

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



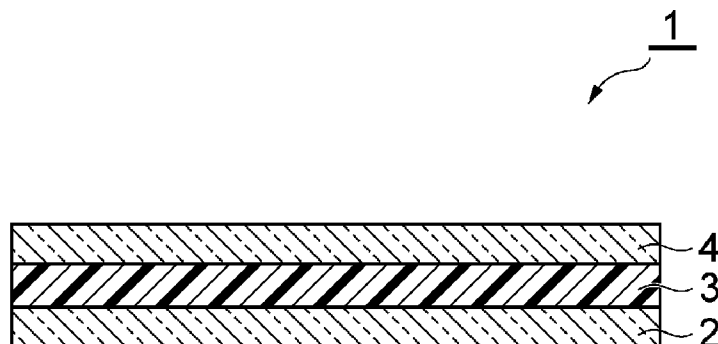
(10) 国際公開番号

WO 2017/018053 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/033 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/06* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) *H05K 3/18* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/066474
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 2 日(02.06.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-149607 2015 年 7 月 29 日(29.07.2015) 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: 名越 俊昌(NAGOSHI Toshimasa); 〒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). 桑 壮和(KUME Masakazu); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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 FORMING 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、レジストパターンの形成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) a binder polymer, (B) a photopolymerizable compound and (C) a photopolymerization initiator, and wherein: the binder polymer (A) has a structural unit derived from a (meth)acrylic acid; and the refractive index of the binder polymer (A) is 1.504 or more.

(57) 要約: (A) バインダーポリマー、(B) 光重合性化合物、及び、(C) 光重合開始剤を含有し、上記 (A) バインダーポリマーが、(メタ) アクリル酸由来の構造単位を有し、上記 (A) バインダーポリマーの屈折率が、1.504 以上である、感光性樹脂組成物。



WO 2017/018053 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、レジストパターンの形成方法及び
プリント配線板の製造方法

技術分野

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

背景技術

[0002] プリント配線板の製造分野においては、エッチング処理、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、又は、感光性樹脂組成物を用いて形成される層（以下、「感光層」という）を支持体上に備える感光性エレメントが広く用いられている。

[0003] 従来、プリント配線板は、上記感光性エレメントを用いて、例えば、以下の手順で製造されている。すなわち、まず、感光性エレメントの感光層を銅張積層板等の回路形成用基板上にラミネートする。次に、マスクフィルム等を介して感光層を露光し、光硬化部を形成する。このとき、露光前又は露光後の何れかのタイミングで支持体を剥離する。その後、感光層の、光硬化部以外の領域を現像液で除去する。次に、エッチング処理又はめっき処理を施して導体パターンを形成し、最終的に光硬化部を除去する。

[0004] 近年、プリント配線板の高密度化に伴い、導体パターンの微細化が進むにつれて、回路形成用基板とレジストである感光層との接触面積が小さくなっている。そのため、感光層には、エッチング処理又はめっき処理における優れた特性が要求されると共に、回路形成用基板との優れた密着性、及び、レジストパターンの形成における優れた解像性（解像度）が要求されている。中でも、パッケージ基板用途として、ライン幅及びスペース幅が共に $10\ \mu\text{m}$ 以下のレジストパターンを形成し得る材料が要求されており、特に、最近では、ライン幅及びスペース幅が共に $5\ \mu\text{m}$ 以下のレジストパターンを形成

する材料が望まれており、密着性及び解像性に対する改善要求は年々厳しくなっている。

- [0005] 上記に関連して、密着性及び解像性に優れたレジストパターンを形成するために、種々の感光性樹脂組成物が検討されている（例えば、特許文献1又は2参照）。特許文献1又は2には、特定の増感色素、又は、特定のバインダーポリマーを用いることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平11-212263号公報
特許文献2：特公昭58-32369号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] しかしながら、上記先行技術文献に記載の感光性樹脂組成物であっても、ライン幅及びスペース幅が共に $10\mu\text{m}$ 以下の、微細なレジストパターンを形成するためには充分ではなく、改善の余地があった。
- [0008] また、上述したように、感光性樹脂組成物には、特に、解像性及び密着性の点で、さらなる改良が求められている。なお、解像性及び密着性は $1\mu\text{m}$ 単位での改良が求められるなど、継続的な改良要求がある。そこで、本開示は、特に、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課題とする。本開示はまた、これを用いた感光性エレメント、レジストパターンの製造方法、及び、プリント配線板の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、感光性樹脂組成物の屈折率を調整することで、解像性及び密着性が向上できることを見出した。特に、（A）バインダーポリマー、（B）光重合性化合物、及び（C）光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物において、（A）バインダー

ポリマーの屈折率を制御することによって、感光層の屈折率を調整しやすく、また、上記特性（解像性及び密着性）への影響が大きいことが分かった。

[0010] すなわち、本開示の一側面は、（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）光重合性化合物、及び、（Ｃ）光重合開始剤を含有し、上記（Ａ）バインダーポリマーが、（メタ）アクリル酸由来の構造単位を有し、上記（Ａ）バインダーポリマーの屈折率が、１．５０４以上である、感光性樹脂組成物に関する。また、上記（Ａ）バインダーポリマーは更に、スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位を、６５質量％以上含有してもよい。

[0011] 本開示の感光性樹脂組成物によれば、（メタ）アクリル酸由来の構造単位を有し、且つ屈折率が１．５０４以上である（Ａ）バインダーポリマーを含むことにより、解像性及び密着性を向上させることができる。特に、感光性エレメントにおいて、支持体上に上記感光性樹脂組成物を用いて感光層を形成した場合、当該感光層と支持体との屈折率の差を低減できる。そのため、支持体を通して感光層を露光する場合、支持体と感光層との界面における光の散乱（光の回折及び屈折を含む）を抑制することができ、解像性及び密着性を向上させることができる。また、（Ａ）バインダーポリマーがスチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位を６５質量％以上含有することで、（Ａ）バインダーポリマーの屈折率を適度に高めることができ、解像性及び密着性をより向上させることができる。なお、本開示の感光性樹脂組成物は、支持体を通さずに感光層を露光する場合においても用いることができ、十分な解像性及び密着性を得ることができる。

[0012] また、本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、感光性樹脂組成物において、特定の構造単位を所定量含む（Ａ）バインダーポリマーを用いることで、解像性及び密着性が向上できることを見出した。

[0013] すなわち、本開示の他の一側面は、（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）光重合性化合物、及び、（Ｃ）光重合開始剤を含有し、上記（Ａ）バインダーポリマーが、スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位を、６５質量％以上含有する、感光性樹脂組成物に関する。

[0014] 本開示の感光性樹脂組成物によれば、スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位を65質量%以上含有する(A)バインダーポリマーを含むことにより、解像性及び密着性を向上させることができる。特に、上記構成の(A)バインダーポリマーは屈折率を適度に高めることができるため、感光性エレメントにおいて、支持体上に上記感光性樹脂組成物を用いて感光層を形成した場合、当該感光層と支持体との屈折率の差を低減できる。そのため、支持体を通して感光層を露光する場合、支持体と感光層との界面における光の散乱(光の回折及び屈折を含む)を抑制することができる。なお、本開示の感光性樹脂組成物は、スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位を65質量%以上含有する(A)バインダーポリマーを含むことにより、支持体を通さずに感光層を露光する場合においても、解像性及び密着性を向上させることができる。

[0015] 上記(A)バインダーポリマーにおける、上記スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位の含有量は、85質量%以下であってもよい。

[0016] 上記(B)光重合性化合物の屈折率は、1.504以上であってもよい。また、上記(B)光重合性化合物は、屈折率1.504以上であるビスフェノールA型(メタ)アクリレートを少なくとも1種類以上含有してもよい。

[0017] また、上記(A)バインダーポリマーの重量平均分子量は、10000～80000であってもよい。また、上記(A)バインダーポリマーは更に、炭素数1～30のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を有してもよい。

[0018] また、上記(C)光重合開始剤は、ヘキサアリールビイミダゾール誘導体、又は、アクリジニル基を1つ以上有するアクリジン化合物を含有してもよい。

[0019] また、本開示の一側面は、支持体と、該支持体上に上記感光性樹脂組成物を用いて形成された感光層と、を備える感光性エレメントに関する。また、

上記支持体のヘーズが、0.01～1.0%であり、上記支持体の屈折率が1.504以上であり、上記支持体がポリエチレンテレフタレートを用いて形成されてなるものであってもよい。

