

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年1月12日(12.01.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/007001 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) H05K 3/06 (2006.01)
G03F 7/09 (2006.01) H05K 3/18 (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070163
- (22) 国際出願日: 2016年7月7日(07.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-137109 2015年7月8日(08.07.2015) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 桑 壮和(KUME Masakazu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小野 博史(ONO Hiroshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 松村 遼(MATSUMURA Ryo); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 大橋 武志(OHASHI Takeshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号

日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 吉廻 公博(YOSHIZAKO Kimihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 阿部 弘行(ABE Hiroyuki); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 大友 聡(OOTOMO Satoshi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).

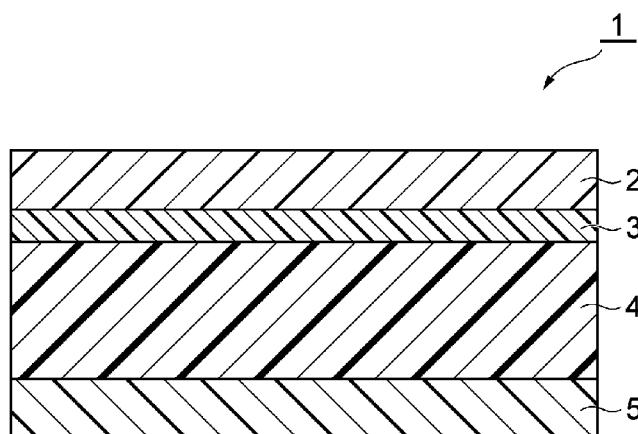
(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiaki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

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

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE ELEMENT, LAMINATED BODY, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 感光性エレメント、積層体、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the invention is to provide a photosensitive element in which a resist pattern having only a small number of micro-defects can be formed. Provided is a photosensitive element provided with a support film, an intermediate layer, and a photosensitive layer in the stated order, wherein the thickness of the support film is 20 μm or greater, and the number of grains in the support film having a diameter of 5 μm or greater is 30 grains/ mm^2 or less.

(57) 要約: 微小な抜けが少ないレジストパターンを形成できる感光性エレメントの提供を目的とし、支持フィルムと、中間層と、感光層とをこの順で備える感光性エレメントであって、上記支持フィルムの厚みが20 μm 以上であり、該支持フィルムに含まれる直径5 μm 以上の粒子の数が30個/ mm^2 以下である、感光性エレメントを提供する。

WO 2017/007001 A1



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

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

感光性エレメント、積層体、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法

技術分野

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

背景技術

[0002] 従来、プリント配線板の製造分野においては、エッチング処理又はめっき処理等に用いられるレジスト材料として、感光性樹脂組成物、及び、支持フィルム上に感光性樹脂組成物を用いて形成された層（以下、「感光層」ともいう）を備える感光性エレメント、が広く用いられている。

[0003] プリント配線板は、上記感光性エレメントを用いて、例えば、以下の手順で製造されている。すなわち、まず、感光性エレメントの感光層を銅張積層板等の回路形成用基板上にラミネートする。このとき、感光層の支持フィルムに接触している面とは反対側の面が、回路形成用基板の回路を形成する面に密着するようにラミネートする。また、ラミネートは、例えば、回路形成用基板上に感光層を加熱圧着することにより行う（常圧ラミネート法）。

[0004] 次に、マスクフィルム等を用い、支持フィルムを介して感光層の所望の領域を露光することで、ラジカルを発生させる。発生したラジカルは、いくつかの反応経路を通り、光重合性化合物の架橋反応（光硬化反応）に寄与する。次いで、支持フィルムを剥離した後、感光層の未硬化部を現像液で溶解又は分散除去し、レジストパターンを形成する。次に、レジストパターンをレジストとして、エッチング処理又はめっき処理を施して導体パターンを形成させ、最終的に感光層の光硬化部（レジストパターン）を剥離（除去）する。

[0005] しかし、上述の支持フィルムを介する露光方式では、形成されるレジスト

パターンに微小な抜けが発生する場合がある。

[0006] そこで、近年、支持フィルムを露光前に剥離してから感光層を露光することで、レジストパターンの微小な抜けを低減する製造方法が検討されている。しかし、支持フィルムを剥離した後で感光層を露光する場合、空気中の酸素が、発生したラジカルと接触することで、ラジカルが急速に安定化（失活）し、光重合性化合物の光硬化反応が進行しにくくなる。そのため、この製造方法では、支持フィルムを剥離して露光する場合の酸素混入に伴う影響を軽減する目的で、支持フィルムと感光層との間にガスバリア性を有する中間層を備える感光性エレメントを用いることが検討されている（例えば、特許文献1～3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第5483734号公報

特許文献2：特開2013-24913号公報

特許文献3：特許第5551255号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、高細線パッケージ基板の普及に伴い、導体パターンの更なる微細化が進んでいる。このような微細な導体パターンを形成するために用いられる感光性エレメントには、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成できる、継続的なニーズがある。

[0009] 上記特許文献1～3に記載されたような支持フィルムと感光層との間にガスバリア性を有する中間層を備える感光性エレメントでは、支持フィルムを剥離して感光層を露光したとしても、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成するという要求を必ずしも十分に満足することができなかった。特に、高解像度のレジストパターンが形成できる露光機（以下、「高解像度露光機」ともいう）を使用する場合には、レジストパターンに発生する微小な抜

けがより問題視されるようになっている。

[0010] 本開示は、上記従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成できる感光性エレメント、積層体、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記目的を達成するために、本開示は、支持フィルムと、中間層と、感光層とをこの順で備える感光性エレメントであって、上記支持フィルムの厚みが $20\mu\text{m}$ 以上であり、該支持フィルムに含まれる直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数が $30\text{個}/\text{mm}^2$ 以下である、感光性エレメントを提供する。かかる感光性エレメントによれば、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。

[0012] 本開示の感光性エレメントによって、微小な抜けが少ない優れたレジストパターンを形成できる理由の一つとして、支持フィルムに含まれる滑剤等の粒子に由来する形状跡が、中間層に転写されにくくなることが挙げられる、と本発明者らは考えている。すなわち、支持フィルムは、その生産性の観点から、支持フィルムの表面に滑り性を付加するための滑剤を含む場合がある。この滑剤は、コーティング又は吹き付けによって、支持フィルムの片面又は両面に含まれ得、また、練りこみによって、支持フィルムの片面又は両面（内部を含む）に含まれ得る。また、支持フィルムには、支持フィルムの作製工程等により上記滑剤以外の粒子が含まれる場合もある。このような滑剤等の粒子の存在によって、粒子と接する他の層（例えば、中間層等）に、粒子の形状跡が転写される場合がある。中間層に粒子の形状跡が転写されると、支持フィルムを剥離して露光した場合でも、中間層表面の凹凸（粒子の形状跡）によって、露光光線が散乱し、レジストパターンにおける微小な抜けの発生に繋がることが分かった。特に、高解像度露光機（例えば、投影露光機）を用いて、エネルギー量が低い（低硬化となる）過酷な条件で露光した場合、レジストパターンにおける微小な抜けの発生が顕著に現れることが分

かった。

[0013] この現象（すなわち、中間層への滑剤等の粒子の形状跡転写）は、中間層と接する面に大きな粒子を備える支持フィルム上に中間層を形成する場合、発生し易くなることが分かった。また、驚くべきことに、支持フィルムの中間層と接する面とは反対側の面に大きな粒子が存在する場合でも、感光性エLEMENTのラミネート工程において、ロール圧力によって、支持フィルムの中間層と接する面とは反対側の面に存在する大きな粒子の形状跡が中間層に転写される場合があることも分かった。

[0014] 本発明者らは、鋭意検討した結果、支持フィルムに含まれる滑剤等の粒子における直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数を $30\text{個}/\text{mm}^2$ 以下にすること、及び、支持フィルムの厚みを $20\mu\text{m}$ 以上にするにより、支持フィルム上への中間層形成工程及び感光性エLEMENTのラミネート工程を経ても、滑剤等の粒子に由来する形状跡の中間層への転写を抑制することができることを見出した。そのため、本開示の感光性エLEMENTによれば、レジストパターンの微小な抜けを極めて少なくすることができる。特に、特定の厚みを有する支持フィルムを用いることで、支持フィルムの中間層と接する面とは反対側の面に大きな粒子が存在する場合でも、その粒子の影響を抑制して、微少な抜けが少ない優れたレジストパターンを形成することができる。また、高解像度露光機を使用した場合においても、レジストパターンの微小な抜けを充分に低減することができる。

[0015] また、上記感光性エLEMENTにおいて、上記支持フィルムの中間層と接する面における直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数は、 $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であってもよい。かかる感光性エLEMENTによれば、微小な抜けがより少ないレジストパターンを形成することができる。

[0016] また、上記感光性エLEMENTにおいて、中間層は、ポリビニルアルコールを含んでもよい。かかる感光性エLEMENTによれば、露光に用いられる活性光線によって発生したラジカルの失活をより抑制でき、形成されるレジストパターンの解像性を向上させることができる。

[0017] また、上記感光性エレメントにおいて、支持フィルムは、ポリエステルフィルムであってもよい。かかる感光性エレメントによれば、支持フィルムの機械強度及び熱に対する耐性を向上させることができると共に、支持フィルムに中間層を形成する際に発生する中間層のしわ等の不良を抑制することができ、作業性を向上させることができる。

[0018] 本開示はまた、上記本開示の感光性エレメントを用いて、基板上に、上記感光層と上記中間層と上記支持フィルムとをこの順で配置する工程と、上記支持フィルムを除去し、上記中間層を介して上記感光層を活性光線によって露光する工程と、上記感光層の未硬化部及び上記中間層を上記基板上から除去する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法を提供する。かかるレジストパターンの形成方法は、上記本開示の感光性エレメントを用いてレジストパターンを形成するため、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。

[0019] また、上記露光は、レンズの開口数が0.05以上である高解像度露光機を用いて行ってもよい。かかるレジストパターンの形成方法によれば、上記本開示の感光性エレメントを用いてレジストパターンを形成するため、微小な抜けが少ないレジストパターンを高解像度で形成することができる。

[0020] 本開示はまた、基板と、感光層と、中間層とをこの順で備え、上記中間層の上記感光層側とは反対側の面において、直径 $3\mu\text{m}$ 以上の凹みの数が30個/ mm^2 以下である、積層体を提供する。本発明者らは、直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子が含まれている支持フィルムを有する感光性エレメントを用いて積層体を製造した場合、製造された積層体の中間層には、上記直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子に由来する形状跡が転写されて、直径 $3\mu\text{m}$ 以上の凹みが形成されることを見出した。すなわち、支持フィルムに含まれる直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数が30個/ mm^2 以下であることと、中間層の感光層側とは反対側の面における直径 $3\mu\text{m}$ 以上の凹みの数が30個/ mm^2 以下であることとは、関連性を有する。そして、直径 $3\mu\text{m}$ 以上の凹みの数が30個/ mm^2 以下である中間層を備える積層体によれば、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成す

ることができる。

[0021] 本開示はまた、上記本開示の積層体における上記中間層を介して、上記感光層を活性光線によって露光する工程と、上記感光層の未硬化部及び上記中間層を上記基板上から除去する工程と、を含む、レジストパターンの形成方法を提供する。かかるレジストパターンの形成方法は、上記本開示の積層体を用いてレジストパターンを形成するため、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。

[0022] 本開示はさらに、上記本開示のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンが形成された基板をエッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を含む、プリント配線板の製造方法を提供する。かかるプリント配線板の製造方法は、上記本開示のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンを形成するため、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成することができ、プリント配線板の高密度化に適したプリント配線板の製造方法を提供することができる。

発明の効果

[0023] 本開示によれば、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成できる感光性エレメント、積層体、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

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

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

[図3]実施例3で得られたレジストパターンのSEM写真である。

[図4]比較例1で得られたレジストパターンのSEM写真である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、必要に応じて図面を参照しながら、本開示の好適な実施形態について詳細に説明する。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は特に明示した場合及び原理的に明らかに必須であると考えられ

る場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。このことは、数値及び範囲についても同様であり、本開示を不当に制限するものではないと解釈すべきである。

[0026] なお、本明細書において（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸及びそれに対応するメタクリル酸の少なくとも一方を意味する。また、（メタ）アクリレート等の他の類似表現についても同様である。

[0027] また、本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

[0028] 更に、本明細書において「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。また、本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、本明細書において「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。

[0029] [感光性エレメント]

本実施形態の感光性エレメント 1 は、図 1 に示すように、支持フィルム 2 と、中間層 3 と、感光層 4 とをこの順で備え、保護層 5 等のその他の層を更に備えてもよい。以下、本実施形態に係る感光性エレメントにおける各層について詳述する。

[0030] <支持フィルム>

本実施形態の感光性エレメントにおいて、上記支持フィルムの厚みは 20 μm 以上であり、該支持フィルムに含まれる直径 5 μm 以上の粒子の数は 30 個/ mm^2 以下である。支持フィルムの厚み及び支持フィルムに含まれる粒子の数が上記範囲内にあることで、支持フィルムに存在する滑剤等の粒子の

