

(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
2017年3月16日(16.03.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/043544 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/033 (2006.01) *G03F 7/031* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/06* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/076342
- (22) 国際出願日: 2016年9月7日(07.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-179888 2015年9月11日(11.09.2015) JP
特願 2015-195984 2015年10月1日(01.10.2015) JP
特願 2015-199434 2015年10月7日(07.10.2015) JP
特願 2015-218912 2015年11月6日(06.11.2015) JP
特願 2015-257519 2015年12月28日(28.12.2015) JP
- (71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内藤 一也 (NAITO, Kazuya); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 山田 有里 (YAMADA, Yuri); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP). 小坂 隼也 (KOSAKA, Junya); 〒1018101 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物

(57) Abstract: A photosensitive resin composition containing an alkali-soluble polymer, a compound having an ethylenic double bond, and a photopolymerization initiator, wherein the photosensitive resin composition is characterized in that: a photosensitive resin layer comprising the photosensitive resin composition is laminated to a thickness of 25 μm onto a copper-clad laminated plate laminated with 18- μm -thick copper foil; a cured resist pattern is formed through light irradiation in a pattern where the line/space ratio is 50 μm /30 μm and a development treatment; and a copper etching process is performed for 55 seconds at 50°C, whereupon the bottom width of the copper line pattern obtained by removing the cured resist pattern is 38 μm or greater.

(57) 要約: アルカリ可溶性高分子、エチレン性二重結合を有する化合物、及び光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物であって、18 μm 厚みの銅箔が積層された銅張積層板上に、前記感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を25 μm 厚みで積層し、ライン/スペース=50 μm /30 μm のパターン状の光照射及び現像処理を経て硬化レジストパターンを形成し、50°Cにおいて55秒間の銅エッチング処理を施した後、前記硬化レジストパターンを除去して得られる銅ラインパターンのボトム幅が38 μm 以上であることを特徴とする、前記感光性樹脂組成物。

WO 2017/043544 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] ＜本発明の第一の実施形態に関する技術分野＞

本発明の第一の実施形態は感光性樹脂組成物に関する。

[0002] ＜本発明の第二の実施形態に関する技術分野＞

本発明の第二の実施形態は、感光性樹脂組成物等に関する。

[0003] ＜本発明の第三の実施形態に関する技術分野＞

本発明の第三の実施形態は、感光性樹脂組成物、等に関する。

[0004] ＜本発明の第四の実施形態に関する技術分野＞

本発明の第四の実施形態は感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0005] ＜本発明の第一の実施形態に関する背景技術＞

プリント配線板は、一般的にはフォトリソグラフィーによって製造される。フォトリソグラフィーとは、基板上に感光性の樹脂組成物から成る層を形成し、該塗膜にパターン露光及び現像してレジストパターンを形成し、次いでエッチング又はめっき処理により導体パターンを形成した後、基板上的レジストパターンを除去することによって、基板上に所望の配線パターンを形成する方法である。

このフォトリソグラフィーにおいては、基板上に感光性樹脂組成物層を形成する際、組成物溶液を塗布した後に溶媒を除去する方法；支持体及び感光性樹脂組成物層を積層して成る感光性エレメント乃至ドライフィルムレジストを、基板上にラミネートした後に前記支持体を剥離する方法、等が知られている。

[0006] プリント配線板の製造においては、感光性エレメントを使用することが多い。この感光性エレメントを用いる配線パターンの形成方法、及びこれに好適な感光性樹脂組成物として、多くの公知例が存在する。

例えば、特許文献 1 には、良好な断面形状を有する銅配線パターンを容易に形成し得る方法、及び該方法に用いられる感光性樹脂組成物が；

特許文献 2 には、特定のエチレン性二重結合を有する付加重合性モノマーを含有する感光性樹脂組成物が、それぞれ開示されている。

[0007] ところで近年は、プリント配線板の高密度化のために、基板が多層化されることが多い。多層基板では、上下に積層され基板間の導通のためにスルーホールが設けられる。多層基板に用いられるスルーホールを有する基板上にフォトリソグラフィーによって配線パターンを形成する場合には、該スルーホール上に形成されたレジスト膜（テント膜）が、現像、水洗等の際のスプレー圧によって破れない性質（耐テント膜破れ性乃至テンティング性）を有することが求められる。

この点、特許文献 3 には、分散度（ M_w/M_n ）の小さいバインダーポリマーと、光重合性化合物と、アクリジン化合物と、を含有する感光性樹脂組成物が開示されており、該組成物によってテンティング性に優れるレジスト膜を形成することができると説明されている。

[0008] <本発明の第二の実施形態に関する背景技術>

プリント配線板は、一般的にはフォトリソグラフィーによって製造される。フォトリソグラフィーとは、基板上に感光性樹脂組成物から成る層を含む塗膜を形成し、塗膜をパターン露光及び現像してレジストパターンを形成し、次いでエッチング又はめっき処理により導体パターンを形成した後、基板上のレジストパターンを除去することによって、基板上に所望の配線パターンを形成する方法である。

フォトリソグラフィーにおいては、基板上に感光性樹脂層を形成する際、組成物溶液を塗布した後に溶媒を除去する方法；支持体及び感光性樹脂層を積層して成る感光性エレメント乃至ドライフィルムレジストを、基板上にラミネートした後に前記支持体を剥離する方法、等が知られている。

[0009] プリント配線板の製造においては、感光性エレメントを使用することが多い。この感光性エレメントを用いる配線パターンの形成方法、及びこれに好

適な感光性樹脂組成物として、多くの公知例が存在する。

例えば、特許文献 1 には、良好な断面形状を有する銅配線パターンを容易に形成し得る方法、及び該方法に用いられる感光性樹脂組成物が、特許文献 4 には、特定のエチレン性二重結合を有する付加重合性モノマーを含有する感光性樹脂組成物が、それぞれ開示されている。

[0010] <本発明の第三の実施形態に関する背景技術>

従来、プリント配線板は一般に、フォトリソグラフィー法によって製造されていた。フォトリソグラフィー法においては、まず、基板上に積層された感光性樹脂組成物層に対し、パターン露光する。感光性樹脂組成物の露光部は、重合硬化（ネガ型の場合）又は現像液に対して可溶化（ポジ型の場合）する。次に、未露光部（ネガ型の場合）又は露光部（ポジ型の場合）を現像液で除去して基板上にレジストパターンを形成する。更に、エッチング又はめっき処理を施して導体パターンを形成した後、レジストパターンを基板から剥離除去する。これらの工程を経ることによって、基板上に導体パターンが形成される。

[0011] フォトリソグラフィー法では一般に、感光性樹脂組成物の溶液を基板に塗布して乾燥させる方法、又はドライフィルムレジスト（支持体上に感光性樹脂組成物層が積層された感光性樹脂積層体）の感光性樹脂組成物層を基板に積層する方法のいずれかが使用される。プリント配線板の製造においては後者が多用される。

[0012] 近年のプリント配線板における配線間隔の微細化に伴い、ドライフィルムレジストには種々の特性が要求されていた。配線間隔の微細化に伴い、ドライフィルムレジストの厚みも薄膜化する傾向にあるが、依然として基板上のスルーホールを保護するために強靱なテント性が要求されている。

また、レジストパターンを現像する際に、パターン間に残留した水分により、レジスト成分がパターン間に溶出し、水残りショート不良を発生させる。この水残りショート不良を低減させるためには、硬化レジストの疎水性を向上させる必要がある。

レジストの特性を向上させるために、様々な感光性樹脂組成物が提案されている（特許文献5及び6）。

[0013] <本発明の第四の実施形態に関する背景技術>

プリント配線板は、一般的にはフォトリソグラフィーによって製造される。フォトリソグラフィーとは、基板上に感光性の樹脂組成物から成る層を形成し、該塗膜にパターン露光及び現像してレジストパターンを形成し、次いでエッチング又はめっき処理により導体パターンを形成した後、基板上のレジストパターンを除去することによって、基板上に所望の配線パターンを形成する方法である。

[0014] フォトリソグラフィーにおいては、基板上に感光性樹脂層を形成する際、組成物溶液を塗布した後に溶媒を除去する方法；支持体及び感光性樹脂層を積層して成る感光性エレメント乃至ドライフィルムレジストを、基板上にラミネートした後に前記支持体を剥離する方法、等が知られている。

[0015] プリント配線板の製造においては、感光性エレメントを使用することが多い。この感光性エレメントを用いる配線パターンの形成方法、及びこれに好適な感光性樹脂組成物が知られている（特許文献1及び2）。特許文献1には、良好な断面形状を有する銅配線パターンの一般的な形成方法、及びそれに用いられる感光性樹脂組成物が記述されている。特許文献2には、特定のエチレン性不飽和結合を有する付加重合性モノマーを含む感光性樹脂組成物が記述されている。

[0016] ところで、近年のプリント配線板における配線間隔の微細化に伴い、ドライフィルムレジストには解像性等の特性が要求されている。例えば、レジストパターンの特性を向上させるために、様々な感光性樹脂組成物が提案されている（特許文献5及び6）。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：特開2011-233769号公報

特許文献2：国際公開第2009/022724号

特許文献3：特開2013-109321号公報

特許文献4：特開2015-60120号公報

特許文献5：国際公開第2015/098870号

特許文献6：特開2014-048340号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] <本発明の第一の実施形態が解決しようとする課題>

近年では、配線板の製造は、基板を一定の方向に搬送しつつ順次に処理を行うラインプロセスによって行われるのが通常である。ここで、基板上に、例えばライン／スペースパターンの導体パターンを形成する場合、基板の搬送方向に対して、導体のラインが平行である場合（MD方向のライン）、垂直である場合（TD方向のライン）、及び斜めである場合が考えられる。従来技術のレジスト材料を用いてラインプロセスによってライン／スペースパターンの導体パターンを形成すると、MD方向のラインとTD方向のラインとで、配線幅が相異なり、いわゆる配線幅の縦横差が生じる。多くの場合、MD方向のラインの方がTD方向のラインよりもエッチング液によって侵され易く、従ってエッチング量が多くなり配線幅が細くなる傾向にある。ラインプロセスによって微細な導体パターンを形成するためには、このようなMD方向の配線とTD方向の配線の配線幅差が低減されていることが好ましい。

[0019] しかしながら、上記の特許文献1～3に代表される従来技術においては、このような観点からの検討はなされておらず、配線幅の縦横差を小さくするためのレジスト材料は知られていない。

本発明の第一の実施形態は上記の現状に鑑みてなされたものである。従って、本発明の第一の実施形態の目的は、ラインプロセスによって微細な導体パターンを形成するに際し、配線幅の縦横差が抑制されたレジスト材料を提供することである。

[0020] <本発明の第二の実施形態が解決しようとする課題>

感光性樹脂組成物を用いてレジストパターンを形成するためには、現像工程を経由する。この現像工程においては、ポジ型の組成物においては露光領域の組成物が、ネガ型の組成物においては露光領域の組成物が、それぞれ溶解除去されることによって、レジストパターンが形成される。この現像工程においては、不要領域の組成物の全てが現像液に「溶解」するわけではなく、少なくともその一部は不溶のまま現像液中に分散することにより、基板上から除去される。従って、現像工程を重ねるごとに、現像液中の不要物の量が増加し、遂には分散性の悪い不溶解成分が凝集物を形成する場合がある。このような凝集物は、後に現像される基板上に付着して残留し、ショート不良等の原因となる場合がある。

従って、使用する感光性樹脂組成物の現像液分散性が良いことは、現像工程における製品歩留まりの向上、更にはプリント配線板の製造コスト削減の観点から、強く望まれるところである。

[0021] ところで近年、プリント配線板の微細化、精細化の要求が益々激しくなっている。そのため、該プリント配線板の形成に用いられる感光性樹脂組成物に対しても、微細パターンの形成が可能であることが求められる。ここで、基板上に形成されるパターンの最小サイズは、露光波長に依存するから、使用する露光波長に応じた感光性重合開始剤を採用することにより、微細化されたパターンを露光形成すること自体は、論理的にはさほど困難なことではない。一方で、例えば数十 μm 以下のサイズで露光形成された微細パターンは、現像工程等の後工程において基板上から剥落する現象が起こる場合があり、その結果、プリント配線板の微細化が制限されている。

従って、微細なプリント配線板を形成するためには、微細パターンの密着性が高い感光性樹脂組成物が必要となる。

[0022] しかしながら、特許文献1及び4に記述されている感光性樹脂組成物では、現像分散性と微細パターンの密着性の双方について、今日の過酷な要求に耐えられず、この分野において未だ改良の余地が存在しているのである。

[0023] 本発明の第二の実施形態は、このような現状に鑑みて為されたものである

。

従って本発明の第二の実施形態の目的は、解像度等の、感光性材料に一般的に要求される性能を高いレベルで具備するとともに、現像分散性及び微細パターンの密着性に優れる新規な感光性材料を提供することである。

[0024] <本発明の第三の実施形態が解決しようとする課題>

特許文献5では、感光性樹脂組成物の現像性並びにレジストパターンの解像性、密着性及び屈曲性の観点から、感光性樹脂組成物において、(メタ)アクリル酸の構造単位、スチレン又は α -メチルスチレンの構造単位及び炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの構造単位を有するバインダー高分子と、エチレンオキシ基の構造単位数が1～20であり、かつプロピレンオキシ基の構造単位数が0～7であるビスフェノール型ジ(メタ)アクリレート単量体との組み合わせが検討されている。

[0025] 特許文献6では、ポジ型レジストパターンのスペース幅及びテント性の観点から、アルカリ可溶性高分子中のスチレン又はスチレン誘導体の構造単位の含有量として30質量%以上が提案されており、かつ付加重合性単量体の重量平均分子量として1,100以上が提案されている。

[0026] 特許文献5と6のいずれも、スチレンの構造単位を特定の割合で有する高分子と、特定の単量体とを含む感光性樹脂組成物に着目しているが、特許文献5及び6に記述されている感光性樹脂組成物は、レジストパターンのテント性と水残りショート不良抑制性を両立するという観点から、なお改良の余地を有するものであった。

[0027] したがって、本発明の第三の実施形態が解決しようとする課題は、レジストパターンのテント性と水残りショート不良抑制性を両立することができる感光性樹脂組成物を提供することである。

[0028] <本発明の第四の実施形態が解決しようとする課題>

近年では、配線板の製造は、基板を一定の方向に搬送しつつ順次に処理を行うラインプロセスによって行われるのが通常である。この際、基板への現

像液又はエッチング液の処理はスプレーによって行われる。フォトリソグラフィによるレジストパターンの形成においては、現像後のレジスト線幅にばらつきが生じないことが重要である。しかし、スプレー現像によるレジストパターンの形成では、現像時間が短い場合に現像液の基板面内ばらつきが生じ易く、上記の問題が生じることがあるため、現像時間の延長化が求められている。

ここで現像時間とは、基板が現像槽に滞留し現像処理される時間であり、例えば最小現像時間の2倍の時間などのように決定する。最小現像時間とは、感光性樹脂層の未露光部分が完全に溶解除去されるまでに要する最小の時間をいい、現像液の濃度又は温度、スプレーの向き又は噴霧量、圧力、オシレーションの周波数などに依存して変化する。

[0029] ここで、現像によるレジストの溶解反応は、概ね現像液の拡散律速で起こるものと考えられる。従って、現像を促進する観点からは、スプレー等による基板上への現像液の供給を積極的に行う必要がある。この供給には幾らかの時間がかかるため、現像時間が短い場合には、現像液の供給が基板の全面に十分に行き渡らず、レジスト線幅のばらつきが顕著に大きくなるものと考えられる。一方で、現像時間が長い場合には、基板上における現像液の供給が均一になり、従って線幅のばらつきも小さくなると考えられる。そのため、最小現像時間自体が遅い感光性樹脂組成物を用いることは、線幅のばらつきを抑制する観点から有効であると考えられる。

[0030] 特許文献5では、感光性樹脂組成物の現像性並びにレジストパターンの解像性、密着性及び屈曲性の観点から、感光性樹脂組成物において、(メタ)アクリル酸の構造単位、スチレン又は α -メチルスチレンの構造単位及び炭素数1～12のヒドロキシアルキル基を有する(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの構造単位を有するバインダー高分子と、エチレンオキシ基の構造単位数が1～20であり、かつプロピレンオキシ基の構造単位数が0～7であるビスフェノール型ジ(メタ)アクリレート単量体との組み合わせが検討されている。

[0031] 特許文献6では、ポジ型レジストパターンのスペース幅及びテント性の観点から、アルカリ可溶性高分子中のスチレン又はスチレン誘導体の構造単位の含有量として30質量%以上が提案されており、かつ付加重合性単量体の重量平均分子量として1,100以上が提案されている。

[0032] 特許文献5と6のいずれも、スチレンの構造単位を特定の割合で有する高分子と、特定の単量体とを含む感光性樹脂組成物に着目しているが、特許文献5及び6に記述されている感光性樹脂組成物は、レジストパターンの良好な解像性と最小現像時間の延長を両立するという観点から、なお改良の余地を有するものであった。

[0033] したがって、本発明の第四の実施形態が解決しようとする課題は、レジストパターンの良好な解像性と最小現像時間の延長を両立することができる感光性樹脂組成物を提供することである。

課題を解決するための手段

[0034] <第一の課題を解決するための手段>

本発明者らは、以下の技術的手段によって、上記の目的を達成できることを見出し、本発明の第一の実施形態に至った。本発明の第一の実施形態は以下のとおりのものである。

[1]

下記(A)～(C)の各成分、

(A)成分：アルカリ可溶性高分子、

(B)成分：エチレン性二重結合を有する化合物、及び

(C)成分：光重合開始剤

を含有する感光性樹脂組成物であって、

18 μ m厚みの銅箔が積層された銅張積層板上に、前記感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を25 μ m厚みで積層し、ライン/スペース=50 μ m/30 μ mのパターン状の光照射及び現像処理を経て硬化レジストパターンを形成し、50℃において55秒間の銅エッチング処理を施した後に、前記硬化レジストパターンを除去して得られる銅ラインパターンのボトム幅が3

8 μm 以上であることを特徴とする、前記感光性樹脂組成物。

[2]

前記(A)成分が、(メタ)アクリル酸単位の含有割合が10質量%以上24質量%以下の共重合体である、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3]

前記(A)成分が、スチレン単位の含有割合が32質量%以上60質量%以下の共重合体である、[1]または[2]に記載の感光性樹脂組成物。

[4]

前記(C)成分がアクリジン化合物を含有する、[1]～[3]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[5]

前記(B)成分がペンタエリスリトール化合物を含有する、[1]～[4]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[6]

前記(B)成分がトリメチロールプロパン化合物を含有する、[1]～[5]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[7]

前記(B)成分がビスフェノールA化合物を含有する、[1]～[6]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[8]

下記(A)～(C)の各成分、

(A)成分：アルカリ可溶性高分子、

(B)成分：エチレン性二重結合を有する化合物、及び

(C)成分：光重合開始剤

を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記(A)成分は、(メタ)アクリル酸単位の含有割合が10質量%以上24質量%以下で且つスチレン単位の含有割合が32質量%以上である共重合体を含み、

前記（Ｃ）成分は、アクリジン化合物を含む
感光性樹脂組成物。

[9]

前記（Ａ）成分は、（メタ）アクリル酸単位の含有割合が 1 0 質量％以上
2 4 質量％以下で且つスチレン単位の含有割合が 3 2 質量％以上 6 0 質量％
以下である共重合体を含む、[8]に記載の感光性樹脂組成物。

[1 0]

前記（Ｂ）成分がペンタエリスリトール化合物を含有する、[8]又は [9]
に記載の感光性樹脂組成物。

[1 1]

前記（Ｂ）成分がトリメチロールプロパン化合物を含有する、[8]～ [1
0] のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[1 2]

前記（Ｂ）成分がビスフェノールＡ化合物を含有する、[8]～ [1 1] の
いずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[1 3]

[1] ～ [1 2] のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物から成る感光性
樹脂層が支持体上に積層された、感光性エレメント。

[1 4]

[1 3] に記載の感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層す
るラミネート工程、
前記積層された感光性樹脂組成物層を露光する露光工程、及び
前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、
を含むことを特徴とする、レジストパターンの形成方法。

[1 5]

前記ラミネート工程が、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介
して導体基板上に積層する工程である、[1 4] に記載のレジストパターンの
形成方法。

[1 6]

[1 3] に記載の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を導体基板上に積層するラミネート工程、
前記積層された感光性樹脂組成物層を露光する露光工程、
前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、
前記現像によりレジストパターンが形成された導体基板をエッチング又はめっきする導体パターン形成工程、及び
前記レジストパターンを剥離する剥離工程、
を含むことを特徴とする、配線板の製造方法。

[1 7]

前記ラミネート工程が、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介して導体基板上に積層する工程である、[1 6] に記載の配線板の製造方法。

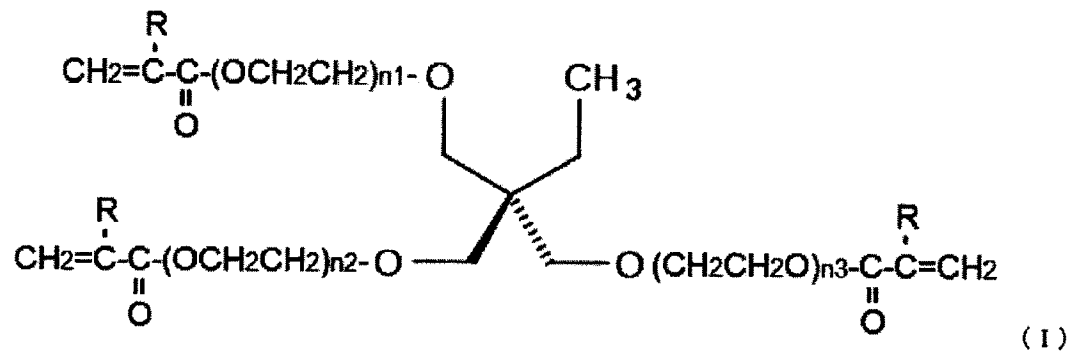
[0035] <第二の課題を解決するための手段>

本発明者らは、以下の技術的手段によって、上記の目的を達成できることを見出し、本発明の第二の実施形態に至った。本発明の第二の実施形態は以下の通りのものである。

[1]

下記 (A) ~ (C) の各成分、
(A) 成分：酸当量 1 0 0 ~ 6 0 0 のアルカリ可溶性高分子、
(B) 成分：エチレン性二重結合を有する化合物、及び
(C) 成分：光重合開始剤
を含有する感光性樹脂組成物であって、
前記 (A) 成分が、スチレン単位を 5 0 質量%以上含む共重合体を含有し、
前記 (B) 成分が、下記一般式 (I) :

[化1]



{式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、 $n1$ 、 $n2$ 及び $n3$ は、それぞれ独立に、0～30の整数であり、ただし、 $n1 + n2 + n3 \geq 6$ の条件を満たす。}で表される化合物を含有し、該一般式(1)で表される化合物の含有量が前記感光性樹脂組成物の固形分に対して5質量%以上であり、そして前記(C)成分が、アクリジン化合物を含有することを特徴とする、前記感光性樹脂組成物。

[2]

前記一般式(1)中の $n1$ 、 $n2$ 及び $n3$ は、 $20 \leq n1 + n2 + n3 < 9$ を満たす、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3]

前記一般式(1)中のRの全ては、水素原子である、[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物。

[4]

前記(B)成分が、ペンタエリスリトール変性モノマーを更に含有する、[1]～[3]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[5]

[1]～[4]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層が支持体上に積層された、感光性エレメント。

[6]

[5]に記載の感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層する

ラミネート工程、

前記積層された感光性樹脂層を露光する露光工程、及び

前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、

を含むことを特徴とする、レジストパターンの形成方法。

[7]

[5] に記載の感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程、

前記積層された感光性樹脂層を露光する露光工程、

前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、

前記現像によりレジストパターンが形成された導体基板をエッチング又はめっきする導体パターン形成工程、及び

前記レジストパターンを剥離する剥離工程、

を含むことを特徴とする、配線板の製造方法。

[0036] <第三の課題を解決するための手段>

本発明者は、以下の技術的手段によって上記課題を解決することができることを見出した。本発明の第三の実施形態は以下のとおりのものである。

[1]

(A) アルカリ可溶性高分子；

(B) エチレン性不飽和結合含有化合物；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) アルカリ可溶性高分子は、前記 (A) アルカリ可溶性高分子を構成する単量体の全質量を基準として 10 質量%～24 質量%の (メタ) アクリル酸の構造単位及び 35 質量%～90 質量%のスチレンの構造単位を含み、かつ

前記 (B) エチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量が、1, 200 以上である、前記感光性樹脂組成物。

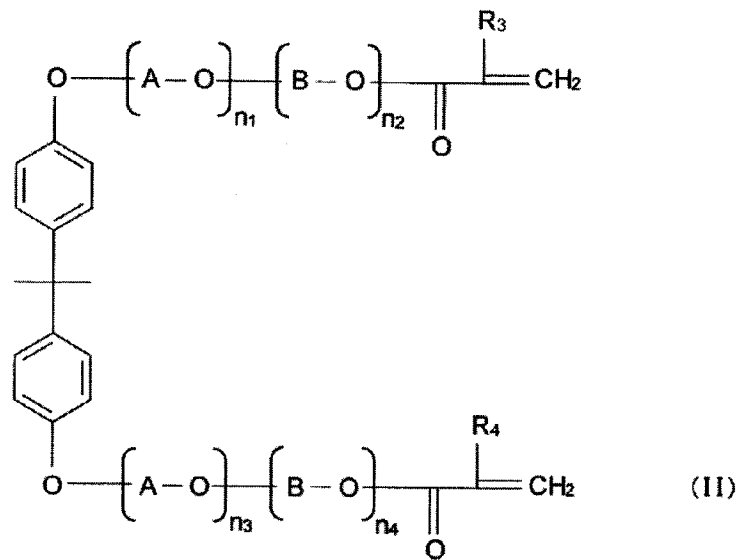
[2]

前記（Ｂ）エチレン性不飽和結合含有化合物の前記重量平均分子量が、１，３００以上である、〔１〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔３〕

前記（Ｂ）エチレン性不飽和結合含有化合物のうちの４０質量％以上が、下記一般式（ⅠⅠ）：

〔化２〕



{式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 A は C_2H_4 であり、 B は C_3H_6 であり、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 50$ の関係を満たす整数であり、 $-(\text{A}-\text{O})-$ 及び $-(\text{B}-\text{O})-$ の繰り返し単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよく、ブロックの場合、 $-(\text{A}-\text{O})-$ と $-(\text{B}-\text{O})-$ とのいずれがビスフェニル基側でもよい}

で表されるアルキレンオキサイド変性ビスフェノールＡ型ジ（メタ）アクリレート化合物である、〔１〕又は〔２〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔４〕

前記一般式（ⅠⅠ）中の n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 30 \sim 50$ の関係を満たす、〔３〕に記載の感光性樹脂組成物。

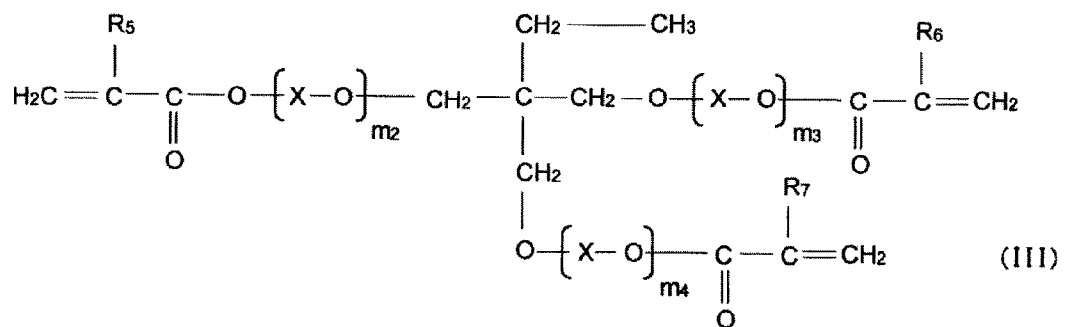
[5]

前記一般式 (I I) 中の n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 10$ の関係を満たす、[3] に記載の感光性樹脂組成物。

[6]

前記 (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、下記一般式 (I I I) :

[化3]



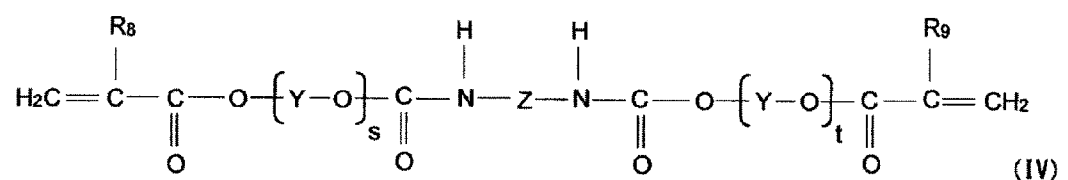
{式中、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 X は、炭素数 2～6 のアルキレン基を表し、 m_2 、 m_3 及び m_4 は、それぞれ独立に、0～40 の整数であり、 $m_2 + m_3 + m_4$ は、1～40 であり、そして $m_2 + m_3 + m_4$ が 2 以上である場合には、複数の X は、互いに同一であるか、又は異なっていてよい}

