

(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
2018年6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/100640 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085412
- (22) 国際出願日: 2016年11月29日(29.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(**HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.**) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 桃崎 彩(**MOMOZAKI Aya**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 岡出 翔太(**OKADE Shota**); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING SUBSTRATE WITH RESIST PATTERN, AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターン付き基板の製造方法、及び、プリント配線板の製造方法

(57) **Abstract:** A photosensitive resin composition which contains a binder polymer, a photopolymerizable compound and a photopolymerization initiator, and wherein: the binder polymer contains a binder polymer that has a structural unit derived from a (meth)acrylic acid; and the photopolymerizable compound contains a bisphenol A di(meth)acrylate and a compound that has a caprolactone structure and two or more polymerizable unsaturated bonds.

(57) 要約: バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、バインダーポリマーが、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位を有するバインダーポリマーを含み、光重合性化合物が、ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレートと、カプロラクトン構造及び2個以上の重合性不飽和結合を有する化合物と、を含む、感光性樹脂組成物。



WO 2018/100640 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性エレメント、レジストパターン付き基板の製造方法、及び、プリント配線板の製造方法

技術分野

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

背景技術

[0002] プリント配線板の製造分野においては、回路形成用基板に対してエッチング処理又はめっき処理を行う際に用いられるレジスト材料として、感光性樹脂組成物が広く用いられている。感光性樹脂組成物は、支持体と、支持体上に設けられた感光層と、を備える感光性エレメント（積層体）における感光層を得るために用いられることが多い。

[0003] プリント配線板は、例えば、以下のようにして製造される。まず、回路形成用基板（以下、単に「基板」ということがある。）上に、感光性エレメントを用いて感光層を形成する（感光層形成工程）。次に、感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を硬化させる（露光工程）。その後、支持体を剥離し除去した後、感光層の未露光部を基板上から除去（現像）することにより、感光性樹脂組成物の硬化物からなるレジストパターンを回路形成用基板上に形成する（現像工程）。形成されたレジストパターンをマスクとして用いて基板に対してエッチング処理又はめっき処理を行うことにより、基板上に導体パターン（回路）を形成した後（回路形成工程）、最終的にレジストを剥離し除去して（剥離工程）、プリント配線板を製造する。

[0004] 露光の方法としては、従来、水銀灯を光源として用いてフォトリソグラフィを用いて露光する方法が用いられている。また、近年、DLP（Digital Light Processing）又はLDI（Laser Direct Imaging）と呼ばれる直接描画露光法（パターンを感光層に直

接描画する露光法)が提案されている。この直接描画露光法は、フォトリソグラフィを介した露光法よりも位置合わせ精度が良好であり、且つ、高精細なパターンが得られることから、高密度パッケージ基板の作製のために導入されている。

[0005] 一般に、露光工程では、生産効率の向上のために露光時間を短縮することが望まれる。しかし、上述の直接描画露光法では、光源にレーザ等の単色光を用いるほか、基板を走査しながら光線を照射するため、フォトリソグラフィを介した従来の露光方法と比べて多くの露光時間を要する傾向にある。そのため、露光時間を短縮して生産効率を高めるには、従来よりも感光性樹脂組成物の感度を向上させる必要がある。

[0006] 一方で、近年のプリント配線板の高密度化に伴い、解像度(解像性)及び密着性に優れたレジストパターンを形成可能な感光性樹脂組成物の要求が高まっている。

[0007] これらの要求に対して、従来、種々の感光性樹脂組成物が検討されている。例えば、下記特許文献1には、カプロラクトン構造と2個以上の重合性不飽和結合とを有する多官能性単量体を用いた感光性樹脂組成物が提案されている。また、下記特許文献2～5には、特定のバインダーポリマー、光重合性化合物、光重合開始剤、及び、増感色素を用いた感光性樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：国際公開第2009/113275号

特許文献2：特開2005-122123号公報

特許文献3：特開2007-114452号公報

特許文献4：国際公開第10/098183号

特許文献5：国際公開第12/067107号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] ところで、感光性樹脂組成物により形成されるレジストパターンに対しては、解像度、及び、密着性（独立細線密着性、孤立細線密着性）を更に向上させることが求められる。感光性樹脂組成物が解像度及び密着性に優れたレジストパターンを提供できれば、回路間の短絡及び断線を十分に低減することが可能となる。しかし、前記特許文献１～５に記載の感光性樹脂組成物では、感度は比較的高いものの、形成されるレジストパターンの解像度及び密着性には未だ向上の余地がある。

[0010] 本開示は、解像度及び密着性に優れるレジストパターンを得ることが可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本開示は、前記感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、レジストパターン付き基板の製造方法、及び、プリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

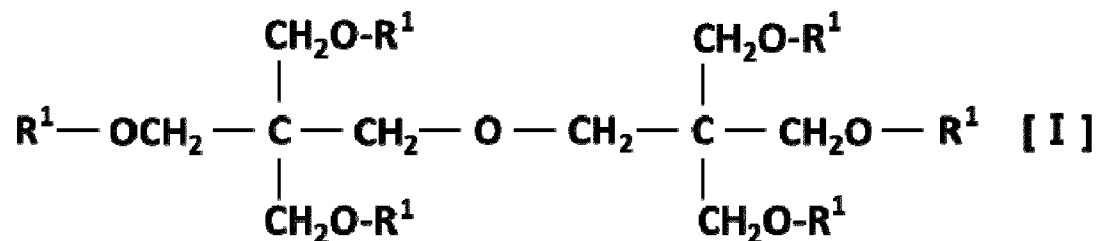
課題を解決するための手段

[0011] 本開示に係る感光性樹脂組成物は、バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、バインダーポリマーが、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位を有するバインダーポリマーを含み、光重合性化合物が、ビスフェノールＡ型ジ（メタ）アクリレートと、カプロラクトン構造及び２個以上の重合性不飽和結合を有する化合物と、を含む。

[0012] 本開示に係る感光性樹脂組成物によれば、解像度及び密着性（独立細線密着性）に優れるレジストパターンを得ることができる。また、本開示に係る感光性樹脂組成物によれば、解像度、密着性（独立細線密着性）及び機械特性に優れるレジストパターンを形成できる。

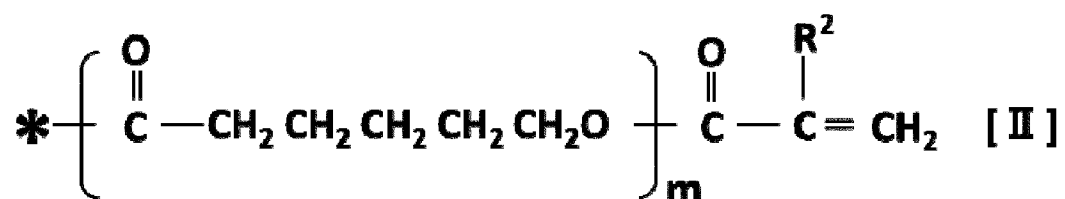
[0013] カプロラクトン構造及び２個以上の重合性不飽和結合を有する化合物は、下記一般式〔１〕で表される化合物を含むことが好ましい。

[化1]



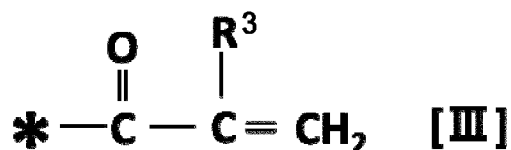
[式中、6個の R^1 は、 R^1 のすべてが下記一般式 [I] で表される基である態様、又は、1～5個の R^1 が下記一般式 [I] で表される基であり、且つ、残余の R^1 が下記一般式 [III] で表される基である態様である。]

[化2]



[式中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 m は1又は2を示し、「*」は結合手であることを示す。]

[化3]

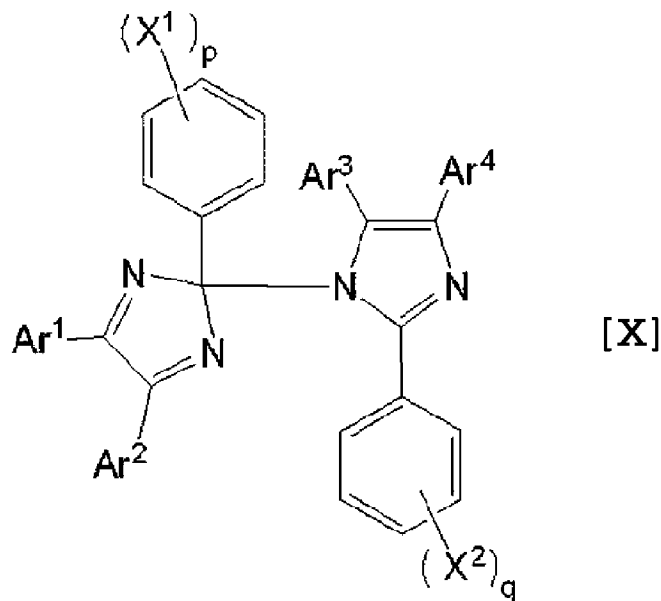


[式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。]

[0014] カプロラクトン構造及び2個以上の重合性不飽和結合を有する化合物の含有量は、バインダーポリマー100質量部に対して100質量部未満であってもよい。

[0015] 光重合開始剤は、下記一般式 [X] で表される化合物を含んでいてもよい。

[化4]



[式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基で置換されていてもよいアリール基を示し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシ基を示し、 p 及び q は、それぞれ独立に、1～5の整数を示す。 p が2以上の場合、複数存在する X^1 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 q が2以上の場合、複数存在する X^2 はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[0016] 本開示に係る感光性エレメントは、支持体と、支持体上に設けられた感光層と、を備え、感光層が上述の感光性樹脂組成物を含む。

[0017] 本開示に係るレジストパターン付き基板の製造方法は、上述の感光性樹脂組成物、又は、上述の感光性エレメントを用いて感光層を基板上に形成する工程と、感光層の少なくとも一部の領域に活性光線を照射し、前記領域を光硬化させて硬化物領域を形成する工程と、感光層における硬化物領域以外の少なくとも一部を基板上から除去して、基板上にレジストパターンを形成する工程と、を有する。活性光線の波長は、340nm～430nmであってもよい。

[0018] 本開示に係るプリント配線板の製造方法は、上述のレジストパターン付き

基板の製造方法によってレジストパターンが形成された基板に対して、エッチング処理及びめっき処理からなる群より選ばれる少なくとも１種を施す工程を有する。

発明の効果

[0019] 本開示によれば、解像度及び密着性に優れるレジストパターンを得ることが可能な感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本開示によれば、前記感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、レジストパターン付き基板の製造方法、及び、プリント配線板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]感光性エレメントの一例を示す模式断面図である。

[図2]セミアディティブ工法によるプリント配線板の製造工程の一例を模式的に示す斜視図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本開示の実施形態について説明する。但し、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示を制限するものではない。

[0022] 本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸、及び、それに対応するメタクリル酸の少なくとも一方を意味する。「（メタ）アクリレート」等の他の類似の表現においても同様である。「（ポリ）エチレンオキシ基」とは、エチレンオキシ基（以下、「EO基」ともいう。）、及び、2以上のエチレン基がエーテル結合で連結したポリエチレンオキシ基の少なくとも１種を意味する。「（ポリ）プロピレンオキシ基」とは、プロピレンオキシ基（以下、「PO基」ともいう。）、及び、2以上のプロピレン基がエーテル結合で連結したポリプロピレンオキシ基の少なくとも１種を意味する。「EO変性」とは、（ポリ）エチレンオキシ基を有する化合物であることを意味し、「PO変性」とは、（ポリ）プロピレンオキシ基を有する化合

