(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
2023年1月26日(26.01.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/002840 A1

(51) 国際特許分類:
*B01D 39/16* (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
*B01D 69/00* (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
*G03F 7/004* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/026551

(22) 国際出願日： 2022年7月4日(04.07.2022)

(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 2021-119362 2021年7月20日(20.07.2021) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 米澤 裕之 (**YONEZAWA Hiroyuki**); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里２００番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

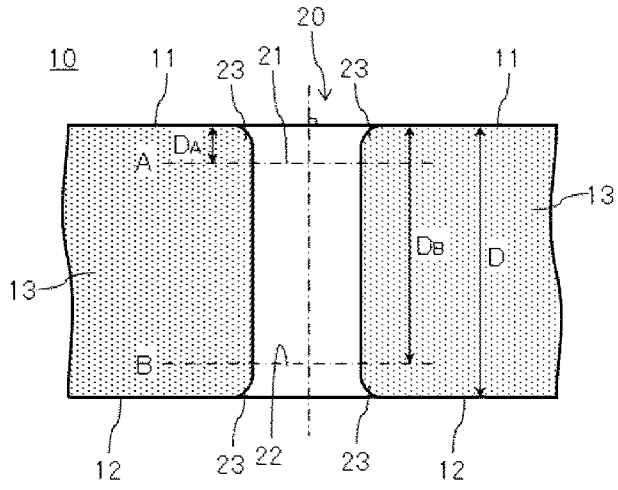
(74) 代理人: 伊東 秀明, 外 (**ITOH Hideaki** et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号 ザイマックス岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) **Title:** RESIN MEMBRANE FILTER AND PRODUCTION METHOD FOR RESIN MEMBRANE FILTER

(54) 発明の名称： 樹脂膜フィルタ、樹脂膜フィルタの製造方法




(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a resin membrane filter that offers excellent separation precision and has superior toughness; and a method for producing the resin membrane filter. This resin membrane filter has a first main surface and a second main surface and has a plurality of through-holes. Regarding the through-holes: when Sva represents the average area of openings at a position A that is separated from the first main surface by a distance equal to 10% of the thickness of the resin membrane film, and Svb represents the average area of openings at a position B that is separated from the first main surface by a distance of 90% of the thickness of the resin membrane film, the relation $0.8 \leq Sva/Svb \leq 1.25$ is satisfied; and a quantitative proportion Ra of through-holes having an opening area greater than 1.25 times of Sva at position A is 3.0% or less, and a quantitative proportion Rb of through-holes having an opening area greater than 1.25 times of Svb at position B is 3.0% or less.

WO 2023/002840 A1

[続葉有]

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明は、分離精度に優れ、かつ、強靭性に優れる樹脂膜フィルタ、及び、上記樹脂膜フィルタの製造方法を提供することを課題とする。 本発明の樹脂フィルタは、第１主面と第２主面とを有し、かつ、貫通孔を複数有する樹脂膜フィルタであって、貫通孔において、第１主面から樹脂膜フィルタの厚みの１０％の距離にある位置Ａにおける開口部の平均面積をＳｖａ、第１主面から樹脂膜フィルタの厚みの９０％の距離にある位置Ｂにおける開口部の平均面積をＳｖｂとしたとき、０．８≦Ｓｖａ／Ｓｖｂ≦１．２５であり、位置Ａにおける開口部の面積がＳｖａの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒａが３．０％以下であり、位置Ｂにおける開口部の面積がＳｖｂの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒｂが３．０％以下である。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 樹脂膜フィルタ、樹脂膜フィルタの製造方法

## 技術分野

[0001]　本発明は、樹脂膜フィルタ、及び、樹脂膜フィルタの製造方法に関する。

## 背景技術

[0002]　バイオサイエンスの分野において、血液ろ過、細胞分離、及び、培養基材等の用途で用いられる多孔膜部材が知られている。近年では、従来の不織布からなる多孔膜部材と比較して対象物の選択的な透過又は捕捉を容易にする部材として、樹脂製の多孔膜部材が検討されている。

[0003]　例えば、特許文献１には、一方の主面に開口を有する有底の凹部と、凹部の表面と他方の主面とを連通する第１の貫通孔と、を有する樹脂フィルムを備え、１つの凹部に対して２以上の第１の貫通孔が連通している、防水通気フィルタが開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１９－１６６５０９号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0005]　特許文献１には、フィルタが備える樹脂フィルムにおける凹部及び貫通孔の形成方法として、原フィルムに対するイオンビーム照射による手法と、原フィルムに対するレーザー照射による手法とが記載されている。

本発明者は、特許文献１の記載を参照して、厚み方向に沿って貫通する貫通孔を複数有する樹脂膜フィルタについて検討したところ、上記のイオンビーム照射又はレーザー照射により貫通孔が形成された樹脂膜フィルタでは、開口部の面積が大きい貫通孔が一定以上存在するため、所望の効果が得られない場合があることを知見した。

[0006]　本発明は、上記の点を鑑みて、分離精度に優れ、かつ、強靭性に優れる樹

脂膜フィルタを提供することを課題とする。

また、本発明は、上記樹脂膜フィルタの製造方法を提供することも課題とする。

## 課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] 〔１〕 第１主面と第２主面とを有し、かつ、上記第１主面から上記第２主面まで貫通している貫通孔を複数有する樹脂膜フィルタであって、上記貫通孔において、上記第１主面から上記樹脂膜フィルタの厚みの１０％の距離にある位置Ａにおける開口部の平均面積をＳｖａ、上記第１主面から上記樹脂膜フィルタの厚みの９０％の距離にある位置Ｂにおける開口部の平均面積をＳｖｂとしたとき、後述する式（１）の関係を満たし、上記複数の貫通孔のうち、上記位置Ａにおける開口部の面積がＳｖａの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒａが３．０％以下であり、上記複数の貫通孔のうち、上記位置Ｂにおける開口部の面積がＳｖｂの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒｂが３．０％以下である、樹脂膜フィルタ。

〔２〕 上記複数の貫通孔のうち、貫通孔が延在する方向と上記樹脂膜フィルタの厚み方向とのなす角度が５°以内である貫通孔の個数比Ｒｔが９９．０％以上である、〔１〕に記載の樹脂膜フィルタ。

〔３〕 上記複数の貫通孔のうち、上記貫通孔の平均孔径の０．９～１．１倍の孔径を有する貫通孔の個数比Ｒｒが、９９％以上である、〔１〕又は〔２〕に記載の樹脂膜フィルタ。

〔４〕 上記貫通孔の平均孔径に対する、上記貫通孔の孔径の標準偏差の比率が、３．０％以下である、〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔５〕 上記貫通孔の少なくとも一方の端部において、上記貫通孔の開口端に近づくに従って上記貫通孔の孔径が広くなる湾曲部が形成されており、上記貫通孔が延在する方向と上記樹脂膜フィルタの厚み方向とを含む切断面に

おける上記湾曲部の曲率半径が１μｍ以上である、〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔６〕　上記貫通孔の平均孔径が１０μｍ以下である、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔７〕　上記貫通孔の平均孔径が５μｍ以下である、〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔８〕　上記樹脂膜フィルタの法線方向から観察した上記貫通孔の開口部の形状が円形である、〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔９〕　厚みが１０μｍ以上である、〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔１０〕　上記第１主面及び上記第２主面の少なくとも一方の水に対する接触角が１０～７０°である、〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔１１〕　感光性組成物層を用いて形成される樹脂膜からなる、〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔１２〕　ネガ型感光性組成物層の硬化膜である、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔１３〕　ポジ型感光性組成物層から形成される、〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔１４〕　細胞分離用である、〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタ。

〔１５〕　〔１〕～〔１１〕及び〔１４〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタの製造方法であって、感光性組成物層を準備する工程Ｐ１と、上記感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、パターン露光された上記感光性組成物層を現像液で現像して、上記パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３と、をこの順に有する、製造方法。

〔１６〕　上記感光性組成物層が、ネガ型感光性樹脂組成物により形成された層である、〔１５〕に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

〔１７〕　上記工程Ｐ２の露光光がｉ線を含む、〔１５〕又は〔１６〕に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

〔１８〕　上記工程Ｐ２が、フォトマスクを介して露光する工程である、〔１５〕～〔１７〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

〔１９〕　仮支持体及び感光性組成物層を有する積層体を準備する工程Ｐ１－ａと、上記感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、上記工程Ｐ２の後、パターン露光された上記感光性組成物層を現像液で現像することにより、上記パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３、及び、上記仮支持体と上記パターン露光された感光性組成物層とを物理的に剥離する工程Ｐ４－ａを行う、〔１５〕～〔１８〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

〔２０〕　上記工程Ｐ３を行った後、上記工程Ｐ４－ａを行う、〔１９〕に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

〔２１〕　上記工程Ｐ４－ａを行った後、上記工程Ｐ３を行う、〔１９〕に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

〔２２〕　仮支持体、水溶性樹脂層、及び、感光性組成物層をこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｂと、上記感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、上記工程Ｐ２の後、パターン露光された上記感光性組成物層を現像液で現像することにより、パターン露光された上記感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ａ、及び、水溶性樹脂層を溶解させることにより、パターン露光された上記感光性組成物層を上記仮支持体から剥離する工程Ｐ４－ｂを行う、〔１５〕～〔１８〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

〔２３〕　水溶性仮支持体と感光性組成物層とをこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｃと、上記感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、上記工程Ｐ２の後、パターン露光された上記感光性組成物層を現像液で現像することにより、パターン露光された上記感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ａ、及び、上記水溶性仮支持体を溶解させ

ることにより、パターン露光された上記感光性組成物層を得る工程Ｐ４－ｃを行う、〔１５〕～〔１８〕のいずれかに記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

## 発明の効果

[0009] 本発明によれば、分離能に優れ、かつ、強靭性に優れる樹脂膜フィルタを提供できる。

また、本発明によれば、上記樹脂膜フィルタの製造方法を提供できる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の樹脂膜フィルタの構造の一例を示す概略図である。

[図2]本発明の樹脂膜フィルタが有する貫通孔の構造の一例を示す概略図である。

[図3]本発明の樹脂膜フィルタが有する貫通孔の構造の他の例を示す概略図である。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、段階的に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書に記載されている数値範囲において、ある数値範囲で記載された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。

[0012] 本明細書において、「工程」の用語は、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。

[0013] 本明細書において、「透明」とは、波長４００～７００ｎｍの可視光の平均透過率が、８０％以上であることを意味し、９０％以上であることが好ましい。

本明細書において、透過率は、分光光度計を用いて測定される値であり、例えば、日立製作所株式会社製の分光光度計Ｕ－３３１０を用いて測定できる。

[0014] 本明細書において、特段の断りのない限り、重量平均分子量（Ｍｗ）及び数平均分子量（Ｍｎ）は、カラムとして、ＴＳＫｇｅｌ　ＧＭＨｘＬ、ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ４０００ＨｘＬ、若しくは、ＴＳＫｇｅｌ　Ｇ２０００ＨｘＬ（いずれも東ソー株式会社製の商品名）、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）、検出器として示差屈折計、及び、標準物質としてポリスチレンを使用し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析装置により測定した標準物質のポリスチレンを用いて換算した値である。

本明細書において、特段の断りがない限り、高分子の構成単位の比は質量比である。

本明細書において、特段の断りがない限り、分子量分布がある化合物の分子量は、重量平均分子量（Ｍｗ）である。

本明細書において、特段の断りがない限り、金属元素の含有量は、誘導結合プラズマ（ＩＣＰ：Inductively Coupled Plasma）分光分析装置を用いて測定した値である。

[0015] 本明細書において、「（メタ）アクリル」は、アクリル及びメタクリルの両方を包含する概念であり、「（メタ）アクリロキシ基」は、アクリロキシ基及びメタアクリロキシ基の両方を包含する概念である。

[0016] なお、本明細書において、「アルカリ可溶性」とは、２２℃において炭酸ナトリウムの１質量％水溶液１００ｇへの溶解度が０．１ｇ以上であることを意味する。

[0017] 本明細書において「水溶性」とは、液温が２２℃であるｐＨ７．０の水１００ｇへの溶解度が０．１ｇ以上であることを意味する。したがって、例えば、水溶性樹脂とは、上述の溶解度条件を満たす樹脂を意図する。

[0018] 本明細書において、組成物の「固形分」とは、組成物を用いて形成される組成物層を形成する成分を意味し、組成物が溶剤（有機溶剤、水等）を含む

場合、溶剤を除いたすべての成分を意味する。また、組成物層を形成する成分であれば、液体状の成分も固形分とみなす。

[0019] ［樹脂膜フィルタ］

本発明に係る樹脂膜フィルタは、第１主面と第２主面とを有し、第１主面から第２主面まで貫通している貫通孔を複数有する。このとき、貫通孔において、第１主面から樹脂膜フィルタの厚みの１０％の距離にある位置Ａにおける開口部の平均面積をＳｖａ、第１主面から樹脂膜フィルタの厚みの９０％の距離にある位置Ｂにおける貫通孔の開口部の平均面積をＳｖｂとしたとき、下記式（１）の関係を満たす。

式（１）　　０．８≦Ｓｖａ／Ｓｖｂ≦１．２５

また、本発明に係る樹脂膜フィルタは、複数の貫通孔のうち、位置Ａにおける開口部の面積が上記Ｓｖａの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒａが３．０％以下であり、かつ、複数の貫通孔のうち、位置Ｂにおける開口部の面積がＳｖｂの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒｂが３．０％以下である。

本明細書において、樹脂膜フィルタが、上記式（１）の関係を満たし、上記個数比Ｒａが３．０％以下であり、かつ、上記個数比Ｒｂが３．０％以下である場合、「特定要件を満たす」ともいう。

[0020] 樹脂膜フィルタが特定要件を満たすことにより、本発明の課題が解決されるメカニズムは必ずしも明らかではないが、本発明者らは以下のように推察している。

従来のイオンビームの照射又はレーザーの照射により貫通孔を形成して得られる樹脂膜フィルタでは、要求される分離精度が得られない場合がある。上記樹脂膜フィルタにおいて要求される分離精度が得られない原因が、開口部の面積が大きい貫通孔が一定以上存在することにあることを、本発明者は知見した。より具体的には、イオンビームの照射により貫通孔を形成する場合は、貫通孔の孔径のばらつきは抑制されるものの、イオンビームの照射方向及び／又は照射位置にばらつきがあるため、イオンビームの重なりにより

孔径が大きい貫通孔が一定の確率で形成されてしまい、分離精度の低下を引き起こしていることが予測された。また、レーザーの照射による貫通孔の形成では、レーザーが照射された領域の近くの温度が上昇し、樹脂が溶融する結果、貫通孔の孔径が拡大してしまい、その結果、分離精度の低下を引き起こしていることが予測された。

また、これらの貫通孔の開口面積の拡大により、樹脂膜フィルタの強靭性が低下する問題が生じ得ることを、本発明者は見出した。樹脂膜フィルタの強靭性が低下すると、例えば、長期使用後の分離精度に影響すると考えられる。

それに対して、本発明者は鋭意検討の結果、樹脂膜フィルタに貫通孔を形成する際、上記特定要件を満たす貫通孔が形成されるようにすることにより、分離精度に優れ、かつ、強靭性にも優れる樹脂膜フィルタが得られることを知見している。

以下、本明細書において、樹脂膜フィルタの分離精度及び／又は強靭性がより優れることを「本発明の効果がより優れる」ともいう。

[0021] 本発明に係る樹脂フィルタについて、図面を参照しながら詳しく説明する。

図１は、本発明に係る樹脂膜フィルタの構造の一例を示す概略図（斜視図）である。

樹脂膜フィルタ１０には、第１主面１１から第２主面１２まで貫通している貫通孔２０が複数形成されている。また、図１には、複数の貫通孔２０が配列している面内方向と、樹脂膜フィルタ１０の厚み方向とを含む平面で樹脂膜フィルタ１０を切断することにより得られる切断面１３が表示されている。

[0022] 図２は、図１に示す樹脂膜フィルタ１０が有する貫通孔２０の構造の一例を示す概略図であり、貫通孔２０が延在する方向と樹脂膜フィルタ１０の厚み方向とを含む平面における樹脂膜フィルタ１０の断面図である。図２に示すように、貫通孔２０は、樹脂膜フィルタ１０の厚み方向、換言すれば、第

１主面１１及び第２主面１２の法線方向に沿って延在している。

また、貫通孔２０の第１主面１１側及び第２主面１２側の両端部において、貫通孔２０の開口端に近づくに従って貫通孔２０の孔径が広くなる湾曲部２３が形成されている。

[0023] 図２に示すように、第１主面１１から樹脂膜フィルタ１０の厚みＤの１０％の距離$D_A$にある貫通孔２０の位置を位置Ａ、第１主面１１から樹脂膜フィルタ１０の厚みＤの９０％の距離$D_B$にある貫通孔２０の位置を位置Ｂとする。本発明に係る樹脂膜フィルタ１０は、位置Ａにおける貫通孔２０の開口部２１の平均面積をＳｖａと、位置Ｂにおける貫通孔２０の開口部２２の平均面積をＳｖｂが、上記式（１）の関係を満たす。

[0024] 上記Ｓｖａ及びＳｖｂが式（１）を満たす樹脂膜フィルタでは、貫通孔が延在する方向における貫通孔の開口面積の変動が抑制されているため、分離精度がより向上するものと考えられる。上記の点から、Ｓｖａ及びＳｖｂは、下記式（１ａ）を満たすことが好ましく、下記式（１ｂ）を満たすことがより好ましい。

式（１ａ）０．８５≦Ｓｖａ／Ｓｖｂ≦１．２０

式（１ｂ）０．９０≦Ｓｖａ／Ｓｖｂ≦１．１０

[0025] また、本発明に係る樹脂膜フィルタ１０は、複数の貫通孔２０のうち、位置Ａにおける開口部２１の面積が上記Ｓｖａの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒａが３．０％以下であり、かつ、複数の貫通孔２０のうち、位置Ｂにおける開口部２２の面積がＳｖｂの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒｂが３．０％以下である。

上記個数比Ｒａが３．０％以下であり、かつ、上記個数比Ｒｂが３．０％以下である樹脂膜フィルタでは、貫通孔ごとの開口面積のばらつきが抑制されており、所望の開口面積に対して開口面積が明らかに大きい貫通孔の個数が少なくなっている。これにより、樹脂膜フィルタの分離精度及び強靭性が向上すると考えられる。

上記の点から、上記個数比Ｒａ及び個数比Ｒｂはいずれも、２．０％以下

が好ましく、１．０％以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、０％が挙げられる。

[0026] 図２に示すように、貫通孔２０の位置Ａにおける開口部の面積は、第１主面１１から厚みＤの１０％の距離$Ｄ_{A}$にある位置Ａを通り、かつ、第１主面１１に平行な平面により切断される貫通孔２０の切断面（開口部２１）の断面積である。同様に、貫通孔２０の位置Ｂにおける開口部の面積は、第１主面１１から厚みＤの９０％の距離$Ｄ_{B}$にある位置Ｂを通り、かつ、第１主面１１に平行な平面により切断される貫通孔２０の切断面（開口部２２）の断面積である。

上記Ｓｖａ及びＳｖｂは、それぞれ、樹脂膜フィルタが有する貫通孔から無作為に１００個選択し、選択された貫通孔について位置Ａにおける開口部の面積及び位置Ｂにおける開口部の面積を測定し、測定された面積を平均して得られる算術平均値である。

樹脂膜フィルタが有する貫通孔の位置Ａにおける開口部の面積及び位置Ｂにおける開口部の面積の詳しい測定方法については、後述する実施例に記載する。

[0027] 図１に戻り、樹脂膜フィルタ１０には、複数の貫通孔２０が周期的に配置されている。具体的には、複数の貫通孔２０は、樹脂膜フィルタ１０の面内方向において等間隔に配置され、角度６０°の千鳥格子状に配列されている。即ち、樹脂膜フィルタ１０の第１主面１１（及び第２主面１２）には、３つの隣接する貫通孔２０によって、角度６０°の正三角形からなる格子単位が形成され、形成された格子単位によって千鳥格子が構成されている。このように複数の貫通孔が等間隔に配置されることにより、樹脂膜フィルタ１０に対する液体の通過抵抗を低減できるとともに、複数の貫通孔の重複による開口面積が拡大した貫通孔の形成を抑制できる。

[0028] なお、樹脂膜フィルタに形成される複数の貫通孔は、上記特定要件を満たす限り、角度６０°の千鳥格子状に配列されているものに制限されず、他の千鳥格子状の配列、正方形の格子配列、及び、長方形の格子配列等の配列で

周期的に配置されていてもよい。また、複数の貫通孔は、上記特定要件を満たす限り、周期的に配置されているものに制限されず、周期的に配置されていなくてもよい。

複数の貫通孔は、樹脂膜フィルタの面内方向において、千鳥格子状又は正方格子状に配列されていることが好ましく、６０°の千鳥格子状に配列されていることがより好ましい。

[0029] 樹脂膜フィルタにおける複数の貫通孔の配置は、貫通孔の形状、並びに、樹脂膜フィルタの対象物の性状（大きさ、形態、性質及び弾性等）に応じて適宜設計される。

例えば、図１に示すように複数の貫通孔が面内方向において周期的に等間隔に配置されている場合、貫通孔の周期配列のピッチは、１～３０μｍが好ましく、３～１５μｍがより好ましい。

なお、本明細書において「ピッチ」とは、周期パターンが有する周期構造の周期を意味する。複数の貫通孔が樹脂膜フィルタの面内方向において周期的に配列されている場合、ピッチは、貫通孔が周期的に配列している方向（以下「配列方向」ともいう。）に沿った直線上の、貫通孔の孔径と貫通孔間の距離との合計を意味する。

[0030] 樹脂膜フィルタにおいて形成される貫通孔の個数は、貫通孔の形状及び配置、並びに、樹脂膜フィルタの対象物の性状に応じて適宜設計される。

樹脂膜フィルタの面積当たりの貫通孔の個数は、１×１０$^{4}$個／ｃｍ$^{2}$以上であることが多く、１×１０$^{5}$個／ｃｍ$^{2}$以上が好ましく、１×１０$^{6}$個／ｃｍ$^{2}$以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、１×１０$^{10}$個／ｃｍ$^{2}$以下であることが多く、１×１０$^{9}$個／ｃｍ$^{2}$以下が好ましく、１×１０$^{8}$個／ｃｍ$^{2}$以下がより好ましい。

[0031] 〔貫通孔の形状〕

次いで、樹脂膜フィルタが有する貫通孔の形状について詳述する。

図１に示す貫通孔２０の開口部の形状は円形であるが、貫通孔の開口部の形状は、円形に制限されず、楕円形、並びに、正方形及び六角形などの多角

形であってもよい。樹脂膜フィルタが有する貫通孔の開口部の形状は、機械的強度がより優れる点で、円形又は楕円形が好ましく、分離精度が向上する点で円形がより好ましい。

なお、本明細書において、樹脂膜フィルタに形成された貫通孔について「開口部の形状」という場合、樹脂膜フィルタの主面又は主面に平行な平面で貫通孔を切断して得られる切断面を、上記主面の法線方向から観察したときに観察される形状を意味する。

[0032] また、図１及び図２に示す貫通孔２０は、樹脂膜フィルタ１０の第１主面１１及び第２主面１２の法線方向に沿って延在しているが、貫通孔が延在する方向はこの方向に制限されない。

[0033] 図３に、樹脂膜フィルタが有してもよい貫通孔の構造の他の例を示す。

図３は、本発明に係る樹脂膜フィルタ３０が有する貫通孔４０の構造を示す断面図で合って、貫通孔４０が延在する方向と、樹脂膜フィルタ３０の厚み方向とを含む平面で切断した断面３３における貫通孔４０の形状を示している。

図３に示す貫通孔４０は、樹脂膜フィルタ３０の第１主面３１及び第２主面３２の法線方向に対して角度$\theta$をなす方向に沿って延在している。また、貫通孔４０の第１主面３１側及び第２主面３２側の両端部には、貫通孔４０の開口端に近づくに従って貫通孔４０の孔径が広くなる湾曲部４３が形成されている。

このように、樹脂膜フィルタは、樹脂膜フィルタの第１主面及び第２主面の法線方向に対して斜めに傾斜している貫通孔を有していてもよい。

[0034] 樹脂膜フィルタが有する複数の貫通孔のうち、貫通孔が延在する方向と樹脂膜フィルタの厚み方向とのなす角度（貫通孔の傾斜角）が５度以内である貫通孔の個数比Ｒｔは、樹脂膜の強靭性がより優れる点で、９０％以上が好ましく、９５％以上がより好ましく、９９．０％以上が更に好ましい。上限は特に制限されず、１００％であってもよい。

樹脂膜フィルタが有する貫通孔が延在する方向と樹脂膜フィルタの厚み方

向とのなす角度（貫通孔の傾斜角）の測定方法については、後述する実施例に記載する。

[0035] 貫通孔の平均孔径は特に制限されず、樹脂膜フィルタの対象物の性状（大きさ、形態、性質及び弾性等）に応じて適宜選択される。貫通孔の平均孔径は、例えば、２０μｍ以下であり、本発明の効果がより優れる点で、１０μｍ以下が好ましく、５μｍ以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、０．０５μｍ以上が好ましく、１μｍ以上がより好ましい。