[0020] 上記感光性エレメントを用いることによって、特に、微細なレジストパターンを形成する場合に、支持体と、マスクとして用いられるフォトリソツール、又は、感光層との屈折率の差を十分に小さくすることができ、解像性及び密着性を向上できるものと考えられる。

[0021] また、本開示の一側面は、(i)基板上に、上記感光性樹脂組成物、又は、上記感光性エレメントを用いて、感光層を形成する工程と、(ii)上記感光層の所定部分に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程と、(iii)上記基板から上記感光層の上記光硬化部以外の少なくとも一部を除去する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法に関する。

[0022] また、本開示の一側面は、上記レジストパターンの形成方法によりレジストパターンが形成された基板を、エッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を備える、プリント配線板の製造方法に関する。また、上記プリント配線板の製造方法は、上記エッチング処理又はめっき処理の後に、上記光硬化部を除去する工程を更に備えてもよい。

発明の効果

[0023] 本開示によれば、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できる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本開示の感光性エレメントの一実施形態を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、場合により図面を参照しつつ、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。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。なお、図面中、同一又は相当部分には同一符号を付し、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。

[0026] 本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の

工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。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。また、本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。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。また、「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。また、「(メタ)アクリル酸」とは、「アクリル酸」及びそれに対応する「メタクリル酸」の少なくとも一方を意味する。(メタ)アクリレート等の他の類似表現についても同様である。

[0027] 更に、本明細書において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0028] <感光性樹脂組成物>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(A)バインダーポリマー、(B)光重合性化合物及び、(C)光重合開始剤を含有する。なお、本明細書において、これらの成分は、単に(A)成分、(B)成分、(C)成分等と称することがある。また、必要に応じて、増感剤、水素供与体又はその他の成分を含有してもよい。以下、本実施形態の感光性樹脂組成物で用いられる各成分についてより詳細に説明する。

[0029] ((A)バインダーポリマー)

(A)成分は、解像性及び密着性を向上する観点で、(メタ)アクリル酸由来の構造単位を有し、屈折率が1.504以上であってよい。また、入手し易さ、及び、経済的恩恵を得やすい点から、(A)成分は、スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位(「スチレン系構造単位」ともいう)を、(A)成分の固形分全量を基準として、65質量%以上

含有してもよい。また、(A)成分が、スチレン系構造単位を、上記範囲で含有することで、解像性及び密着性が向上する傾向がある。

[0030] なお、本実施形態で述べる「屈折率」は、バインダーポリマーの各構造単位の屈折率から質量比で算出する理論値である。構造単位の種類、含有量（質量比）を変えることにより、屈折率を調整することができる。各種のバインダーポリマーの構造単位の屈折率の一例を、下記表1に示す（J. Brandrup、E. H. Immergut、及び、E. A. Grulke編、「Polymer Handbook Fourth Edition」、Wiley、2003年5月、111／8～17及び111／34～35）。なお、本実施形態における屈折率は、絶対屈折率ともいえる。屈折率の算出には、(A)成分の由来となる単量体（構造単位）を、それぞれ単独で測定した場合の屈折率を用いる。また、後述する(B)成分の屈折率は、光重合性化合物を単独で測定した場合の屈折率である。(B)成分が複数の光重合性化合物を含む場合、(B)成分全体の屈折率の算出には、光重合性化合物をそれぞれ単独で測定した場合の屈折率を用いる。

[0031] [表1]

単量体	屈折率
メタクリル酸	1.432
スチレン	1.547
メタクリル酸メチル	1.414
メタクリル酸エチル	1.413
メタクリル酸ブチル	1.423
メタクリル酸2-ヒドロキシエチル	1.452
メタクリル酸ベンジル	1.512
アクリル酸	1.420
アクリル酸エチル	1.406
アクリル酸ブチル	1.418

[0032] 本実施形態の(A)成分の屈折率は、解像性が向上する観点で、1.504以上であってもよく、1.510以上、又は、1.514以上であってもよい。(A)成分の屈折率が、1.504以上であることで、L/S（ライン幅／スペース幅）が5 μ m以下の、微細なパターンを露光した場合であっても、感光性樹脂組成物を用いて形成される感光層に侵入する光の回折及び

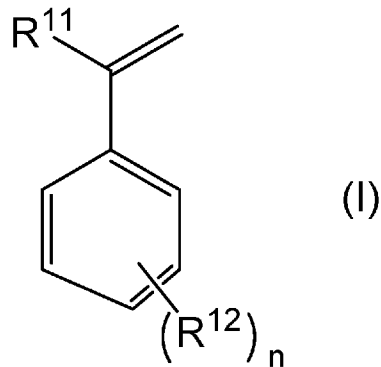
屈折による影響を抑制することができ、解像性及び密着性が十分に優れる。特に、感光性エレメントとして用いた場合、支持体と感光層との屈折率の差（絶対値）を0.100以下と、小さくすることで、支持体と感光層との界面における光の散乱を抑制でき、解像性及び密着性が、特に優れる。すなわち、本開示の一側面は、支持体と感光層との屈折率の差が0.100以下である、感光性エレメントともいえる。また、支持体と感光層中の（A）成分との屈折率の差が0.100以下である、感光性エレメントともいえる。なお、解像性が向上する観点で、（A）成分の屈折率は、1.600以下、1.540以下、又は、1.530以下であってもよい。

[0033] 上記（A）成分は、感光層の現像液への溶解性、露光後の現像液耐性をバランスよく向上させる観点で、スチレン系構造単位を有してもよい。また、上記（A）成分は、解像性、及び、密着性を良好にする観点から、スチレン系構造単位を、（A）成分の固形分全量を基準として、65質量%以上、68質量%以上、又は、70質量%以上含有してもよい。一方、スチレン系構造単位の含有量は、85質量%以下、82質量%以下、又は、80質量%以下であってもよい。スチレン系構造単位の含有量が上記上限値以下であると、現像時間が適度に短くなり、また、現像残りが発生し難くなる等の利点を得やすい。なお、（A）成分の屈折率が1.504以上である場合は、（A）成分中のスチレン系構造単位の含有量は50質量%以上であってもよい。

[0034] 上記スチレン系構造単位は、スチレンに由来する構造単位を含んでいてもよく、その含有量は、解像性、及び、密着性をより良好にする観点から、スチレン系構造単位の全量を基準として、30質量%以上、50質量%以上、80質量%以上又は、90質量%以上であってもよい。なお、その上限値は、100質量%であってもよい。

[0035] 上記スチレン誘導体は、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の、スチレンの α -位又は芳香族環における水素原子が置換基で置換された重合可能な化合物である。上記スチレン誘導体は、バインダーポリマーの疎水性を向上する観点で、下記一般式（1）で表される化合物であってもよい。

[0036] [化1]



[0037] 上記一般式 (I) 中、 R^{11} は各々独立に水素原子又はメチル基を示し、 R^{12} は各々独立に水素原子、アルキル基、アクリロイル基、フェニル基又はその誘導体を示す。

[0038] 支持体の中でも、ポリエチレンテレフタレート (PET) を用いて形成される支持フィルムを用いる場合、(メタ) アクリル酸由来の構造単位を有し、且つ、スチレン系構造単位を 65 質量%以上有する (A) 成分を用いることで、屈折率の差をより小さくできる。なお、(A) 成分にスチレン系構造単位を 85 質量%含有させる場合、その屈折率は、1.53 程度となる。

[0039] 支持体としては、入手が容易であって、且つ、製造プロセスにおけるハンドリング性が向上する観点で、PET を用いて形成される支持フィルム（単に、「PET フィルム」という場合がある）を用いてもよい。なお、PET フィルムの屈折率は、1.57～1.60 程度である。また、レジストパターンに発生し得る微小欠損を低減する目的で、PET フィルムのヘーズが 0.01～1.0% であってもよい。

[0040] (A) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、10000～80000、15000～70000、又は、20000～50000 であってもよい。また、分散度 (M_w/M_n) は、1.0～3.0、又は、1.0～2.3 であってもよい。 M_w が 80000 以下であると、解像性及び現像性が向上する傾向にある。また、分散度は、小さくなると、解像性が向上する傾向にある。一方で、 M_w が 10000 以上であると、硬化膜の可とう性が向上し、レジストパターンの欠け、剥がれが発生しにくくなる傾向にある。また、 M_w が

10000以上であると、塗膜性が向上する傾向にある。なお、バインダーポリマーの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定（標準ポリスチレンを用いた検量線により換算）される。