で表されるトリ (メタ) アクリレート化合物を含む、[1] 又は [2] に記載の感光性樹脂組成物。

[7]

前記 (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、下記一般式 (I V) :

[化4]



{式中、 R_8 及び R_9 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 Y は、炭素数2～6のアルキレン基を表し、 Z は、2価の有機基を表し、 s 及び t は、それぞれ独立に、0～40の整数であり、かつ $s + t \geq 1$ である}
で表されるウレタンジ（メタ）アクリレート化合物を含む、[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物。

[8]

前記(A)アルカリ可溶性高分子は、(メタ)アクリル酸ブチルの構造単位をさらに含む、[1]～[7]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[9]

ダイレクトイメージング露光用である、[1]～[8]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[10]

[1]～[9]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を支持体に積層するラミネート工程；

該感光性樹脂層を露光する露光工程；及び

該露光された感光性樹脂層を現像する現像工程；

を含むレジストパターンの形成方法。

[11]

[1]～[9]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を基板に積層するラミネート工程；

該感光性樹脂層を露光する露光工程；

該露光された感光性樹脂層を現像して、レジストパターンが形成された基板を得る現像工程；

該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する導体パターン形成工程；及び

該レジストパターンを剥離する剥離工程；

を含む配線板の製造方法。

[0037] <第四の課題を解決するための手段>

本発明者らは、以下の技術的手段によって、上記の目的を達成できることを見出し、本発明の第四の実施形態に至った。本発明の第四の実施形態は以下のとおりのものである。

[1]

- (A) アルカリ可溶性高分子；
- (B) エチレン性不飽和結合含有化合物；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) アルカリ可溶性高分子は、酸モノマー単位の含有割合が25質量%未満かつ芳香族モノマー単位の含有割合が30質量%以上の第一の共重合体を含み、かつ

前記(B) エチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量が、900以下である、

前記感光性樹脂組成物。

[2]

前記(C) 光重合開始剤は、アクリジン化合物を含む、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

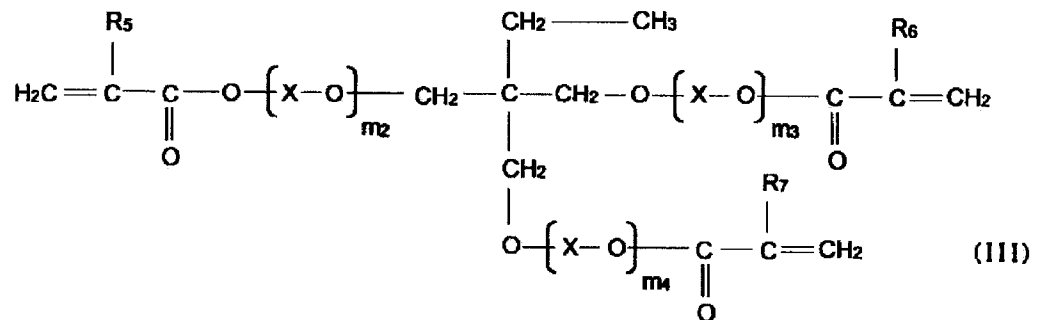
[3]

前記(A) アルカリ可溶性高分子は、芳香族モノマー単位の含有割合が45質量%～90質量%である第二の共重合体を含む、[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物。

[4]

前記(B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、下記一般式(ⅠⅠⅠ)：

[化5]



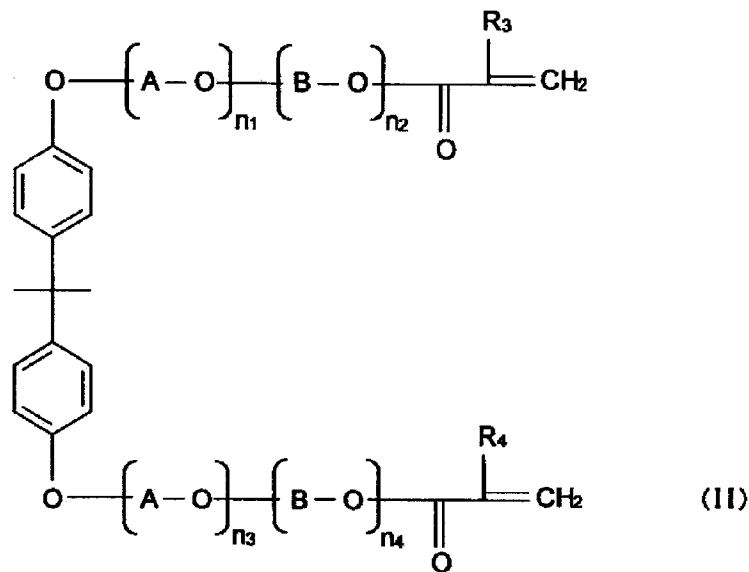
{式中、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 X は、炭素数2～6のアルキレン基を表し、 m_2 、 m_3 及び m_4 は、それぞれ独立に、0～40の整数であり、 $m_2 + m_3 + m_4$ は、0～40であり、そして $m_2 + m_3 + m_4$ が2以上である場合には、複数の X は、互いに同一であるか、又は異なっていてよい}

で表されるトリ（メタ）アクリレート化合物を含む、[1]～[3]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[5]

前記（B）エチレン性不飽和結合含有化合物は、下記一般式（I I）：

[化6]



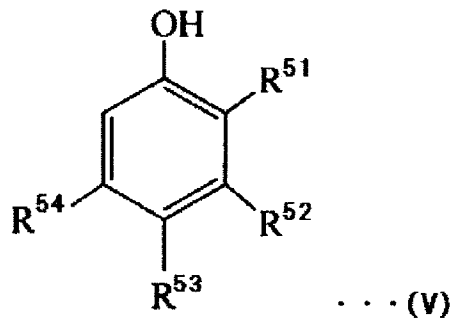
{式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 A は C_2H_4 であり、 B は C_3H_6 であり、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 50$ の関係を満たす整数であり、 $-(A-O)-$ 及び $-(B-O)-$ の繰り返し単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよく、ブロックの場合、 $-(A-O)-$ と $-(B-O)-$ とのいずれがビスフェニル基側でもよい}

で表されるアルキレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート化合物を含む、[1]～[4]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[6]

ヒンダードフェノールとして、下記一般式(V)：

[化7]



{式中、 R^{51} は、置換されていてもよい、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、アリール基、シクロヘキシル基、2価の連結基を介した直鎖アルキル基、2価の連結基を介した分岐アルキル基、2価の連結基を介したシクロヘキシル基又は2価の連結基を介したアリール基を表し、そして R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} は、各々独立に、水素、又は置換されていてもよい、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、アリール基、シクロヘキシル基、2価の連結基を介した直鎖アルキル基、2価の連結基を介した分岐アルキル基、2価の連結基を介したシクロヘキシル基又は2価の連結基を介したアリール基を表す。} で表される化合物をさらに含む、[1]～[5]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[7]

ダイレクトイメージング露光用である、[1]～[6]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[8]

[1]～[7]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層が支持体上に積層された、感光性エレメント。

[9]

[8]に記載の感光性エレメントの前記感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程；

積層された前記感光性樹脂層を露光する露光工程；及び

露光された前記感光性樹脂層を現像する現像工程；
を含む、レジストパターンの形成方法。

[10]

[8]に記載の感光性エレメントの前記感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程；

積層された前記感光性樹脂層を露光する露光工程；

露光された前記感光性樹脂層を現像して、前記導体基板上にレジストパターンを形成する現像工程；

前記レジストパターンが形成された前記導体基板をエッチング又はめっきする導体パターン形成工程；及び

前記レジストパターンを剥離する剥離工程；
を含む、配線板の製造方法。

発明の効果

[0038] <第一の実施形態の効果>

本発明の第一の実施形態によれば、ラインプロセスによって微細な導体パターンを形成するに際し、配線幅の縦横差が抑制されたレジスト材料が提供される。

[0039] <第二の実施形態の効果>

本発明の第二の実施形態によれば、感度、解像度等の、感光性材料に一般的に要求される性能を高いレベルで具備するとともに、現像分散性と微細パターンの密着性の双方に優れる新規な感光性材料が提供される。

[0040] <第三の実施形態の効果>

本発明の第三の実施形態によれば、レジストパターンのテント性と水残りショート不良抑制性を両立することができる感光性樹脂組成物が提供される。

[0041] <第四の実施形態の効果>

本発明の第四の実施形態によれば、レジストパターンの良好な解像性を確保し、かつ最小現像時間を延長することができる感光性樹脂組成物、及びそ

れを用いたレジストパターン又は配線板の形成方法が提供される。

発明を実施するための形態

[0042] <第一の実施形態>

以下、本発明の第一の実施形態を実施するための形態（以下、「本第一の実施形態」と略記する）について具体的に説明する。

[0043] <感光性樹脂組成物>

本第一の実施形態において、感光性樹脂組成物は、下記（A）～（C）の各成分、

（A）成分：アルカリ可溶性高分子、

（B）成分：エチレン性二重結合を有する化合物、及び

（C）成分：光重合開始剤、

を含有する。

[0044] [（A）成分：アルカリ可溶性高分子]

前記（A）成分は、後述する現像液に溶解するものである限り、特に限定されるものではない。好ましくは、（メタ）アクリル酸と、その他のモノマーとの共重合体である。共重合体の重量平均分子量（後述）と数平均分子量との比で表される共重合体の分散度は、1以上6以下であることが好ましい。

（メタ）アクリル酸としては、例えば、（メタ）アクリル酸、ペンテン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、ヒドロキシスチレン等を挙げることができる。上記不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、フマル酸、シトラコン酸無水物等を挙げることができる。中でも、（メタ）アクリル酸が好ましい。

[0045] 前記（A）成分における（メタ）アクリル酸単位の共重合割合としては、全モノマー単位の合計質量に対して、10質量%～24質量%であることが好ましく、15質量%～23質量%であることがより好ましい。（メタ）アクリル酸単位の含有割合がこの範囲にあることは、導体パターンを形成する際のエッチング速度の抑制（上述した導体ラインパターンのボトム幅が一定

以上に保持されること）、及び配線幅の縦横差抑制の観点から好ましい。

[0046] その他のモノマーとしては、例えば、不飽和芳香族化合物（「芳香族モノマー」とも記載することがある）、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アラルキルエステル、共役ジエン化合物、極性モノマー、架橋性モノマー等を挙げることができる。

不飽和芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン等を挙げることができる。中でも、スチレンが好ましい。

[0047] （メタ）アクリル酸アルキルエステルは、鎖状アルキルエステル及び環状アルキルエステルの双方を包含する概念であり、具体的には、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、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-テトラデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0048] （メタ）アクリル酸アラルキルエステルとしては、例えばベンジル（メタ）アクリレート等を；

共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等を、それぞれ挙げることができる。

極性モノマーとしては、例えば、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、ペンテンオール等のヒ

ドロキシ基含有モノマー；

メタクリル酸 2-アミノエチル等のアミノ基含有モノマー；

(メタ)アクリルアミド、N-メチロール (メタ)アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリレート等のシアノ基含有モノマー；

グリシジル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸 3, 4-エポキシシクロヘキシル等のエポキシ基含有モノマー；

等を挙げることができる。

[0049] 架橋性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

[0050] 前記 (A) 成分としては特に、(メタ) アクリル酸、スチレン、及びその他のモノマーの共重合体であることが好ましい。

[0051] 前記 (A) 成分におけるスチレン単位の共重合割合としては、全モノマー単位の合計質量に対して、32質量%以上であることが好ましく、35質量%以上であることがより好ましい。また、前記 (A) 成分におけるスチレン単位の共重合割合としては、全モノマー単位の合計質量に対して、60質量%以下であることが好ましく、55質量%以下であることがより好ましい。疎水性が高く、現像液及び現像水洗浄と馴染み難いスチレンの共重合割合を上記範囲に設定することは、配線幅の縦横差抑制の観点から好ましい。

[0052] 前記 (A) 成分の重量平均分子量 ((A) 成分が複数種の共重合体を含む場合には、その混合物全体についての重量平均分子量) は、5,000~1,000,000であることが好ましく、10,000~500,000であることがより好ましく、15,000~100,000であることが更に好ましい。(A) 成分の重量平均分子量をこの範囲内に調整することは、レジストパターン形成の際の現像時間を、使用するラインプロセスの稼働状態に適合させる観点から好ましい。

[0053] 本第一の実施形態では、感光性樹脂組成物中の (A) 成分の含有量は、感

光性樹脂組成物の固形分総量を基準として（以下、特に明示しない限り、各含有成分において同様である）、１０質量％～９０質量％が好ましく、２０質量％～８０質量％がより好ましく、４０質量％～６０質量％が更に好ましい。この含有量は、アルカリ現像性を維持するという観点から１０質量％以上であることが好ましく、一方で、露光によって形成されるレジストパターンがレジストとしての性能を十分に発揮するという観点から９０質量％以下であることが好ましい。

[0054] （メタ）アクリル酸単位の含有割合が１０質量％～２４質量％で且つスチレン単位の含有割合が３２質量％～６０質量％である共重合体は、感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、８％以上であることが好ましく、１０質量％以上であることがより好ましく、１３．５／９９．１９×１００質量％以上であることが特に好ましい。（メタ）アクリル酸単位の含有割合が１０質量％～２４質量％で且つスチレン単位の含有割合が３２質量％～６０質量％である共重合体は、感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、５０質量％以下であってもよく、４０質量％以下であってもよく、３０質量％以下であってもよく、２７／９９．１９×１００質量％以下であってもよく、２０質量％以下であってもよい。

[0055] [（Ｂ）成分：エチレン性二重結合を有する化合物]

（Ｂ）成分は、エチレン性二重結合を１個以上有していればよい。エチレン性二重結合を２個以上有する化合物を用いることが好ましい。

エチレン性二重結合を２個有する（Ｂ）化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ化合物、特に、ビスフェノールＡの両端にそれぞれ平均２モル～１５モルずつのアルキレンオキサイドを付加したポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート等が好ましく用いられる。

また、エチレン性二重結合を３個有する（Ｂ）化合物としては、例えば、トリメチロールプロパン化合物、特に、トリメチロールプロパンに平均３モル～２５モルのアルキレンオキサイドを付加したポリアルキレントリオールのトリ（メタ）アクリレート等が好ましく用いられる。

更に、エチレン性二重結合を4個有する（B）化合物としては、例えば、ペンタエリスリトール化合物、特に、ペンタエリスリトールに平均4モル～35モルのアルキレンオキサイドを付加したポリオールのテトラ（メタ）アクリレート等が好ましく用いられる。

これらの市販品としては、例えば、「BPE-500」、「A-TMPT-3EO」、「A-9300-1CL」等（以上、何れも新中村化学社製）：

「アロニックスM-327」等（東亜合成社製）等を挙げることができる。

[0056] 本第一の実施形態の感光性樹脂組成物における（B）成分の含有量は、1質量%～70質量%が好ましく、5質量%～60質量%がより好ましく、10質量%～50質量%が更に好ましい。この含有量は、硬化不良及び現像時間の遅延を抑えるという観点から1質量%以上であることが好ましく、一方で、コールドフロー及び硬化レジストの剥離遅延を抑えるという観点から70質量%以下であることが好ましい。

[0057] （B）成分としては、分子量が1,000以上の高分子量化合物を使用することが好ましい。この高分子量化合物の分子量は、より好ましくは1,300以上3,000以下である。このような高分子量化合物を含有することは、導体パターンを形成する際のエッチング速度抑制、及び配線幅の縦横差抑制の観点から好ましい。

なお、このような高分子量化合物の、（B）成分中に占める割合は、20質量%以上とすることが好ましく、20～50質量%とすることがより好ましい。

[0058] ここで、（B）成分の二重結合濃度の指標として、DD値を定義する。DD値はモノマーの重量平均分子量あたりの二重結合数であり、モノマーごとに特有の値を有する。

DD値が小さいモノマーを感光性樹脂組成物に使用すると、光硬化後の膜が柔軟になりやすい傾向がある。

（B）成分が複数種から成るときには、それぞれのエチレン性不飽和結合含

有化合物のD D値と配合割合の加重平均をその組成物のD D値と考える。
配線幅の縦横差抑制やテンティング性向上の観点から、好ましい組成物のD D値の範囲は0.10～0.13である。さらに好ましくは0.10～0.125である。

[0059] [(C) 成分：光重合開始剤]

(C) 成分は、光の照射により前記 (B) 成分の重合を開始し得るラジカルを発生する成分である。

このような (C) 成分としては、例えば、芳香族ケトン化合物、キノン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン化合物、ベンジル化合物、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物、アクリジン化合物等が挙げられる。これらのうち、高度の解像性及び良好なテンティング性の観点から、アクリジン化合物を使用することが好ましい。

本第一の実施形態の感光性樹脂組成物におけるアクリジン化合物の含有量は、0.05質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、0.2質量%がより好ましく、0.3質量%がより好ましく、0.4質量%がより好ましい。

本第一の実施形態の感光性樹脂組成物におけるアクリジン化合物の含有量は、2.0質量%以下が好ましく、1.8質量%以下がより好ましく、1.7質量%以下がより好ましく、1.6質量%以下がより好ましい。上記範囲であると、配線幅の縦横差を抑制するレジスト材料を提供することが可能となり、好ましい。

[0060] アクリジン化合物としては、例えば、アクリジン、9-フェニルアクリジン、1,6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1,8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1,9-ビス(9-アクリジニル)ノナン、1,10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1,11-ビス(9-アクリジニル)ウンデカン、1,12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン等を挙げることができる。

[0061] (C) 成分としてアクリジン化合物及びヘキサアリールビスイミダゾール化

合物を使用することが好ましい。

上記ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物としては、例えば、2-(o -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、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'-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ビス-(o -クロロフェニル)-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4,5-トリス-(o -クロロフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o -クロロフェニル)-ビス-4,5-(3,4-ジメトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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）－イミダゾリル二量体、2， 2'－ビス－（2， 3， 4， 6－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）－イミダゾリル二量体、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）－イミダゾリル二量体等を挙げることができる。

[0062] 本第一の実施形態の感光性樹脂組成物における（C）成分の含有量は、0.1質量％～2質量％が好ましく、0.2質量％～1.8質量％の範囲であることがより好ましく、0.3質量％～1.7質量％の範囲であることが更に好ましく、0.4質量％～1.6質量％であることが特に好ましい。（C）成分の含有量をこのような範囲に設定することは、良好な光感度及び剥離特性を得るという観点から好ましい。

[0063] （C）成分は、感度及び解像性の向上の観点から、増感剤を更に含有することができる。このような増感剤としては、例えば、N－アリアルアミノ酸、有機ハロゲン化合物、その他の増感剤を挙げることができる。

上記N－アリアルアミノ酸としては、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－フェニルグリシン等を；

有機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等を；
それぞれ挙げることができる。

[0064] 上記その他の増感剤としては、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、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等のキノン化合物；

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〕、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等の芳香族ケトン化合物；

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、エチルベンゾイン等のベンゾインエーテル化合物；

ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-O-ベンゾインオキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム等のオキシムエステル化合物；

等を、挙げることができる。

[0065] 本第一の実施形態における増感剤の含有量は、組成物の光感度及びレジスト硬化膜の剥離性の観点から、0.01質量%～5質量%が好ましく、0.05質量%～3質量%がより好ましく、0.1質量%～2質量%が更に好ましい。

なお、本第一の実施形態の感光性樹脂組成物においては、(C)成分としてアクリジン化合物及びN-アリールアミノ酸を使用し、これらを上記の使用割合の範囲内で併用することが、導体パターンを形成する際のエッチング速度抑制、及び配線幅の縦横差抑制の観点から好ましい。

[0066] [その他の成分]

本第一の実施形態の感光性樹脂組成物は、上記に説明した(A)～(C)成分に加え、その他の成分を含有していてもよい。このようなその他の成分としては、例えば、ロイコ染料、ベース染料、可塑剤、酸化防止剤、安定化剤、ラジカル重合禁止剤、溶媒等を挙げるすることができる。

[0067] [ロイコ染料]

上記ロイコ染料は、レジスト硬化膜に対して、好適な発色性と、優れた剥離特性とを付与するために、本第一の実施形態の感光性樹脂組成物に配合することができる。

ロイコ染料の具体例としては、例えば、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）フェニル〕メタン）、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3-（4-ジエチルアミノフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）フタリド、3-（4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル）-3-（1-エチル-2-メチルインドール-3-イル）-4-アザフタリド、1, 3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-クロロ-3-メチル-6-ジメチルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、2-（2-クロロアニリノ）-6-ジブチルアミノフルオラン、3, 6-ジメトキシフルオラン、3, 6-ジ-n-ブトキシフルオラン、1, 2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、1, 2-ベンツ-6-ジブチルアミノフルオラン、1, 2-ベンツ-6-エチルイソアミルアミノフルオラン、2-メチル-6-（N-p-トリル-N-エチルアミノ）フルオラン、2-（N-フェニル-N-メチルアミノ）-6-（N-p-トリル-N-エチルアミノ）フルオラン、2-（3'-トリフルオロメチルアニリノ）-6-ジエチルアミノフルオラン、3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-メチル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-メトキシ-4-デオキシスチリノキノリン等を挙げることができる。これらのうち、ロイコクリスタルバイオレットが好ましい。

[0068] 本第一の実施形態の感光性樹脂組成物におけるロイコ染料の含有量は、0.6質量%～1.6質量%であることが好ましく、0.7質量%～1.2質量%であることがより好ましい。ロイコ染料の使用割合をこの範囲に設定す

ることにより、良好な発色性と、良好な剥離性とを実現することができる。

[0069] [ベース染料]

上記ベース染料としては、例えば、ベーシックグリーン1 [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)、マラカイトグリーンシュウ酸塩 [2437-29-8] (例えばAizen Malachite Green、商品名、保土谷化学工業製)、ブリリアントグリーン [633-03-4]、フクシン [632-99-5]、メチルバイオレット [603-47-4]、メチルバイオレット2B [8004-87-3]、クリスタルバイオレット [548-62-9]、メチルグリーン [82-94-0]、ビクトリアブルー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]、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。これらのうち、ベーシックグリーン1、マラカイトグリーンシュウ酸塩、ベーシックブルー7、及びダイヤモンドグリーンから選択される1種以上が好ましく、色相安定性及び露光コントラストの観点から、ベーシックグリーン1が特に好ましい。

[0070] 本第一の実施形態の感光性樹脂組成物におけるベース染料の含有量は、0.001質量%~3質量%が好ましく、より好ましくは0.01質量%~2質量%の範囲であり、更に好ましくは、0.01質量%~1.2質量%の範囲である。この範囲の使用割合とすることにより、良好な発色性と、高い感度とを両立することができる。

[0071] [溶媒]

本第一の実施形態の感光性樹脂組成物は、上記の(A)~(C)成分及び任意的に使用されるその他の成分の混合物であることができ、又はこれらの成分に適当な溶媒を添加して構成される感光性樹脂組成物調合液として用い

てもよい。

ここで使用される溶媒としては、例えば、
メチルエチルケトン（MEK）等のケトン化合物；
エタノール、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；
等が挙げられる。

溶媒の使用割合としては、感光性樹脂組成物調合液の25℃における粘度が500～4,000 mPa・secとなるような割合とすることが好ましい。

[0072] <感光性エレメント>

本第一の実施形態において、感光性エレメントは、上述した感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層が、支持体上に積層された積層体（感光性樹脂積層体）である。必要により、前記感光性樹脂層の支持体と反対側の表面に保護層を有していてもよい。

[0073] [支持体]

支持体としては、露光光源から放射される光を透過する透明な基材が好ましい。このような支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。これらのフィルムとしては、必要に応じ延伸されたものも使用可能である。

支持体のヘーズは、5以下であることが好ましい。

支持体の厚みは、薄い方が画像形成性及び経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要がある。これら双方を考慮すると、10 μm～30 μmの支持体を好ましく用いることができる。

[0074] [感光性樹脂組成物層]

感光性樹脂組成物層の形成に使用する感光性樹脂組成物が溶媒を含有して

いる場合、溶媒は感光性樹脂組成物層においては除去されていることが好ましいが、溶媒が残存していてもかまわない。

感光性樹脂組成物層の厚みは、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $7\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ である。この厚みが薄いほど解像度は向上し、厚いほど膜強度が向上する。従って、該組成物層の厚みは、用途に応じて上記の範囲内で適宜選択することができる。

[0075] [保護層]

保護層の重要な特性は、感光性樹脂組成物層との密着力が、支持体と感光性樹脂組成物層との密着力よりも十分に小さく、容易に剥離できることである。保護層としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が好ましく使用できる他、例えば特開昭59-202457号公報に開示された剥離性の優れたフィルムを用いることができる。

保護層の厚みは、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0076] [感光性エレメントの製造方法]

感光性エレメントは、支持体及び感光性樹脂層、並びに必要により保護層を順次積層することにより、製造することができる。支持体、感光性樹脂層、及び保護層の積層方法としては、公知の方法を採用することができる。

例えば、感光性樹脂組成物を前述の感光性樹脂組成物調合液として調製し、先ず、支持体上にバーコーター又はロールコーターを用いて塗布して乾燥させ、支持体上に感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂組成物層を形成する。次いで、必要により、形成された感光性樹脂組成物層上に保護層を積層することにより、感光性エレメントを製造することができる。

[0077] <レジストパターンの形成方法>

上記のような感光性エレメントを用いて、基板上にレジストパターンを形成することができる。

レジストパターンの形成方法は、感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程、

前記積層された感光性樹脂組成物層を露光する露光工程、及び
前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、
を、上記に記載の順に含むことが好ましい。

また、ラミネート工程が、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介して導体基板上に積層する工程であることが好ましい。湿潤剤としては、純水、脱イオン水、及び電解水から選ばれる１種以上と、銅キレート化剤（例えば、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、及びピラゾール化合物から成る群から選ばれる１種以上の化合物）とを含むことが好ましい。

[0078] 本第一の実施形態のレジストパターンの形成方法においては、先ず、ラミネート工程において、ラミネーターを用いて基板上に感光性樹脂組成物層を形成する。具体的には、感光性エレメントが保護層を有する場合には保護層を剥離した後、ラミネーターを用いて感光性樹脂組成物層を基板表面に加熱圧着しラミネートする。

基板としては、金属板又は金属皮膜を有する絶縁性基板が用いられる。金属の材質としては、例えば、銅、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、ガラス、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）等が挙げられる。これらの基板は、多層基板に対応するためのスルーホールを有していてもよい。

[0079] ここで、感光性樹脂組成物層は、基板表面の片面だけにラミネートしてもよいし、必要に応じて基板両面にラミネートしてもよい。この時の加熱温度は、４０℃～１６０℃とすることが好ましい。加熱圧着を２回以上行うことは、得られるレジストパターンの基板に対する密着性をより向上させる観点から好ましい。２回以上の圧着を行う場合には、二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用してもよいし、基板と感光性樹脂組成物層との積層物を何回か繰り返してロールに通して圧着してもよい。

次に、露光工程において、露光機を用いて感光性樹脂組成物層を露光する。この露光は、支持体を剥離せずに該支持体を介して行ってもよいし、必要ならば支持体を剥離した後に行ってもよい。

[0080] この露光をパターン状に行うことにより、後述の現像工程を経由した後、所望のパターンを有するレジスト膜（レジストパターン）を得ることができる。パターン状の露光は、フォトマスクを介して露光する方法、及びマスクレス露光の何れの方法によってもよい。フォトマスクを介して露光する場合、露光量は、光源照度及び露光時間により決定される。露光量は、光量計を用いて測定してもよい。

[0081] マスクレス露光においては、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 $350\text{ nm}\sim 410\text{ nm}$ の半導体レーザー、超高圧水銀灯等が用いられる。マスクレス露光において、描画パターンはコンピューターによって制御され、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。

[0082] 次に、現像工程において、感光性樹脂組成物層の未露光部を、現像液により除去する。露光後、感光性樹脂組成物層上に支持体がある場合には、これを除いた後に現像工程に供することが好ましい。

現像工程においては、アルカリ水溶液から成る現像液を用いて、未露光部を現像除去し、レジスト画像を得る。アルカリ水溶液としては、例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等の水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液は、感光性樹脂組成物層の特性に合わせて選択されるが、 $0.2\text{ 質量}\%\sim 2\text{ 質量}\%$ の濃度の Na_2CO_3 水溶液を用いることが好ましい。該アルカリ水溶液中には、界面活性剤、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。

現像工程における現像液の温度は、 $20^\circ\text{C}\sim 40^\circ\text{C}$ の範囲で一定温度に保つことが好ましい。

[0083] 上述の工程によってレジストパターンが得られる。場合によっては、更に $100^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ の加熱工程を行ってもよい。この加熱工程を実施することは、更なる耐薬品性向上の観点から好適である。加熱には、熱風、赤外線、遠赤外線等の適宜の方式の加熱炉を用いることができる。

[0084] <配線板の形成方法>

本第一の実施形態の配線板の形成方法は、
感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を導体基板上に積層するラミネート工程、
前記積層された感光性樹脂組成物層を露光する露光工程、
前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、
前記現像によりレジストパターンが形成された導体基板をエッチング又はめっきする導体パターン形成工程、及び
前記レジストパターンを剥離する剥離工程、
を、好ましくは上記に記載の順に含む。