物であることを意味し、「EO・PO変性」とは、（ポリ）エチレンオキシ基及び（ポリ）プロピレンオキシ基の双方を有する化合物であることを意味する。

[0023] 本明細書において、「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。「積層」との語は、層を積み重ねることを示し、二以上の層が結合されていてもよく、二以上の層が着脱可能であってもよい。

[0024] 本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。

[0025] 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0026] 本明細書において、組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計量を意味する。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0027] ＜感光性樹脂組成物＞

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、（A）成分：バインダーポリマーと、（B）成分：光重合性化合物と、（C）成分：光重合開始剤と、を含有する。（A）成分は、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位を有するバインダーポリマーを含む。（B）成分は、ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレートと、カプロラクトン構造及び2個以上の重合性不飽和結合を有する

化合物と、を含む。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、必要に応じて、その他の成分を含有していてもよい。

[0028] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物が前記特定の化合物を含有することで、解像度、密着性（独立細線密着性）及び機械特性に優れるレジストパターンを形成できる。このような効果を奏する詳細な理由は必ずしも明らかではないが、本発明者らは、以下のように推察している。すなわち、長鎖の官能基（カプロラクトン構造）及び短鎖の官能基（（メタ）アクリロイル基）が組成物中に存在するため、架橋点数を減らすことなく、長鎖の官能基で柔軟性を維持すると共に短鎖の架橋剤（ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート）で硬化度を維持することで、レジストパターンにおける架橋ネットワークが緻密化されて機械特性が向上する。そのため、現像時に液圧（水圧等）によるレジスト倒れ及び破断が抑制されることにより解像度及び密着性（独立細線密着性）が向上すると推察される。

[0029] （A）成分：バインダーポリマー

本実施形態に係る感光性樹脂組成物の（A）成分は、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位を有するバインダーポリマー（以下、「（a1）成分」ともいう。）を含む。（A）成分は、必要に応じて、（a1）成分以外のバインダーポリマーを更に含んでもよい。

[0030] （メタ）アクリル酸に由来する構造単位の含有量は、現像性及びレジストパターンの密着性にバランスよく優れる観点から、（a1）成分を構成する構造単位的全質量を基準（100質量%、以下同様）として、15質量%～40質量%であってもよく、18質量%～38質量%であってもよく、20質量%～35質量%であってもよい。（メタ）アクリル酸に由来する構造単位の含有量は、現像性を更に向上させる観点から、（a1）成分を構成する構造単位的全質量を基準として、15質量%以上であってもよく、18質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよい。（メタ）アクリル酸に由来する構造単位の含有量は、レジストパターンの密着性を更に向上させる観点から、（a1）成分を構成する構造単位的全質量を基準として、4

0質量%以下であってもよく、38質量%以下であってもよく、35質量%以下であってもよい。

[0031] (a1)成分は、スチレンに由来する構造単位及び α -メチルスチレンに由来する構造単位からなる群より選ばれる少なくとも1種を更に有していてもよい。この場合、スチレンに由来する構造単位、及び、 α -メチルスチレンに由来する構造単位のそれぞれの含有量は、レジストパターンの密着性及び剥離性を更に向上させる観点から、(a1)成分を構成する構造単位的全質量を基準として、10質量%~70質量%であってもよく、15質量%~60質量%であってもよく、20質量%~55質量%であってもよい。スチレンに由来する構造単位、及び、 α -メチルスチレンに由来する構造単位のそれぞれの含有量は、レジストパターンの密着性を更に向上させる観点から、(a1)成分を構成する構造単位的全質量を基準として、10質量%以上であってもよく、15質量%以上であってもよく、20質量%以上であってもよい。スチレンに由来する構造単位、及び、 α -メチルスチレンに由来する構造単位のそれぞれの含有量は、レジストパターンの剥離性を更に向上させる観点から、(a1)成分を構成する構造単位的全質量を基準として、70質量%以下であってもよく、60質量%以下であってもよく、55質量%以下であってもよい。

[0032] (a1)成分は、上述の構造単位以外のその他の構造単位を有していてもよい。その他の構造単位としては、例えば、下記のその他の重合性単量体(モノマー)に由来する構造単位を挙げることができる。

[0033] その他の重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、スチレン又は α -メチルスチレンと重合可能であり、(メタ)アクリル酸、スチレン及び α -メチルスチレンとは異なる重合性単量体であれば、特に制限はない。その他の重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステル((メタ)アクリル酸メチル等)、(メタ)アクリル酸シクロアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル((メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル等)、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フル

フリル、(メタ)アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸アダマンチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸グリシジル、2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸イソボルニルオキシエチル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルオキシエチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシプロピルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシプロピルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシプロピルオキシエチル、(メタ)アクリル酸アダマンチルオキシプロピルオキシエチル等の(メタ)アクリル酸エステル； α -ブromoアクリル酸、 α -クロロアクリル酸、 β -フリル(メタ)アクリル酸、 β -スチリル(メタ)アクリル酸等の(メタ)アクリル酸誘導体；芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体；ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド；アクリロニトリル；ビニル-n-ブチルエーテル等のビニルアルコールのエーテル化合物；マレイン酸；マレイン酸無水物；マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル；フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸等の不飽和カルボン酸誘導体などが挙げられる。これらの重合性単量体は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] (a1)成分が、(メタ)アクリル酸、スチレン及び α -メチルスチレンとは異なる重合性単量体に由来する構造単位を有する場合、当該構造単位の含有量は、レジストパターンの解像度及び剥離性を更に向上させる観点から、(a1)成分を構成する構造単位の全質量を基準として、3質量%~85質量%であってもよく、5質量%~75質量%であってもよく、10質量%

～70質量%であってもよく、10質量%～50質量%であってもよい。

[0035] (a1) 成分は、例えば、重合性単量体として(メタ)アクリル酸を常法によりラジカル重合させることにより得ることが可能であり、必要に応じて、(メタ)アクリル酸と、スチレン、 α -メチルスチレン又はその他の重合性単量体とをラジカル重合させることができる。

[0036] (a1) 成分の酸価は、現像性及びレジストパターンの密着性にバランスよく優れる観点から、90mg KOH/g～250mg KOH/gであってもよく、100mg KOH/g～240mg KOH/gであってもよく、120mg KOH/g～235mg KOH/gであってもよく、130mg KOH/g～230mg KOH/gであってもよい。(a1) 成分の酸価は、現像時間を短縮する観点から、90mg KOH/g以上であってもよく、100mg KOH/g以上であってもよく、120mg KOH/g以上であってもよく、130mg KOH/g以上であってもよい。(a1) 成分の酸価は、レジストパターンの密着性を更に向上させる観点から、250mg KOH/g以下であってもよく、240mg KOH/g以下であってもよく、235mg KOH/g以下であってもよく、230mg KOH/g以下であってもよい。

[0037] (a1) 成分の重量平均分子量(Mw)は、現像性及びレジストパターンの密着性にバランスよく優れる観点から、10000～200000であってもよく、15000～100000であってもよく、20000～80000であってもよく、23000～60000であってもよい。(a1) 成分の重量平均分子量は、現像時間を短縮する観点から、200000以下であってもよく、100000以下であってもよく、80000以下であってもよく、60000以下であってもよい。(a1) 成分の重量平均分子量は、レジストパターンの密着性を更に向上させる観点から、10000以上であってもよく、15000以上であってもよく、20000以上であってもよく、23000以上であってもよく、25000以上であってもよい。重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GP

C)により標準ポリスチレンの検量線を用いて測定することができる。より具体的には、重量平均分子量は、実施例に記載の条件で測定することができる。

[0038] (a 1)成分の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、レジストパターンの解像度及び密着性を更に向上させる観点から、3.0以下であってもよく、2.8以下であってもよく、2.5以下であってもよい。

[0039] (a 1)成分は、必要に応じて、340nm~430nmの範囲内の波長を有する光に対して感光性を有する特性基をその分子内に有していてもよい。特性基としては、例えば、後述する増感色素から水素原子を少なくとも1つ取り除いて構成される基を挙げることができる。

[0040] (A)成分としては、(a 1)成分を1種単独で用いてもよく、2種以上の(a 1)成分を任意に組み合わせて用いてもよい。(a 1)成分以外のその他のバインダーポリマーを(a 1)成分と共に用いてもよい。

[0041] 感光性樹脂組成物における(A)成分の含有量は、感光層の形成性、感度、及び、レジストパターンの解像度を更に向上させる観点から、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、30質量部~70質量部であってもよく、35質量部~65質量部であってもよく、40質量部~60質量部であってもよい。(A)成分の含有量は、感光層の形成性を更に向上させる観点から、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、30質量部以上であってもよく、35質量部以上であってもよく、40質量部以上であってもよい。(A)成分の含有量は、感度及びレジストパターンの解像度を更に向上させる観点から、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、70質量部以下であってもよく、65質量部以下であってもよく、60質量部以下であってもよい。

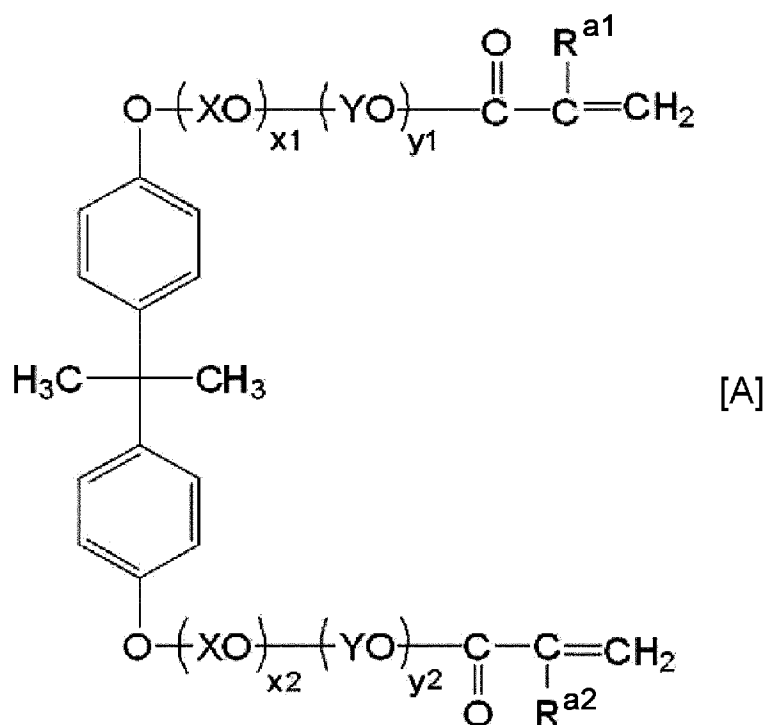
[0042] (B)成分：光重合性化合物

本実施形態に係る感光性樹脂組成物における光重合性化合物は、ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート(以下、「(b 1)成分」ともいう。)と、カプロラクトン構造及び2個以上の重合性不飽和結合を有する化合物(

