

(43) 国際公開日  
2009年3月26日 (26.03.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/038082 A1

## (51) 国際特許分類:

G03F 7/033 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)  
 C08F 212/08 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)  
 C08F 220/18 (2006.01) H05K 3/00 (2006.01)  
 G03F 7/004 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)  
 G03F 7/027 (2006.01) H05K 3/18 (2006.01)  
 G03F 7/031 (2006.01)

CORPORATION) [JP/JP]; 〒1600023 東京都新宿区西  
新宿一丁目23番7号 Tokyo (JP).

## (72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 筒井 大和 (TSUT-  
SUI, Yamato) [JP/JP]; 〒1018101 東京都千代田区神田  
神保町一丁目105番地 旭化成株式会社内 Tokyo  
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/066756

(22) 国際出願日: 2008年9月17日 (17.09.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

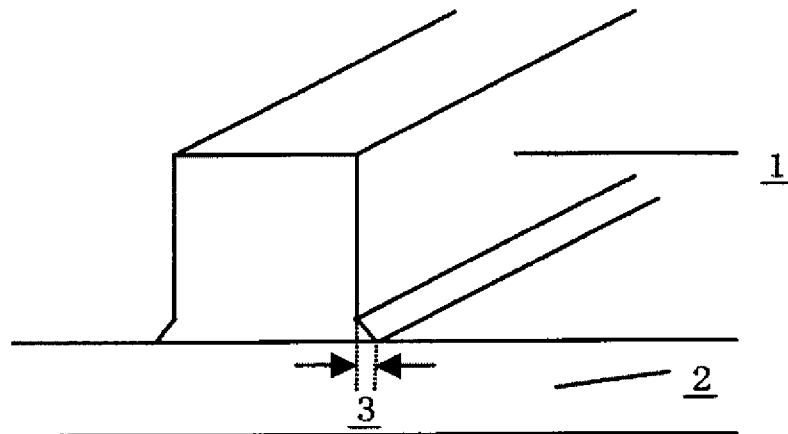
(30) 優先権データ:  
特願2007-241007 2007年9月18日 (18.09.2007) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化  
成エレクトロニクス株式会社 (ASAHI KASEI EMD(74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.); 〒  
1000004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大  
手町ビル331 Tokyo (JP).(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が  
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,  
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM,  
KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,  
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND LAMINATE THEREOF

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物及びその積層体

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a photosensitive resin composition containing 20-90% by mass of a binder resin (a), 5-75% by mass of an addition polymerizable monomer (b) having at least one terminal ethylenically unsaturated group, and 0.01-30% by mass of a photopolymerization initiator (c). The binder resin (a) has an acid equivalent weight of the carboxyl group content of 100-600 and a weight average molecular weight of 5,000-500,000, while containing a specific compound as a copolymerization component. This photosensitive resin composition is characterized in that the addition polymerizable monomer (b) contains a specific addition polymerizable monomer.

(57) 要約: (a) カルボキシル基含有量が酸当量で100~600であり、共重合成分として特定の化合物を含有し、かつ、重量平均分子量が5,000~500,000であるバインダー用樹脂 20~90質量%、(b) 少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー 5~75質量%、及び(c) 光重合開始剤 0.01~30質量%、を含有する感光性樹脂組成物であって、該付加重合性モノマー(b)が、特定の付加重合性モノマーを含有する、上記感光性樹脂組成物。



WO 2009/038082 A1



NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明 細 書

### 感光性樹脂組成物及びその積層体

### 技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ性水溶液によって現像可能な感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を支持体上に積層した感光性樹脂積層体、該感光性樹脂積層体を用いて基板上にレジストパターンを形成する方法、及び該レジストパターンの用途に関する。さらに詳しくは、本発明は、プリント配線板の製造、フレキシブルプリント配線板の製造、ICチップ搭載用リードフレーム(以下、リードフレームという)の製造、メタルマスク製造などの金属箔精密加工、BGA(ボールグリッドアレイ)やCSP(チップサイズパッケージ)等の半導体パッケージ製造、TAB(Tape Automated Bonding)やCOF(Chip On Film:半導体ICをフィルム状の微細配線板上に搭載したもの)に代表されるテープ基板の製造、半導体バンプの製造、フラットパネルディスプレイ分野におけるITO電極、アドレス電極又は電磁波シールドなどの部材の製造、及びサンドブラスト工法によって基材を加工する際の保護マスク部材として好適なレジストパターンを与える感光性樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、プリント配線板はフォトリソグラフィ法によって製造されている。フォトリソグラフィ法とは、感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、パターン露光して該感光性樹脂組成物の露光部を重合硬化させ、未露光部を現像液で除去して基板上にレジストパターンを形成し、エッチング又はめっき処理を施して導体パターンを形成した後、該レジストパターンを該基板上から剥離除去することによって、基板上に導体パターンを形成する方法を言う。

[0003] 上記のフォトリソグラフィ法においては、感光性樹脂組成物を基板上に塗布するにあたって、フォトレジスト溶液を基板に塗布して乾燥させる方法、又は支持体、感光性樹脂組成物からなる層(以下、「感光性樹脂層」という。)、及び必要によっては保護層、を順次積層した感光性樹脂積層体(以下、「ドライフィルムレジスト」という。)を基板に積層する方法のいずれかが使用される。そして、プリント配線板の製造におい

ては、後者のドライフィルムレジストが使用されることが多い。

[0004] 上記のドライフィルムレジストを用いてプリント配線板を製造する方法について、以下に簡単に述べる。

まず、ドライフィルムレジストがポリエチレンフィルム等の保護層を有する場合には、感光性樹脂層からこれを剥離する。次いで、ラミネーターを用いて銅張り積層板等の基板上に、該基板、感光性樹脂層、支持体の順序になるよう、感光性樹脂層及び支持体(通常、ポリエチレンテレフタレート等からなる。)を積層する。次いで、配線パターンを有するフォトマスクを介して、該感光性樹脂層を超高圧水銀灯が発するi線(365nm)を含む紫外線で露光することによって、露光部分を重合硬化させる。次いで支持体を剥離する。次いで、弱アルカリ性を有する水溶液等の現像液により感光性樹脂層の未露光部分を溶解又は分散除去して、基板上にレジストパターンを形成させる。

[0005] 次いで、レジストパターン形成後、回路を形成させるプロセスは大きく2つの方法に分かれる。第一の方法は、レジストパターンによって覆われていない銅張り積層板等の銅面をエッチング除去した後、レジストパターン部分を現像液よりも強いアルカリ水溶液で除去する方法である。この場合、工程の簡便さから、貫通孔(スルーホール)を硬化膜で覆いその後エッチングする方法(テンティング法)が多用されている。第二の方法は同上の銅面上に銅めっき処理を施し、必要であれば更に半田、ニッケル及び錫等のめっき処理を行った後、同様にレジストパターン部分の除去、さらに現れた銅張り積層板等の銅面をエッチングする方法(めっき法)である。エッチングには塩化第二銅、塩化第二鉄、銅アンモニア錯体溶液、硫酸／過酸化水素水溶液等の酸性エッチング液が用いられる。

[0006] 近年のプリント配線板における配線間隔の微細化に伴い、狭ピッチのパターンを歩留り良く製造するため、ドライフィルムレジストには高解像性と高密着性が要求されている。

さらに、現像後において硬化レジストと基板との境界部分にスノ(硬化レジストフット部)(図1参照)と呼ばれる半硬化レジストが発生することがあり、このスノが大きくなると、レジストライン同士のスノが接し解像不足となり、エッチング工程後の導体パター

ンのガタツキを生じるという問題につながる。このため、現像後の硬化レジストのスズが極めて小さいドライフィルムレジストが求められている。

また、最近では、狭ピッチのパターンを歩留り良く製造する点からめっき法の重要性が増してきている。めっき法においては、レジストのめっき液耐性が重要であり、めっき液耐性が十分でないためめっきの前処理の際に処理液がレジストと基板の間に浸透し、硬化したレジストのアンダーカットが起こり、レジストが基板から浮き上がるような現象が発生しやすくなる。このような現象が起こるとめっきもぐり(めっきがレジストの下部にまで及ぶ現象)が生じることから、めっき液耐性に優れるフォトリソレジストが望まれている。

[0007] 特許文献1には、メタクリル酸／メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／2-エチルヘキシルアクリレートの四元共重合体とトリシクロデカンジメタノールジメタクリレートを含有する感光性樹脂組成物の解像度や密着性、めっき液耐性、剥離特性、スカム発生性について開示されているが、解像度や密着性、めっき液耐性に関しては現状に十分対応しているものとは言えなかった。