また、ラミネート工程が、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介して導体基板上に積層する工程であることが好ましい。湿潤剤としては、純水、脱イオン水、及び電解水から選ばれる１種以上と、銅キレート化剤（例えば、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、及びピラゾール化合物から成る群から選ばれる１種以上の化合物）とを含むことが好ましい。

[0085] 導体パターン形成工程においては、レジストパターンが形成された基板上で、現像工程によって露出した基板表面（例えば銅面）に、公知のエッチング法又はめっき法を用いて導体パターンを形成することができる。

[0086] 上記剥離工程においては、導体パターンが形成された基板を適当な剥離液と接触させることにより、レジストパターンが剥離除去される。この工程により、所望の配線板が得られる。

剥離工程において使用される剥離液は、アルカリ水溶液であることが好ましい。このアルカリ水溶液としては、例えば、２質量％～５質量％のNaOH水溶液又はKOH水溶液を使用することが好ましい。剥離液には、少量の水溶性溶媒、例えばアルコール等、を加えてもよい。剥離工程における剥離液の温度は、４０℃～７０℃とすることが好ましい。

[0087] 一般に、エッチングによる導体パターン形成においては、エッチング速度の如何に関わらず、例えばエッチングラインの搬送速度を調整する等して、

所望の配線幅となるエッチング時間を調整することができる。しかし、エッチング速度が速すぎる場合には、搬送速度も速くなりすぎてしまい、実用上エッチング時間を設定できない等の問題を来たすことがある。

しかも近年では、配線板の製造は、基板を一定の方向に搬送しつつ順次処理を行うラインプロセスによって行われるのが通常であり、基板の搬送方向に対して、導体のラインが平行である場合（MD方向のライン）、垂直である場合（TD方向のライン）、及び斜めである場合がある。特にエッチング速度が速い場合、配線幅の縦横差がより顕著となる傾向にある。

[0088] 本発明者らは鋭意検討の結果、硬化レジストパターンを形成する感光性樹脂組成物が特定の物性を有する場合に、ラインプロセスによって微細な導体パターンを形成するに際し、配線幅の縦横差が抑制されたレジスト材料を提供できることを見出した。

即ち、本第一の実施形態の感光性樹脂組成物は、 $18\mu\text{m}$ 厚みの銅箔が積層された銅張積層板上に、前記感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を $25\mu\text{m}$ 厚みで積層し、ライン／スペース= $50\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ のパターン状の光照射及び現像処理を経て硬化レジストパターンを形成し、 50°C において55秒間の銅エッチング処理を施した後に、前記硬化レジストパターンを除去して得られる銅ラインパターンのボトム幅が $38\mu\text{m}$ 以上（好ましくは $38\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 、より好ましくは $40\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$ ）である、という特徴を有するものである。

[0089] ところで、レジストパターンは、現像、水洗工程、及びエッチング工程のそれぞれにおいて膨潤／収縮が生じ、特に水洗工程での膨潤／収縮が大きい。このレジストパターンの膨潤／収縮が配線とレジストパターンとの密着性を低下させていると考えられる。本第一の実施形態の感光性樹脂組成物から形成されたレジストパターンは、現像、水洗工程、エッチング工程の何れの工程でも膨潤／収縮が小さく、レジストパターンと配線との界面でエッチングが進行しにくく、配線幅の縦横差を抑制することができると考えられている。

[0090] 本第一の実施形態においては、特定の分析手法（特定のエッチング条件）を用いた場合の特性（導体ライン幅のボトム幅が一定以上）に着目して特定の感光性樹脂組成物を峻別することを、発明の効果を奏する手段としている。

なお、このような導体ライン幅のボトム幅の調整は、感光性樹脂組成物の組成を適宜に設定することで調整可能である。

[0091] そして、上記のような本第一の実施形態の配線板の形成方法によって形成された導体パターン（配線）は、導体パターンの配線幅の縦横差を極めて小さいものとすることができる。配線幅の縦横差は、TD方向の導体ラインの配線幅（TD）と、MD方向の導体ラインの配線幅（MD）との差、TD－MDによって表される量である。

本第一の実施形態の導体パターンの形成方法によって形成された導体パターンにおける配線幅の縦横差の絶対値は、好ましくは0 μm ～5 μm であり、より好ましくは0 μm ～3 μm である。

[0092] 本第一の実施形態における感光性樹脂組成物、感光性エレメント、及び配線板の形成方法は、例えば、プリント配線板、リードフレーム、凹凸パターンを有する基材、半導体パッケージ等の製造に、極めて好適に適用することができる。

なお、上述した各種パラメータの測定方法については特に断りのない限り、後述の実施例における測定方法に準じて測定される。

[0093] <第二の実施形態>

以下、本発明の第二の実施形態を実施するための形態（以下、「本第二の実施形態」と略記する）について具体的に説明する。

[0094] <感光性樹脂組成物>

本第二の実施形態において、感光性樹脂組成物は、下記（A）～（C）の各成分、

（A）成分：酸当量100～600のアルカリ可溶性高分子、

（B）成分：エチレン性二重結合を有する化合物、及び

(C) 成分：光重合開始剤、
を含有する。

[0095] [(A) 成分：アルカリ可溶性高分子]

前記(A)成分は、酸当量が100～600（好ましくは、200～500、より好ましくは、250～450）であって、スチレン単位を50質量％以上含む共重合体を含有する。ここで、本明細書において、スチレン単位とは、置換または非置換のスチレンを意味する。なお、置換基としては、特に限定されないが、例えば、アルキル基、ハロゲン基、水酸基等が挙げられる。

[0096] (A)成分は、スチレン誘導体と、好ましくは酸モノマー等の他のモノマーとの共重合体である。

酸モノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸、ペンテン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、ヒドロキシスチレン等を挙げることができる。不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、フマル酸、シトラコン酸無水物等を挙げることができる。中でも、(メタ)アクリル酸が好ましい。

[0097] その他のモノマーとしては、例えば、不飽和芳香族化合物（「芳香族モノマー」とも記載することがある）、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸アラルキルエステル、共役ジエン化合物、極性モノマー、架橋性モノマー等を挙げることができる。

[0098] 不飽和芳香族化合物としては、例えば、ビニルナフタレン等を挙げることができる。

(メタ)アクリル酸アルキルエステルは、鎖状アルキルエステル及び環状アルキルエステルの双方を包含する概念であり、具体的には、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、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート

、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、n-テトラデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0099] （メタ）アクリル酸アラルキルエステルとしては、例えばベンジル（メタ）アクリレート等を；

共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等を；
それぞれ挙げることができる。

[0100] 極性モノマーとしては、例えば、

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、ペンテンオール等のヒドロキシ基含有モノマー；

メタクリル酸2-アミノエチル等のアミノ基含有モノマー；

（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；

アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリレート等のシアノ基含有モノマー；

グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシル等のエポキシ基含有モノマー；

等を挙げることができる。

[0101] 架橋性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

[0102] 前記（A）成分は特に、（メタ）アクリル酸、スチレン、及びその他のモ

ノマーの共重合体であることが好ましい。

(A) 成分は、スチレン単位を 50 質量%以上含む共重合体 1 を含有する。この共重合体 1 におけるスチレン単位の量は、50 質量%～80 質量%であることが好ましく、51 質量%～70 質量%であることがより好ましい。

[0103] 本第二の実施形態における (A) 成分は、共重合体 1 のみから構成されていてもよいし、共重合体 1 とその他の重合体との混合物であってもよい。(A) 成分中の共重合体 1 の含有量は、5 質量%～90 質量%が好ましく、10 質量%～80 質量%がより好ましく、20 質量%～70 質量%が更に好ましい。

[0104] その他の重合体としては、上記に説明した酸モノマーとその他のモノマーとの共重合体であって、共重合体 1 に該当しないもの (共重合体 2) が好適である。

[0105] (A) 成分の重量平均分子量 ((A) 成分が複数種の共重合体を含む場合には、その混合物全体についての重量平均分子量) は、5,000～1,000,000 であることが好ましく、10,000～500,000 であることがより好ましく、15,000～100,000 であることが更に好ましい。(A) 成分の重量平均分子量をこの範囲内に調整することは、レジストパターン形成の際の現像時間を、使用するラインプロセスの稼働状態に適合させる観点から好ましい。(A) 成分の重量平均分子量と数平均分子量との比で表される共重合体の分散度は、1 以上 6 以下であることが好ましい。

[0106] 本第二の実施形態では、感光性樹脂組成物中の (A) 成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として (以下、特に明示しない限り、各含有成分において同様である)、10 質量%～90 質量%が好ましく、20 質量%～80 質量%がより好ましく、40 質量%～60 質量%が更に好ましい。この含有量は、アルカリ現像性を維持するという観点から 10 質量%以上であることが好ましく、一方で、露光によって形成されるレジストパターンがレジストとしての性能を十分に発揮するという観点から 90 質量%以下であることが好ましい。

[0107] [(B)成分：エチレン性二重結合を有する化合物]

(B) 成分は、エチレン性二重結合を 1 個以上有していれば、特に限定されるものではない。ただし、本第二の実施形態における (B) 成分は、必須的に含有する化合物 (B 1) として、下記一般式 (I) :

[化8]

$$\begin{array}{c}
 \text{R} \\
 | \\
 \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}(=\text{O})-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{n1}-\text{O} \\
 \text{O} \\
 | \\
 \text{CH}_3 \\
 | \\
 \text{CH}_2 \\
 | \\
 \text{C} \\
 / \quad \backslash \\
 \text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n2}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \quad \text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n3}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 | \quad \quad \quad | \\
 \text{R} \quad \quad \quad \text{R} \\
 \text{O} \quad \quad \quad \text{O}
 \end{array}
 \quad (1)$$

{式中、Rは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基であり、n₁、n₂及びn₃は、それぞれ独立に、0～30の整数であり、ただし、n₁+n₂+n₃≧6の条件を満たす。}で表される化合物を含む。

[0108] 式(1)において、Rとしては、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基が好ましく、水素原子がより好ましい。n1、n2及びn3は、それぞれ独立に、1～30の整数であることが好ましく、3～21の整数であることがより好ましい。

[0109] 式(1)において、 $n_1 + n_2 + n_3$ の値は、現像分散性を向上させるという観点から、9を超え、かつ20以下であることが好ましく、15以上20以下であることがより好ましい。

[0110] 式(1)において、現像分散性を向上させるという観点から、少なくとも1つのRが水素原子であることが好ましく、全てのRが水素原子であることがより好ましい。

[0111] さらに、式（１）において、現像分散性と密着性を両立する観点から、全てのRが水素原子であり、かつ $n_1 + n_2 + n_3$ の値が１５以上２０以下であることが特に好ましい。

[0112] 式(1)で表される化合物は、公知の方法を用いて合成され、例えば、トリメチロールプロパンに6当量以上のエチレンオキシドを付加して得られる付加物に、更に3モルの(メタ)アクリル酸を付加又はエステル交換して得られることができる。

[0113] 式(1)で表される化合物の好ましい具体例としては、エチレンオキシド(E O)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート(E O付加モル総数は6~20である)等が挙げられる。

[0114] 本第二の実施形態における(B)成分は、化合物(B1)のみから構成されていてもよく、化合物(B1)と他の(B)成分との混合物であってもよい。

本第二の実施形態の(B)成分が混合物であるとき、混合物中の化合物(B1)の含有量は、その混合物の総質量を基準として、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは10質量%~50質量%であり、更に好ましくは15質量%~35質量%である。

[0115] 本第二の実施形態の感光性樹脂組成物における化合物(B1)の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として、好ましくは5質量%以上であり、より好ましくは5.5質量%~30質量%であり、更に好ましくは6質量%~20質量%である。

ここで、特定の酸当量を有し、かつ、スチレン単位を特定量有するアルカリ可溶性高分子と、前記(B1)成分と、アクリジンとを含むことにより、現像分散性と微細パターンの密着性の双方に優れる感光性樹脂組成物が実現させるメカニズムは定かではないが、スチレン単位とアクリジン成分との相互作用(π 電子スタッキングによる)、および、酸モノマーと前記(B1)成分との相互作用(水素結合による)が、良好に発現され、全体として相溶性が向上することが、上記特性に寄与するものと推察される。

[0116] 本第二の実施形態には、現像分散性の観点から、(B)成分は、化合物(B1)と共に、ペンタエリスリトール変性モノマー(以下、「化合物(B2)」という。)を含有することが好ましい。化合物(B2)としては、ペン

タエリスリトールに、好ましくは平均4モル～35モル、より好ましくは8モル～28モル、さらに好ましくは12モル～20モルのアルキレンオキサイドを付加したポリオールのテトラ（メタ）アクリレートが使用される。

[0117] (B)成分における化合物(B2)の含有量は、(B)成分の総質量を基準として、好ましくは10質量%～40質量%であり、より好ましくは15質量%～30質量%である。

[0118] 本第二の実施形態の感光性樹脂組成物における化合物(B2)の含有量は、好ましくは1質量%以上であり、より好ましくは1質量%～20質量%であり、更に好ましくは5質量%～15質量%である。

[0119] (B)成分は、化合物(B1)及び(B2)以外のエチレン性二重結合を有する化合物を含んでよい。

[0120] (B)成分は、以下の成分：

ビスフェノールA化合物、例えば、ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均2モル～15モルずつのアルキレンオキサイドを付加したポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート等；

エチレン性二重結合を3個有する化合物（B1を除く）、例えば、トリメチロールプロパンに平均3モル～25モルのアルキレンオキサイドを付加したポリアルキレントリオールのトリ（メタ）アクリレート等；
を含んでもよい。

[0121] 本第二の実施形態の感光性樹脂組成物における(B)成分の含有量は、1質量%～70質量%が好ましく、5質量%～60質量%がより好ましく、10質量%～50質量%が更に好ましい。この含有量は、硬化不良及び現像時間の遅延を抑えるという観点から1質量%以上であることが好ましく、一方で、現像液中の凝集物の発生を抑えるという観点から70質量%以下であることが好ましい。

[0122] [(C)成分：光重合開始剤]

(C)成分は、光の照射により前記(B)成分の重合を開始し得るラジカルを発生する成分である。

本第二の実施形態では、(B) 光重合開始剤として、アクリジン化合物を用いることができる。更に、アクリジン化合物とその他の光重合開始剤とを併用してもよい。アクリジン系化合物は、本第二の実施形態の感光性樹脂組成物の感度及び解像度を向上するために使用することが好ましい。

[0123] アクリジン化合物としては、例えば、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン、9-フェニルアクリジン、9-メチルアクリジン、9-エチルアクリジン、9-クロロエチルアクリジン、9-メトキシアクリジン、9-エトキシアクリジン、9-(4-メチルフェニル)アクリジン、9-(4-エチルフェニル)アクリジン、9-(4-n-プロピルフェニル)アクリジン、9-(4-n-ブチルフェニル)アクリジン、9-(4-tert-ブチルフェニル)アクリジン、9-(4-メトキシフェニル)アクリジン、9-(4-エトキシフェニル)アクリジン、9-(4-アセチルフェニル)アクリジン、9-(4-ジメチルアミノフェニル)アクリジン、9-(4-クロロフェニル)アクリジン、9-(4-ブロモフェニル)アクリジン、9-(3-メチルフェニル)アクリジン、9-(3-tert-ブチルフェニル)アクリジン、9-(3-アセチルフェニル)アクリジン、9-(3-ジメチルアミノフェニル)アクリジン、9-(3-ジエチルアミノフェニル)アクリジン、9-(3-クロロフェニル)アクリジン、9-(3-ブロモフェニル)アクリジン、9-(2-ピリジル)アクリジン、9-(3-ピリジル)アクリジン、9-(4-ピリジル)アクリジン等を挙げることができる。

[0124] その他の光重合開始剤としては、例えば、

2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体、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'-ジフェニルイミダゾリル二量体、2, 4-ビス-(o-クロロフェニル)-5-(3, 4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2, 4, 5-トリス-(o-クロロフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(o-クロロフェニル)-ビス-4,

5- (3, 4-ジメトキシフェニル) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体、2, 2'-ビス- (2, 3, 4, 6-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) -イミダゾリル二量体、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) -イミダゾリル二量体等のヘキサリールビスイミダゾール化合物；

[0125] 2- (o-クロロフェニル) -4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、

2-（o-クロロフェニル）-4, 5-ジ（メトキシフェニル）イミダゾール二量体、2-（o-フルオロフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-（o-メトキシフェニル）-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、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等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体（ただし、上記ヘキサアリールビスイミダゾール化合物に該当するものを除く。）；

ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジ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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モノホルノフェニル）-ブタノン-1、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノープロパノン-1等の芳香族ケトン；

2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメ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-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等のキノン化合物；

ベンゾインメチルエーテル、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等のベンゾインエーテル化合物；

ベンジルメチルケタール等のベンジル誘導体；

N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等が挙げられる。

[0126] 本第二の実施形態の感光性樹脂組成物におけるアクリジン化合物の含有量は、好ましくは0.001質量%～2質量%、より好ましくは0.01質量%～1.5質量%、更に好ましくは0.1質量%～1質量%の範囲内である。

[0127] 本第二の実施形態の感光性樹脂組成物における（C）成分の含有量（アクリジン化合物を含めた（C）成分全体の含有量）は、0.1質量％～2質量％であることが好ましく、0.2質量％～1.8質量％であることがより好ましく、0.3質量％～1.7質量％であることが更に好ましく、0.4質量％～1.6質量％であることが特に好ましい。

[0128] （C）成分は、感度及び解像性の向上の観点から、増感剤を更に含有することができる。このような増感剤としては、例えば、N-アリールアミノ酸、有機ハロゲン化合物、その他の増感剤を挙げることができる。

[0129] 上記N-アリールアミノ酸としては、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-フェニルグリシン等を；

有機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等を；それぞれ挙げることができる。

[0130] 上記その他の増感剤としては、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、1,4-ナフトキノ、9,10-フェナントラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノ、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等のキノ化合物；

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〕、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等の芳香族ケトン化合物；

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、エチルベンゾイン等のベンゾインエーテル化合物；
ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-O-ベンゾインオキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム等のオキシムエステル化合物；
等を挙げることができる。

[0131] 本第二の実施形態の感光性樹脂組成物における増感剤の含有量は、組成物の光感度及びレジスト硬化膜の剥離性の観点から、0.01質量%～5質量%が好ましく、0.05質量%～3質量%がより好ましく、0.1質量%～2質量%が更に好ましい。

[0132] [その他の成分]

本第二の実施形態の感光性樹脂組成物は、上記に説明した(A)～(C)成分に加え、その他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、着色物質、ハロゲン化合物、安定化剤、溶剤等を挙げることができる。

着色物質としては、ロイコ染料及びその他の着色物質を；

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化合物、カルボキシベンゾトリアゾール化合物等を；
それぞれ挙げることができる。

[0133] <ロイコ染料>

ロイコ染料としては、例えば、トリス(4-ジメ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]、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)フェニルメタン[ロイコマラカイトグリーン]等が挙げられる。とりわけ、良好なコントラストの観点から、ロイコクリスタルバイオレットを用いることが好ましい。

[0134] 感光性樹脂組成物中のロイコ染料の含有量は、0.1質量%～10質量%であることが好ましい。ロイコ染料の含有量を0.1質量%以上に調整する

ことは、露光部分と未露光部分のコントラストを得るという観点から好ましく、一方で、この含有量を10質量%以下に調整することは、保存安定性を維持するという観点から好ましい。

[0135] <その他の着色物質>

その他の着色物質としては、例えば、フクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、パラマジエント、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン（保土ヶ谷化学（株）製 アイゼン（登録商標） MALACHITE GREEN）、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン（保土ヶ谷化学（株）製 アイゼン（登録商標） DIAMOND GREEN GH）等が挙げられる。

[0136] 感光性樹脂組成物中のその他の着色物質の含有量は、0.001質量%～1質量%であることが好ましい。この含有量を0.001質量%以上に調整することは、取扱い性を向上させるという観点から好ましく、一方で、この含有量を1質量%以下に調整することは、保存安定性を維持するという観点から好ましい。

[0137] <ハロゲン化合物>

感光性樹脂組成物中にロイコ染料と下記ハロゲン化合物を組み合わせることは、密着性及びコントラストの観点から、好ましい態様である。

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等が挙げられる。とりわけトリブロモメチルフェニルスルホンが好ましい。感光性樹脂組成物中のハロゲン化合物の含有量は、0.01質量%～3質量%であることが、感光層における色相の保存安定性を維持するという観点から好ましい。

[0138] <ラジカル重合禁止剤、ベンゾトリアゾール化合物、及びカルボキシベンゾトリアゾール化合物>

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、*tert*-ブチルカテコール、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)、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、ジフェニルニトロソアミン等が挙げられる。

[0139] ベンゾトリアゾール化合物としては、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。

[0140] カルボキシベンゾトリアゾール化合物としては、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、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等が挙げられる。

[0141] 感光性樹脂組成物中のラジカル重合禁止剤、ベンゾトリアゾール化合物及びカルボキシベンゾトリアゾール化合物の合計含有量は、好ましくは0.01質量%~3質量%であり、より好ましくは0.05質量%~1質量%である。この含有量を0.01質量%以上に調整することは、感光性樹脂組成物に保存安定性を付与するという観点から好ましく、一方で、この含有量を3質量%以下に調整することは、感度を維持し染料の脱色を抑える観点から好

ましい。

[0142] <可塑剤>

感光性樹脂組成物は、必要に応じて可塑剤を含有してもよい。可塑剤として、例えば、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、*o*-トールエンスルホン酸アミド、*p*-トー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、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、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等が挙げられる。

[0143] 感光性樹脂組成物中の可塑剤の含有量は、好ましくは1質量%~50質量%、より好ましくは1質量%~30質量%である。この含有量を1質量%以上に調整することは、現像時間の遅延を抑え、硬化膜に柔軟性を付与するという観点から好ましく、一方で、この含有量を50質量%以下に調整することは、硬化不足及びエッジフューズを抑えるという観点から好ましい。

[0144] <溶剤>

感光性樹脂組成物は溶剤を含んでもよい。溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン（MEK）に代表されるケトン；メタノール、エタノール、及びイソプロパノールに代表されるアルコール等が挙げられる。溶剤は、支持フィルム上に塗布する感光性樹脂組成物の溶液の粘度が、25℃で500 mPa・s~4,000 mPa・sとなるように、感光性樹脂組成物に添加されることが好ましい。

[0145] <感光性エレメント>

本第二の実施形態において、感光性エレメントは、上述した感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層が、支持体上に積層された積層体（感光性樹脂積層体）である。感光性エレメントは、必要により、感光性樹脂層の支持体と反対側の表面に保護層を有していてもよい。

[0146] [支持体]

支持体としては、露光光源から放射される光を透過する透明な基材が好ま

しい。支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。これらのフィルムとしては、必要に応じ延伸されたものも使用可能である。

支持体のヘーズは、5以下であることが好ましい。

支持体の厚みは、薄い方が画像形成性及び経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要がある。これら双方を考慮すると、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の支持体を好ましく用いることができる。

[0147] [感光性樹脂層]

感光性樹脂層の形成に使用する感光性樹脂組成物が、溶媒を含む場合、溶媒は、感光性樹脂層から除去されていることが好ましいが、感光性樹脂層に残存していてもよい。

[0148] 感光性樹脂層の厚みは、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $7\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ である。この厚みが薄いほど解像度は向上し、厚いほど膜強度が向上する。従って、感光性樹脂層の厚みは、用途に応じて $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ の範囲内で適宜選択することができる。

[0149] [保護層]

保護層の重要な特性は、感光性樹脂層との密着力が、支持体と感光性樹脂層との密着力よりも十分に小さく、容易に剥離できることである。保護層としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等を好ましく使用できるだけでなく、例えば特開昭59-202457号公報に開示された剥離性の優れたフィルムも用いることができる。

保護層の厚みは、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0150] [感光性エレメントの製造方法]

感光性エレメントは、支持体及び感光性樹脂層、並びに必要により保護層を順次積層することにより、製造することができる。支持体、感光性樹脂層、及び保護層の積層方法としては、公知の方法を採用することができる。

例えば、感光性樹脂組成物に溶媒を加えて混合して、調合液を調製し、さらに支持体上にバーコーター又はロールコーターを用いて塗布して乾燥させ、支持体上に感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を形成する。次いで、必要により、形成された感光性樹脂層上に保護層を積層することにより、感光性エレメントを製造することができる。

[0151] <レジストパターンの形成方法>

上記のような感光性エレメントを用いて、基板上にレジストパターンを形成することができる。

レジストパターンの形成方法は、

感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程

、

前記積層された感光性樹脂層を露光する露光工程、及び

前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、

を、上記に記載の順に含むことが好ましい。

[0152] ラミネート工程は、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介して導体基板上に積層する工程であることが好ましい。湿潤剤としては、純水、脱イオン水、及び電解水から選ばれる１種以上と、銅キレート化剤（例えば、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、及びピラゾール化合物から成る群から選ばれる１種以上の化合物）とを含むことが好ましい。

[0153] 本第二の実施形態のレジストパターンの形成方法においては、先ず、ラミネート工程において、ラミネーターを用いて基板上に感光性樹脂層を形成する。具体的には、感光性エレメントが保護層を有する場合には保護層を剥離した後、ラミネーターを用いて感光性樹脂層を基板表面に加熱圧着しラミネートする。

[0154] 基板としては、金属板又は金属皮膜を有する絶縁性基板が用いられる。金属の材質としては、例えば、銅、ステンレス鋼（SUS）、ガラス、酸化インジウムスズ（ITO）等が挙げられる。これらの基板は、多層基板に対応するためのスルーホールを有していてもよい。

[0155] 感光性樹脂層は、基板表面の片面だけにラミネートしてもよいし、必要に応じて基板両面にラミネートしてもよい。ラミネート時の加熱温度は、40℃～160℃であることが好ましい。加熱圧着を2回以上行うことは、得られるレジストパターンの基板に対する密着性をより向上させる観点から好ましい。2回以上の圧着を行う場合には、二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用してもよいし、基板と感光性樹脂層との積層物を何回か繰り返してロールに通して圧着してもよい。

[0156] 次に、露光工程において、露光機を用いて感光性樹脂層を露光する。露光は、支持体を剥離せずに支持体を介して行ってもよいし、必要ならば支持体を剥離した後に行ってもよい。

この露光をパターン状に行うことにより、後述の現像工程を経由した後、所望のパターンを有するレジスト膜（レジストパターン）を得ることができる。パターン状の露光は、フォトマスクを介して露光する方法、及びマスクレス露光法の何れにより行ってもよい。フォトマスクを介して露光する場合、露光量は、光源照度及び露光時間により決定される。露光量は、光量計を用いて測定してもよい。

[0157] マスクレス露光においては、フォトマスクを使用せず、基板上に直接描画装置で露光する。光源としては、波長350nm～410nmの半導体レーザー、超高圧水銀灯等が用いられる。マスクレス露光において、描画パターンはコンピューターによって制御され、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。

[0158] 次に、現像工程において、感光性樹脂層の未露光部を、現像液により除去する。露光後、感光性樹脂層上に支持体がある場合には、これを除いた後に現像工程に供することが好ましい。

現像工程においては、アルカリ水溶液から成る現像液を用いて、未露光部を現像除去し、レジスト画像を得る。アルカリ水溶液としては、例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等の水溶液を用いることが好ましい。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るが、0.2質量%～2質量%の濃度の Na_2CO_3 水溶液を用いることが好ましい。アルカリ水溶液中には、界面活性剤、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。

現像工程における現像液の温度は、 20°C ～ 40°C の範囲で一定温度に保つことが好ましい。

[0159] 上述の工程によってレジストパターンが得られる。場合によっては、更に 100°C ～ 300°C の加熱工程を行ってもよい。この加熱工程の実施は、更なる耐薬品性向上の観点から好適である。加熱には、熱風、赤外線、遠赤外線等の適宜の方式の加熱炉を用いることができる。

[0160] <配線板の形成方法>

本第二の実施形態の配線板の形成方法は、
感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程、
前記積層された感光性樹脂層を露光する露光工程、
前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、
前記現像によりレジストパターンが形成された導体基板をエッチング又はめっきする導体パターン形成工程、及び
前記レジストパターンを剥離する剥離工程、
を、好ましくは上記に記載の順に含む。

[0161] ラミネート工程は、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介して導体基板上に積層する工程であることが好ましい。湿潤剤としては、純水、脱イオン水、及び電解水から選ばれる1種以上と、銅キレート化剤（例えば、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、及びピラゾール化合物から成る群から選ばれる1種以上の化合物）とを含むことが好ま

しい。

[0162] 導体パターン形成工程においては、レジストパターンが形成された基板上で、現像工程によって露出した基板表面（例えば銅面）に、公知のエッチング法又はめっき法を用いて導体パターンを形成することができる。

[0163] 剥離工程においては、導体パターンが形成された基板を適当な剥離液と接触させることにより、レジストパターンが剥離除去される。この工程により、所望の配線板が得られる。

[0164] 剥離工程において使用される剥離液は、アルカリ水溶液であることが好ましい。このアルカリ水溶液としては、例えば、2質量%～5質量%のNaOH水溶液又はKOH水溶液を使用することが好ましい。剥離液には、少量の水溶性溶媒、例えばアルコール等を加えてもよい。剥離工程における剥離液の温度は、40℃～70℃であることが好ましい。

