1.9ND-A、同DCP-A、同BP-4EAL、同BP-4PA、同HPP-A、ライトエステルG-201P（以上、共栄社化学（株）

）製）、ファンクリル（登録商標）FA-124AS、同FA-023M、同FA-121M、同FA-124M、同FA-125M、同FA-129AS、同FA-137M、同FA-220M、同FA-222A、同FA-240A、同FA-240M、同FA-320M、同FA-3218M、同FA-321A、同FA-321M、同FA-324A、同FA-731A、同FA-P240A、同FA-P270A、同FA-PTG9A、同FA-PTG9M、同FA-PTG28A、同FA-PTG49A（以上、レゾナック（株）製）、DPGDA、HDDA、TPGDA、EBECRYL 145、EBECRYL 150、PEG400DA、EBECRYL 111、IRR 214-K、EBECRYL 130、EBECRYL PEG200DMA（以上、ダイセル・オルネクス（株）製）、SR212、SR213、SR230、SR238F、SR259、SR268、SR272、SR306H、SR344、SR349、SR508、CD560、CD561、CD564、SR601、SR602、SR610、SR833S、SR9003、SR9045、SR9209、SR205、SR206、SR209、SR210、SR214、SR231、SR239、SR248、SR252、SR297、SR348、SR480、CD540、CD541、CD542、SR603、SR644、SR9036（以上、アルケマ（株）製）、KAYARAD（登録商標）NPGDA、同PEG400DA、同FM-400、同R-167、同HX-220、同HX-620、同R-551、同R-712、同R-604、同R-684（以上、日本化薬（株）製）が挙げられる。

[0044] 3官能以上の、（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（トリ／テトラ）（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパン（テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトール（テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0045] また、3官能以上の（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、トリメチロールプロパンのアルキレンオキシド変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリンのアルキレンオキシド変性トリ（メタ）アクリレート、アルキレンオキシド変性イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、アルキレンオキシド変性ペンタエリスリトール（トリ／テトラ）（メタ）アクリレート、アルキレンオキシド変性ジトリメチロールプロパン（テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレート、アルキレンオキシド変性ジペンタエリスリトール（テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレートも挙げられる。

[0046] 3官能以上の、（メタ）アクリレート化合物の市販品としては、例えば、NKエステル（登録商標）A-TMPT、同A-TMPT-9EO、同AT-2OE、同A-GLY-3E、同A-GLY-9E、同A-GLY-2OE、同A-9300、同A-9200YN、同A-TMM-3、同A-TMM-3L、同A-TMM-3LM-N、同A-TMMT、同ATM-35E、同AD-TMP、同A-DPH、同A-9550、同A-DPH-12E、同TPOA-50、NKオリゴ（登録商標）UA-7100、同UA-1100H、同U-6LPA、同UA-33H、同U-10HA、同U-10PA、同U-15HA（以上新中村化学工業（株）製）、ライトアクリレート（登録商標）TMP-A、cPE-3A、同PE-4A、同DPE-6A（以上共栄社化学（株）製）、FA-731A（レゾナック（株）製）、TMPTA、EBECRYL 160S、OTA 480、PETIA、PETRA、EBECRYL 40、PETA、EBECRYL 140、EBECRYL 1140、EBECRYL 1142、DPHA、EBECRYL 895、EBECRYL 896、EBECRYL TMPTMA（以上ダイセル・オルネクス（株）製）、SR351S、SR368、SR415、SR444、SR454、SR492、SR499、CD501、SR502、SR9020、D9021、SR9035、SR295、SR355、SR399、SR494、SR9041（以上アルケマ（株）製）、KAYARAD（登録商標）GPO-303、同TMPTA、同THE-

330、同TPA-330、同PET-30、同T-1420(T)、同RP-1040、同DPHA、同DPEA-12、同D-310、同DPCA-20(以上日本化薬(株)製)が挙げられる。

[0047] 3官能以上の、(メタ)アクリレート化合物の含有量は、(B)成分の総量を基準として、0~50質量%でよく、0~25質量%でよく、1~15質量%でよい。

[0048] 具体的に、(B)成分に含まれてよい化合物としては、

ビスフェノールAの両端に、それぞれ平均5molずつのEOを付加したポリエチレングリコールのジメタクリレート(上記「FA-321M」、製品名)；

ビスフェノールAの両端に、それぞれ平均2molずつのEOを付加したポリエチレングリコールのジメタクリレート；

POの繰り返し単位を一分子当たり平均12個有するポリプロピレングリコールに、EOを更に両端にそれぞれ平均3molずつ付加したポリアルキレングリコールのジメタクリレート；

が挙げられる(「EO」はエチレンオキシドの略記であり、また、「PO」はプロピレンオキシドの略記である)。

上記一般式(1)で表される化合物との関係では、例えば、上記「FA-321M」は、 R^2 =メチル基、 X^2O =オキシエチレン基、 $m_3+m_4=10$ 、 $n_2=n_3=0$ 、として表される。

[0049] (B)成分の含有量の割合は、感光性樹脂組成物の全固形分質量を基準として、感度、タック性、及び追従性の観点から30質量%以上が好ましく、35質量%以上が好ましい。また、耐エッジフューズ性、タック性、及び解像性の観点から50質量%以下が好ましく、45質量%以下が好ましく、42質量%以下が好ましい。

[0050] 耐エッジフューズ性、タック性、及び解像性の観点から、感光性樹脂組成物に含まれる、(A)成分の含有量に対する(B)成分の含有量(すなわち、(B)成分の含有量/(A)成分の含有量)は、1.4以下が好ましく、

1. 3以下が好ましく、1. 2以下が好ましく、1. 1以下が好ましい。下限は0. 6以上が好ましく、0. 7以上が好ましく、0. 8以上が好ましく、0. 9以上が好ましく、1. 0以上が好ましい。

[0051] 感光性樹脂組成物の、固形分100gあたりのエチレン性不飽和結合の数は、0. 1～0. 3molに制御されることが好ましい。0. 1mol以上に制御されることで、現像後の水洗工程において、硬化したレジストパターンから感光性樹脂成分が溶出すること、ひいては、水洗工程における汚染を防止し易い。0. 3mol以下に制御することで、現像後の水洗工程において、硬化したレジストパターンが欠けて脱落すること、ひいては、水洗工程の汚染を防止し易い。

[0052] 感光性樹脂組成物の、固形分100gあたりのエチレン性不飽和結合の数は、好ましくは0. 1mol以上であり、より好ましくは0. 11mol以上であり、より好ましくは0. 12mol以上であり、より好ましくは0. 13mol以上である。また、好ましくは0. 3mol以下であり、好ましくは0. 28mol以下であり、好ましくは0. 25mol以下であり、好ましくは0. 22mol以下であり、好ましくは0. 20mol以下であり、好ましくは0. 18mol以下であり、好ましくは0. 15mol以下である。

[0053] ≪(C)成分：光重合開始剤≫

(C)成分は、光重合開始剤である。光重合開始剤は、活性光線によりラジカルを発生し、これにより、エチレン性不飽和結合を有する化合物の重合を開始させ易い。

前記(C)成分は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビイミダゾール系化合物を3. 5質量%以上含んでよい。ここで、前記(C)成分は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビイミダゾール系化合物を4. 0質量%以上含むことが好ましく、4. 2質量%以上含むことがより好ましく、5. 0質量%以上含むことがさらに好ましく、6. 0%以上含むことが特に好ましく、6. 2質量%以上含むことが最も好ましい。

これによれば、本実施形態の効果を奏し易い。また、ビイミダゾール系化合物の含有量の割合は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、10質量%以下でよく、8.0質量%以下でよい。