中間層への形状跡転写を抑制することができ、露光に用いられる活性光線の散乱（例えば、乱反射）を抑制できるため、優れたパターンニング性が得られ、微細な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。一方、従来の感光性エレメントでは、解像性を向上する観点で露光工程の前に支持フィルムを剥離した場合であっても、中間層への滑剤等の粒子形状跡の転写により、露光工程で光散乱を起こし、現像後のレジストパターンに微細な抜けが生じ易くなる。また、高解像度露光機を使用した場合、その光散乱による影響がより大きくなり、現像後のレジストパターンに微細な抜けがより生じ易くなる。このような感光性エレメントをプリント配線板の製造に使用すると、エッチング時のオープン不良発生及びめっき時のショート不良発生の一因になり、プリント配線板の製造歩留りが低下する。

[0031] 支持フィルムの厚みは $20\mu\text{m}$ 以上であるが、 $25\mu\text{m}$ 以上、又は、 $45\mu\text{m}$ 以上であってもよい。支持フィルムの厚みを $20\mu\text{m}$ 以上にする事で、感光性エレメントのラミネート時に支持フィルムから中間層への粒子形状跡の転写を抑制することができるため、中間層を介して感光層を露光する場合、露光光線の散乱を抑制でき、微細な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。特に、支持フィルムの中間層と接する面とは反対側の面に直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子が含まれている場合、及び、基板上に感光性エレメントをラミネートして積層体を製造する際に、支持フィルムに含まれる粒子とは別に、静電気等の影響で支持フィルムの中間層と接する面とは反対側の面に異物が付着した場合、支持フィルムの厚みを $20\mu\text{m}$ 以上にする事で、それらの粒子及び静電気等の影響で付着した異物に由来する粒子形状跡が中間層に転写されることを大幅に抑制することができ、その結果、レジストパターンに微細な抜けが発生することを顕著に抑制することができる。また、支持フィルムの厚みは、 $200\mu\text{m}$ 以下、又は、 $100\mu\text{m}$ 以下であってもよい。支持フィルムの厚みを $200\mu\text{m}$ 以下にする事で、経済的恩恵を得易い傾向がある。なお、「支持フィルムの厚み」とは、支持フィルムの面方向と直交する方向の長さを意味し、「粒子形状跡」とは、「滑剤等の粒

子に由来する形状跡」を意味する。

[0032] 支持フィルムに含まれる直径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の数は、 $30\ \text{個}/\text{mm}^2$ 以下であるが、粒子形状跡の転写による露光光線の散乱を更に防ぐ観点から、直径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の数は、 $25\ \text{個}/\text{mm}^2$ 以下、 $20\ \text{個}/\text{mm}^2$ 以下、 $10\ \text{個}/\text{mm}^2$ 以下、 $5\ \text{個}/\text{mm}^2$ 以下、又は、 $1\ \text{個}/\text{mm}^2$ 以下であってもよい。直径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の数を $30\ \text{個}/\text{mm}^2$ 以下にすることで、本実施形態に係る感光性エレメントを用いて形成されるレジストパターンに微小な抜けが生じ難くなり、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。そして、このような感光性エレメントをプリント配線板の製造に使用すると、エッチング時のオープン不良発生及びめっき時のショート不良発生を抑制することができ、プリント配線板の製造歩留りが低下することを抑制できる。なお、支持フィルムに含まれる直径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の数の下限値は、 $0\ \text{個}/\text{mm}^2$ である。

[0033] ここで、支持フィルムに含まれる直径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子とは、偏光顕微鏡を用いて観察した場合に、 $5\ \mu\text{m}$ 以上の直径（ただし、観察された粒子の形状が円形でない場合には、その形状の外接円の直径を意味する）を有する粒子であり、支持フィルムの表面に存在する粒子を意味する。また、粒子とは、支持フィルムに接する層に凹凸を与えるものであれば特に限定されないが、例えば、支持フィルムの表面に滑り性を付加するために含まれる滑剤、意図的に支持フィルムへ吹き付ける有機粒子若しくは無機粒子（以下、「吹付粒子」ともいう）、異物、凝集物（例えば、滑剤の凝集物、吹付粒子の凝集物、又は、ポリマーのゲル状物、原料であるモノマー、支持フィルム製造時に使用される触媒、必要に応じて含まれる無機若しくは有機微粒子がフィルム作製時に凝集して形成される凝集物）、滑剤層（滑剤を含む層）を支持フィルム上に塗布した際に発生する滑剤と接着剤等とによる膨らみなどを含む。粒子の形状は、特に限定されないが、球状等の規則的な形状であってもよく、不規則的な形状であってもよい。また、粒子の材質は、特に限定されないが、有機物であってもよく、金属等の無機物であってもよい。なお、直径

5 μm 以上の粒子を30個/ mm^2 以下にするには、これらの粒子のうち、粒径の小さな粒子又は分散性に優れた粒子を選択的に用いればよい。

[0034] また、直径5 μm 以上の粒子の数は、偏光顕微鏡を用いて測定することができる。より具体的には、支持フィルムの両面を偏光顕微鏡で観察し、支持フィルムの両面にある直径5 μm 以上の粒子の数を積算し、得られた数を支持フィルムに含まれる直径5 μm 以上の粒子の数とする。なお、支持フィルムが透明（すなわち、ヘーズが5%以下）である場合には、支持フィルムの一方の面と他方の面のそれぞれについて表面に焦点を合せて観察し、直径5 μm 以上の粒子の数を測定する。測定領域は1 mm角の大きさとし、少なくとも10箇所について測定し、その平均値を支持フィルムに含まれる直径5 μm 以上の粒子の数とする。なお、直径5 μm 以上の一次粒子と直径5 μm 未満の一次粒子とが凝集して形成される凝集物は、1個として数える。また、本明細書において、「凝集」とは、粒子（例えば、一次粒子）同士が接触又は1 μm 以下で近接し、各粒子と比較してより大きな集合体を形成している状態を意味する。

[0035] また、支持フィルムに含まれる直径2 μm 以上5 μm 未満の粒子の数は、1000個/ mm^2 以下、500個/ mm^2 以下、又は、10個/ mm^2 以下であってもよい。なお、かかる粒子の数の下限値は、0個/ mm^2 である。直径2 μm 以上5 μm 未満の粒子の数は、直径5 μm 以上の粒子の数と相関があり、直径5 μm 以上の粒子の数が少なければ、直径2 μm 以上5 μm 未満の粒子の数も少なくなる。

[0036] さらに、支持フィルムに含まれる直径2 μm 未満の粒子の数は、特に限定されない。直径2 μm 未満の粒子は支持フィルム中に数多く含まれていても、光散乱に対する影響は大きくない。その要因としては、露光工程において、感光層に光を照射した場合、感光層の光硬化反応は光照射部のみでなく、若干であるが、光が直接照射されていない横方向（光照射方向に対し垂直方向）へも進行することが挙げられる。このため、粒子径が2 μm 未満と小さい場合、光硬化反応が横方向に進行した場合でも硬化が不十分な部分を生じ

させるような粒子形状跡が中間層に転写されにくく、形成されるレジストパターンに微小な抜けが発生しにくい。一方で、粒子径が $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上と大きい場合には、光硬化反応が横方向に進行した場合には硬化が不十分な部分を生じさせるような粒子形状跡が中間層に転写され易く、形成されるレジストパターンにおける微小な抜けの発生に繋がることが分かった。特に、レンズの分解能を表す数値NA（開口数）が0.05以上であるような高解像度露光機、例えばエネルギー量が減衰している活性光線を用いる投影露光機の場合、光が直接照射されていない領域での光硬化が進みにくいため、形成されるレジストパターンにおける微小な抜けがより発生し易いことが分かった。

[0037] 支持フィルムは、支持フィルムの中間層と接する面とは反対側の面に滑剤等の粒子を有していてもよく、支持フィルムの中間層と接する面に滑剤等の粒子を有していてもよい。なお、支持フィルムの中間層と接する面における直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の数は、粒子形状跡の転写による露光光線の散乱を更に防ぐ観点から、 $10\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下、 $5\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下、又は、 $1\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下であってもよい。なお、かかる粒子の数の下限値は、 $0\text{ 個}/\text{mm}^2$ である。このような範囲とすることで、微小な抜けがより少ないレジストパターンを形成し易くする傾向がある。支持フィルムに滑剤を付加する場合、例えば、支持フィルム上に、滑剤層を、ロールコート、フローコート、スプレーコート、カーテンフローコート、ディップコート、スリットダイコート等の公知の方法を用いて形成することができる。滑剤又は滑剤層を有する支持フィルムには、滑剤の機能を果たすために、直径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の滑剤が $1000\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以上含まれていてもよい。

[0038] 支持フィルムには、粒子を有していない層（領域）が存在していてもよい。支持フィルムにおいて、粒子を有していない層の厚みは、 $17\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $19\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は、 $21\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよい。粒子を有していない層の厚みが $17\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることで、レジストパターンに発生する微小な抜けをより抑制できる傾向がある。特に、静電気等の影響で、支持フィルムの中間層と接する面とは反対側の面に、異物が付着した場合であっても、レジ

ストパターンに発生する微小な抜けをより抑制できる傾向がある。なお、「粒子を有していない層の厚み」とは、支持フィルムの面方向と直交する方向（厚さ方向）における、粒子が存在していない領域の長さを意味し、より詳しくは、厚さ方向において最も近い2つの粒子同士の互いに対向する側に接する厚さ方向に垂直な平面（断面観察においては直線）間の距離の最大値を意味する。また、粒子を有する層が支持フィルムの片面側にのみ存在する場合は、「粒子を有していない層の厚み」は、粒子を有する層が存在する側とは反対側の支持フィルム表面と、該表面に最も近い粒子の該表面に対向する側に接する厚さ方向に垂直な平面（断面観察においては直線）間の距離を意味する。この粒子を有していない層の厚みは、支持フィルムの断面を走査型電子顕微鏡（SEM）によって観察することで測定できる。また、SEMによる観察の際、集束イオンビーム加工観察装置（FIB）による加工を行ってもよい。また、支持フィルムに含まれる直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均表面深さは、 $2\mu\text{m}$ 以下、 $1\mu\text{m}$ 以下、又は、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であってもよい。ここで、直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均表面深さとは、支持フィルムの断面を走査型電子顕微鏡によって観察する際、直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子が支持フィルムに嵌め込まれた深さの平均値をいう。

- [0039] 本実施形態の一側面の感光性エレメントにおいて、支持フィルムの厚みは $20\mu\text{m}$ 以上であり、該支持フィルムの中間層と接する面の表面粗さ R_z は 500nm 以下であってもよい。支持フィルムの厚み及び支持フィルムの中間層と接する面の表面粗さが上記範囲内にあることで、優れたパターンニング性が得られ、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。また、レジストパターンの微小な抜けの発生を更に抑制する観点で、上記表面粗さ R_z は、 300nm 以下、 100nm 以下、又は、 80nm 以下であってもよい。支持フィルムと中間層との接着力の観点から、上記表面粗さ R_z は、 1nm 以上、 5nm 以上、 15nm 以上、又は、 25nm 以上であってもよい。なお、本明細書において、表面粗さ R_z は、JIS B0601に規定される方法に準拠して、市販の表面粗さ形状測定機を用いて測定さ

れた値をいう。例えば、HANDYSURF E-35A（株式会社東京精密製）を用いて、測定幅4000 μ m、速度0.6mm/sという条件で測定が可能である。

[0040] 本実施形態において、支持フィルムは露光前に除去されるため、透明性が高い支持フィルムを用いなくてもよいが、支持フィルムのヘーズは、0.01～5.0%、0.01～2.0%、0.01～1.5%、0.01～1.0%、又は、0.01～0.5%であってもよい。このヘーズが0.01%以上であると、支持フィルム自体を製造し易くなる傾向があり、5.0%以下であると、入手し易くなる傾向がある。ここで、「ヘーズ」とは、曇り度を意味する。本開示におけるヘーズは、JIS K 7105に規定される方法に準拠して、市販の曇り度計（濁度計）を用いて測定された値をいう。ヘーズは、例えば、NDH-5000（日本電色工業株式会社製）等の市販の濁度計で測定が可能である。

[0041] 支持フィルムの材質は、特に制限無く用いることができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）等のポリエステル、及び、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンが挙げられる。支持フィルムとして、ポリエステルフィルムを用いることで、支持フィルムの機械強度及び熱に対する耐性を向上できる傾向がある。また、ポリエステルフィルムを用いることで、支持フィルム上に中間層を形成する際に発生する中間層のしわ等の不良を抑制でき、作業性を向上できる傾向がある。なお、支持フィルムは、単層であっても多層であってもよい。

[0042] また、支持フィルムは、市販の一般工業用フィルムの中から、感光性エレクトロニクスの支持フィルムとして使用可能な支持フィルムを入手してもよい。具体的には、例えば、PETフィルムである「QSシリーズ」（東レ株式会社製）、「A4100」（東洋紡績株式会社製）、「KF-X」（帝人デュポンフィルム株式会社製）等が挙げられる。