[0008] 特許文献1:特開2001-154348号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、エッチングレジスト又はめっきレジスト等のレジスト材料として特に優れた高解像性と高密着性を有し、かつ、現像後のスズが極めて小さく、さらに、めっき液耐性に優れる感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性樹脂積層体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 上記目的は、本発明の次の構成によって達成することができる。即ち、本発明は以下の通りのものである。

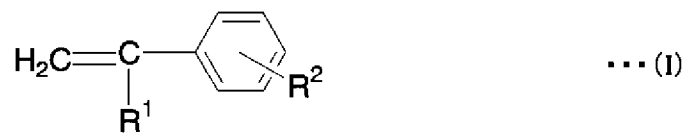
1. (a)カルボキシ基含有量が酸当量で100～600であり、共重合成分として下記一般式(I)及び(II)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物単位を含有し、かつ、重量平均分子量が5,000～500,000であるバインダー用樹脂20～90質量%、

(b) 少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー 5～75 質量%、及び

(c) 光重合開始剤 0.01～30 質量%、

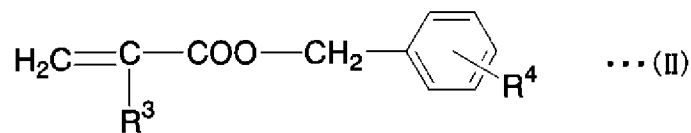
を含有する感光性樹脂組成物であって、該付加重合性モノマー (b) が下記一般式 (I) 又は (II) で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーを含有する、上記感光性樹脂組成物：

[0011] [化1]



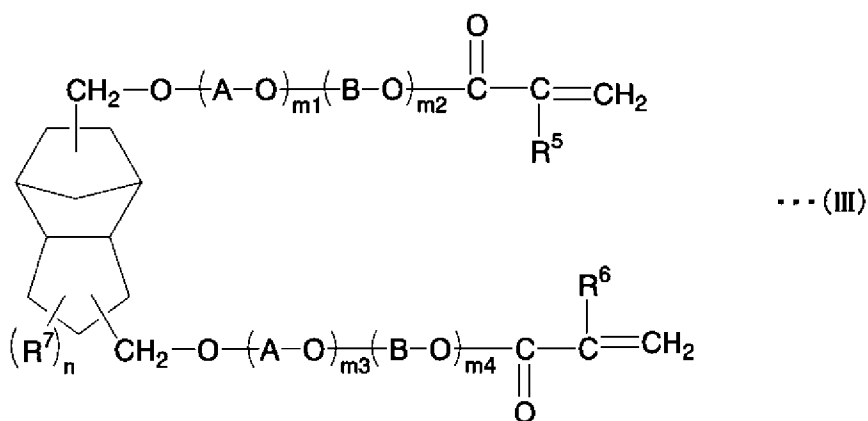
(式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシル基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる一種の基を表す。)

[0012] [化2]



(式中、 $\text{R}^3$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^4$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシル基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる一種の基を表す。)

[0013] [化3]

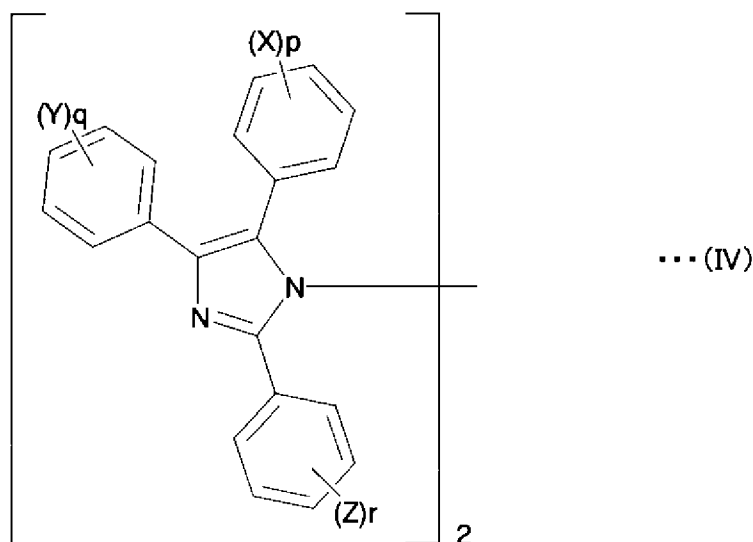


( $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。A及びBは炭素数2～6のアルキレン基を示し、これらは同一であっても相違していてもよく、異なっている場合、 $-(A-O)-$ 及び $-(B-O)-$ の繰返し単位は、ブロック構造でもランダム構造でもよい。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 及び $m_4$ は、0又は正の整数であり、これらの合計は0～40である。 $R^7$ は、ハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 $n$ は0～14の整数である。)

[0014] 2. 前記一般式(III)で表される少なくとも一種の付加重合性モノマーの含有率が、感光性樹脂組成物全体に対して5～35質量%である前記1. 記載の感光性樹脂組成物。

3. 前記光重合開始剤(c)が、下記一般式(IV)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を含む前記1. 又は2. に記載の感光性樹脂組成物:

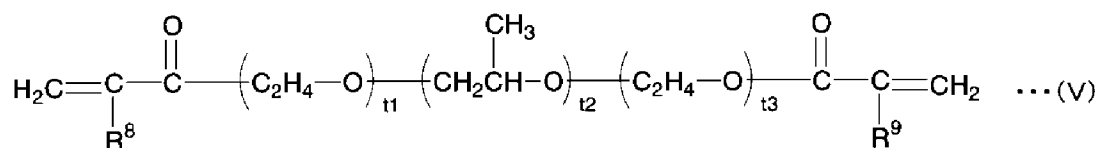
[0015] [化4]



(式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、水素、炭素数1から5のアルキル基及びアルコキシ基、並びにハロゲン基からなる群から選ばれる一種の基を表し、p、q及びrは、それぞれ独立に、1～5の整数である。)

[0016] 4. 前記付加重合性モノマー(b)が、下記一般式(V)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーを含有する前記1. ～3. のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物:

[0017] [化5]



(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $t_1$ 及び $t_3$ は0～4の整数であり、 $t_2$ は4～20の整数である。)

[0018] 5. 前記付加重合性モノマー(b)の末端エチレン性不飽和基が、感光性樹脂組成物100gあたり0.10～0.40モルである前記1. ～4. のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

6. 支持体及びその上に積層された前記1. ～5. のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂積層体。

7. 前記6. 記載の感光性樹脂積層体を用いて基板上に感光性樹脂層を形成する

ラミネート工程、露光工程、及び現像工程を含む、レジストパターンの形成方法。

[0019] 8. 前記露光工程において、直接描画が行われる前記7. に記載のレジストパターン形成方法。

9. 前記7. 又は8. に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、エッチングするか又はめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法。

10. 前記7. 又は8. に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、エッチングする工程を含むリードフレームの製造方法。

[0020] 11. 前記7. 又は8. に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、エッチングするか又はめっきする工程を含む半導体パッケージの製造方法。

12. 前記7. 又は8. に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、エッチングするか又はめっきする工程を含むバンプの製造方法。

13. 前記7. 又は8. に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、サンドブラストによって加工する工程を含む凹凸パターンを有する基材の製造方法。

### 発明の効果

[0021] 本発明の感光性樹脂組成物、感光性樹脂積層体、ならびにこれらを用いるレジストパターンの形成法、プリント配線板、リードフレーム、パッケージ、バンプ、及び凹凸パターンを有する基材の製造方法は、特に優れた高解像性と高密着性を有し、かつ、現像後のスロが極めて小さく、さらに、めっき液耐性に優れるという効果を奏するものである。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1]硬化レジストと基板との境界部分のスロ(硬化レジストフット部)の概略説明図である。(符号の説明) 1 硬化レジストパターン 2 基板 3 スロ

### 発明を実施するための最良の形態

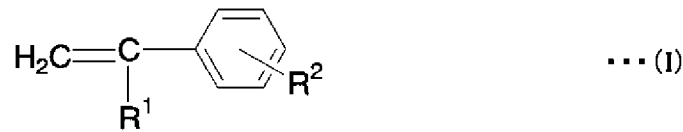
[0023] 以下、本発明について具体的に説明する。

#### (a) バインダー用樹脂

本発明に用いられるバインダー用樹脂(a)は、カルボキシル基含有量が酸当量で100～600であり、共重合成分として下記一般式(I)及び(II)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有し、かつ、重量平均分子量が5,000～500

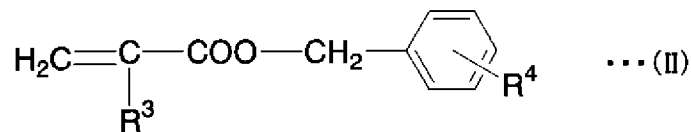
, 000であるバインダー用樹脂である。

[0024] [化6]