(A) 成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が40質量%以上であってよい。

[0054] (C) 成分としては、例えば、ビイミダゾール系化合物、N-アリールー α -アミノ酸化合物、キノン化合物、芳香族ケトン化合物、アントラセン誘導体、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ジアルキルケタール化合物、チオキサントン化合物、ジアルキルアミノ安息香酸エステル化合物、オキシムエステル化合物、アクリジン化合物、ピラゾリン誘導体、N-アリールアミノ酸のエステル化合物、及びハロゲン化合物が挙げられる。

[0055] ビイミダゾール系化合物は、ビイミダゾール構造を有する化合物を指し、例えば、ロフィン二量体、すなわち、2, 4, 5-トリアリールイミダゾールの二量体が挙げられる。

ロフィン二量体としては、例えば、2-(o -クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルビイミダゾール(別名: 2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニル-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)ビイミダゾール、2-(p -メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルビイミダゾール、2, 2', 5-トリス-(o -クロロフェニル)-4-(3, 4-ジメトキシフェニル)-4', 5'-ジフェニルビイミダゾール、2, 4-ビス-(o -クロロフェニル)-5-(3, 4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルビイミダゾール、2, 4, 5-トリス-(o -クロロフェニル)-ジフェニルビイミダゾール、2-(o -クロロフェニル)-ビス-4, 5-(3, 4-ジメトキシフェニル)-ビイミダゾール、2, 2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾール、2, 2'-ビス-(2, 3-ジフルオロメ

チルフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 4 - ジフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 5 - ジフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 6 - ジフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 3, 4 - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 3, 5 - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 3, 6 - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 4, 5 - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 4, 6 - トリフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、2, 2' - ビス - (2, 3, 4, 5 - テトラフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾール、及び 2, 2' - ビス - (2, 3, 4, 5, 6 - ペンタフルオロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラキス - (3 - メトキシフェニル) - ビイミダゾールが挙げられる。

[0056] 高感度、解像性、及び密着性の観点から、(C) 成分として、ロフィン二量体を含むことが好ましく、これらのなかでも、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を含むことがより好ましい。

[0057] N - アリール - α - アミノ酸化合物としては、例えば、N - フェニルグリシン、N - メチル - N - フェニルグリシン、N - エチル - N - フェニルグリ

シンが挙げられる。これらのなかでも、N-フェニルグリシンは、増感効果が高いため好ましい。

[0058] キノン化合物としては、例えば、2-エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン、3-クロロ-2-メチルアントラキノンが挙げられる。

[0059] 芳香族ケトン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン [4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン]、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノンが挙げられる。芳香族ケトン化合物としては、増感効果及び密着性の観点から、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンも挙げられる。

[0060] 本願明細書中、「アントラセン誘導体」は、アントラセン、及びそれから誘導される化合物の両方を含む。

アントラセン誘導体としては、例えば、アントラセン、9, 10-ジアルコキシアントラセン、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジフェニルアントラセン、2-エチルアントラキノン、オクタエチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、10-フェニル-9-アントラセンボロン酸が挙げられる。増感効果及び密着性の観点からは、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジフェニルアントラセンが好ましく、特に、9, 10-ジフェニルアントラセンが好ましい。

[0061] アセトフェノン化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2

ーヒドロキシー2ーメチルプロパンー1ーオン、1ー（4ードデシルフェニル）ー2ーヒドロキシー2ーメチルプロパンー1ーオン、4ー（2ーヒドロキシエトキシ）ーフェニル（2ーヒドロキシー2ープロピル）ケトン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2ーベンジルー2ージメチルアミノー1ー（4ーモルホリノフェニル）ーブタノンー1、2ーメチルー1ー〔4ー（メチルチオ）フェニル〕ー2ーモルフォリノープロパノンー1が挙げられる。アセトフェノン化合物の市販品としては、例えば、イルガキュアシリーズ（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製：イルガキュアー907、イルガキュアー369、及びイルガキュアー379等）が挙げられる。

[0062] アシルフォスフィンオキサイド化合物としては、例えば、2, 4, 6ートリメチルベンジルジフェニルフォスフィンオキサイド、ビス（2, 4, 6ートリメチルベンゾイル）ーフォスフィンオキサイド、ビス（2, 6ージメトキシベンゾイル）ー2, 4, 4ートリメチルーペンチルフォスフィンオキサイドが挙げられる。アシルフォスフィンオキサイド化合物の市販品としては、例えば、ルシリンTPO（BASF社製）、及びイルガキュアー819（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）が挙げられる。

[0063] ベンゾイン化合物、及びベンゾインエーテル化合物としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾインが挙げられる。

[0064] ジアルキルケタール化合物としては、例えば、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールが挙げられる。

チオキサントン化合物としては、例えば、2, 4ージエチルチオキサントン、2, 4ージイソプロピルチオキサントン、2ークロルチオキサントンが挙げられる。

ジアルキルアミノ安息香酸エステル化合物としては、例えば、ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジエチルアミノ安息香酸エチル、エチルーpージメチルアミノベンゾエート、2ーエチルヘキシルー4ー（ジメチルアミノ）ベンゾエートが挙げられる。

- [0065] オキシムエステル化合物としては、例えば、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-〇-ベンゾイルオキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(〇-エトキシカルボニル)オキシム等が挙げられる。オキシムエステル化合物の市販品としては、例えば、CGI-325、イルガキュアー〇XE01、及びイルガキュアー〇XE02（いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）が挙げられる。
- [0066] アクリジン化合物としては、感度、解像性、入手性等の点で、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン又は9-フェニルアクリジンが好ましい。
- [0067] ピラゾリン誘導体としては、密着性及びレジストパターンの矩形性の観点から、1-フェニル-3-(4-tert-ブチルスチリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン及び1-フェニル-3-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-オクチルフェニル)-ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-メトキシスチリル)-5-(4-メトキシフェニル)-ピラゾリンが好ましい。
- [0068] N-アリアルアミノ酸のエステル化合物としては、例えば、N-フェニルグリシンのメチルエステル、N-フェニルグリシンのエチルエステル、N-フェニルグリシンのn-プロピルエステル、N-フェニルグリシンのイソプロピルエステル、N-フェニルグリシンの1-ブチルエステル、N-フェニルグリシンの2-ブチルエステル、N-フェニルグリシンのtert-ブチルエステル、N-フェニルグリシンのペンチルエステル、N-フェニルグリシンのヘキシルエステル、N-フェニルグリシンのペンチルエステル、N-フェニルグリシンのオクチルエステルが挙げられる。
- [0069] ハロゲン化合物としては、例えば、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンジル、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化ア

ミル、ヨウ化イソブチル、1, 1, 1-トリクロロ-2, 2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、クロル化トリアジン化合物、ジアリルヨードニウム化合物が挙げられる。これらのなかでも、トリブロモメチルフェニルスルホンが好ましい。

[0070] 感光性樹脂組成物は(C)成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分質量を基準として、0.01~20質量%が好ましく、0.5~10質量%がより好ましい。(C)成分の含有量を上記範囲内に調整することにより、十分な感度を得ることと、感光性樹脂層の底部にまで十分に光を透過させ易くなることを両立でき、ひいては、高解像を実現し易くなる。

[0071] 前記(C)成分が、ビミダゾール系化合物を含む場合、感光性樹脂組成物におけるビミダゾール系化合物以外の(C)成分の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分質量を基準として、0.001~2.0質量%でよく、0.01~2.0質量%でよい。該含有量の上限は、1.0質量%でよく、0.1質量%であることが好ましく、0.053質量%であることがより好ましく、0.031質量%であることが更に好ましい。(C)成分の含有量を上記範囲内に調整することにより、十分な感度を得ることと感光性樹脂層の底部にまで十分に光を透過させ易くなることを両立でき、ひいては、高解像を実現し易くなる。