[0043] <中間層>

本実施形態の感光性エレメントは、支持フィルムと感光層との間に中間層を備える。これによって、支持フィルムを剥離して露光したとしても、形成されるレジストパターンの解像性の悪化を抑制することができる。また、ガスバリア性を更に向上する観点から、支持フィルムと中間層との接着力は、中間層と感光層との接着力より小さくてもよい。すなわち、感光性エレメントから支持フィルムを剥離した場合、中間層と感光層との意図せぬ剥離が抑制されている、ともいえる。また、中間層は、酸素遮蔽層ともいえる。また、中間層は、水溶性を有していてもよく、現像液に対する溶解性を有していてもよい。中間層は、後述する中間層形成用樹脂組成物を用いて形成される層である。

[0044] (中間層形成用樹脂組成物)

中間層形成用樹脂組成物に含まれる樹脂としては、作業性及び酸素遮蔽性の観点で、酸素透過係数が、 $1 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下、 $1 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下、又は、 $1 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 以下であってもよい。中間層形成用樹脂組成物は、水溶性樹脂を含んでもよい。水溶性樹脂を含むことによって、形成される中間層の溶解性が向上する傾向がある。また、形成される中間層と感光層との層分離を長い期間保ち続け易くするため、安定性が向上する傾向がある。水溶性樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等が挙げられる。酸素透過係数が低く、露光に用いられる活性光線によって発生したラジカルの失活をより抑制できる観点から、中間層形成用樹脂組成物は、ポリビニルアルコールを含んでもよい。ポリビニルアルコールは、例えば、酢酸ビニルを重合して得られるポリ酢酸ビニルをけん化して得ることができる。本実施形態で用いられるポリビニルアルコールのけん化度は、50モル%以上、70モル%以上、又は、80モル%以上であってもよい。けん化度が50モル%以上であるポリビニルアルコールを用いることにより、中間層のガスバリア性をより向上させることができ、形成されるレジストパターンの解像性をより向上させるこ

とができる傾向がある。なお、本明細書における「けん化度」は、日本工業規格で規定する J I S K 6 7 2 6 (1 9 9 4) (ポリビニルアルコールの試験方法) に準拠して測定される値をいう。また、かかるけん化度の上限値は、100モル%であってもよい。

[0045] ポリビニルアルコールの平均重合度は、300～3500、300～2500、又は、300～1000であってもよい。また、ポリビニルピロリドンの平均重合度は、10000～100000、又は、10000～50000であってもよい。上記ポリビニルアルコールは、けん化度、粘度、重合度、変性種等の異なる2種以上のポリビニルアルコールを併用してもよい。

[0046] また、中間層形成用樹脂組成物は、現像液に対する溶解性を有する樹脂を含んでもよい。現像液に対する溶解性を有する樹脂としては、例えば、後述する感光性樹脂組成物に使用される(A)成分を含んでもよく、(B)成分を含んでもよい。現像液に対する溶解性を有する樹脂を含むことによって、形成される中間層と感光層との密着性が向上する傾向があり、また、形成される中間層上に感光層を形成し易くする傾向がある。

[0047] 中間層形成用樹脂組成物は、樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度及び保存安定性を調節したりするために、必要に応じて少なくとも1種の溶剤を含むことができる。溶剤としては、例えば、水、有機溶剤等が挙げられる。有機溶剤としては、例えば、メタノール、アセトン、トルエン又はこれらの混合溶剤等が挙げられる。中間層を形成する際の乾燥の効率を向上させる観点から、メタノールを含んでもよい。また、中間層形成用樹脂組成物が水溶性樹脂、水及びメタノールを含有する場合、メタノールの含有量は、水溶性樹脂に対する溶解性の観点から、水100質量部に対し、1～100質量部、10～80質量部、又は、20～60質量部であってもよい。水溶性樹脂の含有量は、水100質量部に対し、1～50質量部、又は、10～30質量部であってもよい。

[0048] また、中間層形成用樹脂組成物は、界面活性剤、可塑剤、レベリング剤等の公知の添加剤を配合してもよい。レベリング剤としては、例えば、シリコ

ーン系レベリング剤等が挙げられ、シリコーン系レベリング剤の市販品としては、例えば、ポリフロー KL-401（共栄社化学株式会社製）等が挙げられる。レベリング剤を含有する場合、レベリング剤の含有量は、中間層の形成し易さの観点から、中間層形成用樹脂組成物100質量部に対して、0.01～2.0質量部又は0.05～1.0質量部であってもよい。

[0049] 界面活性剤としては、支持フィルムとの剥離性を向上させる観点で、シリコーン系界面活性剤又はフッ素系界面活性剤を含むことができる。これらの界面活性剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。界面活性剤を含有する場合、界面活性剤の含有量は、中間層の形成し易さの観点から、中間層形成用樹脂組成物100質量部に対して、0.01～1.0質量部、0.05～0.5質量部、又は、0.1～0.3質量部であってもよい。

[0050] 可塑剤としては、例えば、中間層の形成し易さを向上させる観点で、多価アルコール化合物を含むことができる。例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン等のグリセリン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール等の（ポリ）アルキレングリコール類、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。これらの可塑剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0051] 中間層の厚みは特に限定されないが、現像性の観点から、12 μm 以下、10 μm 以下、又は、8 μm 以下であってもよい。また、中間層の厚みは、中間層の形成し易さ及び解像性の観点から、1.0 μm 以上、1.5 μm 以上、又は、2 μm 以上であってもよい。

[0052] なお、本実施形態における中間層は、感光性を有していてもよいが、その感光性は、感光層の感光性に比べて低い。また、中間層は感光性を有してなくてもよい。中間層が感光性を有していない場合、感光層の光感度安定性がより向上する傾向がある。なお、「感光性」とは、例えば、感光層を露光

し、必要に応じて露光後の加熱処理をし、次いで感光層の未硬化部を除去するための現像液を用いて感光層を現像した場合、レジストパターンが形成できることをいう。

[0053] <感光層>

本実施形態の感光層は、後述する感光性樹脂組成物を用いて形成される層である。感光性樹脂組成物は、光照射されることによって性質が変わる（例えば、光硬化する）樹脂組成物であれば、所望の目的に合わせて用いることができ、ネガ型であってもポジ型であってもよい。感光性樹脂組成物は、（A）バインダーポリマー、（B）光重合性化合物及び（C）光重合開始剤を含有してもよい。また、必要に応じて、（D）光増感剤、（E）重合禁止剤又はその他の成分を含有してもよい。以下、本実施形態の感光性樹脂組成物で用いられる各成分についてより詳細に説明する。

[0054] （（A）バインダーポリマー）

（A）バインダーポリマー（以下、「（A）成分」ともいう）は、例えば、重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。上記重合性単量体としては、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 -位又は芳香族環において置換されている重合可能なスチレン誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルー n -ブチルエーテル等のビニルアルコールのエーテル類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ベンジルメタクリレート等の（メタ）アクリル酸ベンジルエステル、（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、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、 α -ブromoアクリル酸、 α -クロルアクリル酸、 β -フリル（メタ）アクリル酸、 β -スチリル（メタ）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプ

ロピル等のマレイン酸モノエステル、フマル酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸及びプロピオール酸が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0055] これらの中では、可塑性が向上する観点で、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを含んでもよい。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、下記一般式(11)で表される化合物、及び、これらの化合物のアルキル基が水酸基、エポキシ基、ハロゲン基等で置換された化合物が挙げられる。



[0056] 一般式(11)中、 R^6 は水素原子又はメチル基を示し、 R^7 は炭素数1～12のアルキル基を示す。 R^7 で表される炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基及びこれらの基の構造異性体が挙げられる。

[0057] 上記一般式(11)で表される(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸プロピルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、(メタ)アクリル酸ペンチルエステル、(メタ)アクリル酸ヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ヘプチルエステル、(メタ)アクリル酸オクチルエステル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、(メタ)アクリル酸ノニルエステル、(メタ)アクリル酸デシルエステル、(メタ)アクリル酸ウンデシルエステル、(メタ)アクリル酸ドデシルエステル等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0058] また、(A)成分は、アルカリ現像性の見地から、カルボキシル基を含有してもよい。カルボキシル基を含有する(A)成分は、例えば、カルボキシル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体とをラジカル重合させることにより製造することができる。上記カルボキシル基を有する重合性単量

体としては、（メタ）アクリル酸であってもよく、メタクリル酸であってもよい。また、カルボキシル基を含有する（A）成分の酸価は50～250 mg KOH/gであってもよい。

[0059] （A）成分のカルボキシル基含有量（バインダーポリマーに使用する重合性単量体総量に対するカルボキシル基を有する重合性単量体の配合率）は、アルカリ現像性とアルカリ耐性とをバランスよく向上させる見地から、12～50質量%、12～40質量%、15～35質量%、又は、15～30質量%であってもよい。このカルボキシル基含有量が12質量%以上ではアルカリ現像性が向上する傾向があり、50質量%以下ではアルカリ耐性に優れる傾向がある。

[0060] また、（A）成分は、密着性及び耐薬品性の見地から、スチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体として使用してもよい。上記スチレン又はスチレン誘導体を重合性単量体とした場合、その含有量（（A）成分に使用する重合性単量体総量に対するスチレン又はスチレン誘導体の配合率）は、密着性及び耐薬品性を更に良好にする見地から、10～60質量%、又は、15～50質量%であってもよい。この含有量が10質量%以上では、密着性が向上する傾向があり、60質量%以下では、現像時に剥離片が大きくなることを抑制でき、剥離に要する時間の長時間化が抑えられる傾向がある。

[0061] また、（A）成分は、解像度及びアスペクト比の見地から、（メタ）アクリル酸ベンジルエステルを重合性単量体として使用してもよい。（A）成分中における（メタ）アクリル酸ベンジルエステルに由来する構造単位の含有量は、解像度及びアスペクト比を更に向上させる見地から、15～50質量%であってもよい。

[0062] これらのバインダーポリマーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。2種以上を組み合わせる使用する場合の（A）成分としては、例えば、異なる重合性単量体からなる2種以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の2種以上のバインダーポリマー、及び、異なる分散度の2種以上のバインダーポリマーが挙げられる。

[0063] (A) 成分は、通常の方法によって製造することができる。具体的には、例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステルと、(メタ) アクリル酸と、スチレン等とをラジカル重合させることにより製造することができる。

[0064] (A) 成分の重量平均分子量は、機械強度とアルカリ現像性とをバランスよく向上させる見地から、20,000～300,000、40,000～150,000、40,000～120,000、又は、50,000～80,000であってもよい。(A) 成分の重量平均分子量が20,000以上では、耐現像液性に優れる傾向があり、300,000以下では、現像時間が長くなるのが抑えられる傾向がある。なお、本明細書における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により測定され、標準ポリスチレンを用いて作成した検量線により換算された値である。

[0065] 上記(A) 成分の含有量は、(A) 成分及び後述する(B) 成分の固形分総量100質量部に対して、30～80質量部、40～75質量部、又は、50～70質量部であってもよい。(A) 成分の含有量がこの範囲内であると、感光性樹脂組成物の塗膜性及び光硬化部の強度がより良好となる。

[0066] ((B) 光重合性化合物)

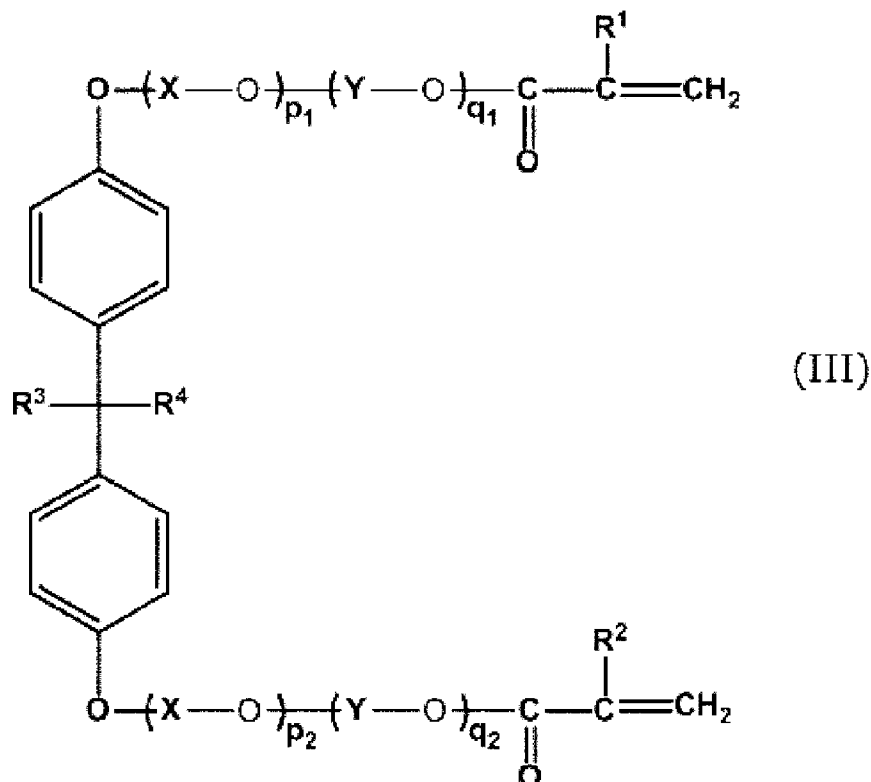
本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(B) 光重合性化合物(以下、「(B) 成分」ともいう)を含んでもよい。(B) 成分は、光重合可能な化合物、光架橋可能な化合物であれば、特に制限なく用いることができるが、例えば、分子内に少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物を用いることができる。