(式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシル基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる一種の基を表す。)

[0025] [化7]



(式中、 $\text{R}^3$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^4$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシル基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる一種の基を表す。)

[0026] バインダー用樹脂(a)に含まれるカルボキシル基の量は、酸当量で100以上600以下が好ましく、より好ましくは250以上450以下である。酸当量とは、その中に1当量のカルボキシル基を有するバインダー用樹脂の質量を言う。

バインダー用樹脂中のカルボキシル基は、光重合性樹脂層にアルカリ水溶液に対する現像性や剥離性を与えるために必要である。該酸当量は、現像耐性が向上し、解像度及び密着性が向上する点から100以上であり、現像性及び剥離性が向上する点から600以下である。酸当量の測定は、平沼産業(株)製平沼自動滴定装置(COM-555)を使用し、0.1mol/Lの水酸化ナトリウムを用いて電位差滴定法により行われる。

[0027] 本発明に用いられるバインダー用樹脂(a)の重量平均分子量は、5,000～500,000である。該重量平均分子量は、現像性及び解像性が向上する点から500,000以下であり、感光性樹脂積層体をロール状に巻き取った場合にロール端面から感光

性樹脂組成物が染み出す現象、すなわち、エッジフューズが抑制される点から5,000以上である。本発明の効果をさらに良く発揮するためには、バインダー用樹脂の重量平均分子量は、5,000～100,000であることがより好ましく、さらに好ましくは5,000～60,000である。

[0028] 重量平均分子量は、日本分光(株)製ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)(ポンプ:Gulliver、PU-1580型、カラム:昭和電工(株)製Shodex(登録商標)(KF-807、KF-806M、KF-806M、KF-802.5)4本直列、移動層溶媒:テトラヒドロフラン、ポリスチレン標準サンプル(昭和電工(株)製Shodex STANDARD SM-105)による検量線使用)によりポリスチレン換算として求められる。

[0029] 本発明に用いられるバインダー用樹脂(a)は、下記の2種類の単量体の中から、各々一種又はそれ以上の単量体を選択し、共重合させることにより得られる。

第一の単量体は、分子中に重合性不飽和基を一個有するカルボン酸又は酸無水物である。例えば、(メタ)アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸半エステルが挙げられる。

第二の単量体は、非酸性で、分子中に重合性不飽和基を一個有する化合物である。該化合物は、感光性樹脂層の現像性、エッチング及びめっき工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれ、上記一般式(I)及び(II)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物を必須成分として含む。

[0030] 上記一般式(I)で示される化合物としては、例えばスチレン、及びスチレン誘導体、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロロスチレンが挙げられる。

上記一般式(II)で示される化合物としては、例えばベンジル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシベンジル(メタ)アクリレート、4-メトキシベンジル(メタ)アクリレート、4-メチルベンジル(メタ)アクリレート、4-クロロベンジル(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0031] 特に、上記一般式(I)及び(II)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物としては、現像後のスズ発生性が低い(スズ無し又は極小)という観点から、スチレンを用いることが好ましく、また、解像度、密着性及びスズ発生性の観点からベンジル(メタ)アクリレートを用いることがより好ましい。

バインダー用樹脂(a) 1分子中に共重合させる、上記一般式(I)及び(II)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物の量は、バインダー用樹脂(a)に対して、10質量%以上95質量%以下が好ましい。該量は、解像性及び密着性、めっき液耐性、スズ発生性の観点から10質量%以上が好ましく、現像性の観点から95質量%以下が好ましい。より好ましくは20質量%以上90質量%以下であり、さらに好ましくは25質量%以上80質量%以下である。

[0032] 本発明に用いられるバインダー用樹脂(a)は、第二単量体として必須成分である上記一般式(I)及び／又は(II)の化合物に加えて、これら以外の公知の単量体も共重合成成分として併用することができる。例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸グリシジルが挙げられ、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

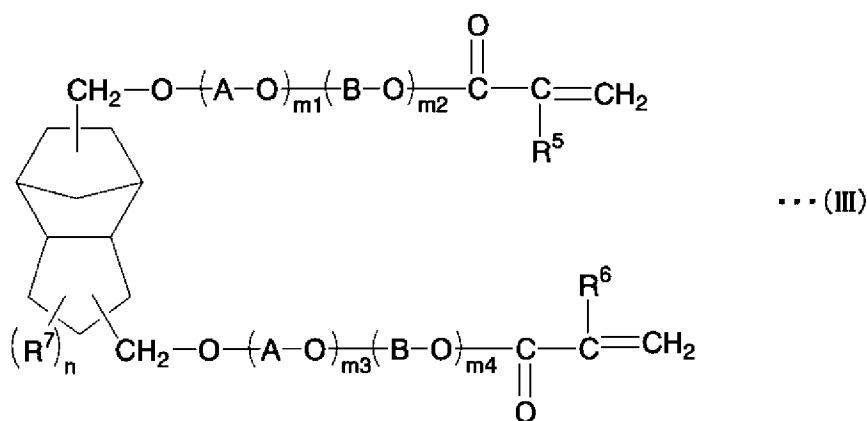
[0033] 本発明に用いられるバインダー樹脂(a)は、上記第一の単量体と第二の単量体を混合し、溶剤、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、又はイソプロパノールで希釈した溶液に、ラジカル重合開始剤、例えば、過酸化ベンゾイル、アゾイソブチロニトリルを適量添加し、過熱攪拌することにより合成を行うことが好ましい。混合物の一部を反応液に滴下しながら合成を行う場合もある。反応終了後、さらに溶剤を加えて、所望の濃度に調整する場合もある。合成手段としては、溶液重合以外に、塊状重合、懸濁重合、又は乳化重合を用いてもよい。

本発明に用いられるバインダー用樹脂(a)の、感光性樹脂組成物(固形分、以下同じ)の総和に対する割合は、20～90質量%の範囲であり、好ましくは30～70質量%である。露光、現像によって形成されるレジストパターンが、レジストとしての特性、例えば、テンディング、エッチング及び各種めっき工程において十分な耐性等を有するという観点から、該割合は20質量%以上90質量%以下が好ましい。

## [0034] (b)付加重合性モノマー

本発明に用いられる付加重合性モノマー(b)は、少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマーである。付加重合性モノマー(b)は、下記一般式(III)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーを必須成分として含む。

## [0035] [化8]



( $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。A及びBは炭素数2～6のアルキレン基を示し、これらは同一であっても相違していてもよく、異なっている場合、 $-(A-O)-$ 及び $-(B-O)-$ の繰り返し単位は、ブロック構造でもランダム構造でもよい。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 及び $m_4$ は、0又は正の整数であり、これらの合計は0～40である。 $R^7$ は、ハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 $n$ は0～14の整数である。)

[0036] 上記一般式(III)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーにおいては、A及びBは、エチレン基又はプロピレン基が望ましい。また、解像度、及び密着性の観点から $m_1 + m_2 + m_3 + m_4$ は40以下が好ましく、より好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下である。 $n$ は0が望ましい。

上記一般式(III)で表される少なくとも一種の付加重合性モノマーの具体例としては、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(新中村化学工業(株)製NKエステルA-DCP)及びトリシクロデカンジメタノールジメタクリレート(新中村化学工業(株)製NKエステルDCP)がある。

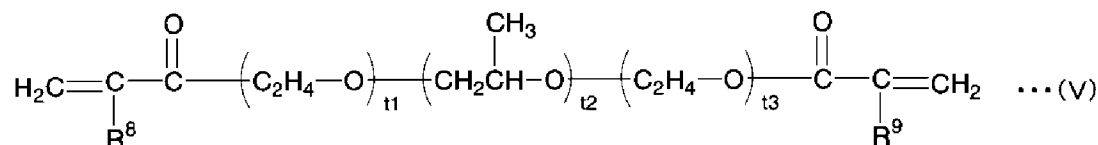
[0037] 本発明において、上記一般式(III)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーの含有率が、感光性樹脂組成物全体に対して5～40質量%であることは好ましい実施様態である。解像性及び密着性、めっき液耐性を得るという観点から、該含有率は、5質量%以上が好ましく、現像性の観点から40質量%以下が好ましい。含有率のより好ましい範囲は7～35質量%であり、さらに好ましい範囲は9～30質量%である。

[0038] 本発明の感光性樹脂組成物に用いる付加重合性モノマー(b)としては、上記の化合物以外にも少なくとも1つの末端エチレン性不飽和基を有する公知の化合物を使用できる。

