

明 細 書

発明の名称：

感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、及びプリント配線板の製造方法

技術分野

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

背景技術

[0002] プリント配線板の製造分野においては、エッチング処理又はめっき処理等に用いられるレジスト材料として、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、感光性エレメントを用いて、例えば、以下の手順で製造されている。すなわち、まず、感光性エレメントの感光層を銅張積層板等の回路形成用基板上にラミネートする。次に、マスクフィルム等を介して感光層を露光し、光硬化部を形成する。このとき、露光前又は露光後に支持フィルムを剥離する。その後、感光層の光硬化部以外の領域を現像液で除去し、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。

[0004] 感光性エレメントに用いられる支持フィルムとしては、特定のヘーズ値を有する支持フィルム、特定の滑剤粒子サイズを有する支持フィルム等が知られている（例えば、特許文献1及び2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-13681号公報

特許文献2：特開2014-74764号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 近年の回路形成の高解像度化に伴い、それに用いられる感光性エレメント及び露光装置に求められる解像度が高くなり、感光性エレメントの支持フィルムの滑剤又はその凝集物由来のレジスト欠損（例えば、レジストのカケ等の欠陥）の増加が問題となっている。

[0007] 本開示は、レジスト欠損の発生を低減できる感光性エレメント、該感光性エレメントを用いた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

[0008] 本開示の一態様は、以下の感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、及びプリント配線板の製造方法に関する。

[0009] [1] 滑剤を含む支持フィルムと、該支持フィルムの第1の面上に形成された感光層と、を備え、前記支持フィルムの前記第1の面に含まれる粒径1.0 μm 以上の滑剤の数が、0.0225 mm^2 あたり10以下である、感光性エレメント。

[2] 前記第1の面に含まれる粒径1.0 μm 未満の滑剤の数が、0.0225 mm^2 あたり10～160である、上記[1]に記載の感光性エレメント。

[3] 前記支持フィルムの80～115℃における線膨張係数が、30～170 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ であり、115～130℃における線膨張係数が、30～170 $\text{ppm}/^\circ\text{C}$ である、上記[1]又は[2]に記載の感光性エレメント。

[4] 前記支持フィルムが、ポリエステルフィルムと、当該ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に配置された滑剤層と、を有する、上記[1]～[3]のいずれかに記載の感光性エレメント。

[5] 前記支持フィルムが、3層構造の二軸配向ポリエステルフィルムである、上記[4]に記載の感光性エレメント。

[6] 前記支持フィルムが、粒径3.0 μm を超える滑剤を含まない、上記

〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の感光性エレメント。

〔７〕上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の感光性エレメントを、感光層、支持フィルムの順に基板上に積層する積層工程と、前記支持フィルムを通して前記感光層の所定部分に活性光線を照射して、光硬化部を形成させる露光工程と、前記感光層における前記光硬化部以外の領域を除去する現像工程と、を含む、レジストパターンの形成方法。

〔８〕上記〔７〕に記載のレジストパターンの形成方法により形成されたレジストパターンを有する基板を、エッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を備える、プリント配線板の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本開示によれば、レジスト欠損の発生を低減できる感光性エレメント、該感光性エレメントを用いた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

〔００１１〕〔図１〕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〕支持フィルムの表面の観察結果を示す図である。

発明を実施するための形態

〔００１２〕 以下、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。

〔００１３〕 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。数値範囲の「Ａ以上」とは、Ａ、及び、Ａを超える範囲を意味する。数値範囲の「Ａ以下」とは、Ａ、及び、Ａ未満の範囲を意味する。本明細書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と任意に組み合わせることができる。本明細書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。

〔００１４〕 本明細書において、「Ａ又はＢ」とは、Ａ及びＢのどちらか一方を含んで

いればよく、両方とも含んでいてもよい。本明細書に例示する材料は、特に断らない限り、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。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「層」及び「膜」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。「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。

[0015] 本明細書において、「(メタ) アクリレート」とは、アクリレート、及び、それに対応するメタクリレートの少なくとも一方を意味する。「(メタ) アクリル酸」等の他の類似の表現においても同様である。「EO」は、エチレンオキサイドを示し、「EO変性」された化合物は、オキシエチレン基を有する化合物を意味する。「PO」は、プロピレンオキサイドを示し、「PO変性」された化合物は、オキシプロピレン基を有する化合物を意味する。「固形分」とは、感光性樹脂組成物に含まれる水、溶剤等の揮発する物質を除いた不揮発分のことであり、該樹脂組成物を乾燥させた際に、揮発せずに残る成分を示し、また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。

[0016] [感光性エレメント]

本実施形態に係る感光性エレメントは、滑剤を含む支持フィルムと、該支持フィルムの第1の面上に形成された感光層とを備え、支持フィルムの第1の面に含まれる粒径1.0 μm 以上の滑剤の数が、0.0225 mm^2 あたり10以下である。

[0017] 感光性エレメントに用いられる支持フィルムには、滑り性を向上させるために、滑剤が添加されている。しかしながら、支持フィルムに含まれる滑剤のサイズが大きくなると、露光時の光を散乱させてしまい、レジスト欠損の原因になり易い。これに対して、支持フィルムの感光層と接する面に含まれ

る滑剤の内、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上のサイズの滑剤を減らすことで、レジスト欠陥数を低減することができる。