[0067] (B) 成分としては、例えば、国際公開第2015/177947号に記載のエチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0068] 解像性、密着性及びレジストすそ発生の抑制性をバランスよく向上させる見地から、(B) 成分は、ビスフェノール型(メタ) アクリレート化合物を含有してもよい。上記ビスフェノール型(メタ) アクリレート化合物として

は、下記一般式（Ⅲ）で表される化合物であってもよい。

[化1]



[0069] 一般式（Ⅲ）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示す。 X 及び Y はそれぞれ独立に、エチレン基又はプロピレン基を示し、 XO 及び YO はそれぞれ独立に、オキシエチレン基（以下、「EO基」と称する場合がある。）又はオキシプロピレン基（以下、「PO基」と称する場合がある。）を示す。 p_1 、 p_2 、 q_1 及び q_2 はそれぞれ独立に0～40の数値を示す。ただし、 $p_1 + q_1$ 及び $p_2 + q_2$ はいずれも1以上である。 X がエチレン基、 Y がプロピレン基である場合、 $p_1 + p_2$ は1～40であり、 $q_1 + q_2$ は0～20である。 X がプロピレン基、 Y がエチレン基である場合、 $p_1 + p_2$ は0～20であり、 $q_1 + q_2$ は1～40である。 p_1 、 p_2 、 q_1 及び q_2 はEO基又はPO基の構造単位の数を示すため、単一の分子では整数値を示し、複数種の分子の集合体では平均値である有理数を示す。なお、EO基及びPO基はそれぞれ連続してブロック的に存在しても、ランダ

ムに存在してもよい。

[0070] (B)成分として、ビスフェノール型(メタ)アクリレート化合物を用いる際、前記化合物の含有量は、耐薬品性がより向上する見地から、(A)成分及び(B)成分の固形分総量に対して、1～50質量%、又は、3～40質量%であってもよい。

[0071] また、ビスフェノール型(メタ)アクリレート化合物の含有量は、耐薬品性がより向上する見地から、(B)成分の固形分総量に対して、30～99質量%、50～97質量%、又は、60～95質量%であってもよい。

[0072] また、EO基及びPO基の総数が1～7である一般式(ⅠⅠⅠ)で表される化合物の含有量は、解像度をより良好にする見地から、(A)成分及び(B)成分の固形分総量に対して、1～40質量%、2～38質量%、又は、3～28質量%であってもよい。

[0073] また、基板の凹凸に対する追従性をより向上させる見地から、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を含有してもよい。このような化合物としては、分子内にEO基及びPO基の双方を有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、EO基を有するジペンタエリスリトール(メタ)アクリレート等を用いることができる。EO基を有するジペンタエリスリトール(メタ)アクリレートとして商業的に入手可能な化合物としては、例えば、日本化薬株式会社製「DPEA-12」等が挙げられる。EO基を有するジペンタエリスリトール(メタ)アクリレートの含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分総量に対して、解像度により優れる観点から、1～10質量%、又は、1.5～5質量%であってもよい。

[0074] EO基及びPO基の双方を有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートとして商業的に入手可能な化合物としては、例えば、EO基：6(平均値)及びPO基：12(平均値)を有するポリアルキレングリコールジメタクリレート(日立化成株式会社製「FA-023M」、「FA-024M」)等が挙げられる。

[0075] なお、E O基及びP O基の双方を有するポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートの分子内において、E O基及びP O基は、それぞれ連続してブロック的に存在しても、ランダムに存在してもよい。また、P O基は、オキシ－n－プロピレン基又はオキシイソプロピレン基のいずれであってもよい。なお、（ポリ）オキシイソプロピレン基において、プロピレン基の2級炭素が酸素原子に結合していてもよく、1級炭素が酸素原子に結合していてもよい。

[0076] （B）成分の含有量は、（A）成分及び（B）成分の固形分総量100質量部に対して、20～70質量部、25～60質量部、又は、30～50質量部としてもよい。（B）成分の含有量がこの範囲内であると、感光性樹脂組成物の解像度、密着性及びレジストすそ発生の抑制性に加え、光感度及び塗膜性もより良好となる。

[0077] （（C）光重合開始剤）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、（C）光重合開始剤（以下、「（C）成分」ともいう）を少なくとも1種含有してもよい。（C）成分は、（B）成分を重合させることができる成分であれば、特に制限は無く、通常用いられる光重合開始剤から適宜選択することができる。

[0078] （C）成分としては、例えば、2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－（4－ホルホリノフェニル）－ブタノン－1、2－メチル－1－[4－（メチルチオ）フェニル]－2－モルフォリノ－プロパノン－1等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2－（オクロロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体、2－（オフルオロフェニル）－4，5－ジフェニルイミダゾール二量体等の2，4，5－トリアリールイミダゾール二量体、9－フェニルアクリジン、1，7－（9，9’－アクリジニル）ヘプタン等のアクリジン誘導体などが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0079] これらの中では、解像性が向上する観点で、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体を含有してもよい。上記2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体としては、例えば、2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニールイミダゾール二量体、2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ビス-(4-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、及び、2-(4-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニールイミダゾール二量体が挙げられる。これらの中でも、光感度安定性が向上する観点で、2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニールイミダゾール二量体を含有してもよい。

[0080] 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体としては、例えば、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾールは、B-C I M (保土谷化学工業株式会社製)として、商業的に入手可能である。

[0081] (C)成分は、光感性及び密着性をより向上させ、更に(C)成分の光吸収性をより抑制する観点から、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体の少なくとも1種を含んでもよく、2-(2-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニールイミダゾール二量体を含んでもよい。なお、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体は、その構造が対称であっても非対称であってもよい。

[0082] (C)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して、0.01~30質量部、0.1~10質量部、1~7質量部、1~6質量部、1~5質量部、又は、2~5質量部であってもよい。(C)成分の含有量が0.01質量部以上では、光感性、解像性及び密着性が向上する傾向があり、30質量部以下では、レジスト形状に優れる傾向がある。

[0083] ((D)光増感剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(D)光増感剤(以下、「(D)成分」ともいう)を含んでもよい。(D)成分を含有することにより、露光に用いる活性光線の吸収波長を有効に利用することができる。

[0084] (D)成分としては、例えば、ピラゾリン類、ジアルキルアミノベンゾフェノン類、アントラセン類、クマリン類、キサントン類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、トリアゾール類、スチルベン類、トリアジン類、チオフェン類、ナフタルイミド類及びトリアリールアミン類が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。露光に用いる活性光線の吸収波長をより有効に利用することができる見地から、(D)成分は、ピラゾリン類、アントラセン類、又は、ジアルキルアミノベンゾフェノン類を含んでもよく、中でもジアルキルアミノベンゾフェノン類を含んでもよい。ジアルキルアミノベンゾフェノン類として商業的に入手可能な化合物としては、例えば、保土谷化学工業株式会社製「E A B」等が挙げられる。

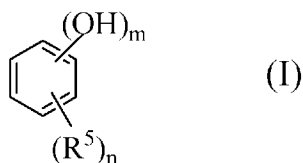
[0085] (D)成分を含有する場合、その含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して、1.0質量部以下、0.5質量部以下、0.15質量部以下、0.12質量部以下、又は、0.10質量部以下であってもよい。(D)成分の含有量が(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して1.0質量部以下であると、レジスト形状及びレジストすそ発生性の悪化を抑制することができ、解像度をより良好にすることができる傾向がある。また、(D)成分の含有量は、高光感性及び高解像性が得られ易い見地から、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して0.01質量部以上であってもよい。

[0086] ((E)重合禁止剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(E)重合禁止剤(以下、「(E)成分」ともいう)を含んでもよい。(E)成分を含有することにより、感光性樹脂組成物を光硬化させるために必要な露光量を、投影露光機で露光するのに最適な露光量に調整することができる傾向がある。

[0087] (E)成分は、解像性を更に向上させる見地から、下記一般式(1)で表される化合物を含んでもよい。

[化2]



[0088] 一般式 (I) 中、 R^5 は、ハロゲン原子、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基、アミノ基、アリール基、メルカプト基、炭素数1～10のアルキルメルカプト基、アルキル基の炭素数が1～10のカルボキシルアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は複素環基を示し、 m 及び n は、 m が2以上の整数であり、 n が0以上の整数であって、 $m+n=6$ となるように選ばれる整数であり、 n が2以上の整数の場合、 R^5 は各々同一でも相違してもよい。なお、アリール基は、炭素数1～20のアルキル基で置換されていてもよい。

[0089] R^5 は、(A)成分との相溶性をより向上させる見地から、水素原子又は炭素数1～20のアルキル基であってもよい。 R^5 で表される炭素数1～20のアルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基であってもよい。 m は、解像性を更に向上させる見地から、2又は3であってもよく、2であってもよい。

[0090] 上記一般式 (I) で表される化合物は、解像性を更に向上させる見地から、アルキルカテコールであってもよい。

[0091] (E)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して0.03～0.3質量部、0.03～0.2質量部、0.05～0.15質量部、又は、0.05～0.1質量部であってもよい。(E)成分の含有量を0.3質量部以下にすることで、露光時間を短くすることができ、量産の効率向上に貢献することができる傾向がある。また、(E)成分の含有量を0.03質量部以上にすることで、光硬化部の光反応を十分に進行させることができ、反応率向上により、レジスト膨潤性を抑制し、解像度をより良好にすることができる傾向がある。

[0092] また、(E)成分の含有量は、(A)成分の固形分100質量部に対して

、0.05～0.4質量部、0.05～0.2質量部、又は、0.05～0.1質量部であってもよい。(E)成分の含有量が(A)成分に対して0.05質量部以上である場合、感光性樹脂組成物の熱安定性を向上することができる傾向があり、0.4質量部以下である場合、感光性樹脂組成物の黄色化を抑制することができる傾向がある。

[0093] (その他の成分)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物には、必要に応じて、国際公開第2015/177947に記載の添加剤を、(A)成分及び(B)成分の固形分総量100質量部に対して各々0.01～20質量部含有することができる。これらの添加剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0094] また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度及び保存安定性を調節したりするために、必要に応じて有機溶剤の少なくとも1種を含むことができる。上記有機溶剤としては、通常用いられる有機溶剤を特に制限なく用いることができる。具体的には、例えば、国際公開第2015/177947に記載の有機溶剤が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0095] <保護層>

本実施形態の感光性エレメントは、感光層の中間層と接する面とは反対側の面に保護層を積層することもできる。保護層としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどを用いてもよい。また、上述する支持フィルムと同様の重合体フィルムを用いてもよく、異なる重合体フィルムを用いてもよい。

[0096] 以下、支持フィルム、中間層、感光層及び保護層を順次積層した感光性エレメントを製造する方法について説明する。

[0097] <感光性エレメントの製造方法>

まず、例えば、ポリビニルアルコールを含む水溶性樹脂を、固形分含有量

が10～20質量%となるように、70～90℃に加温した水に徐々に加えて1時間程度攪拌して均一に溶解させて、ポリビニルアルコールを含む中間層形成用樹脂組成物を得る。なお、本明細書において、「固形分」とは、樹脂組成物の水、有機溶剤等の揮発する物質を除いた不揮発分を指す。すなわち、乾燥工程で揮発せずに残る、水、有機溶剤等の溶剤以外の成分を指し、25℃付近の室温で液状、水飴状及びワックス状の成分も含む。

[0098] 次に、中間層形成用樹脂組成物を支持フィルム上に塗布し、乾燥して中間層を形成する。なお、支持フィルムの両面で滑剤等の粒子の密度が異なる場合には、支持フィルムの粒子が少ない面に、中間層形成用樹脂組成物を用いて中間層を形成してもよい。上記中間層形成用樹脂組成物の支持フィルム上への塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート、スプレーコート等の公知の方法で行うことができる。

[0099] また、塗布した中間層形成用樹脂組成物の乾燥は、水等の溶剤の少なくとも一部を除去することができれば特に制限はないが、70～150℃で5～30分間乾燥してもよい。乾燥後、中間層中の残存溶剤量は、後の工程での溶剤の拡散を防止する見地から、2質量%以下としてもよい。

[0100] 次に、中間層が形成されている支持フィルムの中間層上に、感光性樹脂組成物を中間層形成用樹脂組成物の塗布と同様に塗布して乾燥し、中間層上に感光層を形成してもよい。このようにして形成された感光層上に保護層をラミネートすることにより、支持フィルムと、中間層と、感光層と、保護層と、をこの順で備える感光性エレメントを作製することができる。また、支持フィルム上に中間層を形成したものと、保護層上に感光層を形成したものと、を貼り合わせることで、支持フィルムと、中間層と、感光層と、保護層と、をこの順で備える感光性エレメントを得てもよい。このような貼り合わせにより本実施形態に係る感光性エレメントを作製する場合には、作業性が向上する傾向がある。