[0072] 前記(C)成分が、ビミダゾール系化合物を含む場合、感光性樹脂組成物におけるビミダゾール系化合物以外の(C)成分としては、N-アリール- α -アミノ酸化合物、キノン化合物、芳香族ケトン化合物、アントラセン誘導体、アセトフェノン化合物、アシルフォスフィンオキサイド化合物、ベンゾイン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ジアルキルケタール化合物、チオキサントン化合物、ジアルキルアミノ安息香酸エステル化合物、オキシムエステル化合物、アクリジン化合物、ピラゾリン誘導体、N-アリールアミノ酸のエステル化合物、及びハロゲン化合物が好ましく、それらの中でも、特に、芳香族ケトン化合物、アントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体が好ましい。

なお、これらの化合物については、《（Ｃ）成分：光重合開始剤》の項目において例示した化合物が参照されてよい。

[0073] 前記（Ｃ）成分が、ビミダゾール系化合物を十分量含む場合、例えば、ビミダゾール系化合物を６．０質量％以上含む、又は６．２質量％以上含む場合、ビミダゾール系化合物以外の（Ｃ）成分を含まなくてもよい。

[0074] 《他の成分》

感光性樹脂組成物は、所望により、酸化防止剤、安定化剤、ロイコ染料、ベース染料、増感剤、発色系染料、可塑剤、ヒンダードアミン等を含むことができる。

[0075] 酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト（例えば、ＡＤＥＫＡ製、商品名：ＴＰＰ）、トリス（２，４－ジ－*tert*－ブチルフェニル）ホスファイト（例えば、ＡＤＥＫＡ製、商品名：２１１２）、トリス（モノニルフェニル）ホスファイト（例えば、ＡＤＥＫＡ製、商品名：１１７８）、ビス（モノニルフェニル）－ジノニルフェニルホスファイト（例えば、ＡＤＥＫＡ製、商品名：３２９Ｋ）が挙げられる。

[0076] 感光性樹脂組成物における酸化防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分に対し、好ましくは０．０１～０．８質量％であり、より好ましくは０．０１～０．３質量％である。酸化防止剤の含有量は、レジストパターンの色相安定性を良好に発現させ、かつ、感光性樹脂層の感度を向上させる観点から、上記の下限值以上であることが好ましい。他方、レジストパターンの発色性を抑えながら色相安定性を良好に発現させ、かつ、密着性を向上させる観点から、上記の上限値以下であることが好ましい。

[0077] 安定化剤としては、例えば、ラジカル重合禁止剤、ベンゾトリアゾール類、及びグリシジル基を有するアルキレンオキシド化合物、から成る群から選択される少なくとも１つの化合物が挙げられる。

[0078] ラジカル重合禁止剤としては、例えば、*p*－メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、４－*tert*－ブチルカテコール、フェノチアジン、塩化第一銅、２，６－ジ－*tert*－ブチル－*p*－ク

レゾール、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩(例えば、ニトロソフェニルヒドロキシルアミンが3モル付加したアルミニウム塩など)、ジフェニルニトロソアミンが挙げられる。これらのなかでも、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、又はニトロソフェニルヒドロキシルアミンが3モル付加したアルミニウム塩が好ましい。

[0079] ベンゾトリアゾール類としては、例えば、1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1, 2, 3-トリルトリアゾール、ビス(N-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレン-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0080] ベンゾトリアゾール類は、カルボキシ基を有する化合物であることが好ましく、例えば、4-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、及びN-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノエチレンカルボキシベンゾトリアゾール、1-(2-ジ-n-ブチルアミノメチル)-5-カルボキシルベンゾトリアゾールと1-(2-ジ-n-ブチルアミノメチル)-6-カルボキシルベンゾトリアゾールの1:1混合物等が挙げられる。これらのなかでも、4-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、1-(2-ジ-n-ブチルアミノメチル)-5-カルボキシルベンゾトリアゾールと1-(2-ジ-n

ーブチルアミノメチル)－6－カルボキシルベンゾトリアゾールの1：1混合物が好ましい。

[0081] グリシジル基を有するアルキレンオキシド化合物としては、例えば、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（例えば、共栄社化学（株）製エポライト1500NP）、ノナエチレングリコールジグリシジルエーテル（例えば、共栄社化学（株）製エポライト400E）、ビスフェノールA－プロピレンオキシド2モル付加物ジグリシジルエーテル（例えば、共栄社化学（株）製エポライト3002）、1，6－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（例えば、共栄社化学（株）製エポライト1600）が挙げられる。

[0082] 感光性樹脂組成物における安定化剤の合計含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分に対し、好ましくは0.001～3質量%であり、より好ましくは0.05～1質量%である。合計含有量は、感光性樹脂組成物に良好な保存安定性を付与する観点から、上記の下限值以上であることが好ましく、他方、感光性樹脂層の感度を維持する観点から、上記の上限値以下であることが好ましい。

[0083] ベース染料としては、例えば、ダイヤモンドグリーン[CAS番号（以下、同じ）：633-03-4]（例えば、Aizen Diamond Green GH、商品名、保土谷化学工業製）、フクシン[632-99-5]、メチルバイオレット[603-47-4]、メチルグリーン[82-94-0]、ピクトリアブルーB[2580-56-5]、ベーシックブルー7[2390-60-5]（例えば、Aizen Victoria Pure Blue BOH、商品名、保土谷化学工業製）、ローダミンB[81-88-9]、ローダミン6G[989-38-8]、ベーシックイエロー2[2465-27-2]等が挙げられる。これらのなかでも、着色性、色相安定性、及び露光コントラストを向上させる観点から、ダイヤモンドグリーンが好ましい。

[0084] 感光性樹脂組成物におけるベース染料の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分質量を基準として、好ましくは0.001～3質量%であり、より

好ましくは0.01～2質量%であり、更に好ましくは0.04～1質量%である。ベース染料の含有量は、良好な着色性を得る観点から、上記の下限値以上であることが好ましく、他方、感光性樹脂層の感度を維持する観点から、上記の上限値以下であることが好ましい。

[0085] 発色系染料としては、例えば、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが知られている。ロイコ染料としては、例えば、トリス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）メタン〔ロイコクリスタルバイオレット〕、トリス（4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル）メタン〔ロイコマラカイトグリーン〕が挙げられる。ハロゲン化合物としては、例えば、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス（2,3-ジブロモプロピル）ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス（p-クロロフェニル）エタン、ヘキサクロロエタンが挙げられる。ロイコ染料として、上記ロイコクリスタルバイオレット、また、ダイアモンドグリーンとして称されるものが用いられてよい。

[0086] 可塑剤等の添加剤としては、例えば、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、o-トルエンスルホン酸アミド、p-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-n-プロピル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチル、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールアルキルエーテルが挙げられる。

[0087] ヒンダードアミン化合物としては、例えば、2,2,6,6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ヒドロキシピペリジン、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジーン-1-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメ

チルー 1-オキシピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジルメタクリレートが挙げられる。

架橋反応後の硬化膜の柔軟性が向上し、そして剥離性を向上させる観点で、ヒンダードアミン化合物が単官能重合性基を有することが好ましく、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジルメタクリレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジルメタクリレートが特に好ましい。

[0088] ヒンダードアミン化合物の、感光性樹脂組成物の全固形分質量に対する割合は、0.001～10質量%であることが好ましい。この割合は、剥離性が非常に優れる観点で0.001質量%以上であることが好ましく、0.005質量%以上であることがより好ましく、0.1質量%以上であることが更に好ましく、0.3質量%以上であることが特に好ましい。一方で、この割合は、解像性の向上の点で、5質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがより好ましく、2質量%以下であることがより好ましく、1質量%以下であることが更に好ましい。