以下、「(b 2) 成分」ともいう。) と、を含む。(b 1) 成分及び (b 2) 成分のそれぞれは、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。(B) 成分は、必要に応じて、(b 1) 成分及び (b 2) 成分以外の光重合性化合物を更に含んでもよい。

[0043] (b 1) 成分は、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、下記式 [A] で表される化合物であってもよい。

[0044] [化5]



[式中、 R^{a1} 及び R^{a2} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。 XO 及び YO は、それぞれ独立に、 EO 基又は PO 基を示す。 $(XO)_{x1}$ 、 $(XO)_{x2}$ 、 $(YO)_{y1}$ 、及び、 $(YO)_{y2}$ は、それぞれ (ポリ) エチレンオキシ基又は (ポリ) プロピレンオキシ基を示す。 $x1$ 、 $x2$ 、 $y1$ 及び $y2$ は、それぞれ独立に、0～40 の数値を採り得る。 $x1$ 、 $x2$ 、 $y1$ 及び $y2$ は、構造単位の構造単位数を示す。]

[0045] (b 1) 成分において、 EO 鎖の構造単位及び PO 鎖の構造単位は特に指定しない。ここで、 EO 基 (構造単位) の構造単位数とは、分子中にどの程度 EO 基が付加されているかを示すものともいえる。 PO 基 (構造単位) の

構造単位数とは、分子中にどの程度P O基が付加されているかを示すものともいえる。したがって、単一の分子については整数値を示すが、複数種の分子の集合体としては、平均値である有理数を示す。以下、構造単位の構造単位数については同様である。

[0046] 式[A]で表される化合物の市販品としては、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製、商品名: BPE-100、BPE-80N)、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシエトキシプロポキシ)フェニル)プロパン(日立化成株式会社製、商品名: FA-3200MY)、2, 2-ビス(4-(アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製、商品名: ABE-300)、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製、商品名: BPE-500、BPE-1300)、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン(日立化成株式会社製、商品名: FA-321M)、2, 2-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン(新中村化学工業株式会社製、商品名: BPE-200、FA-324ME)等が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0047] 感光性樹脂組成物における(b1)成分の含有量は、硬化後において架橋ネットワーク中の分子運動を抑制することにより膨潤を抑制させ、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、下記の範囲であってもよい。(b1)成分の含有量は、1質量部~60質量部であってもよく、5質量部~55質量部であってもよく、10質量部~50質量部であってもよく、20質量部~45質量部であってもよく、30質量部~40質量部であってもよい。(b1)成分の含有量は、1質量部以上であってもよく、5質量部以上であってもよく、10質量部以上であってもよく、20質量部以上であってもよく、30質量部以上であってもよい。(b1)成分の含有量は、60質量部以下であってもよく

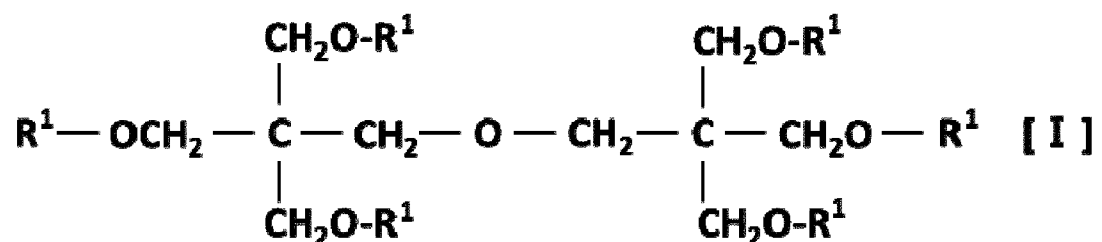
、55質量部以下であってもよく、50質量部以下であってもよく、45質量部以下であってもよく、40質量部以下であってもよい。

[0048] (b1) 成分の含有量は、硬化後において架橋ネットワーク中の分子運動を抑制することにより膨潤を抑制させ、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、(B)成分100質量部に対して、下記の範囲であってもよい。

(b1) 成分の含有量は、50質量部～100質量部であってもよく、60質量部～90質量部であってもよく、70質量部～85質量部であってもよい。(b1) 成分の含有量は、50質量部以上であってもよく、60質量部以上であってもよく、70質量部以上であってもよい。(b1) 成分の含有量は、100質量部以下であってもよく、90質量部以下であってもよく、85質量部以下であってもよい。

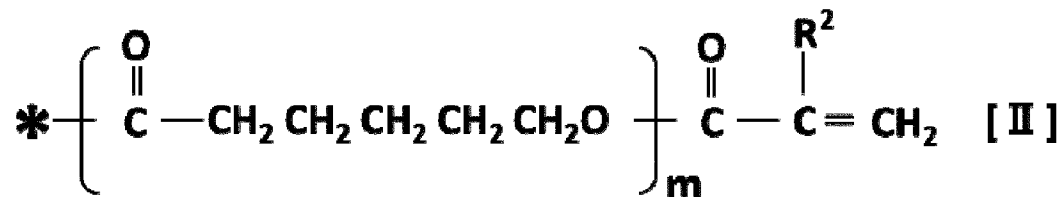
[0049] (b2) 成分としては、例えば、トリメチロールエタン、ジトリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、グリセリン、ジグリセロール、トリメチロールメラミン等の多価アルコールと、(メタ)アクリル酸及びε-カプロラクトンと、をエステル化することにより得られる、ε-カプロラクトン構造含有多官能(メタ)アクリレートを挙げることができる。(b2)成分は、更に優れた機械特性が得られることで更に高い解像度及び密着性(独立細線密着性)が得られる観点から、下記一般式[Ⅰ]で表される化合物を含むことが好ましい。

[0050] [化6]



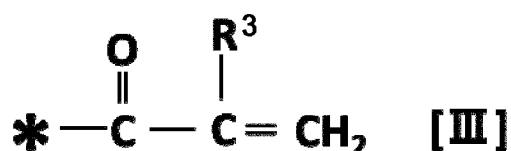
[式中、6個のR¹は、R¹のすべてが下記一般式[ⅠⅠ]で表される基である態様、又は、1～5個のR¹が下記一般式[ⅠⅠ]で表される基であり、且つ、残余のR¹が下記一般式[ⅠⅠⅠ]で表される基である態様である。]

[0051] [化7]



[式中、 R^2 は水素原子又はメチル基を示し、 m は1又は2を示し、「*」は結合手であることを示す。]

[0052] [化8]



[式中、 R^3 は、水素原子又はメチル基を示し、「*」は、結合手であることを示す。]

[0053] 式[Ⅰ]で表される化合物における式[ⅠⅠ]で表される基の数は、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、2個以上が好ましく、3個以上がより好ましい。

[0054] 式[Ⅰ]で表される化合物の市販品としては、日本化薬株式会社のKAYARD DPCAシリーズ等が挙げられる。当該市販品としては、DPCA-20（式[ⅠⅠ]で表される基の数：2、 m ：全て1、 R^2 及び R^3 ：全て水素原子）、DPCA-30（式[ⅠⅠ]で表される基の数：3、 m ：全て1、 R^2 及び R^3 ：全て水素原子）DPCA-60（式[ⅠⅠ]で表される基の数：6、 m ：全て1、 R^2 及び R^3 ：全て水素原子）DPCA-120（式[ⅠⅠ]で表される基の数：6、 m ：全て2、 R^2 及び R^3 ：全て水素原子）等が挙げられる。これらの化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] 感光性樹脂組成物における（b2）成分の含有量は、硬化後における架橋ネットワーク中の分子運動を抑制することにより膨潤を抑制させつつ、柔軟性を維持することで独立細線密着性が向上する観点から、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、下記の範囲であってもよい。（b2

）成分の含有量は、1質量部～60質量部であってもよく、1質量部～50質量部であってもよく、1質量部～40質量部であってもよく、3質量部～30質量部であってもよく、5質量部～10質量部であってもよい。（b2）成分の含有量は、1質量部以上であってもよく、3質量部以上であってもよく、5質量部以上であってもよい。（b2）成分の含有量は、60質量部以下であってもよく、50質量部以下であってもよく、40質量部以下であってもよく、30質量部以下であってもよく、10質量部以下であってもよい。

[0056] （b2）成分の含有量は、硬化後における架橋ネットワーク中の分子運動を抑制することにより膨潤を抑制させつつ、柔軟性を維持することで独立細線密着性が向上する観点から、（B）成分100質量部に対して、下記の範囲であってもよい。（b2）成分の含有量は、1質量部～50質量部であってもよく、5質量部～30質量部であってもよく、10質量部～20質量部であってもよい。（b2）成分の含有量は、1質量部以上であってもよく、5質量部以上であってもよく、10質量部以上であってもよい。（b2）成分の含有量は、50質量部以下であってもよく、30質量部以下であってもよく、20質量部以下であってもよい。

[0057] （b2）成分の含有量は、硬化後における架橋ネットワーク中の分子運動を抑制することにより膨潤を抑制させつつ、柔軟性を維持することで独立細線密着性が向上する観点から、（A）成分100質量部に対して、下記の範囲であってもよい。（b2）成分の含有量は、1質量部以上100質量部未満であってもよく、2質量部～50質量部であってもよく、3質量部～30質量部であってもよく、5質量部～10質量部であってもよい。（b2）成分の含有量は、1質量部以上であってもよく、2質量部以上であってもよく、3質量部以上であってもよく、5質量部以上であってもよい。（b2）成分の含有量は、100質量部未満であってもよく、50質量部以下であってもよく、30質量部以下であってもよく、10質量部以下であってもよい。

[0058] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物における（B）成分は、（b1）成分

及び（b 2）成分以外のその他の光重合性化合物を含んでいてもよい。その他の光重合性化合物としては、光重合が可能なものであれば特に制限はない。その他の光重合性化合物は、エチレン性不飽和結合を有する化合物であってもよい。エチレン性不飽和結合を有する化合物としては、分子内にエチレン性不飽和結合を1つ有する化合物、分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物、分子内にエチレン性不飽和結合を3つ以上有する化合物等が挙げられる。

[0059] （B）成分が（b 1）成分及び（b 2）成分以外のその他の光重合性化合物を含む場合、その含有量は、硬化後における架橋ネットワーク中の分子運動を抑制することにより膨潤を抑制させつつ、柔軟性を維持することで解像度及び密着性（独立細線密着性）が更に向上する観点から、（B）成分100質量部に対して、1質量部～60質量部であってもよく、6質量部～50質量部であってもよく、10質量部～40質量部であってもよい。

[0060] （B）成分は、その他の光重合性化合物として、分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物（但し、（b 1）成分を除く）の少なくとも1種を含んでいてもよい。（B）成分が、分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物を含む場合、その含有量は、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、2質量部～60質量部であってもよく、3質量部～55質量部であってもよく、5質量部～50質量部であってもよい。

[0061] 分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物としては、（b 1）成分とは異なるビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、EO基及びPO基の少なくとも一方を分子内に有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、分子内にウレタン結合を有するジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0062] （B）成分は、レジストパターンの解像度及び剥離性を更に向上させる観点から、その他の光重合性化合物として、（b 1）成分とは異なるビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールA型ジ（メタ）ア

クリレート、並びに、E O基及びP O基の少なくとも一方を分子内に有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物（分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物）を含んでいてもよい。

