

(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
2014 年 9 月 25 日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/148273 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/033 (2006.01) *H05K 3/06* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/18* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/055866
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)
- (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 2013-057222 2013 年 3 月 19 日(19.03.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤井 徹文(FUJII, Tetsufumi); 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 櫛田 昌孝(KUSHIDA, Masataka); 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP). 石充(ISHI, Mitsuru); 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所 (TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都

新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 特許業務法人太陽国際特許事務所 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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 MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性エレメント、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: This photosensitive resin composition contains a binder polymer (component (A)), a photopolymerizable compound (component (B)), a photopolymerization initiator (component (C)), and a compound that has a (poly)ethylene oxide as a structural unit (component (D)). The binder polymer (component (A)) has (A1) a structural unit which is derived from at least one substance that is selected from the group consisting of styrene, styrene derivatives, benzyl (meth)acrylate and benzyl (meth)acrylate derivatives, and the content of the structural unit in the total solid content of the binder polymer is 10-60% by mass. In addition, the content of the (poly)ethylene oxide structural unit relative to the total solid content of the component (A) and the component (B) is 25% by mass or more.

(57) 要約: 本発明の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、(D)成分: (ポリ)エチレンオキシドを構造単位として有する化合物と、を含有する。(A)成分: バインダーポリマーが、(A1) スチレン若しくはスチレン誘導体及びベンジル(メタ)アクリレート若しくはベンジル(メタ)アクリレート誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来する構造単位を有し、バインダーポリマーの固形分総量における前記構造単位の含有率が 10 質量%~60 質量%である。そして、(A)成分と(B)成分の固形分総量に対する、(ポリ)エチレンオキシドの構造単位の含有率が、25 質量%以上である。



WO 2014/148273 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] 本発明は、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] 従来、プリント配線板の製造分野において、エッチング処理、めっき処理等に用いられるレジスト材料として感光性樹脂組成物、及び感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂層と支持体と保護フィルムとを有する感光性エレメントが広く用いられている。

[0003] プリント配線板は、上記感光性エレメントを回路形成用基板上にラミネートし、前記感光性樹脂層をパターン状に露光した後、未露光部を現像液で除去してレジストパターンを形成し、エッチング処理又はめっき処理を施して基板上に回路を形成した後、露光部である硬化部分を基板上から剥離して除去する方法によって製造されている。

[0004] 上記現像液としては、環境性及び安全性の見地から、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液等のアルカリ現像液が主流となっている。感光性樹脂層の未露光部分は、これら現像液による現像及び水洗のスプレー圧により、基板から除去される。したがって、感光性樹脂組成物には、露光後、現像及び水洗のスプレー圧によって破損しない、優れたテント信頼性（テンティング性）を有する硬化膜（レジストパターン）を形成可能であることが求められる。また、硬化膜が現像及び水洗のスプレー圧によって基板から剥離しないよう、密着性を高める必要がある。

[0005] 優れたテント信頼性を有するためには感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の柔軟性を高めることが効果的である。しかし、硬化膜の柔軟性を高め

ると、硬化膜の耐アルカリ性が低下し、解像性が低下する問題がある。

[0006] 特に、最近ではマスクを必要とせず、CAD (computer-aided design) で作製したパターンをレーザー光により直接描画する方法として、LDI (laser direct imaging) 方式が採用されている。しかしながら、スループットの観点から、より少ない露光量での使用が求められるLDI方式に用いられるレジスト材料には、低露光量及び低硬化度での耐アルカリ性が要求されるため、剛直な骨格の化合物が使用されることが多い。しかしながら、剛直な骨格の化合物はテンティング性を低下させるため、LDI方式で高スループット、高解像度及び高テンティング性を併せ持つレジストはこれまで開発されなかった。例えば、特開2006-234995号公報、特開2007-122028号公報、国際公開第2008/078483号公報、特開2009-69465号公報、及び国際公開第2010/103918号公報に記載の感光性樹脂組成物を用いた場合でも、改善の余地があった。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] そこで本発明は、低露光量でもレジストパターンを形成することが可能であり、形成される硬化膜のテント信頼性、解像性及び密着性に優れる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また、上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

[0008] 前記課題を解決するための具体的手段は以下の通りである。

- <1> (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、
(D) 成分：(ポリ) エチレンオキサイド $[-(C_2H_4O)_n-]$: n は1以上を構造単位として有する化合物と、を含有し、

前記（Ａ）成分：バインダーポリマーが、（Ａ１）スチレン、スチレン誘導体、ベンジル（メタ）アクリレート及びベンジル（メタ）アクリレート誘導体からなる群より選択される少なくとも１種に由来する構造単位を有し、バインダーポリマーの固形分総量における前記構造単位の含有率が１０質量％～６０質量％であり、

前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の固形分総量に対する、前記（ポリ）エチレンオキサイド〔－（ C_2H_4O ）_n－〕の構造単位の含有率が、２５質量％以上である、感光性樹脂組成物。

[0009] ＜２＞ 前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ２）（メタ）アクリル酸アルキル（アルキル基の炭素数が１～２０）に由来する構造単位を含有する、前記＜１＞に記載の感光性樹脂組成物。

[0010] ＜３＞ 支持フィルムと、

前記支持フィルム上に設けられる、前記＜１＞又は＜２＞に記載の感光性樹脂組成物の塗膜である感光性樹脂層と、

を有する感光性エレメント。

[0011] ＜４＞ 前記＜１＞又は＜２＞に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された感光性樹脂層を基板上に積層する積層工程と、

前記感光性樹脂層の少なくとも一部の領域に活性光線を照射して、前記領域を硬化させる露光工程と、

前記感光性樹脂層の前記領域以外の未露光部分を前記基板上から除去することにより、前記基板上に、前記感光性樹脂組成物の硬化物で構成されるレジストパターンを形成する現像工程と、

を有するレジストパターン付き基板の製造方法。

[0012] ＜５＞ 前記＜４＞に記載の方法により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工程を含む、プリント配線板の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、低露光量でもレジストパターンを形成することが可能であり、形成される硬化膜のテント信頼性、解像性及び密着性に優れる感光性

樹脂組成物を提供することが可能となる。また、上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可能となる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の感光性エレメントの一実施形態を示す端面図である。

[図2]本発明の感光性エレメントの仕様箇所を例示する工程図である。

[図3]テント信頼性の評価に用いる穴破れ数測定用基板の上面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0016] 本明細書における「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の少なくとも一方を意味し、「(メタ)アクリレート」とは「アクリレート」及びそれに対応する「メタクリレート」の少なくとも一方を意味し、「(メタ)アクリロキシ」とは「アクリロキシ」及び「メタクリロキシ」の少なくとも一方を意味する。

また「(ポリ)エチレンオキサイド」又は「(ポリ)オキシエチレン」とは、オキシエチレン基及び2以上のエチレン基がエーテル結合で連結したポリオキシエチレン基の少なくとも1種を意味し、また「(ポリ)プロピレンオキサイド」又は「(ポリ)オキシプロピレン」とは、オキシプロピレン基及び2以上のプロピレン基がエーテル結合で連結したポリオキシプロピレン基の少なくとも1種を意味する。

[0017] 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。また「～」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。更に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

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の物質の合計量を意味する。また、「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、二以上の層が脱着可能であってもよい。

[0018] <感光性樹脂組成物>

本実施形態の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、（Ｄ）成分：（ポリ）エチレンオキサイド〔－（ C_2H_4O ）_n－：nは1以上〕を構造単位として有する化合物（以降「（ポリ）エチレンオキサイド化合物」と称する場合がある）と、を含有する。前記（Ａ）成分：バインダーポリマーが、（Ａ１）スチレン、スチレン誘導体、ベンジル（メタ）アクリレート及びベンジル（メタ）アクリレート誘導体からなる群より選択される少なくとも１種に由来する構造単位（以降「構造単位（Ａ１）」と称する場合がある。）を有し、バインダーポリマーの固形分総量における前記構造単位（Ａ１）の含有率は、１０質量％～６０質量％である。そして、前記（Ａ）成分と前記（Ｂ）成分の固形分総量に対する、前記（ポリ）エチレンオキサイド〔－（ C_2H_4O ）_n－〕の構造単位の含有率が、２５質量％以上である。

[0019] ここで、（Ｄ）成分：（ポリ）エチレンオキサイド化合物は、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分又は（Ｃ）成分を兼ねていてもよく、（Ａ）～（Ｃ）成分以外の成分として含有されていてもよい。前記感光性樹脂組成物は、必要に応じてその他の成分を更に含んでもよい。

[0020] 構造単位（Ａ１）を１０質量％～６０質量％含有するバインダーポリマーを用い、且つ（ポリ）エチレンオキサイドの構造単位の含有率を２５質量％以上に調整することで、低露光量でもレジストパターンを形成することが可能であり、形成される硬化膜のテント信頼性、解像性及び密着性に優れる感光性樹脂組成物とすることができる。

以下では、各成分について詳細に説明する。

[0021] 〔（Ａ）成分：バインダーポリマー〕

感光性樹脂組成物は、（Ａ）成分としてバインダーポリマー少なくとも１

種を含有する。そして、前記バインダーポリマーは、スチレン、スチレン誘導体、ベンジル（メタ）アクリレート及びベンジル（メタ）アクリレート誘導体からなる群より選択される少なくとも１種に由来する構造単位（Ａ１）を有し、バインダーポリマー固形分総量における構造単位（Ａ１）の含有率は、１０質量％～６０質量％である。バインダーポリマー固形分総量における構造単位（Ａ１）を特定量含むことにより、バインダーポリマーの柔軟性を維持しながら、硬化物としたときの密着性に優れる。