例えば、4-ノニルフェニルヘプタエチレングリコールジプロピレングリコールアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、無水フタル酸と2-ヒドロキシプロピルアクリレートとの半エステル化合物とプロピレンオキシドとの反応物(日本触媒化学製、商品名OE-A 200)、4-ノルマルオクチルフェノキシペンタプロピレングリコールアクリレート、2, 2-ビス[{4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ}フェニル]プロパン、2, 2-ビス{(4-アクリロキシポリエトキシ)シクロヘキシル}プロパン、2, 2-ビス{(4-メタアクリロキシポリエトキシ)シクロヘキシル}プロパン、1, 6-ヘキサンジオール(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、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート等のポリオキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、2-ジ(p-ヒドロキシフェニル)プロパンジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリ(メタ)アクリレート、ウレタン基を含有する多官能基(メタ)アクリレート(例えば、ヘキサメチレンジイソシアネートとペンタプロピレングリコールモノメタアクリレートとのウレタン化合物)、及びイソシアヌル酸エステル化合物の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは、単独で使用しても、2種類以上併用しても構わない。

中でも、付加重合性モノマー(b)が、下記一般式(V)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーを含有することは、現像性の観点から、本発明の好ましい実施形態である。

[0039] [化9]



(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $t_1$ 及び $t_3$ は0～4の整数であり、 $t_2$ は4～20の整数である。)

[0040] 上記一般式(V)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーとしては、例えば、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘプタプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノニルプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタデカプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサプロピレングリコールの両端にジエチレングリコールが付加したジ(メタ)アクリレート、ドデカプロピレングリコールの両端にジエチレングリコールが付加したジ(メタ)アクリレートが挙げられる。本発明において、上記一般式(V)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーの量は、感光性樹脂組成物全体に対して5～30質量%であることは好ましい実施様態である。付加重合性モノマーの量は、解像性及び密着性、現像性という観点から5質量%以上が好ましく、現像性の観点から30質量%以下が好ましい。より好ましい範囲は5～25質量%であり、さらに好ましい範囲は5～20質量%である。

本発明の感光性樹脂組成物中に含有される付加重合性モノマー(b)の量は、感光性樹脂組成物全体に対して5～75質量%の範囲であり、より好ましい範囲は15～70質量%である。この量は、硬化不良、及び現像時間の遅延を抑えるという観点から5質量%以上であり、また、コールドフロー、及び硬化レジストの剥離遅延を抑えるという観点から75質量%以下である。

[0041] 本発明の感光性樹脂組成物において、感光性樹脂組成物100gあたりに含まれる付加重合性モノマー(b)の末端エチレン性不飽和基のモル数が、0.10～0.40であることは、解像度及びエッチング液耐性の観点から好ましい実施様態である。

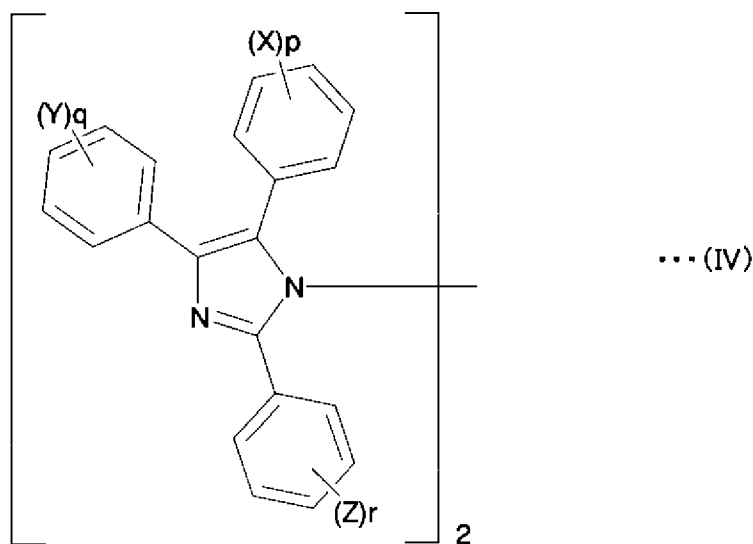
ここで、末端エチレン性不飽和基とは、付加重合性モノマーの構造中で光重合性開始剤によって光重合を起こす活性基であり、アクリル基及びメタクリル基を示す。

この値は、露光後の架橋密度を高く保ち、現像時の膨潤を抑え、解像性や密着性を保ち、エッチング時にエッチング液がレジストライン底面から染込んで銅ラインのガタツキ等の問題を発生しないように0.10以上であり、架橋密度を適度な高さに保ち、硬化膜の柔軟性が低下しないように0.40以下であることが好ましい。上記値のより好ましい範囲は0.12～0.35であり、さらに好ましい範囲は0.15～0.30である。

[0042] (c) 光重合開始剤

本発明に用いられる光重合開始剤(c)としては、下記一般式(IV)で表される少なくとも一種の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体を含むことは高解像度の観点から好ましい実施態様である。

[0043] [化10]



(式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、水素、炭素数1から5のアルキル基及びアルコキシ基、並びにハロゲン基からなる群から選ばれる一種の基を表し、p、q及びrは、それぞれ独立に、1～5の整数である。)

[0044] 上記一般式(IV)で表される化合物においては、2個のロフィン基を結合する共有結合は、1,1'-、1,2'-、1,4'-、2,2'-、2,4'-又は4,4'-位に付いているが、1,2'-位に付いている化合物が好ましい。2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体には、例えば、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス-(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量

体、2-(p-メトシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等があるが、特に、2-(o-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体が好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物において、上記一般式(IV)で表される少なくとも一種の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体を含有する場合の割合は、0.1~20質量%が好ましい。解像性及び密着性の観点から、0.1質量%以上であり、現像凝集性の観点から、20質量%以下である。より好ましい範囲は0.5~15質量%であり、さらに好ましい範囲は1~10質量%である。

[0045] 本発明に用いられる光重合開始剤(c)としては、前記した一般式(IV)で表される2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体とp-アミノフェニルケトンの併用が好ましい。p-アミノフェニルケトンとしては、例えば、p-アミノベンゾフェノン、p-ブチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、p,p'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(別名:ミヒラーズケトン)、p,p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、p,p'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノンが挙げられる。

また、ピラゾリン化合物、例えば、1-フェニル-3-(4-tert-ブチルースチリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリンとの併用も好ましい実施形態である。

[0046] また、上記で示された化合物の光重合開始剤以外に、他の光重合開始剤を併用することも可能である。ここでの光重合開始剤とは、各種の活性光線、例えば紫外線等により活性化され、重合を開始させる化合物である。

他の光重合開始剤としては、キノン類、例えば、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、芳香族ケトン類、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、アクリジン化合物、例えば、9-フェニルアクリジン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタールがある。

[0047] また、例えば、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類と、ジメチルアミノ安息香酸アルキルエステル化合物等の三級アミン化合物との組み合わせもある。

また、オキシムエステル類、例えば、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-O-ベンゾイルオキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシムがある。また、N-アリール- $\alpha$ -アミノ酸化合物も用いることも可能であり、これらの中では、N-フェニルグリシンが特に好ましい。

本発明における光重合開始剤(c)の割合は、0.01~30質量%である。この割合が0.01質量%未満であると十分な感度が得られない。また、この割合が30質量%を超えると、露光時にフォトマスクを通した光の回折によるかぶりが発生しやすくなり、その結果として解像性が悪化する。含有量は、0.1~15質量%がより好ましく、0.1~10質量%はさらに好ましい。

[0048] (d)その他の成分

本発明の感光性樹脂組成物中には、露光後のコントラスト(露光部と未露光部の識別)を発現させる目的で、ロイコ染料を含有させることができる。ロイコ染料を含有させる場合の含有量は、0.1~10質量%が好ましい。このようなロイコ染料としては、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン(別名:ロイコクリスタルバイオレット)、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン(別名:ロイコマラカイトグリーン)、フルオラン染料が挙げられる。中でも、ロイコクリスタルバイオレットを用いた場合、コントラストが良好であり好ましい。

[0049] 感光性樹脂組成物中に、上記ロイコ染料とハロゲン化合物を組み合わせることは、密着性及びコントラストの観点から、本発明の好ましい実施形態である。

ハロゲン化合物としては、例えば、臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリブロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン、ハロゲン化トリアジン化合物が挙げられる。該ハロゲン化トリアジン化合物としては、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが挙げられる。

ハロゲン化合物を含有する場合、感光性樹脂組成物中のハロゲン化合物の含有

量は、0.01～10質量％が好ましい。

[0050] 感光性樹脂組成物の取扱い性を向上させるために、前述のロイコ染料以外に着色物質を入れることも可能である。このような着色物質としては、例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、パラマジエント、クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー2B、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン(保土ヶ谷化学(株)製 アイゼン(登録商標)MALACHITE GREEN)、ベイシックブルー20、ダイヤモンドグリーン(保土ヶ谷化学(株)製 アイゼン(登録商標)DIAMOND GREEN GH)が挙げられる。