[0165] 本第二の実施形態における感光性樹脂組成物、感光性エレメント、及び配線板の形成方法は、例えば、プリント配線板、リードフレーム、凹凸パターンを有する基材、半導体パッケージ等の製造に、極めて好適に適用することができる。

なお、上述した各種パラメータの測定方法については特に断りのない限り、後述の実施例における測定方法に準じて測定される。

[0166] <第三の実施形態>

以下、本発明の第三の実施形態を実施するための形態（以下、「本第三の実施形態」と略記する）について具体的に説明する。

[0167] <感光性樹脂組成物>

本実第三の施形態では、感光性樹脂組成物が、（A）アルカリ可溶性高分子、（B）エチレン性不飽和結合含有化合物、及び（C）光重合開始剤を含む。所望により、感光性樹脂組成物は、（D）添加剤、といったその他の成分をさらに含んでよい。

[0168] なお、本明細書において「（メタ）アクリル酸」とは、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」とは、アクリロイル基又

はメタクリロイル基を意味し、かつ「(メタ) アクリレート」とは、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。

[0169] (A) アルカリ可溶性高分子

(A) アルカリ可溶性高分子は、アルカリ物質に溶解可能な高分子である。本第三の実施形態では、レジストパターンのテント性と水残りショート不良抑制性を両立する観点から、(A) アルカリ可溶性高分子は、(A) アルカリ可溶性高分子を構成する単量体の全質量を基準として10質量%~24質量%の(メタ) アクリル酸の構造単位及び35質量%~90質量%のスチレンの構造単位を含むことが好ましい。

[0170] (A) アルカリ可溶性高分子中の(メタ) アクリル酸の構造単位の含有量は、(A) アルカリ可溶性高分子を構成する単量体の全質量を基準として、水残りショート不良を抑制するという観点から、24質量%以下であることが好ましく、アルカリ現像性及びアルカリ剥離性を確保するという観点から、10質量%以上であることが好ましい。この含有量の上限値は、23質量%、又は22.5質量%であることがより好ましく、下限値は、11質量%、15質量%、18質量%又は20質量%であることがより好ましい。水残りショート不良は、硬化レジストの疎水性と強い相関があり、レジストの疎水性、すなわち水接触角を高めることにより水残りショート不良を抑制することが可能である。

[0171] (A) アルカリ可溶性高分子中の(メタ) アクリル酸の構造単位の含有量と関連して、(A) アルカリ可溶性高分子の酸当量((A) 成分が複数種の共重合体を含む場合には、その混合物全体についての酸当量)は、感光性樹脂層の耐現像性、並びにレジストパターンの現像耐性、解像性及び密着性の観点から100以上であることが好ましく、感光性樹脂層の現像性及び剥離性の観点から900以下であることが好ましい。(A) アルカリ可溶性高分子の酸当量は、250~600であることがより好ましく、350~500であることがさらに好ましい。酸当量とは、その中に1当量のカルボキシル基を有する線状重合体の質量を言う。

- [0172] (A) アルカリ可溶性高分子中のスチレンの構造単位の含有量は、(A) アルカリ可溶性高分子を構成する単量体の全質量を基準として、現像性の観点から、90質量%以下であることが好ましく、解像性及び水残りショート不良抑制性の観点から、35質量%以上であることが好ましい。この含有量の上限値は、現像性及び剥離時間遅延防止の観点から85質量%、80質量%、70質量%、又は60質量%であることがより好ましく、下限値は、解像性及び水残りショート不良抑制性の観点から36質量%、38質量%、40質量%、又は42質量%であることがより好ましい。
- [0173] (A) アルカリ可溶性高分子は、レジストパターンのテント性を向上させるという観点から、(メタ)アクリル酸ブチルの構造単位をさらに含むことが好ましい。(メタ)アクリル酸ブチルの構造単位は、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート及び*tert*-ブチル(メタ)アクリレートから成る群から選択される少なくとも1つに由来する繰返し単位を含んでよい。
- [0174] (A) アルカリ可溶性高分子中の(メタ)アクリル酸ブチルの構造単位の含有量は、テント性と水残りショート不良抑制性を両立する観点から、(A) アルカリ可溶性高分子を構成する単量体の全質量を基準として、好ましくは0.1質量%~5質量%、より好ましくは0.3質量%~1質量%の範囲内である。
- [0175] (A) アルカリ可溶性高分子は、(A) アルカリ可溶性高分子を構成する単量体の全質量を基準として10質量%~24質量%の(メタ)アクリル酸の構造単位及び35質量%~90質量%のスチレンの構造単位を含む限り、単一種の共重合体であってもよく、複数種の共重合体の混合物及び／又は複数種のホモポリマーの混合物であってもよい。
- [0176] (A) アルカリ可溶性高分子は、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸ブチル、ポリスチレン、(メタ)アクリル酸及び／又はスチレンと後述する第一の単量体の1種以上及び／又は後述する第二の単量体の1種以上とから成る共重合成分を共重合させて得られる共重合体等を含んでよい

。

[0177] 第一の単量体は、分子中にカルボキシル基を含有する単量体（（メタ）アクリル酸を除く）である。第一の単量体としては、例えば、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、及びマレイン酸半エステルなどが挙げられる。

[0178] 第二の単量体は、非酸性であり、かつ分子中に重合性不飽和基を少なくとも1個有する単量体（スチレンを除く）である。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*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（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、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、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、酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類；（メタ）アクリロニトリル；重合可能なスチレン誘導体等が挙げられる。

これらの中でも、レジストパターンのテント性を向上させるという観点から、*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、又は*tert*-ブチル（メタ）アクリレートが好ましく、テント性の観点から*n*-ブチル（メタ）アクリレートがより好ましく、そして解像性及び水残りショート不良抑制性を向上させるという観点から、重合可能なスチレン誘導体が好ましい。

重合可能なスチレン誘導体としては、例えば、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、4-ビニル安息香酸、スチレンダイマー、スチレントリマー等が挙げられる。

[0179] アルカリ可溶性高分子は、上記の単量体を混合し、溶剤、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、ノルマルプロピルアルコール、又はイソプロパノールで希釈した溶液に、ラジカル重合開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリルを適量添加し、加熱攪拌

することにより合成を行うことが好ましい。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る。反応終了後、さらに溶剤を加えて、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、塊状重合、懸濁重合、又は乳化重合を用いてもよい。

[0180] (A) アルカリ可溶性高分子の重量平均分子量 ((A) 成分が複数種のコポリマーを含む場合には、その混合物全体についての重量平均分子量) は、5,000~500,000であることが好ましい。(A) アルカリ可溶性高分子の重量平均分子量は、ドライフィルムレジストの厚みを均一に維持し、現像液に対する耐性を得るという観点から5,000以上であることが好ましく、ドライフィルムレジストの現像性を維持するという観点から500,000以下であることが好ましい。(A) アルカリ可溶性高分子の重量平均分子量は、10,000~200,000であることがより好ましく、20,000~100,000であることがさらに好ましい。(A) アルカリ可溶性高分子の分散度は、1.0~6.0であることが好ましい。

[0181] 本第三の実施形態では、感光性樹脂組成物中の(A) アルカリ可溶性高分子の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として(以下、特に明示しない限り、各含有成分において同様である)、好ましくは10質量%~90質量%、より好ましくは20質量%~80質量%、さらに好ましくは40質量%~60質量%の範囲内である。(A) アルカリ可溶性高分子の含有量は、感光性樹脂層のアルカリ現像性を維持するという観点から10質量%以上であることが好ましく、露光によって形成されるレジストパターンがレジスト材料としての性能を十分に発揮するという観点から90質量%以下であることが好ましい。

[0182] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物

(B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、その構造中にエチレン性不飽和基を有することによって重合性を有する化合物である。エチレン性不飽和結合は、付加重合性の観点から、末端エチレン性不飽和基であることが好ましい。

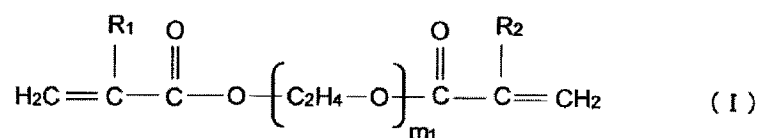
[0183] 本第三の実施形態では、(A) アルカリ可溶性高分子と (B) エチレン性不飽和結合含有化合物を併用するときに、レジストパターンのテント性を確保するという観点から、(B) エチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量が、1, 200 以上であることが好ましい。本明細書では、(B) エチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量とは、(B) エチレン性不飽和結合含有化合物が単一種であるとき、単一種のエチレン性不飽和結合含有化合物の構造式から導かれる重量平均分子量を意味し、(B) エチレン性不飽和結合含有化合物が複数種から成るとき、それぞれのエチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量と配合割合の加重平均を意味する。

[0184] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量は、レジストパターンのテント性をさらに向上させる観点から、より好ましくは1, 300 以上、さらに好ましくは1, 400 以上であり、そしてレジストパターンの解像性及び剥離性の観点から、より好ましくは5, 000 以下、さらに好ましくは4, 000 以下、特に好ましくは3, 000 以下である。

[0185] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、下記 (b₁) ~ (b₅) :

(b₁) 下記一般式 (I) :

[化9]

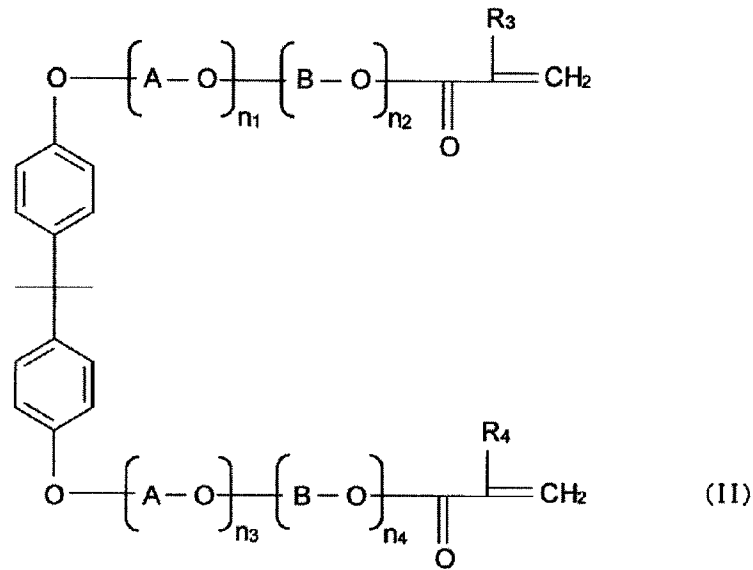


{式中、R₁ 及び R₂ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、かつ m₁ は、2 ~ 40 を満たす数である。}

で表されるエチレングリコールジ(メタ)アクリレート化合物；

(b₂) 下記一般式 (II) :

[化10]

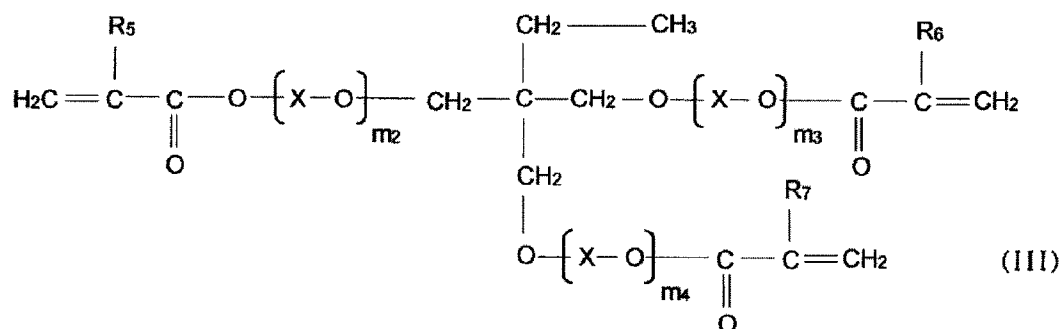


{式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 A は C_2H_4 であり、 B は C_3H_6 であり、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 50$ の関係を満たす整数であり、 $-(A-O)-$ 及び $-(B-O)-$ の繰り返し単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよく、ブロックの場合、 $-(A-O)-$ と $-(B-O)-$ とのいずれがビスフェニル基側でもよい。}

で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート化合物；

(b₃) 下記一般式(III)：

[化11]

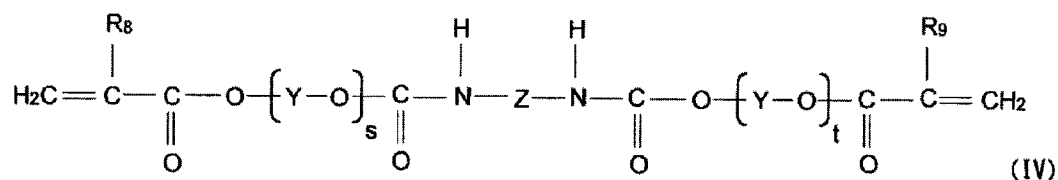


{式中、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 X は、炭素数2～6のアルキレン基を表し、 m_2 、 m_3 及び m_4 は、それぞれ独立に、0～40の整数であり、 $m_2 + m_3 + m_4$ は、1～40であり、そして $m_2 + m_3 + m_4$ が2以上である場合には、複数の X は、互いに同一であるか、又は異なっていてよい}

で表されるトリ（メタ）アクリレート化合物；

(b₄) 下記一般式（IV）：

[化12]



{式中、 R_8 及び R_9 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 Y は、炭素数2～6のアルキレン基を表し、 Z は、2価の有機基を表し、かつ s 及び t は、それぞれ独立に、0～40の整数であり、かつ $s + t \geq 1$ である}

で表されるウレタンジ（メタ）アクリレート化合物；及び

(b₅) 上記（b₁）～（b₄）以外の付加重合性単量体；

から成る群から選択される少なくとも1つを含んでよい。

[0186] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、レジストパターンの剥離時間及び剥離片のサイズを調整するという観点から、(b₁) 一般式(1)で表されるエチレングリコールジ(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。

[0187] 一般式(1)において、m₁は、剥離時間及び剥離片サイズの観点から2以上であることが好ましく、解像性、耐めっき性及び耐エッチング性の観点から40以下であることが好ましい。m₁は、より好ましくは4~20であり、さらに好ましくは6~12である。

[0188] 一般式(1)で表されるエチレングリコールジ(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、m₁=4のテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、m₁=9のノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、又はm₁=14のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。

[0189] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、解像性及びテント性の観点から、(b₂) 一般式(11)で表されるアルキレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。一般式(11)中のBは、-CH₂CH₂CH₂-又は-CH(CH₃)CH₂-でよい。

[0190] 一般式(11)中の芳香環上の水素原子が、ヘテロ原子及び／又は置換基で置換されていてもよい。

ヘテロ原子としては、例えば、ハロゲン原子等が挙げられ、そして置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基、フェナシル基、アミノ基、炭素数1~10のアルキルアミノ基、炭素数2~20のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、メルカプト基、炭素数1~10のアルキルメルカプト基、アリール基、水酸基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、アルキル基の炭素数が1~10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のアシル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルコキシカルボニル基、炭素数2~10のアルキルカル

ボニル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のN-アルキルカルバモイル基若しくは複素環を含む基、又はこれらの置換基で置換されたアリール基等が挙げられる。これらの置換基は縮合環を形成しているか、又はこれらの置換基中の水素原子がハロゲン原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。一般式(11)中の芳香環が複数の置換基を有する場合には、複数の置換基は同一であるか、又は異なっていてよい。

[0191] 一般式(11)中の R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基でよいが、感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層の露光直後にコントラストを確保するという観点から、 R_3 と R_4 の一方又は双方が水素原子であることが好ましく、 R_3 と R_4 の双方が水素原子であることがより好ましい。

[0192] (b₂) 一般式(11)で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート化合物には、テント性の観点から、比較的長鎖のアルキレンオキシドが付加されていることが好ましい。より詳細には、一般式(11)において、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、好ましくは $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 4 \sim 50$ の関係を満たし、より好ましくは $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 10 \sim 50$ の関係を満たし、さらに好ましくは $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 20 \sim 50$ の関係を満たし、特に好ましくは $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 30 \sim 50$ の関係を満たす。

[0193] テント性の観点から、(B)エチレン性不飽和結合含有化合物のうちの40質量%以上が、好ましくは、(b₂)一般式(11)で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート化合物であり、より好ましくは、一般式(11)中の n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 が $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 30 \sim 50$ の関係を満たすアルキレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート化合物である。より好ましくは(B)エチレン性不飽和結合含有化合物のうちの50質量%、さらに好ましくは55質量%以上、最も好ましくは60質量%が、(b₂)一般式(11)で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート化合物である。

[0194] (b₂) 一般式 (I I) で表されるアルキレンオキサイド変性ビスフェノール A 型ジ (メタ) アクリレート化合物の好ましい具体例としては、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 1 単位のエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 2 単位のエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 5 単位のエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 7 単位のエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 6 単位のエチレンオキサイドと平均 2 単位のプロピレンオキサイドを付加したポリアルキレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 15 単位のエチレンオキサイドを付加したポリアルキレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 15 単位のエチレンオキサイドと平均 2 単位のプロピレンオキサイドを付加したポリアルキレングリコールのジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0195] 一般式 (I I) において、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、解像度および水残りショート不良抑制性の観点から、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 10$ の関係を満たすことも好ましく、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 4$ の関係を満たすことも特に好ましい。

[0196] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、テント性と水残りショート不良抑制性の両立の観点から、一般式 (I I) において $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 30 \sim 50$ を満たす化合物、一般式 (I I) において R_3 と R_4 の一方又は双方が水素原子である化合物、及び一般式 (I I) において $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 10$ を満たす化合物を同時に含有することが特に好ましい。

[0197] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、解像性及びテント性の観点から、(b₃) 一般式 (I I I) で表されるトリ (メタ) アクリレート化合物を含むことが好ましい。一般式 (I I I) 中の X は、炭素数 2 ~ 6 のアルキレ

ン基であり、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等でよい。

[0198] (b₃) 一般式 (I I I) で表されるトリ (メタ) アクリレート化合物は、テント性の観点から、比較的長鎖のアルキレンオキサイド部分を有することが好ましい。より詳細には、一般式 (I I I) において、 $m_2 + m_3 + m_4$ は、好ましくは 10～40 であり、より好ましくは 20～40 である。

[0199] (b₃) 一般式 (I I I) で表されるトリ (メタ) アクリレート化合物の好ましい具体例としては、エチレンオキサイド (EO) 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート (EO 平均付加モル数: 10～40)、プロピレンオキサイド (PO) 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート (PO 平均付加モル数: 10～40) 等が挙げられる。

[0200] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、テント性の観点から、(b₄) 一般式 (I V) で表されるウレタンジ (メタ) アクリレート化合物を含むことが好ましい。

[0201] 一般式 (I V) において、Z は、2 価の有機基を表し、例えば、炭素数 1～10 のアルキレン基、炭素数 2～10 のアルキレンオキサイド基、置換基を有していてもよい炭素数 3～10 の 2 価の脂環式基等でよい。

[0202] 一般式 (I V) において、Y は、炭素数 2～6 のアルキレン基を表し、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等でよい。

[0203] テント性をさらに向上させるという観点から、一般式 (I V) 中の $-(Y-O)_s$ 一部分及び $-(Y-O)_t$ 一部分は、それぞれ独立に、 $-(C_2H_5O)_9$ 、 $-(C_3H_6O)_9$ で置換されていることも好ましい。

[0204] (b₄) 一般式 (I V) で表されるウレタンジ (メタ) アクリレート化合物の好ましい具体例としては、β 位に水酸基を有する (メタ) アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート及び 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネ

ート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス（（メタ）アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート）ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ（メタ）アクリレート並びにEO、PO変性ウレタンジ（メタ）アクリレートが挙げられる。なお、EOはエチレンオキサイドを示し、EO変性された化合物はエチレンオキサイド基のブロック構造を有する。また、POはプロピレンオキサイドを示し、PO変性された化合物はプロピレンオキサイド基のブロック構造を有する。EO変性ウレタンジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業株式会社製、商品名「UA-11」等が挙げられる。また、EO、PO変性ウレタンジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業株式会社製、商品名「UA-13」等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

[0205] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、(b₅)成分として、(b₁)～(b₄)成分以外の付加重合性単量体を含んでよい。

[0206] (b₅)成分としては、以下の：

(b₃)成分以外のトリ（メタ）アクリレート、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化グリセリントリ（メタ）アクリレート、エトキシ化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（メタ）アクリレート等；

テトラ（メタ）アクリレート、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（ポリ）アルコキシテトラ（メタ）アクリレート等；

ペンタ（メタ）アクリレート、例えば、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等；

ヘキサ（メタ）アクリレート、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールの6つの末端に合計1～24モルのエチレンオキサイドが付加されたヘキサ（メタ）アクリレート、ジペ

ンタエリスリトールの6つの末端に合計1～10モルの ϵ -カプロラクトンが付加されたヘキサ（メタ）アクリレート等；

1つの（メタ）アクリロイル基を有するアクリレート化合物；

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；

グリシジル基含有化合物に α ， β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；及び

フタル酸系化合物、例えば、 γ -クロロ-2-ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエリル- α -フタレート及び β -ヒドロキシアルキル- β' -（メタ）アクリロイルオキシアルキル- α -フタレート等；が挙げられる。

[0207] 本第三の実施形態では、レジストパターンのテント性及び密着性の観点から、感光性樹脂組成物中の全ての（B）エチレン性不飽和結合含有化合物の総含有量は、好ましくは1質量%～70質量%、より好ましくは2質量%～60質量%、さらに好ましくは4質量%～50質量%の範囲内である。

[0208] （C）光重合開始剤

（C）光重合開始剤は、光により単量体を重合させる化合物である。感光性樹脂組成物は、光重合開始剤として本技術分野において一般に知られている化合物を含む。

[0209] 感光性樹脂組成物中の（C）光重合開始剤の含有量は、好ましくは0.01～20質量%、より好ましくは0.05質量%～10質量%、さらに好ましくは0.1質量%～7質量%の範囲内である。（C）光重合開始剤の含有量は、十分な感度を得るという観点から0.01質量%以上であることが好ましく、レジスト底面まで光を十分に透過させて、良好な高解像性を得るという観点から20質量%以下であることが好ましい。

[0210] （C）光重合開始剤としては、キノン類、芳香族ケトン類、アセトフェノン類、アシルフォスフィンオキサイド類、ベンゾイン又はベンゾインエーテル類、ジアルキルケタール類、チオキサントン類、ジアルキルアミノ安息香

酸エステル類、オキシムエステル類、アクリジン類等が挙げられ、更にヘキサアリールビイミダゾール、ピラゾリン化合物、N-アリールアミノ酸又はそのエステル化合物（例えばN-フェニルグリシン）、有機ハロゲン化合物等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用されることができる。これらの中でも、アクリジン類は、ダイレクトイメージング露光に特に適している。

[0211] アクリジン類としては、例えば、アクリジン、9-フェニルアクリジン、1,6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1,7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1,8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1,9-ビス(9-アクリジニル)ノナン、1,10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1,11-ビス(9-アクリジニル)ウンデカン、1,12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン等のアクリジン誘導体が挙げられる。ダイレクトイメージング露光に対する適性の観点から、感光性樹脂組成物中のアクリジン類の含有量は、好ましくは0.1質量%~5質量%、より好ましくは0.3質量%~3質量%、さらに好ましくは0.5質量%~2質量%の範囲内である。

[0212] 芳香族ケトン類としては、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]、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)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を挙げることができる。これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用されることができる。これらの中でも、密着性の観点から、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが好ましい。さらに、透過率の観点から、感光性樹脂組成物中の芳香族ケトン類の含有量は、好ましくは0.01質量%~0.5質量%、さらに好ましくは0.02質量%~0.3質量%の範囲内である。

[0213] ヘキサアリールビイミダゾールの例としては、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルビイミダゾール、2,2',5-トリス-(o-クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4',5'-ジフ

エニルビイミダゾール、2, 4-ビス- (オ-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- (オ-クロロフェニル) -ジフェニルビイミダゾール、2- (オ-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、2, 2'-ビス- (2, 3, 4, 6-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

ーメトキシフェニル)ービイミダゾール等が挙げられ、これらは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用されることができる。高感度、解像性及び密着性の観点から、2-(α -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。

[0214] 本第三の実施形態では、感光性樹脂組成物中のヘキサアリアルビスイミダゾール化合物の含有量は、感光性樹脂層の剥離特性及び／又は感度を向上させるという観点から、好ましくは0.05質量%～7質量%、より好ましくは0.1質量%～6質量%、さらに好ましくは1質量%～4質量%の範囲内である。

[0215] N-アリアルアミノ酸としては、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-フェニルグリシン等が挙げられる。中でも、N-フェニルグリシンが特に好ましい。感光性樹脂組成物中のN-アリアルアミノ酸の含有量は、剥離特性及び／又は感度を向上させるという観点から、感光性樹脂組成物の固形分総量に対して、0.05質量%～5質量%であることが好ましく、0.1～2質量%であることがより好ましい。

[0216] 有機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(α -クロロフェニル)エタン、及びクロル化トリアジン化合物が挙げられ、中でも特にトリブロモメチルフェニルスルホンが好ましく用いられる。感光性樹脂組成物中の有機ハロゲン化合物の含有量は、剥離特性及び／又は感度を向上させるという観点から、感光性樹脂組成物の固形分総量に対して、0.05質量%～5質量%であることが好ましく、0.1質量%～3質量%であることがより好ましい。

[0217] その他の光増感剤としては、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、1, 2-ベンズアントラキノ、2, 3-ベンズアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、1, 4-ナフトキノ、9, 10-フェナントラキノ、2-メチル-1, 4-ナフトキノ、2, 3-ジメチルアントラキノ、及び3-クロロ-2-メチルアントラキノ等のキノン類、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、及びエチルベンゾイン等のベンゾインエーテル類、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、並びに1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-O-ベンゾインオキシム、及び1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム等のオキシムエステル類が挙げられる。感光性樹脂組成物中の光増感剤の含有量は、剥離特性及び／又は感度を向上させるという観点から、感光性樹脂組成物の固形分総量に対して、0.05質量%～5質量%であることが好ましく、0.1質量%～3質量%であることがより好ましい。

[0218] また、本第三の実施形態では、感光性樹脂組成物は、光増感剤としてピラゾリン化合物を含有することも好ましい。ピラゾリン化合物としては、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-(4-(ベンゾオキサゾール-2-イル)フェニル)-3-(4-tert-ブチルスチリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン、1-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)-ピラゾリンが好ましい。

[0219] (D) 添加剤

感光性樹脂組成物は、所望により、変色剤、染料、可塑剤、酸化防止剤、安定化剤、等の添加剤を含んでよい。例えば、特開2013-156369号公報及び国際公開第2009/093706号に列挙されている添加剤を使用してよい。

- [0220] 変色剤としては、ロイコ染料、フルオラン染料等を例示できる。変色剤の使用は、露光部分が発色することによる視認性の点で好ましい。また、検査機等が露光のための位置合わせマーカを読み取る場合、露光部と未露光部とのコントラストが大きい方が位置を認識し易く有利である。
- [0221] ロイコ染料としては、トリス（４－ジメ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〕、ビス（４－ジメチルアミノフェニル）フェニルメタン〔ロイコマラカイトグリーン〕等が挙げられる。とりわけ、コントラストが良好となる観点から、ロイコ染料としては、ロイコクリスタルバイオレットを用いることが好ましい。感光性樹脂組成物中のロイコ染料の含有量は、０．１質量％～１０質量％であることが好ましい。この含有量は、露光部分と未露光部分とのコントラストの観点から、０．１質量％以上が好ましく、保存安定性を維持するという観点から１０質量％以下が好ましい。
- [0222] ベース染料としては、例えば、ベーシックグリーン１〔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）、マラカイトグリーンシュウ酸塩〔２４３７－２９－８〕（例えばAizen Malachite Green、商品名、保土谷化学工業製）、ブリリアントグリーン〔６３３－０３－４〕、フクシン〔６３２－９９－５〕、メチルバイオレット〔６０３－４７－４〕、メチルバイオレット２Ｂ〔８００４－８７－３〕、クリスタルバイオレット〔５４８－６２－９〕、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。中でもベーシックグリーン１、マラカイトグリーンシュウ酸塩、及びベーシックブルー７が好ましく、色相安定性及び露光コントラストを向上させるという観点からベーシックグリーン１が特に好ましい。