[0036] また、樹脂膜フィルタが有する複数の貫通孔のうち、貫通孔の平均孔径の０．９～１．１倍の孔径を有する貫通孔の個数比Ｒｒは、本発明の効果がより優れる点で、９０％以上が好ましく、９５％以上がより好ましく、９９％以上が更に好ましい。上限は特に制限されず、１００％であってもよい。

[0037] 更に、樹脂膜フィルタにおいて、貫通孔の平均孔径に対する貫通孔の孔径の標準偏差の比率は、本発明の効果がより優れる点で、５．０％以下が好ましく、３．０％以下がより好ましく、１．０％以下が更に好ましい。下限値は特に制限されず、０％であってよい。

[0038] なお、本明細書において、貫通孔の「孔径」とは、樹脂膜フィルタの主面に平行であり、かつ、上記位置Ａを通る平面で貫通孔を切断して得られる開口断面の孔径を意味する。開口断面の形状が円形である場合、貫通孔の孔径はその円形の開口断面の直径であり、開口断面の形状が円形以外である場合、貫通孔の孔径はその開口断面の円相当径である。

貫通孔の平均孔径、及び、貫通孔の孔径の標準偏差の導出方法については、後述する実施例に記載する。

[0039] 樹脂膜フィルタが有する貫通孔は、第１主面側及び第２主面側の少なくとも一方の端部において、開口端に近づくに従って貫通孔の孔径が広くなる湾曲部が形成されていることが好ましい。

湾曲部は、貫通孔が延在する方向と樹脂膜フィルタの厚み方向とを含む切断面における曲率半径が、０．１μｍ以上であることが好ましく、１μｍ以

上であることがより好ましい。上限は特に制限されないが、３μｍ以下が好ましく、２μｍ以下がより好ましい。

貫通孔に形成された湾曲部の確認方法については、後述する実施例に記載する。

[0040]〔樹脂膜フィルタの物性〕

樹脂膜フィルタの厚みは特に制限されないが、強靭性がより優れる点で、５μｍ以上が好ましく、８μｍ以上がより好ましく、１０μｍ以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、分離精度がより優れる点で、１００μｍ以下が好ましく、５０μｍ以下がより好ましく、３０μｍ以下が更に好ましい。

樹脂膜フィルタの厚みは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ：Scanning Electron Microscope）による断面観察により測定した任意の５点の平均値として算出する。

[0041] 樹脂膜フィルタにおいて、第１主面及び第２主面の少なくとも一方の水に対する接触角は、１０～９０°であることが多く、分離精度及びろ過速度がより優れる点で、１０～７０°が好ましく、１０～５０°がより好ましい。

樹脂膜フィルタの第１主面及び第２主面の水に対する接触角は、接触角計（自動接触角計「ＤＭｏ－６０２」、協和界面科学株式会社製）を用いて、水に対する静的接触角（°）を液滴法により測定することにより、得られる。

[0042]〔樹脂膜フィルタの組成〕

樹脂膜フィルタは、例えば、感光性組成物を用いて形成される樹脂膜である。なかでも、感光性組成物を含む感光性組成物層を仮支持体上に形成した後、パターン露光及び現像を行うことにより製造される樹脂膜であることが好ましい。

樹脂膜フィルタは、感光性組成物層を用いて形成される樹脂膜以外の層を有していてもよいが、感光性組成物層を用いて形成される樹脂膜からなるフィルタであることが好ましい。即ち、樹脂膜フィルタは、感光性組成物層か

ら形成される膜を含む複合膜であってもよいが、感光性組成物層から形成される単膜であることが好ましい。

[0043] 樹脂膜フィルタは、ネガ型感光性組成物層の硬化膜であってもよいし、ポジ型感光性組成物層から形成される樹脂膜であってもよい。なかでも、膜フィルタの強靭性がより優れる点で、ネガ型感光性組成物層の硬化膜が好ましい。

ネガ型感光性組成物層とは、露光された領域（露光部）において現像液に対する溶解性が低下する感光性組成物層である。

ポジ型感光性組成物層とは、露光された領域（露光部）において光酸発生剤が分解して酸が発生し、発生した酸の作用により露光部のアルカリ水溶液に対する溶解性が高まる感光性組成物層である。

樹脂膜フィルタは、バインダーポリマーとして後述する（メタ）アクリル樹脂及びアルカリ可溶性樹脂からなる群より選択される少なくとも１つと、後述する重合性化合物とを含むことが好ましい。

また、樹脂膜フィルタは、後述する酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位を有する樹脂と、後述する光酸発生剤とを含むことも好ましい。

[0044] 以下、樹脂膜フィルタの製造に使用する感光性組成物に含まれる各成分について、詳述する。

[0045] ＜バインダーポリマー＞

感光性組成物は、バインダーポリマーを含んでいてもよい。

バインダーポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、アミド樹脂、アミドエポキシ樹脂、アルキド樹脂、フェノール樹脂、エステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応で得られるエポキシアクリレート樹脂、及び、エポキシアクリレート樹脂と酸無水物との反応で得られる酸変性エポキシアクリレート樹脂が挙げられる。

[0046] バインダーポリマーの好適態様の１つとして、アルカリ現像性及びフィルム形成性に優れる点で、（メタ）アクリル樹脂が挙げられる。

なお、本明細書において、（メタ）アクリル樹脂とは、（メタ）アクリル化合物に由来する構成単位を有する樹脂を意味する。（メタ）アクリル化合物に由来する構成単位の含有量は、（メタ）アクリル樹脂の全構成単位に対して、３０質量％以上であってよく、５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、９０質量％以上が更に好ましい。

（メタ）アクリル樹脂は、（メタ）アクリル化合物に由来する構成単位のみで構成されていてもよく、（メタ）アクリル化合物以外の重合性単量体に由来する構成単位を有していてもよい。即ち、（メタ）アクリル化合物に由来する構成単位の含有量の上限は、（メタ）アクリル樹脂の全構成単位に対して、１００質量％以下である。

[0047] （メタ）アクリル化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリルアミド、及び、（メタ）アクリロニトリルが挙げられる。

（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、（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、（メタ）アクリル酸ベンジルエステル、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、及び、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレートが挙げられ、（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましい。

（メタ）アクリルアミドとしては、例えば、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミドが挙げられる。

[0048] （メタ）アクリル酸アルキルエステルのアルキル基としては、直鎖状でも分岐を有していてもよい。具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（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、及び、（メタ）アクリル酸ドデシル等の炭素数が１～１２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が挙げられる。

（メタ）アクリル酸エステルとしては、炭素数１～４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が好ましく、（メタ）アクリル酸メチル又は（メタ）アクリル酸エチルがより好ましい。

[0049] （メタ）アクリル樹脂は、（メタ）アクリル化合物に由来する構成単位以外の構成単位を有していてもよい。

上記構成単位を形成する重合性単量体としては、（メタ）アクリル化合物と共重合可能な（メタ）アクリル化合物以外の化合物であれば特に制限されず、例えば、スチレン、ビニルトルエン、及び、α－メチルスチレン等のα位又は芳香族環に置換基を有してもよいスチレン化合物、アクリロニトリル及びビニル－ｎ－ブチルエーテル等のビニルアルコールエステル、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、及び、マレイン酸モノイソプロピル等のマレイン酸モノエステル、フマール酸、ケイ皮酸、α－シアノケイ皮酸、イタコン酸、並びに、クロトン酸が挙げられる。

これらの重合性単量体は、１種又は２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0050] また、（メタ）アクリル樹脂は、アルカリ現像性をより良好にする点から、酸基を有する構成単位を有することが好ましい。酸基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、リン酸基、及び、ホスホン酸基が挙げられる。

なかでも、（メタ）アクリル樹脂は、カルボキシ基を有する構成単位を有することがより好ましく、上記の（メタ）アクリル酸に由来する構成単位を有することが更に好ましい。

[0051] （メタ）アクリル樹脂における酸基を有する構成単位（好ましくは（メタ）アクリル酸に由来する構成単位）の含有量は、現像性に優れる点で、（メタ）アクリル樹脂の全質量に対して、１０質量％以上が好ましい。また、上

限値は特に制限されないが、アルカリ耐性に優れる点で、５０質量％以下が好ましく、４０質量％以下がより好ましい。

[0052] また、（メタ）アクリル樹脂は、上述した（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位を有することがより好ましい。

（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位を有する場合、（メタ）アクリル樹脂における（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の含有量は、（メタ）アクリル樹脂の全構成単位に対して、１～９０質量％が好ましく、１～５０質量％がより好ましく、１～３０質量％が更に好ましい。

[0053] （メタ）アクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の両者を有する樹脂が好ましく、（メタ）アクリル酸に由来する構成単位及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位のみで構成されている樹脂がより好ましい。

また、（メタ）アクリル樹脂としては、メタクリル酸に由来する構成単位、メタクリル酸メチルに由来する構成単位、及び、アクリル酸エチルに由来する構成単位を有するアクリル樹脂も好ましい。

[0054] また、（メタ）アクリル樹脂は、メタクリル酸に由来する構成単位及びメタクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位からなる群より選択される少なくとも１種を有することが好ましく、メタクリル酸に由来する構成単位及びメタクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の両者を有することが好ましい。

（メタ）アクリル樹脂におけるメタクリル酸に由来する構成単位及びメタクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位の合計含有量は、（メタ）アクリル樹脂の全構成単位に対して、４０質量％以上が好ましく、６０質量％以上がより好ましい。上限は特に制限されず、１００質量％以下であってもよく、８０質量％以下が好ましい。

[0055] また、（メタ）アクリル樹脂は、メタクリル酸に由来する構成単位及びメ

タクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位からなる群より選択される少なくとも１種と、アクリル酸に由来する構成単位及びアクリル酸アルキルエステルに由来する構成単位からなる群より選択される少なくとも１種とを有することも好ましい。

[0056] （メタ）アクリル樹脂は、樹脂膜フィルタを製造する際の感光性組成物層の現像性に優れる点で、末端にエステル基を有することが好ましい。

なお、（メタ）アクリル樹脂の末端部は、合成に用いた重合開始剤に由来する部位により構成される。末端にエステル基を有する（メタ）アクリル樹脂は、エステル基を有するラジカルを発生する重合開始剤を用いることにより合成できる。

[0057] バインダーポリマーの他の好適態様としては、アルカリ可溶性樹脂が挙げられる。

バインダーポリマーは、現像性の点から、６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上の酸価を有するアルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

アルカリ可溶性樹脂としては、加熱により架橋成分と熱架橋し、強固な膜を形成しやすいという点では、酸価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のカルボキシ基を有する樹脂（いわゆる、カルボキシ基含有樹脂）であることがより好ましく、酸価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のカルボキシ基を有する（メタ）アクリル樹脂（いわゆる、カルボキシ基含有（メタ）アクリル樹脂）であることが更に好ましい。

バインダーポリマーがカルボキシ基を有する（メタ）アクリル樹脂である場合、例えば、ブロックイソシアネート化合物等の熱架橋性化合物を添加して熱架橋することで、３次元架橋密度を高めることができる。また、カルボキシ基を有する樹脂のカルボキシ基が無水化され、疎水化すると、湿熱耐性が改善し得る。

[0058] 酸価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のカルボキシ基含有（メタ）アクリル樹脂としては、上記酸価の条件を満たす限りにおいて、特に制限はなく、公知の（メタ）アクリル樹脂から適宜選択できる。

例えば、特開２０１１－０９５７１６号公報の段落［００２５］に記載のポリマーのうち、酸価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂、特開２０１０－２３７５８９号公報の段落［００３３］～［００５２］に記載のポリマーのうち、酸価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上のカルボキシ基含有アクリル樹脂等を好ましく使用できる。

[0059] アルカリ可溶性樹脂の他の好適態様としてはスチレン－アクリル共重合体が挙げられる。

なお、本明細書において、スチレン－アクリル共重合体とは、スチレン化合物に由来する構成単位と、（メタ）アクリル化合物に由来する構成単位とを有する樹脂を指す。上記スチレン化合物に由来する構成単位、及び、上記（メタ）アクリル化合物に由来する構成単位の合計含有量は、上記共重合体の全構成単位に対して、３０質量％以上が好ましく、５０質量％以上がより好ましい。

また、スチレン化合物に由来する構成単位の含有量は、上記共重合体の全構成単位に対して、１質量％以上が好ましく、５質量％以上がより好ましく、５～８０質量％が更に好ましい。

また、上記（メタ）アクリル化合物に由来する構成単位の含有量は、上記共重合体の全構成単位に対して、５質量％以上が好ましく、１０質量％以上がより好ましく、２０～９５質量％が更に好ましい。

[0060] アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ可溶性を有する樹脂である限り、上記の態様に制限されない。アルカリ可溶性樹脂の他の好適態様としては、アルカリ可溶性ウレタン樹脂（例えば、大成ファインケミカル株式会社製「ＰＨ－９００１」等）、ポリエステルウレタン樹脂（例えば、東洋紡株式会社製「バイロン　ＵＲ－３５００」等）」、及び、有機無機ハイブリッド樹脂（荒川化学工業株式会社社製「コンポセラン　ＳＱ１０９」等）が挙げられる。

[0061] バインダーポリマーの他の好適態様としては、芳香環構造を有するポリマーが挙げられ、芳香環構造を有する構成単位を有するポリマーがより好ましい。

芳香環構造を有する構成単位を形成するモノマーとしては、アラルキル基を有するモノマー、スチレン、及び重合可能なスチレン誘導体（例えば、メチルスチレン、ビニルトルエン、ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、４－ビニル安息香酸、スチレンダイマー、及びスチレントリマー等）が挙げられる。なかでも、アラルキル基を有するモノマー、又はスチレンが好ましい。アラルキル基としては、置換又は非置換のフェニルアルキル基（ベンジル基を除く）、及び置換又は非置換のベンジル基等が挙げられ、置換又は非置換のベンジル基が好ましい。

[0062] フェニルアルキル基を有する単量体としては、フェニルエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0063] ベンジル基を有する単量体としては、ベンジル基を有する（メタ）アクリレート、例えば、ベンジル（メタ）アクリレート、及びクロロベンジル（メタ）アクリレート等；ベンジル基を有するビニルモノマー、例えば、ビニルベンジルクロライド、及びビニルベンジルアルコール等が挙げられる。なかでも、ベンジル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0064] バインダーポリマーが芳香環構造を有する構成単位を有する場合、芳香環構造を有する構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～９０質量％が好ましく、１０～７０質量％がより好ましく、２０～６０質量％が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける芳香環構造を有する構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましく、２０～６０モル％が更に好ましい。

なお、本明細書において、「構成単位」の含有量をモル比で規定する場合、上記「構成単位」は「モノマー単位」と同義であるものとする。また、本明細書において、上記「モノマー単位」は、高分子反応等により重合後に修飾されていてもよい。以下においても同様である。

[0065] バインダーポリマーの他の好適態様としては、脂肪族炭化水素環構造を有するポリマーが挙げられる。つまり、バインダーポリマーは、脂肪族炭化水

素環構造を有する構成単位を有することが好ましい。脂肪族炭化水素環構造としては単環でも多環でもよい。なかでも、バインダーポリマーは、２環以上の脂肪族炭化水素環が縮環した環構造を有することがより好ましい。

[0066] 脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位における脂肪族炭化水素環構造を構成する環としては、トリシクロデカン環、シクロヘキサン環、シクロペンタン環、ノルボルナン環、及び、イソボロン環が挙げられる。

なかでも、２環以上の脂肪族炭化水素環が縮環した環が好ましく、テトラヒドロジシクロペンタジエン環（トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン環）がより好ましい。

脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を形成するモノマーとしては、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、及び、イソボルニル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0067] バインダーポリマーは、脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を１種単独で有していても、２種以上有していてもよい。

バインダーポリマーが脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を有する場合、脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～９０質量％が好ましく、１０～８０質量％がより好ましく、２０～７０質量％が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましく、２０～５０モル％が更に好ましい。

[0068] バインダーポリマーが芳香環構造を有する構成単位及び脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位を有する場合、芳香環構造を有する構成単位及び脂肪族炭化水素環構造を有する構成単位の総含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、１０～９０質量％が好ましく、２０～８０質量％がより好ましく、４０～７５質量％が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける芳香環構造を有する構成単位及び脂肪

族炭化水素環構造を有する構成単位の総含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、１０～８０モル％が好ましく、２０～７０モル％がより好ましく、４０～６０モル％が更に好ましい。

[0069] バインダーポリマーは、酸基を有する構成単位を有することが好ましい。

上記酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホン酸基、及び、リン酸基が挙げられ、カルボキシ基が好ましい。

上記酸基を有する構成単位としては、（メタ）アクリル酸由来の構成単位が好ましく、メタクリル酸由来の構成単位がより好ましい。

[0070] バインダーポリマーは、酸基を有する構成単位を１種単独で有していても、２種以上有していてもよい。

バインダーポリマーが酸基を有する構成単位を有する場合、酸基を有する構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～５０質量％が好ましく、５～４０質量％がより好ましく、１０～３０質量％が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける酸基を有する構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～７０モル％が好ましく、１０～５０モル％がより好ましく、２０～４０モル％が更に好ましい。

更に、バインダーポリマーにおける（メタ）アクリル酸由来の構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～７０モル％が好ましく、１０～５０モル％がより好ましく、２０～４０モル％が更に好ましい。

[0071] バインダーポリマーは、反応性基を有することが好ましく、反応性基を有する構成単位を有することがより好ましい。

反応性基としては、ラジカル重合性基が好ましく、エチレン性不飽和基がより好ましい。また、バインダーポリマーがエチレン性不飽和基を有している場合、バインダーポリマーは、側鎖にエチレン性不飽和基を有する構成単位を有することが好ましい。

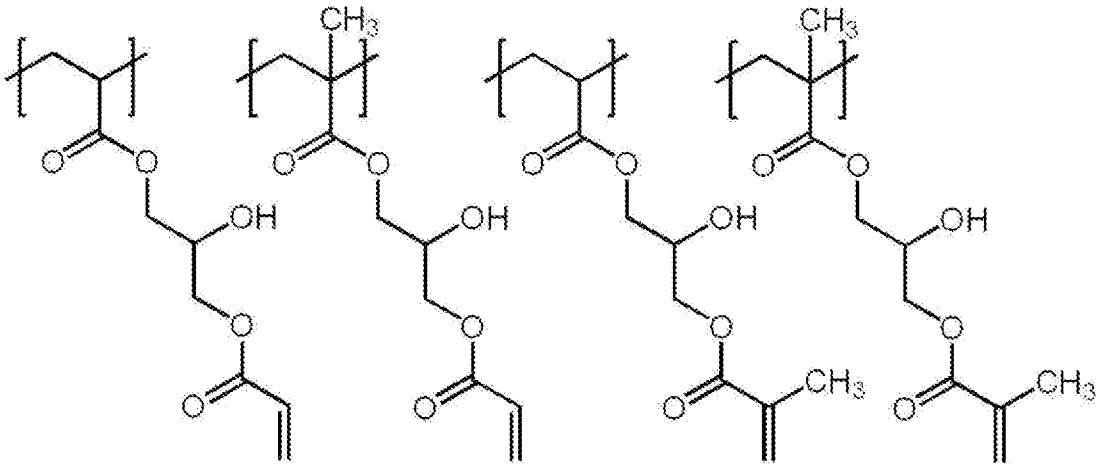
本明細書において、「主鎖」とは、樹脂を構成する高分子化合物の分子中

で相対的に最も長い結合鎖を表し、「側鎖」とは、主鎖から枝分かれしている原子団を表す。

エチレン性不飽和基としては、アリル基又は（メタ）アクリロキシ基がより好ましい。

反応性基を有する構成単位の一例としては、下記に示すものが挙げられるが、これらに限定されない。

[0072] [化1]



[0073] バインダーポリマーは、反応性基を有する構成単位を１種単独で有していても、２種以上有していてもよい。

バインダーポリマーが反応性基を有する構成単位を有する場合、反応性基を有する構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～７０質量％が好ましく、１０～５０質量％がより好ましく、２０～４０質量％が更に好ましい。

また、バインダーポリマーにおける反応性基を有する構成単位の含有量は、バインダーポリマーの全構成単位に対して、５～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましく、２０～５０モル％が更に好ましい。

[0074] 反応性基をバインダーポリマーに導入する手段としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、第１級アミノ基、第２級アミノ基、アセトアセチル基、及び、スルホ基等の官能基に、エポキシ化合物、ブロックイソシアネート化合物、イソシアネート化合物、ビニルスルホン化合物、アルデヒド化合物、メチ

ロール化合物、及び、カルボン酸無水物等の化合物を反応させる方法が挙げられる。

反応性基をバインダーポリマーに導入する手段の好ましい例としては、カルボキシ基を有するポリマーを重合反応により合成した後、高分子反応により、得られたポリマーのカルボキシ基の一部にグリシジル（メタ）アクリレートを反応させて、（メタ）アクリロキシ基をポリマーに導入する手段が挙げられる。この手段により、側鎖に（メタ）アクリロキシ基を有するバインダーポリマーを得ることができる。

上記重合反応は、７０～１００℃の温度条件で行うことが好ましく、８０～９０℃の温度条件で行うことがより好ましい。上記重合反応に用いる重合開始剤としては、アゾ系開始剤が好ましく、例えば、富士フイルム和光純薬（株）製のＶ－６０１（商品名）又はＶ－６５（商品名）がより好ましい。上記高分子反応は、８０～１１０℃の温度条件で行うことが好ましい。上記高分子反応においては、アンモニウム塩等の触媒を用いることが好ましい。

[0075] バインダーポリマーの他の好適態様としては、２個以上の熱架橋性基を有するエポキシ樹脂が挙げられる。このようなエポキシ樹脂としては、例えば、分子内に２個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有するエポキシ樹脂が挙げられる。より具体的には、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、及び、脂肪族エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0076] （酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位を有する樹脂）

樹脂膜フィルタがポジ型感光性組成物から形成される場合、ポジ型感光性組成物は、酸分解性基で保護された酸基を有する樹脂を含むことが好ましい。

上記酸分解性基で保護された酸基を有する樹脂は、酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位（以下「構成単位Ａ」ともいう。）を有する重合体（以下「重合体Ａ」ともいう。）であることが好ましい。

また、感光性組成物は、構成単位Ａを有する重合体Ａに加え、他の重合体を含んでいてもよい。本明細書においては、構成単位Ａを有する重合体Ａ及び他の重合体を合わせて、「重合体成分」ともいう。

上記重合体Ａは、露光により生じる触媒量の酸性物質の作用により、重合体Ａ中の酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位Ａが脱保護反応を受け酸基となり、現像液による現像が可能となる。

[0077] 上記重合体成分に含まれる重合体がいずれも、後述する酸基を有する構成単位を少なくとも有する重合体であることが好ましい。また、上記感光性樹脂組成物層は、更に、これら以外の重合体を含んでいてもよい。本明細書における上記重合体成分は、特に制限されず、必要に応じて添加される他の重合体を含めたものを意味するものとする。

[0078] 重合体Ａとしては、付加重合型の樹脂が好ましく、（メタ）アクリル酸又はそのエステルに由来する構成単位を有する重合体がより好ましい。なお、（メタ）アクリル酸又はそのエステルに由来する構成単位以外の構成単位は、例えば、スチレンに由来する構成単位、及びビニル化合物に由来する構成単位を有していてもよい。

[0079] －構成単位Ａ－

構成単位Ａは、酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位である。

酸分解性基で保護された酸基としては、公知の酸基及び酸分解性基が挙げられる。

酸基としては、例えば、カルボキシ基、及び、フェノール性水酸基が挙げられる。また、酸分解性基で保護された酸基としては、例えば、酸により比較的分解し易い基（例えば、テトラヒドロピラニルエステル基、及びテトラヒドロフラニルエステル基等のアセタール系官能基等）、酸により比較的分解し難い基（例えば、ｔｅｒｔ－ブチルエステル基等の第三級アルキル基、並びに、ｔｅｒｔ－ブチルカーボネート基等の第三級アルキルカーボネート基）が挙げられる。

なかでも、上記酸分解性基としては、アセタール系官能基で保護された構

造を有する基であることが好ましい。

[0080] 構成単位Ａは、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

構成単位Ａの含有量としては、重合体Ａの全質量に対して、２０．０質量％以上が好ましく、２０．０～９０．０質量％がより好ましく、３０．０～７０．０質量％が更に好ましい。

また、構成単位Ａに由来するモノマーの含有量としては、重合体Ａの全質量に対して、５．０～８０．０質量％が好ましく、１０～８０質量％がより好ましく、３０～７０質量％が更に好ましい。

[0081] －構成単位Ｂ－

重合体Ａは、酸基を有する構成単位Ｂを含んでいてもよい。

構成単位Ｂは、保護基、例えば、酸分解性基で保護されていない酸基、即ち、保護基を有さない酸基を含む構成単位である。重合体Ａが構成単位Ｂを含むことで、パターン露光後の現像工程においてアルカリ性の現像液に溶けやすくなり、現像時間の短縮化を図ることができる。