[0022] ・構造単位（Ａ１）

バインダーポリマーの少なくとも１種は、スチレン、スチレン誘導体、ベンジル（メタ）アクリレート及びベンジル（メタ）アクリレート誘導体からなる群より選択される少なくとも１種に由来する構造単位（Ａ１）を有する。中でも、スチレン及びスチレン誘導体から選択される少なくとも１種に由来する構造単位を有することが好ましい。

[0023] バインダーポリマーにおける構造単位（Ａ１）の含有率は、密着性及び剥離特性を共に良好にする見地から、バインダーポリマーの固形分総量中、１０質量％～６０質量％である。中でも、（Ａ１）の含有率の下限値は、１３質量％以上であることが好ましく、１５質量％であることがより好ましく、１７質量％以上であることが更に好ましい。（Ａ１）の含有率の上限値は、５０質量％以下であることがより好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、３０質量％以下であることが更に好ましく、２５質量％以下であることが特に好ましい。この含有率が１０質量％以上であると、密着性が向上する傾向があり、６０質量％以下であると、剥離片が大きくなることを抑制し、剥離時間が長くなることを抑制でき、テンティング性が向上する傾向がある。剥離片とは、感光性樹脂組成物の硬化物で構成されるレジストパターンを剥離する際に発生する破片をいう。

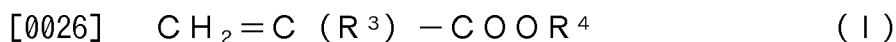
[0024] スチレン誘導体の具体例としては、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、*p*-クロロスチレン等の α -位又は芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体を挙げることができる。

ベンジル（メタ）アクリレート誘導体の具体例としては、4-メチルベンジル（メタ）アクリレート、4-エチルベンジル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルベンジル（メタ）アクリレート、4-メトキシベンジル（メタ）アクリレート、4-エトキシベンジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシベンジル（メタ）アクリレート及び4-クロロベンジル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0025] ・構造単位（A2）

前記（A）バインダーポリマーの少なくとも1種は、（A2）（メタ）アクリル酸アルキル（アルキル基の炭素数が1～20）に由来する構造単位（以降「構造単位（A2）」と称する場合がある）を有することが好ましい。

（メタ）アクリル酸アルキルにおけるアルキル基は、直鎖状又は分岐状のいずれであってもよい。（メタ）アクリル酸アルキルとしては、下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。



[0027] 一般式（1）中、 R^3 は水素原子又はメチル基を示し、 R^4 は炭素数1～20のアルキル基を示す。

[0028] 一般式（1）中の R^4 で示される炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの構造異性体が挙げられる。 R^4 で示される炭素数1～20のアルキル基は、置換基を有していてもよい。前記置換基としては、水酸基、エポキシ基、ハロゲン原子等を挙げることができる。 R^4 で示される炭素数1～20のアルキル基が置換基を有する場合、置換基の数及び置換位置は特に制限されない。

[0029] 前記（メタ）アクリル酸アルキルにおけるアルキル基は、炭素数が1～20であることが好ましく、テンティング性をより向上させる観点から、炭素数が5～20であることがより好ましく、炭素数が8～14であることが更に好ましい。

[0030] 一般式(1)で表される化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ウンデシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等が挙げられる。これらは1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0031] バインダーポリマーが構造単位(A2)を含む場合、バインダーポリマー総質量中における構造単位(A2)の含有率は、密着性、解像性及び現像性の観点から、1質量%~70質量%であることが好ましく、30質量%~65質量%であることがより好ましく、45質量%~60質量%であることが更に好ましい。この含有率を1質量%以上とすることで硬化膜のテンディング性がより向上し、70質量%以下とすることで解像性及び密着性が更に向上する。

[0032] ・構造単位(A3)

バインダーポリマーの少なくとも1種は、アルカリ現像性の見地から、カルボキシ基を有することが好ましい。カルボキシ基を含むバインダーポリマーは、例えば、カルボキシ基を有する重合性単量体を用いてラジカル重合させることにより製造することができる。以降、カルボキシ基を有する重合性単量体由来する構造単位を「構造単位(A3)」と称する場合がある。カルボキシ基を有する重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸； α -ブromoアクリル酸、 α -クロルアクリル酸、 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；マレイン酸；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誘導体；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、プロピオール酸等が挙げられ、(メタ)アクリル酸

が好ましく、メタクリル酸がより好ましい。

[0033] バインダーポリマーが構造単位 (A 3) を含む場合、アルカリ現像性と現像液耐性のバランスの見地から、バインダーポリマーの総質量中、構造単位 (A 3) の含有率は 12 質量%~50 質量%であることが好ましく、アルカリ現像性により優れる点から、15 質量%~35 質量%であることがより好ましく、15 質量%~30 質量%が更に好ましい。

[0034] ・その他の構造単位

バインダーポリマーは、上記 (A 1) ~ (A 3) 以外のその他の構造単位を含んでいてもよい。その他の構造単位は、次のような重合性単量体に由来する構造単位であってもよい。上記重合性単量体としては、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；ビニルー 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；マレイン酸無水物等の有機酸誘導体などが挙げられる。これらは 1 種単独で、又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

[0035] バインダーポリマー総質量中におけるその他の構造単位の含有率は、密着性、解像性及び現像性の観点から、10 質量%以下であることが好ましく、5 質量%以下であることがより好ましく、実質含有しない (0.5 質量%以下である) ことが更に好ましい。

つまり、バインダーポリマーの固形分総質量中における、構造単位 (A 1)、(A 2) 及び (A 3) の総量の含有率は、90 質量%以上であることが好ましく、95 質量%以上であることがより好ましく、99.5 質量%以上であることが更に好ましい。

[0036] ・バインダーポリマー

バインダーポリマーは、それぞれの構造単位に対応する単量体を重合させることにより得られる。重合方法としては、ラジカル重合を挙げることができる。

このようにして得られる共重合体において各構造単位は、いわゆるランダム共重合体のように共重合体中にランダムに含まれていてもよく、或いはブ

ロック共重合体のように一部の特定の構造単位が局在して存在する共重合体であってもよい。そして、それぞれの構造単位は、単一種であっても複数種であってもよい。

[0037] バインダーポリマーとしては、構造単位（A 1）、（A 2）及び（A 3）を有するバインダーポリマーを用いてもよいし、構造単位（A 1）を有するバインダーポリマーと構造単位（A 2）及び（A 3）の少なくとも一方を有するバインダーポリマーとを併用してもよい。構造単位（A 1）を有するバインダーポリマーは、構造単位（A 2）及び（A 3）の少なくとも一方を更に有していてもよい。

[0038] 更に、構造単位（A 1）、（A 2）及び（A 3）のいずれも有しない他のバインダーポリマーを併用してもよい。他のバインダーポリマーとしては、アルカリ水溶液に可溶で皮膜形成可能なものであれば特に制限はない。例えば、アクリル系樹脂（但し、構造単位（A 1）、（A 2）又は（A 3）を含まないもの）、エポキシ系樹脂、アミド系樹脂、アミドエポキシ系樹脂、アルキド系樹脂、及びフェノール系樹脂が挙げられる。中でも、アルカリ現像性の観点から、アクリル系樹脂が好ましい。これらは1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0039] 他のバインダーポリマーを用いる場合でも、バインダーポリマー固形分総量における構造単位（A 1）の含有率は、10質量%～60質量%である。中でも、（A 1）の含有率の下限値は、13質量%以上であることが好ましく、15質量%であることがより好ましく、17質量%以上であることが更に好ましい。（A 1）の含有率の上限値は、50質量%以下であることがより好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることが更に好ましく、25質量%以下であることが特に好ましい。

[0040] また、他のバインダーポリマーを用いる場合、バインダーポリマー固形分総量における他のバインダーポリマーの含有率は10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。他のバインダーポリマーは実質含有しない（0.5質量%以下）ことが更に好ましく、他のバイン

ダーポリマーは含有しないことが特に好ましい。

- [0041] バインダーポリマーの重量平均分子量は、耐現像液性及びアルカリ現像性のバランスの見地から、20,000～300,000であることが好ましく、30,000～200,000であることがより好ましく、40,000～100,000であることが更に好ましい。

なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定され、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算された値であり、測定条件は実施例と同一である。

- [0042] バインダーポリマーの酸価は、120mg KOH/g～200mg KOH/gであることが好ましく、150mg KOH/g～170mg KOH/gであることがより好ましい。

- [0043] (A)成分であるバインダーポリマーは、1種単独で、又は2種以上を組み合わせて用いることができる。2種類以上を組み合わせて用いる場合のバインダーポリマーとしては、異なる共重合成分からなる2種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の2種類以上のバインダーポリマー等が挙げられる。なお、バインダーポリマーの分散度とは、重量平均分子量(M_w)を数平均分子量(M_n)で除して得られる。

- [0044] (A)成分であるバインダーポリマーの含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して30質量部～80質量部とすることが好ましく、40質量部～75質量部とすることがより好ましく、50質量部～70質量部とすることが更に好ましい。(A)成分の含有量がこの範囲であると、感光性樹脂組成物の塗膜性及び光硬化物の強度がより良好となる。

- [0045] [(B)成分：光重合性化合物]

前記感光性樹脂組成物は、(B)成分として光重合性化合物の少なくとも1種を含む。(B)成分である光重合性化合物は、特に制限されず、通常用いられる光重合性化合物から適宜選択して用いることができる。光重合性化