上記ヒンダードアミン化合物は、(A)成分における繰り返し単位として用いられてもよい。

[0089] <<感光性樹脂組成物の調合液>>

感光性樹脂組成物に溶媒を添加することで、感光性樹脂組成物を作製するための調合液を作製できる。溶媒としては、例えば、アセトン及びメチルエチルケトン (MEK) 等のケトン類、メタノール、エタノール、及びイソプロピルアルコール等のアルコール類、が挙げられる。調合液の粘度が25℃で500～4000 mPa・secとなるように、感光性樹脂組成物に溶媒を添加することができる。

[0090] [感光性樹脂積層体]

本実施形態の更なる一態様は、

支持フィルムと、

上記感光性樹脂組成物を露光することで得られる、感光性樹脂層と、

を備える、感光性樹脂積層体である。

[0091] 感光性樹脂層の厚みは、好ましくは、 $3 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、より好ましい上限は $50 \mu\text{m}$ である。感光性樹脂層の厚みが $3 \mu\text{m}$ に近づくほど、解像性は向上し易く、 $100 \mu\text{m}$ に近づくほど、膜強度が向上し易いので、用途に応じて適宜選択することができる。

[0092] 本実施形態において、感光性樹脂層の膜厚 $25 \mu\text{m}$ における、波長 365nm の透過率は、 45% 以上が好ましく、 59% 以上がより好ましく、 60% 以上がさらに好ましく、 63% 以上が特に好ましく、 78% 以上が最も好ましい。

感光性樹脂層の膜厚 $25 \mu\text{m}$ における、波長 365nm の透過率は、例えば、光重合開始剤の含有量、及び／又は種類によって制御可能である。例えば、光重合開始剤の含有量を減らすこと、及び／又は、波長 365nm の吸光係数の低い光重合開始剤を用いることで、該透過率を高め易い。

[0093] 《支持フィルム》

支持フィルムは、感光性樹脂層を支持するための層又はフィルムであること、また、活性光線を透過させる透明なものであることが好ましい。

[0094] フィルムとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート of 合成樹脂から成る、透明なフィルムが挙げられる。通常は適度な可とう性及び強度を有するポリエチレンテレフタレート（PET）が好ましく用いられる。これらのなかでも、内部異物が少ない高品位フィルムを用いることが好ましい。具体的には、高品位フィルムとして、チタン（Ti）系触媒を用いて合成されたPETフィルム、滑剤の直径が小さく含有量の少ないPETフィルム、フィルムの片面のみ滑剤を含有するPETフィルム、薄膜PETフィルム、少なくとも片面に平滑化処理が施されたPETフィルム、少なくとも片面にプラズマ処理等の粗化処理が施されたPETフィルム等を用いることがより好ましい。これにより、感光性樹脂積層体の解像性を向上させ易い。

支持フィルムの少なくとも片面に、カレンダー装置等を用いた平滑化処理

が施されてよい。

[0095] 支持フィルムの膜厚は、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ が好ましく、 $6 \sim 20 \mu\text{m}$ がより好ましい。支持フィルムの膜厚は薄いほど内部異物の個数が少なくなり、ゆえに解像性の低下を防止し易い。膜厚が $5 \mu\text{m}$ 以上であれば、塗工・巻き取りの製造工程における、張力による巻き取り方向への伸び変形、及び微小な傷による破れを防止し易く、また、フィルムの強度を確保し易いためにラミネート時のシワを防止し易い。

[0096] 支持フィルムのヘイズは、感光性樹脂層へ照射される光線の平行度が向上し、これにより感光性樹脂積層体の露光現像後に高い解像性を得易くなる観点から、好ましくは $0.01\% \sim 1.5\%$ 、より好ましくは $0.01\% \sim 1.2\%$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 0.95\%$ である。

[0097] 《保護フィルム》

感光性樹脂積層体は、支持フィルムと、感光性樹脂層と、に加え、保護フィルムを備えてよい。保護フィルムは、感光性樹脂層における、支持フィルムとは反対側に積層され、そして、感光性樹脂層のカバーとして機能する。

[0098] 感光性樹脂層と支持フィルムとの密着力よりも、感光性樹脂層と保護フィルムとの密着力の方が十分小さい場合、保護フィルムを、感光性樹脂層から容易に剥離し易い。保護フィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、延伸ポリプロピレンフィルム、ポリエステルフィルム等が好ましく挙げられる。

[0099] 感光性樹脂層から保護フィルムを好適に剥がせるよう、離型層を、保護フィルムの表面に付与することができる。離型層は、例えば、シリコン化合物と、非シリコン化合物と、に分類される。

[0100] シリコン化合物としては、例えば、両末端シラノールポリジメチルシロキサンと、ポリメチル水素シロキサン又はポリメチルメトキシシロキサンと、を反応させた縮合反応型シリコン樹脂；ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体又はジメチルシロキサン・メチルヘキセニルシロキサン共重合体と、ポリメチル水素シロキサンと、を反応させた付加反応型シ

リコーン樹脂；アクリルシリコーン及びエポキシ基含有シリコーン等を、紫外線又は電子線で硬化させた紫外線硬化型又は電子線硬化型シリコーン樹脂；エポキシ変性シリコーン樹脂（シリコーンエポキシ）、ポリエステル変性シリコーン樹脂（シリコーンポリエステル）、アクリル変性シリコーン樹脂（シリコーンアクリル）、フェノール変性シリコーン樹脂（シリコーンフェノール）、アルキッド変性シリコーン樹脂（シリコーンアルキッド）、メラミン変性シリコーン樹脂（シリコーンメラミン）等の変性シリコーン樹脂；が挙げられる。

[0101] 非シリコーン化合物としては、例えば、アルキド（又はアルキッドともいう）樹脂、長鎖アルキル系樹脂、アクリル系樹脂、及びポリオレフィン系樹脂が挙げられる。

[0102] 離型層の膜厚は、好ましくは $0.001 \sim 2 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ である。膜厚が上記上限値以下であれば、塗膜外観が良好になり易く、また、塗膜を十分に硬化させ易くなる。他方、膜厚が上記下限値以上の場合、十分な離型性を確保し易くなる。

[0103] 保護フィルムの膜厚は $10 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。保護フィルムとしては、例えば、アルファン（登録商標）EM-501、同E-200、同E-201F、同FG-201、同MA-411（以上王子エフテックス（株）製）、トレファン（登録商標）KW37、同2578、同2548、同2500、同YM17S、セラピール（登録商標）PJ271、同PJ111、同HP2、同PJ101、同WZ、同MDA、同MFA、同TK07、同BKE、同BX8A、同SY（以上東レ（株）製）、GF-18、GF-818、GF-858（以上タマポリ（株）製）が挙げられる。

[0104] [感光性樹脂積層体の作製方法]

本実施形態の更なる一態様は、感光性樹脂積層体の作製方法である。

感光性樹脂積層体は、支持フィルムに、感光性樹脂層と、必要により保護

フィルムと、を積層することで作製することができる。作製方法は、例えば、

感光性樹脂組成物を、これらを溶解する溶媒と混ぜ合わせることで、感光性樹脂組成物調合液（塗工液）を得る工程、

塗工液を、バーコーター又はロールコーターを用いて支持フィルムに塗布し、そして乾燥させることで、支持フィルム上に感光性樹脂層を形成する工程、

必要により、感光性樹脂層に保護フィルムをラミネートする工程、
を有することができる。

[0105] [ロール（感光性樹脂ロール）]

本実施形態の更なる一態様は、感光性樹脂積層体を捲回して成る、感光性樹脂ロールである。

ロールは、芯材を有しても有さなくてもよい。長尺状の感光性樹脂積層体を、芯材を中心に捲回されてもよく、芯材なしに捲回されてもよい。

[0106] [レジストパターンの形成方法]