構成単位Ｂとしては、上述したアルカリ可溶性樹脂が有する構成単位が挙げられる。

[0082] 構成単位Ｂは、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

構成単位Ｂの含有量としては、重合体Ａの全質量に対して、０．１～２０．０質量％が好ましく、０．５～１５．０質量％がより好ましく、１～１０．０質量％が更に好ましい。

[0083] －その他の構成単位－

重合体Ａは、上述した構成単位Ａ及びＢ以外に、他の構成単位（以下「構成単位Ｃ」ともいう。）を含んでいてもよい。

構成単位Ｃを形成するモノマーとしては、例えば、スチレン類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物、マレイミド化合物、不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン

酸無水物、脂肪族環式骨格を有する基、及びその他の不飽和化合物が挙げられる。

[0084] 構成単位Ｃとしては、芳香環を有する構成単位、又は、脂肪族環式骨格を有する構成単位が好ましい。

また、構成単位Ｃを形成するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸アルキルエステルも好ましく、炭素数４～１２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がより好ましい。

[0085] 構成単位Ｃは、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

構成単位Ｃの含有量は、重合体Ａの全質量に対して、７０．０質量％以下が好ましく、６０．０質量％以下がより好ましく、５０．０質量％以下が更に好ましい。下限値としては、０質量％が好ましく、１．０質量％以上がより好ましく、５．０質量％以上が更に好ましい。

重合体Ａが、構成単位Ｃとして、上記構成単位Ｂにおける酸基のエステルを有する構成単位を含むことも、現像液に対する溶解性、及び、上記感光性樹脂組成物層の物理物性を最適化する点から好ましい。

[0086] 重合体Ａの分子量としては、６０，０００以下が好ましく、２，０００～６０，０００がより好ましく、３，０００～５０，０００が更に好ましい。

重合体Ａの分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１．０～５．０が好ましく、１．０５～３．５がより好ましい。

[0087] 重合体Ａの製造方法は特に限定されず、公知の方法を用いてもよい。

例えば、構成単位Ａ１を形成するためのモノマーと、酸基を有する構成単位Ｂを形成するためのモノマーと、構成単位Ｃを形成するためのモノマーとを含む有機溶剤中で、重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。

[0088] 重合体Ａは、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

重合体Ａの含有量は、感光性樹脂組成物層全質量に対して、５０～９９質量％が好ましく、７０～９８質量％がより好ましい。

[0089] バインダーポリマーの重量平均分子量（Ｍｗ）は、樹脂膜フィルタの強靭

性がより優れる点から、１０，０００以上が好ましく、３０，０００以上がより好ましく、５０，０００～２００，０００が更に好ましく、５０，０００～１２０，０００が特に好ましい。

[0090] バインダーポリマーの酸価は、１０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、６０ｍｇ～２００ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましく、６０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇが更に好ましく、７０～１３０ｍｇＫＯＨ／ｇが特に好ましい。

なお、バインダーポリマーの酸価は、ＪＩＳ　Ｋ００７０：１９９２に記載の方法に従って、測定される値である。

また、バインダーポリマーの分散度は、現像性の点から、１．０～６．０が好ましく、１．０～５．０がより好ましく、１．０～４．０が更に好ましく、１．０～３．０が特に好ましい。

[0091] 感光性組成物は、バインダーポリマーを１種のみ含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。

バインダーポリマーの含有量は、本発明の効果がより優れる点から、感光性組成物の固形分の全質量に対して、１０～９０質量％が好ましく、２０～８０質量％がより好ましく、３０～８０質量％が更に好ましい。

[0092] ＜重合性化合物＞

感光性組成物は、重合性化合物を含んでいてもよい。

重合性化合物は、重合性基を有する化合物である。重合性基としては、例えば、ラジカル重合性基、及び、カチオン重合性基が挙げられ、ラジカル重合性基が好ましい。

[0093] 重合性化合物は、エチレン性不飽和基を有するラジカル重合性化合物（以下、単に「エチレン性不飽和化合物」ともいう。）を含むことが好ましい。

エチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロキシ基が好ましい。

なお、本明細書におけるエチレン性不飽和化合物は、上記バインダーポリマー以外の化合物であり、分子量５，０００未満であることが好ましい。

[0094] 重合性化合物の好適態様の１つとして、下記式（Ｍ）で表される化合物（単に、「化合物Ｍ」ともいう。）が挙げられる。

$Q^2-R^1-Q^1$　　式（M）

式（M）中、$Q^1$及び$Q^2$はそれぞれ独立に、（メタ）アクリロイルオキシ基を表し、$R^1$は鎖状構造を有する２価の連結基を表す。

[0095] 式（M）における$Q^1$及び$Q^2$は、同一であっても異なっていてもよいが、合成容易性の点からは、$Q^1$及び$Q^2$は同じ基であることが好ましい。

式（M）における$R^1$としては、炭化水素基、及び、炭化水素基のアルキレンオキサイド（$-L^1-O-$）付加物が挙げられ、本発明の効果がより優れる点から、炭素数６～２０の炭化水素基、又は、炭化水素基のアルキレンオキサイド（$-L^1-O-$）付加物が好ましい。

上記炭化水素基は、少なくとも一部に鎖状構造を有していればよく、上記鎖状構造以外の部分としては、特に制限はなく、例えば、分岐鎖状、環状、又は、炭素数１～２０の直鎖状アルキレン基、アリーレン基、エーテル結合、及び、それらの組み合わせのいずれであってもよく、アルキレン基、又は、２以上のアルキレン基と１以上のアリーレン基とを組み合わせた基が好ましい。

炭化水素基のアルキレンオキサイド付加物としては、アルキレンオキシアルキレン基（$-L^1-O-L^1-$）、ポリアルキレンオキシアルキレン基（$-(L^1-O)_p-L^1-$）、及び、ポリアルキレンオキシアルキレン基以外の炭化水素基のアルキレンオキサイド付加物が挙げられる。

なお、上記$L^1$は、それぞれ独立に、アルキレン基を表し、エチレン基、プロピレン基、又は、ブチレン基が好ましく、エチレン基又は１，２－プロピレン基がより好ましい。ｐは２以上の整数を表す。ｐは１０～３０の整数を表すことが好ましい。

[0096] また、化合物Ｍにおける$Q^1$と$Q^2$との間を連結する最短の連結鎖の原子数は、本発明の効果がより優れる点から、２０～１５０個が好ましく、３０～１２０個がより好ましく、４０～９０個が更に好ましい。

本明細書において、「$Q^1$と$Q^2$の間を連結する最短の連結鎖の原子数」とは、$Q^1$に連結する$R^1$における原子から$Q^2$に連結する$R^1$における原子まで

を連結する最短の原子数である。

[0097] 化合物Ｍの具体例としては、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、１，７－ヘプタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，８－オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡ又は水添ビスフェノールＡのジ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物、ビスフェノールＦ又は水添ビスフェノールＦのジ（メタ）アクリレート及びそのエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレンレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）ジ（メタ）アクリレート、並びに、ポリブチレングリコールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。上記エステルモノマーは混合物としても使用できる。

[0098] また、重合性化合物の好適態様の１つとして、２官能以上のエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

本明細書において、「２官能以上のエチレン性不飽和化合物」とは、１分子中にエチレン性不飽和基を２つ以上有する化合物を意味する。

エチレン性不飽和化合物におけるエチレン性不飽和基としては、（メタ）アクリロイル基が好ましい。つまり、エチレン性不飽和化合物としては、（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

[0099] ２官能のエチレン性不飽和化合物としては、特に制限はなく、公知の化合物の中から適宜選択できる。

上記化合物Ｍ以外の２官能のエチレン性不飽和化合物としては、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、及び、１，４－シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0100] ２官能のエチレン性不飽和化合物の市販品としては、トリシクロデカンジ

メタノールジアクリレート（商品名：ＮＫエステル　Ａ－ＤＣＰ、新中村化学工業（株）製）、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート（商品名：ＮＫエステル　ＤＣＰ、新中村化学工業（株）製）、１，９－ノナンジオールジアクリレート（商品名：ＮＫエステル　Ａ－ＮＯＤ－Ｎ、新中村化学工業（株）製）、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート（商品名：ＮＫエステル　Ａ－ＨＤ－Ｎ、新中村化学工業（株）製）、エトキシ化ビスフェノールＡジメタクリレート（商品名：ＮＫエステル　ＢＰＥ－５００及び９００、新中村化学工業（株）製）、ポリエチレングリコールジメタクリレート（商品名：ＮＫエステル　２３Ｇ　新中村化学工業（株）製）、並びに、ジオキサングリコールジアクリレート（日本化薬（株）製ＫＡＹＡＲＡＤ Ｒ－６０４）が挙げられる。

[0101] ３官能以上のエチレン性不飽和化合物としては、特に制限はなく、公知の化合物の中から適宜選択できる。

３官能以上のエチレン性不飽和化合物としては、ジペンタエリスリトール（トリ／テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール（トリ／テトラ）（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸（メタ）アクリレート、及び、グリセリントリ（メタ）アクリレート骨格の（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。

[0102] ここで、「（トリ／テトラ／ペンタ／ヘキサ）（メタ）アクリレート」は、トリ（メタ）アクリレート、テトラ（メタ）アクリレート、ペンタ（メタ）アクリレート、及び、ヘキサ（メタ）アクリレートを包含する概念であり、「（トリ／テトラ）（メタ）アクリレート」は、トリ（メタ）アクリレート及びテトラ（メタ）アクリレートを包含する概念である。

[0103] 重合性化合物としては、ウレタン（メタ）アクリレート化合物も挙げられる。

ウレタン（メタ）アクリレートとしては、ウレタンジ（メタ）アクリレートが挙げられ、例えば、プロピレンオキサイド変性ウレタンジ（メタ）アク

リレート、並びに、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド変性ウレタンジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

また、ウレタン（メタ）アクリレートとしては、３官能以上のウレタン（メタ）アクリレートも挙げられる。官能基数の下限としては、６官能以上がより好ましく、８官能以上が更に好ましい。なお、官能基数の上限としては、２０官能以下が好ましい。３官能以上のウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、８ＵＸ－０１５Ａ（大成ファインケミカル（株）製）、ＮＫオリゴ　ＵＡ－３２Ｐ、Ｕ－１５ＨＡ、ＵＡ－１２２Ｐ、ＵＡ－１６０ＴＭ、ＵＡ－１１００Ｈ（いずれも新中村化学工業（株）製）、ＡＨ－６００（共栄社化学（株）製）、並びに、ＵＡ－３０６Ｈ、ＵＡ－３０６Ｔ、ＵＡ－３０６Ｉ、ＵＡ－５１０Ｈ、及びＵＸ－５０００（いずれも日本化薬（株）製）等が挙げられる。

[0104] 重合性化合物の好適態様の１つとして、酸基を有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。

酸基としては、リン酸基、スルホ基、及び、カルボキシ基が挙げられる。

これらのなかでも、酸基としては、カルボキシ基が好ましい。

酸基を有するエチレン性不飽和化合物としては、酸基を有する３～４官能のエチレン性不飽和化合物〔ペンタエリスリトールトリ及びテトラアクリレート（ＰＥＴＡ）骨格にカルボキシ基を導入したもの（酸価：８０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ）〕、酸基を有する５～６官能のエチレン性不飽和化合物（ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート（ＤＰＨＡ）骨格にカルボキシ基を導入したもの〔酸価：２５～７０ｍｇＫＯＨ／ｇ）〕等が挙げられる。

これら酸基を有する３官能以上のエチレン性不飽和化合物は、必要に応じ、酸基を有する２官能のエチレン性不飽和化合物と組み合わせて使用してもよい。

[0105] 酸基を有するエチレン性不飽和化合物としては、特開２００４－２３９９４２号公報の段落［００２５］～［００３０］に記載の酸基を有する重合性

化合物が好ましく、この公報に記載の内容は、本明細書に組み込まれる。

[0106] 重合性化合物としては、例えば、多価アルコールにα，β－不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物にα，β－不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物等のウレタンモノマー、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－ｏ－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－ｏ－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－ｏ－フタレート等のフタル酸系化合物、並びに、（メタ）アクリル酸アルキルエステルも挙げられる。

これらは単独で又は２種類以上を組み合わせて使用される。

[0107] 重合性化合物としては、エチレン性不飽和化合物のカプロラクトン変性化合物（例えば、日本化薬（株）製ＫＡＹＡＲＡＤ（登録商標）ＤＰＣＡ－２０、新中村化学工業（株）製Ａ－９３００－１ＣＬ等）、エチレン性不飽和化合物のアルキレンオキサイド変性化合物（例えば、日本化薬（株）製ＫＡＹＡＲＡＤ　ＲＰ－１０４０、新中村化学工業（株）製ＡＴＭ－３５Ｅ、Ａ－９３００、ダイセル・オルネクス社製ＥＢＥＣＲＹＬ（登録商標）１３５等）、エトキシル化グリセリントリアクリレート（新中村化学工業（株）製Ａ－ＧＬＹ－９Ｅ等）等も挙げられる。

[0108] 重合性化合物（特に、エチレン性不飽和化合物）としては、樹脂膜フィルタを製造する際の感光性組成物層の現像性に優れる点で、エステル結合を含むものも好ましい。

エステル結合を含むエチレン性不飽和化合物としては、分子内にエステル結合を含むものであれば特に制限されないが、本発明の効果が優れる点で、テトラメチロールメタン構造又はトリメチロールプロパン構造を有するエチレン不飽和化合物が好ましく、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、又は、ジ（トリメチロールプロパ

ン）テトラアクリレートがより好ましい。

信頼性付与の点からは、エチレン性不飽和化合物としては、炭素数６～２０の脂肪族基を有するエチレン性不飽和化合物と、上記のテトラメチロールメタン構造又はトリメチロールプロパン構造を有するエチレン不飽和化合物と、を含むことが好ましい。

炭素数６以上の脂肪族構造を有するエチレン性不飽和化合物としては、１，９－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１，１０－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、及び、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0109] 重合性化合物の分子量は、２００～３，０００が好ましく、２５０～２，６００がより好ましく、２８０～２，２００が更に好ましく、３００～２，２００が特に好ましい。

感光性組成物に含まれる重合性化合物のうち、分子量３００以下の重合性化合物の含有量の割合は、感光性組成物に含まれる全ての重合性化合物の含有量に対して、３０質量％以下が好ましく、２５質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が更に好ましい。

[0110] 感光性組成物の好適態様の１つとして、感光性組成物は、２官能以上のエチレン性不飽和化合物を含むことが好ましく、２官能のエチレン性不飽和化合物を含むことがより好ましい。

[0111] また、感光性組成物の好適態様の１つとして、感光性組成物は、式（Ｍ）で表される化合物と、後述するブロックイソシアネート化合物とを含むことがより好ましい。

[0112] 感光性組成物は、エチレン性不飽和化合物として、単官能エチレン性不飽和化合物を含んでいてもよい。

上記エチレン性不飽和化合物における２官能以上のエチレン性不飽和化合物の含有量は、感光性組成物に含まれる全てのエチレン性不飽和化合物の総含有量に対し、６０～１００質量％が好ましく、８０～１００質量％がより好ましく、９０～１００質量％が更に好ましい。

[0113] 重合性化合物（特に、エチレン性不飽和化合物）は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

感光性組成物における重合性化合物（特に、エチレン性不飽和化合物）の含有量は、感光性組成物の固形分の全質量に対して、１～７０質量％が好ましく、５～７０質量％がより好ましく、５～６０質量％が更に好ましく、５～５０質量％が特に好ましい。

[0114] 感光性組成物におけるバインダーポリマーの含有量に対する重合性化合物の含有量の比率は、貫通孔のサイズがより均一になり、分離精度がより向上するため、質量比で４０％以上が好ましく、５０％以上がより好ましく、６０％以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、樹脂膜フィルタの柔軟性がより向上し、強靭性がより優れるため、質量比で１５０％以下が好ましく、１２０％以下がより好ましく、１００％以下が更に好ましい。

[0115] ＜重合開始剤＞

感光性組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。

重合開始剤としては、光重合開始剤が好ましい。

光重合開始剤としては特に制限はなく、公知の光重合開始剤を使用できる。

光重合開始剤としては、オキシムエステル構造を有する光重合開始剤（以下、「オキシム系光重合開始剤」ともいう。）、α－アミノアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤（以下、「α－アミノアルキルフェノン系光重合開始剤」ともいう。）、α－ヒドロキシアルキルフェノン構造を有する光重合開始剤（以下、「α－ヒドロキシアルキルフェノン系重合開始剤」ともいう。）、アシルフォスフィンオキサイド構造を有する光重合開始剤（以下、「アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤」ともいう。）、及び、Ｎ－フェニルグリシン構造を有する光重合開始剤（以下、「Ｎ－フェニルグリシン系光重合開始剤」ともいう。）等が挙げられる。

[0116] 光重合開始剤は、オキシム系光重合開始剤、α－アミノアルキルフェノン系光重合開始剤、α－ヒドロキシアルキルフェノン系重合開始剤、及び、Ｎ

－フェニルグリシン系光重合開始剤よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましく、オキシム系光重合開始剤、α－アミノアルキルフェノン系光重合開始剤、及び、Ｎ－フェニルグリシン系光重合開始剤よりなる群から選ばれる少なくとも１種を含むことがより好ましい。

[0117] また、光重合開始剤としては、例えば、特開２０１１－０９５７１６号公報の段落［００３１］～［００４２］、及び、特開２０１５－０１４７８３号公報の段落［００６４］～［００８１］に記載された重合開始剤を用いてもよい。

[0118] 光重合開始剤の市販品としては、１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－１，２－オクタンジオン－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）〔商品名：ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標） ＯＸＥ－０１、ＢＡＳＦ社製〕、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］エタノン－１－（Ｏ－アセチルオキシム）〔商品名：ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標） ＯＸＥ－０２、ＢＡＳＦ社製〕、ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）ＯＸＥ０３（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）ＯＸＥ０４（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）３０７（ＢＡＳＦ社製）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）３７９（ＢＡＳＦ社製）、２－（ジメチルアミノ）－２－［（４－メチルフェニル）メチル］－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン〔商品名：Ｏｍｎｉｒａｄ（登録商標）３７９ＥＧ、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ社製〕、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ン－１－オン〔商品名：Ｏｍｎｉｒａｄ（登録商標）９０７、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ社製〕、２－ヒドロキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオニル）ベンジル］フェニル｝－２－メチルプロパン－１－オン〔商品名：Ｏｍｎｉｒａｄ（登録商標）１２７、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ社製〕、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタノン－１〔商品名：Ｏｍｎｉｒａｄ（登録商標）３６９、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ社製〕、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロ

パン－１－オン〔商品名：Ｏｍｎｉｒａｄ（登録商標）１１７３、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ社製〕、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン〔商品名：Ｏｍｎｉｒａｄ（登録商標）１８４、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ社製〕、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン〔商品名：Ｏｍｎｉｒａｄ（登録商標）６５１、ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ社製〕等、オキシムエステル系の〔商品名：Ｌｕｎａｒ（登録商標）６、ＤＫＳＨジャパン（株）製〕、１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－３－シクロペンチルプロパン－１，２－ジオン－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）（商品名：ＴＲ－ＰＢＧ－３０５、常州強力電子新材料社製）、１，２－プロパンジオン，３－シクロヘキシル－１－［９－エチル－６－（２－フラニルカルボニル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－，２－（Ｏ－アセチルオキシム）（商品名：ＴＲ－ＰＢＧ－３２６、常州強力電子新材料社製）、３－シクロヘキシル－１－（６－（２－（ベンゾイルオキシイミノ）ヘキサノイル）－９－エチル－９Ｈ－カルバゾール－３－イル）－プロパン－１，２－ジオン－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）（商品名：ＴＲ－ＰＢＧ－３９１、常州強力電子新材料社製）、ＡＰｉ－３０７（１－（ビフェニル－４－イル）－２－メチル－２－モルホリノプロパン－１－オン、ＳｈｅｎｚｈｅｎＵＶ－ＣｈｅｍＴｅｃｈ Ｌｔｄ．製）、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール（ＨＡＢＩ）等が挙げられる。

[0119] 光重合開始剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を使用することもできる。２種以上を使用する場合は、オキシム系光重合開始剤と、α－アミノアルキルフェノン系光重合開始剤及びα－ヒドロキシアルキルフェノン系重合開始剤から選ばれる少なくとも１種と、を使用することが好ましい。

感光性組成物が光重合開始剤を含む場合、光重合開始剤の含有量は、感光性組成物の固形分の全質量に対して、０．１質量％以上が好ましく、０．５質量％以上がより好ましく、１．０質量％以上が更に好ましい。また、その上限値としては、感光性組成物の固形分の全質量に対して、１０質量％以下

が好ましく、５質量％以下がより好ましい。

[0120] ＜光酸発生剤＞

感光性組成物は、光酸発生剤を含んでいてもよい。

感光性組成物が上記の酸分解性基で保護された酸基を有する構成単位を有する樹脂を含む場合、感光性組成物は光酸発生剤を含むことが好ましい。

[0121] 光酸発生剤（光カチオン重合開始剤）は、活性光線を受けて酸を発生する化合物である。光酸発生剤としては、波長３００ｎｍ以上（より好ましくは波長３００～４５０ｎｍ）の活性光線に感応し、酸を発生する化合物が好ましいが、その化学構造は制限されない。また、波長３００ｎｍ以上の活性光線に直接感応しない光酸発生剤についても、増感剤と併用することによって波長３００ｎｍ以上の活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて用いることができる。

光酸発生剤としては、ｐＫａが４以下の酸を発生する光酸発生剤が好ましく、ｐＫａが３以下の酸を発生する光酸発生剤がより好ましく、ｐＫａが２以下の酸を発生する光酸発生剤が更に好ましい。ｐＫａの下限値は特に定めないが、例えば、－１０．０以上が好ましい。

[0122] 光酸発生剤としては、イオン性光酸発生剤及び非イオン性光酸発生剤が挙げられる。

イオン性光酸発生剤として、例えば、ジアリールヨードニウム塩類及びトリアリールスルホニウム塩類等のオニウム塩化合物、並びに、第４級アンモニウム塩類が挙げられる。また、イオン性光酸発生剤としては、特開２０１４－０８５６４３号公報の段落［０１１４］～［０１３３］に記載のイオン性光酸発生剤を用いてもよい。

[0123] 非イオン性光酸発生剤としては、例えば、トリクロロメチル－ｓ－トリアジン類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、及び、オキシムスルホネート化合物が挙げられる。トリクロロメチル－ｓ－トリアジン類、ジアゾメタン化合物及びイミドスルホネート化合物としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落［００８３］～［００８８］に記載の化合物を

用いてもよい。また、オキシムスルホネート化合物としては、国際公開第２０１８／１７９６４０号の段落［００８４］～［００８８］に記載された化合物を用いてもよい。

[0124] 光酸発生剤としては、感度及び解像性の点から、オニウム塩化合物、及び、オキシムスルホネート化合物からなる群から選ばれた少なくとも１種の化合物を含むことも好ましく、感度、解像性及び密着性の点から、オキシムスルホネート化合物を含むことがより好ましい。

[0125] 光酸発生剤は、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

感光性組成物が光酸発生剤を含む場合、光酸発生剤の含有量は、感光性組成物の固形分の全質量に対して、０．１～３０．０質量％が好ましく、０．１．０～２０．０質量％がより好ましく、０．５～１５．０質量％が更に好ましい。

[0126] ＜熱架橋性化合物＞

感光性組成物は、得られる硬化膜の強度、及び、得られる未硬化膜の粘着性の点から、熱架橋性化合物を含むことが好ましい。なお、本明細書においては、後述するエチレン性不飽和基を有する熱架橋性化合物は、エチレン性不飽和化合物としては扱わず、熱架橋性化合物として扱うものとする。

熱架橋性化合物としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、メチロール化合物、及び、ブロックイソシアネート化合物が挙げられる。なかでも、得られる硬化膜の強度、及び、得られる未硬化膜の粘着性の点から、ブロックイソシアネート化合物が好ましい。

ブロックイソシアネート化合物は、ヒドロキシ基及びカルボキシ基と反応するため、例えば、バインダーポリマー及びエチレン性不飽和基を有するラジカル重合性化合物の少なくとも一方が、ヒドロキシ基及びカルボキシ基の少なくとも一方を有する場合には、形成される膜の親水性が下がり、保護膜としての機能が強化される傾向がある。

なお、ブロックイソシアネート化合物とは、「イソシアネートのイソシアネート基をブロック剤で保護（いわゆる、マスク）した構造を有する化合物

」を指す。

[0127] ブロックイソシアネート化合物の解離温度は、特に制限されないが、９０～１６０℃が好ましく、１００～１５０℃がより好ましい。

ブロックイソシアネートの解離温度とは、「示差走査熱量計を用いて、ＤＳＣ（Ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ ｓｃａｎｎｉｎｇ ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ）分析にて測定した場合における、ブロックイソシアネートの脱保護反応に伴う吸熱ピークの温度」を意味する。

示差走査熱量計としては、例えば、セイコーインスツルメンツ（株）製の示差走査熱量計（型式：ＤＳＣ６２００）を好適に使用できる。但し、示差走査熱量計は、これに限定されない。

[0128] 解離温度が１００～１６０℃であるブロック剤としては、活性メチレン化合物〔マロン酸ジエステル（マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジｎ－ブチル、マロン酸ジ２－エチルヘキシル等）〕、オキシム化合物（ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、及び、シクロヘキサノンオキシム等の分子内に－Ｃ（＝Ｎ－ＯＨ）－で表される構造を有する化合物）が挙げられる。