- [0223] 本第三の実施形態では、感光性樹脂組成物中のベース染料の含有量は、好ましくは0.001質量%～3質量%、より好ましくは0.01質量%～2質量%、さらに好ましくは0.01質量%～1質量%の範囲内である。染料の含有量は、良好な着色性を得るという観点から0.001質量%以上であることが好ましく、感光性樹脂層の感度を維持するという観点から3質量%以下であることが好ましい。
- [0224] 本第三の実施形態では、（メタ）アクリル酸の構造単位の含有量が10質量%～24質量%であるアルカリ可溶性高分子に起因するレジストパターン剥離の遅れを抑制して、剥離時間を短縮するために、可塑剤として、*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等のトルエンスルホン酸アミドを感光性樹脂組成物に含有させることが好ましい。感光性樹脂組成物中のトルエンスルホン酸アミドの含有量は、好ましくは0.1質量%～5質量%、より好ましくは1質量%～4質量%の範囲内である。
- [0225] その他の可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンモノエチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノエチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノエチルエーテル等のグリコール・エステル類；ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類；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、及びアセチルクエン酸トリ-*n*-ブチル；ビスフェノールAの両側にそれぞれプロピレンオキサイドを付加したプロピレングリコール、ビスフェノールAの両側にそれぞれエチレンオキサイドを付加したエチレングリコール等が挙げられる。
- [0226] 感光性樹脂組成物の熱安定性又は保存安定性の観点から、感光性樹脂組成物は、安定化剤として、ラジカル重合禁止剤、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、*tert*-ブチル

カテコール、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)、ジフェニルニトロソアミン、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)、及びニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩等；ベンゾトリアゾール類、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、1-(2-ジ-n-オクチルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール、及びビス(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；カルボキシベンゾトリアゾール類、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、6-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-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、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等；及びグリシジル基を有するアルキレンオキサイド化合物、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)、水添ビスフェノールA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4000)、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)等；
から成る群から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0227] 本第三の実施形態では、感光性樹脂組成物中の全ての安定化剤の総含有量は、好ましくは0.001質量%～3質量%、より好ましくは0.01質量%～1質量%、さらに好ましくは0.05質量%～0.7質量%の範囲内である。安定化剤の総含有量は、感光性樹脂組成物に良好な保存安定性を付与するという観点から0.001質量%以上であることが好ましく、感光性樹脂層の感度を維持するという観点から3質量%以下であることが好ましい。

[0228] 上記で説明された添加剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせで使用されることができる。

[0229] <感光性樹脂組成物調合液>

本第三の実施形態では、感光性樹脂組成物に溶媒を添加することにより感光性樹脂組成物調合液を形成することができる。好適な溶媒としては、ケトン類、例えば、アセトン、メチルエチルケトン(MEK)等；及びアルコール類、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられる。感光性樹脂組成物調合液の粘度が25℃で500mPa・秒～4000mPa・秒となるように、溶媒を感光性樹脂組成物に添加することが好ましい。

[0230] <感光性樹脂積層体>

本第三の実施形態では、支持体と、支持体上に積層された、上記感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層とを有する感光性樹脂積層体が提供されることができる。感光性樹脂積層体は、所望により、感光性樹脂層の支持体側と反対側に保護層を有していてもよい。

[0231] 支持体としては、特に限定されるものではないが、露光光源から放射される光を透過する透明なものが好ましい。このような支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重

合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、及びセルロース誘導体フィルムが挙げられる。これらのフィルムは、必要に応じて延伸されていてもよい。ヘーズは、好ましくは0.01%~5.0%、より好ましくは0.01%~2.5%、さらに好ましくは0.01%~1.0%である。フィルムの厚みは、フィルムが薄いほど画像形成性及び経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要から、10 μ m~30 μ mであることが好ましい。

[0232] また、感光性樹脂積層体に用いられる保護層の重要な特性は、感光性樹脂層との密着力について、支持体よりも保護層の方が小さく、容易に剥離できることである。保護層としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が好ましい。例えば、特開昭59-202457号公報に記載された剥離性の優れたフィルムを用いることができる。保護層の膜厚は、10 μ m~100 μ mが好ましく、10 μ m~50 μ mがより好ましい。

[0233] 本第三の実施形態では、感光性樹脂積層体における感光性樹脂層の厚みは、好ましくは5 μ m~100 μ m、より好ましくは7 μ m~60 μ mである。感光性樹脂層の厚みは、小さいほどレジストパターンの解像性が向上し、一方で、大きいほど硬化膜の強度が向上するので、用途に応じて選択されることができる。

[0234] 支持体、感光性樹脂層、及び所望により、保護層を順次積層して、感光性樹脂積層体を作製する方法としては、既知の方法を使用してよい。

[0235] 例えば、上記感光性樹脂組成物調合液を調製し、次に支持体上にバーコーター又はロールコーターを用いて塗布して乾燥させ、支持体上に感光性樹脂組成物調合液から成る感光性樹脂層を積層する。さらに、所望により、感光性樹脂層上に保護層を積層することにより感光性樹脂積層体を作製することができる。

[0236] <レジストパターン形成方法>

レジストパターンの形成方法は、支持体に上述の感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を積層するラミネート工程、感光性樹脂層を露光する露光工

程、及び露光された感光性樹脂層を現像する現像工程を、好ましくはこの順に、含む。本第三の実施形態においてレジストパターンを形成する具体的な方法の一例を以下に示す。

[0237] 先ず、ラミネート工程において、ラミネーターを用いて基板上に感光性樹脂層を形成する。具体的には、感光性樹脂積層体が保護層を有する場合には保護層を剥離した後、ラミネーターで感光性樹脂層を基板表面に加熱圧着しラミネートする。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）等が挙げられる。

[0238] 本第三の実施形態では、感光性樹脂層は基板表面の片面だけにラミネートするか、又は必要に応じて両面にラミネートしてもよい。ラミネート時の加熱温度は一般的に40℃～160℃である。また、ラミネート時の加熱圧着を2回以上行うことにより、得られるレジストパターンの基板に対する密着性を向上させることができる。加熱圧着時には、二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用するか、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により圧着してもよい。

[0239] 次に、露光工程において、露光機を用いて感光性樹脂組層を活性光に露光する。露光は、所望により、支持体を剥離した後に行うことができる。フォトリソマスクを通して露光する場合には、露光量は、光源照度及び露光時間により決定され、光量計を用いて測定してもよい。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リソ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350nm～410nmの半導体レーザー又は超高圧水銀灯が用いられる。描画パターンがコンピューター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。

[0240] 次に、現像工程において、露光後の感光性樹脂層における未露光部又は露光部を、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体がある場合には、これを除く。続いてアルカリ水溶液から成る現像液を用いて、未露光部又は露光部を現像除去し、レジスト画像を得る。

[0241] アルカリ水溶液としては、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 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るが、0.2質量%～2質量%の濃度の Na_2CO_3 水溶液が一般的に使用される。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剤等を混ぜてもよい。現像工程における現像液の温度は、 20°C ～ 40°C の範囲内で一定に保たれることが好ましい。

[0242] 上記の工程によってレジストパターンが得られるが、所望により、さらに 100°C ～ 300°C で加熱工程を行うこともできる。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ることができる。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。

[0243] 本第三の実施形態の感光性樹脂組成物は、プリント基板の回路を形成するために好適に使用されることができる。一般に、プリント基板の回路形成方法としては、サブトラクティブプロセス及びセミアディティブプロセス（SAP）が使用される。

[0244] サブトラクティブプロセスは、基板全面に配置された導体からエッチングで非回路部分のみを除去して、回路を形成する方法である。

SAPは、基板全面に配置された導体シード層上の非回路部分にレジストを形成してから、回路部分のみをめっきで形成する方法である。

[0245] ＜導体パターンの製造方法＞

導体パターンの製造方法は、金属板、金属皮膜絶縁板等の基板に上述の感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を積層するラミネート工程、感光性樹脂層を露光する露光工程、露光された感光性樹脂層の未露光部又は露光部を現像液で除去することによって、レジストパターンが形成された基板を得る現像工程、及び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する導体パターン形成工程を、好ましくはこの順に、含む。

[0246] 本第三の実施形態では、導体パターンの製造方法は、基板として金属板又は金属皮膜絶縁板を用い、上述のレジストパターン形成方法によってレジス

トパターンを形成した後に、導体パターン形成工程を経ることにより行われる。導体パターン形成工程においては、現像により露出した基板表面（例えば、銅面）に既知のエッチング法又はめっき法を用いて導体パターンを形成する。

[0247] さらに、本第三の実施形態は、例えば、以下の用途において好適に適用される。

[0248] <配線板の製造方法>

導体パターンの製造方法により導体パターンを製造した後に、レジストパターンを、現像液よりも強いアルカリ性を有する水溶液により基板から剥離する剥離工程を更に行うことにより、所望の配線パターンを有する配線板（例えば、プリント配線板）を得ることができる。

[0249] 剥離用のアルカリ水溶液（以下、「剥離液」ともいう）については、特に制限されるものではないが、2質量%～5質量%の濃度のNaOH又はKOHの水溶液、もしくは有機アミン系剥離液が一般に用いられる。剥離液には少量の水溶性溶媒を加えてよい。水溶性溶媒としては、例えば、アルコール等が挙げられる。剥離工程における剥離液の温度は、40℃～70℃の範囲内であることが好ましい。

[0250] <リードフレームの製造>

基板として銅、銅合金、又は鉄系合金等の金属板を用いて、レジストパターン形成方法によってレジストパターンを形成した後に、以下の工程を経ることにより、リードフレームを製造できる。先ず、現像により露出した基板をエッチングして導体パターンを形成する工程を行う。その後、配線板の製造方法と同様の方法でレジストパターンを剥離する剥離工程を行って、所望のリードフレームを得ることができる。

[0251] <凹凸パターンを有する基材の製造>

レジストパターン形成方法により形成されるレジストパターンは、サンドブラスト工法により基板に加工を施す時の保護マスク部材として使用することができる。この場合、基板としては、例えば、ガラス、シリコンウエハー

、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、セラミック、サファイア、金属材料等が挙げられる。これらの基板上に、レジストパターン形成方法と同様の方法によって、レジストパターンを形成する。その後、形成されたレジストパターン上からブラスト材を吹き付けて、目的の深さに切削するサンドブラスト処理工程、及び基板上に残存したレジストパターン部分をアルカリ剥離液等で基板から除去する剥離工程を行って、基板上に微細な凹凸パターンを有する基材を製造できる。

[0252] サンドブラスト処理工程では、公知のブラスト材を使用してよいが、例えば、 SiC 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 、 ZrO 、ガラス、ステンレス等を含む粒径 $2\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の微粒子が一般に使用される。

[0253] <半導体パッケージの製造>

基板として大規模集積化回路（LSI）の形成が終了したウエハを用いて、レジストパターン形成方法によりウエハにレジストパターンを形成した後に、以下の工程を経ることによって、半導体パッケージを製造することができる。まず、現像により露出した開口部に銅、はんだ等の柱状めっきを施して、導体パターンを形成する工程を行う。その後、配線板の製造方法と同様の方法でレジストパターンを剥離する剥離工程を行って、更に、柱状めっき以外の部分の薄い金属層をエッチングにより除去する工程を行うことにより、所望の半導体パッケージを得ることができる。

[0254] 本第三の実施形態では、感光性樹脂組成物は、プリント配線板の製造；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ることができる。

なお、上述した各パラメータの値については特に断りのない限り、後述する実施例での測定方法に準じて測定される。

[0255] <第四の実施形態>

以下、本発明の第四の実施形態を実施するための形態（以下、「本第四の実施形態」と略記する）について具体的に説明する。

[0256] <感光性樹脂組成物>

本第四の実施形態において、感光性樹脂組成物は、（A）アルカリ可溶性高分子、（B）エチレン性不飽和結合含有化合物、及び（C）光重合開始剤を含有する。所望により、感光性樹脂組成物は、（D）安定化剤といったその他の成分をさらに含んでよい。

[0257] なお、本明細書において「（メタ）アクリル酸」とは、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」とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味し、かつ「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。

[0258] [（A）アルカリ可溶性高分子]

前記（A）アルカリ可溶性高分子は、解像性及び最小現像時間の延長の観点から、酸モノマー単位の含有割合が25質量%未満かつ芳香族モノマー単位の含有割合が30質量%以上の第一の共重合体を含む。第一の共重合体は、所望により、酸モノマー単位及び芳香族モノマー単位に加えて、その他のモノマー単位を含んでもよい。共重合体の重量平均分子量（後述）と数平均分子量との比で表される共重合体の分散度は、1以上6以下であることが好ましい。

酸モノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、ペンテン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、ヒドロキシスチレン等を挙げることができる。上記不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、フマル酸、シトラコン酸無水物等を挙げることができる。中でも、（メタ）アクリル酸が好ましい。

[0259] 前記（A）成分における酸モノマー単位の共重合割合としては、全モノマー単位の合計質量に対して、25質量%未満であることが好ましく、10質量%～24質量%であることがより好ましく、15質量%～23質量%であ

ることが更に好ましい。酸モノマー単位の含有割合がこの範囲にあることは、解像性の向上および最小現像時間の延長の観点から好ましい。

[0260] 芳香族モノマーは、不飽和芳香族化合物とも呼ばれる。芳香族モノマーとしては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン等；（メタ）アクリル酸アラルキルエステル等を挙げることができる。（メタ）アクリル酸アラルキルエステルとしては、例えばベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0261] 前記（A）成分における芳香族モノマー単位（好ましくはスチレン単位）の共重合割合としては、全モノマー単位の合計質量に対して、30質量%以上であることが好ましく、32質量%～60質量%であることがより好ましく、35質量%～55質量%であることが更に好ましい。疎水性が高く、現像液及び現像水洗浄と馴染み難い芳香族モノマーの共重合割合を上記範囲に設定することは、解像性の向上および最小現像時間の延長の観点から好ましい。

[0262] その他のモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、共役ジエン化合物、極性モノマー、架橋性モノマー等を挙げることができる。

[0263] （メタ）アクリル酸アルキルエステルは、鎖状アルキルエステル及び環状アルキルエステルの双方を包含する概念であり、具体的には、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、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、*n*-テトラデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

[0264] 共役ジエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-フェニル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン、3-ブチル-1, 3-オクタジエン等を挙げることができる。

[0265] 極性モノマーとしては、例えば、
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、ペンテンオール等のヒドロキシ基含有モノマー；メタクリル酸2-アミノエチル等のアミノ基含有モノマー；
（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー；
アクリロニトリル、メタクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -シアノエチルアクリレート等のシアノ基含有モノマー；
グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸3, 4-エポキシシクロヘキシル等のエポキシ基含有モノマー；
等を挙げることができる。

[0266] 架橋性モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジビニルベンゼン等を挙げることができる。

[0267] 前記第一の共重合体は、特に、（メタ）アクリル酸、スチレン、及びその他のモノマーの共重合体であることが好ましい。

[0268] 本第四の実施形態では、解像性及び現像性及び凝集性の観点から、上記で説明した芳香族モノマー単位の含有割合が45質量%～90質量%である第二の共重合体を含むことも好ましい。第二の共重合体において、芳香族モノマー単位の含有割合が45質量%であることによって、第二の共重合体を含むレジストパターンの疎水性が確保される傾向にある。また、全共重合体の合計重量に対する第二の共重合体の重量比率は25質量%以上であることは、凝集性を向上させるという観点から好ましい。

[0269] 第二の共重合体は、上記で説明した酸モノマー単位と、その他のモノマー単位を含んでもよい。第二の共重合体を重合するための芳香族モノマーとしては、疎水性の観点から、スチレンが好ましい。第二の共重合体中の芳香族モノマー単位の含有割合の上限は、現像性の観点から、80質量%又は70質量%であることがより好ましい。

[0270] 第二の共重合体は、上記で説明した酸モノマー単位と、その他のモノマー単位を含んでもよく、解像性及び現像性及び凝集性の観点から、上記で説明した酸モノマー単位の含有割合が、好ましくは25質量%～50質量%であり、より好ましくは25質量%～40質量%である。第二の共重合体を重合するための酸モノマーとしては、現像性の観点から、(メタ)アクリル酸が好ましい。

[0271] 前記(A)成分の重量平均分子量((A)成分が複数種の共重合体を含む場合には、その混合物全体についての重量平均分子量)は、5,000～1,000,000であることが好ましく、10,000～500,000であることがより好ましく、15,000～100,000であることが更に好ましい。(A)成分の重量平均分子量をこの範囲内に調整することは、レジストパターン形成の際の現像時間を、使用するラインプロセスの稼働状態に適合させる観点から好ましい。

[0272] 本第四の実施形態では、感光性樹脂組成物中の(A)成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量を基準として(以下、特に明示しない限り、各含有成分において同様である)、10質量%～90質量%が好ましく、20質量%～80質量%がより好ましく、40質量%～60質量%が更に好ましい。この含有量は、アルカリ現像性を維持するという観点から10質量%以上であることが好ましく、一方で、露光によって形成されるレジストパターンがレジストとしての性能を十分に発揮するという観点から90質量%以下であることが好ましい。

[0273] 酸モノマー単位の含有割合が25質量%未満かつ芳香族モノマー単位の含有割合が30質量%以上の第一の共重合体は、感光性樹脂組成物の固形分総

量を基準として5質量%以上50質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは10質量%以上40質量%以下である。

[0274] [(B) エチレン性不飽和結合含有化合物]

(B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、その構造中にエチレン性不飽和基を有することによって重合性を有する化合物である。エチレン性不飽和結合は、付加重合性の観点から、末端エチレン性不飽和基であることが好ましい。

[0275] 本第四の実施形態では、(A) アルカリ可溶性高分子と(B) エチレン性不飽和結合含有化合物を併用するときに、レジストパターン良好的な解像性を確保し、かつ最小現像時間の延長という観点から、(B) エチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量が、900以下であることが好ましい。本明細書では、(B) エチレン性不飽和結合含有化合物の平均分子量とは、

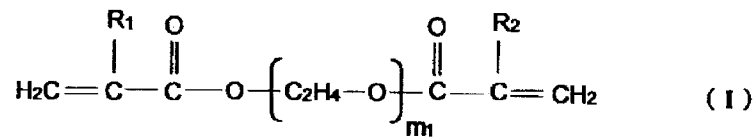
(B) エチレン性不飽和結合含有化合物が単一種であるとき、単一種のエチレン性不飽和結合含有化合物の構造式から導かれる重量平均分子量を意味し、(B) エチレン性不飽和結合含有化合物が複数種から成るとき、それぞれのエチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量と配合割合の加重平均を意味する。

[0276] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物の重量平均分子量は、解像性の向上及び最小現像時間の延長の観点から、より好ましくは850以下、さらに好ましくは800以下であり、そして感光性樹脂積層体におけるエッジフューズ性を抑制するという観点から、好ましくは50以上であり、より好ましくは100以上である。ここで、エッジフューズ性とは、感光性樹脂積層体をロール状に巻き取った場合にロールの端面から感光性樹脂組成物層がはみ出す現象である。

[0277] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、下記(b₁)～(b₆)：

(b₁) 下記一般式(1)：

[化13]

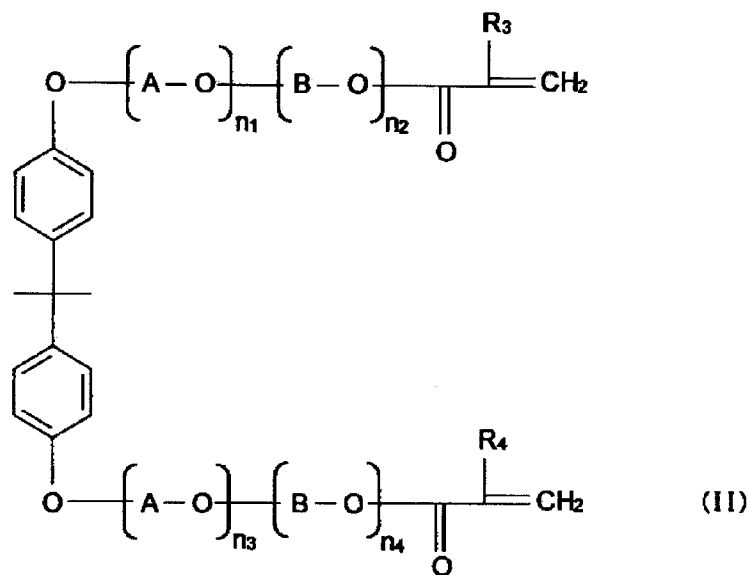


{式中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、かつ m_1 は、2～40を満たす数である。}

で表されるエチレングリコールジ（メタ）アクリレート化合物；

(b_2) 下記一般式（II）：

[化14]

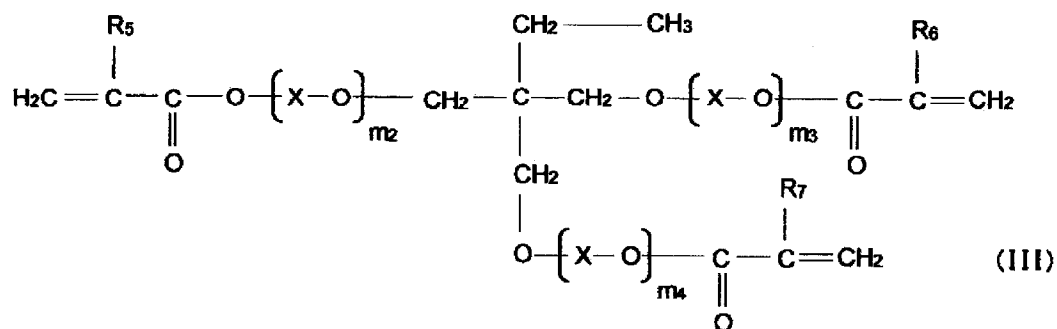


{式中、 R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 A は C_2H_4 であり、 B は C_3H_6 であり、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、 $n_1+n_2+n_3+n_4=2\sim50$ の関係を満たす整数であり、 $-(\text{A}-\text{O})-$ 及び $-(\text{B}-\text{O})-$ の繰り返し単位の配列は、ランダムであってもブロックであってもよく、ブロックの場合、 $-(\text{A}-\text{O})-$ と $-(\text{B}-\text{O})-$ とのいずれがビスフェニル基側でもよい。}

で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート化合物；

（b₃）下記一般式（Ⅲ）：

[化15]

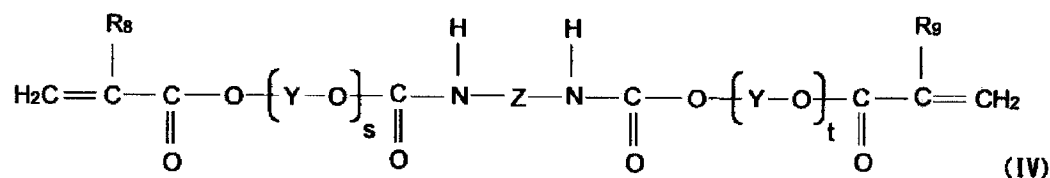


{式中、R₅～R₇は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、Xは、炭素数2～6のアルキレン基を表し、m₂、m₃及びm₄は、それぞれ独立に、0～40の整数であり、m₂+m₃+m₄は、0～40であり、そしてm₂+m₃+m₄が2以上である場合には、複数のXは、互いに同一であるか、又は異なっていてよい}

で表されるトリ（メタ）アクリレート化合物；

（b₄）下記一般式（Ⅳ）：

[化16]



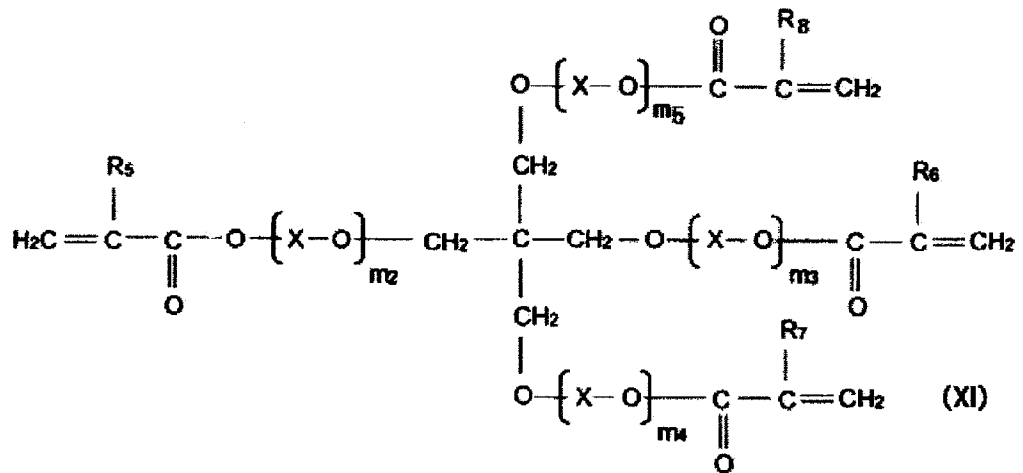
{式中、R₈及びR₉は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、Yは、炭素数2～6のアルキレン基を表し、Zは、2価の有機基を表し、かつs及びtは、それぞれ独立に、0～40の整数であり、かつs+t≥1であ

る}

で表されるウレタンジ（メタ）アクリレート化合物；

（b₅）下記一般式（X I）：

[化17]



{式中、R₅～R₈は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、Xは、炭素数2～6のアルキレン基を表し、m₂、m₃、m₄及びm₅は、それぞれ独立に、0～40の整数であり、m₂+m₃+m₄+m₅は、0～50であり、そしてm₂+m₃+m₄+m₅が2以上である場合には、複数のXは、互いに同一であるか、又は異なっていてよい}

で表されるテトラ（メタ）アクリレート化合物；及び

（b₆）上記（b₁）～（b₅）以外の付加重合性単量体；

から成る群から選択される少なくとも1つを含んでよい。

[0278] （B）エチレン性不飽和結合含有化合物は、レジストパターンの剥離時間及び剥離片のサイズを調整するという観点から、（b₁）一般式（I）で表されるエチレングリコールジ（メタ）アクリレート化合物を含むことが好ましい。

[0279] 一般式（I）において、m₁は、剥離時間及び剥離片サイズの観点から2以上であることが好ましく、解像性、耐めっき性及び耐エッチング性の観点か

ら40以下であることが好ましい。 m_1 は、より好ましくは4~20であり、さらに好ましくは6~12である。

[0280] 一般式(1)で表されるエチレングリコールジ(メタ)アクリレート化合物の具体例としては、 $m_1=4$ のテトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、 $m_1=9$ のノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、又は $m_1=14$ のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートが好ましい。

[0281] (B)エチレン性不飽和結合含有化合物は、感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層の現像時に凝集物の発生を抑制するという観点から、(b₂)一般式(11)で表されるアルキレンオキサイド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。一般式(11)中のBは、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 又は $-CH(CH_3)CH_2-$ でよい。

[0282] 一般式(11)中の芳香環上の水素原子が、ヘテロ原子及び／又は置換基で置換されていてもよい。

ヘテロ原子としては、例えば、ハロゲン原子等が挙げられ、そして置換基としては、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~18のアリール基、フェナシル基、アミノ基、炭素数1~10のアルキルアミノ基、炭素数2~20のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、メルカプト基、炭素数1~10のアルキルメルカプト基、アリール基、水酸基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、カルボキシ基、アルキル基の炭素数が1~10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のアシル基、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数1~20のアルコキシカルボニル基、炭素数2~10のアルキルカルボニル基、炭素数2~10のアルケニル基、炭素数2~10のN-アルキルカルバモイル基若しくは複素環を含む基、又はこれらの置換基で置換されたアリール基等が挙げられる。これらの置換基は縮合環を形成しているか、又はこれらの置換基中の水素原子がハロゲン原子等のヘテロ原子に置換されていてもよい。一般式(11)中の芳香環が複数の置換基を有する場合には、複数の置換基は同一であるか、又は異なっていてよい。

- [0283] 一般式 (11) 中の R_3 及び R_4 は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基でよいが、感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層の露光直後にコントラストを確保するという観点から、 R_3 と R_4 の一方又は双方が水素原子であることが好ましく、 R_3 と R_4 の双方が水素原子であることがより好ましい。
- [0284] (b₂) 一般式 (11) で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノール A 型ジ (メタ) アクリレート化合物には、解像性の向上と最小現像時間の延長の観点から、比較的短鎖のアルキレンオキシドが付加されていることが好ましい。より詳細には、一般式 (11) において、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、好ましくは $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 0 \sim 30$ の関係を満たし、より好ましくは $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 0 \sim 25$ の関係を満たし、さらに好ましくは $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 0 \sim 20$ の関係を満たし、特に好ましくは $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 0 \sim 10$ の関係を満たす。
- [0285] 解像性の向上と最小現像時間の延長の観点から、(B) エチレン性不飽和結合含有化合物のうちの 40 質量%以上が、好ましくは、(b₂) 一般式 (11) で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノール A 型ジ (メタ) アクリレート化合物であり、より好ましくは、一般式 (11) 中の n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 が $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 0 \sim 20$ の関係を満たすアルキレンオキシド変性ビスフェノール A 型ジ (メタ) アクリレート化合物である。より好ましくは (B) エチレン性不飽和結合含有化合物のうちの 50 質量%、さらに好ましくは 55 質量%以上、最も好ましくは 60 質量%が、(b₂) 一般式 (11) で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノール A 型ジ (メタ) アクリレート化合物である。
- [0286] (b₂) 一般式 (11) で表されるアルキレンオキシド変性ビスフェノール A 型ジ (メタ) アクリレート化合物の好ましい具体例としては、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 1 単位のエチレンオキシドを付加したポリエチレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 2 単位のエチレンオキシドを付加したポリエチレングリコールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 5 単

位のエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均7単位のエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均6単位のエチレンオキサイドと平均2単位のプロピレンオキサイドを付加したポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均15単位のエチレンオキサイドを付加したポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均15単位のエチレンオキサイドと平均2単位のプロピレンオキサイドを付加したポリアルキレングリコールのジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0287] 一般式（I I）において、 n_1 、 n_2 、 n_3 及び n_4 は、解像度の向上の観点から、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 20$ の関係を満たすことも好ましく、 $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 10$ の関係を満たすことも特に好ましい。

[0288] （B）エチレン性不飽和結合含有化合物は、解像性の向上と最小現像時間の延長の観点から、一般式（I I）において $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 20$ を満たす化合物、一般式（I I）において R_3 と R_4 の一方又は双方がメチル基である化合物、及び一般式（I I）において $n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 2 \sim 16$ を満たす化合物を同時に含有することが特に好ましい。

[0289] （B）エチレン性不飽和結合含有化合物は、感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層の現像時に凝集物の発生を抑制するという観点から、（b₃）一般式（I I I）で表されるトリ（メタ）アクリレート化合物を含むことが好ましい。一般式（I I I）中のXは、炭素数2～6のアルキレン基であり、例えば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 等でよい。

[0290] （b₃）一般式（I I I）で表されるトリ（メタ）アクリレート化合物は、解像性の観点から、比較的短鎖のアルキレンオキサイド部分を有することが好ましい。より詳細には、一般式（I I I）において、 $m_2 + m_3 + m_4$ は、好ましくは8～40であり、より好ましくは9～25である。

- [0291] (b₃) 一般式 (I I I) で表されるトリ (メタ) アクリレート化合物の好ましい具体例としては、エチレンオキサイド (E O) 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート (E O 平均付加モル数: 1 ~ 40)、プロピレンオキサイド (P O) 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート (P O 平均付加モル数: 1 ~ 40) 等が挙げられる。
- [0292] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、解像性の観点から、(b₄) 一般式 (I V) で表されるウレタンジ (メタ) アクリレート化合物を含むことが好ましい。
- [0293] 一般式 (I V) において、Z は、2 価の有機基を表し、例えば、炭素数 1 ~ 10 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 10 のアルキレンオキサイド基、置換基を有していてもよい炭素数 3 ~ 10 の 2 価の脂環式基等でよい。
- [0294] 一般式 (I V) において、Y は、炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基を表し、例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 等でよい。
- [0295] 解像性をさらに向上させるという観点から、一般式 (I V) 中の $-(Y-O)_s-$ 部分及び $-(Y-O)_t-$ 部分は、それぞれ独立に、 $-(C_2H_5O)_s-$ 、 $-(C_3H_6O)_s-$ で置換されていることも好ましい。
- [0296] (b₄) 一般式 (I V) で表されるウレタンジ (メタ) アクリレート化合物の好ましい具体例としては、β 位に水酸基を有する (メタ) アクリルモノマーとイソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート及び 1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物、トリス ((メタ) アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート) ヘキサメチレンイソシアヌレート、E O 変性ウレタンジ (メタ) アクリレート並びに E O, P O 変性ウレタンジ (メタ) アクリレートが挙げられる。なお、E O はエチレンオキサイドを示し、E O 変性された化合物はエチレンオキサイド基のブロック構造を有する。また、P O はプロピレンオキサイドを示し、P O 変性された化

合物はプロピレンオキサイド基のブロック構造を有する。EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業株式会社製、商品名「UA-11」等が挙げられる。また、EO、PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、新中村化学工業株式会社製、商品名「UA-13」等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

[0297] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層の現像時に凝集物の発生を抑制するという観点から、(b₅) 一般式(XI)で表されるテトラ(メタ)アクリレート化合物を含むことが好ましい。

[0298] 一般式(XI)中のXは、炭素数2～6のアルキレン基であり、例えば、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)CH_2-$ 等によい。

[0299] (b₅) 一般式(XI)で表されるテトラ(メタ)アクリレート化合物の好ましい具体例としては、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール(ポリ)アルコキシテトラ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0300] (B) エチレン性不飽和結合含有化合物は、(b₆) 成分として、(b₁)～(b₅) 成分以外の付加重合性単量体を含んでよい。

[0301] (b₆) 成分としては、以下の：

(b₃) 成分以外のトリ(メタ)アクリレート、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化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(メタ)アクリレート等；

(b₅) 成分以外のテトラ(メタ)アクリレート、例えば、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等； ペンタ(メタ)アクリレート、例えば、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等；

ヘキサ（メタ）アクリレート、例えば、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールの6つの末端に合計1～24モルのエチレンオキサイドが付加されたヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールの6つの末端に合計1～10モルの ϵ -カプロラクトンが付加されたヘキサ（メタ）アクリレート等；

1つの（メタ）アクリロイル基を有するアクリレート化合物；

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；

グリシジル基含有化合物に α ， β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物；及び

フタル酸系化合物、例えば、 γ -クロロ-2-ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエリル- α -フタレート及び β -ヒドロキシアルキル- β' -（メタ）アクリロイルオキシアルキル- α -フタレート等；が挙げられる。

[0302] 本第四の実施形態では、感光性樹脂積層体におけるエッジフューズ性及び密着性の観点から、感光性樹脂組成物中の全ての（B）エチレン性不飽和結合含有化合物の総含有量は、好ましくは1質量%～70質量%、より好ましくは2質量%～60質量%、さらに好ましくは4質量%～50質量%の範囲内である。

[0303] [（C）光重合開始剤]

（C）成分は、光の照射により前記（B）成分の重合を開始し得るラジカルを発生する成分である。

このような（C）成分としては、例えば、芳香族ケトン化合物、キノン化合物、ベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン化合物、ベンジル化合物、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物、アクリジン化合物等を使用することができる。これらのうち、高度の解像性及び良好なテンティング性の観点から、ヘキサアリールビスイミダゾール化合物及びアクリジン化合物から選択される1種以上を使用することが好ましい。また、感光性樹脂組成物の感度

の観点から、(C)成分は、アクリジン化合物を含むことが好ましい。

[0304] 上記ヘキサアリアルビスイミダゾール化合物としては、例えば、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,2',5-トリス-(α -クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4',5'-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4-ビス-(α -クロロフェニル)-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2,4,5-トリス-(α -クロロフェニル)-ジフェニルイミダゾリル二量体、2-(α -クロロフェニル)-ビス-4,5-(3,4-ジメトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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)-イミダゾリル二量体、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）－イミダゾリル二量体、2， 2'－ビス－（2， 3， 4， 6－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）－イミダゾリル二量体、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）－イミダゾリル二量体等を挙げることができる。

[0305] また、上記アクリジン化合物としては、例えば、

アクリジン、9－フェニルアクリジン、1， 6－ビス（9－アクリジニル）ヘキサン、1， 7－ビス（9－アクリジニル）ヘプタン、1， 8－ビス（9－アクリジニル）オクタン、1， 9－ビス（9－アクリジニル）ノナン、1， 10－ビス（9－アクリジニル）デカン、1， 11－ビス（9－アクリジニル）ウンデカン、1， 12－ビス（9－アクリジニル）ドデカン等を挙げることができる。

[0306] 本第四の実施形態の感光性樹脂組成物における（C）成分の含有量は、0．1質量％～2質量％が好ましく、0．2質量％～1．8質量％の範囲であることがより好ましく、0．3質量％～1．7質量％の範囲であることが更に好ましく、0．4質量％～1．6質量％であることが特に好ましい。（C）成分の含有量をこのような範囲に設定することは、良好な光感度及び剥離特性を得るという観点から好ましい。

[0307] （C）成分は、感度及び解像性の向上の観点から、増感剤を更に含有することができる。このような増感剤としては、例えば、N－アリアルアミノ酸、有機ハロゲン化合物、その他の増感剤を挙げることができる。

上記N－アリアルアミノ酸としては、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－フェニルグリシン等を；

有機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

エニルメチル、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等を；

それぞれ挙げることができる。

[0308] 上記その他の増感剤としては、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、1，4－ナフトキノ、9，10－フェナントラキノン、2－メチル－1，4－ナフトキノ、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等のキノン化合物；

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〕、4，4’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等の芳香族ケトン化合物；

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、エチルベンゾイン等のベンゾインエーテル化合物；

ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、1－フェニル－1，2－プロパンジオン－2－O－ベンゾインオキシム、1－フェニル－1，2－プロパンジオン－2－（O－エトキシカルボニル）オキシム等のオキシムエステル化合物；

等を、挙げることができる。

[0309] 本第四の実施形態における増感剤の含有量は、組成物の光感度及びレジスト硬化膜の剥離性の観点から、0.01質量％～5質量％が好ましく、0.05質量％～3質量％がより好ましく、0.1質量％～2質量％が更に好ましい。

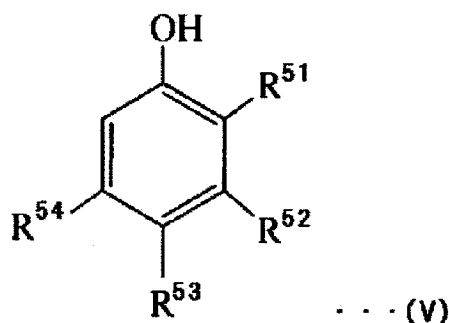
なお、本第四の実施形態の感光性樹脂組成物においては、（C）成分とし

てアクリジン化合物及びN-アリールアミノ酸を使用し、これらを上記の使用割合の範囲内で併用することが、導体パターンを形成する際のエッチング速度抑制、及び配線幅の縦横差抑制の観点から好ましい。

[0310] [(D) 安定化剤]

感光性樹脂組成物は、所望により、安定化剤を含んでよい。本第四の実施形態では、解像性向上の観点からは、安定化剤としては、ヒンダードフェノールを使用することが好ましい。一般に、ヒンダードフェノールとは、立体障害の大きいフェノールをいう。感光性樹脂組成物は、ヒンダードフェノールとして下記一般式(V)：

[化18]



{式中、R⁵¹は、置換されていてもよい、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、アリール基、シクロヘキシル基、2価の連結基を介した直鎖アルキル基、2価の連結基を介した分岐アルキル基、2価の連結基を介したシクロヘキシル基又は2価の連結基を介したアリール基を表し、そしてR⁵²、R⁵³及びR⁵⁴は、各々独立に、水素、又は置換されていてもよい、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、アリール基、シクロヘキシル基、2価の連結基を介した直鎖アルキル基、2価の連結基を介した分岐アルキル基、2価の連結基を介したシクロヘキシル基又は2価の連結基を介したアリール基を表す。} で表される化合物を含む。

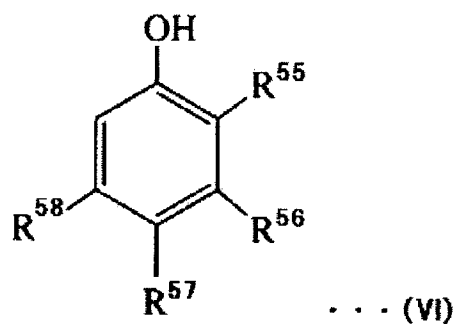
[0311] 一般式(V)で表される化合物は、感光性樹脂組成物の解像性を向上させ

る観点、及び感光性樹脂組成物の感度低下を抑制する観点で優れている。なお、一般式（V）で表される化合物は、1個の芳香環にフェノール性水酸基を2個以上有することがなく、そして、フェノール性水酸基の両オルト位のうち一方のオルト位のみには置換基を有しており、フェノール性水酸基周辺の立体障害の制御に特徴がある。このような構造であることにより、上記の優れた性能が発現すると考えられる。

[0312] 一般式（V）で表される化合物は、感光性樹脂組成物の解像性を向上させる観点、及び感光性樹脂組成物の感度低下を抑制する観点から、式（V）において R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} の少なくとも1つが芳香環を有していることが好ましい。同様の観点から、ヒンダードフェノールの水酸基濃度は、 $0.10\text{ mol}/100\text{ g} \sim 0.75\text{ mol}/100\text{ g}$ であることが好ましい。また、同様の観点から、上記一般式（V）において、 R^{51} 、 R^{52} 、 R^{53} 及び R^{54} の少なくとも1つは、直鎖若しくは分岐アルキル基、又は2価の連結基を介したアリール基であることが好ましく、そして好ましいアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基などが挙げられ、そして好ましい2価の連結基としては、例えば、チオエーテル基、置換若しくは無置換のアルキレン基などが挙げられ、そしてアリール基は水酸基若しくはアルキル基で置換されていてもよい。

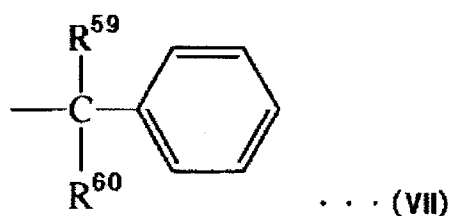
また、同様の観点から、上記一般式（V）で表される化合物としては、例えば、下記一般式（VI）：

[化19]



{式中、R⁵⁵は、一般式(VII)：

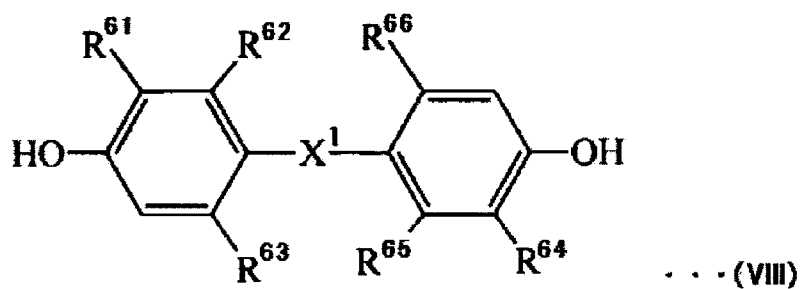
[化20]



[式中、R⁵⁹及びR⁶⁰は、各々独立に、水素、又は置換されていてもよい、直鎖アルキル基、分岐アルキル基、アリール基、シクロヘキシル基を表す。

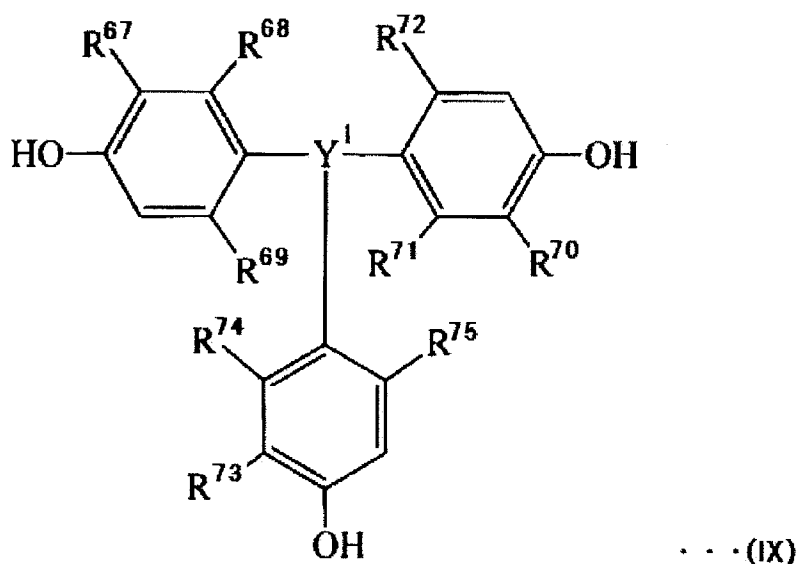
]を表し、そしてR⁵⁶、R⁵⁷及びR⁵⁸は、各々独立に、水素、又は上記一般式(VII)を表す。}で表される化合物、下記一般式(VIII)：

[化21]



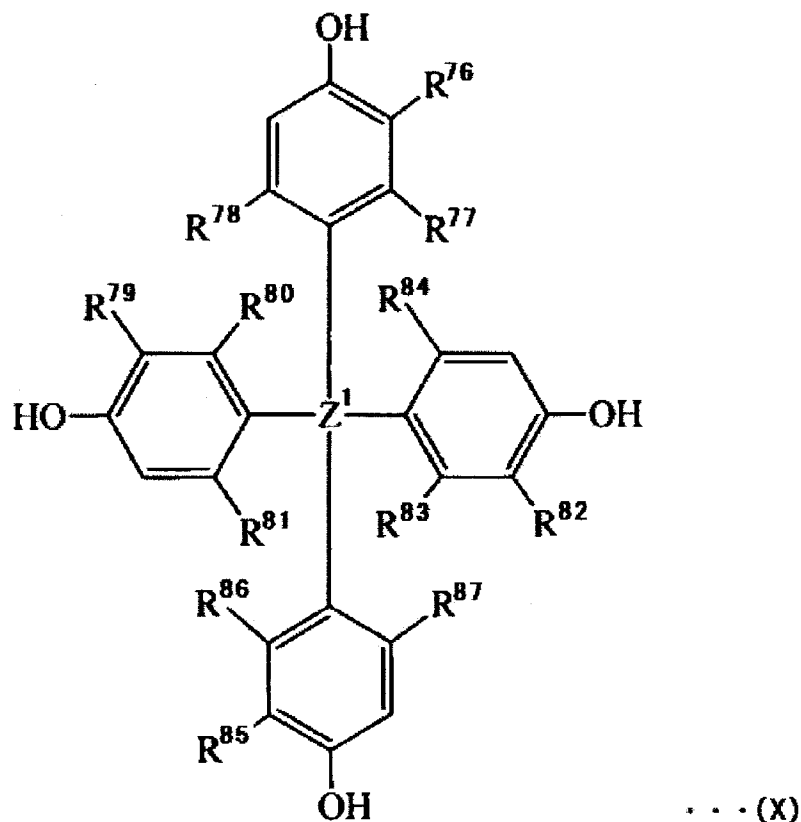
{式中、 R^{61} 及び R^{64} は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基を表し、そして R^{62} 、 R^{63} 、 R^{65} 及び R^{66} は、各々独立に、水素、又は直鎖若しくは分岐アルキル基を表し、 X^1 は2価の連結基を表す。} で表される化合物、下記一般式 (IX) :

[化22]



{式中、 R^{67} 、 R^{70} 及び R^{73} は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基を表し、そして R^{68} 、 R^{69} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{74} 及び R^{75} は、各々独立に、水素、又は直鎖若しくは分岐アルキル基を表し、 Y^1 は3価の連結基を表す。} で表される化合物、下記一般式 (X) :

[化23]



{式中、 R^{76} 、 R^{79} 、 R^{82} 及び R^{85} は、各々独立に、直鎖若しくは分岐アルキル基を表し、そして R^{77} 、 R^{78} 、 R^{80} 、 R^{81} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 R^{86} 及び R^{87} は各々独立に、水素、又は直鎖若しくは分岐アルキル基を表し、 Z^1 は4価の連結基を表す。} で表される化合物であることが好ましい。そして、上記一般式(V)における X^1 としては、チオエーテル基、置換若しくは無置換のアルキレン基などが挙げられる。

[0313] 一般式(V)で表される化合物は、感光性樹脂組成物の解像性を向上させる観点、及び感光性樹脂組成物の感度低下を抑制する観点から、約130～約1,000の分子量を有することが好ましく、約200～約800の分子量を有することがより好ましく、約300～約500の分子量を有することが更に好ましく、約300～約400の分子量を有することが最も好ましい。また、約1.02～約1.12の比重若しくは約155℃以上(例えば、

約208℃以上)の融点を有するか、又は水に対して難溶性であり、かつメタノール、アセトン、トルエンなどの有機溶媒に易溶性であるか、又は使用時に固体(例えば、粉末、結晶など)若しくは液体であることが好ましい。

[0314] 一般式(V)で表される化合物としては、例えば、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、スチレン化フェノール(川口化学工業(株)製、アンテージSP)、トリベンジルフェノール(川口化学工業(株)製、TBP、ベンジル基を1~3個有するフェノール)等が挙げられる。これらの中では、一般式(I)で表される化合物の含有量が多いことにより、解像性を向上させる観点、及び感光性樹脂組成物の感度低下を抑制する観点から、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)が好ましい。

[0315] 上記一般式(V)で表される化合物の、感光性樹脂組成物の全質量に対する割合は0.001質量%~10質量%である。この割合は、解像性の向上の点で、0.001質量%以上であり、0.01質量%以上であることが好ましく、0.05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、0.5質量%以上であることが特に好ましく、0.7質量%以上であることが最も好ましい。一方で、この割合は、感度低下が少ない点及び解像性の向上の点で、10質量%以下であり、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%以下であることが更に好ましく、1.5質量%以下であることが特に好ましい。

[0316] 本第四の実施形態では、ヒンダードフェノールとしては、一般式(V)で表される化合物以外の化合物を更に含有してもよい。一般式(V)で表される化合物以外の化合物としては、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,5-ジ-tert-アミルヒドロキノン、2,5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2,2'-メチレンビス(4-メ

チル-6-tert-ブチルフェノール)、ビス(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-エチルフェニル)メタン、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]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリチル・テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネートジエチルエステル、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等が挙げられる。

[0317] 本第四の実施形態では、感光性樹脂組成物中の全てのヒンダードフェノールの合計含有量は、感光性樹脂組成物の全質量に対して、0.001質量%~10質量%であることが好ましい。

[0318] 本第四の実施形態では、感光性樹脂組成物は、ヒンダードフェノール以外の安定化剤を含んでもよい。ヒンダードフェノール以外の安定化剤としては、ラジカル重合禁止剤、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、tert-ブチルカテコール、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)、ジフェニルニトロソアミン、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)、及びニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩等；ベンゾトリアゾール類、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、1-(2-ジ-n-オクチルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール、及びビス(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；カルボキシベンゾトリアゾール類、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、6-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-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、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等；及びグリシジル基を有するアルキレンオキサイド化合物、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）、水添ビスフェノールA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4000）、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）等；から成る群から選ばれる少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0319] 本第四の実施形態では、感光性樹脂組成物中の全ての安定化剤の総含有量は、好ましくは0.001質量%～3質量%、より好ましくは0.01質量%～1質量%、さらに好ましくは0.05質量%～0.7質量%の範囲内である。安定化剤の総含有量は、感光性樹脂組成物に良好な保存安定性を付与

するという観点から0.001質量%以上であることが好ましく、感光性樹脂層の感度を維持するという観点から3質量%以下であることが好ましい。

[0320] [その他の成分]

本第四の実施形態の感光性樹脂組成物は、上記に説明した(A)～(D)成分に加え、その他の成分を含有していてもよい。このようなその他の成分としては、例えば、ロイコ染料、ベース染料、可塑剤、酸化防止剤、ラジカル重合禁止剤、溶媒等を挙げることができる。

[0321] [ロイコ染料]

上記ロイコ染料は、レジスト硬化膜に対して、好適な発色性と、優れた剥離特性とを付与するために、本第四の実施形態の感光性樹脂組成物に配合することができる。

ロイコ染料の具体例としては、例えば、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)フェニル]メタン)、3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド、3-(4-ジエチルアミノフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、1,3-ジメチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-クロロ-3-メチル-6-ジメチルアミノフルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、2-(2-クロロアニリノ)-6-ジブチルアミノフルオラン、3,6-ジメトキシフルオラン、3,6-ジ-n-ブトキシフルオラン、1,2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、1,2-ベンツ-6-ジブチルアミノフルオラン、1,2-ベンツ-6-エチルイソアミルアミノフルオラン、2-メチル-6-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-(N-フェニル-N-メチルアミノ)-6-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)フルオラン、2-(3'-トリフルオロメチルアニリノ)-6-ジエ

チルアミノフルオラン、3-クロロ-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、2-メチル-6-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-メトキシ-4-ドデコキシスチリノキノリン等を挙げることができる。これらのうち、ロイコクリスタルバイオレットが好ましい。

[0322] 本第四の実施形態の感光性樹脂組成物におけるロイコ染料の含有量は、0.6質量%～1.6質量%であることが好ましく、0.7質量%～1.2質量%であることがより好ましい。ロイコ染料の使用割合をこの範囲に設定することにより、良好な発色性と、良好な剥離性とを実現することができる。

[0323] [ベース染料]

上記ベース染料としては、例えば、ベーシックグリーン1 [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)、マラカイトグリーンシュウ酸塩 [2437-29-8] (例えばAizen Malachite Green、商品名、保土谷化学工業製)、ブリリアントグリーン [633-03-4]、フクシン [632-99-5]、メチルバイオレット [603-47-4]、メチルバイオレット2B [8004-87-3]、クリスタルバイオレット [548-62-9]、メチルグリーン [82-94-0]、ビクトリアブルー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]、ダイヤモンドグリーン等が挙げられる。これらのうち、ベーシックグリーン1、マラカイトグリーンシュウ酸塩、ベーシックブルー7、及びダイヤモンドグリーンから選択される1種以上が好ましく、色相安定性及び露光コントラストの観点から、ベーシックグリーン1が特に好ましい。

[0324] 本第四の実施形態の感光性樹脂組成物におけるベース染料の含有量は、0.001質量%～3質量%が好ましく、より好ましくは0.01質量%～2

質量%の範囲であり、更に好ましくは、0.01質量%～1.2質量%の範囲である。この範囲の使用割合とすることにより、良好な発色性と、高い感度とを両立することができる。

[0325] [溶媒]

本第四の実施形態の感光性樹脂組成物は、上記の(A)～(C)成分及び任意的に使用されるその他の成分の混合物であることができ、又はこれらの成分に適当な溶媒を添加して構成される感光性樹脂組成物調合液として用いてもよい。

ここで使用される溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン(MEK)等のケトン化合物；エタノール、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；等が挙げられる。

溶媒の使用割合としては、感光性樹脂組成物調合液の25℃における粘度が500～4,000mPa・秒となるような割合とすることが好ましい。

[0326] <感光性エレメント>

本第四の実施形態において、感光性エレメントは、上述した感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層が、支持体上に積層された積層体（感光性樹脂積層体）である。必要により、前記感光性樹脂層の支持体と反対側の表面に保護層を有していてもよい。

[0327] [支持体]

支持体としては、露光光源から放射される光を透過する透明な基材が好ましい。このような支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。これらのフィルムとしては、必要に応じ延伸されたものも使用可能である。

支持体のヘーズは、5以下であることが好ましい。

支持体の厚みは、薄い方が画像形成性及び経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要がある。これら双方を考慮すると、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ の支持体を好ましく用いることができる。

[0328] [感光性樹脂層]

感光性樹脂層の形成に使用する感光性樹脂組成物が溶媒を含有している場合、感光性樹脂層においては、溶媒は、残存していてもよいが、除去されていることが好ましい。

感光性樹脂層の厚みは、好ましくは $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であり、より好ましくは $7\mu\text{m}\sim 60\mu\text{m}$ である。この厚みが薄いほど解像度は向上し、厚いほど膜強度が向上する。従って、該組成物層の厚みは、用途に応じて上記の範囲内で適宜選択することができる。

[0329] [保護層]

保護層の重要な特性は、感光性樹脂層との密着力が、支持体と感光性樹脂層との密着力よりも十分に小さく、容易に剥離できることである。保護層としては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が好ましく使用できる他、例えば特開昭59-202457号公報に開示された剥離性の優れたフィルムを用いることができる。

保護層の厚みは、 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0330] [感光性エレメントの製造方法]

感光性エレメントは、支持体及び感光性樹脂層、並びに必要により保護層を順次積層することにより、製造することができる。支持体、感光性樹脂層、及び保護層の積層方法としては、公知の方法を採用することができる。

例えば、感光性樹脂組成物を前述の感光性樹脂組成物調合液として調製し、先ず、支持体上にバーコーター又はロールコーターを用いて塗布して乾燥させ、支持体上に感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を形成する。次いで、必要により、形成された感光性樹脂層上に保護層を積層することにより、感光性エレメントを製造することができる。

[0331] <レジストパターンの形成方法>

上記のような感光性エレメントを用いて、基板上にレジストパターンを形成することができる。

レジストパターンの形成方法は、以下の工程：

感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程；

積層された感光性樹脂層を露光する露光工程；及び

露光された感光性樹脂層を現像する現像工程；

を、上記に記載の順に含むことが好ましい。

[0332] 本第四の実施形態に係るレジストパターンの形成方法においては、先ず、ラミネート工程において、ラミネーターを用いて基板上に感光性樹脂層を形成する。具体的には、感光性エレメントが保護層を有する場合には保護層を剥離した後、ラミネーターを用いて感光性樹脂層を基板表面に加熱圧着しラミネートする。

基板としては、金属板又は金属皮膜を有する絶縁性基板が用いられる。金属の材質としては、例えば、銅、ステンレス鋼（SUS）、ガラス、酸化インジウムスズ（ITO）等が挙げられる。これらの基板は、多層基板に対応するためのスルーホールを有していてもよい。

[0333] ここで、感光性樹脂層は、基板表面の片面だけにラミネートしてもよいし、必要に応じて基板両面にラミネートしてもよい。この時の加熱温度は、40℃～160℃とすることが好ましい。加熱圧着を2回以上行うことは、得られるレジストパターンの基板に対する密着性をより向上させる観点から好ましい。2回以上の圧着を行う場合には、二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用してもよいし、基板と感光性樹脂層との積層物を何回か繰り返してロールに通して圧着してもよい。

[0334] また、ラミネート工程では、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介して導体基板上に積層することができる。これは、追従性および歩留りの向上の観点から好ましい積層方法である。湿潤剤としては、純水、脱イオ