[0101] 感光性エレメントにおける感光層の厚みは、用途により適宜選択すること

ができるが、乾燥後の厚みで、 $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、又は、 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であってもよい。感光層の厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上であることで、工業的な塗工が容易になり、生産性が向上する傾向がある。また、感光層の厚みが $200 \mu\text{m}$ 以下の場合には、光感性が高く、レジスト底部の光硬化性に優れるため、解像度及びアスペクト比に優れるレジストパターンを形成できる傾向がある。

[0102] 感光性エレメントにおける感光層の 110°C における溶融粘度は、感光層と接する基材の種類により適宜選択することができるが、乾燥後、 110°C において、 $50 \sim 10000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、 $100 \sim 5000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 、又は、 $200 \sim 1000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ であってもよい。 110°C における溶融粘度が $50 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以上であると、積層工程においてシワ及びボイドが発生しなくなり、生産性が向上する傾向がある。また、 110°C における溶融粘度が $10000 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 以下であると、積層工程において下地との接着性が向上し、接着不良を低減する傾向がある。

[0103] 本実施形態に係る感光性エレメントは、例えば、後述するレジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法に好適に用いることができる。

[0104] [レジストパターンの形成方法]

本実施形態に係るレジストパターンの形成方法は、(i) 上記感光性エレメントを用いて、基板上に、上記感光層と上記中間層と上記支持フィルムとをこの順で配置する工程（以下、「(i) 感光層及び中間層形成工程」ともいう）と、(ii) 上記支持フィルムを除去し、上記中間層を介して上記感光層を活性光線によって露光する工程（以下、「(ii) 露光工程」ともいう）と、(iii) 上記感光層の未硬化部及び上記中間層を上記基板上から除去する工程（以下、「(iii) 現像工程」ともいう）と、を備え、必要に応じてその他の工程を含んでもよい。なお、レジストパターンとは、感光性樹脂組成物の光硬化物パターンともいえ、レリーフパターンともいえる。また、目的に応じて、本実施形態におけるレジストパターンは、レジストとして使用してもよいし、保護膜等の他の用途に使用してもよい。

[0105] ((i) 感光層及び中間層形成工程)

感光層及び中間層形成工程においては、基板上に上記感光性エレメントを用いて感光層及び中間層を形成する。上記基板としては、特に制限されないが、通常、絶縁層と絶縁層上に形成された導体層とを備えた回路形成用基板、又は、合金基材等のダイパッド（リードフレーム用基材）などが用いられる。

[0106] 基板上に感光層及び中間層を形成する方法としては、例えば、保護層を有している感光性エレメントを用いる場合には、保護層を除去した後、感光性エレメントの感光層を加熱しながら基板に圧着することにより、基板上に感光層及び中間層を形成することができる。これにより、基板と感光層と中間層と支持フィルムとをこの順に備える積層体を得られる。

[0107] 感光性エレメントを用いて感光層及び中間層形成工程を行う場合には、密着性及び追従性を見地から、減圧下で行ってもよい。圧着の際の加熱は70～130℃の温度で行ってもよく、圧着は0.1～1.0 MPa（1～10 kgf/cm²）の圧力で行ってもよいが、これらの条件は必要に応じて適宜選択できる。なお、感光性エレメントの感光層を70～130℃に加熱すれば、予め基板を予熱処理することは必要ではないが、密着性及び追従性を更に向上させるために、基板の予熱処理を行うこともできる。

[0108] ((ii) 露光工程)

露光工程においては、支持フィルムを除去し、中間層を介して感光層を活性光線によって露光する。これにより、活性光線が照射された露光部が光硬化して、光硬化部（潜像）が形成されていてもよく、また、活性光線が照射されていない未露光部が光硬化して、光硬化部が形成されていてもよい。上記感光性エレメントを用いて感光層及び中間層を形成した場合には、感光層上に存在する支持フィルムを剥離した後、露光する。中間層を介して感光層を露光することにより、解像性が向上し、レジストパターンの微小な抜けをより抑制することができる。

[0109] 露光方法としては、公知の露光方式を適用でき、例えば、アートワークと

呼ばれるネガ若しくはポジマスクパターンを介して活性光線を画像状に照射する方法（マスク露光方式）、LDI（Laser Direct Imaging）露光方式、又は、フォトマスクの像を投影させた活性光線を用いレンズを介して画像状に照射する方法（投影露光方式）などが挙げられる。中でも、レジストパターンの微小な抜けの発生をより抑制できる観点から、投影露光方式を用いてもよい。すなわち、本実施形態に係る感光性エレメント等は、投影露光方式に適用される。なお、投影露光方式とは、減衰したエネルギー量の活性光線を用いる露光方式ともいえる。

[0110] 活性光線の光源としては、通常用いられる公知の光源であれば特に制限がなく、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、アルゴンレーザ等のガスレーザ、YAGレーザ等の固体レーザ、窒化ガリウム系青紫色レーザ等の半導体レーザなどの紫外線を有効に放射する光源などが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射する光源などを用いてもよい。これらの中では、解像性及びアライメント性をバランスよく向上させる観点で、露光波長365nmのi線単色光を放射できる光源、露光波長405nmのh線単色光を放射できる光源、又は、ihg混線の露光波長の活性光線を放射できる光源を用いてもよく、中でも、露光波長365nmのi線単色光を放射できる光源を用いてもよい。露光波長365nmのi線単色光を放射できる光源としては、例えば、超高圧水銀灯等が挙げられる。

[0111] ((iii) 現像工程)

現像工程においては、上記感光層の未硬化部及び中間層を基板上から除去する。現像工程により、上記感光層が光硬化した光硬化部からなるレジストパターンが基板上に形成される。中間層が水溶性である場合には、水洗して中間層を除去してから、上記光硬化部以外の未硬化部を現像液により除去してもよく、中間層が現像液に対して溶解性を有する場合には、上記光硬化部以外の未硬化部と共に中間層を現像液により除去してもよい。現像方法には、ウェット現像が挙げられる。

- [0112] ウェット現像の場合は、感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、公知のウェット現像方法により現像することができる。ウェット現像方法としては、例えば、ディップ方式、パドル方式、高圧スプレー方式、ブラッシング、スラッピング、スクラッピング、揺動浸漬等を用いた方法などが挙げられ、解像性向上の観点からは、高圧スプレー方式が最も適している。これらのウェット現像方法は1種を単独で又は2種以上の方法を組み合わせて現像してもよい。
- [0113] 現像液は、上記感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。例えば、アルカリ性水溶液及び有機溶剤現像液が挙げられる。
- [0114] 安全且つ安定であり、操作性が良好である見地から、現像液として、アルカリ性水溶液を用いてもよい。アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム若しくはカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩、ホウ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノ-2-プロパノール及びモルホリンが用いられる。
- [0115] 現像に用いるアルカリ性水溶液としては、0.1～5質量%炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5質量%水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量%四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液等を用いることができる。また、現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは、9～11の範囲としてもよく、アルカリ性水溶液の温度は、感光層の現像性に合わせて調節できる。また、アルカリ性水溶液中には、例えば、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。なお、アルカリ性水溶液に用いられる有機溶剤としては、例えば、3-アセトンアルコール、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキ

シ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル及びジエチレングリコールモノブチルエーテルが挙げられる。

[0116] 有機溶剤現像液に用いられる有機溶剤としては、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン及びγ-ブチロラクトンが挙げられる。これらの有機溶剤は、引火防止の観点から、1～20質量%の範囲となるように水を添加して有機溶剤現像液としてもよい。

[0117] (その他の工程)

本実施形態に係るレジストパターンの形成方法では、現像工程において未硬化部を除去した後、必要に応じて60～250℃での加熱又は0.2～10 J/cm²の露光量での露光を行うことによりレジストパターンを更に硬化する工程を含んでもよい。

[0118] [積層体]

本実施形態の積層体は、基板と、感光層と、中間層とをこの順で備え、上記中間層の感光層側とは反対側の面に支持フィルムを更に備えてもよい。また、本実施形態の積層体において、中間層の感光層側とは反対側の面における直径（ただし、凹みの形状が円形でない場合には、その形状の外接円の直径を意味する）3 μm以上の凹みの数は、30個/mm²以下である。また、当該直径3 μm以上の凹みの数は、25個/mm²以下、20個/mm²以下、10個/mm²以下、5個/mm²以下、又は、1個/mm²以下であってもよい。かかる凹みの数の下限値は、0個/mm²である。なお、凹みの数は、走査型電子顕微鏡を用いて測定することができる。直径3 μm以上の凹みの数を30個/mm²以下にすることで、当該積層体を用いて形成されるレジストパターンに微小な抜けが生じ難くなり、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。そして、このような積層体をプリント配線板の製造に使用すると、エッチング時のオープン不良発生及びめっき時のショ

ート不良発生を抑制でき、プリント配線板の製造歩留りが低下することを抑制できる。また、より微小な抜けが少ないレジストパターンを形成できる観点から、直径 $1.2\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 未満の凹みの数は、 $1000\text{個}/\text{mm}^2$ 以下、 $500\text{個}/\text{mm}^2$ 以下、又は、 $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下であってもよいが、かかる凹みの数の下限値は、 $0\text{個}/\text{mm}^2$ である。また、同様の観点から、凹みの深さは、 $5\mu\text{m}$ 以下であってもよい。また、同様の観点から、前記積層体において、中間層の感光層とは反対側の面に、支持フィルムを有していなくてもよく、すなわち積層体において中間層の感光層とは反対側の面が露出しているてもよい。

[0119] 中間層の感光層とは反対側の面における直径 $3\mu\text{m}$ 以上の凹みの数は、支持フィルムに含まれる粒子の数、特に直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数を少なくすることで低減することができる。同様に、中間層の感光層とは反対側の面における直径 $1.2\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 未満の凹みの数は、支持フィルムに含まれる粒子の数、特に直径 $2\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 未満の粒子の数を少なくすることで低減することができる。

[0120] 直径 $3\mu\text{m}$ 以上の凹みの数は、走査型電子顕微鏡（例えば、SU-1500（株式会社日立製作所製））を用いて観察することで測定できる。観察は、任意の10箇所で行うことができる。測定領域は 1mm 角の大きさとし、任意の10箇所について測定し、その平均値を中間層における直径 $3\mu\text{m}$ 以上の凹みの数とする。なお、積層体が支持フィルムを備える場合には、支持フィルムを剥離してから測定してもよい。

[0121] 上記基板としては、特に制限されないが、上記レジストパターンの形成方法で列挙された基板と同じ基板を使用してもよい。上記基板の表面粗さ R_z は、解像性が向上する観点で、 100nm 以下、 80nm 以下、又は、 50nm 以下であってもよい。また、上記基板の表面粗さ R_z は、特に制限がないが、 1nm 以上であってもよい。

[0122] 本実施形態の積層体は、上記感光性エレメントの感光層が基板上に密接するように上記感光性エレメントを基板上に圧着することにより製造してもよ

い。本実施形態の積層体は、積層体における中間層を介して感光層を活性光線によって露光する工程と、上記感光層の未硬化部及び上記中間層を基板上から除去する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法に用いることができる。これによって、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成することができる。

[0123] [プリント配線板の製造方法]

本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、上記レジストパターンの形成方法によりレジストパターンが形成された基板をエッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を含み、必要に応じてレジストパターン除去工程等のその他の工程を含んでもよい。本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、上記感光性エレメント又は積層体によるレジストパターンの形成方法を使用することで、導体パターンの形成に好適に使用できるが、中でも、めっき処理により導体パターンを形成する方法への応用がより好適である。なお、導体パターンは、回路ともいえる。

[0124] エッチング処理では、導体層を備えた基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、レジストによって被覆されていない基板の導体層をエッチング除去し、導体パターンを形成する。

[0125] エッチング処理の方法は、除去すべき導体層に応じて適宜選択される。エッチング液としては、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液等が挙げられ、エッチファクターが良好な点から、塩化第二鉄溶液を用いてもよい。

[0126] 一方、めっき処理では、導体層を備えた基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、レジストによって被覆されていない基板の導体層上に銅又は半田などをめっきする。めっき処理の後、後述するレジストパターンの除去によりレジストを除去し、更にこのレジストによって被覆されていた導体層をエッチングして、導体パターンを形成する。

[0127] めっき処理の方法としては、電解めっき処理であっても、無電解めっき処理であってもよいが、中でも無電解めっき処理であってもよい。無電解めっ

き処理としては、例えば、硫酸銅めっき及びピロリン酸銅めっき等の銅めっき、ハイスローはんだめっき等のはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル－塩化ニッケル）めっき及びスルファミン酸ニッケルめっき等のニッケルめっき、ハード金めっき及びソフト金めっき等の金めっきが挙げられる。