上記着色物質を含有する場合の添加量は、感光性樹脂組成物中に0.001～1質量％が好ましい。0.001質量％以上の含量では、取扱い性向上という効果があり、1質量％以下の含量では、保存安定性を維持するという効果がある。

中でも、トリブロモメチルフェニルスルホンとロイコ染料との組み合わせや、トリアジン化合物とロイコ染料との組み合わせが有用である。

[0051] さらに、本発明の感光性樹脂組成物の熱安定性、保存安定性を向上させるために、感光性樹脂組成物にラジカル重合禁止剤、ベンゾトリアゾール類、及びカルボキシベンゾトリアゾール類からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の化合物を含有させることは好ましいことである。

このようなラジカル重合禁止剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、ニトロソフェニルヒドロキシアミンアルミニウム塩、及びジフェニルニトロソアミンが挙げられる。

[0052] また、ベンゾトリアゾール類としては、例えば、1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1,2,3-ベンゾトリアゾール、ビス(N-2-エチルヘキシル)アミノメチレン-1,2,3-トリルトリアゾール、及びビス(N-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレン-1,2,3-ベンゾトリアゾールが挙げられる。

また、カルボキシベンゾトリアゾール類としては、例えば、4-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、5-カルボキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、N-(N, N-ジ-2-ヒドロキシエチル)アミノメチレンカルボキシベンゾトリアゾール、及びN-(N, N-ジ-2-エチルヘキシル)アミノエチレンカルボキシベンゾトリアゾールが挙げられる。

ラジカル重合禁止剤、ベンゾトリアゾール類、及びカルボキシベンゾトリアゾール類の合計添加量は、好ましくは0.01～3質量%であり、より好ましくは0.05～1質量%である。この量は、感光性樹脂組成物に保存安定性を付与するという観点から0.01質量%以上が好ましく、また、感度を維持するという観点から3質量%以下が好ましい。

[0053] 本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、可塑剤を含有させてもよい。このような可塑剤としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンモノメチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノメチルエーテル、ポリオキシエチレンモノエチルエーテル、ポリオキシプロピレンモノエチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノエチルエーテル等のグリコール・エステル類、ジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、o-トルエンスルホン酸アミド、p-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-n-プロピル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチルが挙げられる。

可塑剤を含有する場合の量としては、感光性樹脂組成物中、5～50質量%が好ましく、より好ましくは、5～30質量%である。現像時間の遅延を抑えたり、硬化膜に柔軟性を付与するという観点から5質量%以上が好ましく、また、硬化不足やコールドフローを抑えるという観点から50質量%以下が好ましい。

[0054] <感光性樹脂組成物調合液>

本発明の感光性樹脂組成物は、溶媒を添加した感光性樹脂組成物調合液としてもよい。好適な溶媒としては、メチルエチルケトン(MEK)に代表されるケトン類、メタノ

ール、エタノール、及びイソプロピルアルコールなどのアルコール類が挙げられる。感光性樹脂組成物調合液の粘度が25℃で500～4000mPa・secとなるように、溶媒を感光性樹脂組成物に添加することが好ましい。

[0055] <感光性樹脂積層体>

本発明の感光性樹脂積層体は、感光性樹脂層とその層を支持する支持体からなるが、必要により、感光性樹脂層の支持体と反対側の表面に保護層を有していてもよい。

ここで用いられる支持体としては、露光光源から放射される光を透過する透明なものが望ましい。このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、及びセルロース誘導体フィルムなどが挙げられる。これらのフィルムは、必要に応じ延伸されたものも使用可能である。ヘーズは5以下のものが好ましい。フィルムの厚みは、薄い方が画像形成性及び経済性の面で有利であるが、強度を維持する必要等から、10～30  $\mu\text{m}$ が好ましい。

[0056] また、感光性樹脂積層体に用いられる保護層の重要な特性は、感光性樹脂層との密着力について、支持体よりも保護層の方が充分小さく容易に剥離できることである。例えば、ポリエチレンフィルム、及びポリプロピレンフィルム等が保護層として好ましく使用できる。また、特開昭59-202457号公報に示された剥離性の優れたフィルムを用いることができる。保護層の膜厚は10～100  $\mu\text{m}$ が好ましく、10～50  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0057] 本発明の感光性樹脂積層体における感光性樹脂層の厚みは、好ましくは、5～100  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは、5～50  $\mu\text{m}$ である。厚みが薄いほど解像度は向上し、また、厚いほど膜強度が向上するので、用途に応じて適宜選択することができる。

支持体、感光性樹脂層、及び必要により、保護層を順次積層して、本発明の感光性樹脂積層体を作成する方法は、従来知られている方法を採用することができる。例えば、感光性樹脂層に用いる感光性樹脂組成物を、前述の感光性樹脂組成物調合

液にしておき、まず支持体上にバーコーターやロールコーターを用いて塗布して乾燥させ、支持体上に該感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を積層する。次いで、必要により、該感光性樹脂層上に保護層を積層することにより感光性樹脂積層体を作成することができる。

[0058] <レジストパターン形成方法>

本発明の感光性樹脂積層体を用いたレジストパターンは、ラミネート工程、露光工程、及び現像工程を含む工程によって形成することができる。具体的な方法の一例を示す。

まず、ラミネーターを用いてラミネート工程を行う。感光性樹脂積層体が保護層を有する場合には保護層を剥離した後、ラミネーターで感光性樹脂層を基板表面に加熱圧着しラミネートする。この場合、感光性樹脂層は基板表面の片面だけにラミネートしてもよいし、必要に応じて両面にラミネートしてもよい。この時の加熱温度は一般的に40～160℃である。また、該加熱圧着を二回以上行うことにより、得られるレジストパターンの基板に対する密着性が向上する。この時、圧着は二連のロールを備えた二段式ラミネーターを使用してもよいし、何回か繰り返してロールに通し圧着してもよい。

[0059] 次に、露光機を用いて露光工程を行う。必要ならば支持体を剥離しフォトマスクを通して活性光により露光する。露光量は、光源照度及び露光時間により決定される。光量計を用いて測定してもよい。

露光工程においては、マスクレス露光方法を用いてもよい。マスクレス露光はフォトマスクを使用せず基板上に直接描画装置によって露光を行う。光源としては波長350～410nmの半導体レーザーや超高圧水銀灯などが用いられる。描画パターンはコンピュータによって制御され、この場合の露光量は、露光光源の照度及び基板の移動速度によって決定される。

[0060] 次に、現像装置を用いて現像工程を行う。露光後、感光性樹脂層上に支持体がある場合にはこれを除く。続いてアルカリ水溶液からなる現像液を用いて未露光部を現像除去し、レジスト画像を得る。アルカリ水溶液としては、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、又は $\text{K}_2\text{CO}_3$ の水溶液が好ましい。これらは感光性樹脂層の特性に合わせて選択されるが、0.2～2

質量%の濃度の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液が一般的である。該アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤などを混入させてもよい。なお、現像工程における該現像液の温度は、 $20\sim 40^\circ\text{C}$ の範囲で一定温度に保つことが好ましい。

上述の工程によってレジストパターンが得られるが、場合によっては、さらに $100\sim 300^\circ\text{C}$ の加熱工程を行うこともできる。この加熱工程を実施することにより、更なる耐薬品性向上が可能となる。加熱には、熱風、赤外線、又は遠赤外線等の方式の加熱炉を用いることができる。

[0061] <プリント配線板の製造方法>

本発明のプリント配線板の製造方法は、基板として銅張り積層板又はフレキシブル基板に上述のレジストパターン形成方法によってレジストパターンを形成した後に、以下の工程を経ることで行われる。

まず、現像により露出した基板の銅面にエッチング法、又はめっき法等の既知の方法を用いて導体パターンを形成する工程を行う。

その後、レジストパターンを、現像液よりも強いアルカリ性を有する水溶液により基板から剥離する剥離工程を行って、所望のプリント配線板を得る。剥離用のアルカリ水溶液(以下、「剥離液」ともいう。)についても特に制限はないが、 $2\sim 5$ 質量%の濃度の $\text{NaOH}$ 、又は $\text{KOH}$ の水溶液が一般的に用いられる。剥離液にも、少量の水溶性溶媒を加えることは可能である。なお、剥離工程における該剥離液の温度は、 $40\sim 70^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましい。

[0062] <リードフレームの製造方法>

本発明のリードフレームの製造方法は、基板として銅、銅合金、又は鉄系合金等の金属板に前述のレジストパターン形成方法によってレジストパターンを形成した後に、以下の工程を経ることにより行われる。