本実施形態の更なる一態様は、

上記感光性樹脂積層体を用いる、レジストパターンの形成方法であって、
以下の工程：

感光性樹脂積層体を基板に積層する工程（積層工程）；

積層した前記感光性樹脂積層体における、前記感光性樹脂層を露光する工程（露光工程）；及び

露光後の前記感光性樹脂層を現像する工程（現像工程）；

を含む、レジストパターンの形成方法である。

[0107] <積層工程>

積層工程では、感光性樹脂積層体から保護フィルムを剥離した後、ラミネーターで感光性樹脂層を支持体（例えば、基板）表面に加熱圧着し、1回又は複数回ラミネートする。基板の材料としては、例えば、銅、ステンレス鋼（SUS）、ガラス、酸化インジウムスズ（ITO）が挙げられる。ラミネ

ート時の加熱温度は、例えば40℃～160℃である。加熱圧着は、ロールを備えたラミネーターを使用すること、又は基板と感光性樹脂層との積層物を数回繰り返してロールに通すこと、等により行なうことができる。加熱圧着は、所望により、減圧環境下で行うことができる。

[0108] <露光工程>

露光工程では、露光機を用いて、感光性樹脂層を活性光に露光する。露光は、所望により支持フィルムを剥離した後に行うことができ、また、支持フィルムを剥離せずに行うこともできる。フォトマスクを通して露光する場合、露光量は、光源照度及び露光時間により決定され、これらは光量計を用いて測定されてよい。露光工程では、ダイレクトイメージング露光を行なってもよい。ダイレクトイメージング露光においては、フォトマスクを使用せず基板上に直接描画装置によって露光する。光源としては、波長350～410nmの半導体レーザー又は超高压水銀灯が用いられる。描画パターンがコンピュータによって制御される場合、露光量は、露光光源の照度及び基板の移動速度によって決定される。

[0109] 露光工程で使用する光照射方法は、投影露光法、プロキシミティー露光法、コンタクト露光法、ダイレクトイメージング露光法、及び電子線直描法から成る群から選択される少なくとも1種の方法であることが好ましく、投影露光方法又はダイレクトイメージング露光法であることがより好ましい。

[0110] 露光工程と現像工程の間に、加熱工程を設けてもよい。加熱温度は、好ましくは約30～約200℃、より好ましくは30～150℃、更に好ましくは35～120℃である。加熱工程を実施することにより、解像性、密着性の向上が可能になり易い。加熱のための手法としては、例えば、熱風、赤外線又は遠赤外線の方式の加熱炉が挙げられ、また、恒温槽、ホットプレート、熱風乾燥機、赤外線乾燥機、ホットロール等も挙げられる。

[0111] 露光工程から加熱工程までの経過時間、例えば、露光を停止した時点から加熱を開始する時点までの経過時間は、10～600秒が好ましく、より好ましくは20～300秒である。加熱を開始してから加熱を停止する時点ま

での経過時間は、好ましくは1～120秒が好ましく、より好ましくは5～60秒である。

[0112] <現像工程>

現像工程では、露光後の感光性樹脂層における未露光部（非パターン部）を、現像装置を用いて現像液により除去する。露光後、感光性樹脂層上に支持フィルムがある場合、これを剥離する。続いて、アルカリ水溶液を含む現像液を用いて、露光部を現像（除去）し、これにより、レジスト画像（レジストパターン）を得る。

[0113] アルカリ水溶液としては、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、水酸化テトラメチルアンモニウム、等の水溶液が好ましい。アルカリ水溶液は、感光性樹脂層の特性に合わせて選択され、例えば、0.2～2質量%の濃度の Na_2CO_3 水溶液が挙げられる。アルカリ水溶液中には、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媒、等を混合してよい。現像工程における現像液の温度は、20～40℃の範囲内で保たれることが好ましい。

[0114] 現像工程は、露光部を現像（除去）した後、レジストパターンに含まれる現像液を、水洗水により除去する工程（水洗工程）を有することが好ましい。水洗水としては、純水、工業用水、等のように、感光性樹脂層の特性に合わせて選択され、これらには、例えば、解像性、及びレジストパターンの矩形性を向上させる観点から、0.001～1質量%の MgSO_4 等の多価金属塩が混合されてよい。水洗工程における水洗水の温度は、20～40℃の範囲内で保たれることが好ましい。

[0115] レジストパターンを得た後、所望により、更に60℃～300℃でこれを加熱する工程（加熱工程）を有してよい。この加熱工程を実施することにより、レジストパターンの耐薬品性を向上させ易い。加熱工程には、熱風、赤外線、又は遠赤外線を用いる方式の加熱炉を用いることができる。

[0116] [配線板の製造方法]

本実施形態に係る感光性樹脂組成物を用いて、配線板を製造することも可能である。

配線板の製造方法は、一態様において、以下の工程：

レジストパターンが形成された基板をエッチング又はめっきして導体パターンを形成する導体パターン形成工程；及び

レジストパターンを基板から剥離する剥離工程；を含む。

[0117] ＜導体パターン形成工程＞

上記のとおりレジストパターンを形成した基板を、必要により、エッチング又はめっきする工程（エッチング又はめっき工程）が行われてよい。これにより、レジストパターンに対応する配線パターン（導体パターン）を基板に形成し易い。

すなわち、本実施形態の更なる一態様は、導体パターンの製造方法である。

[0118] 導体パターンの製造方法は、例えば、基板として金属板又は金属皮膜絶縁板を用い、そして上記方法によってレジストパターンを該基板に形成した後、所望の導体パターンを製造する。露光部を現像（除去）することで露出する基板表面（例えば、銅面）に対して、エッチング又はめっき工程を行う。

[0119] エッチング処理は、例えば、レジストパターン、及び基板表面の上からエッチング液を吹き付けることで行われる。エッチング方法としては、例えば、酸性エッチング、アルカリエッチングが挙げられる。エッチング液としては、例えば、塩酸水溶液、塩化第二鉄水溶液、又はそれらの混合物が挙げられる。

[0120] めっき処理は、既知のめっき法に従って、露光部を現像（除去）することで露出する基板部分を、金属めっき（例えば、硫酸銅めっき液による金属めっき）、又ははんだめっきすることで行われる。

[0121] ＜剥離工程＞

上記方法により導体パターンを製造した後、現像液よりも強いアルカリ性を有する水溶液を用いて、レジストパターンを基板から剥離する工程（剥離工程）が行われてよい。これにより、所望の導体パターンを有する配線基板

(例えば、プリント配線基板)を得ることができる。

[0122] 剥離用のアルカリ水溶液(以下、「剥離液」ともいう)としては、例えば、2～5質量%のNaOH若しくはKOHの水溶液、又は有機アミン系剥離液が挙げられる。剥離液には、少量の水溶性溶媒が混合されてよい。水溶性溶媒としては、例えば、アルコールが挙げられる。剥離工程における剥離液の温度は、40～70℃の範囲内が好ましい。

[0123] 感光性樹脂積層体は、プリント配線基板の製造；ICチップ搭載用リードフレーム製造；メタルマスク製造等の金属箔精密加工；ボール・グリッド・アレイ(BGA)、チップ・サイズ・パッケージ(CSP)等のパッケージの製造；チップ・オン・フィルム(COF)、テープオートメテッドボンディング(TAB)等のテープ基板の製造；半導体バンプの製造；及びITO電極、アドレス電極、電磁波シールド等のフラットパネルディスプレイの隔壁の製造に利用されてよい。

実施例

[0124] 実施例、及び比較例を挙げつつ、本実施形態を説明する。本実施形態は、以下の実施例のみに限定されない。実施例、及び比較例は、以下の方法で作成し、また、実施例、及び比較例の物性は、以下の方法で測定した。

[0125] [(A)成分の合成]