これらのなかでも、解離温度が９０～１６０℃であるブロック剤としては、例えば、保存安定性の点から、オキシム化合物及びピラゾール化合物から選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0129] ブロックイソシアネート化合物は、例えば、膜の脆性改良、被転写体との密着力向上等の点から、イソシアヌレート構造を有することが好ましい。

イソシアヌレート構造を有するブロックイソシアネート化合物は、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートをイソシアヌレート化して保護することにより得られる。

イソシアヌレート構造を有するブロックイソシアネート化合物のなかでも、オキシム化合物をブロック剤として用いたオキシム構造を有する化合物が、オキシム構造を有さない化合物よりも解離温度を好ましい範囲にしやすく、かつ、現像残渣を少なくしやすいという点から好ましい。

[0130] ブロックイソシアネート化合物は、重合性基を有していてもよい。

重合性基としては、特に制限はなく、公知の重合性基を用いることができ、ラジカル重合性基が好ましい。

重合性基としては、（メタ）アクリロキシ基、（メタ）アクリルアミド基、及び、スチリル基等のエチレン性不飽和基、並びに、グリシジル基等のエポキシ基を有する基が挙げられる。

なかでも、重合性基としては、エチレン性不飽和基が好ましく、（メタ）アクリロキシ基がより好ましく、アクリロキシ基が更に好ましい。

[0131] ブロックイソシアネート化合物としては、市販品を使用できる。

ブロックイソシアネート化合物の市販品の例としては、カレンズ（登録商標） ＡＯＩ－ＢＭ、カレンズ（登録商標） ＭＯＩ－ＢＭ、カレンズ（登録商標） ＭＯＩ－ＢＰ等（以上、昭和電工（株）製）、ブロック型のデュラネートシリーズ（例えば、デュラネート（登録商標） ＴＰＡ－Ｂ８０Ｅ、デュラネート（登録商標）ＳＢＮ－７０Ｄ、デュラネート（登録商標）ＷＴ３２－Ｂ７５Ｐ等、旭化成ケミカルズ（株）製）が挙げられる。

ブロックイソシアネート化合物としては、ＮＣＯ価が４．５ｍｍｏｌ／ｇ以上であるブロックイソシアネート化合物が好ましく、５．０ｍｍｏｌ／ｇ以上がより好ましく、５．３ｍｍｏｌ／ｇ以上が更に好ましい。ブロックイソシアネート化合物のＮＣＯ価の上限値は、８．０ｍｍｏｌ／ｇ以下が好ましく、６．０ｍｍｏｌ／ｇ以下がより好ましく、５．８ｍｍｏｌ／ｇ未満が更に好ましく、５．７ｍｍｏｌ／ｇ以下が特に好ましい。

ブロックイソシアネート化合物のＮＣＯ価は、ブロックイソシアネート化合物１ｇ当たりに含まれるイソシアネート基のモル数を意味し、ブロックイソシアネート化合物の構造式から計算される値である。

[0132] 熱架橋性化合物としては、樹脂膜フィルタの親水性及び柔軟性がより優れる点から、エポキシ系熱架橋性化合物を使用することも好ましい。エポキシ系熱架橋性化合物としては、例えば、分子内に２個以上のエポキシ基またはオキセタニル基を有する化合物が挙げられる。

エポキシ系熱架橋性化合物としては、市販品を使用できる。エポキシ系熱架橋性化合物の市販品としては、例えば、ＪＥＲ１５２、ＪＥＲ１５７Ｓ７０、ＪＥＲ１５７Ｓ６５、ＪＥＲ８０６、ＪＥＲ８２８、及び、ＪＥＲ１００７（（株）三菱ケミカルホールディングス製）、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落０１８９に記載の市販品、デナコール（登録商標）ＥＸシリーズ、デナコール（登録商標）ＤＬＣシリーズ（以上ナガセケムテック製）、並びに、ＹＨ－３００、ＹＨ－３０１、ＹＨ－３０２、ＹＨ－３１５、ＹＨ－３２４、ＹＨ－３２５（以上新日鐵化学製）等が挙げられる。

[0133] 熱架橋性化合物は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

感光性組成物が熱架橋性化合物を含む場合、熱架橋性化合物の含有量は、感光性組成物の固形分の全質量に対して、１～５０質量％が好ましく、５～３０質量％がより好ましい。

[0134] ＜界面活性剤＞

感光性組成物は、界面活性剤を含んでいてもよい。

界面活性剤としては、例えば、特許第４５０２７８４号公報の段落［００１７］、及び、特開２００９－２３７３６２号公報の段落［００６０］～［００７１］に記載の界面活性剤が挙げられる。

[0135] 界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤が好ましい。

フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、メガファック　Ｆ－１７１、Ｆ－１７２、Ｆ－１７３、Ｆ－１７６、Ｆ－１７７、Ｆ－１４１、Ｆ－１４２、Ｆ－１４３、Ｆ－１４４、Ｆ－４３７、Ｆ－４７５、Ｆ－４７７、Ｆ－４７９、Ｆ－４８２、Ｆ－５５１Ａ、Ｆ－５５２、Ｆ－５５４、Ｆ－５５５－Ａ、Ｆ－５５６、Ｆ－５５７、Ｆ－５５８、Ｆ－５５９、Ｆ－５６０、Ｆ－５６１、Ｆ－５６５、Ｆ－５６３、Ｆ－５６８、Ｆ－５７５、Ｆ－７８０、ＥＸＰ、ＭＦＳ－３３０、ＥＸＰ．ＭＦＳ－５７８、ＥＸＰ．ＭＦＳ－５７９、ＥＸＰ．ＭＦＳ－５８６、ＥＸＰ．ＭＦＳ－５８７、Ｒ－４１、

Ｒ－４１－ＬＭ、Ｒ－０１、Ｒ－４０、Ｒ－４０－ＬＭ、ＲＳ－４３、ＴＦ－１９５６、ＲＳ－９０、Ｒ－９４、ＲＳ－７２－Ｋ、ＤＳ－２１（以上、ＤＩＣ株式会社製）、フロラード　ＦＣ４３０、ＦＣ４３１、ＦＣ１７１（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ－１０１、ＳＣ－１０３、ＳＣ－１０４、ＳＣ－１０５、ＳＣ－１０６８、ＳＣ－３８１、ＳＣ－３８３、Ｓ－３９３、ＫＨ－４０（以上、ＡＧＣ（株）製）、ＰｏｌｙＦｏｘ　ＰＦ６３６、ＰＦ６５６、ＰＦ６３２０、ＰＦ６５２０、ＰＦ７００２（以上、ＯＭＮＯＶＡ社製）、フタージェント　７１０ＦＬ、７１０ＦＭ、６１０ＦＭ、６０１ＡＤ、６０１ＡＤＨ２、６０２Ａ、２１５Ｍ、２４５Ｆ、２５１、２１２Ｍ、２５０、２０９Ｆ、２２２Ｆ、２０８Ｇ、７１０ＬＡ、７１０ＦＳ、７３０ＬＭ、６５０ＡＣ、６８１、６８３（以上、（株）ＮＥＯＳ製）等が挙げられる。

また、フッ素系界面活性剤としては、フッ素原子を含有する官能基を持つ分子構造を有し、熱を加えるとフッ素原子を含有する官能基の部分が切断されてフッ素原子が揮発するアクリル系化合物も好適に使用できる。このようなフッ素系界面活性剤としては、ＤＩＣ（株）製のメガファック　ＤＳシリーズ（化学工業日報（２０１６年２月２２日）、日経産業新聞（２０１６年２月２３日））、例えばメガファック　ＤＳ－２１が挙げられる。

また、フッ素系界面活性剤としては、フッ素化アルキル基またはフッ素化アルキレンエーテル基を有するフッ素原子含有ビニルエーテル化合物と、親水性のビニルエーテル化合物との重合体を用いることも好ましい。

また、フッ素系界面活性剤としては、ブロックポリマーも使用できる。

また、フッ素系界面活性剤としては、フッ素原子を有する（メタ）アクリレート化合物に由来する構成単位と、アルキレンオキシ基（好ましくはエチレンオキシ基、プロピレンオキシ基）を２以上（好ましくは５以上）有する（メタ）アクリレート化合物に由来する構成単位と、を含む含フッ素高分子化合物も好ましく使用できる。

また、フッ素系界面活性剤としては、エチレン性不飽和結合含有基を側鎖

に有する含フッ素重合体も使用できる。メガファック　ＲＳ－１０１、ＲＳ－１０２、ＲＳ－７１８Ｋ、ＲＳ－７２－Ｋ（以上、ＤＩＣ株式会社製）等が挙げられる。

[0136] フッ素系界面活性剤としては、環境適性向上の点から、パーフルオロオクタン酸（ＰＦＯＡ）及びパーフルオロオクタンスルホン酸（ＰＦＯＳ）等の炭素数が７以上の直鎖状パーフルオロアルキル基を有する化合物の代替材料に由来する界面活性剤であることが好ましい。

[0137] ノニオン系界面活性剤としては、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセロールエトキシレート等）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル、プルロニック（登録商標）　Ｌ１０、Ｌ３１、Ｌ６１、Ｌ６２、１０Ｒ５、１７Ｒ２、２５Ｒ２（以上、ＢＡＳＦ社製）、テトロニック　３０４、７０１、７０４、９０１、９０４、１５０Ｒ１（以上、ＢＡＳＦ社製）、ソルスパース　２００００（以上、日本ルーブリゾール（株）製）、ＮＣＷ－１０１、ＮＣＷ－１００１、ＮＣＷ－１００２（以上、富士フイルム和光純薬（株）製）、パイオニン　Ｄ－６１１２、Ｄ－６１１２－Ｗ、Ｄ－６３１５（以上、竹本油脂（株）製）、オルフィンＥ１０１０、サーフィノール１０４、４００、４４０（以上、日信化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0138] シリコーン系界面活性剤としては、シロキサン結合からなる直鎖状ポリマー、及び、側鎖や末端に有機基を導入した変性シロキサンポリマーが挙げられる。

[0139] シリコーン系界面活性剤の具体例としては、ＤＯＷＳＩＬ　８０３２　ＡＤＤＩＴＩＶＥ、トーレシリコーンＤＣ３ＰＡ、トーレシリコーンＳＨ７Ｐ

Ａ、トーレシリコーンＤＣ１１ＰＡ、トーレシリコーンＳＨ２１ＰＡ、トーレシリコーンＳＨ２８ＰＡ、トーレシリコーンＳＨ２９ＰＡ、トーレシリコーンＳＨ３０ＰＡ、トーレシリコーンＳＨ８４００（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）並びに、Ｘ－２２－４９５２、Ｘ－２２－４２７２、Ｘ－２２－６２６６、ＫＦ－３５１Ａ、Ｋ３５４Ｌ、ＫＦ－３５５Ａ、ＫＦ－９４５、ＫＦ－６４０、ＫＦ－６４２、ＫＦ－６４３、Ｘ－２２－６１９１、Ｘ－２２－４５１５、ＫＦ－６００４、ＫＰ－３４１、ＫＦ－６００１、ＫＦ－６００２（以上、信越シリコーン株式会社製）、Ｆ－４４４０、ＴＳＦ－４３００、ＴＳＦ－４４４５、ＴＳＦ－４４６０、ＴＳＦ－４４５２（以上、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製）、ＢＹＫ３０７、ＢＹＫ３２３、ＢＹＫ３３０（以上、ビックケミー社製）等が挙げられる。

[0140] 界面活性剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

感光性組成物が界面活性剤を含む場合、界面活性剤の含有量は、感光性組成物の固形分の全質量に対して、０．０１～３．０質量％が好ましく、０．０１～１．０質量％がより好ましく、０．０５～０．８０質量％が更に好ましい。

[0141] ＜重合禁止剤＞

感光性組成物は、重合禁止剤を含んでいてもよい。

重合禁止剤とは、重合反応を遅延又は禁止させる機能を有する化合物を意味する。重合禁止剤としては、例えば、重合禁止剤として用いられる公知の化合物を使用できる。

樹脂膜フィルタに形成される貫通孔の開口面積がより均一になり、樹脂膜フィルタの分離精度がより向上する点で、感光性組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。

[0142] 重合禁止剤としては、例えば、フェノチアジン、ビス－（１－ジメチルベンジル）フェノチアジン、及び、３，７－ジオクチルフェノチアジン等のフェノチアジン化合物；ビス［３－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ

－５－メチルフェニル）プロピオン酸］［エチレンビス（オキシエチレン）］２，４－ビス〔（ラウリルチオ）メチル〕－ｏ－クレゾール、１，３，５－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）、１，３，５－トリス（４－ｔ－ブチル－３－ヒドロキシ－２，６－ジメチルベンジル）、２，４－ビス－（ｎ－オクチルチオ）－６－（４－ヒドロキシ－３，５－ジ－ｔ－ブチルアニリノ）－１，３，５－トリアジン、及び、ペンタエリスリトールテトラキス３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート等のヒンダードフェノール化合物；４－ニトロソフェノール、Ｎ－ニトロソジフェニルアミン、Ｎ－ニトロソシクロヘキシルヒドロキシルアミン、及び、Ｎ－ニトロソフェニルヒドロキシルアミン等のニトロソ化合物又はその塩；メチルハイドロキノン、ｔ－ブチルハイドロキノン、２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン、及び、４－ベンゾキノン等のキノン化合物；４－メトキシフェノール、４－メトキシ－１－ナフトール、及び、ｔ－ブチルカテコール等のフェノール化合物；ジブチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸マンガン、及び、ジフェニルジチオカルバミン酸マンガン等の金属塩化合物が挙げられる。

[0143] 重合禁止剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

感光性組成物が重合禁止剤を含む場合、重合禁止剤の含有量は、感光性組成物の固形分の全質量に対して、０．００１～５．０質量％が好ましく、０．０１～３．０質量％がより好ましく、０．０２～２．０質量％が更に好ましい。重合禁止剤の含有量は、重合性化合物全質量に対しては、０．００５～５．０質量％が好ましく、０．０１～３．０質量％がより好ましく、０．０１～１．０質量％が更に好ましい。

[0144] ＜水素供与性化合物＞

感光性組成物は、水素供与性化合物を含んでいてもよい。

水素供与性化合物は、光重合開始剤の活性光線に対する感度を一層向上さ

せる、及び、酸素による重合性化合物の重合阻害を抑制する等の作用を有する。

[0145] 水素供与性化合物としては、例えば、アミン類、及び、アミノ酸化合物が挙げられる。

[0146] アミン類としては、例えば、Ｍ．Ｒ．Ｓａｎｄｅｒら著「Ｊｏｕｒｎａｌ ｏｆ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｓｏｃｉｅｔｙ」第１０巻３１７３頁（１９７２）、特公昭４４－０２０１８９号公報、特開昭５１－０８２１０２号公報、特開昭５２－１３４６９２号公報、特開昭５９－１３８２０５号公報、特開昭６０－０８４３０５号公報、特開昭６２－０１８５３７号公報、特開昭６４－０３３１０４号公報、及び、Ｒｅｓｅａｒｃｈ Ｄｉｓｃｌｏｓｕｒｅ ３３８２５号等に記載の化合物が挙げられる。より具体的には、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（ＥＡＢ－Ｆ）、トリス（４－ジメチルアミノフェニル）メタン（別名：ロイコクリスタルバイオレット）、トリエタノールアミン、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ｐ－ホルミルジメチルアニリン、及び、ｐ－メチルチオジメチルアニリンが挙げられる。

なかでも、アミン類としては、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、及び、トリス（４－ジメチルアミノフェニル）メタンからなる群より選ばれる少なくとも１種が好ましい。

[0147] アミノ酸化合物としては、例えば、Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルグリシンが挙げられる。

[0148] また、水素供与性化合物としては、例えば、特公昭４８－０４２９６５号公報に記載の有機金属化合物（トリブチル錫アセテート等）、特公昭５５－０３４４１４号公報に記載の水素供与体、及び、特開平６－３０８７２７号公報に記載のイオウ化合物（トリチアン等）も挙げられる。

[0149] 水素供与性化合物は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

感光性組成物が水素供与性化合物を含む場合、水素供与性化合物の含有量

は、重合成長速度と連鎖移動のバランスとによる硬化速度の向上の点から、感光性組成物の固形分の全質量に対して、０．０１～１０．０質量％が好ましく、０．０１～８．０質量％がより好ましく、０．０３～５．０質量％が更に好ましい。

[0150] ＜溶剤＞

感光性組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

感光性組成物に含まれる溶剤としては、有機溶剤が好ましい。有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（別名：１－メトキシ－２－プロピルアセテート）、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、乳酸エチル、乳酸メチル、カプロラクタム、ｎ－プロパノール、及び、２－プロパノールが挙げられる。

また、溶剤としては、必要に応じ、沸点が１８０～２５０℃である有機溶剤（高沸点溶剤）を用いることもできる。

[0151] 溶剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

感光性組成物の全固形分量は、感光性組成物の全質量に対して、５～８０質量％が好ましく、５～４０質量％がより好ましく、５～３０質量％が更に好ましい。

つまり、感光性組成物中の溶剤の含有量としては、感光性組成物の全質量に対して、２０～９５質量％が好ましく、６０～９５質量％がより好ましく、７０～９５質量％が更に好ましい。

[0152] ＜不純物等＞

感光性組成物は、所定量の不純物を含んでいてもよい。

不純物の具体例としては、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、マンガン、銅、アルミニウム、チタン、クロム、コバルト、ニッケル、亜鉛、スズ、ハロゲン及びこれらのイオンが挙げられる。なかでも、

ハロゲン化物イオン（塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン）、ナトリウムイオン、及び、カリウムイオンは不純物として混入し易いため、下記の含有量にすることが好ましい。

[0153] 感光性組成物における不純物の含有量は、質量基準で、８０ｐｐｍ以下が好ましく、１０ｐｐｍ以下がより好ましく、２ｐｐｍ以下が更に好ましい。感光性組成物における不純物の含有量は、質量基準で、１ｐｐｂ以上又は０．１ｐｐｍ以上とすることができる。感光性組成物における不純物の含有量の具体例としては、上記の全ての不純物が質量基準で、０．６ｐｐｍである態様が挙げられる。

[0154] 不純物を上記範囲にする方法としては、感光性組成物の原料として不純物の含有量が少ないものを選択すること、及び、感光性組成物の形成時に不純物の混入を防ぐこと、洗浄して除去することが挙げられる。このような方法により、不純物量を上記範囲内とすることができる。

[0155] 不純物は、例えば、ＩＣＰ（Inductively Coupled Plasma）発光分光分析法、原子吸光分光法、及び、イオンクロマトグラフィー法等の公知の方法で定量できる。

[0156] 感光性組成物における、ベンゼン、ホルムアルデヒド、トリクロロエチレン、１，３－ブタジエン、四塩化炭素、クロロホルム、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、及び、ヘキサン等の化合物の含有量は、少ないことが好ましい。これら化合物の感光性組成物中における含有量としては、質量基準で、１００ｐｐｍ以下が好ましく、２０ｐｐｍ以下がより好ましく、４ｐｐｍ以下が更に好ましい。下限は質量基準で、１０ｐｐｂ以上とすることができ、１００ｐｐｂ以上とすることができる。これら化合物は、上記の金属の不純物と同様の方法で含有量を抑制できる。また、公知の測定法により定量できる。

[0157] 感光性組成物における水の含有量は、０．０１～１．０質量％が好ましく、０．０５～０．５質量％がより好ましい。

[0158] ＜他の成分＞

感光性組成物は、既述の成分以外の成分（以下、「他の成分」ともいう。）を含んでいてもよい。他の成分としては、例えば、着色剤、酸化防止剤、及び、粒子（例えば、金属酸化物粒子）が挙げられる。また、他の成分としては、特開２０００－３１０７０６号公報の段落［００５８］～［００７１］に記載のその他の添加剤も挙げられる。

[0159] －粒子－

粒子としては、金属酸化物粒子が挙げられる。

金属酸化物粒子における金属には、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、及び、Ｔｅ等の半金属も含まれる。

粒子の平均１次粒子径は、例えば、１～２００ｎｍである。

粒子の平均１次粒子径は、電子顕微鏡を用いて任意の粒子２００個の粒子径を測定し、測定結果を算術平均することにより算出される。なお、粒子の形状が球形でない場合には、最も長い辺を粒子径とする。

[0160] 感光性組成物が粒子を含む場合、金属種、及び、大きさ等の異なる粒子を１種のみ含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。

感光性組成物は、粒子を含まないか、或いは、感光性組成物が粒子を含む場合には、粒子の含有量が、感光性組成物の固形分の全質量に対して０質量％超３５質量％以下が好ましく、粒子を含まないか、或いは、粒子の含有量が感光性組成物全質量に対して、０質量％超１０質量％以下がより好ましく、粒子を含まないか、或いは、粒子の含有量が感光性組成物の固形分の全質量に対して０質量％超５質量％以下が更に好ましく、粒子を含まないか、或いは、粒子の含有量が感光性組成物の固形分の全質量に対して０質量％超１質量％以下が特に好ましく、粒子を含まないことが最も好ましい。

[0161] －着色剤－

感光性組成物は、微量の着色剤（顔料、染料等）を含んでいてもよく、着色剤を実質的に含まなくてもよい。

感光性組成物が着色剤を含む場合、着色剤の含有量は、感光性組成物の固形分の全質量に対して、１質量％未満が好ましく、０．１質量％未満がより

好ましい。

[0162] －酸化防止剤－

酸化防止剤としては、例えば、１－フェニル－３－ピラゾリドン（別名：フェニドン）、１－フェニル－４，４－ジメチル－３－ピラゾリドン、及び、１－フェニル－４－メチル－４－ヒドロキシメチル－３－ピラゾリドン等の３－ピラゾリドン類；ハイドロキノン、カテコール、ピロガロール、メチルハイドロキノン、及び、クロルハイドロキノン等のポリヒドロキシベンゼン類；パラメチルアミノフェノール、パラアミノフェノール、パラヒドロキシフェニルグリシン、及び、パラフェニレンジアミンが挙げられる。

[0163] 感光性組成物が酸化防止剤を含む場合、酸化防止剤の含有量は、感光性組成物の固形分の全質量に対して、０．００１質量％以上が好ましく、０．００５質量％以上がより好ましく、０．０１質量％以上が更に好ましい。上限は特に制限されないが、１質量％以下が好ましい。

[0164] ［樹脂膜フィルタの製造方法］

本発明に係る樹脂膜フィルタの製造方法としては、例えば、

感光性組成物層を準備する工程Ｐ１と、

感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、

パターン露光された感光性組成物層を現像液で現像することにより、パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３と、

をこの順に有する製造方法が挙げられる。

以下、樹脂膜フィルタの製造方法における各工程の手順について詳述する。

[0165] 〔工程Ｐ１（感光性組成物層の準備工程）〕

工程Ｐ１は、感光性組成物層を準備する工程である。

感光性組成物層の「準備」とは、感光性組成物層を形成する行為を含み、また、購入等によって感光性組成物層を調達する行為をも含む。

工程Ｐ１により準備される感光性組成物層は、単独の層であってもよいし、他の層との積層体であってもよい。

[0166] ＜工程Ｐ１－ａ＞

工程Ｐ１としては、なかでも、仮支持体及び感光性組成物層を有する積層体を準備する工程Ｐ１－ａが好ましい。

工程Ｐ１－ａとしては、例えば、仮支持体上に感光性組成物層を形成することにより上記積層体を作製する方法、及び、仮支持体と感光性組成物層とを貼り合わせて上記積層体を作製する方法が挙げられる。

工程Ｐ１－ａにより準備される積層体は、仮支持体及び感光性組成物層からなる積層体であってもよく、仮支持体及び感光性組成物層以外の他の層を有していてもよい。

[0167] ＜感光性組成物層の形成方法＞

仮支持体上に感光性組成物層を形成する方法（以下、単に「感光性組成物層の形成方法」ともいう。）について説明する。

感光性組成物層の形成方法は、特に制限されないが、上述した樹脂膜フィルタを構成する成分（例えば、バインダーポリマー、重合性化合物、及び、重合開始剤等）、並びに、溶剤を含む感光性組成物を使用して、塗布法により形成する方法が望ましい。より具体的には、仮支持体上に感光性組成物を塗布して塗膜を形成し、この塗膜に所定温度にて乾燥処理を施して感光性組成物層を形成する方法が挙げられる。

[0168] （仮支持体）

感光性組成物層の形成方法に使用する仮支持体は、特に制限されず、形成された感光性組成物層を支持する機能を有する部材が使用される。

仮支持体は、単層構造であっても、複層構造であってもよい。

仮支持体は、フィルムであることが好ましく、樹脂フィルムであることがより好ましい。仮支持体としては、可撓性を有し、かつ、加圧下、又は、加圧及び加熱下において、著しい変形、収縮、又は、伸びを生じないフィルムが好ましい。

上記フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム（例えば、２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム）、ポリメチルメタ

クリレートフィルム、トリ酢酸セルロースフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリイミドフィルム、及び、ポリカーボネートフィルムが挙げられる。