合物として、光重合可能な不飽和二重結合を有する化合物を挙げることができる。

[0046] 具体的に、光重合性化合物としては、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレンポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等のポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート；2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエチレンオキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエチレンオキシポリプロピレンオキシ）フェニル）プロパン等のビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物； γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチレン- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチレン- α -フタレート、 β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチレン- α -フタレート等のフタル酸誘導体；（メタ）アクリル酸アルキル；などが挙げられる。

[0047] これらの中でも、密着性及び解像性の観点から、光重合性化合物としては、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物及びポリアルキレングリコールポリ（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種を含むことが好ましく、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物の少なくとも1種及びポリアルキレングリコールポリ（メタ）アクリレートの少なくとも1種を併用することがより好ましく、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエチレンオキシ）フェニル）プロパンの少なくとも1種及びポリエチレングリコールポリ（メタ）アクリレートの少なくとも1種を併用することが更に好ましい。

[0048] 2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエチレンオキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキ

シジエチレンオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタエチレンオキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタデカエチレンオキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

[0049] 2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエチレンオキシ)フェニル)プロパンの中でも、商業的に入手可能なものとして、例えば、EO変性ビスフェノールA系ジメタクリレート(一分子中のオキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が2.6)(新中村化学工業株式会社製、製品名「BPE-100」)、EO変性ビスフェノールA系ジメタクリレート(一分子中のオキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が10)(新中村化学工業株式会社製、製品名「BPE-500」)又は(日立化成株式会社製、製品名「FA-321M」))、EO変性ビスフェノールA系ジメタクリレート(一分子中のオキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が30)(新中村化学工業株式会社製、製品名「BPE-1300」)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る用いることができる。

[0050] (B)成分としては、光重合可能な不飽和二重結合を1分子中に2以上有する化合物を少なくとも1種含むことが好ましい。(B)成分である光重合性化合物を複数組み合わせる使用する場合、(B)成分の固形分総量中、光重合可能な不飽和二重結合を1分子中に2以上有する化合物の含有率は、75質量%以上であることが好ましい。(B)成分の固形分総量中、光重合可能な不飽和二重結合を1分子中に2以上有する化合物の含有率が75質量%以上であることで、テンティング性、解像性、及び密着性が向上する傾向がある。

[0051] 前記感光性樹脂組成物における(B)成分：光重合性化合物の含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部中に20質量部~70質量部とすることが好ましい。テント信頼性及び解像性をより向上する点で、(B)成分の含有量は(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部中に、20質量部以上が好ましく、25質量部以上がより好ましく、30

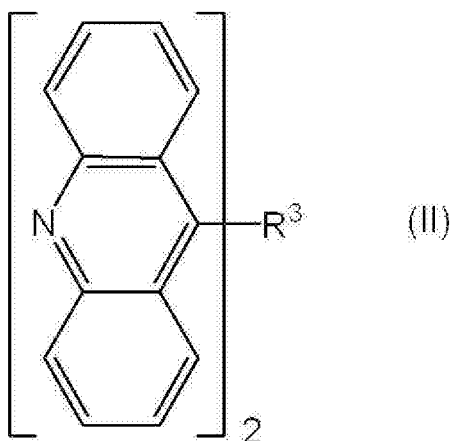
質量部以上が更に好ましい。フィルム性を付与する点及び硬化後のレジスト形状に優れる点で、(B)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部中に、70質量部以下が好ましく、60質量部以下がより好ましく、55質量部以下が更に好ましく、50質量部以下が特に好ましい。

[0052] [(C)成分：光重合開始剤]

前記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種を含む。光重合開始剤としては特に制限なく、通常用いられる光重合開始剤から適宜選択して用いることができる。中でも(C)成分は一分子中にアクリジニル基を1つ又は2つ有するアクリジン化合物を含むことが好ましい。すなわち、(C)成分は、アクリジニル基を2つ有するアクリジン化合物（以下、「(C1)化合物」ともいう）及びアクリジニル基を1つ有するアクリジン化合物（以下、「(C2)化合物」ともいう）からなる群より選ばれる化合物のうち少なくとも1種を含むことが好ましい。

[0053] (C1)化合物としては、例えば、下記一般式(II)で表されるアクリジン化合物が挙げられる。

[0054] [化1]



[0055] 式(II)中、 R^3 は炭素数2～20のアルキレン基、炭素数2～20のオキサジアルキレン基又は炭素数2～20のチオジアルキレン基を示す。感光性樹脂組成物の奏する効果をより確実に得る観点から、 R^3 は炭素数2～20のアルキレン基であることが好ましく、炭素数4～14のアルキレン基であ

ることがより好ましい。

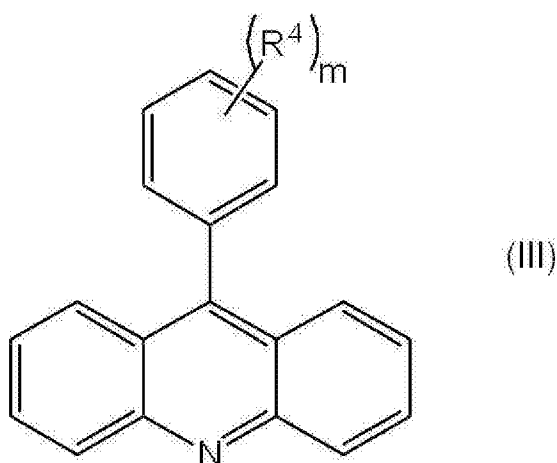
[0056] 上記一般式 (I I) で表される化合物としては、例えば、1, 2-ジ(9-アクリジニル)エタン、1, 3-ジ(9-アクリジニル)プロパン、1, 4-ジ(9-アクリジニル)ブタン、1, 5-ジ(9-アクリジニル)ペンタン、1, 6-ジ(9-アクリジニル)ヘキサン、1, 7-ジ(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 8-ジ(9-アクリジニル)オクタン、1, 9-ジ(9-アクリジニル)ノナン、1, 10-ジ(9-アクリジニル)デカン、1, 11-ジ(9-アクリジニル)ウンデカン、1, 12-ジ(9-アクリジニル)ドデカン、1, 14-ジ(9-アクリジニル)テトラデカン、1, 16-ジ(9-アクリジニル)ヘキサデカン、1, 18-ジ(9-アクリジニル)オクタデカン、1, 20-ジ(9-アクリジニル)エイコサン等のジ(9-アクリジニル)アルカン；1, 3-ジ(9-アクリジニル)-2-オキサプロパン、1, 5-ジ(9-アクリジニル)-3-オキサペンタン等のジ(9-アクリジニル)オキサアルカン；1, 3-ジ(9-アクリジニル)-2-チアプロパン、1, 5-ジ(9-アクリジニル)-3-チアペンタン等のジ(9-アクリジニル)チオアルカン；などが挙げられる。これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

[0057] 光感度及び解像性をより良好にする見地から、(C 1)化合物として、式(I I)中の R^3 がヘプチレン基であるアクリジン化合物（例えば、株式会社ADEKA製、製品名「N-1717」）を含むことが好ましい。

[0058] 感光性樹脂組成物が、光重合開始剤として(C 1)化合物を含む場合、(C 1)化合物の含有量は、感度、解像性及び密着性を見地から、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して0.1質量部～10質量部であることが好ましく、0.5質量部～5質量部であることがより好ましく、1質量部～5質量部であることが更に好ましく、1質量部～3質量部であることが特に好ましい。この含有量が0.1質量部以上であるとより良好な感度、解像性又は密着性が得られる傾向がある。10質量部以下であるとより良好なレジスト形状を得られる傾向がある。

[0059] (C 2) 化合物としては、例えば、下記一般式 (I I I) で表されるアクリジン化合物が挙げられる。

[0060] [化2]



[0061] 式 (I I I) 中、 R^4 はハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基又は炭素数 1 ～ 6 のアルキルアミノ基を示す。 m は 0 ～ 5 の整数を示す。 m が 2 以上の場合、複数の R^4 は同一であっても異なってもよい。

[0062] 一般式 (I I I) で表されるアクリジン化合物としては、例えば、9-フェニルアクリジン、9-(p-メチルフェニル)アクリジン、9-(m-メチルフェニル)アクリジン、9-(p-クロロフェニル)アクリジン、9-(m-クロロフェニル)アクリジン、9-アミノアクリジン、9-ジメチルアミノアクリジン、9-ジエチルアミノアクリジン及び9-ペンチルアミノアクリジンが挙げられる。これらは 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用される。

[0063] 前記感光性樹脂組成物が、光重合開始剤として (C 2) 化合物を含む場合、(C 2) 化合物の含有量は、感度、解像性及び密着性の見地から、(A) 成分及び (B) 成分の固形分総量 100 質量部に対して 0.1 質量部～10 質量部であることが好ましく、0.5 質量部～5 質量部であることがより好ましく、1 質量部～5 質量部であることが更に好ましく、1 質量部～3 質量部であることが特に好ましい。この含有量が 0.1 質量部以上であるとより良好な感度、解像性又は密着性が得られる傾向がある。10 質量部以下であ

るとより良好なレジスト形状を得られる傾向がある。

[0064] 前記感光性樹脂組成物は、(C)成分として、前記(C1)化合物及び(C2)化合物以外の光重合開始剤を含んでいてもよい。

[0065] (C1)化合物及び(C2)化合物以外の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジ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-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1等の芳香族ケトン化合物；2-エチルアントラキノ、フェナントレンキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、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、2-メチルアントラキノ、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等のキノ化合物；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及び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、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物；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；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、9, 10-ジペントキシアントラセン等の置換アントラセン化合物；クマリン化合物；オキサゾー