メタクリル酸28g、スチレン52g、2-ヒドロキシエチルメタアクリレート20g(共重合成分)を、アゾビスイソブチロニトリル0.8gとともに混合し、溶液(a)を調製した。攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート、及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、メチルエチルケトン200g、及びエタノール100gを投入した後、フラスコ内に窒素ガスを吹き込みながら攪拌し、そして80℃まで昇温させた。フラスコ内の上記混合液に、滴下速度を一定にして上記溶液(a)を4時間かけて滴下した後、80℃にて2時間攪拌した。次いで、メチルエチルケトン30g、及びエタノール20gの混合液50gに、アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解して溶液(b)を調整した。フラスコ内の溶液に、滴下速度を一定にして上記溶

液（b）を10分間かけて滴下した後、フラスコ内の溶液を80℃にて3時間攪拌した。更に、フラスコ内の溶液を30分間かけて90℃まで昇温させ、90℃にて2時間保温した後、攪拌を止め、室温（25℃）まで冷却した。これにより、アルカリ可溶高分子A-1の溶液を得た。

表4に示される配合量で各共重合成分の単量体の投入量を変更し、そして同様の操作を行うことで、アルカリ可溶性高分子A-1～A-12を得た。得られたアルカリ可溶性高分子A-1～A-12の重量平均分子量（Mw）を表4に示す。

[0126] 重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）によって測定し、そして標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することにより求めた。GPCの条件は、以下に示すとおりである。

（GPC条件）

ポンプ：日本分光製 PU-980

カラム：以下の計2本

Shodex社製 KF-80Y/KF-806M

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流量：2.05 mL/分

検出器：日本分光製 RI-1530

本願明細書中「重量平均分子量（Mw）」「多分散度（Mw/Mn）」は、上記に従い測定される。

[0127] [評価用サンプル]

<感光性樹脂組成物、及び感光性樹脂積層体等>

表に示す成分（ただし、各成分の数字は、固形分としての配合量（質量部）を示す）、及び溶媒（エタノール）を、固形分が60質量%となるように攪拌、及び混合し、これにより、感光性樹脂組成物（実施例、及び比較例）を含む調合液を得た。なお、表1～3に記載される略号は、表4に記載される名称に対応している。

[0128] 支持フィルムとして、 $16\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製、QS-68）を用いた。該フィルムの表面に、バーコーターを用いて上記調合液を均一に塗布し、そして、 95°C の乾燥機中で3分間乾燥することで、膜厚 $25\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を形成した。これにより、感光性樹脂積層体（実施例、及び比較例）を得た。

[0129] 次に、感光性樹脂層における、支持フィルムを積層していない側の表面上に、保護フィルムとして、 $19\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製、GF-818）を貼り合わせた。すなわち、保護フィルムを備えた感光性樹脂積層体を作製した。

[0130] <感光層透過率>

上記感光性エレメントの保護フィルムを剥離した後、分光光度計U-3010（日立ハイテクノロジーズ株式会社製）を用い、 $16\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持フィルム、東レ（株）製、QS-68）をリファレンスとして、感光性樹脂層の波長 365nm における透過率を測定した。なお、測定は、スリットを 4nm 、スキャン速度を $600\text{nm}/\text{分}$ に設定して行った。

[0131] <評価用基板>

$35\mu\text{m}$ 圧延銅箔を積層した、 0.4mm 厚の銅張積層板を用意した。そして、研削剤（宇治電化学工業（株）製、#400）を用い、かつ、スプレー圧 0.2MPa の条件で、基板の表面をジェットスクラブ研磨した。研磨後の基板の表面を、 $10\text{質量}\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 水溶液、水の順で洗浄した。洗浄後の基板を、評価用基板として用いた。

[0132] <ラミネート>

感光性樹脂積層体から保護フィルムを剥がしながら、 50°C に予熱した評価用基板に、ホットロールラミネーター（旭化成（株）社製、AL-700）により、ロール温度 105°C で感光性樹脂積層体をラミネートした。エアー圧は 0.35MPa 、ラミネート速度は $1.5\text{m}/\text{min}$ であった。

[0133] <露光>

ラミネート後2時間経過した評価用基板に、直接描画露光機（（株）オーク製作所製 F D i - 3）により露光した。ここで、露光は、所定のダイレクトイメージング（D I）露光用の描画パターンを用いて行った。

ここでは、露光後1分経過した評価用基板を、60℃に設定した送風定温恒温器（ヤマト科学（株）製、DKM600）により、30秒間加熱した。

[0134] <現像>

感光性樹脂層から支持フィルムを剥離し、該感光性樹脂層を露出させた。その後、アルカリ現像機（（株）フジ機工製、ドライフィルム用現像機）を用い、30℃の1質量%Na₂CO₃水溶液を、所定時間に亘って感光性樹脂層にスプレーし、これにより現像を行った。現像後、所定時間に亘って感光性樹脂層をスプレーにより水洗した。現像（スプレー）の時間、及び水洗（スプレー）の時間として、ともに、最短現像時間の2倍の時間を用いた。現像後にも更に水洗スプレーを行い、そして、その水洗スプレーの時間は、最短現像時間の2倍の時間とした。このとき、未露光部分の感光性樹脂層が完全に溶解するのに要する、最も短い時間を「最短現像時間」として扱った。

[0135] [評価]

<プラズマ耐性>

ストーファー41段ステップタレットにて最高残膜段数が15段となる露光量にて露光し、現像した感光性樹脂層に対して、プラズマエッチング装置（神港精機（株）製 EXAM）を用い、1000秒間に亘り、プラズマ処理を施した。ここでの処理は、出力を133W、O₂ガスを40cm³/min、CF₄ガスを41cm³/min、圧力を50Paとして行った。

[0136] その後、レーザー顕微鏡（オリンパス（株）製 LEXT OLS4100）により、感光性樹脂層の表面について、算術平均粗さ（Ra）を測定した。基準長さ100μmの範囲で、該表面について、異なる3か所の算術平均粗さ（Ra）を測定し、そして、これらの平均値を算出した。得られた平均値を、プラズマ耐性の指標として扱い、そしてこれを以下の基準で評価した。プラズマ処理によって感光性樹脂層にダメージが生じると、その表面に

凹凸が生じ得るため、算術平均粗さ（ R_a ）が小さいほどプラズマ耐性が良好であることを意味する。

評価基準：

E：◎（著しく良好） 算術平均粗さ（ R_a ）が $1.5\mu\text{m}$ 未満

G：○（良好） 算術平均粗さ（ R_a ）が $1.5\mu\text{m}$ 以上 $3.0\mu\text{m}$ 未満

P：×（不良） 算術平均粗さ（ R_a ）が $3.0\mu\text{m}$ 以上

[0137] ＜感度＞

上記＜露光＞工程において、ストーファー41段ステップタブレットをマスクとして露光し、そして、その後に現像したときの最高残膜段数が15段となる露光量を求めた。求めた露光量に応じて、以下の基準で評価した。露光量の値が小さいほど、感度が高いことを意味する。

評価基準：

E：◎（著しく良好） 上記露光量が $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満

G：○（良好） 上記露光量が $160\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満

P：×（不良） 上記露光量が $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上

[0138] ＜密着性＞

ライン／スペース（ L/S ）が $x/3x$ （ $x=1\sim20$ （ $1\mu\text{m}$ 間隔で変化）、単位： μm ）であるマスクパターンを用いて評価を行った。すなわち、上記ラミネート後の評価用基板に対して、該マスクパターンを用いてストーファー41段ステップタブレットにて最高残膜段数が15段となる露光量にて露光し、露光した。その後、現像を行うことにより、レジストパターンを形成した。このレジストパターンを、光学顕微鏡にて倍率50倍で観察することで、観察画像を得た。観察画像において、ライン部分（露光部分）が蛇行、及び欠けを生じることなく形成された最小のライン幅を求めた。該ライン幅を密着性の指標として扱い、そしてこれを以下の基準で評価した。密着性の値が小さいほど、密着性が良好であることを意味する。