なかでも、仮支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

また、仮支持体として使用するフィルムには、シワ等の変形、及び、傷等がないことが好ましい。

[0169] 仮支持体を介してパターン露光を行う場合、透明性が高い仮支持体を用いてもよい。その場合、仮支持体の３６５ｎｍの透過率が６０％以上であることが好ましく、７０％以上であることがより好ましい。

仮支持体を介するパターン露光時のパターン形成性、及び、仮支持体の透明性の点から、仮支持体のヘイズは小さい方が好ましい。具体的には、仮支持体のヘイズ値が、２％以下が好ましく、０．５％以下がより好ましく、０．１％以下が更に好ましい。

仮支持体を介するパターン露光時のパターン形成性、及び、仮支持体の透明性の点から、仮支持体に含まれる微粒子、異物、及び、欠陥の数は少ない方が好ましい。仮支持体中における直径１μｍ以上の微粒子、異物、及び、欠陥の数は、５０個／１０ｍｍ$^2$以下が好ましく、１０個／１０ｍｍ$^2$以下がより好ましく、３個／１０ｍｍ$^2$以下が更に好ましく、０個／１０ｍｍ$^2$が特に好ましい。

[0170] 仮支持体の厚みは特に制限されないが、５～２００μｍが好ましく、取り扱いやすさ及び汎用性の点から、５～１５０μｍがより好ましく、５～１００μｍが更に好ましい。

仮支持体の厚みは、ＳＥＭによる断面観察により測定した任意の５点の平均値として算出する。

[0171] 仮支持体と組成物層との密着性を向上させるために、仮支持体の組成物層と接する側がＵＶ照射、コロナ放電及び／又はプラズマ等により表面改質されていてもよい。

[0172] ＵＶ照射により表面改質される場合、露光量は１０～２０００ｍＪ／ｃｍ$^2$

であることが好ましく、５０～１０００ｍＪ／ｃｍ$^2$であることがより好ましい。

[0173] ＵＶ照射のための光源としては、１５０～４５０ｎｍ波長帯域の光を発する低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、無電極放電ランプ、発光ダイオード（ＬＥＤ）等が挙げられる。光照射量がこの範囲にできる限り、ランプ出力や照度は特に制限はない。

[0174] 仮支持体としては、例えば、膜厚５０μｍの２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、膜厚７５μｍの２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム、及び、膜厚１００μｍの２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが挙げられる。

[0175] 仮支持体の好ましい形態としては、例えば、特開２０１４－０８５６４３号公報の段落［００１７］～［００１８］、特開２０１６－０２７３６３号公報の段落［００１９］～［００２６］、国際公開第２０１２／０８１６８０号の段落［００４１］～［００５７］、及び、国際公開第２０１８／１７９３７０号の段落［００２９］～［００４０］に記載された形態が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0176] ハンドリング性を付与する点で、仮支持体の表面に、微小な粒子を含む層（滑剤層）を設けてもよい。滑剤層は仮支持体の片面に設けてもよいし、両面に設けてもよい。滑剤層に含まれる粒子の直径は、０．０５～０．８μｍが好ましい。また、滑剤層の膜厚は、０．０５～１．０μｍが好ましい。

仮支持体の市販品としては、ルミラー＃５０－Ｔ６０、ルミラー１６ＫＳ４０、ルミラー１６ＦＢ４０（以上、東レ株式会社製）、コスモシャインＡ４１００、コスモシャインＡ４３００、コスモシャインＡ８３００（以上、東洋紡株式会社製）が挙げられる。

[0177]（感光性組成物）

感光性組成物層の形成に用いる感光性組成物に含まれる成分については、上述のとおりである。

[0178] 感光性組成物層は、ネガ型感光性樹脂組成物により形成された層であってもよく、ポジ型感光性樹脂組成物により形成された層であってもよい。

[0179] 感光性組成物の２５℃における粘度は、例えば、塗布性の点から、１～５０ｍＰａ・ｓが好ましく、２～４０ｍＰａ・ｓがより好ましく、３～３０ｍＰａ・ｓが更に好ましい。粘度は、粘度計を用いて測定する。粘度計としては、例えば、東機産業株式会社製の粘度計（商品名：ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ　ＴＶ－２２）を好適に使用できる。ただし、粘度計は、上記した粘度計に制限されない。

[0180] 感光性組成物の２５℃における表面張力は、例えば、塗布性の点から、５～１００ｍＮ／ｍが好ましく、１０～８０ｍＮ／ｍがより好ましく、１５～４０ｍＮ／ｍが更に好ましい。表面張力は、表面張力計を用いて測定する。表面張力計としては、例えば、協和界面科学株式会社製の表面張力計（商品名：Automatic Surface Tensiometer CBVP-Z）を好適に使用できる。ただし、表面張力計は、上記した表面張力計に制限されない。

[0181] 感光性組成物の塗布方法としては、例えば、印刷法、スプレー法、ロールコート法、バーコート法、カーテンコート法、スピンコート法、及び、ダイコート法（即ち、スリットコート法）が挙げられる。

[0182] 感光性組成物の塗膜の乾燥方法としては、加熱乾燥及び減圧乾燥が好ましい。なお、本明細書において、「乾燥」とは、組成物に含まれる溶剤の少なくとも一部を除去することを意味する。乾燥方法としては、例えば、自然乾燥、加熱乾燥、及び、減圧乾燥が挙げられる。上記した方法を単独で又は複数組み合わせて適用することができる。

乾燥温度としては、８０℃以上が好ましく、９０℃以上がより好ましい。また、その上限値としては１３０℃以下が好ましく、１２０℃以下がより好ましい。温度を連続的に変化させて乾燥させることもできる。

また、乾燥時間としては、２０秒以上が好ましく、４０秒以上がより好ましく、６０秒以上が更に好ましい。また、その上限値としては特に制限されないが、６００秒以下が好ましく、３００秒以下がより好ましい。

[0183] ＜感光性組成物層の特性＞

（溶解速度）

感光性組成物層は、現像時の残渣抑制の点から、炭酸ナトリウム１．０％水溶液に対する溶解速度が０．０１μｍ／秒以上であることが好ましく、０．１０μｍ／秒以上であることがより好ましく、０．２０μｍ／秒以上であることが更に好ましい。上限は特に制限されないが、５．０μｍ／秒以下が好ましく、４．０μｍ／秒以下がより好ましく、３．０μｍ／秒以下が更に好ましい。具体的な好ましい数値としては、例えば、１．８μｍ／秒、１．０μｍ／秒、０．７μｍ／秒が挙げられる。１．０質量％炭酸ナトリウム水溶液に対する感光性組成物層の単位時間あたりの溶解速度は、以下のように測定するものとする。

ガラス基板に形成した、溶媒を十分に除去した感光性組成物層（膜厚１．０～１０μｍの範囲内）に対し、１．０質量％炭酸ナトリウム水溶液を用いて２５℃で、感光性組成物層が全て溶けるまでシャワー現像を行う（但し、最長で２分までとする）。

感光性組成物層の膜厚を、感光性組成物層が全て溶けるまでに要した時間で割り算することで求める。なお、２分で全てが溶けない場合は、それまでの膜厚変化量から同様に計算する。

感光性組成物層の硬化膜（膜厚１．０～１０μｍの範囲内）の炭酸ナトリウム１．０％水溶液に対する溶解速度は、３．０μｍ／秒以下が好ましく、２．０μｍ／秒以下がより好ましく、１．０μｍ／秒以下が更に好ましく、０．２μｍ／秒以下が特に好ましい。感光性組成物層の硬化膜は、感光性組成物層をｉ線によって露光量３００ｍＪ／ｃｍ$^2$にて露光して得られる膜である。具体的な好ましい数値としては、例えば、０．８μｍ／秒、０．２μｍ／秒、０．００１μｍ／秒等が挙げられる。現像は、（株）いけうち製１／４ＭＩＮＪＪＸ０３０ＰＰのシャワーノズルを使用し、シャワーのスプレー圧は０．０８ＭＰａとする。上記条件の時、単位時間当たりのシャワー流量は１，８００ｍＬ／ｍｉｎとする。

[0184]（膨潤率）

感光性組成物層の硬化膜の１．０質量％炭酸ナトリウム水溶液に対する膨潤率は、貫通孔の形成性向上の点から、１００％以下が好ましく、５０％以下がより好ましく、３０％以下が更に好ましい。露光後の感光性樹脂層の１．０質量％炭酸ナトリウム水溶液に対する膨潤率は、以下のように測定するものとする。

ガラス基板に形成した、溶媒を十分に除去した感光性樹脂層（膜厚１．０～１０μｍの範囲内）に対し、超高圧水銀灯で５００ｍＪ／ｃｍ$^2$（ｉ線測定）で露光する。２５℃でガラス基板ごと、１．０質量％炭酸ナトリウム水溶液に浸漬し、３０秒経過時点での膜厚を測定する。そして、浸漬後の膜厚が浸漬前の膜厚に対して増加した割合を計算する。具体的な好ましい数値としては、例えば、４％、１３％、２５％等が挙げられる。

[0185]（異物の含有量）

貫通孔形成の点から、感光性組成物層中の直径１．０μｍ以上の異物の数は、１０個／ｍｍ$^2$以下であることが好ましく、５個／ｍｍ$^2$以下であることがより好ましい。

異物個数は以下のように測定するものとする。感光性組成物層の表面の法線方向から、感光性組成物層の面上の任意の５か所の領域（１ｍｍ×１ｍｍ）を、光学顕微鏡を用いて目視にて観察して、各領域中の直径１．０μｍ以上の異物の数を測定して、それらを算術平均して異物の数として算出する。具体的な好ましい数値としては、例えば、０個／ｍｍ$^2$、１個／ｍｍ$^2$、４個／ｍｍ$^2$、８個／ｍｍ$^2$等が挙げられる。

[0186]＜工程Ｐ１－ｂ＞

感光性組成物層を有する積層体を準備する工程Ｐ１－ａは、仮支持体、水溶性樹脂層、及び、感光性組成物層をこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｂであってもよい。

工程Ｐ１－ｂとしては、例えば、水溶性樹脂層を有する仮支持体の水溶性樹脂層側の表面に、上記感光性組成物を塗布して塗膜を形成し、乾燥処理を

施して感光性組成物層を形成することにより、仮支持体、水溶性樹脂層、及び、感光性組成物層をこの順に有する積層体を作製する方法が挙げられる。

[0187] 本明細書において、「水溶性樹脂層」とは、水溶性樹脂を含む層を意味する。即ち、水溶性樹脂層を構成する樹脂の一部又は全部は、水溶性樹脂である。

[0188] 水溶性樹脂として使用可能な樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、セルロース系樹脂、アクリルアミド系樹脂、ポリエチレンオキサイド系樹脂、ゼラチン、ビニルエーテル系樹脂、ポリアミド樹脂、及びこれらの共重合体等の樹脂が挙げられる。

また、水溶性樹脂としては、（メタ）アクリル酸／ビニル化合物の共重合体等も使用できる。（メタ）アクリル酸／ビニル化合物の共重合体としては、（メタ）アクリル酸／（メタ）アクリル酸アリルの共重合体が好ましく、メタクリル酸／メタクリル酸アリルの共重合体がより好ましい。

水溶性樹脂が（メタ）アクリル酸／ビニル化合物の共重合体である場合、各組成比（モル%）としては、例えば、９０／１０～２０／８０が好ましく、８０／２０～３０／７０がより好ましい。

[0189] 水溶性樹脂の重量平均分子量の下限値としては、５，０００以上が好ましく、７，０００以上がより好ましく、１０，０００以上が更に好ましい。また、その上限値としては、２００，０００以下が好ましく、１００，０００以下がより好ましく、５０，０００以下が更に好ましい。

水溶性樹脂の分散度（Ｍｗ／Ｍｎ）は、１～１０が好ましく、１～５がより好ましい。

[0190] 水溶性樹脂層は、水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを含むことが好ましく、ポリビニルアルコール及びポリビニルピロリドンの両者を含むことがより好ましい。

[0191] 水溶性樹脂は、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

水溶性樹脂の含有量は特に制限されないが、水溶性樹脂層の全質量に対して、５０質量%以上が好ましく、７０質量%以上がより好ましく、８０質量

％以上が更に好ましく、９０質量％以上が特に好ましい。なお、その上限値としては特に制限されないが、例えば、９９．９質量％以下が好ましく、９９．８質量％以下がより好ましい。

水溶性樹脂層は、必要に応じて界面活性剤などの公知の添加剤を含んでいてもよい。

[0192] 水溶性樹脂層の厚みは、特に制限されないが、水溶性樹脂層（中間層）除去時間、及び、フィルタ平滑性の点から、０．１～５μｍが好ましく、０．５～３μｍがより好ましい。

[0193] 水溶性樹脂層は、後述する水溶性樹脂層の溶解除去が容易になる点から、液温８０℃の水（温水）に対する溶解速度が０．５μｍ／秒以上であることが好ましく、１μｍ／秒以上であることがより好ましく、２μｍ／秒以上であることが更に好ましい。上限は特に制限されないが、１０μｍ／秒以下が好ましく、８μｍ／秒以下がより好ましく、５μｍ／秒以下が更に好ましい。

温水に対する水溶性樹脂層の単位時間あたりの溶解速度は、上記の感光性組成物層の溶解速度の測定方法に準じて、測定するものとする。

[0194] 工程Ｐ１－ｂにおいて使用する、水溶性樹脂層を有する仮支持体（仮支持体と水溶性樹脂層とを有する積層体）を準備する方法は、特に制限されないが、水溶性樹脂層を構成する水溶性樹脂等の成分、及び、溶剤を含む組成物を使用して、塗布法により形成する方法が好ましい。より具体的には、仮支持体上に上記組成物を塗布して塗膜を形成し、この塗膜に所定温度にて乾燥処理を施して水溶性樹脂層を形成することにより、水溶性樹脂層を有する仮支持体を作製する方法が挙げられる。

上記組成物に含まれる溶剤としては、上記の感光性組成物に含まれる溶剤が挙げられる。また、上記組成物の塗布方法、及び、塗膜の乾燥方法は、上記の感光性組成物層の形成方法に準じて行うことができる。

[0195] ＜工程Ｐ１－ｃ＞

感光性組成物層を有する積層体を準備する工程Ｐ１－ａは、水溶性仮支持

体と感光性組成物層とをこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｃであってもよい。即ち、感光性組成物層の形成方法に使用する仮支持体は、水溶性仮支持体であってもよい。

本明細書において、「水溶性仮支持体」とは、水溶性樹脂を含む仮支持体を意味する。即ち、水溶性仮支持体を構成する樹脂の一部又は全部は、水溶性樹脂である。

工程Ｐ１－ｃとしては、仮支持体として水溶性仮支持体を使用すること以外は上記の感光性組成物層の形成方法に従って、水溶性仮支持体と感光性樹脂層とをこの順に有する積層体を作製することが好ましい。即ち、水溶性仮支持体上に上記感光性組成物を塗布して塗膜を形成し、この塗膜に所定温度にて乾燥処理を施して感光性組成物層を形成することにより、上記積層体を作製する工程が好ましい。

[0196] 水溶性仮支持体に含まれる水溶性樹脂としては、好ましい態様も含めて、上記の水溶性樹脂層に含まれる水溶性樹脂として説明した樹脂が挙げられる。

水溶性仮支持体は、水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを含むことが好ましい。

[0197] 水溶性樹脂は、１種単独で使用してもよく、２種以上使用してもよい。

水溶性樹脂の含有量は特に制限されないが、水溶性仮支持体の全質量に対して、５０質量％以上が好ましく、７０質量％以上がより好ましく、８０質量％以上が更に好ましく、９０質量％以上が特に好ましい。なお、その上限値としては特に制限されないが、例えば、９９．９質量％以下が好ましく、９９．８質量％以下がより好ましい。

水溶性仮支持体は、必要に応じて界面活性剤などの公知の添加剤を含んでいてもよい。

[0198] 水溶性仮支持体は、後述する水溶性仮支持体の溶解除去が容易になる点から、液温８０℃の水（温水）に対する溶解速度が０．５μｍ／秒以上であることが好ましく、１μｍ／秒以上であることがより好ましく、２μｍ／秒以

上であることが更に好ましい。上限は特に制限されないが、１０μｍ／秒以下が好ましく、８μｍ／秒以下がより好ましく、５μｍ／秒以下が更に好ましい。

温水に対する水溶性仮支持体の単位時間あたりの溶解速度は、上記の感光性組成物層の溶解速度の測定方法に準じて、測定するものとする。

[0199] 水溶性仮支持体は、公知の方法で作製してもよく、市販品を入手してもよい。水溶性仮支持体の市販品としては、例えば、ソルブロン（登録商標）ＥＦ（（株）アイセロ製、ＰＶＡフィルム）、ハイセロン（登録商標）（三菱ケミカル（株）製、ＰＶＡフィルム）、及び、クラリア（登録商標）（（株）クラレ製、ＰＶＡフィルム）などが挙げられる。

[0200] また、工程Ｐ１－ａは、上記の感光性組成物層の形成方法に制限されず、仮支持体と感光性組成物層とを貼り合わせて、仮支持体と感光性組成物層とを有する積層体を作製する貼り合わせ工程であってもよい。

上記貼り合わせ工程は、例えば、仮支持体と感光性組成物層の表面とが接触するように圧着させることにより、行う。このときの圧着の方法としては特に制限はなく、公知の転写方法、及び、ラミネート方法が挙げられる。なかでも、感光性組成物層の表面を、仮支持体に重ね、ロール等による加圧及び加熱を行うことが好ましい。

貼り合わせには、真空ラミネーター、及び、オートカットラミネーター等の公知のラミネーターを使用できる。ラミネート温度としては特に制限されないが、例えば、７０～１３０℃が挙げられる。

[0201] ＜カバーフィルム＞

工程Ｐ１－ａにより準備される仮支持体及び感光性組成物層を有する積層体は、更に、カバーフィルムを有していてもよい。上記積層体が更にカバーフィルムを有する場合、仮支持体、感光性組成物層及びカバーフィルムをこの順に有する積層体が好ましい。感光性樹脂層を仮支持体とカバーフィルムとの間に配置することにより、露光前の感光性樹脂層を両面側から保護できる。

[0202] カバーフィルムとしては、例えば、ポリプロピレンフィルム及びポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム等のポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、並びに、ポリスチレンフィルムが挙げられる。

また、カバーフィルムとして上述の仮支持体と同じ材料で構成された樹脂フィルムを用いてもよい。

なかでも、カバーフィルムとしては、ポリオレフィンフィルムが好ましく、ポリプロピレンフィルム又はポリエチレンフィルムがより好ましく、ポリプロピレンフィルムが更に好ましい。

[0203] カバーフィルムの厚みは、機械的強度に優れる点及び比較的安価となる点で、１～１００μｍが好ましく、５～５０μｍがより好ましく、５～４０μｍが更に好ましく、１５～３０μｍが特に好ましい。

[0204] 仮支持体及び感光性組成物層を有する積層体に、更にカバーフィルムを積層する方法は特に制限されず、例えば、カバーフィルムを上記積層体の感光性組成物層側の表面に貼り合わせる方法が挙げられる。

上記貼り合わせの方法は特に制限されず、真空ラミネーター、及び、オートカットラミネーター等の公知のラミネーターを使用して、カバーフィルムと上記積層体とを貼り合わせる方法が挙げられる。

[0205]〔工程Ｐ２（露光工程）〕

工程Ｐ２は、工程Ｐ１により準備された感光性組成物層をパターン露光する工程である。

本明細書において、「パターン露光」とは、パターン状に露光する形態、即ち、露光部と非露光部とが存在する形態の露光を意味する。

パターン露光における露光領域及び未露光領域の位置、形状及び面積は、目的とする樹脂膜フィルタにおいて形成する貫通孔の位置、形状及び面積に従って、適宜調整される。

[0206] 感光性組成物層がネガ型感光性組成物層である場合、感光性組成物層をパターン露光することにより、露光部において現像液に対する溶解性が低下す

る。これにより、後の現像工程において未露光部が除去（溶解）され、現像工程後、未露光部に対応する位置に貫通孔が形成される。

一方、感光性組成物層がポジ型感光性組成物層である場合、感光性組成物層をパターン露光することにより、露光部において光酸発生剤が分解して酸が発生し、発生した酸の作用により、露光部のアルカリ水溶液に対する溶解性が高まる。これにより、後の現像工程において露光部が除去（溶解）され、現像工程後、露光部に対応する位置に貫通孔が形成される。

[0207] 上記工程Ｐ１－ａで準備された仮支持体と感光性組成物層とを有する積層体に対してパターン露光を行う場合、上記積層体の感光性組成物層側の表面から露光光を照射してもよく、仮支持体側の表面から露光光を照射してもよい。

[0208] パターン露光の光源としては、少なくとも感光性組成物層を硬化し得る波長域の光（例えば、３６５ｎｍ、４０５ｎｍ及び４３６ｎｍ等の３００～４５０ｎｍの波長）を照射できる光源が適宜使用できる。

パターン露光の露光光としては、ｇ線（４３６ｎｍ）、ｉ線（３６５ｎｍ）、及び、ｈ線（４０５ｎｍ）からなる群より選択される少なくとも１つを含むことが好ましく、ｉ線を含むことがより好ましく、露光光の主波長が３６５ｎｍであることが更に好ましい。なお、主波長とは、最も強度が高い波長である。

[0209] 工程Ｐ２において使用する光源としては、例えば、各種レーザ、発光ダイオード（ＬＥＤ）、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、及び、メタルハライドランプが挙げられる。また、必要に応じて長波長カットフィルタ、短波長カットフィルタ及びバンドパスフィルタ等の分光フィルタを通して照射光の波長を調整してもよい。

[0210] 露光方式としては、フォトマスクを用いて露光する方式と、フォトマスクを使用しないプロジェクション露光方式が挙げられる。

フォトマスクを用いてパターン露光する方式としては、フォトマスクと感光性組成物層とを接触させて露光するコンタクト露光方式、及び、フォトマ

スクと感光性組成物層と接触させずに露光するプロキシミティ露光が挙げられる。上記のプロキシミティ露光方式は、フォトマスクと感光性組成物層との間に隙間を設けて露光する非接触の露光方式である。

工程Ｐ２においては、フォトマスクを介してパターン露光することが好ましく、上記Ｓｖａ／Ｓｖｂの値がより１に近い貫通孔が形成できる点で、コンタクト露光方式によりパターン露光することがより好ましい。

[0211] パターン露光に使用されるフォトマスクは、目的とする樹脂膜フィルタにおいて形成する貫通孔の位置、形状及び面積に対応するパターン構造を有する。

例えば、感光性組成物層がネガ型感光性組成物層である場合、パターン露光に使用されるフォトマスクは、樹脂膜フィルタにおいて貫通孔が形成される領域に対応する遮光部と、貫通孔を形成しない領域に対応する開口部と、を有する。このようなフォトマスクを介してネガ型感光性組成物層に露光光を照射することにより、フォトマスクの遮光部に対応する位置に未露光部が形成され、続く現像工程によりある未露光部が除去されて、未露光部に対応する位置に貫通孔が形成される。

感光性組成物がポジ型感光性組成物層である場合は、樹脂膜フィルタにおいて貫通孔が形成される領域に対応する開口部と、貫通孔を形成しない領域に対応する遮光部と、を有するフォトマスクが使用される。

[0212] 工程Ｐ２における露光光の照射量（露光量）は、特に制限されず、後述する工程Ｐ３によって感光性組成物層に所望のパターン構造が形成されるように、感光性組成物層の組成及び厚さ、フォトマスクの周期パターン、及び、露光光の波長等の条件に応じて、適宜選択される。

露光量は、例えば５～２００ｍＪ／ｃｍ$^2$であり、１０～２００ｍＪ／ｃｍ$^2$が好ましい。

[0213] また、工程Ｐ２において感光性組成物層に対して露光光を照射する方向は、特に制限されないが、樹脂膜フィルタの第１主面に対してより垂直な方向に延在する貫通孔を形成できる点で、感光性組成物層に対する露光光の照射

方向と、感光性組成物層の表面の法線方向とのなす角度が、１０°以内であることが好ましく、５°以内であることがより好ましい。下限は特に制限されず、０°であってもよい。

[0214] 工程Ｐ２において、上記の仮支持体、感光性組成物層及びカバーフィルムをこの順に有する積層体に対してパターン露光を行う場合、カバーフィルムを介して感光性組成物層をパターン露光してもよいし、この積層体からカバーフィルムを剥離した後、カバーフィルムを剥離した表面から感光性組成物層をパターン露光してもよい。

また、仮支持体及び感光性組成物層を有する積層体に対して仮支持体を介して感光性組成物層をパターン露光してもよく、積層体から仮支持体を剥離する工程Ｐ４を行った後、仮支持体を剥離した表面から感光性組成物層をパターン露光してもよい。

[0215] パターン露光に使用する光源、露光量及び露光方法の好ましい態様としては、例えば、国際公開第２０１８／１５５１９３号の段落［０１４６］～［０１４７］に記載された態様が挙げられ、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0216] 〔工程Ｐ３（現像工程）〕

工程Ｐ３は、工程Ｐ２でパターン露光された感光性組成物層を現像液で現像することにより、パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する現像工程である。