[0041] （メタ）アクリル酸、スチレン又はスチレン誘導体以外に由来する構造単位としては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸ベンジルエステル又はその誘導体、（メタ）アクリル酸シクロアルキルエステル、（メタ）アクリル酸フルフリルエステル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、（メタ）アクリル酸イソボルニルエステル、（メタ）アクリル酸アダマンチルエステル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニルエステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸グリシジルエステル、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、 β -フリル（メタ）アクリル酸、 β -スチリル（メタ）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノアルキルエステル、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、プロピオール酸が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0042] 中でも、（A）成分は、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位、（メタ）アクリル酸ベンジル又は（メタ）アクリル酸ベンジル誘導体に由来する構造単位等を更に有してもよい。特に、上記（A）成分は、炭素数1～30のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位を有してもよい。これによって、可とう性及び剥離性をバランスよく向上させることができる。可とう性及び剥離性をより向上させる観点で、この炭素数は、1～10、又は、2～6であってもよい。剥離特性をより向上させる観点から、上記アルキル基は、炭素数1～4であってもよい。

[0043] (メタ) アクリル酸に由来する構造単位の含有量としては、(A) 成分の酸価が $100 \sim 250 \text{ mg KOH/g}$ となる含有量、 $120 \sim 240 \text{ mg KOH/g}$ となる含有量、 $140 \sim 230 \text{ mg KOH/g}$ となる含有量、又は、 $150 \sim 230 \text{ mg KOH/g}$ となる含有量であってもよい。(A) 成分の酸価が 100 mg KOH/g 以上であることで、現像時間が長くなることを十分に抑制できる。また、 250 mg KOH/g 以下であることで、感光性樹脂組成物の硬化物の耐現像液性（密着性）が向上する。

[0044] (A) 成分の酸価は、次のようにして測定することができる。すなわち、まず、酸価の測定対象であるバインダーポリマー 1 g を精秤する。上記精秤したバインダーポリマーにアセトン 30 g を添加し、これを均一に溶解する。次いで、指示薬であるフェノールフタレインをその溶液に適量添加して、 0.1 N の水酸化カリウム (KOH) 水溶液を用いて滴定を行う。測定対象であるバインダーポリマーのアセトン溶液を中和するのに必要な KOH の mg 数を算出することで、酸価を求める。バインダーポリマーを合成溶媒、希釈溶媒等と混合した溶液を測定対象とする場合には、次式により酸価を算出する。

$$\text{酸価} = 0.1 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I / 100)$$

式中、 V_f は KOH 水溶液の滴定量 (mL) を示し、 W_p は測定したバインダーポリマーを含有する溶液の質量 (g) を示し、 I は測定したバインダーポリマーを含有する溶液中の不揮発分の割合 (質量%) を示す。なお、バインダーポリマーを合成溶媒、希釈溶媒等の揮発分と混合した状態で配合する場合は、精秤前に予め、揮発分の沸点よりも 10°C 以上高い温度で $1 \sim 4$ 時間加熱し、揮発分を除去してから酸価を測定することもできる。

[0045] (メタ) アクリル酸に由来する構造単位の含有量は、(A) 成分の固形分全量を基準として、解像性及び密着性を良好にする観点から、 $10 \sim 35$ 質量%であってもよく、 15 質量%以上、 20 質量%以上、又は、 22 質量%以上であってもよい。

[0046] また、(A) 成分が (メタ) アクリル酸アルキルエステルに由来する構造

単位を含む場合、その含有量は、（Ａ）成分の固形分全量を基準として、１～３０質量％、２～１５質量％、又は、３～１０質量％であってもよい。この含有量が１質量％以上であると、剥離片が大きくなることが抑制でき、剥離時間が長くなることを抑制できる。３０質量％以下であると、解像性が向上する。

[0047] 本実施形態の感光性樹脂組成物において、（Ａ）成分は、１種類のバインダーポリマーを単独で使用してもよく、２種類以上のバインダーポリマーを任意に組み合わせて使用してもよい。２種類以上を組み合わせて使用する場合のバインダーポリマーとしては、例えば、異なる共重合成分からなる２種類以上の（異なるモノマー単位を共重合成分として含む）バインダーポリマー、異なる重量平均分子量の２種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の２種類以上のバインダーポリマーが挙げられる。また、特開平１１－３２７１３７号公報に記載のマルチモード分子量分布を有するポリマーを使用することもできる。

[0048] 本実施形態の感光性樹脂組成物における（Ａ）成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、２０～９０質量％、３０～８０質量％、又は、４０～６５質量％であってもよい。この含有量が２０質量％以上であると、フィルムの成形性に優れる傾向がある。また、９０質量％以下であると、感度及び解像性に優れる傾向がある。

[0049] （（Ｂ）光重合性化合物）

本実施形態で用いる（Ｂ）成分は、エチレン性不飽和結合の少なくとも１つを有し、光重合可能な化合物であれば特に制限はない。解像性及び密着性が向上する観点で、（Ｂ）成分の屈折率は、１．５０４以上、１．５１０以上、又は、１．５１５以上であってもよい。なお、（Ｂ）成分の屈折率は、光重合性化合物を複数含有する場合には、それぞれの光重合性化合物の屈折率及び含有率に基づいて算出した値である。

[0050] （Ａ）成分と（Ｂ）成分との屈折率の差（絶対値）は、解像性及び密着性をより向上する観点から、０．０３０以下、０．０２５以下、０．０２０以

下、又は、0.010以下であってもよい。

[0051] (B)成分は、アルカリ現像性、解像性及び硬化後の剥離特性を向上させる観点から、ビスフェノールA型(メタ)アクリレートの少なくとも1種を含んでもよく、中でも、屈折率が1.504以上であるビスフェノールA型(メタ)アクリレートの少なくとも1種を含んでもよい。

[0052] ビスフェノールA型(メタ)アクリレートとして、例えば、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。中でも、解像性及び剥離特性を更に向上させる観点から、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンが好ましい。

[0053] これらのうち、商業的に入手可能なものとしては、例えば、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシジプロポキシ)フェニル)プロパンは、BPE-200(新中村化学工業(株))、2,2-ビス(4-((メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業(株))又はFA-321M(日立化成(株))等が挙げられる。なお、屈折率は、BPE-200が、1.512、BPE-500が1.532である。これらのビスフェノールA型(メタ)アクリレートは、1種単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて使用される。

[0054] 上記ビスフェノールA型(メタ)アクリレートの含有量は、(B)成分の総質量中に、30~100質量%、又は、50質量%~90質量%であってもよい。上記含有量がかかる範囲であることで解像性がより向上する。

[0055] ビスフェノールA型(メタ)アクリレート以外の(B)成分としては、硬化物(硬化膜)の可とう性が向上する観点で、分子内に(ポリ)オキシエチレン鎖及び(ポリ)オキシプロピレン鎖の少なくとも一方を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種を更に含んでも

よく、また、分子内に（ポリ）オキシエチレン鎖及び（ポリ）オキシプロピレン鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートに更に含んでもよい。上記ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートとしては、FA-O23M（日立化成（株））、FA-O24M（日立化成（株））、NKエステルHEMA-9P（新中村化学工業（株））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することができる。

[0056] また、その他の（B）成分としては、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、フタル酸系化合物、（メタ）アクリル酸ポリオールエステル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル等が挙げられる。中でも、解像性、密着性、レジスト形状及び硬化後の剥離特性をバランスよく向上させる観点から、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート及びフタル酸系化合物から選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。但し、これらの化合物の屈折率は比較的低いため、解像性を向上させる観点で、その含有量は、（B）成分の総質量中に、5～50質量%、又は、10～30質量%であってもよい。

[0057] 上記ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシトリエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレートが挙げられる。

[0058] また、フタル酸系化合物としては、例えば、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル- 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ル- α -フタレート、及び、 β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキ

シエチルーオーフタレートが挙げられ、中でも、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチルーオーフタレートであってもよい。 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロイルオキシエチルーオーフタレートはF A-M E C H（日立化成（株））として商業的に入手可能である。

[0059] また、（B）成分は、感度の向上及び裾引きを低減する観点から、（メタ）アクリル酸ポリオールを含有してもよい。（メタ）アクリル酸ポリオールエステルとしては、例えば、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリブトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンポリブトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンポリエトキシポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリブトキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールポリエトキシポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリルポリエトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリルポリプロポキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリルポリブトキシトリ（メタ）アクリレート、グリセリルポリエトキシポリプロポキシトリ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0060] 上記その他の光重合性化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせで使用される。