評価基準：

E : ◎ (著しく良好) 密着性が6 μm未満

G : ○ (良好) 密着性が6 μm以上9 μm未満

P : × (不良) 密着性が9 μm以上

[0139] [表1]

表1											
	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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
成分A-1	50	50	50								
成分A-2				50	50	50					
成分A-3							50	50	50		
成分A-4										50	50
成分A-5											
成分A-6											
成分A-7											
成分A-8											
成分A-9											
成分A-10											
成分A-11											
成分A-12											
成分B-1	40	24	30	40	24	30	40	24	30	40	24
成分B-2		16			16			16			16
成分B-3			10			10			10		
成分C-1	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
成分C-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
成分C-3											
成分C-4											
成分D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
成分D-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成分E-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
成分F-1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
成分F-2											
組成物合計	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64
(A)成分中の芳香環[mol/g]	0.0090	0.0090	0.0090	0.0093	0.0093	0.0093	0.0096	0.0096	0.0096	0.0096	0.0096
(B)成分中の芳香環[mol/g]	0.0025	0.0030	0.0019	0.0025	0.0030	0.0019	0.0025	0.0030	0.0019	0.0025	0.0030
Si/(A)成分[質量%]	52%	52%	52%	55%	55%	55%	60%	60%	60%	65%	65%
Si/(A)/(B)成分[質量%]	110%	100%	75%	100%	105%	75%	100%	100%	75%	105%	110%
成分C-1/組成物[質量%]	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%
365nmにおける感光度透過率	59%	58%	59%	58%	59%	59%	58%	59%	58%	59%	59%
プラズマ耐性	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎
感度	G:○	G:○	G:○	G:○	G:○	G:○	G:○	G:○	G:○	P:×	P:×
密着性	G:○	G:○	G:○	G:○	E:◎	G:○	E:◎	E:◎	G:○	E:◎	E:◎

[0140]

[表2]

表2											
	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22
成分A-1							50	50			50
成分A-2											
成分A-3											
成分A-4	50										
成分A-5		50	50	50							
成分A-6					50						
成分A-7						50					
成分A-8								50			
成分A-9										50	
成分A-10											
成分A-11											
成分A-12											
成分B-1	30	40	24	30	30	30	10	30	30	30	36
成分B-2			16				18				
成分B-3	10			10	10	10	14	10	10	10	4
成分C-1	4	4	4	4	4	4	4	3.5	4	4	4
成分C-2	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
成分C-3											
成分C-4											
成分D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
成分D-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成分E-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
成分F-1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
成分F-2											
組成物合計	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.64	94.14	94.94	94.94	94.64
(A)成分中の芳香環[mol/g]	0.0063	0.0057	0.0067	0.0067	0.0053	0.0057	0.0050	0.0050	0.0063	0.0077	0.0055
(B)成分中の芳香環[mol/g]	0.0019	0.0025	0.0030	0.0019	0.0019	0.0019	0.0021	0.0019	0.0019	0.0019	0.0022
St/(A)成分[質量%]	65%	70%	70%	70%	52%	45%	52%	52%	60%	60%	52%
St/(A)/(B)成分[質量%]	75%	100%	100%	75%	75%	75%	55%	75%	75%	75%	90%
成分C-1/組成物[質量%]	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	3.7%	4.2%	4.2%	4.2%
365nmにおける透光透過率	59%	59%	59%	55%	59%	59%	59%	60%	59%	59%	59%
プラズマ耐性	E◎	E◎	E◎	E◎	E◎	G○	G○	E◎	E◎	E◎	E◎
感度	P×	P×	P×	P×	G○	G○	G○	P×	P×	G○	G○
密着性	E◎	E◎	E◎	E◎	G○	G○	G○	G○	E◎	G○	G○

[0141]

[表3]

表3												
	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
成分A-1	50		50	50							50	
成分A-2												
成分A-3												
成分A-4												
成分A-5												
成分A-6												
成分A-7												
成分A-8		50			50	50	50					50
成分A-9												
成分A-10									50			
成分A-11										50		
成分A-12								50				
成分B-1	30	40	30	30	40	40	40	30	30	30	24	20
成分B-2												
成分B-3	10		10	10				10	10	10	16	20
成分C-1	6	6	4	8	8	6	6	4	4	4	4	4
成分C-2	0.02	0.03	0.15	0			0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
成分C-3					0.058							
成分C-4						0.13						
成分D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
成分D-2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
成分E-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
成分E-2	0.05	0.02	0.03	0.02	0.08	0.02		0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
成分F-2							0.03					
組成物合計	96.82	96.82	94.74	96.59	99.543	96.72	96.82	94.64	94.84	94.64	94.64	94.64
(A)成分中の芳香環[mol/g]	0.0090	0.0083	0.0090	0.0090	0.0083	0.0083	0.0083	0.0063	0.0098	0.0089	0.0090	0.0083
(B)成分中の芳香環[mol/g]	0.0019	0.0025	0.0019	0.0019	0.0025	0.0025	0.0025	0.0019	0.0019	0.0019	0.0015	0.0012
St/(A)成分[質量%]	52%	60%	52%	52%	87%	50%	80%	50%	40%	50%	52%	50%
BisA/(B)成分[質量%]	75%	100%	75%	75%	100%	100%	100%	75%	75%	75%	80%	50%
成分C-1/(組成物[質量%])	8.2%	6.2%	4.2%	8.2%	8.2%	6.2%	6.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%	4.2%
385nmにおける透光透過率	63%	63%	26%	78%	83%	63%	63%	58%	59%	59%	53%	58%
プラズマ耐性	G:○	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	E:◎	P:×	P:×	P:×	P:×
強度	E:◎	E:◎	G:○	G:○	E:◎	E:◎	E:◎	P:×	G:○	G:○	G:○	P:×
耐熱性	G:○	G:○	P:×	E:◎	G:○	G:○	G:○	E:◎	G:○	G:○	G:○	G:○

[0142]

[表4]

表4

成分詳細	
成分A-1	メタクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が28/52/20)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-2	メタクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が28/55/17)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-3	メタクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が28/60/12)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-4	メタクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が28/65/7)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-5	メタクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が28/70/2)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-6	メタクリル酸/スチレン/ベンジルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が28/52/5/15)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-7	メタクリル酸/スチレン/ベンジルメタクリレート(重合比が30/45/25)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-8	メタクリル酸/スチレン/ベンジルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が27/60/10/3)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-9	メタクリル酸/スチレン(重合比が20/80)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-10	メタクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が30/40/30)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-11	メタクリル酸/スチレン/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/メタクリル酸メチル(重合比が30/30/30/10)の組成を有し、重量平均分子量が50,000である共重合体
成分A-12	メタクリル酸/スチレン/ベンジルメタクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート(重合比が27/60/10/3)の組成を有し、重量平均分子量が20,000である共重合体
成分B-1	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均5molずつのEOを付加したポリエチレングリコールのジメタクリレート(レゾナック製FA-321M、商品名)
成分B-2	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均2molずつのEOを付加したポリエチレングリコールのジメタクリレート
成分B-3	平均12molのPOを付加したポリプロピレングリコールに、EOを更に両端にそれぞれ平均3molずつ付加したポリアルキレングリコールのジメタクリレート
成分C-1	2-(<i>o</i> -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体
成分C-2	4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン
成分C-3	1-フェニル-3-(4-ピフェニル)-5-(4- <i>tert</i> -ブチルフェニル)ピラゾリン
成分C-4	9,10-ジフェニルアントラセン
成分D-1	ダイヤモンドグリーン
成分D-2	ロイコクリスタルバイオレット
成分E-1	カルボキシベンゾトリアゾール
成分F-1	4- <i>tert</i> -ブチルカデコール
成分F-2	フェノチアジン