[0128] 上記エッチング処理又はめっき処理の後、基板上のレジストパターンは除去される。レジストパターンの除去は、例えば、上記現像工程に用いたアルカリ性水溶液よりも更に強アルカリ性の水溶液により剥離することができる。この強アルカリ性の水溶液としては、例えば、1～10質量％水酸化ナトリウム水溶液、1～10質量％水酸化カリウム水溶液等が用いられる。これらの中では、1～5質量％水酸化ナトリウム水溶液又は水酸化カリウム水溶液を用いてもよい。

[0129] レジストパターンの除去方式としては、例えば、浸漬方式及びスプレー方式が挙げられ、これらは単独で使用してもよいし、併用してもよい。

[0130] めっき処理を施してからレジストパターンを除去した場合、更にエッチング処理によってレジストで被覆されていた導体層をエッチングし、導体パターンを形成することで所望のプリント配線板を製造することができる。この際のエッチング処理の方法は、除去すべき導体層に応じて適宜選択される。例えば、上述のエッチング液を適用することができる。

[0131] 本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、単層プリント配線板のみならず、多層プリント配線板の製造にも適用可能であり、また小径スルーホールを有するプリント配線板等の製造にも適用可能である。

[0132] 本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、高密度パッケージ基板の製造、特にセミアディティブ工法による配線板の製造に好適に使用することができる。なお、セミアディティブ工法による配線板の製造工程の一例を図2に示す。

[0133] 図2（a）では、絶縁層50上に導体層40が形成された基板（回路形成用基板）を準備する。導体層40は、例えば、銅層である。図2（b）では、上記感光層及び中間層形成工程により、基板の導体層40上に感光層30

及び中間層 20 を形成する。図 2 (c) では、上記露光工程により、中間層 20 を介して感光層 30 上にフォトマスクの像を投影させた活性光線 80 を照射して、感光層 30 に光硬化部を形成する。図 2 (d) では、現像工程により、上記露光工程により形成された光硬化部以外の領域（中間層を含む）を基板上から除去することにより、基板上に光硬化部であるレジストパターン 32 を形成する。図 2 (e) では、光硬化部であるレジストパターン 32 をマスクとするめっき処理により、レジストによって被覆されていない基板の導体層 40 上にめっき層 60 を形成する。図 2 (f) では、光硬化部であるレジストパターン 32 を強アルカリの水溶液により剥離した後、フラッシュエッチング処理により、レジストパターン 32 でマスクされていた導体層 40 を除去し、エッチング処理後のめっき層 62 及びエッチング処理後の導体層 42 を含む導体パターン 70 を形成する。導体層 40 とめっき層 60 とでは、材質が同じであってもよく、異なってもよい。導体層 40 とめっき層 60 とが同じ材質である場合、導体層 40 とめっき層 60 とが一体化していてもよい。なお、図 2 では投影露光方式について説明したが、マスク露光方式、直接描画露光方式を併用してレジストパターン 32 を形成してもよい。

[0134] 以上、本開示の好適な実施形態について説明したが、本開示は上記実施形態に何ら限定されるものではない。

実施例

[0135] 以下、実施例に基づいて本開示をより具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」及び「%」は質量基準である。

[0136] まず、下記表 2 及び 3 に示すバインダーポリマー (A-1) を合成例 1 に従って合成した。

[0137] <合成例 1>

重合性単量体としてメタクリル酸 125 g、メタクリル酸メチル 25 g、ベンジルメタクリレート 125 g 及びスチレン 225 g を、アゾビスイソブ

チロニトリル 1.5 g と混合して、溶液 a を調製した。

[0138] また、メチルセロソルブ 60 g 及びトルエン 40 g の混合液（質量比 3 : 2）100 g に、アゾビスイソブチロニトリル 1.2 g を溶解して、溶液 b を調製した。

[0139] 一方、攪拌機、還流冷却器、温度計、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えたフラスコに、質量比 3 : 2 であるメチルセロソルブ及びトルエンの混合液（以下、「混合液 x」ともいう）400 g を加え、窒素ガスを吹き込みながら攪拌して、80℃まで加熱した。

[0140] フラスコ内の混合液 x に上記溶液 a を 4 時間かけて滴下速度を一定にして滴下した後、80℃で 2 時間攪拌した。次いで、このフラスコ内の溶液に、上記溶液 b を 10 分間かけて滴下速度を一定にして滴下した後、フラスコ内の溶液を 80℃にて 3 時間攪拌した。更に、フラスコ内の溶液を 30 分間かけて 90℃まで昇温させ、90℃にて 2 時間保温した後、室温まで冷却してバインダーポリマー（A-1）の溶液を得た。このバインダーポリマー（A-1）の溶液は、混合液 x を加えて不揮発成分（固形分）が 50 質量%になるように調製した。

[0141] バインダーポリマー（A-1）の重量平均分子量は 50,000 であり、酸価は 163 mg KOH/g であった。なお、酸価は、中和滴定法で測定した。具体的には、バインダーポリマーの溶液 1 g にアセトン 30 g を添加し、更に均一に溶解させた後、指示薬であるフェノールフタレインを、上記バインダーポリマーの溶液に適量添加して、0.1 N の KOH 水溶液を用いて滴定を行うことで測定した。重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（GPC）によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することにより導出した。GPC の条件は、以下に示す。

[0142] - GPC 条件 -

ポンプ：日立 L-6000 型（株式会社日立製作所製）

カラム：以下の計 3 本（カラム仕様：10.7 mm ϕ $\times$ 300 mm、いずれも日立化成株式会社製）

Gel pack GL-R420

Gel pack GL-R430

Gel pack GL-R440

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：固形分が50質量%のバインダーポリマーを120mg採取し、5mLのテトラヒドロフランに溶解して試料を調製した。

測定温度：25℃

流量：2.05mL/分

検出器：日立 L-3300型RI（株式会社日立製作所製）

[0143] ＜中間層形成用樹脂組成物の調製＞

次に、下記表1及び表2に示す各成分を同表に示す量（単位：質量部）で混合することにより、中間層形成用樹脂組成物1及び2を得た。なお、表1及び表2中の溶剤及び有機溶剤以外の配合量は、いずれも固形分での配合量である。

[0144] [表1]

項目	材料	中間層形成用樹脂組成物1
水溶性樹脂	ポリビニルアルコール ^{*1}	65
	ポリビニルピロリドン ^{*2}	35
溶剤	水	500
	メタノール	300
添加剤	シリコーン系レベリング剤KL-401 ^{*3}	0.8

[0145] [表2]

項目	材料	中間層形成用樹脂組成物2
(A)成分	(A-1) ^{*4}	55
(B)成分	FA-321M ^{*5}	45
有機溶剤	アセトン	10
	トルエン	10
	メタノール	10

[0146] ＜感光性樹脂組成物の調製＞

次に、下記表3に示す各成分を同表に示す量（単位：質量部）で混合する

ことにより、感光性樹脂組成物を得た。なお、表 3 中の有機溶剤以外の配合量は、いずれも固形分での配合量である。

[0147] [表3]

項目	材料	感光性樹脂組成物 1	感光性樹脂組成物 2
(A) 成分	(A-1)* ⁴	57	55
(B) 成分	FA-321M* ⁵	28	20
	FA-024M* ⁶	2	2
	BP-2EM* ⁷	10	—
	BPE-80N* ⁸	—	20
	DPEA-12* ⁹	3	3
(C) 成分	B-CIM* ¹⁰	2.9	2.9
(D) 成分	EAB* ¹¹	0.04	0.04
(E) 成分	TBC* ¹²	0.05	0.05
添加剤	ロイコクリスタルバイオレット	0.3	0.3
	マラカイトグリーン	0.05	0.05
有機溶剤	アセトン	10	10
	トルエン	10	10
	メタノール	10	10

[0148] 表 1～表 3 中の各成分の詳細は以下のとおりである。

*1：ポリビニルアルコール PVA-205（株式会社クラレ製、けん化度＝80モル％）

*2：ポリビニルピロリドン K-30（株式会社日本触媒製）

*3：ポリフロー KL-401（共栄社化学株式会社製）

[0149] (A) 成分：バインダーポリマー

*4：(A-1)（合成例 1 で得られたバインダーポリマー (A-1)）

メタクリル酸／メタクリル酸メチル／ベンジルメタクリレート／スチレン＝25／5／25／45（質量比）、重量平均分子量＝50,000、固形分＝50質量％、メチルセロソルブ／トルエン＝3／2（質量比）溶液

[0150] (B) 成分：エチレン性不飽和結合を有する光重合性化合物

*5：FA-321M（日立化成株式会社製）

2,2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン

*6：FA-024M（日立化成株式会社製）

E O P O変性ジメタクリレート

* 7 : B P - 2 E M (共栄社化学株式会社製)

2, 2-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン

* 8 : B P E - 8 O N (新中村化学工業株式会社製)

2, 2-ビス(4-(メタクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン

* 9 : D P E A - 1 2 (日本化薬株式会社製)

エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

[0151] (C) 成分: 光重合開始剤

* 1 0 : B - C I M (保土谷化学工業株式会社製)

2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール

[0152] (D) 成分: 光増感剤

* 1 1 : E A B (保土谷化学工業株式会社製)

4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

[0153] (E) 成分: 重合禁止剤

* 1 2 : T B C (D I C株式会社製)

4-tert-ブチルカテコール

[0154] [実施例1～14及び比較例1～4]

<感光性エレメントの作製>

感光性エレメントの支持フィルムとして、下記表4～表6に示したPETフィルムを用意した。各PETフィルムに含まれる直径5 μ m以上の粒子の数を測定した結果を下記表4～表6に示す。また、PETフィルムはいずれも透明である。

[0155] 上記直径5 μ m以上の粒子の数は、支持フィルムの両面をそれぞれ偏光顕微鏡で観察して、直径5 μ m以上の粒子の数をそれぞれ測定し、それらの数を積算することで求めた。なお、この観察において、支持フィルム的一方の面と他方の面のそれぞれについて表面に焦点を合せて観察した。また、支持フィルムの測定領域(1mm角の大きさ)数nは10とし、その平均値を求

めた。

[0156] (中間層の作製)

PETフィルムの両面で粒子(滑剤)の密度が異なる場合には、PETフィルムの滑剤が少ない面に、中間層形成用樹脂組成物1又は2を用いて中間層1又は2を形成した。

[0157] 中間層形成用樹脂組成物1を使用して中間層1を形成する場合、水以外の中間層形成用樹脂組成物1の各成分を室温の水にゆっくりと加えて、全量添加後、90℃まで加熱した。90℃に到達した後、1時間攪拌し、室温まで冷却した。次いで、PETフィルム(支持フィルム)上に厚みが均一になるように、中間層形成用樹脂組成物1を塗布して、95℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥し、乾燥後の厚みが5μmである中間層1を形成した。

[0158] 中間層形成用樹脂組成物2を使用して中間層2を形成する場合、支持フィルム上に、厚みが均一になるように、中間層形成用樹脂組成物2(アクリル樹脂組成物)を塗布して、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥し、乾燥後の厚みが5μmである中間層2を形成した。

[0159] (感光層の作製)

次に、支持フィルムの中間層上に、厚みが均一になるように感光性樹脂組成物を塗布して、100℃の熱風対流式乾燥機で10分間乾燥し、乾燥後の厚みが10μmである感光層を形成した。以下、感光性樹脂組成物1を用いて形成された感光層を感光層1、感光性樹脂組成物2を用いて形成された感光層を感光層2ともいう。

[0160] 次に、この感光層上に、ポリエチレンフィルム(保護層)(タマポリ株式会社製、「NF-15」)を貼り合わせ、PETフィルム(支持フィルム)と、中間層と、感光層と、保護層とがこの順に積層された感光性エレメントを得た。なお、下記表4における実施例1の場合は、QS63(支持フィルム)上に、中間層形成用樹脂組成物1を用いて中間層1を形成し、次いで、中間層1上に感光性樹脂組成物1を用いて感光層1を形成したことを意味する。

[0161] <積層体の作製>

厚み $12\ \mu\text{m}$ の銅箔を両面に積層したガラスエポキシ材である銅張積層板（基板、日立化成株式会社製、「MCL-E-67」）の銅表面を、酸処理して水洗した後、空気流で乾燥した。銅張積層板を 80°C に加温し、保護層を剥がしながら、感光層が銅表面に接するように、上記感光性エレメントをそれぞれ銅張積層板に圧着した。圧着は、 110°C のヒートロールを用いて、 $0.40\ \text{MPa}$ の圧力で $1.0\ \text{m/分}$ のロール速度で行った。こうして、基板、感光層、中間層及び支持フィルムの順に積層された積層体を得た。これらの積層体は、以下に示す試験における試験片として用いた。ラミネータとして、HLM-3000（大成ラミネーター株式会社製）を用いた。

[0162] <積層体の評価>

上記積層体から支持フィルムを剥離し、中間層の感光層側とは反対側の面における、直径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の凹み（以下、「中間層凹み」ともいう）について、走査型電子顕微鏡 SU-1500（株式会社日立製作所製）を用いて観察した。中間層の測定領域（ $1\ \text{mm}$ 角の大きさ）数 n は 10 とし、その平均値を求め、以下の基準で評価した。結果を下記表 4～表 6 に示す。