[0061] （B）成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、3～70質量%、10～60質量%、又は、25～55質量%であってもよい。この含有量が3質量%以上であると、感度及び解像性が優れる傾向がある。また70質量%以下であると、フィルムの成形性に優れる傾向がある。

[0062] (B)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量を基準として、20～60質量%とすることが好ましく、30～55質量%とすることがより好ましく、35～50質量%とすることが特に好ましい。(B)成分の含有量がこの範囲であると、感光性樹脂組成物の解像度及び密着性に加えて、光感度及び塗膜性がより良好となる。

[0063] ((C)光重合開始剤)

(C)成分としては、特に制限はないが、感度及び解像性をバランスよく向上する点で、ヘキサアリールビイミダゾール誘導体、又は、アクリジニル基を1つ以上有するアクリジン化合物を含有してもよい。感度及び解像性を高いレベルで向上させる観点では、(C)成分は、ヘキサアリールビイミダゾール誘導体を含有してもよい。特に、390nm～420nmの活性光線を用いて感光層の露光を行う場合には、感度及び密着性の観点から、アクリジニル基を1つ以上有するアクリジン化合物を含有してもよい。

[0064] ヘキサアリールビイミダゾール誘導体としては、例えば、2-(α -クロロフェニル)-4,5-ジフェニルビイミダゾール、2,2',5-トリス-(α -クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4',5'-ジフェニルビイミダゾール、2,4-ビス-(α -クロロフェニル)-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルビイミダゾール、2,4,5-トリス-(α -クロロフェニル)-ジフェニルビイミダゾール、2-(α -クロロフェニル)-ビス-4,5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ビイミダゾール、2,2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾール、2,2'-ビス-(2,3-ジフルオロメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾール、2,2'-ビス-(2,4-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾール、2,2'-ビス-(2,5-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾール等が挙げられる。中でも、感度及び解像性

の観点から、2-(*o*-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体が好ましい。

[0065] 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、9-ペンチルアミノアクリジン、1,2-ビス(9-アクリジニル)エタン、1,4-ビス(9-アクリジニル)ブタン、1,6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1,8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1,10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1,12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン、1,14-ビス(9-アクリジニル)テトラデカン、1,16-ビス(9-アクリジニル)ヘキサデカン、1,18-ビス(9-アクリジニル)オクタデカン、1,20-ビス(9-アクリジニル)エイコサン等のビス(9-アクリジニル)アルカン、1,3-ビス(9-アクリジニル)-2-オキサプロパン、1,3-ビス(9-アクリジニル)-2-チアプロパン、1,5-ビス(9-アクリジニル)-3-チアペンタンなどが挙げられる。これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせで使用される。

[0066] その他の光重合開始剤としては、例えば、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、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、アルキルアントラキノンのキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、*N*-フェニルグリシン、*N*-フェニルグリシン誘導体、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォ

スフィンオキサイド系光重合開始剤、1，2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル，2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-，1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル化合物などが挙げられる。これらは、ヘキサアリアルビイミダゾール誘導体、又は、アクリジン化合物と混合して用いてもよい。

[0067] (C)成分の含有量は、感光性樹脂組成物固形分全量を基準として、0.1～10質量%、1～5質量%、又は、2質量%～4.5質量%であってもよい。この含有量であることで、光感度及び解像性の両方をバランスよく向上させることが容易となる傾向にある。

[0068] また、(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、0.1～10質量部、1～5質量部、又は、2～4.5質量部であってもよい。この含有量であることで、光感度及び解像性の両方をバランスよく向上させることが容易となる傾向にある。

[0069] また、(A)成分、(B)成分、及び(C)成分の合計の含有量は、光感度及び解像性をバランスよく向上させる観点で、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、85質量%以上、90質量%以上、又は、93質量%以上であってもよい。また、その上限値に特に制限はないが、100質量%以下、又は、99質量%以下であってもよい。

[0070] (増感剤)

本実施形態の感光性樹脂組成物は増感剤を更に含有してもよい。これにより、感光性樹脂組成物の光感度が更に良好となる。増感剤としては、例えば、ジアルキルアミノベンゾフェノン類、ピラゾリン類、アントラセン類、クマリン類、キサントン類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、トリアゾール類、スチルベン類、トリアジン類、チオフェン類、ナフタルイミド類、トリアリアルアミン類が挙げられる。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。特に、390nm～420nmの活性光線を用いて感光層の露光を行う場合には、感度

及び密着性の観点から、ピラゾリン類、アントラセン類、クマリン類及びトリアリールアミン類からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよく、中でもピラゾリン類、アントラセン類及びトリアリールアミン類からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでもよい。

[0071] 増感剤を含む場合、その含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分全量を基準として、0.01～10質量%、0.05～5質量%、又は、0.1～3質量%であってもよい。この含有量が、0.01質量%以上であることで、感度及び解像性がより向上する。また10質量%以下であることで、レジスト形状が逆台形になることを抑制し、密着性が向上する。

[0072] (水素供与体)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、水素供与体を更に含んでもよい。これにより、感光性樹脂組成物の感度が更に良好となる。上記水素供与体としては、例えば、ビス[4-(ジメチルアミノ)フェニル]メタン、ビス[4-(ジエチルアミノ)フェニル]メタン、N-フェニルグリシン、ロイコクリスタルバイオレットが挙げられる。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。

[0073] 水素供与体を含む場合、その含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分全量を基準として、0.01～10質量%、0.05～5質量%、又は、0.1～2質量%であってもよい。この含有量が、0.01質量%以上であることで、感度がより向上する。また10質量%以下であることで、フィルム形成後、過剰な水素供与体が異物として析出することが抑制される。

[0074] (その他の成分)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、その他の成分を含むことができる。その他の成分としては、例えば、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、マラカイトグリーン等の染料、トリブロモフェニルスルホン、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、tert-ブチルカテコール等の重合禁止剤、顔料、充填剤、消

泡剤、難燃剤、安定剤、ベンゾトリアゾール等の密着性付与剤、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、熱架橋剤を挙げることができる。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。また、これらのその他の成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、それぞれ0.01～20質量%程度であってもよい。

[0075] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、感光性組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度及び保存安定性を調節したりするために、有機溶剤の少なくとも1種を含むことができる。上記有機溶剤としては通常用いられる有機溶剤を特に制限はなく用いることができる。具体的には例えば、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N，N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル、及び、これらの混合溶剤が挙げられる。例えば、上記（A）成分と、（B）成分と、（C）成分とを上記有機溶剤に溶解して、固形分30～60質量%程度の溶液（以下、「塗布液」という）として用いることができる。なお、「固形分」とは、感光性樹脂組成物の水、溶媒等の揮発する物質を除いた不揮発分を指す。すなわち、乾燥工程で揮発せずに残る溶媒以外の成分を指し、25℃付近の室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含む。

[0076] ＜感光性エレメント＞

本実施形態の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に上記感光性樹脂組成物を用いて形成される感光層と、を備える。本実施形態の感光性エレメントを用いる場合には、感光層を基板上にラミネートした後、支持体（支持フィルム）を剥離することなく露光してもよい。本実施形態に係る感光性エレメント1は、図1にその一例の模式断面図を示すように、支持体2と、支持体2上に形成された上記感光性樹脂組成物に由来する感光層3とを備え、必要に応じて設けられる保護層4等のその他の層を備えて構成される。

[0077] （支持体）

上記支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエス

テル、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンなどの耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルム（支持フィルム）を用いることができる。中でも、入手しやすく、且つ、製造工程におけるハンドリング性（特に、耐熱性、熱収縮率、破断強度）に優れる点で、PETフィルムであってもよい。

[0078] 支持体の屈折率は、1.504以上、1.530以上、又は、1.570以上であってもよく、1.700以下、1.660以下、又は、1.600以下であってもよい。支持体の屈折率が上記範囲内であることで、感光層との屈折率の差を適度に小さくすることができ、支持体を通して感光層を露光する場合、支持体と感光層との界面における光の散乱を抑制することができ、解像性及び密着性を向上させることができる。支持体の屈折率は、公知の方法で測定できる。

[0079] 支持体のヘーズは、0.01～1.0%、又は、0.01～0.5%であってもよい。このヘーズが0.01%以上であると、支持体自体を製造し易くなる傾向があり、1.0%以下であると、レジストパターンに発生し得る微小欠損を低減する傾向がある。ここで、「ヘーズ」とは、曇り度を意味する。本開示におけるヘーズは、JIS K 7105に規定される方法に準拠して、市販の曇り度計（濁度計）を用いて測定された値をいう。ヘーズは、例えば、NDH-5000（日本電色工業（株）製）等の市販の濁度計で測定が可能である。