ン水、及び電解水から選ばれる１種以上と、銅キレート化剤（例えば、イミダゾール化合物、トリアゾール化合物、ピリジン化合物、及びピラゾール化合物から成る群から選ばれる１種以上の化合物）とを含むことが好ましい。

[0335] 次に、露光工程において、露光機を用いて感光性樹脂層を露光する。この露光は、支持体を剥離せずに該支持体を介して行ってもよいし、必要ならば支持体を剥離した後に行ってもよい。

[0336] この露光をパターン状に行うことにより、後述の現像工程を経由した後、所望のパターンを有するレジスト膜（レジストパターン）を得ることができる。パターン状の露光は、フォトマスクを介して露光する方法、及びマスクレス露光の何れの方法によってもよい。フォトマスクを介して露光する場合、露光量は、光源照度及び露光時間により決定される。露光量は、光量計を用いて測定してもよい。

[0337] マスクレス露光においては、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 $350\text{ nm} \sim 410\text{ nm}$ の半導体レーザー、超高圧水銀灯等が用いられる。マスクレス露光において、描画パターンはコンピューターによって制御され、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。

[0338] 次に、現像工程において、露光された感光性樹脂層を現像する。例えば、感光性樹脂層の未露光部を、現像液により除去する。露光後、感光性樹脂層上に支持体がある場合には、これを除いた後に現像工程に供することが好ましい。

現像工程においては、アルカリ水溶液から成る現像液を用いて、未露光部を現像除去し、レジスト画像を得る。アルカリ水溶液としては、例えば、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 等の水溶液を用いることが好ましい。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るが、 $0.2\text{ 質量}\% \sim 2\text{ 質量}\%$ の濃度の Na_2CO_3 水溶液を用いることが好ましい。該アルカリ水溶液中には、界面活性剤、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。

現像工程における現像液の温度は、 20°C ～ 40°C の範囲で一定温度に保つことが好ましい。

[0339] 上述の工程によってレジストパターンが得られる。場合によっては、更に 100°C ～ 300°C の加熱工程を行ってもよい。この加熱工程を実施することは、更なる耐薬品性向上の観点から好適である。加熱には、熱風、赤外線、遠赤外線等の適宜の方式の加熱炉を用いることができる。

[0340] <配線板の形成方法>

本第四の実施形態に係る配線板の形成方法は、以下の工程：

感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程；

積層された感光性樹脂層を露光する露光工程；

露光された感光性樹脂層を現像する現像工程；

現像によりレジストパターンが形成された導体基板をエッチング又はめっきする導体パターン形成工程；及び

レジストパターンを剥離する剥離工程、

を、好ましくは上記に記載の順に含む。

[0341] 導体パターン形成工程においては、レジストパターンが形成された基板上で、現像工程によって露出した基板表面（例えば銅面）に、公知のエッチング法又はめっき法を用いて導体パターンを形成することができる。

[0342] 上記剥離工程においては、導体パターンが形成された基板を適当な剥離液と接触させることにより、レジストパターンが剥離除去される。この工程により、所望の配線板が得られる。

剥離工程において使用される剥離液は、アルカリ水溶液であることが好ましい。このアルカリ水溶液としては、例えば、 $2\text{質量}\%$ ～ $5\text{質量}\%$ の NaOH 水溶液又は KOH 水溶液を使用することが好ましい。剥離液には、少量の水溶性溶媒、例えばアルコール等、を加えてもよい。剥離工程における剥離液の温度は、 40°C ～ 70°C とすることが好ましい。

[0343] 本第四の実施形態に係る感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジスト

パターンの形成方法及び配線板の製造方法は、例えば、プリント配線板、リードフレーム、凹凸パターンを有する基材、半導体パッケージ等の製造に、極めて好適に適用することができる。

なお、上述した各種パラメータの測定方法については、特に断りのない限り、後述の実施例における測定方法に準じて測定される。

実施例

[0344] <第一の実施形態に関する実施例及び比較例>

以下、本第一の実施形態の感光性樹脂組成物について、実施例の形式により具体的に説明する。

(1) 原料物性値の測定

<重量平均分子量の測定>

高分子の重量平均分子量は、日本分光（株）製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（ポンプ：G u l l i v e r、P U - 1 5 8 0 型、カラム：昭和電工（株）製 S h o d e x（登録商標）（K F - 8 0 7、K F - 8 0 6 M、K F - 8 0 6 M、K F - 8 0 2. 5）4本直列、移動層溶媒：テトラヒドロフラン、ポリスチレン標準サンプル（昭和電工（株）製 S h o d e x S T A N D A R D S M - 1 0 5）による検量線使用）を用い、ポリスチレン換算値として求めた。

[0345] <酸当量>

本明細書において、酸当量とは、分子中に1当量のカルボキシル基を有する重合体の質量（グラム）を意味する。平沼産業（株）製平沼自動滴定装置（C O M - 5 5 5）を使用し、0. 1 m o l / Lの水酸化ナトリウム水溶液を用いる電位差滴定法により酸当量を測定した。

[0346] (2) 評価用サンプルの作製方法と分析

<感光性エレメントの作製>

表1に示した各成分、並びに以下の各成分：

着色物質として、ダイヤモンドグリーン0. 04質量部；

ロイコ染料として、ロイコクリスタルバイオレット0. 6質量部；

ハロゲン化合物として、トリブロモメチルフェニルスルホン 0.7 質量部；

可塑剤として、p-トルエンスルホンアミド 2 質量部；

ベンゾトリアゾール類として、カルボキシルベンゾトリアゾール 0.05 質量部；

ベンゾトリアゾール類として、1-(2-ジ-n-オクチルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール 0.15 質量部；

酸化防止剤として、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル（共栄社化学、エポライト4000）0.05 質量部；及び

ラジカル重合禁止剤として、トリス（ニトロソフェニルヒドロキシアミン）アルミニウム 0.004 質量部

を混合し、更にメチルエチルケトン（MEK）を追加して、固形分濃度 53 質量%の感光性樹脂組成物を調製した。表 1 における各成分欄の数字は、組成物の調製に供した各成分の量（質量部）である。

得られた感光性樹脂組成物を、支持体である厚み 16 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱樹脂（株）製 R310、ヘーズ値 2.1%）上に、バーコーターを用いて均一に塗布した後、95℃に調温した乾燥機中で 2.5 分間加熱乾燥させて、支持体上に厚み 25 μm の感光性樹脂組成物層を形成した。

次いで、上記感光性樹脂組成物層の支持体と反対側の面上に、保護層である厚み 19 μm のポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製 GF-18）を貼付することにより、感光性エレメントを得た。

[0347] <評価に使用した基板>

テンティング性評価用の基板としては、厚み 35 μm の銅箔を積層した厚み 1.6 mm の銅張積層基板に、直径 6 mm のスルーホールを 1,008 孔形成した基板を；

テンティング性以外の評価用基板としては、厚み 18 μm の銅箔を積層した厚み 0.4 mm の銅張積層基板を；

それぞれ用いた。

テンティング性評価用の基板は、ジェットスクラブ研磨機を用いた表面処理により整面した後に評価に供した。

テンティング性以外の評価用の基板は、ソフトエッチング剤（菱江化学（株）製、CPE-900）を用いた表面処理、及び10質量% H_2SO_4 水溶液による表面洗浄を順次に行って整面した後に評価に供した。

[0348] <ラミネート>

整面後の基板の上に、各実施例又は比較例で得た感光性エレメントのポリエチレンフィルムを剥がしながら、ホットロールラミネーター（旭化成（株）製、AL-70）により、ロール温度105℃、エア圧力0.35MPa、及びラミネート速度1.5m/minの条件でラミネートした。

[0349] <露光>

直接描画式露光装置（日本オルボテック株式会社製、Paragon Ultra 200、主波長355nm）を用いて、直接描画式露光方法にて露光した。

露光パターンについては、各評価項目の項で後述する。

[0350] <現像>

露光後の感光性樹脂組成物層から支持体を剥離した後、アルカリ現像機（フジ機工製、ドライフィルム用現像機）を用いて、30℃の1質量% Na_2CO_3 水溶液を最小現像時間の2倍の時間スプレーして、感光性樹脂組成物層の未露光部分を溶解除去した。現像後、現像時間の1.5倍の時間で純水で洗浄し、エアナイフで水切り処理後温風乾燥を行うことによって、評価用硬化膜を有する基板を得た。

上記最小現像時間とは、感光性樹脂組成物層の未露光部分が完全に溶解除去されるまでに要する最小の時間をいう。

[0351] <感度の評価>

感度の評価には、上記<ラミネート>後、15分経過後のラミネート基板を用いた。

該ラミネート基板に対し、ライン／スペース＝ $40\mu\text{m}/40\mu\text{m}$ のライン10本のマスクパターンを直接描画露光した後、上記＜現像＞に記載の方法によって現像した。得られたレジストパターンの、レジストトップ幅を光学顕微鏡により測定し、以下の基準によって感度を評価した。

レジストトップ幅が $39.0\mu\text{m}$ となる露光量が 28mJ 以下：感度「○（良好）」

レジストトップ幅が $39.0\mu\text{m}$ となる露光量が 28mJ を超える：感度「×（不良）」

ここで、レジストラインの測定場所は、10本あるラインのうちの端から5本目のライン、長さ方向の端から約5mmの位置とし、測定値として3回測定の平均値を用いた。パターンの端と中央部とでは、現像液及び水洗水の拡散の影響で線幅が異なり、端側のレジストラインが細くなる傾向がある。

[0352] 以下の評価項目における露光量は、上記＜感度の評価＞に記載のとおり、ライン／スペース＝ $40\mu\text{m}/40\mu\text{m}$ のマスクパターンに対してレジストトップ幅が $39.0\mu\text{m}$ となる露光量とした。

[0353] ＜解像性の評価＞

解像性の評価には、上記＜ラミネート＞後、15分経過後のラミネート基板を用いた。

該ラミネート基板に対し、種々のサイズのライン／スペース＝ $1/1$ のパターンを直接描画露光した後、上記＜現像＞に記載の方法によって現像した。

得られたパターンについて、形成されていた最小のパターン幅を光学顕微鏡により観察し、以下の基準によって解像性を評価した。

最小パターン幅が $20\mu\text{m}$ 以下であった場合：解像性「○（良好）」

最小パターン幅が $20\mu\text{m}$ を超え、 $24\mu\text{m}$ 以下であった場合：解像性「△（可）」

最小パターン幅が $24\mu\text{m}$ を超えた場合：解像性「×（不良）」

[0354] ＜密着性＞

密着性の評価には、上記＜ラミネート＞後、15分経過後のラミネート基板を用いた。

該ラミネート基板に対し、種々のサイズの独立ラインのパターンを直接描画露光した後、上記＜現像＞に記載の方法によって現像した。

得られたパターンを光学顕微鏡により観察し、以下の基準によって密着性を評価した。

正常に形成された最小パターン幅が $18\mu\text{m}$ 以下であった場合：密着性「○（良好）」

正常に形成された最小パターン幅が $18\mu\text{m}$ を超え、 $22\mu\text{m}$ 以下であった場合：密着性「△（可）」

正常に形成された最小パターン幅が $22\mu\text{m}$ を超える：密着性「×（不良）」

ここで、ラインパターンが正常に形成されなかった場合とは、該ラインパターンが倒れていた場合、該ラインパターンが蛇行していた場合、又は基板上に該ラインパターンが存在していなかった場合をいう。

[0355] ＜テンティング性＞

テンティング性の評価は、スルーホールを有する基板を用いて得られた上記＜ラミネート＞後のラミネート基板を観察して行った。

スルーホール上に形成された感光性樹脂組成物層（テント膜）が破れていた孔数を計測し、全部の孔に対する割合（テント膜破れ率）を算出し、以下の基準により評価した。

テント膜破れ率が0.1%未満であった場合：テンティング性「◎（極めて良好）」

テント膜破れ率が0.1%以上2%未満であった場合：テンティング性「○（良好）」

テント膜破れ率が2%以上であった場合：テンティング性「×（不良）」

[0356] ＜エッチング速度（配線ボトム幅）＞

エッチング速度（配線ボトム幅）の評価は、上記＜ラミネート＞後、15分経過後のラミネート基板を用いた。

ラミネート基板に対し、ライン／スペース＝ $50\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ で、ラインが10本あるパターンを直接描画露光した。露光から15分経過した後、感光性樹脂組成物層から支持体を剥離し、アルカリ現像機（フジ機工製、ドライフィルム用現像機）を用いて、 30°C の1質量% Na_2CO_3 水溶液を最小現像時間の2倍の時間スプレーして、感光性樹脂組成物層の未露光部分を溶解除去した。現像後、現像時間の1.5倍の時間で純水にて洗浄した。

次いで、このライン／スペースパターンを有する水洗後の基板を乾燥せずに、該基板のライン／スペースの向きを搬送方向に直交（MD）として塩化銅エッチング装置（東京化工機製、NLE-2000）に導入し、塩酸濃度3.2モル/L、塩化第二銅濃度2.0モル/L、エッチングスプレー圧力0.2MPa、及びエッチング液温度 50°C の条件で、ライン速度2.0m/分にて55秒間エッチングした。

上記エッチング後、剥離液として濃度3.0質量%のNaOH水溶液を用い、温度 50°C において基板上の硬化膜を剥離除去して得られた銅ラインのMD方向の配線パターンのボトム幅を光学顕微鏡により測定した。

ここで、配線パターンのラインの測定場所は、10本あるラインの端から5本目のライン、長さ方向の端から約5mmの位置とし、測定値として3回測定の平均値を用いた。パターンの端と中央部では現像液及び水洗水の拡散によるレジストへの影響が異なるために仕上がり配線の線幅が異なり、端側の配線幅が細くなる傾向がある。

[0357] ＜配線幅の縦横差＞

配線幅の縦横差の評価は、上記＜ラミネート＞後、15分経過後のラミネート基板を用いた。

ラミネート基板に対し、ライン／スペース＝ $50\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ のライン10本のパターンがMD方向及びTD方向にタイル状に配置された露光パターンを直接描画露光した。

露光から15分経過した後、感光性樹脂組成物層から支持体を剥離し、アルカリ現像機（フジ機工製、ドライフィルム用現像機）を用いて、30℃の1質量% Na_2CO_3 水溶液を最小現像時間の2倍の時間スプレーして、感光性樹脂組成物層の未露光部分を溶解除去した。現像後、現像時間の1.5倍の時間で純水にて洗浄した。

次いで、このライン／スペースパターンを有する水洗後の基板を乾燥せずに、該基板のライン／スペースの向きを搬送方向に直交（MD）として塩化銅バキュームエッチング装置（フジ機工製、投入口幅750mm、槽長2.6m）に導入し、エッチング液配管MD方向に14列（配管間隔 約18cm）、配管1本あたりのスプレーノズル数TD方向に14本（スリットノズル、噴射方向はTD方向に平行、ノズル間隔 約14cm、基板との距離 約5cm）、オシレーションなし、塩酸濃度2.85mol/L、塩化第二銅濃度2.0mol/L、エッチングスプレー圧力0.3MPa、バキューム圧力0.15MPa、及びエッチング液温度48℃の条件で、ライン速度2.2m/分にて71秒間エッチングした。

[0358] 上記エッチング後、剥離液として濃度3.0質量%のNaOH水溶液を用い、温度50℃において基板上の硬化膜を剥離除去して得られたMD方向、TD方向の2組の銅のラインパターンについて、ボトム幅を光学顕微鏡により測定した。

ここで、配線パターンのラインの測定場所は、10本あるラインの端から5本目のライン、長さ方向の端から約5mmの位置とし、測定値として3回測定値の平均値を用いた。パターンの端と中央部では現像液、水洗水の拡散によるレジストへの影響が異なるために仕上がり配線の線幅が異なり、端側の配線幅が細くなる傾向がある。

そして、下記数式：

$$\text{配線幅の縦横差} (\mu\text{m}) = \text{TD} - \text{MD}$$

により配線幅の縦横差を計算し、以下の基準により評価した。

配線幅の縦横差が1 μm 以下であった場合：配線ボトム幅 縦横差「◎

(極めて良好)」

配線幅の縦横差が $1\ \mu\text{m}$ を超え $2\ \mu\text{m}$ 以下であった場合：配線ボトム幅
縦横差「○（良好）」

配線幅の縦横差が $2\ \mu\text{m}$ を超え $4\ \mu\text{m}$ 以下であった場合：配線ボトム幅
縦横差「△（可）」

配線幅の縦横差が $4\ \mu\text{m}$ を超えた場合：配線ボトム幅 縦横差「×（不良）」

[0359] 実施例 1 ～ 2 3 及び比較例 1 ～ 8

実施例及び比較例で用いた感光性樹脂組成物の組成を表 1 に、

表 1 に記載の各成分名の詳細を表 2 に、それぞれ示した。表 1 における各成分の配合量は、いずれも、固形分換算の質量部である。

各組成物を用いて行った評価結果を、表 1 に合わせて示した。

[0360]

[表2]

表2. 成分詳細 (全2枚中の1枚目)

成分名	略号	材料成分
(A) 高分子	A-1	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比40/39/21) の組成を有し、酸当量が410であり、重量平均分子量が57000である共重合体の41質量% (固形分) MEK溶液
	A-2	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比52/19/29) の組成を有し、酸当量が297であり、重量平均分子量が65000である共重合体の38質量% (固形分) MEK溶液
	A-3	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比25/50/25) の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が50000である共重合体の43質量% (固形分) MEK溶液
	A-4	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比45/30/25) の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が57000である共重合体の41質量% (固形分) MEK溶液
	A-5	メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸 n-ブチル (質量比65.2/25/9.8) の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が100000である共重合体の40質量% (固形分) MEK溶液
	A-6	メタクリル酸メチル/メタクリル酸/アクリル酸 n-ブチル (質量比65.2/25/9.8) の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が70000である共重合体の40質量% (固形分) MEK溶液
	A-7	ベンジルメタクリレート/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比79.5/0.5/20) の組成を有し、酸当量が430であり、重量平均分子量が53000である共重合体の49.5質量% (固形分) MEK溶液
	A-8	メタクリル酸/ベンジルメタクリレート/2-エチルヘキシルアクリレート (質量比25/65/10) の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が50000である共重合体の45質量% (固形分) MEK溶液
	A-9	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比35/42/23) の組成を有し、酸当量が374であり、重量平均分子量が55000である共重合体の41質量% (固形分) MEK溶液
	A-10	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比35/52/13) の組成を有し、酸当量が662であり、重量平均分子量が55000である共重合体の41質量% (固形分) MEK溶液
	A-11	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比55/32/13) の組成を有し、酸当量が662であり、重量平均分子量が55000である共重合体の41質量% (固形分) MEK溶液
	A-12	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比35/40/25) の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が55000である共重合体の41質量% (固形分) MEK溶液
	A-13	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比30/55/15) の組成を有し、酸当量が573であり、重量平均分子量が55000である共重合体の41質量% (固形分) MEK溶液
	A-14	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸 (質量比45/48/7) の組成を有し、酸当量が1229であり、重量平均分子量が55000である共重合体の41質量% (固形分) MEK溶液
(B) 化合物	B-1	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均5モルずつのエチレンオキシド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 (新中村化学社製BPE-500、製品名) (分子量: 804 g/mol)
	B-2	ペンタエリスリトールに平均4モルのエチレンオキシドを付加したグリコールのテトラアクリレート (分子量: 528 g/mol)
	B-3	ペンタエリスリトールに平均3.5モルのエチレンオキシドを付加したグリコールのテトラアクリレート (分子量: 1892 g/mol)
	B-4	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均6モルずつのエチレンオキシドと平均2モルのプロピレンオキシドを付加したポリアラルキルグリコールのジメタクリレート (分子量: 1124 g/mol)

(表2つづきあり)

[0362]

[表3]

表 2. 成分詳細 (全 2 枚中の 2 枚目)		材料成分
成分名	略号	
(B) 化合物	B-5	ビスフェノール A の両側にそれぞれ平均 2 モルのプロピレンオキシサイドと平均 15 モルのエチレンオキシサイドを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 (分子量: 1916 g/mol)
	B-6	ビスフェノール A の両端にそれぞれ平均 2 モルずつのエチレンオキシサイド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 (分子量: 540 g/mol)
	B-7	ペンタエリスリトールに平均 15 モルのエチレンオキシサイドを付加したグリコールのテトラアクリレート (分子量: 1013 g/mol)
	B-8	トリメチロールプロパンに平均 3 モルのエチレンオキシサイドを付加したトリアクリレート (新中村化学社製 A-TMPT-3EO、製品名) (分子量: 428 g/mol)
	B-9	トリメチロールプロパンに平均 9 モルのエチレンオキシサイドを付加したトリアクリレート (分子量: 693 g/mol)
	B-10	ペンタエリスリトールに平均 9 モルのエチレンオキシサイドを付加したテトラメタクリレート (分子量: 804 g/mol)
	B-11	ペンタエリスリトールに平均 15 モルのエチレンオキシサイドを付加したテトラメタクリレート (分子量: 1068 g/mol)
	B-12	ペンタエリスリトールに平均 35 モルのエチレンオキシサイドを付加したテトラメタクリレート (分子量: 1948 g/mol)
	B-13	トリメチロールプロパンに平均 21 モルのエチレンオキシサイドを付加したトリメタクリレート (分子量: 1262 g/mol)
	C-1	9-フェニルアクリジン
	C-2	1, 7-ビス (9, 9-アクリジニル) ヘプタン
	C-3	N-フェニルグリシン
	C-4	2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル二量体
(C) 開始剤	C-5	4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ペンゾフェノン

[0363] <第二の実施形態に関する実施例及び比較例>

以下、本第二の実施形態の感光性樹脂組成物について、実施例の形式により具体的に説明する。

(1) 原料物性値の測定

<酸当量>

酸当量とは、その中に1当量のカルボキシル基を有するアルカリ可溶性高分子の質量をいう。酸当量の測定は、自動滴定装置（例えば平沼産業（株）製平沼自動滴定装置（COM-555））を使用し、 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を用いて電位差滴定法により行われる。

[0364] <重量平均分子量の測定>

高分子の重量平均分子量は、日本分光（株）製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（ポンプ：Gulliver、PU-1580型、カラム：昭和電工（株）製Shodex（登録商標）（KF-807、KF-806M、KF-806M、KF-802.5）4本直列、移動層溶媒：テトラヒドロフラン、ポリスチレン標準サンプル（昭和電工（株）製Shodex STANDARD SM-105）による検量線使用）を用い、ポリスチレン換算値として求めた。

[0365] （２）評価用サンプルの作製方法

<感光性エレメントの作製>

表3に示した各成分を混合し、更にメチルエチルケトン（MEK）を追加して、固形分濃度55質量%の感光性樹脂組成物を調製した。

得られた感光性樹脂組成物を、支持体である厚み $16\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製、GR-16）上に、バーコーターを用いて均一に塗布した後、 95°C に調温した乾燥機中で4分間加熱乾燥させて、支持体上に厚み $33\text{ }\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を形成した。

次いで、上記感光性樹脂層の支持体と反対側の面上に、保護層である厚み $19\text{ }\mu\text{m}$ のポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製GF-18）を貼付することにより、感光性エレメントを得た。

[0366] <評価に使用した基板>

評価用基板としては、 $35\text{ }\mu\text{m}$ 圧延銅箔を積層した 1.6 mm 厚の銅張積層板の表面を湿式バフロール研磨により整面した物を用いた。研磨は、スリ

ーエム（株）製、スコッチブライト（登録商標）HD # 600を用い、2回通しにより行った。

[0367] <ラミネート>

整面して60℃に予熱した基板上に、各実施例又は比較例で得た感光性エレクトロンのポリエチレンフィルムを剥がしながら、ホットロールラミネーター（旭化成（株）製、AL-70）により、ロール温度105℃、エア圧力0.35MPa、及びラミネート速度1.5m/minの条件下でラミネートした。

[0368] <露光>

直接描画露光機（日立ビアメカニクス（株）製、DE-1DH、光源：GaN青紫ダイオード、主波長405±5nm）により、ストウファ41段ステップタレット又は所定のDI露光用のマスクパターンを用いて、照度80mW/cm²の条件下で、ストウファ41段ステップタレットにおいて14段を与えるのに相当する露光量で露光した。

[0369] <現像>

露光後の感光性樹脂層から支持体を剥離した後、アルカリ現像機（フジ機工製、ドライフィルム用現像機）を用いて、30℃の1質量%Na₂CO₃水溶液を最小現像時間の2倍の時間スプレーして、感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去した。現像後、現像時間の1.5倍の時間に亘って純水で洗浄し、エアーナイフによる水切り処理後、温風乾燥を行うことによって、評価用硬化膜を有する基板を得た。

最小現像時間とは、感光性樹脂層の未露光部分が完全に溶解除去されるまでに要する最小の時間をいう。

[0370] <エッチング>

現像によって、レジストパターンが形成された評価基板に、塩銅エッチング装置（東京化工機（株）社製、塩銅エッチング装置）を用いて、50℃の塩化第二銅エッチング液（塩化第二銅濃度250g/L、HCl濃度3mol/L）を60秒間スプレーすることにより、銅張積層板上のレジストパタ

ーンにより被覆されていない部分の銅箔を溶解除去した。

[0371] <剥離>

エッチング後の評価用基板に、50℃に加温した3質量%の水酸化ナトリウム水溶液をスプレーすることにより、硬化したレジストを剥離した。

[0372] (3) 評価方法

(i) 現像凝集性試験

光重合性樹脂積層体中の厚さ50μm、面積0.6m²の感光層（レジスト層）を、200mlの1質量%Na₂CO₃水溶液に溶解させ、循環式スプレー装置を用いてスプレー圧0.1MPaで3時間スプレーを行った。その後、現像液を1日放置し、凝集物の発生を観察した。凝集物が多量に発生するとスプレー装置の底部及び側面に粉状物又は油状物が観察される。また、現像液に凝集物が浮遊することもある。現像液凝集性が良好な組成は、このような凝集物が全く発生しないか、又は発生しても極微量で水洗により簡単に洗い流すことが可能である。凝集物の発生状態を目視観察により以下のようにランク分けした。

◎（著しく良好）：凝集物が全く発生しない。

○（良好）：スプレー装置の底部又は側面には凝集物がなく、現像液に目視で確認可能な極微量の凝集物の浮遊が観察されるが水洗すると簡単に洗い流される。

△（可）：スプレー装置の底部又は側面の一部及び現像液に凝集物が浮遊している。水洗しても凝集物の全てを洗い流すことはできない。

×（不良）：スプレー装置全体に凝集物が見られ且つ現像液に凝集物が浮遊している。水洗でも凝集物の全てを洗い流すことは不可能であり、その大半が残留する。

[0373] (ii) 感度試験

各実施例及び比較例で得た感光性エレメントを用いて上記の方法に従ってラミネート及び露光を行って、各露光量及び現像後に残った段数により、ストウファ41段ステップタブレットにおいて14段を与えるのに相当する露

光量 (mJ/cm^2 、 $14/41\text{ST}$ 露光量)を調べ、以下の基準により評価した。

感度「○」(良好) : $14/41\text{ST}$ 露光量が $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下であった場合

感度「×」(不良) : $14/41\text{ST}$ 露光量が $25\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超えた場合

[0374] (iii) 解像度試験

各実施例及び比較例で得た感光性エレメントを用いて上記の方法に従ってラミネートを行った後、15分経過した試料を用い、ライン/スペースを1/1に設定し、さらに上記の方法に従って直接描画露光を行った。次いで、上記の方法に従って現像を行なった。

さらに、硬化レジストラインが正常に形成されている最小のマスクライン幅を調べ、以下の基準で評価した。

解像度「○」(良好) : 最小ライン幅が $25\mu\text{m}$ 未満であった場合

解像度「△」(可) : 最小ライン幅が $25\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 未満であった場合

解像度「×」(不良) : 最小ライン幅が $30\mu\text{m}$ 以上であった場合

[0375] (iv) 密着性試験

各実施例及び比較例で得た感光性エレメントを用いて上記の方法に従ってラミネートを行った後、15分経過した試料を用い、上記の方法に従って直接描画露光を行った。次いで、上記の方法に従って現像した。

さらに、ライン/スペース = $X/200$ としたときに、 X として、正常に形成されている最小のマスクライン幅を調べ、以下の基準で評価した。

密着性「○」(良好) : 最小ライン幅が $25\mu\text{m}$ 未満であった場合

密着性「△」(可) : 最小ライン幅が $25\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 未満であった場合

密着性「×」(不良) : 最小ライン幅が $30\mu\text{m}$ 以上であった場合

[0376] 実施例1～6及び比較例1～5

[0378] [表5]