[0063] （B）成分が、（b 1）成分とは異なるビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレートを含む場合、その含有量は、硬化後における架橋ネットワーク中の分子運動を抑制することにより膨潤を抑制させ、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、1質量部～65質量部であってもよく、5質量部～60質量部であってもよく、10質量部～55質量部であってもよい。

[0064] 水添ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレートとしては、例えば、2, 2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）シクロヘキシル）プロパンが挙げられる。（B）成分が水添ビスフェノールA型ジ（メタ）アクリレートを含む場合、その含有量は、硬化後における架橋ネットワーク中の分子運動を抑制することにより膨潤を抑制させ、薬液耐性を向上させる観点から、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、1質量部～50質量部であってもよく、5質量部～40質量部であってもよい。

[0065] （B）成分は、レジストパターンの屈曲性を向上させる観点から、その他の光重合性化合物として、E O基及びP O基の少なくとも一方を分子内に有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートの少なくとも1種を含んでいてもよい。（B）成分がこのようなポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートを含む場合、その含有量は、レジストパターンの解像度及び屈曲性を更に向上させる観点から、（A）成分及び（B）成分の総量100質量部に対して、1質量部～30質量部であってもよく、5質量部～25質量部であってもよい。

[0066] 前記ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート化合物は、E O・P O変性ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートであってもよい。ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートの分子内において、（

ポリ) エチレンオキシ基及び (ポリ) プロピレンオキシ基は、それぞれ連続してブロック的に存在していてもよく、ランダムに存在していてもよい。なお、(ポリ) プロピレンオキシ基における PO 基は、n-プロピレンオキシ基及びイソプロピレンオキシ基のいずれであってもよい。また、(ポリ) イソプロピレンオキシ基において、プロピレン基の 2 級炭素が酸素原子に結合していてもよく、1 級炭素が酸素原子に結合していてもよい。

[0067] ポリアルキレングリコールジ (メタ) アクリレートは、(ポリ) n-ブチレンオキシ基、(ポリ) イソブチレンオキシ基、(ポリ) n-ペンチレンオキシ基、(ポリ) ヘキシレンオキシ基、これらの構造異性体等である炭素数 4~6 程度の (ポリ) アルキレンオキシ基などを有していてもよい。

[0068] (B) 成分は、その他の光重合性化合物として、分子内にエチレン性不飽和結合を 3 つ以上有する光重合性化合物の少なくとも 1 種を含んでいてもよい。

[0069] エチレン性不飽和結合を 3 つ以上有する光重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、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 基の構造単位数が 1~5 のもの)、PO 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、EO・PO 変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタントリ (メタ) アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (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、EO 変性ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、及び、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレートが挙げられる。これらの化合物は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0070] 分子内にエチレン性不飽和結合を 3 つ以上有する光重合性化合物の市販品としては、テトラメチロールメタントリアクリレート (新中村化学工業株式会社製、商品名: A-TMM-3)、EO 変性トリメチロールプロパントリメタクリレート (日立化成株式会社製、商品名: TMPT21E、及び、T

MPT30E)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(サートマージャパン株式会社製、商品名:SR444)、ジペンタエリスリトールヘキサクリレート(新中村化学工業株式会社製、商品名:ADPH;日本化薬株式会社製、商品名:DPHA)、EO変性ペンタエリスリトールテトラアクリレート(新中村化学工業株式会社製、商品名:ATM-35E)等が挙げられる。

[0071] (B)成分が、分子内にエチレン性不飽和結合を3つ以上有する光重合性化合物を含む場合、その含有量は、レジストパターン形状、並びに、レジストパターンの解像度、密着性及び剥離性をバランスよく向上させる観点から、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、3質量部~30質量部であってもよく、5質量部~25質量部であってもよく、5質量部~20質量部であってもよい。

[0072] (B)成分は、レジストパターン形状、並びに、レジストパターンの解像度、密着性及び剥離性をバランスよく向上させる観点、又は、スカム発生を抑制する観点から、その他の光重合性化合物として、分子内にエチレン性不飽和結合を1つ有する光重合性化合物を含んでいてもよい。

[0073] 分子内にエチレン性不飽和結合を1つ有する光重合性化合物としては、例えば、ノニルフェノキシポリエチレンオキシ(メタ)アクリレート、フタル酸化合物、及び、(メタ)アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。前記の中でも、レジストパターン形状、並びに、レジストパターンの解像度、密着性及び剥離性をバランスよく向上させる観点から、ノニルフェノキシポリエチレンオキシ(メタ)アクリレート及びフタル酸化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を用いてもよい。

[0074] (B)成分が、分子内にエチレン性不飽和結合を1つ有する光重合性化合物を含む場合、その含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、1質量部~20質量部であってもよく、3質量部~15質量部であってもよく、5質量部~12質量部であってもよい。

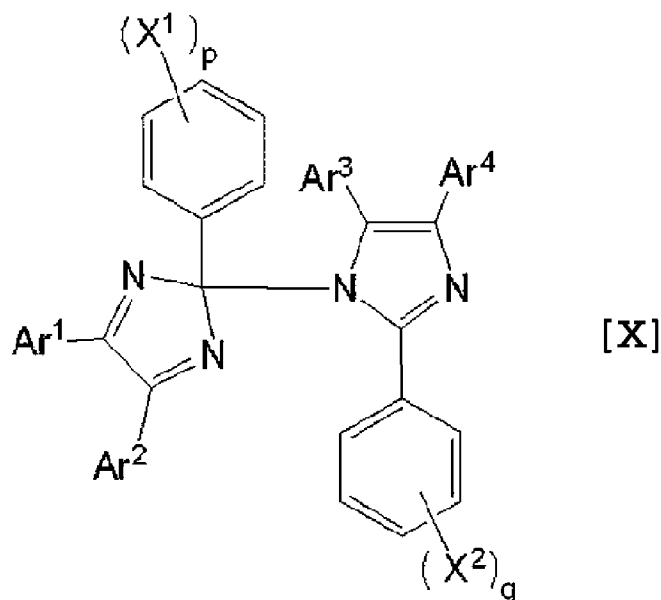
[0075] 感光性樹脂組成物における(B)成分の含有量は、(A)成分及び(B)

成分の総量 100 質量部に対して、下記の範囲であってもよい。(B) 成分の含有量は、感度及びレジストパターンの解像度が更に向上する傾向にある観点から、30 質量部以上であってもよく、35 質量部以上であってもよく、40 質量部以上であってもよい。(B) 成分の含有量は、感光層を形成しやすい傾向にある観点、及び、良好なレジストパターン形状が得られやすい傾向にある観点から、70 質量部以下であってもよく、65 質量部以下であってもよく、60 質量部以下であってもよく、50 質量部以下であってもよい。これらの観点から、(B) 成分の含有量は、30 質量部～70 質量部であってもよく、35 質量部～65 質量部であってもよく、35 質量部～60 質量部であってもよく、40～50 質量部であってもよい。

[0076] (C) 成分：光重合開始剤

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(C) 成分として、光重合開始剤の少なくとも 1 種を含有する。(C) 成分は、感光性樹脂組成物の感度、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を含んでいてもよく、下記一般式 [X] で表される化合物を含んでいてもよい。

[0077] [化9]



[式中、Ar¹、Ar²、Ar³及びAr⁴は、それぞれ独立に、アルキル基、

アルケニル基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基で置換されていてもよいアリール基を示し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシ基を示し、 p 及び q は、それぞれ独立に、1～5の整数を示す。 p が2以上の場合、複数存在する X^1 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 q が2以上の場合、複数存在する X^2 はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[0078] X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子等）、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、又は、炭素数1～6のアルコキシ基であってもよい。 X^1 及び X^2 のうちの少なくとも1つは塩素原子であることが好ましい。 X^1 及び X^2 の置換位置は、特に限定されず、オルト位又はパラ位であることが好ましい。 p 及び q は、それぞれ独立に、1～5の整数であり、1～3の整数であることが好ましく、1であることがより好ましい。

[0079] $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 及び $A r^4$ で表されるアリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基等が挙げられ、フェニル基が好ましい。 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 及び $A r^4$ が有していてもよい置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルケニル基、及び、炭素数1～6のアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基が挙げられる。 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 及び $A r^4$ がそれぞれ独立に前記置換基を有する場合、置換基の数は、1～5であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1であることがさらに好ましい。また、 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 及び $A r^4$ がそれぞれ独立に前記置換基を有する場合、その置換位置は、特に限定されず、オルト位又はパラ位であることが好ましい。 $A r^1$ 、 $A r^2$ 、 $A r^3$ 及び $A r^4$ は、いずれも無置換であることが好ましい。

[0080] 式[X]で表される化合物としては、例えば、2-（2-クロロフェニル）-4，5-ジフェニルイミダゾール二量体（2，2'-ビス（2-クロロフェニル）-4，4'，5，5'-テトラフェニルビイミダゾール等）、2-（2-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-(2-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-(2-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、及び、2-(4-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体が挙げられる。なお、2つの2,4,5-トリアリールイミダゾールのアリール基の置換基は、同一で対象な化合物を与えてもよく、相違して非対称な化合物を与えてもよい。式[X]で表される化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0081] (C)成分が、式[X]で表される化合物を含む場合、その含有量は、感光性樹脂組成物の感度、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、(C)成分100質量部に対して、25質量部以上であってもよく、50質量部以上であってもよく、75質量部以上であってもよく、90質量部以上であってもよい。

[0082] (C)成分は、式[X]で表される化合物以外に、通常用いられるその他の光重合開始剤を含んでもよい。その他の光重合開始剤としては、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノ-1-プロパノン等の芳香族ケトン；アルキルアントラキノンのキノン化合物；ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物；ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；9-フェニルアクリジン、1,7-(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体などが挙げられる。

[0083] 感光性樹脂組成物における(C)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.1質量部～10質量部であってもよく、1質量部～7質量部であってもよく、2質量部～6質量部であってもよく、3質量部～5質量部であってもよい。(C)成分の含有量が0.1質量部以上であると、感度、レジストパターンの解像度及び密着性が更に向上する傾向にある。(C)成分の含有量が10質量部以下であると、良好なレジストパターン形状が得られやすい傾向にある。

[0084] (D) 成分：増感色素

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(D) 成分として、増感色素の少なくとも1種を含有していてもよい。増感色素は、露光に用いる活性光線の吸収波長を有効に利用できるものであり、極大吸収波長が340nm～420nmである化合物が好ましい。

[0085] (D) 成分としては、ジスチリルピリジン化合物(3, 5-ビス(2, 4-ジメトキシベンジリデン)ジシクロペンタノ[b, e])-4-(2, 4-ジメトキシフェニル)ピリジン等)、ピラゾリン化合物(1-フェニル-3-(4-メトキシスチリル)-5-(4-メトキシフェニル)ピラゾリン等)、アントラセン化合物(9, 10-ジブトキシアントラセン等)、ベンゾフェノン化合物(ベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等)、クマリン化合物、キサントン化合物、オキサゾール化合物、ベンゾオキサゾール化合物、チアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、トリアゾール化合物、スチルベン化合物、トリアジン化合物、チオフェン化合物、ナフタルイミド化合物などが挙げられる。(D) 成分は、解像度、密着性及び感度を更に向上できる観点から、ピラゾリン化合物及びアントラセン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。(D) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0086] 感光性樹脂組成物が(D) 成分を含有する場合、(D) 成分の含有量は、(A) 成分及び(B) 成分の総量100質量部に対して、0.01質量部～10質量部であることが好ましく、0.05質量部～5質量部であることがより好ましく、0.1質量部～3質量部であることがさらに好ましく、0.1質量部～1質量部であることが特に好ましく、0.1質量部～0.8質量部であることが極めて好ましい。(D) 成分の含有量が0.01質量部以上であると、優れた感度及び解像度が得られやすい傾向にある。(D) 成分の含有量が10質量部以下であると、十分に良好なレジスト形状が得られやすい傾向にある。