[0080] また、支持体中に含まれる直径5 μm 以上の粒子等は、5個/ mm^2 以下であって、粒子を含有する支持体であってもよい。これにより、支持体表面の滑り性が向上すると共に、露光時の光散乱の抑制性、解像性及び密着性をバランスよく向上できる。粒子の平均粒子径は、5 μm 以下であり、1 μm 以下であってもよく、特に、0.1 μm 以下であってもよい。なお、下限値は、特に制限はないが、0.001 μm 以上であってもよい。直径5 μm 以上の粒子等は、偏光顕微鏡を用いて観察した場合に、5 μm 以上の直径（ただし、観察された粒子の形状が円形でない場合には、その形状の外接円の直径

を意味する)を有する粒子等であり、支持体の表面に存在する粒子等を意味する。また、粒子等とは、支持体に接する層に凹凸を与えるものであれば特に限定されないが、例えば、支持体の表面に滑り性を付加するために含まれる滑剤、意図的に支持体へ吹き付ける有機粒子若しくは無機粒子(以下、「吹付粒子」ともいう)、異物、凝集物(例えば、滑剤の凝集物、吹付粒子の凝集物、又はポリマーのゲル状物、原料であるモノマー、支持体製造時に使用される触媒、必要に応じて含まれる無機若しくは有機微粒子がフィルム作製時に凝集して形成される凝集物)、滑剤層(滑剤を含む層)を支持体上に塗布した際に発生する滑剤と接着剤等による膨らみなどを含む。粒子等の形状は、特に限定されないが、球状等の規則的な形状であってもよく、不規則的な形状であってもよい。また、粒子等の材質は、特に限定されないが、有機物であってもよく、金属等の無機物であってもよい。なお、直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子等を $20\text{個}/\text{mm}^2$ 以下にするには、これらの粒子等のうち、粒径の小さなもの又は分散性に優れたものを選択的に用いればよい。

[0081] このような支持体として商業的に入手可能なものとしては、例えば、最外層に粒子を含有する3層構造の二軸配向PETフィルムである、「QS-48」(東レ(株))、「FB-40」(東レ(株))、「HTF-01」(帝人デュポンフィルム(株))、粒子を含有する層を一方の面に有する2層構造の二軸配向PETフィルム「A-1517」(東洋紡(株))等が挙げられる。なお、これらのPETフィルムの屈折率は、 $1.57\sim 1.60$ である。支持体の屈折率は、公知の方法で測定できる。

[0082] 上記支持体の厚みは、 $1\sim 100\mu\text{m}$ 又は $5\sim 50\mu\text{m}$ であってもよい。厚みが $1\mu\text{m}$ 以上であることで、支持体を剥離する際に支持体が破れることを抑制できる。また $100\mu\text{m}$ 以下であることで、支持体を通して露光する場合に解像性が低下することを抑制することができる。また、更に解像性を向上させる観点で、支持体の厚みの上限値は、 $30\mu\text{m}$ 、又は、 $20\mu\text{m}$ であってもよい。

[0083] (保護層)

上記感光性エレメントは、必要に応じて保護層を更に備えてもよい。保護層としては、感光層と支持体との間の接着力よりも、感光層と保護層との間の接着力が小さくなるようなフィルムを用いてもよく、また、低フィッシュアイのフィルムを用いてもよい。具体的には、例えば、上述する支持体として用いることができるものが挙げられる。感光層からの剥離性の見地から、ポリエチレンフィルムであってもよい。保護層の厚さは、用途により異なるが、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度であってもよい。

[0084] <感光性エレメントの製造方法>

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。すなわち、支持体上に、塗布液（すなわち、有機溶剤を含む感光性樹脂組成物）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を形成する。次いで、感光層の支持体とは反対側の面を保護層で被覆することにより、支持体と、該支持体上に形成された感光層と、該感光層上に積層された保護層とを備える、本実施形態の感光性エレメントが得られる。

[0085] 上記塗布液の支持体上への塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアークナイフコート、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。

[0086] また、上記塗布層の乾燥は、塗布層から有機溶剤の少なくとも一部を除去することができれば特に制限はない。例えば、 $70 \sim 150^\circ\text{C}$ にて、 $5 \sim 30$ 分間程度行ってもよい。乾燥後、感光層中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する観点から、 2 質量％以下であってもよい。

[0087] 上記感光性エレメントにおける感光層の厚みは、用途により適宜選択することができるが、乾燥後の厚みで $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、又は、 $5 \sim 40 \mu\text{m}$ であってもよい。厚さが $1 \mu\text{m}$ 以上であることで、工業的な塗工が容易になり、生産性が向上する。また、 $100 \mu\text{m}$ 以下であることで、密着性及び解像性が向上する。

[0088] 上記感光層の紫外線に対する透過率は、波長 365 nm の紫外線に対して $5 \sim 75\%$ 、 $10 \sim 65\%$ 、又は、 $15 \sim 55\%$ であってもよい。透過率が

５％以上であることで、密着性がより向上する。また透過率が７５％以下であることで、解像性がより向上する。尚、上記透過率は、ＵＶ分光計により測定することができる。ＵＶ分光計としては、２２８Ａ型Ｗビーム分光光度計（（株）日立製作所）が挙げられる。

[0089] 感光層の屈折率は、１．５０４以上、１．５１０以上、又は、１．５１４以上であってもよく、１．６００以下、１．５４０以下、又は、１．５３０以下であってもよい。感光層の屈折率が上記範囲内であることで、支持体との屈折率の差を適度に小さくすることができ、支持体を通して感光層を露光する場合、支持体と感光層との界面における光の散乱を抑制することができ、解像性及び密着性を向上させることができる。感光層の屈折率は、公知の方法で測定できる。

[0090] 上記感光性エレメントは、例えば、後述するレジストパターンの形成方法に好適に用いることができる。中でも、解像性の観点で、めっき処理によって導体パターンを形成する製造方法への応用に適している。

[0091] <レジストパターンの形成方法>

本実施形態のレジストパターンの形成方法は、（ｉ）基板上に、上記感光性樹脂組成物、又は、上記感光性エレメントを用いて、感光層を形成する工程（感光層形成工程）と、（ｉｉ）上記感光層の少なくとも一部（所定部分）に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程（露光工程）と、（ｉｉｉ）上記基板上から上記光硬化部以外の少なくとも一部を除去する工程（現像工程）と、を備え、必要に応じてその他の工程を含んで構成されてもよい。なお、レジストパターンとは、感光性樹脂組成物の、光硬化物パターンともいえ、レリーフパターンともいえる。また、レジストパターンの形成方法は、レジストパターン付き基板の製造方法ともいえる。

[0092] （（ｉ）感光層形成工程）

基板上に感光層を形成する方法としては、例えば、上記感光性樹脂組成物を塗布及び乾燥してもよく、又は、上記感光性エレメントから保護層を除去した後、感光性エレメントの感光層を加熱しながら上記基板に圧着してもよ

い。感光性エレメントを用いた場合、基板と感光層と支持体とからなり、これらが順に積層された積層体を得られる。上記基板としては特に制限されないが、通常、絶縁層と絶縁層上に形成された導体層とを備えた回路形成用基板、又は合金基材等のダイパッド（リードフレーム用基材）が用いられる。

[0093] 感光性エレメントを用いた場合、感光層形成工程は、密着性及び追従性が見地から、減圧下で行うことが好ましい。圧着の際の感光層及び／又は基板の加熱は、70～130℃の温度で行ってもよい。また圧着は、0.1～1.0MPa程度（1～10kgf/cm²程度）の圧力で行ってもよいが、これらの条件は必要に応じて適宜選択される。なお、感光層を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、密着性及び追従性を更に向上させるために、基板の予熱処理を行うこともできる。

[0094] ((ii) 露光工程)

露光工程においては、基板上に形成された感光層の少なくとも一部に活性光線を照射することで、活性光線が照射された部分が光硬化して、潜像が形成される。この際、感光層上に支持体が存在する場合、その支持体が活性光線に対して透過性であれば、支持体を通して活性光線を照射することができるが、支持体が遮光性の場合には、支持体を除去した後に感光層に活性光線を照射する。

[0095] 露光方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを介して活性光線を画像状に照射する方法（マスク露光法）が挙げられる。また、投影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。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。

[0096] 活性光線の光源としては、公知の光源を用いることができ、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、アルゴンレーザ等のガスレーザ、YAGレーザ等の固体レーザ、半導体レーザ等の紫外線、可視光を有効に放射するものが用いられる。