工程Ｐ２及び工程Ｐ３を行うことで、特定の形状を有する貫通孔を複数有する樹脂膜フィルタが形成される。

[0217] 現像液としては、アルカリ性水溶液及び有機溶剤系現像液が挙げられ、アルカリ性水溶液が好ましい。

即ち、工程Ｐ３としては、パターン露光された感光性組成物層をアルカリ性水溶液で現像することにより、パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ａ、及び、パターン露光された感光性組成物層を有機溶剤系現像液で現像することにより、パターン露光された感光性組成物層

に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ｂが挙げられ、上記工程Ｐ３－ａが好ましい。

[0218] アルカリ性水溶液に含まれるアルカリ性化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、及び、コリン（２－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド）が挙げられる。

アルカリ性水溶液の２５℃におけるｐＨとしては、８～１３が好ましく、９～１２がより好ましい。

アルカリ性水溶液中におけるアルカリ性化合物の含有量は、特に制限されないが、アルカリ性水溶液全量に対し、０．１～５質量％が好ましく、０．１～３質量％がより好ましい。

アルカリ性水溶液は、アルカリ性化合物以外の残部として水を含む。アルカリ性水溶液は、有機溶剤及び／又は公知の界面活性剤を含んでいてもよい。

[0219] 現像の方式としては、例えば、パドル現像、シャワー現像、スピン現像、及び、ディップ現像等の方式が挙げられる。

[0220] 本明細書において好適に用いられる現像液としては、例えば、国際公開第２０１５／０９３２７１号の段落［０１９４］に記載の現像液が挙げられ、好適に用いられる現像方式としては、例えば、国際公開第２０１５／０９３２７１号の段落［０１９５］に記載の現像方式が挙げられる。これらの内容は本明細書に組み込まれる。

[0221] 〔工程Ｐ４（剥離工程）〕

感光性組成物層を準備する工程Ｐ１が、仮支持体及び感光性組成物層を有する積層体を準備する工程Ｐ１－ａである場合、樹脂膜フィルタの製造方法は、更に、パターン露光された感光性組成物層を仮支持体から剥離する工程Ｐ４を有することが好ましい。

[0222] 工程Ｐ４の一例としては、仮支持体とパターン露光された感光性組成物層とをこの順に有する積層体に対して、仮支持体とパターン露光された感光性組成物層とを物理的に剥離する工程Ｐ４－ａが挙げられる。

工程Ｐ４－ａにおける剥離方法は特に制限されず、特開２０１０－０７２５８９号公報の段落［０１６１］～［０１６２］に記載されたカバーフィルム剥離機構と同様の機構を使用できる。

[0223] また、工程Ｐ１－ａが、仮支持体、水溶性樹脂層及びパターン露光された感光性組成物層をこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｂである場合、工程Ｐ４としては、水溶性樹脂層を溶解させることにより、水溶性樹脂層を除去し、パターン露光された感光性組成物層を仮支持体から剥離する工程Ｐ４－ｂを行ってもよい。

また、工程Ｐ１－ａが、水溶性仮支持体及びパターン露光された感光性組成物層を有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｃである場合、工程Ｐ４として、水溶性仮支持体を溶解させることにより、水溶性仮支持体を除去し、パターン露光された感光性組成物層を得る工程Ｐ４－ｃを行ってもよい。

工程Ｐ４－ｂ及び工程Ｐ４－ｃとしては、例えば、それぞれの積層体を水を含有する水性溶媒中に浸漬させる方法が挙げられる。水性溶媒は、水以外に水溶性有機溶剤を含有していてもよい。また、水性溶媒として上記アルカリ性水溶液を使用してもよい。水性溶媒の温度は特に制限されないが、所要時間が短くなる点で、３０℃以上が好ましく、５０℃以上がより好ましい。上限は特に制限されず、８５℃以下であってよい。

[0224] 工程Ｐ４を行う時期は特に制限されず、例えば、工程Ｐ１－ａと工程Ｐ２との間、工程Ｐ２と工程Ｐ３との間、及び、工程Ｐ３の後が挙げられ、工程Ｐ２と工程Ｐ３との間、又は、工程Ｐ３の後に工程Ｐ４を行うことが好ましく、工程Ｐ３の後に工程Ｐ４を行うことがより好ましい。

また、上記の工程Ｐ４－ｂ及び工程Ｐ４－ｃは、パターン露光された感光性組成物層をアルカリ性水溶液で現像することにより、パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ａと同時に行ってもよい。工

程Ｐ４－ｂ又は工程Ｐ４－ｃを工程Ｐ３－ａと同時に行う場合、工程Ｐ３－ａにおいて現像液として用いるアルカリ性水溶液により、水溶性樹脂層又は水溶性仮支持体が溶解され、除去される。

[0225] 以下、樹脂膜フィルタの製造方法の好ましい実施形態を例示する。なお、樹脂膜フィルタの製造方法は、下記の具体的な実施形態に制限されるものではない。

[0226] 〔第１実施形態〕

第１実施形態に係る樹脂膜フィルタの製造方法は、

仮支持体及び感光性組成物層を有する積層体を準備する工程Ｐ１－ａと、

感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、

工程Ｐ２の後、パターン露光された感光性組成物層を現像液で現像することにより、パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３、及び、仮支持体とパターン露光された感光性組成物層とを物理的に剥離する工程Ｐ４－ａを行う、製造方法である。

第１実施形態に係る製造方法では、工程Ｐ２を実施した後、工程Ｐ３及び工程Ｐ４－ａの両者が実施されればよく、工程Ｐ３及び工程Ｐ４－ａの順序は特に制限されない。即ち、工程Ｐ３を行った後に工程Ｐ４－ａを行ってもよく、工程Ｐ４－ａを行った後に工程Ｐ３を行ってもよい。

[0227] 〔第２実施形態〕

第２実施形態に係る樹脂膜フィルタの製造方法は、

仮支持体、水溶性樹脂層、及び、感光性組成物層をこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｂと、

感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、

工程Ｐ２の後、パターン露光された感光性組成物層をアルカリ性水溶液で現像することにより、パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ａ、及び、水溶性樹脂層を水に溶解させることにより、パターン露光された感光性組成物層を仮支持体から剥離する工程Ｐ４－ｂを行う、製造方法である。

第２実施形態に係る製造方法では、工程Ｐ２を実施した後、工程Ｐ３－ａ及び工程Ｐ４－ｂの両者が実施されればよく、工程Ｐ３－ａ及び工程Ｐ４－ｂの順序は特に制限されない。即ち、工程Ｐ３－ａを行った後に工程Ｐ４－ｂを行ってもよく、工程Ｐ４－ｂを行った後に工程Ｐ３－ａを行ってもよく、工程Ｐ３－ａと工程Ｐ４－ｂとを同時に行ってもよい。

[0228] 〔第３実施形態〕

第３実施形態に係る樹脂膜フィルタの製造方法は、

水溶性仮支持体と感光性組成物層とをこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｃと、

感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、

工程Ｐ２の後、パターン露光された感光性組成物層をアルカリ性水溶液で現像することにより、パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ａ、及び、水溶性仮支持体を水に溶解させることにより、パターン露光された感光性組成物層を得る工程Ｐ４－ｃを行う、製造方法である。

第３実施形態に係る製造方法では、工程Ｐ２を実施した後、工程Ｐ３－ａ及び工程Ｐ４－ｃの両者が実施されればよく、工程Ｐ３－ａ及び工程Ｐ４－ｃの順序は特に制限されない。即ち、工程Ｐ３－ａを行った後に工程Ｐ４－ｃを行ってもよく、工程Ｐ４－ｃを行った後に工程Ｐ３－ａを行ってもよく、工程Ｐ３－ａと工程Ｐ４－ｃとを同時に行ってもよい。

[0229] 第１～第３実施形態の製造方法における各工程の好ましい態様については、既に説明したとおりである。

[0230] 〔ポスト露光工程及びポストベーク工程〕

樹脂膜フィルタの製造方法は、少なくとも上記工程Ｐ１～Ｐ３を有する方法により製造された樹脂膜フィルタを、更に露光する工程（ポスト露光工程）、及び／又は、加熱する工程（ポストベーク工程）を有していてもよい。

ポスト露光工程及びポストベーク工程の両方を含む場合、ポスト露光の後、ポストベークを実施することが好ましい。ポスト露光の露光量は、１００

～５０００ｍＪ／ｃｍ$^2$が好ましく、２００～３０００ｍＪ／ｃｍ$^2$がより好ましい。ポストベークの温度は、８０℃～２５０℃が好ましく、９０℃～１６０℃がより好ましい。ポストベークの時間は、１分～１８０分が好ましく、１０分～６０分がより好ましい。

[0231] 樹脂膜フィルタの製造方法は、上記の工程以外の他の工程を含んでいてもよい。他の工程としては、フォトリソグラフィ工程において実施され得る公知の工程が特に制限なく適用できる。

[0232] ［樹脂膜フィルタの用途］

本発明に係る樹脂膜フィルタは、種々の用途に適用できる。

樹脂膜フィルタの用途としては、例えば、細胞分離、選択透過膜、マイクロセンサ、薬物送達フィルム、及び、細胞培養基材が挙げられる。なかでも、本発明に係る樹脂膜フィルタは、細胞分離用フィルタとして用いることが好ましい。

## 実施例

[0233] 以下に実施例を挙げて本開示を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本開示の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本開示の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0234] ［原料］

実施例及び比較例において、樹脂膜フィルタの製造に使用した原料を以下に示す。

[0235] ＜バインダーポリマー＞

・「Ｂ１」：Ｓｔ（スチレン）、ＭＭＡ（メタクリル酸メチル）及びＭＡＡ（メタクリル酸）の共重合体（Ｓｔ：ＭＭＡ：ＭＡＡ＝５２：１９：２９（質量比）、酸価＝１８９、Ｍｗ＝７００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ２」：Ｓｔ、ＭＭＡ及びＭＡＡの共重合体（Ｓｔ：ＭＭＡ：ＭＡＡ＝５２：１９：２９（質量比）、酸価＝１８９、Ｍｗ＝１００００、固形分

濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ３」：Ｓｔ、ＭＭＡ及びＭＡＡの共重合体（Ｓｔ：ＭＭＡ：ＭＡＡ＝５２：１９：２９（質量比）、酸価＝１８９、Ｍｗ＝３００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ４」：Ｓｔ、ＭＭＡ、ＭＡＡ及びＭＡＡ－ＧＭＡ（メタクリル酸のグリシジルメタクリレート付加物）の共重合体（Ｓｔ：ＭＭＡ：ＭＡＡ：ＭＡＡ－ＧＭＡ＝４７：２：１９：３２（質量比）、酸価＝１２４、Ｍｗ＝４２０００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ５」：ＤＣＰＭＡ（メタクリル酸ジシクロペンタニル）、ＭＭＡ及びＭＡＡの共重合体（ＤＣＰＭＡ：ＭＭＡ：ＭＡＡ＝５２：１９：２９（質量比）、酸価＝１８９、Ｍｗ＝７００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ６」：ＢｎＭＡ（メタクリル酸ベンジル）、ＭＭＡ及びＭＡＡの共重合体（ＢｎＭＡ：ＭＭＡ：ＭＡＡ＝５２：１９：２９（質量比）、酸価＝１８９、Ｍｗ＝７００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ７」：Ｓｔ、ＭＭＡ、ＭＡＡ及びＨＥＭＡ（メタクリル酸２－ヒドロキシエチル）の共重合体（Ｓｔ：ＭＭＡ：ＭＡＡ：ＨＥＭＡ＝５２：１９：１９：１０（質量比）、酸価＝１２４、Ｍｗ＝７００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ８」：Ｓｔ、ＭＭＡ、ＭＡＡ及び２ＥＭＡ（メタクリル酸２－エチルヘキシル）の共重合体（Ｓｔ：ＭＭＡ：ＭＡＡ：２ＥＨＡ＝４２：１９：２９：１０（質量比）、酸価＝１８９、Ｍｗ＝７００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ９」：Ｓｔ、ＭＭＡ、ＭＡＡ及びＡＭ－９０Ｇ（メトキシポリエチレングリコールアクリレート、新中村化学工業（株）製）の共重合体（Ｓｔ：ＭＭＡ：ＭＡＡ：ＡＭ－９０Ｇ＝４２：１９：２９：１０（質量比）、酸価＝１８９、Ｍｗ＝７００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ１０」：ＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）Ｎ－６９０（ＤＩＣ（株）製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、固形分濃度１００質量％）

・「Ｂ１１」：ＰＨ－９００１（大成ファインケミカル（株）製、アルカリ可溶性ウレタンポリマー、酸価＝４１、Ｍｗ＝２００００、固形分濃度４０質量％の希釈液）

・「Ｂ１２」：バイロン（登録商標）ＵＲ－３５００（東洋紡（株）製、ウレタン変性ポリエステル、酸価＝３５、Ｍｗ＝１３０００、固形分濃度４０質量％の希釈液）

・「Ｂ１３」：コンポセラン（登録商標）ＳＱ１０９（荒川化学工業（株）製、有機無機ハイブリッド樹脂、固形分濃度２５質量％の希釈液）

・「Ｂ５１」：ＭＡＴＨＦ（メタクリル酸テトラヒドロフラン－２－イル）、ＭＡＡ及びＭＭＡの共重合体（ＭＡＴＨＦ：ＭＡＡ：ＭＭＡ＝４０：７：５３（質量比）、Ｍｗ＝２００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ５２」：ＭＡＴＨＦ、ＭＡＡ及び２ＥＭＡの共重合体（ＭＡＴＨＦ：ＭＡＡ：２ＥＭＡ＝４０：７：５３（質量比）、Ｍｗ＝２００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

・「Ｂ５３」：ＭＡＴＨＦ、ＭＡＡ及びＣｙＭＡ（メタクリル酸シクロヘキシル）の共重合体（ＭＡＴＨＦ：ＭＡＡ：ＣｙＭＡ＝４０：７：５３（質量比）、Ｍｗ＝２００００、固形分濃度３０質量％の希釈液）

[0236] ＜重合性化合物＞

・「ＢＰＥ－５００」：エトキシ化ビスフェノールＡジメタクリレート（ＮＫエステル　ＢＰＥ－５００、新中村化学工業（株）製）

・「ＢＰＥ－９００」：エトキシ化ビスフェノールＡジメタクリレート（ＮＫエステル　ＢＰＥ－９００、新中村化学工業（株）製）

・「２３Ｇ」：ポリエチレングリコールジメタクリレート（ＮＫエステル２３Ｇ、新中村化学工業（株）製）

・「ＵＡ－１６０ＴＭ」：ウレタン（メタ）アクリレート（ＮＫオリゴ　ＵＡ－１６０ＴＭ、新中村化学工業（株）製）

・「ＵＡ－１２２Ｐ」：ウレタン（メタ）アクリレート（ＮＫオリゴ　ＵＡ－１２２Ｐ、新中村化学工業（株）製）

・「Ａ－ＮＯＤ－Ｎ」：１，９－ノナンジオールジアクリレート（ＮＫエステル　Ａ－ＮＯＤ－Ｎ、新中村化学工業（株）製）

・「Ａ－ＤＰＨ」：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（ＮＫエステル　Ａ－ＤＰＨ、新中村化学工業（株）製）

・「ＡＭ－３０Ｇ」：メトキシポリエチレングリコールアクリレート（ＮＫエステル　ＡＭ－３０Ｇ、新中村化学工業（株）製）

[0237] ＜光重合開始剤＞

・「ＨＡＢＩ」：２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール

・「３７９」：Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）３７９、ＢＡＳＦ社製

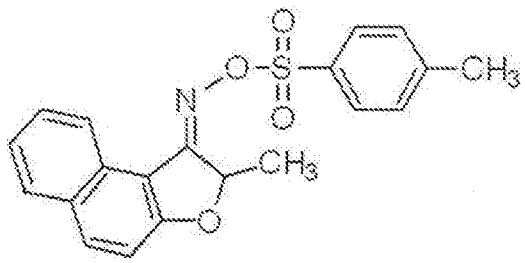
・「ＯＸＥ－０２」：Ｉｒｇａｃｕｒｅ（登録商標）ＯＸＥ－０２、ＢＡＳＦ社製

[0238] ＜光酸発生剤＞

・「ＰＡＧ１０３」：Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＰＡＧ１０３、ＢＡＳＦ社製

・「化合物Ａ－１」：下記の構造式で表される化合物

[0239] [化2]



[0240] ＜重合禁止剤＞

・フェノチアジン

[0241] ＜添加剤＞

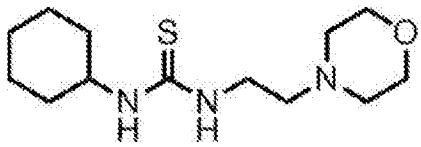
・「ＥＡＢ－Ｆ」：４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（水素供与性化合物）

・「デュラネート（登録商標）ＳＢＮ－７０Ｄ」：旭化成ケミカルズ社製（ブロックイソシアネート系熱架橋性化合物）

・「ＪＥＲ８２８」：（株）三菱ケミカルホールディングス製（エポキシ系熱架橋性化合物）

・「ＣＭＴＵ」：下記の構造式で表される化合物

[0242] [化3]



[0243] ＜界面活性剤＞

・「Ｆ－５５１Ａ」：メガファック（登録商標）Ｆ－５５１Ａ、ＤＩＣ株式会社製、フッ素系界面活性剤

[0244] ＜溶剤＞

・「ＰＭＡ」：１－メトキシ－２－プロピルアセテート

・「ＭＥＫ」：メチルエチルケトン

・「ＰＧＭＥ」：プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0245] ［感光性組成物の準備］

ネガ型感光性組成物として、表１に記載の各原材料を混合攪拌することにより、表１に示す組成を有する組成物Ｎ１～Ｎ２５及びＮ２７～Ｎ３０をそれぞれ調製した。

また、組成物Ｎ２６として、ネガ型感光性組成物の市販品（ＴＭＭＲ（登録商標）Ｓ２０００、東京応化工業（株）製）を準備した。

また、ポジ型感光性組成物として、表２に記載の各原材料を混合攪拌することにより、表２に示す組成を有する組成物Ｐ１～Ｐ４をそれぞれ調製した。

[0246] 下記表１に、ネガ型感光性組成物である組成物Ｎ１～Ｎ２５及びＮ２７～Ｎ３０の組成を示し、下記表２に、ポジ型感光性組成物である組成物Ｐ１～Ｐ４の組成を示す。

[0247]

[表1]

| 表1（1） | | 組成物N1 | 組成物N2 | 組成物N3 | 組成物N4 | 組成物N5 | 組成物N6 | 組成物N7 | 組成物N8 | 組成物N9 | 組成物N10 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| バインダーポリマー | B1 | 574 | | | | | | | | | 574 |
| | B2 | | 574 | | | | | | | | |
| | B3 | | | 574 | | | | | | | |
| | B4 | | | | 574 | | | | | | |
| | B5 | | | | | 574 | | | | | |
| | B6 | | | | | | 574 | | | | |
| | B7 | | | | | | | 574 | | | |
| | B8 | | | | | | | | 574 | | |
| | B9 | | | | | | | | | 574 | |
| | B10 | | | | | | | | | | |
| | B11 | | | | | | | | | | |
| | B12 | | | | | | | | | | |
| | B13 | | | | | | | | | | |
| 重合性化合物 | BPE-500 | | | | | | | | | | 120 |
| | BPE-900 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | |
| | 23G | | | | | | | | | | |
| | UA-160TM | | | | | | | | | | |
| | UA-122P | | | | | | | | | | |
| | A-NOD-N | | | | | | | | | | |
| | A-DPH | | | | | | | | | | |
| | AM-30G | | | | | | | | | | |
| 光重合開始剤 | HABI | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 379 | | | | | | | | | | |
| | OXE-02 | | | | | | | | | | |
| 重合禁止剤 | フェノチアジン | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 添加剤 | EAB-F | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | ｼﾞﾌﾞﾁﾙﾌﾀﾚｰﾄ | | | | | | | | | | |
| | SBN-70D | | | | | | | | | | |
| | JER828 | | | | | | | | | | |
| 界面活性剤 | F-551A | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 溶剤 | PMA | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | MEK | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | PGME | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

[0248]

[表2]

| 表1（2） | | 組成物N11 | 組成物N12 | 組成物N13 | 組成物N14 | 組成物N15 | 組成物N16 | 組成物N17 | 組成物N18 | 組成物N19 | 組成物N20 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| バインダーポリマー | B1 | 574 | 574 | 574 | 574 | 574 | 574 | 574 | 574 | 534 | 604 |
| | B2 | | | | | | | | | | |
| | B3 | | | | | | | | | | |
| | B4 | | | | | | | | | | |
| | B5 | | | | | | | | | | |
| | B6 | | | | | | | | | | |
| | B7 | | | | | | | | | | |
| | B8 | | | | | | | | | | |
| | B9 | | | | | | | | | | |
| | B10 | | | | | | | | | | |
| | B11 | | | | | | | | | | |
| | B12 | | | | | | | | | | |
| | B13 | | | | | | | | | | |
| 重合性化合物 | BPE-500 | | | | | | | | | | |
| | BPE-900 | | | | | 100 | 100 | 90 | 60 | 160 | 90 |
| | 23G | 120 | | | | | | | 60 | | |
| | UA-160TM | | 120 | | | | | | | | |
| | UA-122P | | | 120 | | | | | | | |
| | A-NOD-N | | | | 120 | | | 10 | | | |
| | A-DPH | | | | | 20 | | 10 | | | |
| | AM-30G | | | | | | 20 | 10 | | | |
| 光重合開始剤 | HABI | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 379 | | | | | | | | | | |
| | OXE-02 | | | | | | | | | | |
| 重合禁止剤 | フェノチアジン | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 添加剤 | EAB-F | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | ﾃﾞｭﾗﾄｰﾄ SBN-70D | | | | | | | | | | |
| | JER828 | | | | | | | | | | |
| 界面活性剤 | F-551A | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 溶剤 | PMA | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | MEK | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | PGME | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

[0249]

[表3]

| 表1（3） | | 組成物N21 | 組成物N22 | 組成物N23 | 組成物N24 | 組成物N25 | 組成物N27 | 組成物N28 | 組成物N29 | 組成物N30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| バインダーポリマー | B1 | 577 | 577 | 534 | 534 | 574 | 334 | 267 | 267 | 334 |
| | B2 | | | | | | | | | |
| | B3 | | | | | | | | | |
| | B4 | | | | | | | | | |
| | B5 | | | | | | | | | |
| | B6 | | | | | | | | | |
| | B7 | | | | | | | | | |
| | B8 | | | | | | | | | |
| | B9 | | | | | | | | | |
| | B10 | | | | | | 60 | | | |
| | B11 | | | | | | | 200 | | |
| | B12 | | | | | | | | 200 | |
| | B13 | | | | | | | | | 240 |
| 重合性化合物 | BPE-500 | | | | | | | | | |
| | BPE-900 | 120 | 120 | 110 | 110 | 120 | 120 | | 120 | 120 |
| | 23G | | | | | | | | | |
| | UA-160TM | | | | | | | | | |
| | UA-122P | | | | | | | 120 | | |
| | A-NOD-N | | | | | | | | | |
| | A-DPH | | | | | | | | | |
| | AM-30G | | | | | | | | | |
| 光重合開始剤 | HABI | | | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 379 | 3 | | | | | | | | |
| | OXE-02 | | 3 | | | | | | | |
| 重合禁止剤 | フェノチアジン | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 | 0.20 |
| 添加剤 | EAB-F | | | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| | ﾃﾞｽﾗﾈｰﾄSBN-70D | | | 50 | | | | | | |
| | JER828 | | | | 50 | | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 界面活性剤 | F-551A | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 溶剤 | PMA | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 50 |
| | MEK | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 200 | 157 | 157 | 100 |
| | PGME | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 130 | 100 | 100 | 100 |

[0250] [表4]

| 表2 | | 組成物P1 | 組成物P2 | 組成物P3 | 組成物P4 |
|---|---|---|---|---|---|
| バインダーポリマー | B51 | 574 | 574 | | |
| | B52 | | | 574 | |
| | B53 | | | | 574 |
| 光酸発生剤 | PAG 103 | 5 | | | |
| | 化合物A-1 | | 5 | 5 | 5 |
| 添加剤 | CMTU | 0.50 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| 界面活性剤 | F-551A | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| 溶剤 | MEK | 200 | 200 | 200 | 200 |
| | PGME | 220 | 220 | 220 | 220 |

[0251] ［実施例１］

〔樹脂膜フィルタの製造〕

＜感光性組成物層の形成（工程Ｐ１－ａ）＞

厚さ５０μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（ルミラー（登録商標）＃５０－Ｔ６０、東レ（株）製）からなる仮支持体の表面に、組成物Ｎ１を塗布し、形成された塗布膜を乾燥させた。これにより、仮支持体と、膜厚１５μｍの感光性組成物層とを有する積層体を作製した。

更に、カバーフィルムとして厚さ２５μｍのポリプロピレン（ＰＰ）フィルム（トレファン（登録商標）＃２５Ａ－ＫＷ３７、東レ（株）製）を、感光性組成物層と接触するように積層体に重ね合わせ、仮支持体／感光性組成物層／カバーフィルムからなる層構成を有するドライフィルムＤＦ１を作製した。