A：直径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の凹みの数が 5 個未満。

B：直径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の凹みの数が 5 個以上 30 個以下。

C：直径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の凹みの数が 30 個を超える。

[0163] <光感度測定試験>

試験片から支持フィルムを剥離し、試験片の中間層上に、日立 41 段ステップタブレットを載置し、波長 $365\ \text{nm}$ の高圧水銀灯ランプを有する投影露光機（ウシオ電機株式会社製、「UX-2240SM-XJ01」、NA： 0.063 ）を用いて、照射量を調整して現像後のレジストパターンのステップ段数（レジスト硬化段数）が 7 段となる所定の照射エネルギー量（露光量）を求めるために、中間層を介して感光層を露光した。

[0164] 次に、 30°C の 1 質量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、感光層を、最短現像時間の 2 倍の時間でスプレー現像し、未露光部を除去した。ここで、中

間層が水溶性である場合（中間層 1 の場合）には、水洗してから感光層を現像した。また、中間層が現像液に対する溶解性を有する場合（中間層 2 の場合）には、未露光部と共に中間層を現像により除去した。なお、最短現像時間は、未露光部が上記の現像処理によって完全に除去される時間を測定することで求めた。

[0165] その後、各露光量における基板上に形成されたレジストパターン（光硬化部）のステップ段数を測定した。次いで、露光量とステップ段数との検量線を作成し、ステップ段数が 7 段となる露光量（単位： mJ/cm^2 ）を求め、感光性樹脂組成物の光感度とした。結果を下記表 4～表 6 に示す。この露光量の値が少ないほど、光感度が良好であることを示す。

[0166] <解像度測定試験>

試験片から支持フィルムを剥離し、試験片の中間層上に、解像度評価用パターンとしてライン幅／スペース幅が z/z （ $z = 2 \sim 20$ （ $1 \mu\text{m}$ 間隔で変化））（単位： μm ）の配線パターンを有するガラスマスクを置いて、波長 365 nm の高圧水銀灯ランプを有する投影露光機（ウシオ電機株式会社製、「UX-2240SM-XJ01」）を用いて、日立 41 段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が 7 段となる照射エネルギー量で、中間層を介して感光層を露光した。露光後、上記光感度測定試験と同様の現像処理を行った。現像処理後、光学顕微鏡を用いてレジストパターンを観察した。現像処理によって未露光部がきれいに除去されたライン部分（露光部）間のスペース幅のうち、最も小さい値（単位： μm ）を解像度評価の指標とした。なお、この数値が小さいほど、解像度が良好であることを意味する。結果を下記表 4～表 6 に示す。

[0167] <レジストパターンにおける抜け発生の評価>

上記解像度測定試験で得られたレジストパターンのうち、ライン幅が $10 \mu\text{m}$ （ライン幅と直交する長さが 1 mm ）であるレジストパターン 15 本について、走査型電子顕微鏡 SU-1500（株式会社日立製作所製）を用いて観察し、以下の基準で評価した。結果を下記表 4～表 6 に示す。なお、実

施例 3 で得られたレジストパターンの SEM 写真は図 3 に示し、比較例 1 で得られたレジストパターンの SEM 写真は図 4 に示す。

A : 形成されたレジストパターンに直径が $3\ \mu\text{m}$ 以上の微小な抜けが 5 個未満。

B : 形成されたレジストパターンに直径が $3\ \mu\text{m}$ 以上の微小な抜けが 5 個以上 20 個未満。

C : 形成されたレジストパターンに直径が $3\ \mu\text{m}$ 以上の微小な抜けが 20 個以上。

[0168] [表4]

項目		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
感光層		1	1	1	1	1	1	1
中間層		1	1	1	1	1	1	1
フィ 支 ル ム 持 ト	製品名	QS63	A4100	QS63	QS63	KFX	A4100	A4100
	厚み	25	25	38	38	38	50	100
	直径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の 粒子の数	1	20	1	1	10	20	20
特 性	中間層凹み	A	B	A	A	B	A	A
	露光量	170	170	170	170	170	170	170
	解像度	5	5	5	5	5	5	5
	レジストパターンの 微小な抜け	A	B	A	A	B	A	A

[0169] [表5]

項目		実施例						
		8	9	10	11	12	13	14
感光層		2	2	2	1	1	2	2
中間層		1	1	1	2	2	2	2
フィ 支 ル ム 持 ト	製品名	QS63	A4100	KFX	QS63	KFX	QS63	KFX
	厚み	38	50	38	38	38	38	38
	直径 $5\ \mu\text{m}$ 以上の 粒子の数	1	20	10	1	10	1	10
特 性	中間層凹み	A	A	A	A	B	A	B
	露光量	170	170	170	170	170	170	170
	解像度	5	5	5	5	5	5	5
	レジストパターンの 微小な抜け	A	A	B	A	B	A	B

[0170]

[表6]

項目		比較例			
		1	2	3	4
感光層		1	1	1	1
中間層		1	1	1	1
フィ 支 ル 持 ム	製品名	A1517	G2H	HPE	HPE
	厚み	16	15.5	25	50
	直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数	16	>100	54	58
特 性	中間層凹み	C	—	—	—
	露光量	170	170	170	170
	解像度	5	5	5	5
	レジストパターンの微小な抜け	C	C	C	C

[0171] 表4～表6中の支持フィルムの詳細は以下のとおりである。

Q S 6 3 : 一方の面に滑剤層を有し、もう一方の面に滑剤層を有するが、含まれる滑剤の数が極めて少ない3層構造の二軸配向PETフィルム（東レ株式会社製、中間層と接する面における直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数（以下、単に、「中間層面の粒子数」という）： $1\text{個}/\text{mm}^2$ 以下、中間層と接する面における表面粗さ R_z ： 66nm ）

A 1 5 1 7 : 滑剤層を一方の面に有する2層構造の二軸配向PETフィルム（東洋紡績株式会社製、中間層面の粒子数： $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下、中間層と接する面における表面粗さ R_z ： 35nm ）

A 4 1 0 0 : 滑剤層を一方の面に有する2層構造の二軸配向PETフィルム（東洋紡績株式会社製、中間層面の粒子数： $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下、中間層と接する面における表面粗さ R_z ： 35nm ）

G 2 H : 滑剤を含有する単層構造（滑剤練り込みタイプ）の二軸配向PETフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、中間層面の粒子数： $10\text{個}/\text{mm}^2$ を超える；中間層と接する面における表面粗さ R_z ： 920nm ）

H P E : 滑剤層を表裏に有する3層構造の二軸配向PETフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製、中間層面の粒子数： $10\text{個}/\text{mm}^2$ を超える；中間層と接する面における表面粗さ R_z ： 700nm ）

K F X : 滑剤層を一方の面に有する 2 層構造の二軸配向 P E T フィルム (帝人デュポンフィルム株式会社製、中間層面の粒子数 : 1 0 個 / m m ² 以下、中間層と接する面における表面粗さ R z : 5 0 n m)

[0172] 高解像度である投影露光機を用い、残存ステップ段数が 7 段となる、エネルギー量が少ない条件で露光した場合、実施例 1 ~ 1 4 では、レジストパターンに微小な抜けが少ないのに対し、比較例 1 ~ 4 では、レジストパターンに微小な抜けが多く発生したことが確認できた。

[0173] なお、投影露光機を用い、残存ステップ段数が 1 1 段となる条件で露光した場合、上記評価 (残存ステップ段数が 7 段となる条件で露光した場合) と比較して、レジストパターンにおける微小な抜けの発生数が少なくなった。また、投影露光方式の代わりに、マスク露光方式又は L D I 露光方式で残存ステップ段数が 7 段となる条件で露光した場合も、上記評価と比較して、レジストパターンにおける微小な抜けの発生数が少なくなった。

産業上の利用可能性

[0174] 本開示によれば、微小な抜けが少ないレジストパターンを形成できる感光性エレメント、積層体、レジストパターンの形成方法及びプリント配線板の製造方法を提供することができる。

符号の説明

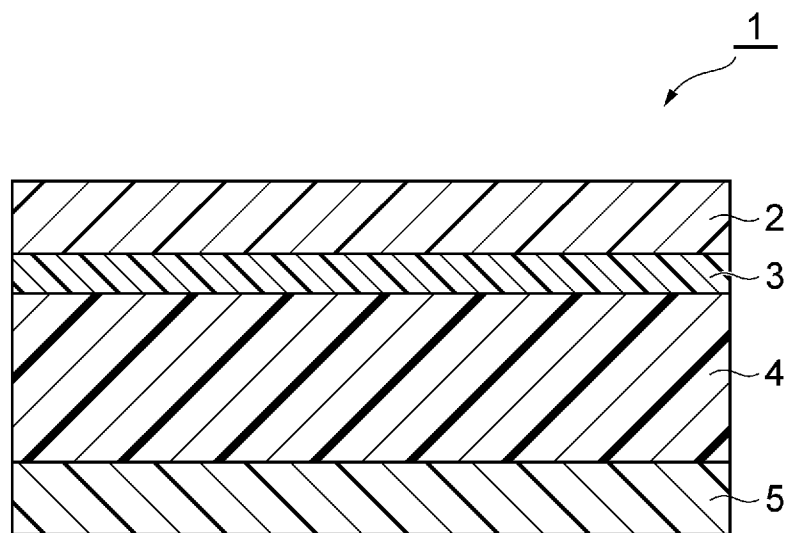
[0175] 1 …感光性エレメント、2 …支持フィルム、3, 2 0 …中間層、4, 3 0 …感光層、5 …保護層、3 2 …レジストパターン、4 0 …導体層、4 2 …エッチング処理後の導体層、5 0 …絶縁層、6 0 …めっき層、6 2 …エッチング処理後のめっき層、7 0 …導体パターン、8 0 …活性光線。

請求の範囲

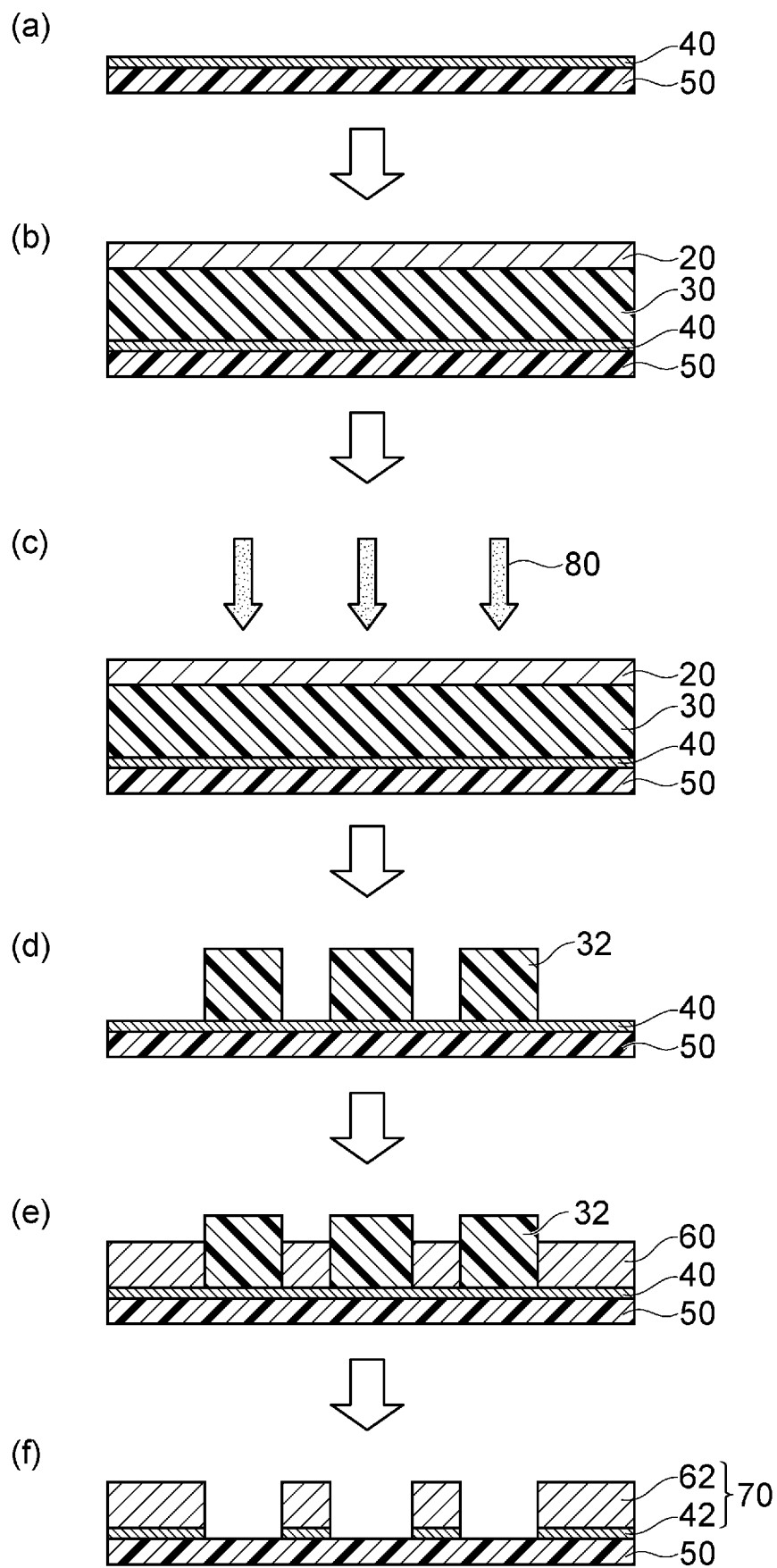
- [請求項1] 支持フィルムと、中間層と、感光層とをこの順で備える感光性エレメントであって、前記支持フィルムの厚みが $20\mu\text{m}$ 以上であり、該支持フィルムに含まれる直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数が $30\text{個}/\text{mm}^2$ 以下である、感光性エレメント。
- [請求項2] 前記支持フィルムの中間層と接する面における直径 $5\mu\text{m}$ 以上の粒子の数が、 $10\text{個}/\text{mm}^2$ 以下である、請求項1に記載の感光性エレメント。
- [請求項3] 前記中間層が、ポリビニルアルコールを含む、請求項1又は2に記載の感光性エレメント。
- [請求項4] 前記支持フィルムが、ポリエステルフィルムである、請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性エレメント。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性エレメントを用いて、基板上に、前記感光層と前記中間層と前記支持フィルムとをこの順で配置する工程と、
前記支持フィルムを除去し、前記中間層を介して前記感光層を活性光線によって露光する工程と、
前記感光層の未硬化部及び前記中間層を前記基板上から除去する工程と、を備える、レジストパターンの形成方法。
- [請求項6] 前記露光を、レンズの開口数が 0.05 以上である高解像度露光機を用いて行う、請求項5に記載のレジストパターンの形成方法。
- [請求項7] 基板と、感光層と、中間層とをこの順で備え、前記中間層の前記感光層側とは反対側の面において、直径 $3\mu\text{m}$ 以上の凹みの数が $30\text{個}/\text{mm}^2$ 以下である、積層体。
- [請求項8] 請求項7に記載の積層体における前記中間層を介して、前記感光層を活性光線によって露光する工程と、
前記感光層の未硬化部及び前記中間層を前記基板上から除去する工程と、を含む、レジストパターンの形成方法。