表 4. 成分の詳細

略号	材料成分
P-1	メチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン (質量比が50/25/25) の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が5万である共重合体
P-2	メチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン (質量比が39/21/40) の組成を有し、酸当量が410であり、重量平均分子量が5万3千である共重合体
P-3	メチルメタクリレート/メタクリル酸/スチレン (質量比が19/29/52) の組成を有し、酸当量が297であり、重量平均分子量が6万5千である共重合体
M-1	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均2モルずつのエチレンオキシド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
M-2	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均5モルずつのエチレンオキシド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
M-3	トリメチロールプロパンに平均3モルのエチレンオキシドを付加したトリアクリレート
M-4	トリメチロールプロパンに平均9モルのエチレンオキシドを付加したトリアクリレート
M-5	トリメチロールプロパンに平均15モルのエチレンオキシドを付加したトリアクリレート
M-6	トリメチロールプロパンに平均20モルのエチレンオキシドを付加したトリアクリレート
M-7	トリメチロールプロパンに平均21モルのエチレンオキシドを付加したトリアクリレート
M-8	ペンタエリスリトールに平均15モルのエチレンオキシドを付加したグリコールのテトラアクリレート
I-1	9-フェニルアクリジン
I-2	N-フェニルグリシン
I-3	トリプロモメチルフェニルホルン
I-4	2-(6-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体
D-1	ベシックグリーン1 (Aizen Diamond Green GH, 商品名、保土谷化学工業製)
D-2	ロイコクリスタルバイオレット
S-1	ニトロソフェニルヒドロキシアミンニウム塩
X-1	p-トルエンスルホンアミド
X-2	水添ビスフェノールA ジグリシジルエーテル (共栄化学 エポライト4000)
X-3	カルボキシベンゾトリアゾール
X-4	1-(2-ジ-n-オクチルアミノメチル)-p-ベンゾトリアゾール

[0379] <第三の実施形態に関する実施例及び比較例>

以下、本第三の実施形態の感光性樹脂組成物について、実施例の形式により具体的に説明する。

高分子及び単量体の物性値の測定、並びに実施例及び比較例の評価用サンプルの作製方法を説明し、次いで、得られたサンプルについての評価方法及びその評価結果を示す。

[0380] (1) 物性値の測定又は計算

＜高分子の重量平均分子量又は数平均分子量の測定＞

高分子の重量平均分子量又は数平均分子量は、日本分光（株）製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（ポンプ：G u l l i v e r、P U - 1 5 8 0 型、カラム：昭和電工（株）製 S h o d e x（登録商標）（K F - 8 0 7、K F - 8 0 6 M、K F - 8 0 6 M、K F - 8 0 2. 5）4本直列、移動層溶媒：テトラヒドロフラン、ポリスチレン標準サンプル（昭和電工（株）製 S h o d e x S T A N D A R D S M - 1 0 5）による検量線使用）によりポリスチレン換算として求めた。

さらに、高分子の分散度は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比（重量平均分子量／数平均分子量）として算出された。

[0381] ＜酸当量＞

本明細書において、酸当量とは、分子中に1当量のカルボキシル基を有する重合体の質量（グラム）を意味する。平沼産業（株）製平沼自動滴定装置（C O M - 5 5 5）を使用し、0. 1 m o l / L の水酸化ナトリウム水溶液を用いて電位差滴定法により酸当量を測定した。

[0382] (2) 評価用サンプルの作製方法

実施例1～12及び比較例1～5における評価用サンプルは以下のように作製した。

[0383] ＜感光性樹脂積層体の作製＞

下記表5又は6に示す成分（但し、各成分の数字は固形分としての配合量（質量部）を示す）及び溶媒を十分に攪拌、混合して、感光性樹脂組成物調合液を得た。表5及び6中に略号で表した成分の名称を下記表7に示す。支持フィルムとして16 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（三菱樹脂（株）製、R 3 1 0 - 1 6 B）を用い、その表面にバーコーターを用い

て、この調合液を均一に塗布し、95℃の乾燥機中で3分間乾燥して、感光性樹脂組成物層を形成した。感光性樹脂組成物層の乾燥厚みは30μmであった。

[0384] 次いで、感光性樹脂組成物層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない側の表面上に、保護層として19μm厚のポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製、GF-818）を貼り合わせて感光性樹脂積層体を得た。

[0385] <基板整面>

研削材（日本カーリット（株）製、サ克蘭ダムR（登録商標#220））を用いて、35μm圧延銅箔を積層した0.4mm厚の銅張積層板をスプレー圧0.2MPaでジェットスクラブ研磨することにより、評価用基板を作製した。

[0386] <ラミネート>

感光性樹脂積層体のポリエチレンフィルムを剥がしながら、整面して60℃に予熱した銅張積層板に、ホットロールラミネーター（旭化成（株）社製、AL-700）により、感光性樹脂積層体をロール温度105℃でラミネートして試験片を得た。エア圧は0.35MPaとし、ラミネート速度は1.5m/分とした。

[0387] <露光>

直接描画式露光装置（ビアメカニクス株式会社製、DE-1DH、主波長405nm）により15mJ/cm²の露光量で露光を行った。

[0388] <現像>

感光性樹脂積層体からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、（株）フジ機工製現像装置を用い、フルコンタイプのノズルにて、現像スプレー圧0.15MPaで、30℃の1質量%Na₂CO₃水溶液を所定時間スプレーして現像し、感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去した。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少ない時間を最小現像時間として測定し、最小現像時間の2倍の時間で現像してレジス

トパターンを作製した。その際、水洗工程は、フラットタイプのノズルにて水洗スプレー圧0.15MPaで、現像工程と同時間処理した。

[0389] (3) サンプルの評価方法

<テント性>

幅2.0mm×長さ15mmのスルーホールを有する0.6mm厚の両面銅張積層板を、ジェットスクラブ研磨機により表面処理した。上記<ラミネート>において説明した方法により両面にラミネートを行い、直接描画式露光装置（ビアメカニクス株式会社製、DE-1DH、主波長405nm）により両面を全面露光した。上記<現像>において説明した方法によって現像したときに、破れたテント穴数を計測し、全テント穴に対する破れ率を算出して、以下の基準によりランク分けした。

◎◎（最良）：現像後の膜破れ率が、2%以下である。

◎（極めて良好）：現像後の膜破れ率が、2%を超え、かつ4%以下である。

○（良好）：現像後の膜破れ率が、4%を超え、かつ10%以下である。

×（不良）：現像後の膜破れ率が、10%を超える。

[0390] <接触角（水残りショート不良抑制性）>

接触角（水残りショート不良抑制性）の評価では、上記<ラミネート>において説明した方法によりラミネートを行なった後、上記<露光>において説明した方法によって全面現像を行い、続いて上記<現像>において説明した方法によって現像を行なった。

現像後、30分以内にサンプルを接触角の測定に供した。

接触角の測定はJIS R3257の静滴法に準拠し、株式会社ニック製の光学顕微鏡式接触角計「LSE-B100」を用い、温度23℃、湿度50RH%の環境下で硬化膜上に0.5μLの純水を滴下した後、接触角の測定を開始し、120秒後の値を採用して、以下の基準によりランク分けした。接触角の値が大きい場合、硬化レジストの疎水性が高いことを示し、水残りショート不良を抑制することができる。

◎（極めて良好）：接触角が、 35° 以上である。

○（良好）：接触角が、 30° 以上 35° 未満である。

△（許容）：接触角が、 25° 以上 30° 未満である。

×（不良）：接触角が、 25° 未満である。

[0391] （４）評価結果

実施例 1 ～ 12 の評価結果を下記表 5 に示し、かつ比較例 1 ～ 5 の評価結果を下記表 6 に示す。

[0392]

[表6]

表5

成分 (配合量は質量部を表す)		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	実施例 12
(A)	MAA単位の 含有量(質量%)	スチレン単位の 含有量(質量%)											
	A 1	25									4		
	A 2	25	12	12	12	12	18	14				12	12
	A 3	21	45	45	45	45	40	35	45	45	45	45	45
	A 4	29						8	12	12	8		
(B)	構造式に基づく重量平均分子量												
	B 1	804	18	14	12	10	12	10	10	12	10	5	5
	B 2	540	3	3	3	3	3	3	3		3	3	3
	B 3	1912	18	22	24	26	26	26	26	26	26	26	26
	B 4	522					3						
	B 5	950											
	B 6	307											
	B 7	1262											
(C)	B 8	832	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	C 1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(D)	C 2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	D 1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	D 2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D 3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	D 4	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	D 5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	D 6	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	D 7	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
総質量部	D 8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		105.144	105.144	105.144	105.144	106.144	106.144	105.144	105.144	104.144	105.144	105.144	105.144
物性													
(A) 成分の酸率		0.218	0.218	0.218	0.218	0.218	0.222	0.231	0.227	0.227	0.224	0.218	0.218
(B) 成分の重量平均分子量		1252	1355	1407	1458	1422	1458	1458	1458	1493	1458	1475	1511
(A) 成分のスチレン含有割合		0.368	0.368	0.368	0.368	0.368	0.353	0.380	0.425	0.425	0.389	0.368	0.368
(B) 成分中のB 3の割合		0.419	0.512	0.558	0.605	0.591	0.605	0.605	0.605	0.619	0.605	0.605	0.605
評価													
デント性(評価ランク、現像後の膜破れ率%)		○9%	○7%	○5%	◎4%	○5%	◎4%	◎4%	◎4%	◎2%	◎◎1%	◎3%	◎3%
接触角(評価ランク、接触角°)		◎35°	◎35°	◎35°	◎35°	◎33°	◎31°	◎30°	◎37°	◎32°	◎30°	◎39°	◎37°

[0393]

[表7]

表 6

成分(配合量は質量部を表す)			比較例1比較例2比較例3比較例4比較例5				
(A)	MAA単位の含有量(質量%)	スチレン単位の含有量(質量%)					
	A 1	25	0	10			
	A 2	25	25		25	12	44
	A 3	21	40	45	20	45	13
	A 4	29	52		12		
(B)	構造式に基づく重量平均分子量						
	B 1	804	10	10	28	23	10
	B 2	540	3	3	3	3	3
	B 3	1912	26	26	8	8	26
	B 4	522					
	B 5	950					
	B 6	307				5	
	B 7	1262					
(C)	B 8	832	4	4	4	4	4
	C 1		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
(D)	C 2		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	D 1		0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	D 2		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	D 3		0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	D 4		0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	D 5		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	D 6		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
	D 7		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	D 8		2	2	2	2	2
	総質量部		103.144	105.144	105.144	105.144	105.144
物性							
(A)成分の酸率			0.217	0.244	0.218	0.218	0.241
(B)成分の重量平均分子量			1458	1458	994	937	1458
(A)成分のスチレン含有割合			0.327	0.359	0.368	0.368	0.284
(B)成分中のB 3の割合			0.605	0.605	0.186	0.186	0.605
評価面							
テント性(評価ランク、現像後の膜破れ率%)			◎◎1%	◎4%	×12%	×30%	◎5%
接触角(評価ランク、接触角°)			×10°	△25°	◎35°	◎37°	×18

[0394]

[表8]

表 7

略語	説明
A1	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／ n -ブチルアクリレート（重量比25／65／10）の組成を有し、酸当量が347であり、分散度が3.47であり、重量平均分子量が10万である共重合体の38.5%（固形分）MEK溶液
A2	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／スチレン（重量比25／50／25）の組成を有し、酸当量が356であり、分散度が3.51であり、重量平均分子量が5万である共重合体の45%（固形分）MEK溶液
A3	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／スチレン（重量比21／39／40）の組成を有し、酸当量が415であり、分散度が5.44であり、重量平均分子量が5万7千である共重合体の41%（固形分）MEK溶液
A4	メタクリル酸／メタクリル酸メチル／スチレン（重量比29／19／52）の組成を有し、酸当量が291であり、分散度が3.44であり、重量平均分子量が6万5千である共重合体の38%（固形分）MEK溶液
B1	ビスフェノールAの両側にそれぞれ平均5モルのエチレンオキシド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
B2	ビスフェノールAの両側にそれぞれ平均2モルのエチレンオキシド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
B3	ビスフェノールAの両側にそれぞれ平均15モルのエチレンオキシドと平均2モルのプロピレンオキシド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
B4	ノナエチレングリコールジアクリレート
B5	ヘキサメチレンジイソシアネートの両末端に、それぞれ1モルのエチレンオキシドと9モルのプロピレンオキシドを付加したウレタン化合物のジメタクリレート
B6	γ -クロロ-2-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
B7	E0変性トリメチロールプロパントリメタクリレート（エチレンオキシド平均21mol付加物）
B8	ビスフェノールAの両側にそれぞれ平均5モルのエチレンオキシドを付加したポリエチレングリコールのジアクリレート
C1	9-フェニルアクリジン
C2	N-フェニルグリシン
D1	ダイアモンドグリーン
D2	ロイコクリスタルバイオレット
D3	トリプロモメチルスルホン
D4	ニトロソフェニルヒドロキシアルミンが3モル付加したアルミニウム塩
D5	カルボキシベンゾトリアゾール
D6	1-(2-ジ- n -オクチルアミノメチル)-ベンゾトリアゾール
D7	水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル（共栄社化学（株）製エポライト4000：製品名）
D8	p-トールエンスルホン酸アミド

[0395] <第四の実施形態に関する実施例及び比較例>

[0396] 以下、本第四の実施形態の感光性樹脂組成物について、実施例の形式によ

り具体的に説明する。

(1) 原料物性値の測定

<重量平均分子量の測定>

高分子の重量平均分子量は、日本分光（株）製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）（ポンプ：G u l l i v e r、P U - 1 5 8 0 型、カラム：昭和電工（株）製 S h o d e x（登録商標）（K F - 8 0 7、K F - 8 0 6 M、K F - 8 0 6 M、K F - 8 0 2. 5）4 本直列、移動層溶媒：テトラヒドロフラン、ポリスチレン標準サンプル（昭和電工（株）製 S h o d e x S T A N D A R D S M - 1 0 5）による検量線使用）を用い、ポリスチレン換算値として求めた。

[0397] <酸当量>

本明細書において、酸当量とは、分子中に 1 当量のカルボキシル基を有する重合体の質量（グラム）を意味する。平沼産業（株）製平沼自動滴定装置（C O M - 5 5 5）を使用し、0. 1 m o l / L の水酸化ナトリウム水溶液を用いる電位差滴定法により酸当量を測定した。

[0398] (2) 評価用サンプルの作製方法と分析

<感光性エレメントの作製>

表 8 に示した各成分を混合し、更にメチルエチルケトン（M E K）を追加して、固形分濃度 5 6 質量%の感光性樹脂組成物を調製した。表 8 における各成分欄の数字は、組成物の調製に供した各成分の量（質量部）である。

得られた感光性樹脂組成物を、支持体である厚み 1 6 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルム（帝人デュポンフィルム（株）製 G R - 1 6、ヘーズ値 2. 7 %）上に、バーコーターを用いて均一に塗布した後、9 5 $^{\circ}$ C に調温した乾燥機中で 3 分 2 0 秒加熱乾燥させて、支持体上に厚み 3 3 μ m の感光性樹脂層を形成した。

次いで、上記感光性樹脂層の支持体と反対側の面上に、保護層である厚み 1 9 μ m のポリエチレンフィルム（タマポリ（株）製 G F - 1 8）を貼付することにより、感光性エレメントを得た。

[0399] <評価に使用した基板>

評価用基板としては、 $35\text{ }\mu\text{m}$ 圧延銅箔を積層した 1.6 mm 厚の銅張積層板の表面を湿式バフロール研磨により整面した物を用いた。研磨は、スリーエム（株）製、スコッチブライト（登録商標）HD #600を用い、2回通しにより行った。

[0400] <ラミネート>

整面後の基板の上に、各実施例又は比較例で得た感光性エレメントのポリエチレンフィルムを剥がしながら、ホットロールラミネーター（旭化成（株）製、AL-70）により、ロール温度 105°C 、エア圧力 0.35 MPa 、及びラミネート速度 1.5 m/分 の条件下でラミネートした。

[0401] <露光>

直接描画露光機（日立ビアメカニクス（株）製、DE-1AH、光源：GaN青紫ダイオード、主波長 $405\pm 5\text{ nm}$ ）により、所定のD1露光用のマスクパターンを用いて、照度 15 mW/cm^2 の条件下で露光した。

露光パターンおよび露光量については、各評価項目の項で後述する。

[0402] <現像>

露光後の感光性樹脂層から支持体を剥離した後、アルカリ現像機（フジ機工製、ドライフィルム用現像機）を用いて、 29°C の $0.8\text{ 質量}\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液を最小現像時間の2倍の時間スプレーして、感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去した。現像後、現像時間と同じ時間純水で洗浄し、水洗後は温風乾燥処理を行わず基板を自然乾燥させることによって、評価用硬化膜を有する基板を得た。

上記最小現像時間とは、感光性樹脂層の未露光部分が完全に溶解除去されるまでに要する最小の時間をいい、現像液の濃度又は温度、スプレーの向き又は噴霧量、圧力、オシレーションの周波数などに依存して変化する。

ここで、最小現像時間を以下のようにランク分けした：

○：最小現像時間が30秒を超える。

×：最小現像時間が30秒以下。

[0403] <感度の評価>

感度の評価には、上記<ラミネート>後、15分経過後のラミネート基板を用いた。

該ラミネート基板に対し、ライン／スペース＝ $40\mu\text{m}/40\mu\text{m}$ のライン10本のマスクパターンを直接描画露光した後、上記<現像>に記載の方法によって現像した。得られたレジストパターンの、レジストトップ幅を光学顕微鏡により測定し、レジストトップ幅が $39\mu\text{m}$ となる露光量を感度の評価とした。

ここで、レジストラインの測定場所は、10本あるラインのうちの端から5本目のライン、長さ方向の端から約5mmの位置とし、測定値として3回測定の平均値を用いた。パターンの端と中央部とでは、現像液及び水洗水の拡散の影響で線幅が異なり、端側のレジストラインが細くなる傾向があるため、測定位置を特定することは重要である。

[0404] 以下の評価項目における露光量は、上記<感度の評価>に記載のとおり、ライン／スペース＝ $40\mu\text{m}/40\mu\text{m}$ のマスクパターンに対してレジストトップ幅が $39\mu\text{m}$ となる露光量とした。ここで、感度を露光量によって以下のようにランク分けした：

○： $39\mu\text{m}$ 線幅となる露光量が $28\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下。

×： $39\mu\text{m}$ 線幅となる露光量が $28\text{mJ}/\text{cm}^2$ を超える。

[0405] <解像性の評価>

解像性の評価には、上記<ラミネート>後、15分経過後のラミネート基板を用いた。

該ラミネート基板に対し、種々のサイズのライン／スペース＝ $1/1$ のパターンを直接描画露光した後、上記<現像>に記載の方法によって現像した。

得られたパターンについて、形成されていた最小のパターン幅を光学顕微鏡により観察し、以下の基準によって解像性を評価した。

○：形成されていた最小のパターン幅が $28\mu\text{m}$ 以下。

×：形成されていた最小のパターン幅が $28\ \mu\text{m}$ を超える。

[0406] <密着性の評価>

密着性の評価には、上記<ラミネート>後、15分経過後のラミネート基板を用いた。

該ラミネート基板に対し、種々のサイズの独立ラインのパターンを直接描画露光した後、上記<現像>に記載の方法によって現像した。

得られたパターンを光学顕微鏡により観察し、以下の基準によって密着性を評価した。

ここで、ラインパターンが正常に形成されなかった場合とは、該ラインパターンが倒れていた場合、該ラインパターンが蛇行していた場合、又は基板上に該ラインパターンが存在していなかった場合をいう。

○：形成されていた最小のパターン幅が $28\ \mu\text{m}$ 以下。

×：形成されていた最小のパターン幅が $28\ \mu\text{m}$ を超える。

[0407] <凝集性の評価>

光重合性樹脂積層体中の厚さ $50\ \mu\text{m}$ 、面積 $0.6\ \text{m}^2$ の感光層（レジスト層）を、 $200\ \text{ml}$ の1質量% Na_2CO_3 水溶液に溶解させ、循環式スプレー装置を用いてスプレー圧 $0.1\ \text{MPa}$ で3時間スプレーを行った。その後、現像液を1日静置し、凝集物の発生を観察した。凝集物が多量に発生するとスプレー装置の底面及び側面に粉状物又は油状物が観察される。現像液凝集性が良好な組成物においては、上記のような凝集物が全く発生しない。凝集性を、凝集物の発生状態に基づき、以下のようにランク分けした：

○：凝集物が全く発生しない。

△：スプレー装置の底部又は側面の一部に凝集物が見られる。

×：スプレー装置全体に凝集物が見られる。

[0408] <剥離性の評価>

上記<ラミネート>において説明した処理の後15分経過した基板を用い、該ラミネート基板に対し、 $4\ \text{cm} \times 6\ \text{cm}$ の長方形パターンを直接描画露光した後、上記<現像>に記載の方法によって現像した。

得られた基板上の硬化レジストを50℃、3質量%のNaOHに浸し、レジストが基板から完全に剥離するまでの時間を測定し、剥離時間とした。

ここで、剥離性を以下のようにランク分けした：

○：完全に剥離するまでの時間が40秒以下。

×：完全に剥離するまでの時間が40秒を超える。

[0409] 実施例1～7及び比較例1～4

実施例及び比較例で用いた感光性樹脂組成物の組成を表8に、表8に記載の各成分名の詳細を表9に、それぞれ示した。表8における各成分の配合量は、いずれも、固形分換算の質量部である。

各組成物を用いて行った評価結果も表8に示した。

[0410]

[表9]

表 8

	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	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
A-1	33	33	33	33	20	20		33	33	33	33
A-2	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	
A-3					13	13	13	17			17
A-4							20				
B-1	29	34	29	34	29	34	24	34	14	14	14
B-2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
B-3	5	5	5		5						
B-4	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5
B-5									20		
B-6										20	20
B-7							10				
C-1	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8		0.8	0.8	0.8	0.8
C-2							0.8				
C-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
S-1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
S-2	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
S-3	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
S-4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
D-3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
D-4	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
D-5	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
D-1		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
D-2	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
組成物合計											
モノマー重量平均分子量	98.64	98.84	98.84	98.84	98.84	98.84	98.84	98.84	98.84	98.84	98.84
最小現像時間 (秒)	761	764	761	774	761	774	883	774	1303	1293	1293
感度 (mJ/cm ²)	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	×
解像性 (μm)	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
密着性 (μm)	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
凝集性	○	○	○	○	×	×	×	△	×	×	×
剥離時間 (秒)	○	×	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0411]

[表10]

表 9

成分名	略号	材料成分
アルカリ可溶性 高分子+溶媒	A-1	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸（質量比52/19/29）の組成を有し、酸当量が297であり、重量平均分子量が65000である共重合体の38質量%（固形分）MEK溶液
	A-2	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸（質量比40/39/21）の組成を有し、酸当量が410であり、重量平均分子量が57000である共重合体の41質量%（固形分）MEK溶液
	A-3	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸（質量比25/50/25）の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が50000である共重合体の43質量%（固形分）MEK溶液
	A-4	スチレン/メタクリル酸メチル/メタクリル酸（質量比45/30/25）の組成を有し、酸当量が344であり、重量平均分子量が57000である共重合体の41質量%（固形分）MEK溶液
エチレン性不飽和 二重結合を有する 化合物	B-1	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均5モルずつのエチレンオキサイド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（新中村化学社製BPE-500、製品名）（分子量：804 g/mol）
	B-2	トリメチロールプロパンに平均3モルのエチレンオキサイドを付加したトリアクリレート（新中村化学社製A-TMPT-3E0、製品名）（分子量：428 g/mol）
	B-3	トリメチロールプロパンに平均9モルのエチレンオキサイドを付加したトリアクリレート（分子量：693 g/mol）
	B-4	ビスフェノールAの両端にそれぞれ平均5モルずつのエチレンオキサイドを付加したポリエチレングリコールのジアクリレート（分子量：776 g/mol）
	B-5	ビスフェノールAの両側にそれぞれ平均2モルのプロピレンオキサイドと平均15モルのエチレンオキサイドを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（分子量：1916 g/mol）
	B-6	ペンタエリスリトールに平均35モルのエチレンオキサイドを付加したテトラアクリレート（分子量：1894 g/mol）
	B-7	トリメチロールプロパンに平均21モルのエチレンオキサイドを付加したトリメタクリレート（分子量：1262 g/mol）
光重合開始剤	G-1	9-フェニルアクリジン
	G-2	1,7-ビス（9,9-アクリジニル）ヘプタン
	G-3	N-フェニルグリシン
安定化剤(1)	D-1	4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）（川口化学工業製、製品名アンテージW-300、水酸基濃度0.52mol/100g）
その他の成分	S-1	ロイコクリスタルバイオレット
	S-2	ダイヤモンドグリーン
	S-3	トリブロモメチルフェニルスルホン
	S-4	p-トルエンスルホン酸アミド
安定化剤(2)	D-3	カルボキシルベンゾトリアゾール
	D-4	1-(N,N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノメチレンベンゾトリアゾール
	D-5	水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル
	D-2	ニトロソフェニルヒドロキシルアミンが3単位付加したアルミニウム塩

請求の範囲

- [請求項1] 下記（Ａ）～（Ｃ）の各成分、
 （Ａ）成分：アルカリ可溶性高分子、
 （Ｂ）成分：エチレン性二重結合を有する化合物、及び
 （Ｃ）成分：光重合開始剤
 を含有する感光性樹脂組成物であって、
 18 μm 厚みの銅箔が積層された銅張積層板上に、前記感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層を25 μm 厚みで積層し、ライン／スペース＝50 μm ／30 μm のパターン状の光照射及び現像処理を経て硬化レジストパターンを形成し、50℃において55秒間の銅エッチング処理を施した後に、前記硬化レジストパターンを除去して得られる銅ラインパターンのボトム幅が38 μm 以上であることを特徴とする、前記感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記（Ａ）成分が、（メタ）アクリル酸単位の含有割合が10質量％以上24質量％以下の共重合体である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記（Ａ）成分が、スチレン単位の含有割合が32質量％以上60質量％以下の共重合体である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記（Ｃ）成分がアクリジン化合物を含有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記（Ｂ）成分がペンタエリスリトール化合物を含有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記（Ｂ）成分がトリメチロールプロパン化合物を含有する、請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記（Ｂ）成分がビスフェノールＡ化合物を含有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 下記（Ａ）～（Ｃ）の各成分、

(A) 成分：アルカリ可溶性高分子、

(B) 成分：エチレン性二重結合を有する化合物、及び

(C) 成分：光重合開始剤

を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記(A)成分は、(メタ)アクリル酸単位の含有割合が10質量%以上24質量%以下で且つスチレン単位の含有割合が32質量%以上である共重合体を含み、

前記(C)成分は、アクリジン化合物を含む感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記(A)成分は、(メタ)アクリル酸単位の含有割合が10質量%以上24質量%以下で且つスチレン単位の含有割合が32質量%以上60質量%以下である共重合体を含む、請求項8に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 前記(B)成分がペンタエリスリトール化合物を含有する、請求項8又は9に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記(B)成分がトリメチロールプロパン化合物を含有する、請求項8～10のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] 前記(B)成分がビスフェノールA化合物を含有する、請求項8～11のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物から成る感光性樹脂層が支持体上に積層された、感光性エレメント。

[請求項14] 請求項13に記載の感光性エレメントの感光性樹脂層を導体基板上に積層するラミネート工程、
前記積層された感光性樹脂組成物層を露光する露光工程、及び
前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、
を含むことを特徴とする、レジストパターンの形成方法。

[請求項15] 前記ラミネート工程が、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介して導体基板上に積層する工程である、請求項14に記載のレ

ジストパターンの形成方法。

[請求項16] 請求項 1 3 に記載の感光性エレメントの感光性樹脂組成物層を導体基板上に積層するラミネート工程、
前記積層された感光性樹脂組成物層を露光する露光工程、
前記露光後の未露光部を現像液で除去する現像工程、
前記現像によりレジストパターンが形成された導体基板をエッチング又はめっきする導体パターン形成工程、及び
前記レジストパターンを剥離する剥離工程、
を含むことを特徴とする、配線板の製造方法。

[請求項17] 前記ラミネート工程が、感光性エレメントの感光性樹脂層を、湿潤剤を介して導体基板上に積層する工程である、請求項 1 6 に記載の配線板の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076342

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/033(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-060120 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 30 March 2015 (30.03.2015), claims; examples; paragraphs [0011], [0038] (Family: none)	1-14, 16 15, 17
X Y A	JP 2014-182305 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 September 2014 (29.09.2014), claims; examples; paragraphs [0026] to [0028] (Family: none)	1-4, 6-9, 11-14, 16 15, 17 5, 10
X Y	JP 2015-152854 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 24 August 2015 (24.08.2015), claims; examples (Family: none)	1-14, 16 15, 17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 November 2016 (18.11.16)

Date of mailing of the international search report

06 December 2016 (06.12.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/076342

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-226158 A (Asahi Kasei EMD Corp.), 06 September 2007 (06.09.2007), claims; examples; paragraphs [0034] to [0035] (Family: none)	15, 17

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/033(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i,
H05K3/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004-7/18, H05K3/28

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 年

国際調査で利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 Y	JP 2015-060120 A（旭化成イーマテリアルズ株式会社）2015.03.30, 特許請求の範囲, 実施例, [0011], [0038] (ファミリーなし)	1-14, 16 15, 17
X Y A	JP 2014-182305 A（日立化成株式会社）2014.09.29, 特許請求の範囲, 実施例, [0026]-[0028] (ファミリーなし)	1-4, 6-9, 11-14, 16 15, 17 5, 10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 1 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

高橋 純平

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

5 7 0 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2015-152854 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2015.08.24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-14, 16 15, 17
Y	JP 2007-226158 A (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2007.09.06, 特許請求の範囲, 実施例, [0034]-[0035] (ファミリーなし)	15, 17