[0097] ((iii) 現像工程)

現像工程においては、上記感光層の光硬化部以外の少なくとも一部が基板上から除去されることで、レジストパターンが基板上に形成される。

[0098] 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、上記光硬化部以外の領域（未露光部分ともいえる）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るが、ウェット現像が広く用いられている。

[0099] ウェット現像による場合、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、解像性向上の観点からは、高圧スプレー方式を用いてもよい。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。

[0100] 現像液の構成は上記感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。現像液としては、例えば、アルカリ性水溶液及び有機溶剤現像液等が挙げられる。

[0101] 安全且つ安定であり、操作性が良好である見地から、現像液として、アルカリ性水溶液を用いてもよい。アルカリ性水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ；リチウム、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩；ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩；ホウ砂、メタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチルー1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノプロパノール-2、モルホリンなどが用いられる。

[0102] 現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0.1～5質量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5質量

%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等を用いることができる。現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは、9～11の範囲としてもよく、その温度は、感光層のアルカリ現像性に合わせて調節できる。アルカリ性水溶液中には、例えば、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。なお、アルカリ性水溶液に用いられる有機溶剤としては、例えば、アセトン、酢酸エチル、炭素数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及びジエチレングリコールモノブチルエーテル等が挙げられる。有機溶剤現像液に用いられる有機溶剤としては、例えば、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及びγ-ブチロラクトン等が挙げられる。これらの有機溶剤には、引火防止のため、1～20質量%の範囲となるように水を添加して有機溶剤現像液としてもよい。

[0103] 本実施形態におけるレジストパターンの形成方法においては、現像工程において未硬化部分を除去した後、必要に応じて60～250℃程度での加熱又は0.2～10J/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含んでもよい。

[0104] <プリント配線板の製造方法>

本実施形態のプリント配線板の製造方法は、上記レジストパターンの形成方法によって、レジストパターンが形成された基板をエッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を含み、必要に応じて、レジストパターン除去工程等のその他の工程を含んで構成されてもよい。

[0105] 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、基板上に設けられた導体層にめっき処理が行われる。めっき処理の後、後述するレジストパターンの除去によりレジストを除去し、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しても

よい。めっき処理の方法としては、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が、無電解めっき処理であってもよい。

[0106] 一方、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、基板上に設けられた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、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液等が挙げられる。

[0107] 上記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してもよい。レジストパターンの除去は、例えば、上記現像工程に用いたアルカリ性水溶液よりも更に強アルカリ性の水溶液により剥離することができる。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10質量%水酸化ナトリウム水溶液、1～10質量%水酸化カリウム水溶液等が用いられる。

[0108] 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。この際の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。

[0109] 本実施形態に係る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。

実施例

[0110] 以下、本開示の目的及び利点を実施例により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。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0111] <合成例>

(バインダーポリマー (A-1) の合成)

重合性単量体 (モノマー) であるメタクリル酸 120 g、及び、スチレン 380 g (質量比 24/76) と、アゾビスイソブチロニトリル 0.7 g と

を混合して、溶液 a を調製した。また、メチルセロソルブ 45 g 及びトルエン 30 g の混合液（質量比 3 : 2）にアゾビスイソブチロニトリル 0.6 g を混合して、溶液 b を調製した。

[0112] 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 300 g 及びトルエン 200 g の混合液（質量比 3 : 2）500 g を投入した。次いで、フラスコ内に窒素ガスを吹き込みながら攪拌し、80℃まで加熱昇温させた。

[0113] フラスコ内の上記混合液に、上記溶液 a を 4 時間かけて滴下した後、80℃にて 2 時間攪拌した。次いで、フラスコ内の溶液に、上記溶液 b を 10 分間かけて滴下した後、80℃にて 2 時間攪拌した。更に、攪拌を続けたまま、フラスコ内の溶液を 30 分間かけて 90℃まで昇温させた。次いで、新たに上記溶液 b を 10 分間かけて滴下した後、90℃にて 2 時間攪拌した。次いで、攪拌を止めて、室温まで冷却してバインダーポリマー（A-1）の溶液を得た。なお、本明細書における、室温とは、25℃を意味する。

[0114] 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 28,000 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 の条件を以下に示す。なお、（A-1）の屈折率は、構成する構造単位の由来となる、メタクリル酸の屈折率（1.432）及びスチレンの屈折率（1.547）と、含有量（質量比）と、を用いて算出し、1.519 とした。

[0115] <GPC 条件>

ポンプ：日立 L-6000 型（（株）日立製作所）

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））

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

流量：2.05 mL/分

検出器：日立 L-3300型RI（（株）日立製作所）

[0116]（バインダーポリマー（A-2）～（A-13）の合成）

重合性単量体（モノマー）として、下記表2に示す材料を同表に示す質量比（モノマー総量500g）で用いた以外は、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）～（A-13）の溶液を得た。バインダーポリマー（A-2）～（A-13）の不揮発分（固形分）はいずれも41.5質量%であった。

[0117] [表2]

項目	バインダーポリマーの構成（質量比）					酸価 (mgKOH/g)	重量平均分子量 (Mw)	分散度 (Mw/Mn)	屈折率
	メタクリル酸	スチレン	メタクリル酸 メチル	メタクリル酸 ブチル	メタクリル酸 ベンジル				
(A-1)	24	76	—	—	—	131	28000	1.8	1.519
(A-2)	27	73	—	—	—	163	28000	1.9	1.516
(A-3)	27	65	—	8	—	163	38000	2.1	1.506
(A-4)	30	70	—	—	—	196	37000	2.0	1.513
(A-5)	30	70	—	—	—	196	22000	2.1	1.513
(A-6)	30	70	—	—	—	196	48000	2.1	1.513
(A-7)	30	70	—	—	—	196	59000	1.9	1.513
(A-8)	27	50	—	—	23	163	47000	2.4	1.508
(A-9)	40	60	—	—	—	261	37000	1.9	1.501
(A-10)	24	10	2.5	—	63.5	157	47000	2.3	1.494
(A-11)	30	50	20	—	—	163	45000	2.1	1.486
(A-12)	25	37	38	—	—	163	50000	2.6	1.468
(A-13)	30	—	35	35	—	196	50000	2.3	1.423
(A-14)	（カルボキシル基変性エポキシアクリレート）					80	8000	—	1.546

[0118] ＜実施例1～16及び比較例1～10＞

[感光性樹脂組成物の調製]

上記方法で得られた（A）バインダーポリマー、及び、後述するバインダーポリマー（A-14）と、後述する（B）光重合性化合物、（C）光重合開始剤、及び、その他の成分とを、下記表3に示す配合量（質量部）で混合

することにより、感光性樹脂組成物（P-1～P-22）をそれぞれ調製した。なお、表3に示す（A）バインダーポリマーの配合量は、不揮発分の質量（固形分量）である。なお、（B）成分の屈折率は、上述の方法と同様に、算出した。

[0119] （（A）バインダーポリマー）

A-14：クレゾールノボラック型カルボキシル基変性エポキシアクリレート [CCR-1291H（日本化薬（株））、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位を有さない]

（（B）光重合性化合物）

B-1：2，2-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-321M（日立化成（株））]

B-2：エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート（EO平均4mol変性） [BPE-200（新中村化学工業（株））]

B-3：（PO）（EO）（PO）変性ポリエチレングリコールジメタクリレート [FA-024M（日立化成（株））、EO平均6mol及びPO平均12mol変性]

B-4：トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート [NK-DPC（新中村化学工業（株））]

B-5：エトキシ変性トリメチロールプロパントリアクリレート [サートマーSR454（ソマール（株））]

B-6：トリメチロールプロパントリメタクリレート [TMPT（新中村化学工業（株））]

（（C）光重合開始剤）

C-1：2，2'-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 [B-CIM（Hampford社）]

C-2：イルガキュア907 [I907（BASF社）]

C-3：イルガキュア819 [I819（BASF社）]

（その他の成分）

増感剤：4，4'－ジエチルアミノベンゾフェノン　[EAB（保土谷化学工業（株））]

水素供与体：ロイコクリスタルバイオレット　[LCV（山田化学工業（株））]

染料：マラカイトグリーン　[MKG（大阪有機化学工業（株））]

重合禁止剤：t e r t－ブチルカテコール　[TBC（和光純薬工業（株））]

密着性付与剤：ベンゾトリアゾール誘導体　[SF－808H（サンワ化成（株））]

[0120]

[表3]