ル化合物；ピラゾリン化合物；トリアリールアミン化合物；などが挙げられる。

これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸との組み合わせのように、チオキサントン化合物と3級アミン化合物とを組み合わせ光重合開始剤としてもよい。

[0066] なお、前記2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体は、二量体を構成する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が、同一であり対称な化合物であってもよいし、互いに相違して非対称な化合物であってもよい。

[0067] 感光性樹脂組成物が、(C)成分として(C1)化合物及び(C2)化合物以外の光重合開始剤を含む場合、その含有量は、感度及び内部の光硬化性の観点から、(A)成分及び(B)成分の固形分総量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、0.1質量部～7質量部であることがより好ましく、0.2質量部～5質量部であることが更に好ましい。

[0068] (C)成分の含有量は、感度、密着性及び内部の光硬化性の観点から、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して、0.01質量部～20質量部であることが好ましく、0.05質量部～10質量部であることがより好ましく、0.1質量部～5質量部であることが更に好ましい。

[0069] [(D)成分：(ポリ)エチレンオキサイド化合物]

前記感光性樹脂組成物は、(D)成分として(ポリ)エチレンオキサイド〔 $-(C_2H_4O)_n-$ ：nは1以上〕を構造単位として有する化合物の少なくとも1種を含む。(D)成分である(ポリ)エチレンオキサイド化合物は、1種単独で、又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。(D)成分：(ポリ)エチレンオキサイド化合物は、上記(A)成分、(B)成分又は(C)成分を兼ねていてもよく、(A)～(C)成分以外の成分として含有されていてもよい。

[0070] (ポリ)エチレンオキサイド化合物が、(A)成分：バインダーポリマーを兼ねている場合、例えば、(ポリ)エチレンオキサイドモノ(メタ)アクリレート又はその誘導体由来する構造単位を含むものが挙げられる。

(ポリ)エチレンオキサイド化合物が、(B)成分：光重合性化合物を兼ねている場合、例えば、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエチレンオキシ)フェニル)プロパン、ポリエチレングリコールポリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0071] (ポリ)エチレンオキサイド化合物は、一分子中、(ポリ)エチレンオキサイド $[-(C_2H_4O)_n-]$ 構造単位の占める割合(E O含有率)が60質量%以上であることが好ましく、70質量%~90質量%であることがより好ましい。

[0072] (ポリ)エチレンオキサイド化合物としては、トリメチロールプロパンポリエチレンエーテルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールプロパンポリエチレンエーテルテトラ(メタ)アクリレート等が好ましい。より好ましくは、トリメチロールプロパンポリエチレンエーテルトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールプロパンポリエチレンエーテルテトラ(メタ)アクリレート等であって、(ポリ)エチレンオキサイド $[-(C_2H_4O)_n-]$ の構造単位の一分子中に占める割合(E O含有率)が70質量%~90質量%の化合物である。この化合物を用いた感光性樹脂組成物は、解像性と硬化膜のテンティング性がより向上する。

[0073] 前記(A)成分と前記(B)成分の固形分総量に対する、前記(ポリ)エチレンオキサイド $[-(C_2H_4O)_n-]$ の構造単位の含有率は、25質量%以上であり、25質量%~40質量%であることが好ましい。(ポリ)エチレンオキサイド化合物の含有率を25質量%以上とすることで硬化膜が柔軟になり、優れたテンティング性を有する。また、40質量%以下とすることで、剥離時間が短くなる。

より解像性に優れ、且つ剥離時間が短くなる観点からは、(ポリ)エチレンオキサイド化合物の含有率は、感光性樹脂組成物の固形分総量中、25質

量%～35質量%であることがより好ましく、25質量%～30質量%であることが更に好ましい。

[0074] 〔その他の成分〕

また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、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の染料；ロイコクリスタルバイオレット、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、*o*-クロロアニリン等の光発色剤；熱発色防止剤；*p*-トルエンスルホンアミド等の可塑剤；顔料；充填剤；消泡剤；難燃剤；密着性付与剤；レベリング剤；剥離促進剤；酸化防止剤；重合禁止剤；香料；イメージング剤；熱架橋剤などのその他の添加剤を更に含んでもよい。

[0075] 前記感光性樹脂組成物がその他の添加剤を含む場合、その含有量は目的等に応じて適宜選択できる。例えば（A）成分及び（B）成分の固形分総量100質量部に対して各々0.01質量部～20質量部程度含有することができる。これらは、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0076] また、感光性樹脂組成物は、有機溶剤の少なくとも1種を更に含んでもよい。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。これらは1種単独でも、2種以上を組み合わせる用いてもよい。

前記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、固形分が30質量%～60質量%程度となる溶液（以下、有機溶剤を含む感光性樹脂組成物を「塗布液」ともいう）として用いることができる。

[0077] 前記感光性樹脂組成物は、後述する感光性エレメントの感光性樹脂層の形

成に使用できる。すなわち本発明の別の実施形態は、前記感光性樹脂組成物の感光性エレメントへの使用である。また、前記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及びプリント配線板の製造方法に使用できる。

[0078] <感光性エレメント>

本発明の感光性エレメントは、支持フィルムと、前記支持フィルム上に設けられる前記感光性樹脂組成物の塗膜である感光性樹脂層とを有する。前記感光性エレメントは、必要に応じて保護フィルム等のその他の層を有していてもよい。

[0079] 図1に、本発明の感光性エレメントの一実施形態を示す。図1に示す感光性エレメント10では、支持フィルム2、前記感光性樹脂組成物の塗膜である感光性樹脂層4、保護フィルム6がこの順に積層されている。感光性エレメント10は、例えば、以下のようにして得ることができる。支持フィルム2上に、有機溶剤を含む前記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性樹脂層4を形成する。次いで、感光性樹脂層4の支持フィルム2とは反対側の表面を保護フィルム6で被覆することにより、支持フィルム2と、該支持フィルム2上に積層された感光性樹脂層4と、該感光性樹脂層4上に積層された保護フィルム6とを備える、本実施形態の感光性エレメント10が得られる。感光性エレメント10は、保護フィルム6は必ずしも備えなくてもよい。

[0080] 支持フィルム2としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。

[0081] 支持フィルム2（重合体フィルム）の厚みは、 $1\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。支持フィルム2の厚みが $1\mu\text{m}$ 以上であることで、支持フィルム2を感光性樹脂層4から剥離する際に支持フィルム2が破れることを抑制できる。また $100\mu\text{m}$ 以下であることで、支持フィ

ルム 2 を介して感光性樹脂層 4 を露光するときの解像度の低下が抑制される。

[0082] 保護フィルム 6 としては、感光性樹脂層 4 に対する接着力が、支持フィルム 2 の感光性樹脂層 4 に対する接着力よりも小さいものが好ましい。また低フィッシュアイのフィルムが好ましい。ここで、「フィッシュアイ」とは、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、フィルム中の上記異物等が少ないことを意味する。

[0083] 具体的に、保護フィルム 6 としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどの耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。市販のものとしては、王子製紙株式会社製アルファン MA-410、E-200C、信越フィルム株式会社製のポリプロピレンフィルム、帝人株式会社製 PS-25 等の PS シリーズなどのポリエチレンテレフタレートフィルムなどが挙げられる。なお、保護フィルム 6 は支持フィルム 2 と同一のものでよい。

[0084] 保護フィルム 6 の厚みは $1\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ ~ $50\ \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。保護フィルム 6 の厚みが $1\ \mu\text{m}$ 以上であると、保護フィルム 6 を剥がしながら、感光性樹脂層 4 及び支持フィルム 2 を基板上にラミネートする際、保護フィルム 6 が破れることを抑制できる。 $100\ \mu\text{m}$ 以下であると、取扱い性と廉価性に優れる。

[0085] 本実施形態の感光性エレメントは、具体的には例えば以下のようにして製造することができる。少なくとも、(A) 成分：バインダーポリマー、(B) 成分：光重合性化合物、及び (C) 光重合開始剤、及び (D) 成分：(ポリ)エチレンオキサイド化合物を前記有機溶剤に溶解した塗布液を準備する工程と、前記塗布液を支持フィルム 2 上に塗布して塗布層を形成する工程と、前記塗布層を乾燥して感光性樹脂層を形成する工程と、を含む製造方法で

製造することができる。

[0086] 前記塗布液の支持フィルム 2 上への塗布は、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアーナイフコータ、ダイコータ、バーコータ等の公知の方法により行うことができる。

[0087] 前記塗布層の乾燥は、塗布層から有機溶剤の少なくとも一部を除去することができれば特に制限はない。例えば、70℃～150℃にて、5分～30分間程度行うことが好ましい。乾燥後、感光性樹脂層中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する観点から、2質量%以下とすることが好ましい。

[0088] 感光性エレメント 10 における感光性樹脂層 4 の厚みは、用途により適宜選択することができ、乾燥後の厚みで $1\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ であることが更に好ましい。この厚みが $1\mu\text{m}$ 以上であることで、工業的な塗工が容易になり、 $200\mu\text{m}$ 以下の場合には、感度及びレジスト底部の光硬化性が十分に得られる傾向がある。

[0089] 感光性エレメント 10 は、更にクッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層などを有していてもよい。これらの中間層としては、特開 2006-098982 号公報等に記載の中間層を本発明においても適用することができる。

[0090] 得られた感光性エレメント 10 の形態は特に制限されない。例えば、シート状であってもよく、又は巻芯にロール状に巻き取った形状であってもよい。ロール状に巻き取る場合、支持フィルム 2 が外側になるように巻き取ることが好ましい。巻芯の材質としては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、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メントロールの端面には、端面保護の見地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見地から防湿端面セパレータを設置することが好ましい。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。