[0087] (E) 成分：アミン化合物

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(E)成分として、アミン化合物の少なくとも1種を含有していてもよい。アミン化合物としては、ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メタン、ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メタン、ロイコクリスタルバイオレット等が挙げられる。(E)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0088] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物が(E)成分を含有する場合、(E)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.01質量部~10質量部であってもよく、0.05質量部~5質量部であってもよく、0.1質量部~2質量部であってもよい。(E)成分の含有量が0.01質量部以上であると、十分な感度が得られやすい傾向にある。

(E)成分の含有量が10質量部以下であると、感光層の形成後に、過剰な(E)成分が異物として析出することが抑制される傾向にある。

[0089] (他の成分)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、必要に応じて、分子内に少なくとも1つのカチオン重合可能な環状エーテル基を有する光重合性化合物(オキセタン化合物等)、カチオン重合開始剤、染料(マラカイトグリーン、ビクトリアピュアブルー、ブリリアントグリーン、メチルバイオレット等)、光発色剤(トリブロモフェニルスルホン、ジフェニルアミン、ベンジルアミン、トリフェニルアミン、ジエチルアニリン、2-クロロアニリン等)、熱発色防止剤、可塑剤(4-トルエンスルホンアミド等)、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などの他の成分を含有していてもよい。これらの他の成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0090] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物がこれらの他の成分を含有する場合、これらの含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、それぞれ0.01質量部~20質量部程度であってもよい。

[0091] [感光性樹脂組成物の溶液]

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、有機溶剤の少なくとも１種を更に含有していてもよい。有機溶剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン溶剤；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル溶剤；トルエン等の芳香族炭化水素溶剤；N，N－ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶剤などが挙げられる。有機溶剤は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いてもよい。本実施形態に係る感光性樹脂組成物に含まれる有機溶剤の含有量は、目的等に応じて適宜選択することができる。例えば、感光性樹脂組成物に有機溶剤を含有させて固形分が３０質量％～６０質量％程度の溶液として用いることができる。以下、有機溶剤を含有する感光性樹脂組成物を「塗布液」ともいう。

[0092] 前記塗布液を、後述する支持体（重合体フィルム、金属板等）の表面上に塗布した後に乾燥させることにより、感光性樹脂組成物の塗膜である感光層を形成することができる。

[0093] 感光層の厚さは、特に制限されず、その用途により適宜選択できる。例えば、感光層の厚さは、乾燥後の厚さで１μm～１００μm程度であってもよい。支持体上に感光層を形成した場合、感光層の表面を保護層で被覆してもよい。保護層としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどが挙げられる。

[0094] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、後述する感光性エレメントの感光層の形成に適用することができる。すなわち、本開示の別の実施形態は、感光性樹脂組成物の感光性エレメントへの応用である。

[0095] また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、後述するレジストパターン付き基板の製造方法に使用できる。すなわち、本開示の別の実施形態は、感光性樹脂組成物のレジストパターン付き基板の製造方法への応用である。

[0096] ＜感光性エレメント＞

本実施形態に係る感光性エレメントは、支持体と、支持体上に設けられた感光層と、を備え、感光層が、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を含む。

感光層は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を用いてなる感光層である。
なお、感光層は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を用いて形成される塗膜であって、感光性樹脂組成物が未硬化状態のものである。感光性エレメントは、必要に応じて、保護層等のその他の層を備えていてもよい。

[0097] 図1に、感光性エレメントの一例を示す。図1に示す感光性エレメント1では、支持体2、感光層3及び保護層4がこの順に積層されている。感光性エレメント1は、例えば、以下のようにして得ることができる。まず、支持体2上に、感光性樹脂組成物（例えば、有機溶剤を含有する感光性樹脂組成物である塗布液）を塗布して塗布層を形成し、これを乾燥することで感光層3を形成する。次いで、感光層3における支持体2とは反対側の面を保護層4で被覆することにより、支持体2と、支持体2上に積層された感光層3と、感光層3上に積層された保護層4と、を備える感光性エレメント1が得られる。感光性エレメント1は、必ずしも保護層4を備えなくてもよい。

[0098] 支持体としては、重合体フィルム、金属板等を用いることができる。重合体フィルムとしては、耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム；ポリプロピレンフィルム；ポリエチレンフィルム）を用いることができる。金属板としては、特に制限されず、目的等に応じて適宜選択できる。金属板としては、例えば、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金などの金属板を挙げることができる。金属板として、好ましくは銅、銅系合金、鉄系合金等の金属板が挙げられる。

[0099] 支持体の厚さは、 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であってもよく、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であってもよく、 $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であってもよい。支持体の厚さが $1\mu\text{m}$ 以上であると、支持体を剥離する際に支持体が破れることが抑制される傾向にある。支持体の厚さが $100\mu\text{m}$ 以下であると、支持体を介して露光する場合、解像度の低下が抑制されやすい傾向にある。

[0100] 保護層としては、感光層の保護層に対する接着力が、感光層の支持体に対する接着力よりも小さくなる保護層が好ましい。保護層としては、低フィッ

シュアイのフィルムが好ましい。ここで、「フィッシュアイ」とは、材料を熱熔融し、混練、押し出し、2軸延伸、キャスト法等によりフィルムを製造する際に、材料の異物、未溶解物、酸化劣化物等がフィルム中に取り込まれたものを意味する。すなわち、「低フィッシュアイ」とは、フィルム中の前記異物等が少ないことを意味する。

[0101] 具体的に、保護層としては、耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルム（例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム；ポリプロピレンフィルム；ポリエチレンフィルム）を用いることができる。市販品としては、例えば、王子製紙株式会社製（例えば、アルファンMA-410、E-200K）、信越フィルム株式会社製等のポリプロピレンフィルム；帝人株式会社製のPSシリーズ（例えばPS-25）等のポリエチレンテレフタレートフィルムが挙げられる。なお、保護層は、支持体と同一種の部材であってもよく、異なる種類の部材であってもよい。

[0102] 保護層の厚さは、 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であってもよく、 $5\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であってもよく、 $5\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であってもよく、 $15\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であってもよい。保護層の厚さが $1\mu\text{m}$ 以上であると、保護層を剥がしながら感光層及び支持体を基板（例えば、回路形成用基板）上にラミネートする際、保護層が破れることを容易に抑制できる傾向にある。保護層の厚さが $100\mu\text{m}$ 以下であると、取扱い性及び廉価性に優れる傾向にある。

[0103] 本実施形態に係る感光性エレメントは、例えば、以下のようにして製造することができる。各成分を有機溶剤に溶解した塗布液を準備する工程と、塗布液を支持体上に塗布して塗布層を形成する工程と、塗布層を乾燥して感光層を形成する工程と、を備える製造方法で感光性エレメントを製造することができる。

[0104] 塗布液の支持体上への塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアークナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法により行うことができる。

[0105] 塗布層の乾燥は、塗布層から有機溶剤の少なくとも一部を除去することが

できれば特に制限はない。塗布層の乾燥は、70℃～150℃にて、5分間～30分間程度行うことが好ましい。乾燥後、感光層中の残存有機溶剂量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する観点から、2質量%以下であってもよい。

[0106] 感光性エレメントにおける感光層の厚さは、用途により適宜選択することができる。感光層の乾燥後の厚さは、1 μm ～100 μm であってもよく、1 μm ～50 μm であってもよく、5 μm ～40 μm であってもよい。感光層の厚さが1 μm 以上であることで、工業的な塗工が容易になる傾向にある。感光層の厚さが100 μm 以下であると、レジストパターンの密着性及び解像度が十分に得られやすい傾向にある。

[0107] 感光層の紫外線に対する透過率は、波長350 nm～420 nmの範囲の紫外線に対して、5%～75%であってもよく、10%～65%であってもよく、15%～55%であってもよい。透過率が5%以上であると、レジストパターンの密着性が十分に得られやすい傾向にある。透過率が75%以下であると、レジストパターンの解像度が十分に得られやすい傾向にある。なお、透過率は、紫外線分光計により測定することができる。紫外線分光計としては、例えば、株式会社日立製作所製の228A型Wビーム分光光度計が挙げられる。

[0108] 本実施形態に係る感光性エレメントは、クッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層などを備えていてもよい。これらの中間層としては、例えば、特開2006-098982号公報に記載の中間層を用いることができる。

[0109] 感光性エレメントの形態は特に制限されない。感光性エレメントは、例えば、シート状であってもよく、巻芯にロール状に巻き取った形態であってもよい。ロール状に巻き取る場合、支持体が外側になるように巻き取ることが好ましい。巻芯としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ABS樹脂（アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体）等のプラスチックなどが挙げられる。このようにして得られたロー

ル状の感光性エレクトロールの端面には、端面保護の観点から、端面セパレータを設置することが好ましく、耐エッジフュージョンの観点から、防湿端面セパレータを設置することが好ましい。感光性エレクトロールの梱包方法としては、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。

[0110] 本実施形態に係る感光性エレクトロールは、例えば、後述するレジストパターン付き基板の製造方法に好適に用いることができる。

[0111] <レジストパターン付き基板の製造方法>

本実施形態に係る感光性樹脂組成物又は感光性エレクトロールを用いて、レジストパターン付き基板を製造することができる。本実施形態に係るレジストパターン付き基板の製造方法は、(i) 本実施形態に係る感光性樹脂組成物、又は、本実施形態に係る感光性エレクトロールを用いて感光層を基板上に形成する工程（感光層形成工程）と、(ii) 感光層の少なくとも一部の領域に活性光線を照射し、前記領域を光硬化させて硬化物領域を形成する工程（露光工程）と、(iii) 感光層における硬化物領域以外の少なくとも一部を基板上から除去して、基板上にレジストパターンを形成する工程（現像工程）と、を有する。レジストパターン付き基板の製造方法は、必要に応じて、その他の工程を更に有していてもよい。

[0112] (i) 感光層形成工程

まず、本実施形態に係る感光性樹脂組成物、又は、本実施形態に係る感光性エレクトロールを用いて感光層を基板上に形成する。基板としては、例えば、絶縁層と、絶縁層上に形成された導体層とを備える基板（例えば、回路形成用基板）を用いることができる。絶縁層としては、例えば、ガラスエポキシ材が挙げられる。導体層としては、例えば、銅箔が挙げられる。

[0113] 基板上に感光層を形成する方法としては、例えば、感光性エレクトロールが保護層を有している場合には、保護層を除去した後、感光性エレクトロールの感光層を加熱しながら基板に圧着することにより行うことができる。これにより、基板と感光層と支持体とがこの順に積層された積層体を得られる。また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を基板上に塗布及び乾燥することによ