[illegible]

[0121] <感光性エレメントの作製>

上記で得られた感光性樹脂組成物を、下記に示す支持フィルム（支持体）上に厚みが均一になるように塗布した。次いで、70℃及び110℃の熱風対流式乾燥器で乾燥して、乾燥後の膜厚が25 μmである感光層を形成した。

[0122] （支持フィルム）

FB-40：PETフィルム [ヘーズ：0.4%、厚み：16 μm、屈折率：1.57～1.60（東レ（株））]

A4100：PETフィルム [ヘーズ：0.2%、厚み：50 μm、屈折率：1.57～1.60（東洋紡（株））]

G2：PETフィルム [ヘーズ：2.0%、厚み：16 μm、屈折率：1.57～1.60（帝人デュポンフィルム（株））]

[0123] この感光層上にポリエチレンフィルム（保護層）（タマポリ（株）、「NF-15」）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実施例1～14及び比較例1～10の感光性エレメントをそれぞれ得た。なお、各感光性エレメントの作製に用いた感光性樹脂組成物と支持フィルムとの組み合わせは表4及び表5に示す通りである。

[0124] <積層体の作製>

銅箔（厚さ：35 μm）を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板（基板、日立化成（株）、「MCL-E-679」）を、表面粗化処理液（メック（株）、「メックエッチボンドCZ-8100」）を用いて表面処理した。次いで、水洗、酸洗及び水洗後、空気流で乾燥した。その後、銅張積層板を80℃に加温し、実施例1～14及び比較例1～10で得られた感光性エレメントを銅張積層板の銅表面にラミネート（積層）した。ラミネートは、保護層を剥離しながら、各感光性エレメントの感光層が銅張積層板の銅表面に接するようにして、110℃のヒートロールを用いて、0.4 MPaの圧着圧力、1.0 m/分のロール速度で行った。こうして、銅張積層板と、感光層と、支持体とが、この順に積層された積層体をそれぞれ得た。

得られた積層体は、以下に示す試験における試験片として用いた。

[0125] <評価>

(光感度の評価)

上記で得られた試験片の、支持体上に、ネガマスクとして濃度領域0.00~2.00、濃度ステップ0.05、タブレットの大きさ20mm×187mm、各ステップの大きさが3mm×12mmである41段ステップタブレットを有するフォトツールを載置した。次いで、高圧水銀灯を有する露光機（（株）オーク製作所、「EXM-1201」）を用いて、所定のエネルギー量で感光層を露光した。

[0126] 次に、支持フィルムを剥離した。次いで、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を最短現像時間（未露光部分が除去される最短時間）の2倍の時間でスプレーし、未露光部分を除去した（現像処理）。

[0127] 現像処理後、基板上に形成された光硬化膜のステップタブレットの段数が11.0段となるエネルギー量（ mJ/cm^2 ）を求め、感光性樹脂組成物の光感度を評価した。結果を表4及び表5に示す。なお、この数値が小さいほど、感度が高いことを示す。

[0128] (解像性及び密着性の評価)

上記で得られた試験片の支持体上に、解像性評価用ネガ及び密着性評価用ネガとしてガラスクロムタイプのフォトツール（解像性評価用ネガ：ライン幅／スペース幅が x/x （ $x:1\sim30$ 、単位： μm ）の配線パターンを有するもの、密着性ネガ：ライン幅／スペース幅が $y/3y$ （ $y:1\sim30$ 、単位： μm ）の配線パターンを有するもの）を密着させた。次いで、高圧水銀灯を有する露光機を用いて、41段ステップタブレットの残存段数が11.0段となるエネルギー量で上記積層体の感光層に対して露光した。露光後、上記光感度測定試験と同様に、現像処理した。

[0129] 現像処理後、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）が蛇行及び欠けを生じることなく形成されたレジストパターンのうち、最も小さいライン幅／スペース幅の値により、解像性及び密

着性を評価した。解像性はスペース幅の最小値により評価し、密着性はライン幅の最小値により評価した。結果を表4及び表5に示す。この数値が小さいほど、解像性及び密着性が良好であることを意味する。

[0130] (レジストパターンに発生し得る欠損の評価)

密着性の評価で得られたレジストパターンを、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ、「SU-1500」）を用いて1000倍に拡大して観察し、レジスト微小欠損の個数を数えた。なお、ライン幅／スペース幅が7／21（単位： μm ）であって、ライン長さが1mmである、ラインを10本観察した。3.5 μm 以上の大きさの欠損の個数が10個未満のものを「A」、欠損の個数が10個以上のものを「B」、欠損の個数が10個以上で且つ、ラインの剥がれが部分的に発生しているものを「C」として評価した。結果を表4及び表5に示す。

[0131]

[0132] [表5]

項目	比較例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
感光性樹脂組成物	P-13	P-14	P-15	P-16	P-17	P-18	P-19	P-20	P-21	P-22
支持フィルム	FB40	FB40	FB40	FB40	FB40	FB40	FB40	FB40	FB40	FB40
(A)成分の、屈折率	1.501	1.494	1.486	1.468	1.423	1.546	1.546	1.423	1.468	1.468
(A)成分中の、スチレン系構造単位の含有量(質量%)	60	10	50	37	0	0	0	0	37	37
(B)成分の、屈折率	1.512	1.512	1.512	1.512	1.512	1.512	1.506	1.461	1.512	1.512
感度(mJ/cm ²)	88	78	80	81	83	— ^{*1}	115	80	180	110
解像度(μm)	7	7	7	8	9	— ^{*1}	15	10	15	20
密着性(μm)	7	7	7	7	8	— ^{*1}	18	9	12	15
レジスト欠損	A	A	A	A	A	— ^{*1}	C	A	A	A

[0133] * 1 : 感光層が形成できなかったため、評価不可

[0134] 表4 から明らかなように、実施例1～14は、解像性及び密着性が優れる

ものであった。

[0135] 一方、比較例 1 ～ 10 は、解像性、密着性のバランスに劣っていた。

[0136] また、実施例 6、及び、実施例 9 について、乾燥後の膜厚が 7 μm である感光層を形成した以外は、上記と同様の条件で、解像性及び密着性を評価した。その結果、どちらも、解像性が 3 μm で、密着性が 2 μm であって、優れる解像性及び密着性を有することが分かった。なお、レジストパターンに発生し得る欠損の評価では、ともに、「A」であった。

産業上の利用可能性

[0137] 本開示によれば、特に、解像性及び密着性に優れる感光性樹脂組成物、並びにこれを用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法を提供することができる。

符号の説明

[0138] 1 …感光性エレメント、2 …支持体、3 …感光層、4 …保護層。

請求の範囲

- [請求項1] (A) バインダーポリマー、(B) 光重合性化合物、及び、(C) 光重合開始剤を含有し、前記(A) バインダーポリマーが、(メタ) アクリル酸由来の構造単位を有し、前記(A) バインダーポリマーの屈折率が、1.504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更に、スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位を、65質量%以上含有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] (A) バインダーポリマー、(B) 光重合性化合物、及び、(C) 光重合開始剤を含有し、前記(A) バインダーポリマーが、スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位を、65質量%以上含有する、感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(A) バインダーポリマーにおける、前記スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位の含有量が、85質量%以下である、請求項2又は3に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(B) 光重合性化合物の屈折率が、1.504以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(B) 光重合性化合物が、屈折率1.504以上であるビスフェノールA型(メタ)アクリレートを少なくとも1種類以上含有する、請求項5に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記(A) バインダーポリマーの重量平均分子量が、10000～80000である、請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記(C) 光重合開始剤が、ヘキサアリアルビイミダゾール誘導体、又は、アクリジニル基を1つ以上有するアクリジン化合物を含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記(A) バインダーポリマーが更に、炭素数1～30のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステルに由来する構造単位

を有する、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 支持体と、該支持体上に請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された感光層と、を備える感光性エレメント。

[請求項11] 前記支持体のヘーズが、0.01～1.0%であり、前記支持体の屈折率が1.504以上であり、前記支持体がポリエチレンテレフタレートを用いて形成されてなる、請求項 10 に記載の感光性エレメント。

[請求項12] (i) 基板上に、請求項 1 ～ 9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、又は、請求項 10 若しくは 11 に記載の感光性エレメントを用いて、感光層を形成する工程と、