[0252] ＜露光工程（工程Ｐ２）＞

露光用マスクとして、直径３μｍの円形の遮光部が角度６０°の千鳥格子状に配列されたフォトマスク１を用意した。このフォトマスク１における遮光部のピッチ（隣接する２つの遮光部の中心間距離）は２０μｍであった。即ち、フォトマスク１では、３つの隣接する遮光部によって、１辺２０μｍ、角度６０°の正三角形からなる格子単位が形成され、形成された格子単位によって千鳥格子が構成されていた。

[0253] ドライフィルムＤＦ１からカバーフィルムを剥離した。次いで、超高圧水銀灯プロキシミティ露光機を使用して、フォトマスクを介して感光性組成物層に対して紫外線を照射することにより、パターン露光を行った。このとき、フォトマスクと感光性組成物層とを接触させることにより、露光ギャップが０μｍのコンタクト露光を行った。露光量は、ｉ線（波長３６５ｎｍ）換算で１００ｍＪ／ｃｍ$^2$であった。また、パターン露光においては、感光性組成物層の表面に対して垂直（９０°）の方向から紫外線を照射した。

[0254] ＜現像工程（工程Ｐ３）＞

パターン露光したドライフィルムＤＦ１を、炭酸ナトリウム１質量％水溶液（液温：２５℃）からなる現像液中に、６０秒間浸漬した（ディップ現像

）。現像後の積層体を液温２５℃の純水中で６０秒間浸漬洗浄することにより、未露光部分を除去した。

[0255] ＜剥離工程（工程Ｐ４－ａ）＞

現像された感光性組成物層の端部にテープを貼り付け、貼り付けたテープを引っ張ることにより、現像された感光性組成物層を仮支持体から剥離した。より具体的には、テープが現像された感光性組成物層の端部に貼り付いた状態を維持しながら、剥離角度１８０°、剥離速度１ｍ／ｍｉｎの条件で剥離を行った。

上記の方法により、両主面を貫通し、６０°千鳥状に配列されている複数の貫通孔を有する実施例１の樹脂膜フィルタを製造した。

[0256] ［実施例２］

露光工程（工程Ｐ２）において、感光性組成物層の表面に対して６０°の角度をなす方向から紫外線を照射したこと以外は、実施例１に記載の方法に従って、樹脂膜フィルタを製造した。

[0257] ［実施例３］

露光用マスクとして、フォトマスク１と同じ配列パターンで複数の遮光部が配列されており、各遮光部の位置に、直径が３μｍの円形の遮光部と、直径が４μｍの円形の遮光部とが個数比９８：２でランダムに形成されているフォトマスク２を用意した。露光工程（工程Ｐ２）においてフォトマスク２を用いてパターン露光を行ったこと以外は、実施例１に記載の方法に従って、樹脂膜フィルタを製造した。

[0258] ［実施例４］

現像工程（工程Ｐ３）において、パターン露光したドライフィルムＤＦ１を、炭酸ナトリウム１質量％水溶液（液温：２５℃）からなる現像液中に３０秒間浸漬したこと以外は、実施例１に記載の方法に従って、樹脂膜フィルタを製造した。

[0259] ［実施例５～８］

露光用マスクとして、直径１２μｍの円形の遮光部がピッチ２０μｍで角

度６０°の千鳥格子状に配列されてなるフォトマスク３、直径６μｍの円形の遮光部がピッチ２０μｍで角度６０°の千鳥格子状に配列されてなるフォトマスク４、及び、直径３μｍの円形の遮光部がピッチ５０μｍで角度６０°の千鳥格子状に配列されてなるフォトマスク５、１辺が３μｍの正方形の遮光部がピッチ２０μｍで角度６０°の千鳥格子状に配列されてなるフォトマスク６をそれぞれ用意した。

フォトマスク１に代えてフォトマスク３～６をそれぞれ用いてパターン露光を行ったこと以外は、実施例１に記載の方法に従って、実施例５～８の樹脂膜フィルタをそれぞれ製造した。

[0260] ［実施例９］

仮支持体の表面に組成物Ｎ１を塗布して塗布膜を形成し、形成された塗布膜を乾燥させて得られる感光性組成物層の膜厚が９μｍになるように、組成物Ｎ１の塗布量を調整すること以外は、実施例１の工程Ｐ１－ａに記載の方法に従って、ドライフィルムＤＦ５１を作製した。

作製されたドライフィルムＤＦ５１をドライフィルムＤ１に代えて使用すること以外は、実施例１に記載の方法に従って、樹脂膜フィルタを製造した。

[0261] ［実施例１０］

実施例１の工程Ｐ１－ａ及び工程Ｐ２に記載の方法に従って、パターン露光されたドライフィルムＤＦ１を作製した。

[0262] ＜剥離工程（工程Ｐ４－ａ）＞

パターン露光された感光性組成物層の端部にテープを貼り付け、貼り付けたテープを引っ張ることにより、パターン露光された感光性組成物層を仮支持体から剥離した。より具体的には、テープがパターン露光された感光性組成物層の端部に貼り付いた状態を維持しながら、剥離角度１８０°、剥離速度１ｍ／ｍｉｎの条件で剥離を行った。

[0263] ＜現像工程（工程Ｐ３）＞

剥離して得られたパターン露光された感光性組成物層を、炭酸ナトリウム

１質量％水溶液（液温：２５℃）からなる現像液中に、６０秒間浸漬した（ディップ現像）。次いで、現像後の感光性組成物層を液温２５℃の純水中で６０秒間浸漬洗浄することにより、未露光部分を除去して、樹脂膜フィルタを製造した。

[0264] ［実施例１１］

〔水溶性樹脂層形成用塗布液の調製〕

下記の各成分を混合して、水溶性樹脂層形成用塗布液を調製した。

・ポリビニルアルコール（クラレポバール（登録商標）ＰＶＡ－２０５、（株）クラレ製）：２２７質量部

・ポリビニルピロリドン（Ｋ－３０、（株）日本触媒製）：１０５質量部

・フッ素系界面活性剤（メガファック（登録商標）Ｆ－４４４、ＤＩＣ（株）製）０．１質量部

・イオン交換水：４０１質量部

・メタノール：２６７質量部

[0265] 〔樹脂膜フィルタの製造〕

＜感光性組成物層の形成（工程Ｐ１－ｂ）＞

厚さ５０μｍのポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（ルミラー（登録商標）＃５０－Ｔ６０、東レ（株）製）からなる仮支持体の表面に、水溶性樹脂層形成用塗布液を塗布し、形成された塗布膜を乾燥させ、水溶性樹脂層を形成した。次いで、形成された水溶性樹脂層の表面に組成物Ｎ１を塗布し、形成された塗布膜を乾燥させた。これにより、仮支持体と、膜厚１μｍの水溶性樹脂層と、膜厚１５μｍの感光性組成物層とを有する積層体を作製した。

更に、カバーフィルムとして厚さ２５μｍのポリプロピレン（ＰＰ）フィルム（トレファン（登録商標）＃２５Ａ－ＫＷ３７、東レ（株）製）を、感光性組成物層と接触するように積層体に重ね合わせ、仮支持体／水溶性樹脂層／感光性組成物層／カバーフィルムからなる層構成を有するドライフィルムＤＦ５２を作製した。

[0266] ＜露光工程（工程Ｐ２）、現像工程（工程Ｐ３－ａ）＞

作製されたドライフィルムＤＦ５２をドライフィルムＤＦ１に代えて用いること以外は、実施例１の工程Ｐ２に記載の方法に従ってパターン露光を行った。

次いで、パターン露光したドライフィルムＤＦ５２を実施例１の工程Ｐ３に記載の方法に従って、現像した。

[0267] ＜剥離工程（工程Ｐ４－ｂ）＞

現像された感光性組成物層と、水溶性樹脂層と、仮支持体とを有するドライフィルムＤＦ５２を、液温８０℃の温水中に浸漬した。やがて、温水により水溶性樹脂層が溶解し、仮支持体と現像された感光性組成物層とが分離した。回収して得られた現像された感光性組成物層に液温８０℃の温水を吹きかけて残渣物を除去し、乾燥させることにより、樹脂膜フィルタを製造した。

[0268] ［実施例１２］

〔樹脂膜フィルタの製造〕

＜感光性組成物層の形成（工程Ｐ１－ｃ）＞

ＰＥＴフィルムに代えて、厚み５０μｍの水溶性フィルム（ソルブロンＥＦ、（株）アイセロ製、ポリビニルアルコール（ＰＶＡ）製））を仮支持体として使用したこと以外は、実施例１の工程Ｐ１－ａに記載の方法に従って、水溶性仮支持体／感光性組成物層／カバーフィルムからなる層構成を有するドライフィルムＤＦ５３を作製した。

[0269] ＜露光工程（工程Ｐ２）、現像工程（工程Ｐ３－ａ）＞

作製されたドライフィルムＤＦ５３をドライフィルムＤＦ１に代えて用いること以外は、実施例１の工程Ｐ２に記載の方法に従ってパターン露光を行った。

次いで、パターン露光したドライフィルムＤＦ５３を実施例１の工程Ｐ３に記載の方法に従って、現像した。

[0270] ＜剥離工程（工程Ｐ４－ｃ）＞

現像された感光性組成物層と、水溶性仮支持体とを有するドライフィルムＤＦ５３を、液温８０℃の温水中に浸漬した。やがて、温水により水溶性仮支持体が溶解し、現像された感光性組成物層の単膜が得られた。回収して得られた現像された感光性組成物層に液温８０℃の温水を吹きかけて残渣物を除去し、乾燥させることにより、樹脂膜フィルタを製造した。

[0271] ［比較例１］

露光用マスクとして、フォトマスク１と同じ配列パターンで複数の遮光部が配列されており、各遮光部の位置に、直径が３μｍの円形の遮光部と、直径が５μｍの円形の遮光部とが個数比９５：５でランダムに形成されているフォトマスクＣ１を用意した。露光工程（工程Ｐ２）においてフォトマスクＣ１を用いてパターン露光を行ったこと以外は、実施例１に記載の方法に従って、樹脂膜フィルタを製造した。

[0272] ［比較例２］

厚み１５μｍのＰＥＴフィルム（ルミラー（登録商標）＃１６－Ｔ７０、東レ株式会社製）を、ＡＶＦ（Azimuthally Varying Field）サイクロトロンに接続されたビームラインの下流に位置する照射チャンバー内に収容し、照射チャンバー内の圧力を１．０×$10^{-4}$Ｐａに減圧した。次に、キセノンイオンビーム（エネルギー３５０ＭｅＶ）をＰＥＴフィルムに照射した。キセノンイオンビームの照射は、ＰＥＴフィルムの主面に垂直な方向に沿って、照射密度３×$10^{5}$個／ｃｍ$^{2}$で実施した。照射後のＰＥＴフィルムを照射チャンバーから取り出した後、化学エッチングを実施することで、キセノンイオンのイオントラックに対応する貫通孔（平均孔径が３．８μｍ）をＰＥＴフィルムに形成し、樹脂膜フィルタを得た。化学エッチングは、水酸化ナトリウム水溶液（濃度１．０Ｍ、温度６０℃）にＰＥＴフィルムを３０分間浸漬することにより実施した。

[0273] ［比較例３］

厚み１５μｍのＰＥＴフィルム（ルミラー＃１６－Ｔ７０、東レ株式会社製）を一方の主面から他方の主面方向に向かって移動速度８０００μｍ／ｓ

の条件で移動させながら、照射波長７８０ｎｍ、パルス幅１４０フェムト秒、繰り返し１ｋＨｚのチタン・サファイア・フェムト秒パルスレーザーを、照射出力５０ｍW、対物レンズの倍率が１０倍で、照射スポット約５μｍ径の条件でＰＥＴフィルムに照射した。その後、照射されたＰＥＴフィルムに対して純水中で超音波洗浄を行い、微小貫通孔を有する樹脂膜フィルタを得た。

[0274] ［比較例４］

露光用マスクとして、直径３．５μｍの円形の孔が角度６０°の千鳥格子状に配列された金属製マスクを用意した。用意された金属製マスクを厚み１５μｍのＰＥＴフィルム（ルミラー＃１６－Ｔ７０、東レ株式会社製）の表面に両者を接触させて配置し、金属マスク越しに反応性イオンエッチング（ＲＩＥ：Reactive Ion Etching）を行うことにより、ＰＥＴフィルムに貫通孔を形成し、樹脂膜フィルタを得た。

[0275] ［実施例１３～４１］

組成物Ｎ１に代えて上述の方法で準備された組成物Ｎ２～Ｎ３０をそれぞれ用いること以外は、実施例１の工程Ｐ１－ａに記載の方法に従って、仮支持体／感光性組成物層／カバーフィルムからなる層構成を有するドライフィルムＤＦ２～３０をそれぞれ作製した。

次いで、作製されたドライフィルムＤＦ２～３０をドライフィルムＤＦ１に代えてそれぞれ用いること以外は、実施例１の工程Ｐ２、工程Ｐ３及び工程Ｐ４－ａに記載の方法に従って、両主面を貫通し、６０°千鳥状に配列されている複数の貫通孔を有する実施例１３～４１の樹脂膜フィルタをそれぞれ製造した。

[0276] ［実施例４２］

ドライフィルムＤＦ１の作製において、塗布量を調整して感光性組成物層の膜厚を２０μｍとしたこと以外は、実施例１の工程Ｐ１－ａに記載の方法に従って、仮支持体／感光性組成物層／カバーフィルムからなる層構成を有するドライフィルムＤＦ３１を作製した。

次いで、作製されたドライフィルムＤＦ３１をドライフィルムＤＦ１に代えて用いること以外は、実施例１の工程Ｐ２、工程Ｐ３及び工程Ｐ４－ａに記載の方法に従って、両主面を貫通し、６０°千鳥状に配列されている複数の貫通孔を有する実施例４２の樹脂膜フィルタを製造した。

[0277] ［実施例１０１］

＜感光性組成物層の形成（工程Ｐ１－ａ）＞

組成物Ｎ１に代えて上述の方法で準備された組成物Ｐ１を用いること以外は、実施例１の工程Ｐ１－ａに記載の方法に従って、仮支持体／ポジ型感光性組成物層／カバーフィルムからなる層構成を有するドライフィルムＤＦ１０１を作製した。

[0278] ＜露光工程（工程Ｐ２）＞

露光用マスクとして、直径３μｍの円形の孔部が角度６０°の千鳥格子状に配列されたフォトマスク１０１を用意した。このフォトマスク１０１における孔部のピッチ（隣接する２つの孔部の中心間距離）は２０μｍであった。即ち、フォトマスク１０１では、３つの隣接する孔部によって、１辺２０μｍ、角度６０°の正三角形からなる格子単位が形成され、形成された格子単位によって千鳥格子が構成されていた。

[0279] ドライフィルムＤＦ１０１からカバーフィルムを剥離した。次いで、超高圧水銀灯プロキシミティ露光機を使用して、フォトマスク１０１を介してポジ型感光性組成物層に対して紫外線を照射することにより、パターン露光を行った。このとき、フォトマスクとポジ型感光性組成物層とを接触させることにより、露光ギャップが０μｍのコンタクト露光を行った。露光量は、ｉ線（波長３６５ｎｍ）換算で１００ｍＪ／ｃｍ$^2$であった。また、パターン露光においては、ポジ型感光性組成物層の表面に対して垂直（９０°）の方向から紫外線を照射した。

[0280] ＜現像工程（工程Ｐ３）、剥離工程（工程Ｐ４－ａ）＞

ドライフィルムＤＦ１に代えて、上記の方法でパターン露光したドライフィルムＤＦ１０１を用いること以外は、実施例１の工程Ｐ３及び工程Ｐ４－

ａに記載の方法に従って、両主面を貫通し、６０°千鳥状に配列されている複数の貫通孔を有する実施例１０１の樹脂膜フィルタを製造した。

[0281] ［実施例１０２～１０４］

組成物Ｐ１に代えて上述の方法で準備された組成物Ｐ２～Ｐ４をそれぞれ用いること以外は実施例１０１に記載の方法に従って、樹脂膜フィルタをそれぞれ製造した。

[0282] ［測定、評価］

〔貫通孔の形状の測定〕

各実施例及び各比較例において製造された樹脂膜フィルタが有する貫通孔の形状等について、以下の方法で測定を行った。

[0283] 製造された樹脂膜フィルタを、包埋樹脂（Ｅｐｏｋ８１２、応研商事株式会社製）中に埋めた。包埋樹脂に埋めた樹脂膜フィルタを、一方の表面（第１主面）側からケミカルメカニカルポリッシング（ＣＭＰ）により研磨面が第１主面と平行になるように研磨した。樹脂膜フィルタの厚みの１０％の距離（深さ）にある位置Ａに到達するまで、ＣＭＰによる研磨を行った。

研磨処理により露出した位置Ａにおける樹脂膜フィルタの断面において、面積１平方ミリメートルの領域を任意に１０か所選択し、それぞれの領域をＳＥＭ（日本電子株式会社製「ＪＳＭ－７２００型ＦＥ－ＳＥＭ」）を用いて観察した。得られたそれぞれの観察画像において観察される貫通孔のうち、１００個の貫通孔を任意に選択し、選択された合計１０００個の貫通孔の開口部の面積を計測した。

計測された各貫通孔の開口部の面積から、位置Ａにおける貫通孔の開口部の平均面積Ｓｖａを算出し、算出された平均面積Ｓｖａに基づいて、平均面積Ｓｖａの１．２５倍より大きい貫通孔の個数比Ｒａを算出した。

[0284] 上記と同様に、第１主面側から樹脂膜フィルタの厚みの９０％の距離（深さ）にある位置Ｂに到達するまでＣＭＰによる研磨処理を行った。位置Ａにおける測定と同様の方法で、研磨処理により露出した位置Ｂにおける樹脂膜フィルタの断面における１０か所の領域をＳＥＭを用いて観察し、得られた

それぞれの観察画像において観察される１００個の貫通孔を測定し、位置Ｂにおける貫通孔の開口部の平均面積Ｓｖｂ、及び、平均面積Ｓｖｂの１．２５倍より大きい貫通孔の個数比Ｒｂを算出した。

更に、得られた位置Ａ及びＢにおける貫通孔の開口部の平均面積Ｓｖａ及びＳｖｂから、開口部の平均面積の比率「Ｓｖｂ／Ｓｖａ」を算出した。

また、上記の方法により観察される位置Ａにおける樹脂膜フィルタの断面の観察画像において、面積１平方ミリメートルの観察領域に存在する貫通孔の個数を計測し、樹脂膜フィルタの面積あたりの貫通孔の個数密度（単位：個／ｃｍ$^2$）を求めた。

[0285] また、上記の方法で得られた位置Ａにおける樹脂膜フィルタの断面の観察画像において、選択されたそれぞれの貫通孔の開口部の形状を測定した。得られた測定結果に基づいて、貫通孔の開口部の平均孔径及び孔径分布の標準偏差を算出するとともに、選択された合計１０００個の貫通孔のうち平均孔径の０．９～１．１倍の孔径を有する貫通孔の個数比Ｒｒを求めた。

[0286] また、上記の方法に従って、製造された樹脂膜フィルタを包埋樹脂に埋めてサンプルを作製した。作製されたサンプルを、研磨面が第１主面と平行になるようにＣＭＰにより研磨し、第１主面側から樹脂膜フィルタの厚みの５％の距離（深さ）にある位置に到達するまでＣＭＰによる研磨処理を行った。研磨処理により露出した位置Ａにおける樹脂膜フィルタの断面をＳＥＭを用いて観察し、観察画像を得た。

上記と同様に、サンプルに対して、第１主面側からのＣＭＰによる研磨処理及びＳＥＭを用いた第１主面と平行な断面の観察を、第１主面側から樹脂膜フィルタの厚みの１０％（位置Ａ）、２０％、３０％、４０％、５０％、６０％、７０％、８０％、９０％（位置Ｂ）及び９５％の距離にあるそれぞれの位置において行った。

上記のＣＭＰ研磨処理により得られた各断面の観察画像のデータと、前もって取得した樹脂膜フィルタの第１主面及び第２主面をＳＥＭを用いて観察して得られた観察画像の画像データを、コンピュータを用いて３次元的に重

ね合わせ、膜フィルタの３次元像を作成した。この３次元像から、貫通孔が延在する方向と樹脂膜フィルタの第１主面（及び第２主面）の法線方向とのなす角度（貫通孔の傾斜角、単位：°）を算出した。

[0287] 上記で得られた３次元像から、任意に１０００個の貫通孔を選択した。選択された貫通孔の傾斜角の算術平均値を算出するとともに、選択された１０００個の貫通孔のうち、貫通孔の傾斜角）が５°以内である貫通孔の個数比Ｒｔを求めた。

また、上記で得られた３次元像に基づいて、貫通孔の第１主面側及び第２主面側の両端部における樹脂膜フィルタの輪郭線の曲率半径を算出し、曲率半径が１μｍ以上の緩やかな湾曲部が貫通孔の少なくとも一方の端部に存在するか否かを確認した。

[0288] 〔樹脂膜フィルタの測定〕

各実施例及び各比較例において製造された樹脂膜フィルタの厚みを、上述の方法でＳＥＭを用いて測定した。

また、接触角計（自動接触角計「ＤＭｏ－６０２」、協和界面科学株式会社製）を用いて、樹脂膜フィルタの表面（第１主面及び第２主面）の水に対する静的接触角（°）を液滴法により測定した。

[0289] 〔分離精度の評価〕

各実施例及び各比較例において製造された樹脂膜フィルタを切断して、直径４７ｍｍの円形のサンプルを作製した。得られたサンプルの表面に、粒径１～２０μｍのシリカ粒子が分散した分散液を通過させた。通過前の分散液及び通過後の精製液のそれぞれに含まれるシリカ粒子の粒度分布を、（株）島津製作所製レーザー回折式粒子分布測定装置「ＳＡＬＤ－２３００」を用いて測定した。その上で、通過前の分散液及び通過後の精製液のそれぞれに含まれるシリカ粒子のうち、各サンプルの貫通孔の平均孔径以上の大きさのシリカ粒子の含有量を算出し、その大きさのシリカ粒子の含有量の減少割合をサンプルを用いた精製によるシリカ粒子の捕捉率（単位：個数%）として導出した。

なお、粒子分布から粒子の個数を求めるためには、測定対象液に、サイズと個数が既知の標準粒子を添加することで、その個数との比較から求めることができる。

得られた捕捉率から、下記の評価基準に基づいて各サンプルの分離精度を評価した。評価が３以上である場合、実用上問題ないレベルであると考えられる。分離精度の評価結果を、後述する表３～表５に示す。

[0290]（分離精度評価基準）

５：捕捉率９５％以上

４：捕捉率９０％以上９５％未満

３：捕捉率８５％以上９０％未満

２：捕捉率８０％以上８５％未満

１：捕捉率８０％未満

[0291]〔樹脂膜フィルタの強靭性の評価〕

各実施例及び各比較例において製造された樹脂膜フィルタを切断して、直径４７ｍｍの円形のサンプルを作製した。このサンプルに対して、純水を圧力１５０ｍｍＨｇで１０分間通過させた。通過処理を行った後、サンプルの表面に対して、目視での観察と光学顕微鏡を用いる観察とを行い、サンプルの破れの有無を確認した。光学顕微鏡を用いる観察では、サンプルの表面における面積１ｍｍ$^2$の領域を観察した。観察結果から、下記の評価基準に基づいてサンプルの強靭性を評価した。評価が４以上である場合、実用上問題ないレベルであると考えられる。強靭性の評価結果を、後述する表３～表５に示す。

[0292]（強靭性評価基準）

５：目視及び光学顕微鏡のいずれの場合も、破れが観察されない。

４：目視では破れは観察されないが、光学顕微鏡を用いると貫通孔の破れが数個観察される。

３：目視では破れは観察されないが、光学顕微鏡を用いると貫通孔の破れが多数観察される。

２：目視で破れが僅かに観察される。

１：目視で破れが多数観察される。

[0293] 表３～表５に、各実施例及び各比較例のそれぞれについて、樹脂膜フィルタの製造に使用したドライフィルム、露光工程、現像工程及び剥離工程の条件、製造された樹脂膜フィルタの各特性、並びに、各評価結果を示す。

[0294] 表中、「ドライフィルム」欄は、使用したドライフィルムの番号を示す。

「露光工程」の「フォトマスク」欄は、使用したフォトマスクの遮光部又は開口部の形状及び配置を示す。

「露光工程」の「露光角度」欄、「露光ギャップ［μｍ］」欄、及び、「露光量［ｍＪ／ｃｍ$^2$］」欄は、露光工程の各条件を示す。

「現像工程」の「実施の順序」欄に「剥離工程前」と記載されている場合、剥離工程の前に現像工程を行ったことを示し、「剥離工程後」と記載されている場合、剥離工程の後に現像工程を行ったことを示す。

[0295] 表中、「樹脂膜フィルタ物性」欄は、各実施例及び各比較例で作製された樹脂膜フィルタについて、上記の方法で測定された各物性値を示す。

「標準偏差／平均孔径」欄は、貫通孔の開口部の平均孔径に対する孔径分布の標準偏差の比率（単位：％）を示す。

「貫通孔端部の湾曲部」欄に「あり」と記載されている場合、曲率半径が１μｍ以上の湾曲部が貫通孔の少なくとも一方の端部に形成されていないことを示し、同欄に「無し」と記載されている場合、曲率半径が１μｍ以上の湾曲部が貫通孔のいずれの端部にも形成されていないことを示す。