て感光層を形成してもよい。

[0114] 感光層形成工程は、密着性及び追従性に優れる観点から、減圧下で行うことが好ましい。圧着の際の感光層及び基板の少なくとも一方に対する加熱温度は、 $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ が好ましい。圧着圧力は、 $0.1\text{MPa}\sim 1.0\text{MPa}$ 程度（ $1\text{kgf}/\text{cm}^2\sim 10\text{kgf}/\text{cm}^2$ 程度）が好ましい。加熱温度及び圧着圧力は、これらに制限されず、必要に応じて適宜選択される。なお、感光層を $70^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ に加熱すれば、基板を予熱処理しておかなくてもよい。基板を予熱処理することで密着性及び追従性を更に向上させることもできる。

[0115] (i i) 露光工程

露光工程では、基板上に形成された感光層の少なくとも一部の領域に活性光線を照射することで、活性光線が照射された露光部が光硬化して潜像が形成される。この際、感光層上に存在する支持体が活性光線を透過する場合には、支持体を通して活性光線を照射することができる。一方、支持体が活性光線に対して遮光性を示す場合には、支持体を除去した後に感光層に活性光線を照射する。

[0116] 露光方法としては、例えば、アートワークと呼ばれる、ネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法（マスク露光法）が挙げられる。また、LDI（Laser Direct Imaging）露光法、DLP（Digital Light Processing）露光法等の直接描画露光法により活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。

[0117] 活性光線の光源としては、特に制限されず、公知の光源を用いることができる。光源としては、具体的には、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、ガスレーザ（アルゴンレーザ等）、固体レーザ（YAGレーザ等）、半導体レーザ、窒化ガリウム系青紫色レーザなどの、紫外線、可視光等を有効に放射する光源が挙げられる。

[0118] 活性光線の波長（露光波長）は、 $340\text{nm}\sim 430\text{nm}$ であってもよく

、350nm～420nmであってもよい。活性光線の波長が340nm～430nmであることで、解像度及び密着性（独立細線密着性）に優れたレジストパターンを優れた感度で更に効率的に形成することができる傾向にある。

[0119] (iii) 現像工程

現像工程では、感光層の未硬化部分が基板上から現像処理により除去されることで、感光層が光硬化した硬化物であるレジストパターンが基板上に形成される。感光層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去してから未露光部分の除去（現像）を行うことができる。現像処理としては、例えば、ウェット現像及びドライ現像が挙げられるが、ウェット現像が広く用いられている。

[0120] ウェット現像の場合、感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、公知の現像方法により現像する。現像方法としては、ディップ方式、パドル方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング、スクラッピング、揺動浸漬等を用いた方法が挙げられ、解像度が更に向上する観点から、高圧スプレー方式が好ましい。これら2種以上の方法を組み合わせて現像を行ってもよい。

[0121] 現像液の構成は、感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。現像液としては、アルカリ性水溶液、有機溶剤現像液等が挙げられる。

[0122] アルカリ性水溶液は、現像液として用いられる場合、安全且つ安定であり、操作性が良好である。アルカリ性水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ；リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩；ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩；ホウ砂（四ホウ酸ナトリウム）；メタケイ酸ナトリウム；水酸化テトラメチルアンモニウム；エタノールアミン；エチレンジアミン；ジエチレントリアミン；2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール；1,3-ジ

アミノ-2-プロパノール；モルホリンなどが用いられる。

[0123] アルカリ性水溶液としては、0.1質量%～5質量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1質量%～5質量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1質量%～5質量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1質量%～5質量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等が好ましい。アルカリ性水溶液のpHは、9～11であることが好ましい。アルカリ性水溶液の温度は、感光層のアルカリ現像性に合わせて調節される。アルカリ性水溶液は、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含むしてもよい。

[0124] 有機溶剤としては、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基を有するアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。アルカリ性水溶液が有機溶剤を含む場合、有機溶剤の含有量は、アルカリ性水溶液の全量を基準として、2質量%～90質量%であることが好ましい。

[0125] 有機溶剤現像液に用いられる有機溶剤としては、1,1,1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン等が挙げられる。引火防止のため、これらの有機溶剤に1質量%～20質量%の範囲で水を添加して有機溶剤現像液とすることが好ましい。

[0126] レジストパターン付き基板の製造方法は、未露光部分を除去した後、必要に応じて、60℃～250℃の加熱、又は、0.2J/cm²～10J/cm²のエネルギー量での露光を行うことによりレジストパターンを更に硬化する工程を更に有していてもよい。

[0127] <プリント配線板の製造方法>

本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、本実施形態に係るレジストパターン付き基板の製造方法によってレジストパターンが形成された基板

に対して、エッチング処理及びめっき処理からなる群より選ばれる少なくとも1種の処理を施す工程を有する。基板としては、例えば、絶縁層と、絶縁層上に形成された導体層とを備える基板（例えば、回路形成用基板）を用いることが好ましい。プリント配線板の製造方法は、必要に応じて、レジスト除去工程等のその他の工程を有していてもよい。基板のエッチング処理及びめっき処理は、形成されたレジストパターンをマスクとして用いて、基板の導体層等に対して行われる。

[0128] エッチング処理では、基板上に形成されたレジストパターン（硬化レジスト）をマスクとして用いて、硬化レジストによって被覆されていない導体層（例えば、回路形成用基板の導体層）をエッチング除去し、導体パターンを形成する。エッチング処理の方法は、除去すべき導体層に応じて適宜選択される。エッチング液としては、塩化第二銅水溶液、塩化第二鉄水溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素エッチング液等が挙げられる。これらの中でも、エッチファクタが良好な観点から、塩化第二鉄水溶液を用いることが好ましい。

[0129] めっき処理では、基板上に形成されたレジストパターン（硬化レジスト）をマスクとして用いて、硬化レジストによって被覆されていない導体層（例えば、回路形成用基板の導体層）上に銅、はんだ等をめっきする。めっき処理の後、硬化レジストを除去し、さらに、この硬化レジストによって被覆されていた導体層をエッチング処理して、導体パターンを形成する。めっき処理の方法は、電解めっき処理であってもよく、無電解めっき処理であってもよい。めっき処理としては、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき；ハイスローはんだめっき等のはんだめっき；ワット浴（硫酸ニッケル－塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき；ハード金めっき、ソフト金めっき等の金めっきなどが挙げられる。

[0130] エッチング処理又はめっき処理の後、基板上のレジストパターンは除去（剥離）される。レジストパターンの除去は、例えば、現像工程に用いたアルカリ性水溶液よりも更に強アルカリ性の水溶液を用いて行うことができる。

強アルカリ性の水溶液としては、1質量%～10質量%水酸化ナトリウム水溶液、1質量%～10質量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。中でも、1質量%～10質量%水酸化ナトリウム水溶液、又は、1質量%～10質量%水酸化カリウム水溶液を用いることが好ましく、1質量%～5質量%水酸化ナトリウム水溶液、又は、1質量%～5質量%水酸化カリウム水溶液を用いることがより好ましい。強アルカリ性の水溶液のレジストパターンへの付与方式としては、浸漬方式、スプレー方式等が挙げられる。これらの方式は、1種類単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0131] めっき処理を施してからレジストパターンを除去した場合、さらに、エッチング処理によって硬化レジストで被覆されていた導体層を除去し、導体パターンを形成することで所望のプリント配線板を製造することができる。エッチング処理の方法は、除去すべき導体層に応じて適宜選択される。例えば、上述のエッチング液を適用することができる。

[0132] プリント配線板の製造方法は、単層プリント配線板のみならず多層プリント配線板の製造にも適用可能であり、また、小径スルーホールを有するプリント配線板等の製造にも適用可能である。

[0133] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、プリント配線板の製造に好適に使用することができる。すなわち、本開示の好適な実施形態の一つは、感光性樹脂組成物のプリント配線板の製造への応用である。

[0134] また、本開示のより好適な実施形態は、感光性樹脂組成物の高密度パッケージ基板の製造への応用であり、感光性樹脂組成物のセミアディティブ工法への応用である。以下、セミアディティブ工法による配線板の製造工程の一例について、図2を参照しながら説明する。図2における部材の大きさは概念的なものであり、部材間の大きさの相対的な関係はこれに限定されない。

[0135] 図2(a)では、絶縁層15上に導体層10が形成された基板（例えば、回路形成用基板）を準備する。導体層10は、例えば、金属銅層である。図2(b)では、感光層形成工程により、基板の導体層10上に感光層32を形成する。図2(c)では、感光層32上にマスク20を配置し、露光工程

により、活性光線50を感光層32に照射して、マスク20が配置された領域以外の領域を露光して、感光層32に光硬化部を形成する。図2（d）では、感光層32において、光硬化部以外の領域を現像工程により基板上から除去することにより、光硬化部であるレジストパターン30を基板上に形成する。図2（e）では、光硬化部であるレジストパターン30をマスクとして用いためっき処理により、導体層10上にめっき層42を形成する。図2（f）では、光硬化部であるレジストパターン30を強アルカリの水溶液により剥離した後、フラッシュエッチング処理により、めっき層42の一部と、レジストパターン30でマスクされていた導体層10とを除去して導体パターン40を形成する。導体層10とめっき層42とでは、材質が同じであっても、異なってもよい。なお、図2では、マスク20を用いてレジストパターン30を形成する方法について説明したが、マスク20を用いずに直接描画露光法によりレジストパターン30を形成してもよい。

実施例

[0136] 以下、実施例により本開示を更に具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0137] <バインダーポリマーの合成>

（バインダーポリマー（A-1））

重合性単量体（モノマー）であるメタクリル酸81g、スチレン135g、メタクリル酸ベンジル69g、及び、メタクリル酸メチル15g（質量比：27／45／23／5）と、アゾビスイソブチロニトリル1.5gとを混合して「溶液a」を得た。

[0138] メチルセロソルブ60g及びトルエン40gの混合液（質量比：3：2）100gに、アゾビスイソブチロニトリル0.5gを溶解して「溶液b」を得た。

[0139] 攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、メチルセロソルブ180g及びトルエン120gの混合液（質量比：3：2）300gを投入した後、フラスコ内に窒素ガスを吹き込みつつ

攪拌しながら加熱して80℃まで昇温させた。

[0140] フラスコ内の前記混合液に、前記溶液 a を4時間かけて滴下した後、攪拌しながら80℃にて2時間保温した。次いで、フラスコ内の溶液に、前記溶液 b を10分間かけて滴下した後、フラスコ内の溶液を攪拌しながら80℃にて3時間保温した。さらに、フラスコ内の溶液を30分間かけて90℃まで昇温させ、90℃にて2時間保温した後、冷却してバインダーポリマー (A-1) の溶液を得た。

[0141] バインダーポリマー (A-1) の不揮発分 (固形分) は41.5質量%であり、重量平均分子量は44000であり、酸価は176mg KOH/gであり、分散度は2.2であった。なお、重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することにより導出した。GPCの条件を以下に示す。

[0142] [GPC条件]

ポンプ：日立 L-6000型 (株式会社日立製作所製)

カラム：以下の計3本、カラム仕様：10.7mmφ×300mm

GeI pack GL-R440

GeI pack GL-R450

GeI pack GL-R400M (以上、日立化成株式会社製)

溶離液：テトラヒドロフラン (THF)

試料濃度：固形分が40質量%の樹脂溶液を120mg採取し、5mLのTHFに溶解して試料を調製した。

測定温度：40℃

注入量：200μL

圧力：49kgf/cm² (4.8MPa)