[0091] 感光性エレメント 10 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。

[0092] <レジストパターン付き基板の製造方法>

前記感光性樹脂組成物を用いて、基板上にレジストパターンを形成することができる。本実施形態のレジストパターン付き基板の製造方法は、(i) 前記感光性樹脂組成物を用いて形成された感光性樹脂層を基板上に積層する積層工程と、(i i) 前記感光性樹脂層の少なくとも一部の領域に活性光線を照射して、前記領域を硬化させる露光工程と、(i i i) 感光性樹脂層の前記領域以外の未露光部分を基板上から除去することにより、基板上に、感光性樹脂組成物の硬化物で構成されるレジストパターンを形成する現像工程と、を有する。前記レジストパターン付き基板の製造方法は必要に応じて更にその他の工程を有していてもよい。

[0093] (i) 積層工程

まず、感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性樹脂層を基板上に積層する。基板としては、絶縁層と該絶縁層上に形成された導体層とを備えた基板（回路形成用基板）を用いることができる。

[0094] 感光性樹脂層の基板上への積層は、例えば、前記感光性エレメント 10 が保護フィルム 6 を有している場合には、保護フィルム 6 を除去した後、感光性エレメント 10 の感光性樹脂層 4 を加熱しながら上記基板に圧着することにより行われる。これにより、基板と感光性樹脂層 4 と支持フィルム 2 とをこの順に備える積層体を得られる。

[0095] この積層作業は、密着性及び追従性の見地から、減圧下で圧着させることが好ましい。圧着の際、感光性樹脂層及び／又は基板は、70℃～130℃の温度で加熱されることが好ましい。また圧着は、0.1 MPa～1.0 MPa 程度（1 kgf/cm²～10 kgf/cm²程度）の圧力で行うことが好ましい。これらの条件は必要に応じて適宜選択される。なお、感光性樹脂

層を70℃～130℃に加熱すれば、予め基板を予熱処理することは必要ではないが、回路形成用基板の予熱処理を行うことで密着性及び追従性を更に向上させることができる。

[0096] (i i) 露光工程

露光工程では、上記のようにして基板上に形成された感光性樹脂層4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。活性光線の照射としては、例えば、ネガ又はポジマスクパターンを通して画像状に活性光線を照射する方法が挙げられる。この際、感光性樹脂層4上に存在する支持フィルム2が活性光線に対して透明である場合には、支持フィルム2を通して活性光線を照射することができ、支持フィルム2が活性光線に対して遮光性を示す場合には、支持フィルム2を除去した後に感光性樹脂層4に活性光線を照射する。

[0097] 活性光線の光源としては特に制限されず、従来公知の光源、例えばカーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、アルゴンレーザー等のガスレーザー、YAGレーザー等の固体レーザー、半導体レーザー及び窒化ガリウム系青紫色レーザー等の紫外線、可視光などを有効に放射するものが用いられる。またレーザー直接描画露光法を用いてもよい。

[0098] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、直接描画露光方法に好適に使用することができる。即ち、本発明の好適な実施形態の一つは、前記感光性樹脂組成物の直接描画露光法への応用である。

[0099] (i i i) 現像工程

現像工程においては、上記感光性樹脂層4の未硬化部分が回路形成用基板上から現像により除去されることで、上記感光性樹脂層4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。感光性樹脂層4上に支持フィルム2が存在している場合には、支持フィルム2を除去してから、未露光部分の除去（現像）を行う。現像方法には、ウェット現像とドライ現像とがあり、ウェット現像が広く用いられている。

- [0100] ウェット現像による場合、感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、公知の現像方法により現像する。現像方法としては、ディップ方式、パトル方式、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、解像性向上の観点からは、高圧スプレー方式が適している。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。
- [0101] 現像液の構成は、前記感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。例えば、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤系現像液等が挙げられる。
- [0102] 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、カリウム又はアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩；ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩；などが用いられる。
- [0103] 現像に用いる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の範囲とすることが好ましい。また、アルカリ性水溶液の温度は、感光性樹脂層のアルカリ現像性に合わせて調節される。アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。
- [0104] 前記水系現像液は、例えば、水又はアルカリ性水溶液と1種以上の有機溶剤とからなる現像液である。ここで、アルカリ性水溶液の塩基としては、先に述べた物質以外に、例えば、ホウ砂、メタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレン

トリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノプロパノール-2、モルホリン等が挙げられる。水系現像液のpHは、現像が充分に行われる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH8~12とすることが好ましく、pH9~10とすることがより好ましい。

[0105] 水系現像液に用いる有機溶剤としては、アセトン、酢酸エチル、炭素原子数1~4のアルコキシ基をもつ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。これらは、1種単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。水系現像液における有機溶剤の濃度は、通常、2質量%~90質量%とすることが好ましい。またその温度は、アルカリ現像性に合わせて調整することができる。水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入することもできる。

[0106] 有機溶剤系現像液としては、1,1,1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、γ-ブチロラクトン等の有機溶剤が挙げられる。これらの有機溶剤には、引火防止のため、1~20質量%の範囲で水を添加することが好ましい。

[0107] 前記現像工程においては、未露光部分を除去した後、必要に応じて60℃~250℃程度の加熱又は0.2J/cm²~10J/cm²程度の露光を行うことにより、レジストパターンを更に硬化する工程を更に含んでもよい。

[0108] <プリント配線板の製造方法>

本発明のプリント配線板の製造方法は、前記レジストパターン付き基板の製造方法により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工程を含む。エッチング又はめっきにより導体パターンが形成される。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含んでもよい。基板のエッチング処理又はめっき処理は、形成さ

れたレジストパターンをマスクとして、基板の導体層等に対して行われる。

[0109] 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をマスクとして、レジストによって被覆されていない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、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、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、これらの中では、エッチファクタが良好な点から塩化第二鉄溶液を用いることが好ましい。

[0110] 一方、めっき処理では、基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、レジストによって被覆されていない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、更にこのレジストによって被覆されていた導体層をエッチングして、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、無電解めっき処理であってもよい。めっき処理としては、例えば、硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル-塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケル等のニッケルめっき、ハード金メッキ、ソフト金メッキ等の金メッキなどが挙げられる。

[0111] 上記エッチング処理及びめっき処理の後、基板上のレジストパターンは除去される。レジストパターンの除去は、例えば、前記現像工程に用いたアルカリ性水溶液より更に強アルカリ性の水溶液を用いて行うことができる。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1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。なかでも、1質量%～10質量%水酸化ナトリウム水溶液又は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水酸化カリウム水溶液を用いることがより好ましい。

[0112] 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、更にエッチング処理によってレジストで被覆されていた導体層をエッチングし、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。

[0113] 本発明の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。

[0114] 図2は、従来の多層プリント配線基板の製造方法を示す図である。図2（f）に示す多層プリント配線基板100Aは表面及び内部に配線パターンを有する。多層プリント配線基板100Aは、銅張積層体、層間絶縁材及び金属箔等を積層し、そしてエッチング法、セミアディティブ法等によって配線パターンを適宜形成することによって得られる。

[0115] まず、表面に配線パターン102を有する銅張積層体101の両面に層間絶縁層103を形成する（図2（a）参照）。層間絶縁層103は、熱硬化性組成物をスクリーン印刷機又はロールコータを用いて印刷してもよいし、熱硬化性組成物からなるフィルムを予め準備し、ラミネーターを用いて、このフィルムをプリント配線基板の表面に貼り付けることもできる。次いで、外部と電氣的に接続することが必要な箇所を、YAGレーザー又は炭酸ガスレーザーを用いて開口104を形成し、開口104周辺のスミア（残渣）をデスミア処理により除去する（図2（b）参照）。次いで、無電解めっき法によりシード層105を形成する（図2（c）参照）。上記シード層105上に感光性樹脂組成物をラミネートし、所定の箇所を露光、現像処理してレジストパターン106を形成する（図2（d）参照）。次いで、電解めっき法により配線パターン107を形成し、剥離液によりレジストパターン106を除去した後、上記シード層105をエッチングにより除去する（図2（e）参照）。以上を繰り返し行い、最表面にソルダーレジスト108を形成することで多層プリント配線基板100Aを作製することができる（図2（f）参照）。

[0116] 本実施形態の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。即ち、本発明の好適な実施形態の一つは、前記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。

[0117] なお、日本出願 2013-057222 の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

実施例

[0118] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0119] [(A) 成分：バインダーポリマー] [(P-1) の合成方法] (溶液 a-1 の調製)

表 1 に示す重合性単量体（共重合単量体、モノマー）の混合液に、ラジカル反応開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 2.0 g を溶解して、「溶液 a-1」を調製した。

[0120] [表1]

重合性単量体	質量 (g)	質量比 (%)
メタクリル酸	125	25
メタクリル酸メチル	250	50
スチレン	125	25

[0121] (ラジカル重合反応)

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、有機溶剤であるメチルセロソルブ 240 g 及びトルエン 160 g の混合液（質量比 3 : 2）400 g を投入した。フラスコ内に窒素ガスを吹き込みながら、上記混合液を攪拌しつつ加熱して 80℃ まで昇温させた。

[0122] フラスコ内の上記混合液に、「溶液 a-1」を 4 時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 2 時間保温した。次いで、フラ

スコ内の溶液に、「溶液 a-1」100g にアゾビスイソブチロニトリル 1g を更に溶解した溶液を 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。更に、フラスコ内の溶液を 30 分間かけて 90℃ まで昇温させ、90℃ にて 2 時間保温した後、冷却することにより、(A-1) 成分であるバインダーポリマー溶液を得た。