まず、現像により露出した基板をエッチングして導体パターンを形成する工程を行う。その後、レジストパターンを上述のプリント配線板の製造方法と同様の方法で剥離する剥離工程を行って、所望のリードフレームを得る。

[0063] <半導体パッケージの製造方法>

本発明の半導体パッケージは、LSIとしての回路形成が終了したチップを以下の工程により実装することにより製造する。

まず、現像により得られるレジストパターン付着基材における基材の金属が露出した部分に硫酸銅めっきを施して、導体パターンを形成する。その後、レジストパターンを上述のプリント配線板の製造方法と同様の方法により剥離する剥離工程を行って、更に、柱状めっき以外の部分については薄い金属層を除去するためにエッチングを行い、上記チップを実装し、所望の半導体パッケージを得る。

[0064] <バンプの製造方法>

本発明のバンプは、LSIとしての回路形成が終了したチップを実装するために用いられ、下記工程により製造する。

まず、現像により得られるレジストパターン付着基材における基材の金属が露出した部分に硫酸銅めっきを施して、導体パターンを形成する。その後、レジストパターンを上述のプリント配線板の製造方法と同様の方法により剥離する剥離工程を行って、更に、柱状めっき以外の部分の薄い金属層をエッチングにより除去する工程を行うことにより、所望のバンプを得る。

[0065] <凹凸パターンを有する基材の製造方法>

前述のレジストパターン形成方法によって形成されたレジストパターンを、サンドブラスト工法により基板に加工を施す時の保護マスク部材として使用することができる。

基板としては、ガラス、シリコンウエハー、アモルファスシリコン、多結晶シリコン、セラミック、サファイア、金属材料などが挙げられる。これらガラス等の基板上に、前述のレジストパターン形成方法と同様の方法によって、レジストパターンを形成する。その後、形成されたレジストパターン上からブラスト材を吹き付け目的の深さに切削するサンドブラスト処理工程、基板上に残存したレジストパターン部分をアルカリ剥離液等で基板から除去する剥離工程を経て、基板上に微細な凹凸パターンを有する基材とすることができる。上記サンドブラスト処理工程に用いるブラスト材は公知のものが用いられ、例えば $\text{SiC}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{ZrO}$ 、ガラス、ステンレス等の粒径 $2\sim 10\ \mu\text{m}$ 程度の微粒子が用いられる。

上述のサンドブラスト工法による凹凸パターンを有する基材の製造方法は、フラット

パネルディスプレイの隔壁の製造、有機ELのガラスキャップ加工、シリコンウエハーの穴開け加工、及びセラミックのピン立て加工等に使用することができる。また、強誘電体膜、並びに貴金属、貴金属合金、高融点金属、及び高融点金属化合物からなる群から選ばれる金属材料層の電極の製造に利用することができる。

## 実施例

[0066] 以下、本発明の実施形態の例を具体的に説明する。

(実施例1～8、比較例1～3)

最初に実施例及び比較例の評価用サンプルの作製方法を説明し、次いで、得られたサンプルについての評価方法及びその評価結果を示す。

### 1. 評価用サンプルの作製

実施例及び比較例における評価用サンプルは次のようにして作製した。

[0067] <感光性樹脂積層体の作製>

下記表1に示す組成(但し、各成分の数字は固形分としての配合量(質量部)を示す。)の感光性樹脂組成物及び溶媒をよく攪拌、混合して感光性樹脂組成物調合液とし、支持体として16  $\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルムの上にバーコーターを用いて均一に塗布し、95℃の乾燥機中で2.5分間乾燥して感光性樹脂層を形成した。感光性樹脂層の厚みは25  $\mu\text{m}$ であった。

次いで、感光性樹脂層のポリエチレンテレフタレートフィルムを積層していない表面上に、保護層として21  $\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルムを張り合わせて感光性樹脂積層体を得た。

表1における略号で表わした感光性樹脂組成物調合液中の材料成分B-1～D-2の名称を下記表2に示す。

[0068] <基板整面>

解像度、密着性、スズ発生性及びめっき液耐性評価用基板として、35  $\mu\text{m}$ 圧延銅箔を積層した0.4mm厚の銅張積層板表面をスプレー圧0.20MPaでジェットスクラブ研磨(日本カーリット(株)製、サ克蘭ダムR(登録商標) #220)したものを用意した。

<ラミネート>

感光性樹脂積層体のポリエチレンフィルムを剥がしながら、整面して60℃に予熱した銅張積層板にホットロールラミネーター（旭化成エレクトロニクス（株）製、AL-70）により、ロール温度105℃で、感光性樹脂積層体をラミネートした。エア圧力は0.35MPaとし、ラミネート速度は1.5m/minとした。

[0069] <露光>

クロムガラスフォトマスクを用いて、超高圧水銀ランプ（ウシオ電機株式会社製、プロジェクション露光装置 UX2003SM-MS04）により120mJ/cm<sup>2</sup>の露光量でi線単色露光を行った。

<現像>

ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離した後、30℃の1質量%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液を所定時間スプレーし、感光性樹脂層の未露光部分を溶解除去した。この際、未露光部分の感光性樹脂層が完全に溶解するのに要する最も少ない時間を最小現像時間とした。

<めっき前処理>

現像後の耐めっき性評価基板を、酸性脱脂FRX（10%水溶液、アトテックジャパン（株）製）浴に、40℃で4分浸せきした。水洗した後10%硫酸水溶液に室温下2分浸せきした。

[0070] <硫酸銅めっき>

硫酸銅コンク（メルテックス（株）製）を19wt%硫酸で3.6倍に希釈し、濃塩酸を200ppm添加した。次いで光沢剤としてカパラシッドHLとカパラシッドGSをそれぞれ0.4ml/l、20ml/l添加した。めっき前処理後の耐めっき性評価基板（6cm×12.5cm）を、作成された硫酸銅めっき液を用いてハーリングセル均一めっき装置（株式会社 山本鍍金試験器社製）により、引加電流0.4Aで65分間めっきした。このときの銅めっき被膜の厚みは21μm厚であった。

<剥離>

めっき処理を施した評価基板を、50℃、3wt%の苛性ソーダ水溶液にてスプレーして、レジスト膜を剥離除去した。

[0071] 2. 評価方法

各評価手法は、以下の通りである。

(1) 解像度

ラミネート後15分経過した解像度評価用基板を、露光部と未露光部の幅が1:1の比率のラインパターンマスク(クロムガラスフォトマスク)を通して露光した。最小現像時間の2倍の現像時間で現像し、硬化レジストラインが正常に形成されている最小マスクライン幅を解像度の値として以下のようにランク分けした。

◎(優): 解像度の値が $7.5\mu\text{m}$ 以下。

○(良): 解像度の値が $7.5\mu\text{m}$ を超え、 $8.5\mu\text{m}$ 以下。

×(不可): 解像度の値が $8.5\mu\text{m}$ を超える。

[0072] (2) 密着性

ラミネート後15分経過した密着性評価用基板を、露光部と未露光部の幅が1:100の比率のラインパターンマスク(クロムガラスフォトマスク)を通して露光した。最小現像時間の2倍の現像時間で現像し、硬化レジストラインが正常に形成されている最小マスクライン幅を密着性の値として以下のようにランク分けした。

◎(優): 密着性の値が $13\mu\text{m}$ 以下。

○(良): 密着性の値が $13\mu\text{m}$ を超え、 $14\mu\text{m}$ 以下。

×(不可): 密着性の値が $14\mu\text{m}$ を超える。

[0073] (3) スズ発生性

ラミネート後15分経過したスズ発生性評価用基板を、露光部と未露光部の幅が1:100の比率のラインパターンマスク(クロムガラスフォトマスク)を通して露光し、最小現像時間の2倍の現像時間で現像した。得られた $15\mu\text{m}$ レジストラインのフット部に発生したスズを観察し、スズ発生性を以下のようにランク分けした。

◎(優): スズが全く発生していない。

○(良): スズの幅がライン片側で $1\mu\text{m}$ 未満発生している。

×(不可): スズの幅がライン片側で $1\mu\text{m}$ 以上発生している。

[0074] (4) めっき液耐性

ラミネート後15分経過した耐めっき性評価用基板を、露光部と未露光部の幅が1:100の比率のラインパターンマスク(クロムガラスフォトマスク)を通して露光した。最小

現像時間の2倍の現像時間で現像した後、硫酸銅めっきを行い、さらに硬化レジストを剥離した。レジスト剥離後15  $\mu$  m部分の硫酸銅めっきラインを観察し、めっき液耐性を以下のようにランク分けした。