(ii) 前記感光層の所定部分に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程と、

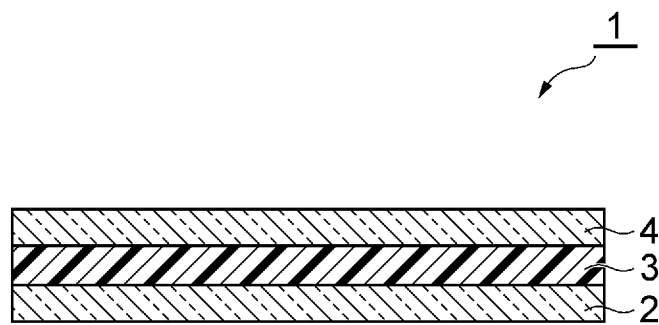
(iii) 前記基板から、前記感光層の前記光硬化部以外の少なくとも一部を除去する工程と、

を備える、レジストパターンの形成方法。

[請求項13] 請求項 12 に記載のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンが形成された基板を、エッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を備える、プリント配線板の製造方法。

[請求項14] 前記エッチング処理又はめっき処理の後に、前記光硬化部を除去する工程を更に備える、請求項 13 に記載のプリント配線板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/033(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/029(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, G03F7/029

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-256832 A (Fujifilm Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; paragraphs [0272] to [0289], [0292] to [0297], [0307] to [0308]; examples 7 to 8 (Family: none)	1-8, 10-14 9
X Y	JP 2007-079474 A (Fujifilm Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; paragraphs [0357] to [0373], [0379] to [0386]; paragraph [0389], example 3 & WO 2007/032246 A1	1-8, 10, 12-14 9, 11
X Y	JP 2009-098344 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraphs [0041] to [0043]; paragraphs [0044] to [0053], examples (Family: none)	1, 5-10, 12-14 11



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

"I"

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
21 June 2016 (21.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066474

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 4-240854 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 August 1992 (28.08.1992), claims; paragraphs [0041], [0044] to [0049]; examples 1 to 2 (Family: none)	1, 5, 7, 9-10, 12-14 11
Y		
X	JP 2014-209172 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 November 2014 (06.11.2014), claims; paragraphs [0125], [0158]; paragraph [0176], polymerization example 18; paragraphs [0180] to [0181]; paragraph [0183], example 18 & JP 2014-209173 A	1-5, 7, 9-10, 12
X	JP 2008-052249 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 06 March 2008 (06.03.2008), claims; paragraph [0168], P4; paragraph [0169], M3, M6; paragraphs [0186] to [0187], examples 6 to 7 & WO 2007/139005 A1 & CN 101390017 A & KR 10-2009-0013750 A & TW 200809391 A & KR 10-1242912 B1	1-6, 10, 12
X	JP 2010-145719 A (Toppan Printing Co., Ltd., Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; paragraphs [0109] to [0111], polymerization composition 4 to 6; paragraphs [0134] to [0136], examples 3 to 11; paragraph [0142] (Family: none)	1-3, 10, 12
Y	JP 2012-234091 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 November 2012 (29.11.2012), claims; paragraphs [0043], [0187], [0200] (Family: none)	9, 11
A	JP 2012-007017 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims; paragraph [0011] (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066474

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/066474

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

(Invention 2) claim 1 and claims 2, 4-14 dependent on claim 1
Claim 1 and claims 2, 4-14 dependent on claim 1 lack novelty in the light of the documents 1-4, and therefore have no special technical feature.

Therefore, claim 1 and claims 2, 4-14 dependent on claim 1 are classified into Invention 1.

(Invention 2) claim 3 and claims 4-14 dependent on claim 3

The technical feature common to claim 3 and claim 1 in invention group 1 is a photosensitive resin composition which contains (A) a binder polymer, (B) a photopolymerizable compound and (C) a photopolymerization initiator.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1-4.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Further, claim 3 is not dependent on claim 1.

In addition, claim 3 has no relationship such that said claim 3 is substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Consequently, claim 3 cannot be classified into Invention 1.

In addition, since claim 3 has a special technical feature such that the binder polymer contains a structural unit derived from styrene and/or a styrene derivative in an amount of 65% by mass or more, claim 3 is placed in invention group 2.

Document 1: JP 2007-256832 A (Fujifilm Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), claims; paragraphs [0272] to [0289], [0292] to [0297], [0307] to [0308]; examples 7 to 8

Document 2: JP 2007-079474 A (Fujifilm Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), claims; paragraphs [0357] to [0373], [0379] to [0386]; paragraph [0389], example 3

Document 3: JP 2009-098344 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraphs [0041] to [0043]; paragraphs [0044] to [0053], examples

Document 4: JP 4-240854 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 August 1992 (28.08.1992), claims; paragraphs [0041], [0044] to [0049]; examples 1 to 2

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/033(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/029(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, G03F7/029

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

国際調査で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 Y	JP 2007-256832 A (富士フイルム株式会社) 2007.10.04, [特許請求の範囲], [0 2 7 2] - [0 2 8 9], [0 2 9 2] - [0 2 9 7], [0 3 0 7] - [0 3 0 8] 実施例 7 - 8 (ファミリーなし)	1-8, 10-14 9
X Y	JP 2007-079474 A (富士フイルム株式会社) 2007.03.29, [特許請求の範囲], [0 3 5 7] - [0 3 7 3], [0 3 7 9] - [0 3 8 6], [0 3 8 9] 実施例 3 & WO 2007/032246 A1	1-8, 10, 12-14 9, 11

☑ 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 1 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2 H

3 2 0 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2009-098344 A (日立化成工業株式会社) 2009.05.07, [特許請求の範囲], [0041] - [0043], [0044] - [0053] 実施例 (ファミリーなし)	1, 5-10, 12-14 11
X Y	JP 4-240854 A (日立化成工業株式会社) 1992.08.28, [特許請求の範囲], [0041], [0044] - [0049] 実施例 1 - 2 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 9-10, 12-14 11
X	JP 2014-209172 A (太陽インキ製造株式会社) 2014.11.06, [特許請求の範囲], [0125], [0158], [0176] 重合例 18, [0180] - [0181], [0183] 実施例 18 & JP 2014-209173 A	1-5, 7, 9-10, 12
X	JP 2008-052249 A (三菱化学株式会社) 2008.03.06, [特許請求の範囲], [0168] P 4, [0169] M3, M6, [0186] - [0187] 実施例 6 - 7 & WO 2007/139005 A1 & CN 101390017 A & KR 10-2009-0013750 A & TW 200809391 A & KR 10-1242912 B1	1-6, 10, 12
X	JP 2010-145719 A (凸版印刷株式会社, 大阪有機化学工業株式会社) 2010.07.01, [特許請求の範囲], [0109] - [0111] 重合組成物 4 - 6, [0134] - [0136] 実施例 3 - 11, [0142] (ファミリーなし)	1-3, 10, 12
Y	JP 2012-234091 A (日立化成工業株式会社) 2012.11.29, [特許請求の範囲], [0043], [0187], [0200] (ファミリーなし)	9, 11
A	JP 2012-007017 A (日立化成工業株式会社) 2012.01.12, [特許請求の範囲], [0011] (ファミリーなし)	1-14

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(発明 1) 請求項 1 及びこれに従属する請求項 2, 4-1 4

請求項 1 及びこれに従属する請求項 2, 4-1 4 は、文献 1-4 により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

したがって、請求項 1 及びこれに従属する請求項 2, 4-1 4 を発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 3 及びこれに従属する請求項 4-1 4

請求項 3 は、発明 1 に区分された請求項 1 と、(A) バインダーポリマー、(B) 光重合性化合物、及び (C) 光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物という共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1-4 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。

また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 3 は、請求項 1 の従属請求項ではない。

また、請求項 3 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 3 は発明 1 に区分できない。

そして、請求項 3 は、バインダーポリマーが、スチレン及びスチレン誘導体の少なくとも一方に由来する構造単位を、65 質量%以上含有する、という特別な技術的特徴を有しているので、発明 2 に区分する。

文献 1 : JP 2007-256832 A (富士フイルム株式会社) 2007.10.04,
[特許請求の範囲], [0272] - [0289], [0292] - [0297],
[0307] - [0308] 実施例 7-8

文献 2 : JP 2007-079474 A (富士フイルム株式会社) 2007.03.29,
[特許請求の範囲], [0357] - [0373], [0379] - [0386],
[0389] 実施例 3

文献 3 : JP 2009-098344 A (日立化成工業株式会社) 2009.05.07,
[特許請求の範囲], [0041] - [0043], [0044] - [0053] 実施例

文献 4 : JP 4-240854 A (日立化成工業株式会社) 1992.08.28,
[特許請求の範囲], [0041], [0044] - [0049] 実施例 1-2