[0123] このバインダーポリマー溶液にアセトンを加えて、不揮発成分（固形分）が 50 質量% になるように調製した。バインダーポリマーの重量平均分子量は 55000 であった。なお、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）によって測定し、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 の条件は、以下に示すとおりである。

[0124] - 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

Gel pack GL-R420

Gel pack GL-R430

Gel pack GL-R440

（以上、日立化成株式会社製、商品名）

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：25℃

流量：2.05 mL/分

検出器：日立 L-3300 型 RI（株式会社日立製作所製）

[0125] [（P-2）の合成方法]（溶液 a-2 の調製）

表 2 に示す重合性単量体（共重合単量体、モノマー）の混合液に、ラジカル反応開始剤であるアゾビスイソブチロニトリル 1.0g を溶解して、「溶液 a-2」を調製した。

[0126]

[表2]

重合性単量体	質量(g)	質量比(%)
メタクリル酸	125	25
メタクリル酸メチル	250	50
アクリル酸オクチル	125	25

[0127] その後、(A-1)成分と同様にラジカル重合反応を行った。重量平均分子量は100,000であった。

[0128] [感光性樹脂組成物の調製]

上記で得られたバインダーポリマーの溶液に、(B)成分及び(C)成分、アセトン8g、トルエン8g、メタノール8gを下記表3又は表4に示す配合量(g)で配合することにより、実施例1～11及び比較例1～14の感光性樹脂組成物の溶液をそれぞれ調製した。なお、表3及び表4に示すバインダーポリマーの配合量は、不揮発成分の質量(固形分量)である。

[0129]

[表3]

	EO含有率 (質量%)	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
P-1	0%	60	60	60	60	40	60	30	0	0	0	40
P-2	0%	0	0	0	0	20	0	30	28	20	10	20
P-3	0%	0	0	0	0	0	0	0	32	40	50	0
FA-321M	55%	20	20	20	10	10	0	10	10	10	10	10
BPE-100	25%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FA-137M	73%	20	0	0	25	25	40	25	25	25	25	25
A-TMPT-3EO	20%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UA-HCY-19	72%	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PDE-400	74%	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0
FA-314A	39%	0	0	0	5	5	0	5	5	5	5	5
M-114	78%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FA-MECH	0%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
UA-13	6%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FA-023M	24%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FA-024M	12%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
APG-400	0%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-1717	0%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0
9-PA	0%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5
LCV	0%	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MKG	0%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
構造単位(A1)含有率(質量%)		25	25	25	25	16.7	25	12.5	34.7	43.3	54.2	16.7
スチレン含有率(質量%)		25	25	25	25	16.7	25	12.5	21.3	26.7	33.3	16.7
BzMA含有率(質量%)		0	0	0	0	0	0	0	13.3	16.7	20.8	0
(EO)含有率(質量%)		25.6	25.4	25.8	25.7	25.7	29.2	25.7	25.7	25.7	25.7	25.7

[表 4]

	EO含有率 (質量%)	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14
P-1	0%	60	60	60	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-2	0%	0	0	0	0	60	0	0	0	0	0	0	0	0	0
P-3	0%	0	0	0	0	0	50	50	50	50	50	50	50	50	50
FA-321M	55%	35	20	20	20	20	15	15	15	15	10	30	0	20	15
BPE-100	25%	0	0	0	0	0	0	0	15	15	15	0	0	0	15
FA-137M	73%	5	0	0	0	20	15	20	10	15	20	15	15	15	0
A-TMPT-3EO	20%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
UA-HCY-19	72%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
PDE-400	74%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FA-314A	39%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
M-114	78%	0	0	0	0	0	10	5	5	5	5	0	0	0	5
FA-MECH	0%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	5	0	0
UA-13	6%	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FA-023M	24%	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
FA-024M	12%	0	0	0	0	0	10	10	5	0	0	0	30	15	0
APG-400	0%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N-1717	0%	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
9-PA	0%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
LCV	0%	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
MKG	0%	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
構造単位(A1)含有率 (質量%)		25	25	25	25	0	65	65	65	65	65	65	65	65	65
スチレン含有率(質量%)		25	25	25	25	0	40	40	40	40	40	40	40	40	40
BzMA含有率(質量%)		0	0	0	0	0	25	25	25	25	25	25	25	25	25
(EO)含有率(質量%)		22.9	12.2	15.8	11.0	25.6	28.2	28.0	23.8	26.9	27.8	27.5	14.6	23.8	18.9

[0131] 表 3 及び表 4 に示す材料の詳細は以下の通りである。

・ P-1 : 上記で調製したバインダーポリマー : メタクリル酸 / メタクリ

ル酸メチル／スチレン（25／50／25（質量比））の共重合体、重量平均分子量55000、酸価163mg KOH/g、固形分50質量%メチルセロソルブ／トルエン＝6／4（質量比）溶液。構造単位（A1）、（A2）及び（A3）を含む。

[0132] ・P-2：上記で調製したバインダーポリマー：メタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸オクチル（25／50／25（質量比））の共重合体、重量平均分子量100000、酸価163mg KOH/g、固形分50質量%メチルセロソルブ／トルエン＝6／4（質量比）溶液。構造単位（A2）及び（A3）を含む。

[0133] ・P-3：メタクリル酸／メタクリル酸ベンジル／メタクリル酸メチル／スチレン（30／25／5／40（質量比））の共重合体、重量平均分子量30000、酸価196mg KOH/g、固形分50質量%メチルセロソルブ／トルエン＝6／4（質量比）溶液。構造単位（A1）、（A2）及び（A3）を含む。

[0134] ・FA-321M：EO変性ビスフェノールA系ジメタクリレート（一分子中のオキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が10）（日立化成株式会社製、製品名）。（B）成分に該当し、かつ（D）成分にも該当。

・BPE-100：EO変性ビスフェノールA系ジメタクリレート（一分子中のオキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が2.6）。（B）成分に該当し、かつ（D）成分にも該当。

・FA-137M：トリメチロールプロパンポリエチレンオキサイドトリメタクリレート（日立化成株式会社製、製品名）。（B）成分に該当し、かつ（D）成分にも該当。

・A-TMPT-3EO：変性トリメチロールプロパントリアクリレート（一分子中のオキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が3）。（B）成分に該当し、かつ（D）成分にも該当。

・UA-HCY-19：ヘキサメチレンジイソシアネートトリマーとポリエチレンオキサイドメタクリレートのウレタン反応物（新中村化学工業株式

会社製、製品名)。(B)成分に該当し、かつ(D)成分にも該当。

・PDE-400:ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート(日油株式会社製、製品名、オキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が9)。(B)成分に該当し、かつ(D)成分にも該当。

[0135] ・FA-314A:ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート(オキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が4)(日立化成株式会社製、製品名)。(B)成分に該当し、かつ(D)成分にも該当。

・M-114:ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート(オキシエチレン基の構造単位の総数の平均値が8)。(B)成分に該当し、かつ(D)成分にも該当。

・FA-MECH:(2-ヒドロキシ-3-クロロ)プロピル-2-メタクリロイルオキシエチルフタレート。(B)成分に該当。

・UA-13:ヘキサメチレンジイソシアネートとポリプロピレンオキサイド(ポリ)エチレンオキサイドメタクリレートのウレタン反応物(日立化成株式会社製、製品名)。(B)成分に該当し、かつ(D)成分にも該当。

[0136] ・FA-023M:ポリプロピレンオキサイドポリエチレンオキサイドジメタクリレート((ポリ)エチレンオキサイドー(ポリ)プロピレンオキサイドー(ポリ)エチレンオキサイド ブロック共重合体のジメタクリレート)(日立化成株式会社製、製品名)。(B)成分に該当し、かつ(D)成分にも該当。

・FA-024M:ポリプロピレンオキサイドポリエチレンオキサイドジメタクリレート((ポリ)プロピレンオキサイドー(ポリ)エチレンオキサイドー(ポリ)プロピレンオキサイドブロック共重合体のジメタクリレート)(日立化成株式会社製、製品名)。(B)成分に該当し、かつ(D)成分にも該当。

・APG-400:ポリプロピレングリコールジアクリレート(新中村化学工業株式会社製、製品名)。(B)成分に該当。

[0137] ・N-1717:1,7-ジ(9-アクリジニル)ヘプタン(株式会社A

D E K A 製、製品名)。(C)成分に該当。

・ 9 - P A : 9 - フェニルアクリジン (新日鉄住金化学株式会社製、製品名)。(C)成分に該当。

[0138] ・ L C V : ロイコクリスタルバイオレット (山田化学株式会社製、製品名)

・ M K G : マラカイトグリーン (大阪有機化学工業株式会社製、製品名)

[0139] 表 3 及び表 4 において「構造単位 (A 1) 含有率」は、バインダーポリマー中の、スチレン若しくはスチレン誘導体及びベンジル (メタ) アクリレート若しくはベンジル (メタ) アクリレート誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来する構造単位の含有率 (質量%) を表す。「スチレン含有率」は、感光性樹脂組成物の固形分総質量中の、スチレン及びスチレン誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来する構造単位の含有率 (質量%) を表す。「B z M A 含有率」は、感光性樹脂組成物の固形分総質量中の、ベンジル (メタ) アクリレート及びベンジル (メタ) アクリレート誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来する構造単位の含有率 (質量%) を表す。