○(良): 硫酸銅めっきのもぐりが全くない。

△(可): 硫酸銅めっきのもぐり幅がライン片側で1  $\mu$  m未満である。

×(不可): 硫酸銅めっきのもぐり幅がライン片側で1  $\mu$  m以上である。

### 3. 評価結果

実施例1～8及び比較例1～3の評価結果は表1に示す。

[0075] [表1]

表 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 | 実施例8 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|---------------------|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 感光性樹脂組成物<br>(質量部)   | B-1           | 55   |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                     | B-2           |      | 55   |      |      |      |      |      |      |      |      |
|                     | B-3           |      |      | 30   | 55   | 55   | 55   | 55   |      | 55   | 55   |
|                     | B-4           |      |      | 25   |      |      |      |      | 55   |      |      |
|                     | M-1           | 15   | 15   | 15   | 30   | 8    | 15   |      | 15   |      |      |
|                     | M-2           |      |      |      |      |      |      | 15   |      |      |      |
|                     | M-3           | 15   | 15   | 15   | 15   | 10   | 10   | 10   | 10   | 25   | 10   |
|                     | M-4           | 15   | 15   | 15   |      | 17   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
|                     | M-5           |      |      |      |      | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 25   |
|                     | I-1           | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    |
| (B-1~B-4は固<br>形分質量) | I-2           | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  | 0.1  |
|                     | D-1           | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
|                     | D-2           | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
|                     | メチルエチルケトン     | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| 溶解(質量部)             | モル            | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.23 | 0.21 | 0.20 | 0.21 | 0.20 | 0.17 | 0.15 |
| 解像度                 | $\mu\text{m}$ | 8.5  | 8    | 7.5  | 8.5  | 7.5  | 7.5  | 7.5  | 10   | 8.5  | 9    |
|                     | ランク           | ○    | ○    | ◎    | ○    | ◎    | ◎    | ◎    | ×    | ○    | ×    |
| 密着性                 | $\mu\text{m}$ | 13   | 13   | 14   | 13   | 13   | 13   | 13   | 14   | 15   | 13   |
|                     | ランク           | ◎    | ◎    | ○    | ◎    | ◎    | ◎    | ◎    | ○    | ×    | ◎    |
| スソ発生性               | $\mu\text{m}$ | 0.5  | 0    | 0    | 0.5  | 0    | 0    | 0    | 2    | 1    | 0.5  |
|                     | ランク           | ○    | ◎    | ◎    | ○    | ◎    | ◎    | ◎    | ×    | ×    | ○    |
| めっき液耐性              | $\mu\text{m}$ | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 1.5  | 0    | 0.5  |
|                     | ランク           | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ×    | ○    | △    |

\*1 感光性樹脂組成物100gあたりに含まれる付加重合性モノマーの反応性末端基のモル数

表 2

| 記号  | 成分                                                                                                       |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| B-1 | メタクリル酸／メタクリル酸メチル／スチレン(質量比が25／50／25)の組成を有し、<br>酸当量が344であり、重量平均分子量が5万である共重合体の43質量%(固形分)メチルエチルケトン溶液         |
| B-2 | メタクリル酸／スチレン／ベンジルメタクリレート(質量比が30／20／50)の組成を有し、<br>酸当量が290であり、重量平均分子量が5.5万である共重合体の41質量%(固形分)メチルエチルケトン溶液     |
| B-3 | メタクリル酸／ベンジルメタクリレート(質量比が20／80)の組成を有し、<br>酸当量が430であり、重量平均分子量が2.5万である共重合体の50%質量%(固形分)メチルエチルケトン溶液            |
| B-4 | メタクリル酸／メタクリル酸メチル／n-ブチルアクリレート(質量比が25／65／10)の組成を有し、<br>酸当量が374であり、重量平均分子量が8万である共重合体の34%質量%(固形分)メチルエチルケトン溶液 |
| M-1 | トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート(新中村化学(株)製、NKエステルDCP、製品名)                                                          |
| M-2 | トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(新中村化学(株)製、NKエステルA-DCP、製品名)                                                         |
| M-3 | ヘプタプロピレングリコールジメタクリレート                                                                                    |
| M-4 | ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの7:3混合物(東亜合成機製、M-306)                                              |
| M-5 | (2,2'-ビス[4-(メタクリロキシペンタエトキシ)フェニル]プロパン(新中村化学(株)製、BPE-500、製品名)                                              |
| I-1 | 2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,1'-ビスイミダゾール                                                       |
| I-2 | 4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン                                                                                  |
| D-1 | ダイヤモンドグリーン(保土谷化学(株)製 アイゼン(登録商標) DIAMOND GREEN GH)                                                        |
| D-2 | ロイコクリスタルバイオレット                                                                                           |

[0077] 表1から明らかなように、実施例1～8は本願発明の構成を採用することにより、解像度、密着性、スソ発生性、及びめっき液耐性が共にバランスして優れている。

比較例1は、バインダー用樹脂が、共重合成分として上記一般式(I)及び(II)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物を含有しておらず、比較例2及び3は、付加重合性モノマー(b)として上記一般式(III)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーを含有していない。このため、解像度、密着性、スソ発生性、及びめっき液耐性が共にバランスして優れていないことがわかる。

#### 産業上の利用可能性

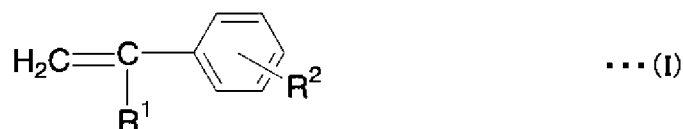
[0078] 本発明は、プリント配線板の製造、ICチップ搭載用リードフレーム製造、メタルマスク製造などの金属箔精密加工、BGA、又はCSP等のパッケージの製造、COFやTABなどテープ基板の製造、半導体バンプの製造、ITO電極やアドレス電極、電磁波

シールドなどフラットパネルディスプレイの隔壁の製造、及びサンドブラスト工法によって凹凸パターンを有する基材を製造する方法に利用することができる。

## 請求の範囲

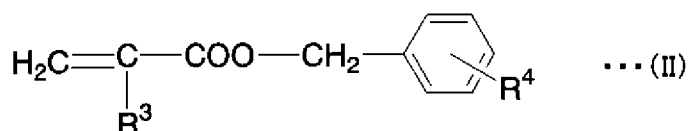
- [1] (a)カルボキシル基含有量が酸当量で100～600であり、共重合成分として下記一般式(I)及び(II)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の化合物単位を含有し、かつ、重量平均分子量が5,000～500,000であるバインダー用樹脂 20～90質量%、
- (b)少なくとも一つの末端エチレン性不飽和基を有する付加重合性モノマー 5～75質量%、及び
- (c)光重合開始剤 0.01～30質量%、
- を含有する感光性樹脂組成物であつて、該付加重合性モノマー(b)が下記一般式(I)及び(II)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーを含有する、上記感光性樹脂組成物:

[化1]



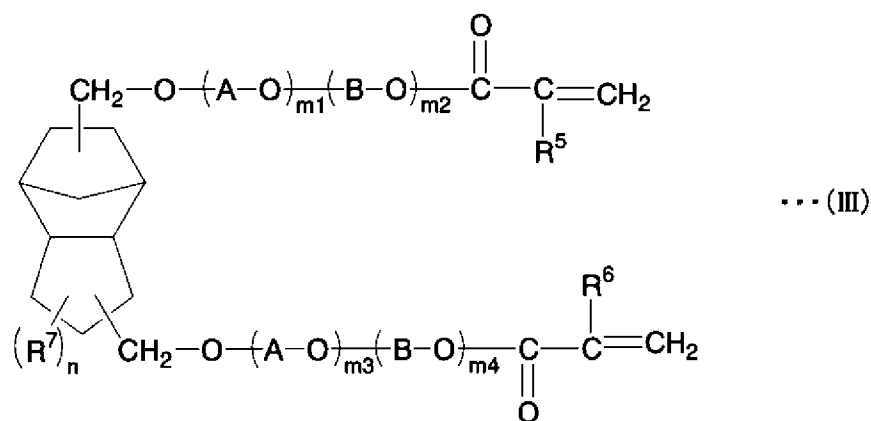
(式中、 $\text{R}^1$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^2$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる一種の基を表す。)

[化2]



(式中、 $\text{R}^3$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}^4$ は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、炭素数1～12のアルキル基、炭素数1～12のアルコキシ基、カルボキシ基、及びハロアルキル基からなる群から選ばれる一種の基を表す。)