[0296]

[表5]

| 表３（１） | | 実施例１ | 実施例２ | 実施例３ | 実施例４ | 実施例５ | 実施例６ | 実施例７ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ドライフィルム | | ＤＦ１ | ＤＦ１ | ＤＦ１ | ＤＦ１ | ＤＦ１ | ＤＦ１ | ＤＦ１ |
| 露光工程 | フォトマスク | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(径混在)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径12um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径6um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ50um<br>60°千鳥配列 |
| | 露光角度 | 垂直（90度） | 60度 | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） |
| | 露光ギャップ [um] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 露光量 [mJ/cm$^2$] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 現像工程 | 現像条件 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-30秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 |
| | 実施の順序 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 |
| 剥離工程 | | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 |
| 樹脂膜フィルタ物性 | Sva [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 11.0 | 7.0 | 113.0 | 28.3 | 7.0 |
| | Svb [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 11.0 | 7.0 | 113.0 | 28.3 | 7.0 |
| | Sva/Svb | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 個数比Ra | 0.5% | 0.5% | 2.0% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 個数比Rb | 0.5% | 0.5% | 2.0% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 貫通孔の傾斜角 [°] | 0 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 個数比Rt | 99.5% | 0.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 平均孔径 [um] | 3 | 3 | 3.8 | 3 | 12 | 6 | 3 |
| | 個数比Rr | 99.5% | 99.5% | 95.0% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 孔径分布の標準偏差 [um] | 0.08 | 0.08 | 0.12 | 0.08 | 0.2 | 0.15 | 0.08 |
| | 標準偏差/平均孔径 | 2.7% | 2.7% | 3.2% | 2.7% | 1.7% | 2.5% | 2.7% |
| | 貫通孔密度 [個/cm$^2$] | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 5x10^4 |
| | 貫通孔端部の湾曲部 | あり | あり | あり | 無し | あり | あり | あり |
| | 樹脂膜フィルタの厚み [um] | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 表面の接触角 [°] | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 評価結果 | 分離精度 | 5 | 5 | 4 | 5 | 4 | 5 | 5 |
| | 強靭性 | 5 | 4 | 5 | 4 | 4 | 4 | 5 |

[0297]

[表6]

| 表3（2） | | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ドライフィルム | | DF1 | DFS1 | DF1 | DFS2 | DFS3 | DF1 | PETフィルム | PETフィルム | PETフィルム |
| 露光工程 | フォトマスク | 正方形(1辺3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(径混在) ピッチ20um 60°千鳥配列 | イオンビーム照射 | レーザー加工 | RIE |
| | 露光角度 | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | | | |
| | 露光ギャップ[um] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| | 露光量[mJ/cm$^2$] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | | | |
| 現像工程 | 現像条件 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 60℃-30分 | | |
| | 実施の順序 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程後 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | – | | |
| 剥離工程 | | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 水溶性樹脂層を溶解 | 水溶性樹脂層を溶解 | 物理的に剥離 | – | | |
| 樹脂膜フィルタ物性 | Sva[um$^2$] | 9.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 13.6 | 9.5 | 9.0 | 10.0 |
| | Svb[um$^2$] | 9.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 12.6 | 7.5 | 9.0 | 8.0 |
| | Sva/Svb | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.1 | 1.3 | 1.0 | 1.3 |
| | 個数比Ra | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 5.0% | 10.0% | 15.0% | 8.0% |
| | 個数比Rb | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 5.0% | 10.0% | 15.0% | 8.0% |
| | 貫通孔の傾斜角[°] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 個数比Rt | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 80.0% | 95.0% | 99.5% |
| | 平均孔径[um] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3.8 | 3.5 | 3.5 | 3.5 |
| | 個数比Rr | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 85.0% | 75.0% | 80.0% | 80.0% |
| | 孔径分布の標準偏差[um] | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 標準偏差/平均孔径 | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 13.2% | 14.3% | 14.3% | 14.3% |
| | 貫通孔密度[個/cm$^2$] | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 |
| | 貫通孔端部の湾曲部 | あり | あり | あり | あり | あり | あり | 無し | 無し | 無し |
| | 樹脂膜フィルタの厚み[um] | 15 | 9 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 表面の接触角[°] | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 評価結果 | 分離精度 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | 強靭性 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 | 3 | 3 |

[0298]

[表7]

| 表４（１） | | 実施例１３ | 実施例１４ | 実施例１５ | 実施例１６ | 実施例１７ | 実施例１８ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ドライフィルム | | ＤＦ２ | ＤＦ３ | ＤＦ４ | ＤＦ５ | ＤＦ６ | ＤＦ７ |
| 露光工程 | フォトマスク | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 |
| | 露光角度 | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) |
| | 露光ギャップ[um] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 露光量[mJ/cm$^2$] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 現像工程 | 現像条件 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 |
| | 実施の順序 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 |
| 剥離工程 | | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 |
| 樹脂膜フィルタ物性 | Sva[um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Svb[um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Sva/Svb | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 個数比Ra | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 個数比Rb | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 貫通孔の傾斜角[°] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 個数比Rt | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 平均孔径[um] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 個数比Rr | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 孔径分布の標準偏差(um) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | 標準偏差/平均孔径 | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% |
| | 貫通孔密度[個/cm$^2$] | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 |
| | 貫通孔端部の湾曲部 | あり | あり | あり | あり | あり | あり |
| | 樹脂膜フィルタの厚み[um] | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 表面の接触角[°] | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 評価結果 | 分離精度 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 膜の強靭性 | 5 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 |

[0299]

[表8]

| 表4（2） | | 実施例19 | 実施例20 | 実施例21 | 実施例22 | 実施例23 | 実施例24 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ドライフィルム | | DF8 | DF9 | DF10 | DF11 | DF12 | DF13 |
| 露光工程 | フォトマスク | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 |
| | 露光角度 | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） |
| | 露光ギャップ [um] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 露光量 [mJ/cm$^2$] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 現像工程 | 現像条件 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 |
| | 実施の順序 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 |
| 剥離工程 | | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 |
| 樹脂膜フィルタ物性 | Sva [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Svb [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Sva/Svb | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 個数比Ra | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 個数比Rb | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 貫通孔の傾斜角 [°] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 個数比Rt | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 平均孔径 [um] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 個数比Rr | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 孔径分布の標準偏差 (um) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | 標準偏差/平均孔径 | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% |
| | 貫通孔密度 [個/cm$^2$] | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 |
| | 貫通孔端部の湾曲部 | あり | あり | あり | あり | あり | あり |
| | 樹脂膜フィルタの厚み [um] | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 表面の接触角 [°] | 30 | 30 | 50 | 30 | 50 | 50 |
| 評価結果 | 分離精度 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 膜の強靭性 | 5 | 5 | 4 | 5 | 5 | 5 |

[0300]

[表9]

| 表4（3） | | 実施例25 | 実施例26 | 実施例27 | 実施例28 | 実施例29 | 実施例30 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ドライフィルム | | DF14 | DF15 | DF16 | DF17 | DF18 | DF19 |
| 露光工程 | フォトマスク | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 |
| | 露光角度 | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） |
| | 露光ギャップ [um] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 露光量 [mJ/cm$^2$] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 現像工程 | 現像条件 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 |
| | 実施の順序 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 |
| 剥離工程 | | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 |
| 樹脂膜フィルタ物性 | Sva [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Svb [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Sva/Svb | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 個数比Ra | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 個数比Rb | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 貫通孔の傾斜角 [°] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 個数比Rt | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 平均孔径 [um] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 個数比Rr | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 孔径分布の標準偏差 (um) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | 標準偏差/平均孔径 | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% |
| | 貫通孔密度 [個/cm$^2$] | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 |
| | 貫通孔端部の湾曲部 | あり | あり | あり | あり | あり | あり |
| | 樹脂膜フィルタの厚み [um] | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 表面の接触角 [°] | 90 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 評価結果 | 分離精度 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 膜の強靭性 | 4 | 4 | 5 | 4 | 5 | 4 |

[0301]

[表10]

| 表4（4） | | 実施例31 | 実施例32 | 実施例33 | 実施例34 | 実施例35 | 実施例36 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ドライフィルム | | DF20 | DF21 | DF22 | DF23 | DF24 | DF25 |
| 露光工程 | フォトマスク | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 |
| | 露光角度 | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) | 垂直(90度) |
| | 露光ギャップ [um] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 露光量 [mJ/cm$^2$] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 現像工程 | 現像条件 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 |
| | 実施の順序 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 |
| 剥離工程 | | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 |
| 樹脂膜フィルタ物性 | Sva [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Svb [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Sva/Svb | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 個数比Ra | 2.0% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 2.0% |
| | 個数比Rb | 2.0% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 2.0% |
| | 貫通孔の傾斜角 [°] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 個数比Rt | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 平均孔径 [um] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 個数比Rr | 95.0% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | ±12% |
| | 孔径分布の標準偏差 (um) | 0.12 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.12 |
| | 標準偏差/平均孔径 | 4.0% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 4.0% |
| | 貫通孔密度 [個/cm$^2$] | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 |
| | 貫通孔端部の湾曲部 | あり | あり | あり | あり | あり | あり |
| | 樹脂膜フィルタの厚み [um] | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 表面の接触角 [°] | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 評価結果 | 分離精度 | 4 | 5 | 5 | 5 | 5 | 4 |
| | 膜の強靭性 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

[0302]

[表11]

| 表4（5） | | 実施例37 | 実施例38 | 実施例39 | 実施例40 | 実施例41 | 実施例42 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ドライフィルム | | DF26 | DF27 | DF28 | DF29 | DF30 | DF30 |
| 露光工程 | フォトマスク | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 | 円形(直径3um) ピッチ20um 60°千鳥配列 |
| | 露光角度 | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） | 垂直（90度） |
| | 露光ギャップ [um] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 露光量 [mJ/cm$^2$] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 現像工程 | 現像条件 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 |
| | 実施の順序 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 | 剥離工程前 |
| 剥離工程 | | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 |
| 樹脂膜フィルタ物性 | Sva [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Svb [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Sva/Svb | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 個数比Ra | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 個数比Rb | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 貫通孔の傾斜角 [°] | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 個数比Rt | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 平均孔径 [um] | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 個数比Rr | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 孔径分布の標準偏差 (um) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | 標準偏差/平均孔径 | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% |
| | 貫通孔密度 [個/cm$^2$] | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 |
| | 貫通孔端部の湾曲部 | あり | あり | あり | あり | あり | あり |
| | 樹脂膜フィルタの厚み [um] | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 20 |
| | 表面の接触角 [°] | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 評価結果 | 分離精度 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 膜の強靭性 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

[0303]

[表12]

| 表５ | | 実施例101 | 実施例102 | 実施例103 | 実施例104 |
|---|---|---|---|---|---|
| ドライフィルム | | ＤＦ101 | ＤＦ102 | ＤＦ103 | ＤＦ104 |
| 露光工程 | フォトマスク | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 | 円形(直径3um)<br>ピッチ20um<br>60°千鳥配列 |
| | 露光角度 | 垂直 (90度) | 垂直 (90度) | 垂直 (90度) | 垂直 (90度) |
| | 露光ギャップ [um] | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 露光量 [mJ/cm$^2$] | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 現像工程 | | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 | 25℃-60秒 |
| 剥離工程 | | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 | 物理的に剥離 |
| 樹脂膜フィルタ物性 | Sva [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Svb [um$^2$] | 7.0 | 7.0 | 7.0 | 7.0 |
| | Sva/Svb | 1.0 | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| | 個数比Ra | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 個数比Rb | 0.5% | 0.5% | 0.5% | 0.5% |
| | 貫通孔の傾斜角 [°] | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 個数比Rt | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 平均孔径 [um] | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | 個数比Rr | 99.5% | 99.5% | 99.5% | 99.5% |
| | 孔径分布の標準偏差 (um) | 0.08 | 0.08 | 0.08 | 0.08 |
| | 標準偏差/平均孔径 | 2.7% | 2.7% | 2.7% | 2.7% |
| | 貫通孔密度 [個/cm$^2$] | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 | 3x10^5 |
| | 貫通孔端部の湾曲部 | あり | あり | あり | あり |
| | 樹脂膜フィルタの厚み [um] | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 表面の接触角 [°] | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 評価結果 | 分離精度 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| | 強靭性 | 5 | 5 | 5 | 5 |

[0304] 各実施例及び各比較例の結果から、開口部の面積が所定の要件を満たす貫通孔を複数有する本発明に係る樹脂膜フィルタは、分離精度が高く、かつ、優れた強靭性を有することが確認された。

## 符号の説明

[0305] １０，３０ 樹脂膜フィルタ

１１，３１ 第１主面

１１，３２ 第２主面

１３，３３ 断面

２０，４０ 貫通孔

２１，２２ 開口部

２３，４３ 湾曲部

A，B　位置

# 請求の範囲

[請求項1] 第１主面と第２主面とを有し、かつ、前記第１主面から前記第２主面まで貫通している貫通孔を複数有する樹脂膜フィルタであって、

前記貫通孔において、前記第１主面から前記樹脂膜フィルタの厚みの１０％の距離にある位置Ａにおける開口部の平均面積をＳｖａ、前記第１主面から前記樹脂膜フィルタの厚みの９０％の距離にある位置Ｂにおける開口部の平均面積をＳｖｂとしたとき、式（１）の関係を満たし、

式（１） ０．８≦Ｓｖａ／Ｓｖｂ≦１．２５

前記複数の貫通孔のうち、前記位置Ａにおける開口部の面積がＳｖａの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒａが３．０％以下であり、

前記複数の貫通孔のうち、前記位置Ｂにおける開口部の面積がＳｖｂの１．２５倍よりも大きい貫通孔の個数比Ｒｂが３．０％以下である、樹脂膜フィルタ。

[請求項2] 前記複数の貫通孔のうち、貫通孔が延在する方向と前記樹脂膜フィルタの厚み方向とのなす角度が５°以内である貫通孔の個数比Ｒｔが９９．０％以上である、請求項１に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項3] 前記複数の貫通孔のうち、前記貫通孔の平均孔径の０．９～１．１倍の孔径を有する貫通孔の個数比Ｒｒが、９９％以上である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項4] 前記貫通孔の平均孔径に対する、前記貫通孔の孔径の標準偏差の比率が、３．０％以下である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項5] 前記貫通孔の少なくとも一方の端部において、前記貫通孔の開口端に近づくに従って前記貫通孔の孔径が広くなる湾曲部が形成されており、

前記貫通孔が延在する方向と前記樹脂膜フィルタの厚み方向とを含

む切断面における前記湾曲部の曲率半径が１μｍ以上である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項6] 前記貫通孔の平均孔径が１０μｍ以下である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項7] 前記貫通孔の平均孔径が５μｍ以下である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項8] 前記樹脂膜フィルタの法線方向から観察した前記貫通孔の開口部の形状が円形である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項9] 厚みが１０μｍ以上である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項10] 前記第１主面及び前記第２主面の少なくとも一方の水に対する接触角が１０～７０°である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項11] 感光性組成物層を用いて形成される樹脂膜からなる、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項12] ネガ型感光性組成物層の硬化膜である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項13] ポジ型感光性組成物層から形成される、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項14] 細胞分離用である、請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタ。

[請求項15] 請求項１又は２に記載の樹脂膜フィルタの製造方法であって、

感光性組成物層を準備する工程Ｐ１と、

前記感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、

パターン露光された前記感光性組成物層を現像液で現像して、前記パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３と、

をこの順に有する、製造方法。

[請求項16] 前記感光性組成物層が、ネガ型感光性樹脂組成物により形成された層である、請求項１５に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

[請求項17] 前記工程Ｐ２の露光光がｉ線を含む、請求項１５に記載の樹脂膜フ

ィルタの製造方法。

[請求項18] 前記工程Ｐ２が、フォトマスクを介して露光する工程である、請求項１５に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

[請求項19] 仮支持体及び感光性組成物層を有する積層体を準備する工程Ｐ１－ａと、

前記感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、

前記工程Ｐ２の後、パターン露光された前記感光性組成物層を現像液で現像することにより、前記パターン露光された感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３、及び、前記仮支持体と前記パターン露光された感光性組成物層とを物理的に剥離する工程Ｐ４－ａを行う、

請求項１５に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

[請求項20] 前記工程Ｐ３を行った後、前記工程Ｐ４－ａを行う、請求項１９に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

[請求項21] 前記工程Ｐ４－ａを行った後、前記工程Ｐ３を行う、請求項１９に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

[請求項22] 仮支持体、水溶性樹脂層、及び、感光性組成物層をこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｂと、

前記感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、

前記工程Ｐ２の後、パターン露光された前記感光性組成物層を現像液で現像することにより、パターン露光された前記感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ａ、及び、水溶性樹脂層を溶解させることにより、パターン露光された前記感光性組成物層を前記仮支持体から剥離する工程Ｐ４－ｂを行う、

請求項１５に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

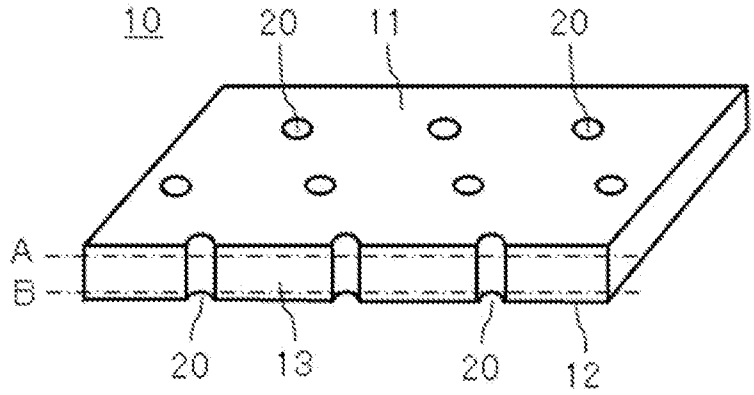
[請求項23] 水溶性仮支持体と感光性組成物層とをこの順に有する積層体を準備する工程Ｐ１－ｃと、

前記感光性組成物層をパターン露光する工程Ｐ２と、をこの順に有し、

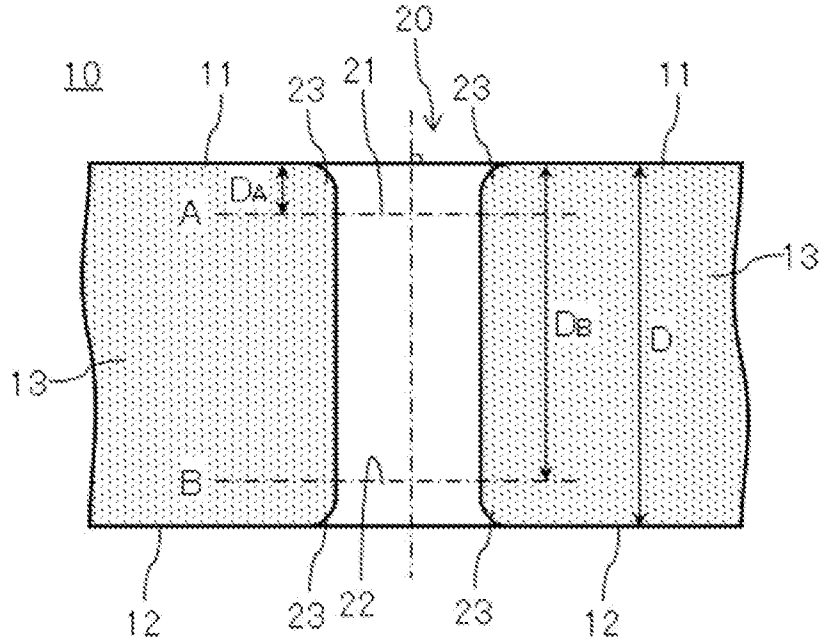
前記工程Ｐ２の後、パターン露光された前記感光性組成物層を現像液で現像することにより、パターン露光された前記感光性組成物層に貫通孔を形成する工程Ｐ３－ａ、及び、前記水溶性仮支持体を溶解させることにより、パターン露光された前記感光性組成物層を得る工程Ｐ４－ｃを行う、

請求項１５に記載の樹脂膜フィルタの製造方法。

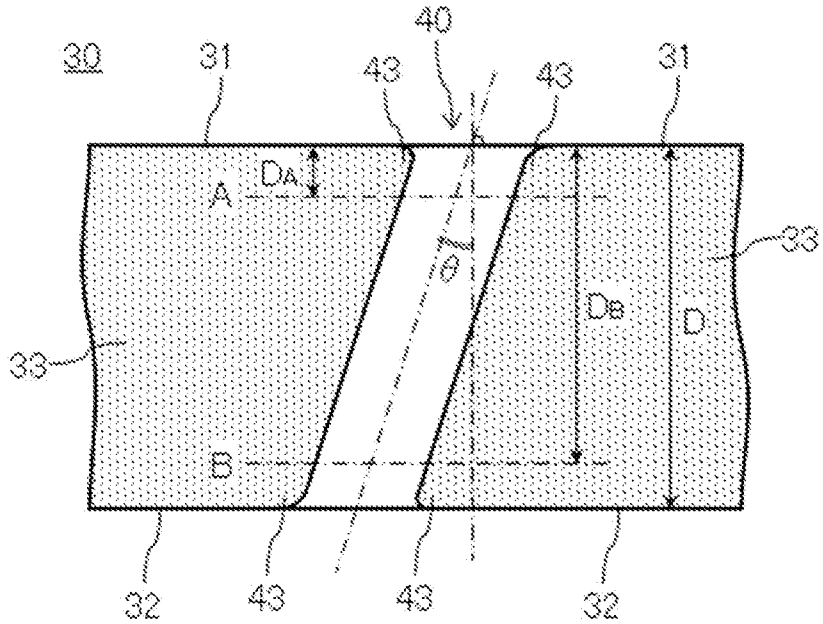
[図1]


10
20
11
20
A
B
20
13
20
12

[図2]


20
10
11
23
21
23
11
A
DA
13
DB
D
13
B
12
23
22
23
12

[図3]


40
30
31
43
43
31
A
DA
θ
33
DB
D
33
B
32
43
43
32

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2022/026551**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***B01D 39/16***(2006.01)i; ***B01D 69/00***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G03F 7/027***(2006.01)i; ***G03F 7/039***(2006.01)i
FI: B01D39/16 C; B01D69/00; G03F7/004 511; G03F7/004 512; G03F7/027; G03F7/039 601

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)

B01D39/16; B01D69/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/039

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2013-537469 A (CREATV MICROTECH, INC.) 03 October 2013 (2013-10-03)<br>claims, fig. 1, 2, paragraphs [0020]-[0022], [0030], [0038], [0050], [0053] | 1-23 |
| A | JP 2018-538151 A (NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA) 27 December 2018 (2018-12-27)<br>entire text | 1-23 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **26 July 2022** | **09 August 2022** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2022/026551**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2013-537469 A | 03 October 2013 | US 2013/0059308 A1<br>claims, fig. 1, 2, paragraphs [0041]-[0043], [0051], [0059], [0071], [0074]<br>WO 2011/139445 A1<br>EP 2566598 A1<br>CA 2798246 A1<br>AU 2011248929 A1<br>CN 103189122 A<br>BR 112012028293 A | |
| JP 2018-538151 A | 27 December 2018 | US 2018/0296982 A1<br>entire text<br>WO 2017/066869 A1<br>EP 3365096 A1<br>CA 3001413 A1<br>AU 2016343276 A1<br>KR 10-2018-0071334 A | |

国際調査報告

| 国際出願番号 |
| --- |
| PCT/JP2022/026551 |

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01D 39/16(2006.01)i; B01D 69/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i
FI: B01D39/16 C; B01D69/00; G03F7/004 511; G03F7/004 512; G03F7/027; G03F7/039 601

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

B01D39/16; B01D69/00; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
| --- | --- |
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２２年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２２年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２２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 2013-537469 A (クリーティービー マイクロテック， インク．) 03.10.2013 (2013-10-03)<br>特許請求の範囲、図1-2、[0020]-[0022]、[0030]、[0038]、[0050]、[0053] | 1-23 |
| A | JP 2018-538151 A (ナショナル リサーチ カウンシル オブ カナダ) 27.12.2018 (2018-12-27)<br>全文 | 1-23 |

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
| --- | --- |
| 26.07.2022 | 09.08.2022 |

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

権限のある職員（特許庁審査官）
谷本　怜美 4Q 7876
電話番号 03-3581-1101 内線 3468

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/026551

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2013-537469 A | 03.10.2013 | US 2013/0059308 A1<br>請求項、図1-2、[0041]-[0043]、[0051]、[0059]、[0071]、[0074]<br>WO 2011/139445 A1<br>EP 2566598 A1<br>CA 2798246 A1<br>AU 2011248929 A1<br>CN 103189122 A<br>BR 112012028293 A | |
| JP 2018-538151 A | 27.12.2018 | US 2018/0296982 A1<br>全文<br>WO 2017/066869 A1<br>EP 3365096 A1<br>CA 3001413 A1<br>AU 2016343276 A1<br>KR 10-2018-0071334 A | |