[0140] また、表 3 及び表 4 の上欄の「E O 含有率」は、各成分中の (ポリ) エチレンオキサイド $[-(C_2H_4O)_n-]$ の構造単位の含有率 (質量%) を表す。そして、左最下欄の「E O 含有率」は、(A) 成分と (B) 成分の固形分総質量に対する、(ポリ) エチレンオキサイド $[-(C_2H_4O)_n-]$ の構造単位の含有率 (質量%) を表す。

[0141] [感光性エレメントの作製]

実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 1 4 の感光性樹脂組成物を、それぞれ厚さ $16 \mu m$ のポリエチレンテレフタレートフィルム (帝人株式会社製、商品名「G 2 - 1 6」) 上に塗布し、 $100^\circ C$ の熱風対流式乾燥器で 10 分間乾燥して、乾燥後の膜厚が $30 \mu m$ である感光性樹脂層を形成した。この感光性樹脂層上に保護フィルム (タマポリ株式会社製、商品名「N F - 1 3」) をロール加圧にて積層することにより、ポリエチレンテレフタレートフィルム

（支持フィルム）と、感光性樹脂層と、保護フィルムとがこの順に積層された実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 14 にかかる感光性エレメントをそれぞれ得た。

[0142] 〔評価用積層基板の作製〕

続いて、ガラスエポキシ材と、その両面に形成された銅箔（厚さ $35\ \mu\text{m}$ ）とからなる $1.6\ \text{mm}$ 厚の銅張積層板（日立化成株式会社製、商品名「MCL-E-67」）の銅表面を、#600 相当のブラシを持つ研磨機（三啓株式会社製）を用いて研磨し、水洗後、空気流で乾燥させた。この銅張積層板（以下、「基板」という。）を加熱して 80°C に昇温させた後、実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 14 にかかる感光性エレメントを基板の両側の銅表面にラミネート（積層）して、評価用積層基板をそれぞれ作製した。ラミネートは、 110°C のヒートロールを用いて、保護フィルムを除去しながら、各感光性エレメントの感光性樹脂層が基板の各銅表面に密着するようにして、 $1.5\ \text{m}/\text{分}$ の速度で行った。また、ラミネート時のヒートロール圧力を $0.4\ \text{MPa}$ とした。

[0143] 〔感度の評価〕

得られた評価用積層基板を放冷し、 23°C になった時点で、評価用積層基板の表面のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持フィルム）に、ステップタブレットを有するフォトツールを密着させた。ステップタブレットとしては、濃度領域が $0.00 \sim 2.00$ 、濃度ステップが 0.05 、タブレットの大きさが $20\ \text{mm} \times 187\ \text{mm}$ 、各ステップの大きさが $3\ \text{mm} \times 12\ \text{mm}$ である 41 段ステップタブレットを用いた。このようなステップタブレットを有するフォトツール及びポリエチレンテレフタレートフィルムを介して、感光性樹脂層に対して露光を行った。露光は、半導体励起固体レーザーを光源とする露光機（日本オルボテック株式会社製、商品名「Paragon-9000m」）を用いて、 $20\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で行った。

[0144] 露光後、評価用積層基板からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、感光性樹脂層を露出させた。露出した感光性樹脂層に対し、 1.0 質量

%炭酸ナトリウム水溶液を30℃にて50秒間スプレー（現像処理）することにより、未露光部分を除去した。このようにして、評価用積層基板の銅表面に、感光性樹脂組成物の硬化物からなる硬化膜を形成した。得られた硬化膜のステップタブレットの段数を測定することにより、実施例1～11及び比較例1～14の感光性樹脂組成物及びそれらから得られた感光性エレメントの感度（光感度）を評価した。このステップタブレットの段数が高いほど、感度が高いことを意味する。結果を表5及び6に示す。

[0145] 〔密着性及び解像度の評価〕

前記評価用積層基板上に密着性評価用として、ライン幅／スペース幅が $n/3n$ （単位： μm 、 $n=5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ で $5\mu\text{m}$ 間隔）の評価用パターンと、解像度評価用として、ライン幅／スペース幅が $3n/n$ （単位： μm 、 $n=5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ で $5\mu\text{m}$ 間隔）の評価用パターンとを有するフォトリソツールデータを使用した。露光は、半導体励起固体レーザーを光源とする露光機（日本オルボテック株式会社製、商品名「Paragon-9000m」）を用いて、 $20\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で行った。次いで上記光感度の評価と同様の条件で現像処理を行って、未露光部を除去した。密着性は現像処理によって硬化膜が残存しているライン幅の最も小さい値（単位： μm ）により評価した。また解像性は現像処理によって光硬化されていない部分をきれいに除去することができたライン幅間のスペース幅の最も小さい値（単位： μm ）により評価した。密着性及び解像度の評価は共に数値が小さいほど良好な値である。結果を表5及び6に示す。

[0146] 〔テント信頼性〕

テント信頼性は、図3に示すような穴破れ数測定用基板40を以下のようにして作製し、これを用いて評価した。銅張積層板（日立化成株式会社製商品名MCL-E-67）に、直径4mm～6mmの穴径で、それぞれ3つの独立した丸穴41及び3つの丸穴が連結し、かつ丸穴の間隔が徐々に短くなる3連穴42を型抜き機によりそれぞれ作製した。丸穴41及び3連穴42を作製した際に生じたバリを#600相当のブラシをもつ研磨機（三啓株式

会社製)を使用して取り除き、これを穴破れ数測定用基板40とした。

[0147] 得られた穴破れ数測定用基板を80℃に加温し、上記で得られた感光性エレクトロニクスから保護フィルムを剥がして、感光性樹脂層がその銅表面に対向するように、実施例1～11及び比較例1～14にかかる感光性エレクトロニクスを120℃、0.4MPaの条件で、それぞれラミネートして、テント信頼性評価用積層基板をそれぞれ作製した。

[0148] ラミネート後、テント信頼性評価用積層基板を冷却し、テント信頼性評価用積層基板の温度が23℃になった時点で、ポリエチレンテレフタレートフィルム(支持フィルム)面に対して、半導体励起固体レーザーを光源とする露光機(日本オルボテック株式会社製、商品名「Paragon-9000m」)を用いて、20mJ/cm²の露光量で行った。

[0149] 露光後、室温(25℃)で15分間放置し、続いてテント信頼性評価用積層基板からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし、30℃で1質量%炭酸ナトリウム水溶液を50秒間スプレーすることにより現像した。現像後、3連穴の穴破れ数を測定し、全3連穴数に対する穴破れ数として異形テント破れ率を算出し、テント信頼性(%)を評価した。この数値が高いほど、テント信頼性が高いことを意味する。結果を表5及び表6に示す。

[0150] [表5]

項目	実施例										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
感度 (段)	20	20	20	20	20	21	20	20	20	20	20
密着性 (μm)	25	25	25	25	27.5	25	30	25	22.5	22.5	25
解像度 (μm)	25	25	25	25	27.5	25	30	22.5	22.5	20	27.5
テント信頼性 (%)	60	60	50	50	55	70	65	50	50	45	55

[0151]

[表6]

項目	比較例													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
感度 (段)	19	18	19	19	22	22	22	24	24	24	22	22	22	22
密着性 (μm)	25	25	25	25	35	20	20	20	20	20	20	20	20	20
解像度 (μm)	25	25	25	25	35	20	20	20	20	20	20	20	20	20
テント信頼性 (%)	15	9	12	5	80	12	15	17	18	20	15	12	20	8

[0152] 表5及び表6から、本発明の感光性樹脂組成物を用いた実施例1～11にかかる感光性エレメントを用いた場合は、いずれにおいても比較例1～14にかかる感光性エレメントを用いた場合と比較し、良好な密着性、解像性及び優れたテント信頼性を示した。比較例にかかる感光性エレメントに関しては、光感度は実施例にかかる感光性エレメントと同等であったが、密着、解像性又はテント信頼性が劣っていた。

請求の範囲

[請求項1]

(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、

(D) 成分：(ポリ) エチレンオキサイド $[-(C_2H_4O)_n-]$:
n は 1 以上] を構造単位として有する化合物と、を含有し、

前記 (A) 成分：バインダーポリマーが、(A1) スチレン、スチレン誘導体、ベンジル (メタ) アクリレート及びベンジル (メタ) アクリレート誘導体からなる群より選択される少なくとも 1 種に由来する構造単位を有し、バインダーポリマーの固形分総量における前記構造単位の含有率が 10 質量%～60 質量%であり、

前記 (A) 成分と前記 (B) 成分の固形分総量に対する、前記 (ポリ) エチレンオキサイド $[-(C_2H_4O)_n-]$ の構造単位の含有率が、25 質量%以上である、感光性樹脂組成物。

[請求項2]

前記 (A) バインダーポリマーが、(A2) (メタ) アクリル酸アルキル (アルキル基の炭素数が 1～20) に由来する構造単位を含有する、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3]

支持フィルムと、

前記支持フィルム上に設けられる、請求項 1 又は請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物の塗膜である感光性樹脂層と、

を有する感光性エレメント。

[請求項4]

請求項 1 又は請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された感光性樹脂層を基板上に積層する積層工程と、

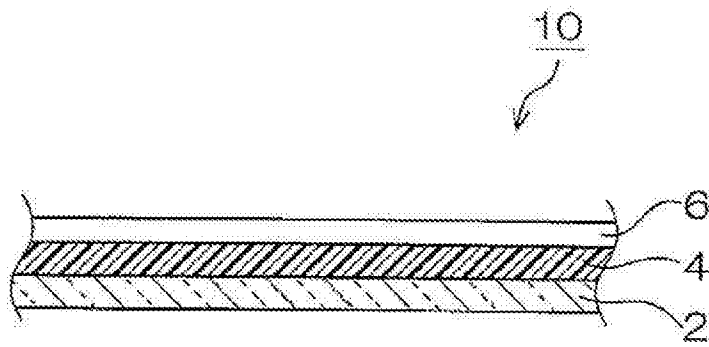
前記感光性樹脂層の少なくとも一部の領域に活性光線を照射して、前記領域を硬化させる露光工程と、