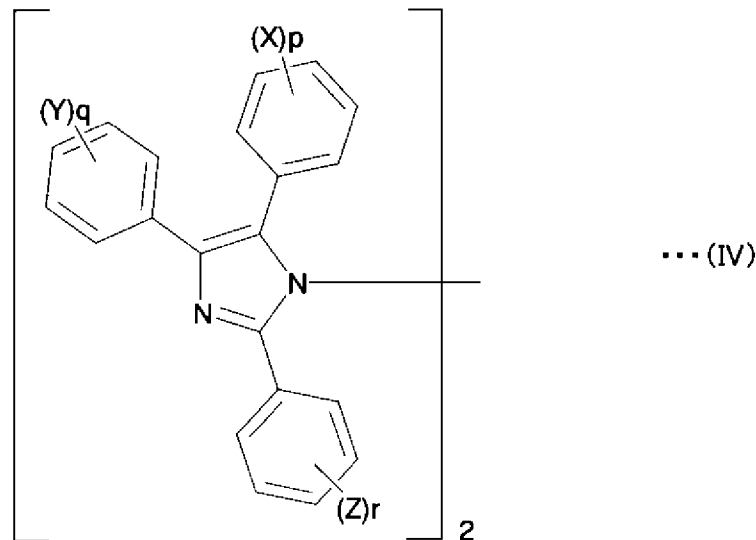
[化3]



( $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。A及びBは炭素数2～6のアルキレン基を示し、これらは同一であっても相違していてもよく、異なっている場合、 $-(A-O)-$ 及び $-(B-O)-$ の繰返し単位は、ブロック構造でもランダム構造でもよい。 $m_1$ 、 $m_2$ 、 $m_3$ 及び $m_4$ は、0又は正の整数であり、これらの合計は0～40である。 $R^7$ は、ハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基であり、 $n$ は0～14の整数である。)

- [2] 前記一般式(III)で表される少なくとも一種の付加重合性モノマーの含有率が、感光性樹脂組成物全体に対して5～35質量%である請求項1記載の感光性樹脂組成物。
- [3] 前記光重合開始剤(c)が、下記一般式(IV)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を含有する請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物：

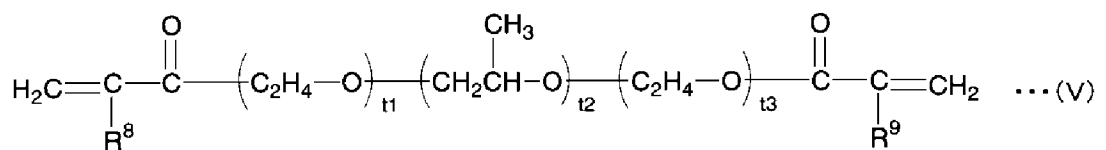
[化4]



(式中、X、Y及びZは、それぞれ独立に、水素、炭素数1から5のアルキル基及びアルコキシ基、並びにハロゲン基からなる群から選ばれる一種の基を表し、p、q及びrは、それぞれ独立に、1～5の整数である。)

- [4] 前記付加重合性モノマー(b)が、下記一般式(V)で表される化合物群から選ばれる少なくとも一種の付加重合性モノマーを含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物:

[化5]



(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $t_1$ 及び $t_3$ は0～4の整数であり、 $t_2$ は4～20の整数である。)

- [5] 前記付加重合性モノマー(b)の末端エチレン性不飽和基が、感光性樹脂組成物100gあたり0.10～0.40モルである請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [6] 支持体及びその上に積層された請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂積層体。
- [7] 請求項6記載の感光性樹脂積層体を用いて基板上に感光性樹脂層を形成するラミ

ネート工程、露光工程、及び現像工程を含む、レジストパターンの形成方法。

[8] 前記露光工程において、直接描画が行われる請求項7に記載のレジストパターン形成方法。

[9] 請求項7又は8に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、エッチングするか又はめっきする工程を含むプリント配線板の製造方法。

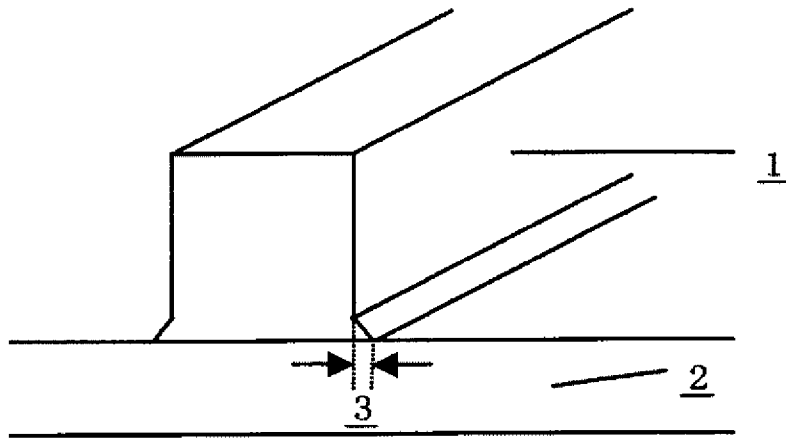
[10] 請求項7又は8に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、エッチングする工程を含むリードフレームの製造方法。

[11] 請求項7又は8に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、エッチングするか又はめっきする工程を含む半導体パッケージの製造方法。

[12] 請求項7又は8に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、エッチングするか又はめっきする工程を含むバンプの製造方法。

[13] 請求項7又は8に記載の方法によってレジストパターンが形成された基板を、サンドブラストによって加工する工程を含む凹凸パターンを有する基材の製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066756

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/033(2006.01)i, C08F212/08(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i,  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/033, C08F212/08, C08F220/18, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/031,  
G03F7/40, H01L21/027, H05K3/00, H05K3/06, H05K3/18

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2008 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2008 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2008 |

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2006-234995 A (Asahi Kasei EMD Corp.),<br>07 September, 2006 (07.09.06),<br>Claims; Par. Nos. [0029], [0033] to [0035];<br>examples<br>(Family: none) | 1-13                  |
| Y         | JP 2001-125264 A (Toagosei Co., Ltd.),<br>11 May, 2001 (11.05.01),<br>Claim 2; Par. Nos. [0010], [0025]<br>(Family: none)                                | 1-13                  |
| Y         | JP 2006-336006 A (3D Systems, Inc.),<br>14 December, 2006 (14.12.06),<br>Claim 6; Par. Nos. [0014], [0031]<br>& US 2006/223901 A1 & EP 1717637 A2        | 1-13                  |



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

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
06 October, 2008 (06.10.08)

Date of mailing of the international search report  
14 October, 2008 (14.10.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/066756

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 5-163318 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.),<br>29 June, 1993 (29.06.93),<br>Par. Nos. [0012], [0042], [0049]<br>& WO 94/19185 A1 & US 5787218 A1    | 1-13                  |
| Y         | JP 2007-128057 A (Asahi Kasei EMD Corp.),<br>24 May, 2007 (24.05.07),<br>Claims; Par. Nos. [0033] to [0035], [0047] to [0053]; examples<br>& CN 1945430 A | 1-13                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/066756

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
(International Patent Classification (IPC))

H05K3/18(2006.01)i

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

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/033(2006.01)i, C08F212/08(2006.01)i, C08F220/18(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)i, H05K3/06(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/033, C08F212/08, C08F220/18, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/031, G03F7/40, H01L21/027, H05K3/00, H05K3/06, H05K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |                     |
|-------------|---------------------|
| 日本国実用新案公報   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 0 8 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 0 8 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 0 8 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<br>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<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Y               | J P 2 0 0 6 - 2 3 4 9 9 5 A (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2 0 0 6 . 0 9 . 0 7、[特許請求の範囲], [0 0 2 9], [0 0 3 3] - [0 0 3 5], 実施例 (ファミリーなし) | 1 - 1 3          |
| Y               | J P 2 0 0 1 - 1 2 5 2 6 4 A (東亜合成株式会社) 2 0 0 1 . 0 5 . 1 1、[請求項 2], [0 0 1 0], [0 0 2 5] (ファミリーなし)                           | 1 - 1 3          |

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 6 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

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

2 H

9 0 1 9

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                 |                  |
|-----------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求の範囲の番号 |
| Y                     | J P 2006-336006 A (スリーディー システムズ<br>インコーポレイテッド) 2006. 12. 14、[請求項6], [0<br>014], [0031] & U S 2006/223901 A1<br>& E P 1717637 A2 | 1-13             |
| Y                     | J P 5-163318 A (日本合成ゴム株式会社) 1993.<br>06. 29、[0012], [0042], [0049]<br>& W O 94/19185 A1 & U S 5787218<br>A1                     | 1-13             |
| Y                     | J P 2007-128057 A (旭化成エレクトロニクス株式<br>会社) 2007. 05. 24、[特許請求の範囲], [0033] -<br>[0035], [0047] - [0053], 実施例<br>& C N 1945430 A     | 1-13             |