流量：2.05mL/分

検出器：日立 L-3300型RI (株式会社日立製作所製)

[0143] (バインダーポリマー (A-2))

重合性単量体であるメタクリル酸 81 g、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 9 g、スチレン 141 g、及び、メタクリル酸ベンジル 69 g（質量比：27／3／47／23）と、アゾビスイソブチロニトリル 2.4 g とを混合して「溶液 c」を得た。溶液 a の代わりに溶液 c を用いたほかは、バインダーポリマー（A-1）の溶液を得るのと同様にして、バインダーポリマー（A-2）の溶液を得た。

[0144] バインダーポリマー（A-2）の不揮発分（固形分）は 41.7 質量％であり、重量平均分子量は 38000 であり、酸価は 176 mg KOH／g であり、分散度は 1.8 であった。

[0145] バインダーポリマー（A-1）及び（A-2）について、重合性単量体の質量比（％）、酸価、重量平均分子量、及び、分散度を表 1 に示す。なお、「－」は未配合を意味する。

[0146] [表1]

	メタクリル酸	メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル	スチレン	メタクリル酸 ベンジル	メタクリル酸 メチル	酸価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量	分散度
(A-1)	27	－	45	23	5	176	44000	2.2
(A-2)	27	3	47	23	－	176	38000	1.8

[0147] <感光性樹脂組成物の溶液の調製>

表 2 及び表 3 に示す各成分を、同表に示す配合量（単位：g）で、アセトン 9 g、トルエン 5 g 及びメタノール 5 g と混合することにより、実施例及び比較例の感光性樹脂組成物の溶液をそれぞれ調製した。表 2 及び表 3 に示す（A）成分の配合量は不揮発分の質量（固形分量）である。「－」は未配合を意味する。表 2 及び表 3 に示す各成分の詳細については、以下のとおりである。

[0148] （A）バインダーポリマー

（メタ）アクリル酸に由来する構造単位を有するバインダーポリマーとして、下記を使用した。

前記バインダーポリマー（A-1）及び（A-2）

[0149] （B）光重合性化合物

〔（b 1）成分〕

ビスフェノール A 型ジ（メタ）アクリレートである（b 1）成分として、下記を使用した。

BPE-100（新中村化学工業株式会社製）：2，2-ビス（4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル）プロパン

BPE-80N（新中村化学工業株式会社製）：2，2-ビス（4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル）プロパン

FA-324ME（日立化成株式会社製）：2，2-ビス（4-（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン

ABE-300（新中村化学工業株式会社製）：2，2-ビス（4-（アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン

FA-321M（日立化成株式会社製）：2，2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン

FA-3200MY（日立化成株式会社製）：2，2-ビス（4-（メタクリロキシエトキシプロポキシ）フェニル）プロパン

〔（b 2）成分〕

カプロラクトン構造及び2個以上の重合性不飽和結合を有する化合物である（b 2）成分として、下記を使用した。

DPCA-20（日本化薬株式会社製）：前記式〔I〕で表される化合物（式〔I 1〕で表される基の数：2、m：全て1、 R^2 及び R^3 ：全て水素原子）

DPCA-30（日本化薬株式会社製）：前記式〔I〕で表される化合物（式〔I 1〕で表される基の数：3、m：全て1、 R^2 及び R^3 ：全て水素原子）

〔（b 3）その他の光重合性化合物〕

上記（b 1）及び（b 2）以外の光重合性化合物として、下記を使用した。

FA-024M（日立化成株式会社製）：PO・EO・PO変性ポリプロ

ピレングリコール # 700 ジメタクリレート

D P H A (日本化薬株式会社製) : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

P e n t a e r y t h r i t o l t e t r a a c r y l a t e (P o l y s c i e n c e s 社製) : ペンタエリスリトールテトラメタクリレート

[0150] (C) 光重合開始剤

B - C I M (H a m p f o r d 社製、2 - (2 - クロロフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体) : 2, 2' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4, 4' , 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール

[0151] (D) 増感剤

E A B (保土谷化学工業株式会社製) : 4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン

2, 4 - D M O P - D S P : 3, 5 - ビス (2, 4 - ジメトキシベンジリデンジシクロペンタノ [b, e]) - 4 - (2, 4 - ジメトキシフェニル) ピリジン

P Y R - 1 (株式会社日本化学工業所製) : 1 - フェニル - 3 - (4 - メトキシスチリル) - 5 - (4 - メトキシフェニル) ピラゾリン

D B A (川崎化成工業株式会社) : 9, 10 - ジブトキシアントラセン

[0152] (E) アミン化合物

L C V (山田化学工業株式会社製) : ロイコクリスタルバイオレット

[0153] 染料

M K G (大阪有機化学工業株式会社製) : マラカイトグリーン

[0154]

[表2]

成分			実施例					
			1	2	3	4	5	6
(A)	(A-1)		58	—	—	—	—	—
	(A-2)		—	58	58	58	58	58
(B)	(b1)	BPE-100	10	10	10	—	—	—
		BPE-80N	—	—	—	10	—	—
		FA-324ME	—	—	—	—	10	—
		ABE-300	—	—	—	—	—	10
		FA-321M	22	22	9	22	22	22
		FA-3200MY	—	—	18	—	—	—
	(b2)	DPCA-20	5	—	5	—	5	—
		DPCA-30	—	5	—	5	—	5
	(b3)	FA-024M	5	5	—	5	5	5
		DPHA	—	—	—	—	—	—
(C)	Pentaerythritol tetraacrylate		—	—	—	—	—	—
	B-CIM		4	4	4	4	4	4
(D)	EAB		0.4	—	—	—	0.4	—
	2,4-DMOP-DSP		—	0.21	—	—	—	0.21
	PYR-1		—	—	0.13	—	—	—
	DBA		—	—	—	0.6	—	—
(E)	LCV		0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
染料	MKG		0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03

[0155]

[表3]

成分			比較例			
			1	2	3	4
(A)	(A-1)		—	—	—	—
	(A-2)		58	58	58	58
(B)	(b1)	BPE-100	—	10	10	—
		BPE-80N	—	—	—	—
		FA-324ME	—	—	—	—
		ABE-300	—	—	—	—
		FA-321M	—	22	22	—
		FA-3200MY	—	—	—	—
	(b2)	DPCA-20	5	—	—	—
		DPCA-30	—	—	—	42
	(b3)	FA-024M	37	5	5	—
		DPHA	—	5	—	—
		Pentaerythritol tetraacrylate	—	—	5	—
(C)	B-CIM		4	4	4	4
(D)	EAB		—	—	—	—
	2,4-DMOP-DSP		—	—	—	—
	PYR-1		0.13	0.13	0.13	0.13
	DBA		—	—	—	—
(E)	LCV		0.65	0.65	0.65	0.65
染料	MKG		0.03	0.03	0.03	0.03

[0156] <感光性エレメントの作製>

前記感光性樹脂組成物の溶液を厚さ $16\ \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、商品名：FB-40、以下「支持体」という。）上にそれぞれ塗布した後、 70°C 及び 110°C の熱風対流式乾燥器で順次乾燥処理して、乾燥後の厚さが $25\ \mu\text{m}$ である感光層を形成した。この感光層上にポリエチレンフィルム（王子製紙株式会社製、商品名：E-200K、以下「保護層」という。）を貼り合わせ、支持体と感光層と保護層とが順に積層された感光性エレメントをそれぞれ得た。

[0157] <積層基板の作製>

ガラスエポキシ材と、その両面に形成された銅箔（厚さ $16\ \mu\text{m}$ ）とからなる銅張積層板（日立化成株式会社製、商品名：MCL-E-679F、以下「基板」という。）を加熱して 80°C に昇温させた後、実施例及び比較例に係る感光性エレメントを基板の銅表面にラミネート（積層）した。ラミネ

ートは、保護層を除去しながら、各感光性エレメントの感光層が基板の銅表面に密着するようにして、温度 110°C 、ラミネート圧力 4 kgf/cm^2 (0.4 MPa) の条件下で行った。このようにして、基板の銅表面上に感光層及び支持体が積層された積層基板を得た。得られた積層基板は 23°C まで放冷した。

[0158] <解像度及び密着性の評価>

ライン幅 (L) / スペース幅 (S) (以下、「L/S」と記す。) が $3/3 \sim 30/30$ (単位: μm) である描画パターンを用いて、41段ステップブレットの残存段数が14段となるエネルギー量で支持体を介して前記積層基板の感光層を露光 (描画) した。次に、支持体を剥離した後、1質量%炭酸ナトリウム水溶液を 30°C にて60秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去した。このようにして、基板の銅表面上に、感光性樹脂組成物の硬化物からなるレジストパターンを形成した。

[0159] 現像後、スペース部分 (未露光部分) がきれいに除去され、且つ、ライン部分 (露光部分) が不良 (蛇行、欠け等) を生じることなく形成されたレジストパターンにおけるライン幅/スペース幅の値のうちの最小値により、解像度、及び、密着性 (独立細線密着性) を評価した。この数値が小さいほどレジストパターンの解像度及び密着性が共に良好であることを意味する。なお、得られたレジストパターンは、光学顕微鏡を用いて、倍率1000倍で拡大して観察することで不良の有無を確認した。結果を表4及び表5に示す。

[0160] <機械特性 (伸度) の評価>

$10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ の長方形の開口を有するマスクを通して、前記積層基板の感光層を 150 mJ/cm^2 で露光した。次に、支持体を剥離した後、最少現像時間の2倍の時間で現像して硬化レジストを得た。卓上形精密万能試験機オートグラフ (株式会社島津製作所製、商品名: AGS-X) を用いて、チャック間距離を 20 mm に固定し、作製した $10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ の硬化レジストを 5 mm/min の速度で引っ張り、その際の硬化レジストの伸度

を下記基準に基づき評価した。結果を表4及び表5に示す。

A：硬化レジストの伸度が0.2 mm以上である。

B：硬化レジストの伸度が0.1 mm以上0.2 mm未満である。

C：硬化レジストの伸度が0.1 mm未満である。

[0161] [表4]

項目	実施例					
	1	2	3	4	5	6
解像度及び密着性(μm)	7	7	7	7	7	7
伸度	A	A	A	A	A	A

[0162] [表5]

項目	比較例			
	1	2	3	4
解像度及び密着性(μm)	16	10	10	20
伸度	B	B	B	C

[0163] 表4及び表5から明らかなように、実施例においては、レジストの解像度、密着性及び機械特性のいずれにも優れていた。

[0164] 一方、ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート((b1)成分)を含有しない感光性樹脂組成物を用いた比較例1及び4においては、レジストパターンの解像度、密着性及び機械特性が実施例よりも劣っていた。また、カプロラクトン構造及び2個以上の重合性不飽和結合を有する化合物((b2)成分)を含有しない感光性樹脂組成物を用いた比較例2及び3においては、感光性樹脂組成物のレジストパターンの機械特性が実施例よりも劣っていた。

符号の説明

[0165] 1…感光性エレメント、2…支持体、3…感光層、4…保護層、10…導体層、15…絶縁層、20…マスク、30…レジストパターン、32…感光層、40…導体パターン、42…めっき層、50…活性光線。