前記感光性樹脂層の前記領域以外の未露光部分を前記基板上から除去することにより、前記基板上に、前記感光性樹脂組成物の硬化物で構成されるレジストパターンを形成する現像工程と、

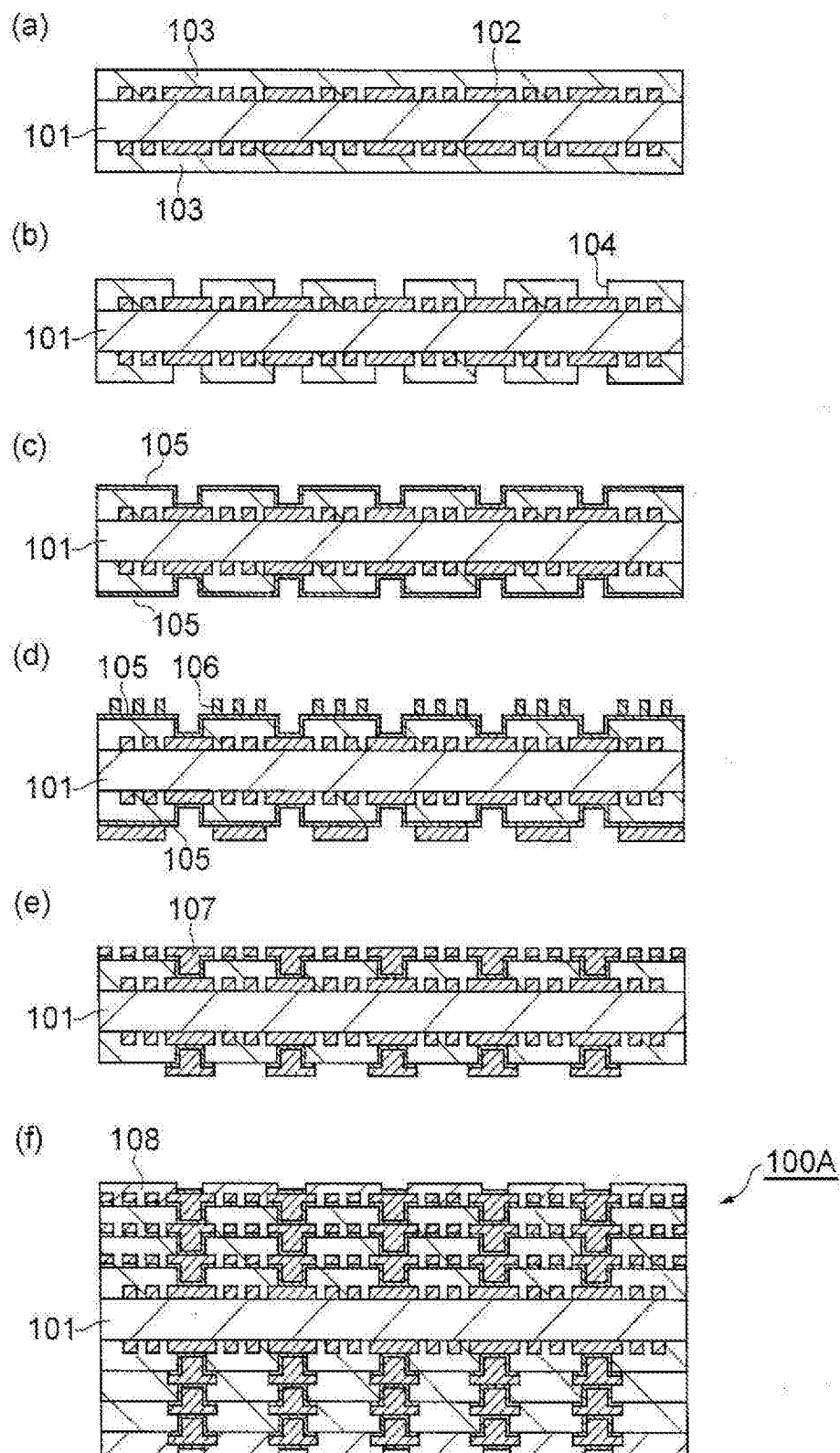
を有するレジストパターン付き基板の製造方法。

[請求項5] 請求項4に記載の方法により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工程を含む、プリント配線板の製造方法。

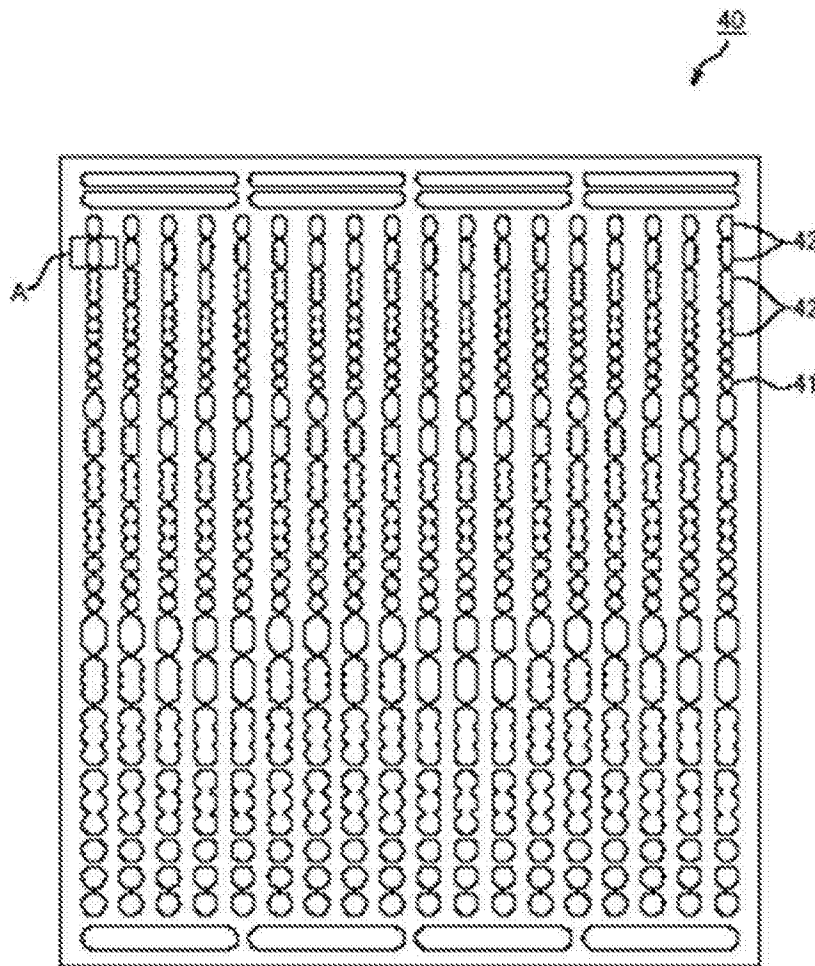
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/033(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i, H05K3/18(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)

G03F7/033, G03F7/004, G03F7/027, H05K3/06, H05K3/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 2002-40645 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 06 February 2002 (06.02.2002), claims; paragraphs [0064] to [0088] (examples 1 to 5) (Family: none)	1-5
X	JP 2005-227528 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 25 August 2005 (25.08.2005), claims; paragraphs [0082] to [0095] (examples 1 to 6) (Family: none)	1-5

☒ 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
27 May, 2014 (27.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/055866

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2008/15983 A1 (Asahi Kasei EMD Corp.), 07 February 2008 (07.02.2008), claims; paragraphs [0093] to [0135] (comparative example 1) & JP 4781434 B & US 2010/0159691 A1 & CN 101449208 A & KR 10-2009-0008458 A	1-5
X	WO 2010/98175 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims; paragraphs [0138] to [0169] (examples 3, 4) & CN 102272676 A & KR 10-2011-0095404 A & TW 201042369 A	1-5
E, X	JP 2014-48340 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 17 March 2014 (17.03.2014), claims; paragraphs [0076] to [0095] (examples 1 to 12) (Family: none)	1-5

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, H05K3/06(2006.01)i, H05K3/18(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. G03F7/033, G03F7/004, G03F7/027, H05K3/06, H05K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2002-40645 A（日立化成工業株式会社）2002.02.06, [特許請求の範囲], [0064]-[0088]（実施例 1-5） （ファミリーなし）	1-5
X	JP 2005-227528 A（三菱化学株式会社）2005.08.25, [特許請求の範囲], [0082]-[0095]（実施例 1-6） （ファミリーなし）	1-5

☒ 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

2 7 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

中村 博之

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

2 H

3 7 0 9

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	WO 2008/15983 A1 (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2008.02.07, [特許請求の範囲], [0093]-[0135] (比較例 1) & JP 4781434 B & US 2010/0159691 A1 & CN 101449208 A & KR 10-2009-0008458 A	1-5
X	WO 2010/98175 A1 (日立化成工業株式会社) 2010.09.02, [特許請求の範囲], [0138]-[0169] (実施例 3, 4) & CN 102272676 A & KR 10-2011-0095404 A & TW 201042369 A	1-5
E, X	JP 2014-48340 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2014.03.17, [特許請求の範囲], [0076]-[0095] (実施例 1-12) (ファミリーなし)	1-5