[請求項9] 請求項5、6又は8に記載のレジストパターンの形成方法によりレジストパターンが形成された基板をエッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を含む、プリント配線板の製造方法。

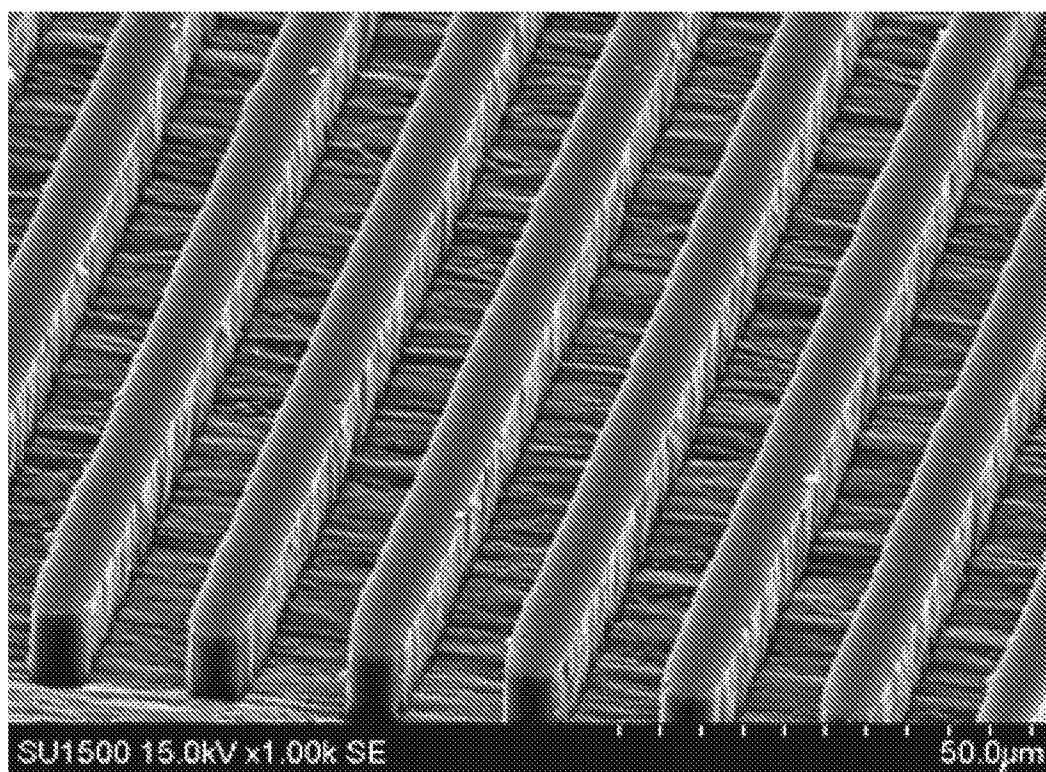
[図1]



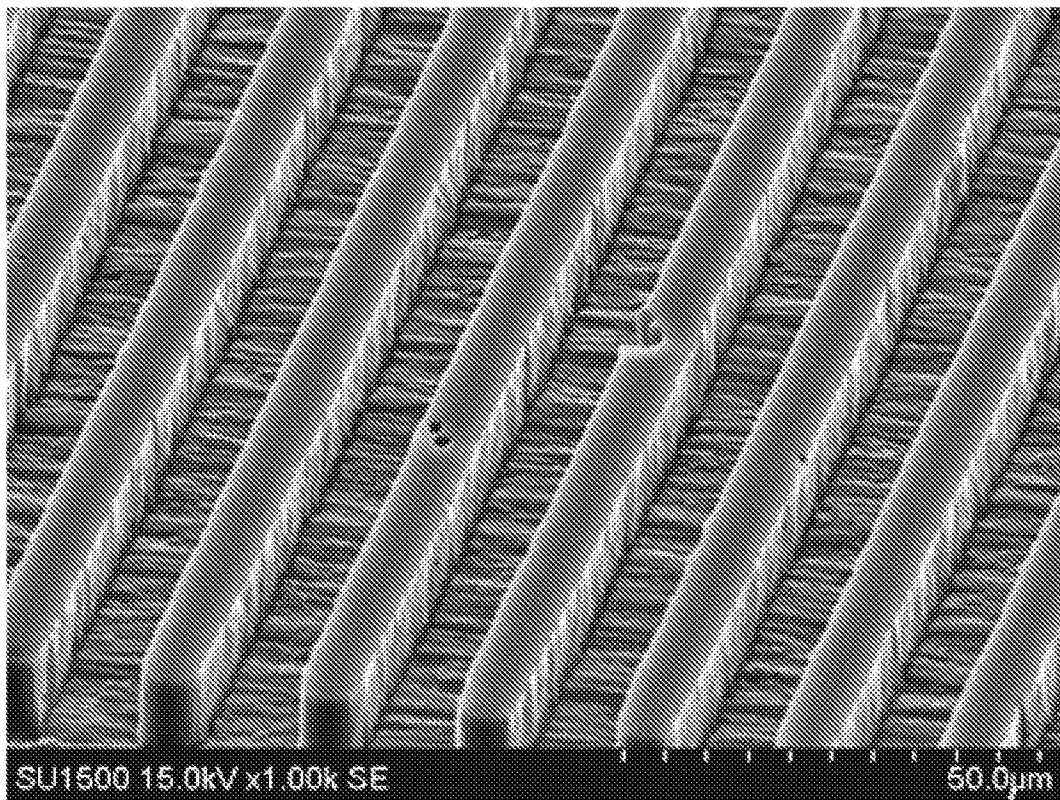
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070163

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, G03F7/09(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H05K3/06
(2006.01)i, H05K3/18(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004, G03F7/09, G03F7/40, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2008/093643 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), claims; examples; paragraphs [0036], [0084] & JP 4905465 B & JP 2012-123394 A & US 2010/0112481 A1 claims; examples; paragraphs [0038], [0083] & KR 10-2009-0091323 A & CN 101600995 A & TW 200846830 A & CN 102608868 A	1-2, 4-6, 9 3
X Y	JP 2012-037872 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; examples; paragraphs [0046], [0117] & CN 102331684 A & TW 201217905 A	1-2, 4-6, 9 3



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September 2016 (30.09.16)Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070163

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/081680 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 June 2012 (21.06.2012), claims; examples; paragraphs [0056], [0135] & JP 5573961 B & US 2013/0266900 A1 claims; examples; paragraphs [0065], [0138] & CN 103261966 A & KR 10-2013-0073978 A & TW 201241568 A	1-2, 4-6, 9 3
Y A	WO 2007/125992 A1 (Asahi Kasei EMD Corp.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; examples & JP 5155853 B & CN 101432661 A & KR 10-2008-0089490 A & KR 10-1017550 B1 & TW 200809415 A	3 1-2, 4-6, 9
A	JP 2010-217399 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 September 2010 (30.09.2010), paragraph [0011] (Family: none)	1-6, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070163

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

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

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

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

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

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

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

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

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-6 and 9

Remark on Protest

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/070163

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

(Invention 1) claim 1, and claims 2-6 and 9 referring to claim 1

Claim 1 and claims 2-6 and 9 which depend on claim 1 have a special technical feature which is "a photosensitive element that comprises a substrate film, an interlayer, and a photosensitive layer in this order, wherein the substrate film has a thickness of 20 μm or larger, the number of particles which are contained in the substrate film and each have a diameter of 5 μm or larger being 30 per mm^2 or less", and hence are classified as Invention 1.

(Invention 2) claim 7, and claims 8-9 referring to claim 7

Claim 7 and claims 8-9 referring to claim 7 have no technical feature which is common to claim 1 classified into Invention 1.

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

In addition, claim 7 and claims 8-9 referring to claim 7 are not dependent on claim 1.

In addition, claim 7 and claims 8-9 referring to claim 7 have no relationships such that these claims are substantially same as or equivalent to any claim classified into Invention 1.

Therefore, claim 7 and claims 8-9 referring to claim 7 cannot be classified into Invention 1.

Consequently, claim 7 and claims 8-9 referring to claim 7 are classified into Invention 2.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/09(2006.01)i, G03F7/40(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（IPC））

Int.Cl. G03F7/004, G03F7/09, G03F7/40, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2008/093643 A1（日立化成工業株式会社）2008.08.07, 請求の範囲、実施例、[0036]、[0084] & JP 4905465 B & JP 2012-123394 A & US 2010/0112481 A1 Claims, Examples, [0038], [0083] & KR 10-2009-0091323 A & CN 101600995 A & TW 200846830 A & CN 102608868 A	1-2, 4-6, 9 3
X Y	JP 2012-037872 A（日立化成工業株式会社）2012.02.23, 特許請求の範囲、実施例、[0046]、[0117] & CN 102331684 A & TW 201217905 A	1-2, 4-6, 9 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

30.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉本 勝利

2H

4463

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/081680 A1 (日立化成工業株式会社) 2012. 06. 21, 請求の範囲、実施例、[0056]、[0135] & JP 5573961 B & US 2013/0266900 A1 Claims, Examples, [0065], [0138] & CN 103261966 A & KR 10-2013-0073978 A & TW 201241568 A	1-2, 4-6, 9 3
Y A	WO 2007/125992 A1 (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2007. 11. 08, 請求の範囲、実施例 & JP 5155853 B & CN 101432661 A & KR 10-2008-0089490 A & KR 10-1017550 B1 & TW 200809415 A	3 1-2, 4-6, 9
A	JP 2010-217399 A (日立化成工業株式会社) 2010. 09. 30, [0011] (ファミリーなし)	1-6, 9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

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

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

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

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

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

請求項 1-6, 9

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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

(発明 1) 請求項 1、及び請求項 1 を引用する請求項 2－6、9

請求項 1、及び請求項 1 を引用する請求項 2－6、9 は、[支持フィルムと、中間層と、感光層とをこの順で備える感光性エレメントであって、前記支持フィルムの厚みが $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であり、該支持フィルムに含まれる直径 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上の粒子の数が $30\text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下である、感光性エレメント]という特別な技術的特徴を有しているので、発明 1 に区分する。

(発明 2) 請求項 7、及び請求項 7 を引用する請求項 8－9

請求項 7、及び請求項 7 を引用する請求項 8－9 は、発明 1 に区分された請求項 1 と、共通の技術的特徴を有していない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

さらに、請求項 7 及び請求項 7 を引用する請求項 8－9 は、請求項 1 の従属請求項ではない。また、請求項 7 及び請求項 7 を引用する請求項 8－9 は、発明 1 に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項 7 及び請求項 7 を引用する請求項 8－9 は発明 1 に区分できない。

よって、請求項 7 及び請求項 7 を引用する請求項 8－9 は、発明 2 に区分する。