請求の範囲

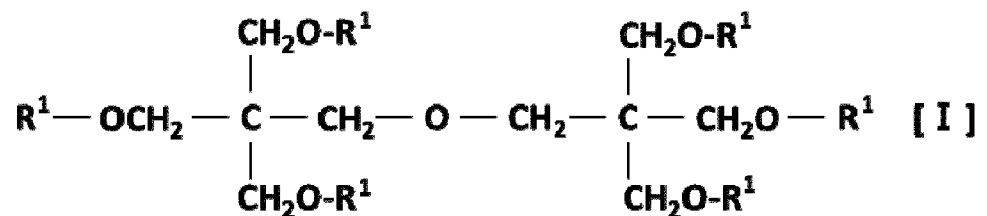
〔請求項1〕 バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含む、

前記バインダーポリマーが、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位を有するバインダーポリマーを含み、

前記光重合性化合物が、ビスフェノール A 型ジ（メタ）アクリレートと、カプロラクトン構造及び 2 個以上の重合性不飽和結合を有する化合物と、を含む、感光性樹脂組成物。

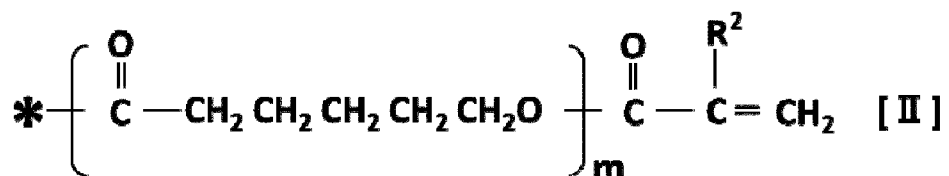
〔請求項2〕 前記カプロラクトン構造及び 2 個以上の重合性不飽和結合を有する化合物が、下記一般式〔I〕で表される化合物を含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

〔化1〕



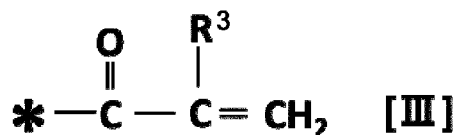
〔式中、6 個の R¹は、R¹のすべてが下記一般式〔II〕で表される基である態様、又は、1～5 個の R¹が下記一般式〔II〕で表される基であり、且つ、残余の R¹が下記一般式〔III〕で表される基である態様である。〕

〔化2〕



〔式中、R²は水素原子又はメチル基を示し、mは1又は2を示し、「*」は結合手であることを示す。〕

[化3]

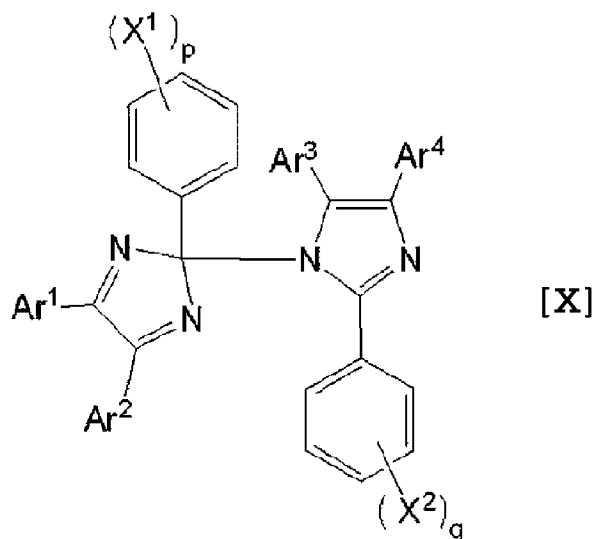


[式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、「*」は結合手であることを示す。]

[請求項3] 前記カプロラクトン構造及び2個以上の重合性不飽和結合を有する化合物の含有量が、前記バインダーポリマー100質量部に対して100質量部未満である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記光重合開始剤が、下記一般式[X]で表される化合物を含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[化4]

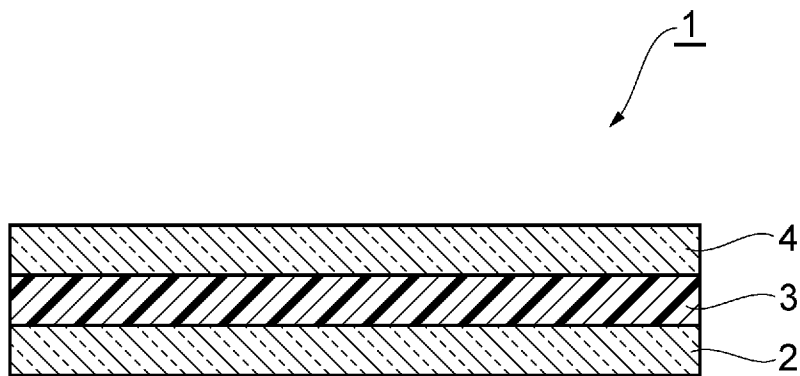


[式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 及び Ar^4 は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基及びアルコキシ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の置換基で置換されていてもよいアリール基を示し、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基又はアルコキシ基を示し、 p 及び q は、それぞれ独立に、1～5の整数を示す。 p が2以上の場合、複数存在する X^1 はそれぞれ同一でも異なってもよく、 q が2以上の場合、複数存在する X^2 はそ

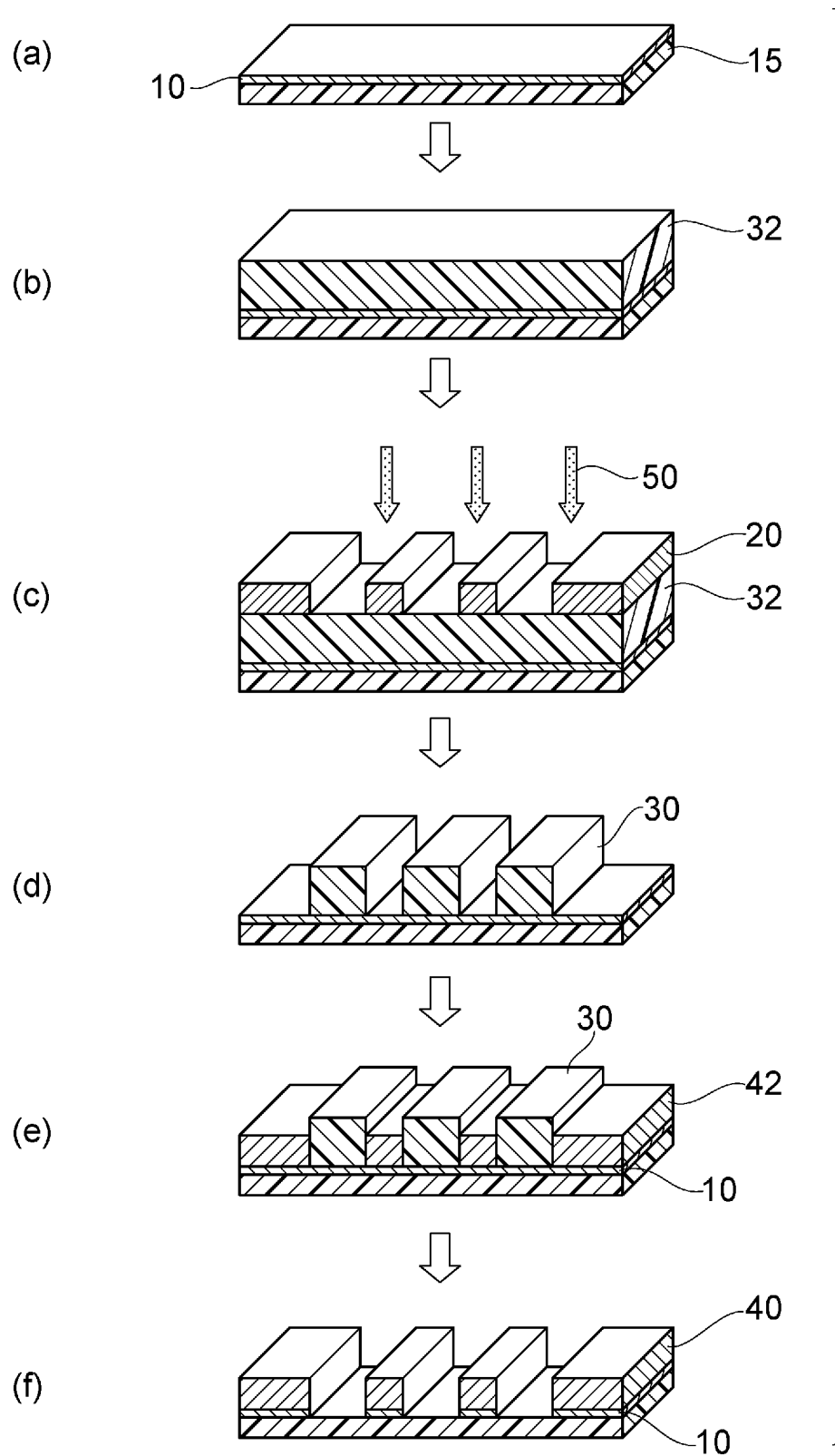
れぞれ同一でも異なってもよい。]

- [請求項5] 支持体と、前記支持体上に設けられた感光層と、を備え、
前記感光層が、請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を含む、感光性エレメント。
- [請求項6] 請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、又は、請求項5に記載の感光性エレメントを用いて感光層を基板上に形成する工程と、
前記感光層の少なくとも一部の領域に活性光線を照射し、前記領域を光硬化させて硬化物領域を形成する工程と、
前記感光層における前記硬化物領域以外の少なくとも一部を前記基板上から除去して、前記基板上にレジストパターンを形成する工程と、
を有する、レジストパターン付き基板の製造方法。
- [請求項7] 前記活性光線の波長が340nm～430nmである、請求項6に記載のレジストパターン付き基板の製造方法。
- [請求項8] 請求項6又は7に記載のレジストパターン付き基板の製造方法によってレジストパターンが形成された基板に対して、エッチング処理及びめっき処理からなる群より選ばれる少なくとも1種を施す工程を有する、プリント配線板の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(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)

G03F7/027

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-020629 A (Fujifilm Corp.), 31 January 2008 (31.01.2008), claims; examples 3, 4; table 1; chemical formulae 48, 49, 56; paragraphs [0001] to [0006], [0022] to [0033], [0307] to [0348] & CN 101105631 A	1-8
X	JP 2001-318461 A (Nichigo-Morton Co., Ltd.), 16 November 2001 (16.11.2001), claims; examples 1 to 6; comparative example 2; tables 1 to 4; paragraphs [0001] to [0007], [0048], [0050] to [0082] (Family: none)	1-8

☐ 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
06 February 2017 (06.02.17)

Date of mailing of the international search report
21 February 2017 (21.02.17)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2008-020629 A (富士フイルム株式会社) 2008.01.31, [特許請求の範囲], 実施例3, 4, [表1], [化48], [化49], [化56], [0001] - [0006], [0022] - [0033], [0307] - [0348] & CN 101105631 A	1-8
X	JP 2001-318461 A (ニチゴー・モートン株式会社) 2001.11.16, [特許請求の範囲], 実施例1-6, 比較例2, [表1-4], [0001] - [0007], [0048], [0050] - [0082] (ファミリーなし)	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

06.02.2017

国際調査報告の発送日

21.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2H

8359

電話番号 03-3581-1101 内線 3231