[0143] 表中、

「(A)成分中の芳香環」は、(A)成分のうち芳香環の割合を；

「(B)成分中の芳香環」は、(B)成分のうち芳香環の割合を；

「St/(A)成分」は、(A)成分の全単量体成分の合計質量を基準とした、スチレンに由来する構成単位の割合を；

「BisA/(B)成分」は、(B)成分の総量を基準とした、ビスフェノールA型骨格を有する化合物の割合を；

「成分C－1／組成物」は、感光性樹脂組成物の固形分総量を基準とした、イミダゾール系化合物の割合を；
それぞれ意味する。

[0144] 実施例は、評価項目＜プラズマ耐性＞において、比較例に比べて良好な結果が得られることが、上記表から確かめられた。

なお、実施例の感光性樹脂積層体は、常法により捲回が可能であった、すなわち、該積層体を用いて好適にロールを作製できた。

産業上の利用可能性

[0145] 本発明により、所望の特性（例えば、プラズマ耐性）に優れた感光性樹脂層を実現可能な、感光性樹脂組成物が提供される。本発明による感光性樹脂組成物によれば、プラズマ耐性が良好である、また、感度及び密着性が良好な場合がある、感光性樹脂積層体を得ることができる。本発明は、レジストパターンを形成する産業において広く利用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 以下の成分：
- (A) アルカリ可溶性高分子、
- (B) エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び
- (C) 光重合開始剤、
- を含む、感光性樹脂組成物であって、
- 前記 (A) 成分及び前記 (B) 成分は、ともに芳香環を含有し、
- 前記 (A) 成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0045 mol/g 以上、かつ、
- 前記 (B) 成分のうち、前記芳香環の割合が 0.0017 mol/g 以上であり、
- 前記 (A) 成分が、ヒドロキシ基を有する化合物を単量体成分として含有し、
- 前記 (C) 成分が、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビミダゾール系化合物を 4.0 質量%以上含む
- 感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記 (A) 成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が 5.1 質量%以上であり、
- 前記 (B) 成分は、前記 (B) 成分の総量を基準として、ビスフェノール A 型骨格を有する化合物を 7.0 質量%以上含む、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記 (A) 成分は、その全単量体成分の合計質量を基準として、スチレンに由来する構成単位の割合が 5.5 質量%以上である、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記 (B) 成分は、前記 (B) 成分の総量を基準として、ビスフェノール A 型骨格を有する化合物を 8.0 質量%以上含む、請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 (C) 成分は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準とし

て、ビイミダゾール系化合物を5.0質量%以上含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記(C)成分は、前記感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、ビイミダゾール系化合物を6.0質量%以上含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂層25 μ mにおける、波長365nmの透過率が45%以上である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記透過率が60%以上である、請求項7に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 支持フィルムと、
請求項1～8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂層と、
を備える、感光性樹脂積層体。

[請求項10] 前記感光性樹脂層の、厚み25 μ mにおける波長365nmの透過率が、45%以上である、請求項9に記載の感光性樹脂積層体。

[請求項11] 請求項9に記載の感光性樹脂積層体を捲回して成る、ロール。

[請求項12] 以下の成分：(A)アルカリ可溶性高分子、
(B)エチレン性不飽和結合を有する化合物、及び
(C)光重合開始剤、
を含む、感光性樹脂組成物の製造方法であって、
前記(A)成分及び前記(B)成分は、ともに芳香環を含有し、
前記(A)成分のうち、前記芳香環の割合が0.0045mol/g以上である該(A)成分を用い、かつ、
前記(B)成分のうち、前記芳香環の割合が0.0017mol/g以上である該(B)成分を用いる、
感光性樹脂組成物の製造方法。

[請求項13] 請求項9に記載の感光性樹脂積層体を用いる、レジストパターンの

形成方法であって、

以下の工程：

感光性樹脂積層体を基板に積層する工程；

積層した前記感光性樹脂積層体における、前記感光性樹脂層を露光する工程；及び

露光後の前記感光性樹脂層を現像する工程；

を含む、レジストパターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/033(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C08F 20/00**(2006.01)i; **C08F 212/08**(2006.01)i; **C08F 220/02**(2006.01)i;
C08F 257/02(2006.01)i; **C08F 267/00**(2006.01)i; **G03F 7/20**(2006.01)i; **G03F 7/027**(2006.01)i

FI: G03F7/033; C08F2/44 C; C08F20/00 510; C08F212/08; C08F220/02; C08F257/02; C08F267/00; G03F7/027; G03F7/20 501; G03F7/20 521

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)

G03F7/033; C08F2/44; C08F20/00; C08F212/08; C08F220/02; C08F257/02; C08F267/00; G03F7/20; G03F7/027

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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	JP 2023-017881 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 07 February 2023 (2023-02-07) claims, paragraphs [0026]-[0027], [0089], [0156]-[0190]	1-13
P, X	JP 2023-103988 A (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 27 July 2023 (2023-07-27) claims, paragraphs [0068], [0105]-[0119]	1-13
A	WO 2018/181556 A1 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text, all drawings	1-13
A	WO 2020/162464 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 13 August 2020 (2020-08-13) entire text, all drawings	1-13
A	JP 2018-141903 A (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 13 September 2018 (2018-09-13) entire text, all drawings	1-13

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2024

Date of mailing of the international search report

13 August 2024

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/JP2024/023207

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2023-017881	A	07 February 2023	TW	202006466	A	
				KR	10-2020-0139227	A	
				CN	112368642	A	
JP	2023-103988	A	27 July 2023	(Family: none)			
WO	2018/181556	A1	04 October 2018	KR	10-2019-0100968	A	
				entire text, all drawings			
				CN	110325913	A	
				TW	201840603	A	
WO	2020/162464	A1	13 August 2020	CN	113412289	A	
				KR	10-2021-0124281	A	
				TW	202040272	A	
JP	2018-141903	A	13 September 2018	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

G03F 7/033(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08F 20/00(2006.01)i; C08F 212/08(2006.01)i; C08F 220/02(2006.01)i; C08F 257/02(2006.01)i; C08F 267/00(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i
FI: G03F7/033; C08F2/44 C; C08F20/00 510; C08F212/08; C08F220/02; C08F257/02; C08F267/00; G03F7/027; G03F7/20 501; G03F7/20 521

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））

G03F7/033; C08F2/44; C08F20/00; C08F212/08; C08F220/02; C08F257/02; C08F267/00; G03F7/20; G03F7/027

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1971-2024年
日本国実用新案登録公報1996-2024年
日本国登録実用新案公報1994-2024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	JP 2023-017881 A（旭化成株式会社）07.02.2023（2023-02-07） [特許請求の範囲]、[0026]－[0027]、[0089]、[0156]－[0190]	1－13
P, X	JP 2023-103988 A（旭化成株式会社）27.07.2023（2023-07-27） [特許請求の範囲]、[0068]、[0105]－[0119]	1－13
A	WO 2018/181556 A1（旭化成株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 全文全図	1－13
A	WO 2020/162464 A1（日立化成株式会社）13.08.2020（2020-08-13） 全文全図	1－13
A	JP 2018-141903 A（日立化成株式会社）13.09.2018（2018-09-13） 全文全図	1－13

☐ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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
30.07.2024

国際調査報告の発送日
13.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

塚田 剛士 2C 2648

電話番号 03-3581-1101 内線 3221

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/JP2024/023207

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2023-017881	A	07.02.2023	TW	202006466	A	
				KR	10-2020-0139227	A	
				CN	112368642	A	
JP	2023-103988	A	27.07.2023	(ファミリーなし)			
WO	2018/181556	A1	04.10.2018	KR	10-2019-0100968	A	
				全文全図			
				CN	110325913	A	
				TW	201840603	A	
WO	2020/162464	A1	13.08.2020	CN	113412289	A	
				KR	10-2021-0124281	A	
				TW	202040272	A	
JP	2018-141903	A	13.09.2018	(ファミリーなし)			