[0018] 滑剤としては、支持フィルムの光透過性を阻害せず、ポリエステルフィルムの作製に用いられる成分であれば特に限定されず、無機系滑剤又は有機系滑剤であってもよい。無機系滑剤としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、アルミナ、珪酸アルミニウム、マイカ、クレー、タルク、ワラストナイト、カオリン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、リン酸カルシウム、カルシウム、マグネシウム、バリウム、亜鉛、マンガン等を無機成分として含む無機粒子が挙げられる。有機系滑剤としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、シリコーン樹脂等の架橋高分子が挙げられる。

[0019] 図1は、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。本実施形態に係る感光性エレメント1は、図1に示すように支持フィルム10と、感光層20とを備える。支持フィルム10の第1の面10a上に感光層20が設けられている。支持フィルム10は、第1の面10aとは反対側に第2の面10bを有している。

[0020] 本実施形態に係る支持フィルムは、滑り性を向上する観点から、滑剤を含んでいる。支持フィルムにおける第1の面10aに含まれる粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の滑剤の数は、レジストの欠損数をより低減する観点から、 0.0225mm^2 あたり、8以下、6以下、5以下、4以下、又は3以下であってもよい。本実施形態に係る滑剤の数は、支持フィルムの第1の面10aの単位面積 0.0225mm^2 ($0.150\text{mm} \times 0.150\text{mm}$) あたりの平均値である。なお、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の滑剤には、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の滑剤の凝集物も含まれる。

[0021] 本実施形態に係る支持フィルムは、粒径 $1.0\mu\text{m}$ 未満の滑剤を含んでよい。第1の面10aに含まれる粒径 $1.0\mu\text{m}$ 未満の滑剤の数は、支持フィルムの滑り性をより高める観点から、 0.0225mm^2 あたり10～160であってよく、15～150、20～140、又は25～130であっても

よい。

[0022] 本実施形態に係る支持フィルムは、レジスト欠損を抑制する観点から、粒径 $3.0\ \mu\text{m}$ を超える滑剤を含まないことが好ましい。したがって、第1の面10aに含まれる粒径 $1.0\ \mu\text{m}$ 以上の滑剤のサイズの上限值（滑剤の最大粒径）は、 $3.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $2.5\ \mu\text{m}$ 以下、 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下、 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下、又は $1.3\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0023] 滑剤のサイズ及び数は、共焦点顕微鏡（コンフォーカル顕微鏡）を用いて測定することができる。共焦点顕微鏡としては、ハイブリッドレーザーマイクロスコプ OPTELICS HYBRID（レーザーテック株式会社、商品名）等を用いることができる。共焦点顕微鏡の観察は、観察対象物からの反射光を受光部で検出する測定手法である。観察対象物に焦点が合った場合（ピントが合った場合）に反射光が強く得られ、光の強度が強く観察される（白色で観察される場合が多い）。観察対象物に焦点が合わない場合（ピントがずれている場合）、光の強度が弱く観察される（黒色で観察される場合が多い）。

[0024] 観察に用いる対物レンズの開口数（ NA ）は、精度よく効率的に観察し易い観点から、 0.8 であってよい。開口数が 0.8 である場合、開口数が 0.8 を超える場合と比較して、レンズと観察対象物とが接触して顕微鏡が汚損されることが抑制され易いと共に、過剰に高倍率になることが抑制されるため、視野の光量が低下して検出レベルが低下することを抑制し易い。また、開口数（ NA ）が 0.8 である場合、開口数が 0.8 未満である場合と比較して、解像度が低下することが抑制されて観察対象物のサイズ検出に誤差が入りにくいことから、精度よく測定し易い。

[0025] 共焦点顕微鏡の観察において、測定倍率は 50 倍であってよく、ソフトウェア上のデジタルズームは 2 倍であってよい。測定倍率が 50 倍である場合、測定倍率が 50 倍を超える場合と比較して、視野の光量が低下することが抑制されて検出レベルが低下することが抑制され易く、測定倍率が 50 倍未満である場合と比較して、欠陥の大きさを正確に測定し易い。デジタルズー

ムが2倍である場合、デジタルズームが等倍（設定なし）である場合と比較して、視野の光量が低下することが抑制されて検出レベルが低下することが抑制され易い。

[0026] 支持フィルムの構成材料としては、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。支持フィルムは、レジストの欠損の発生を抑制し易い観点から、ポリエステルフィルムを有してよく、PETフィルムを有してよい。支持フィルムは、光透過性のフィルムであり、透明樹脂フィルムであってよい。

[0027] 支持フィルムは、単層であってよく、多層であってもよい。支持フィルムは、内層部（例えば、支持フィルムの上述の構成材料のフィルム）の少なくとも一方の面に配置された滑剤層を有してよい。例えば、支持フィルムは、ポリエステルフィルムと、当該ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に配置された滑剤層と、を有してよい。滑剤層は、ローラーコーター、フローコーター、スプレーコーター、カーテンフローコーター、ディップコーター、スリットダイコーター等の公知の方法を用いて形成することができる。支持フィルムとして、3層構造の二軸配向ポリエステルフィルムを用いることが好ましく、3層構造の二軸配向PETフィルムを用いることがより好ましい。

[0028] 支持フィルムの80～115℃における線膨張係数（ $\alpha 1$ ）は、レジストの追従性の観点から、30～170ppm/℃、40～150ppm/℃、45～125ppm/℃、60～125ppm/℃、又は80～120ppm/℃であってよい。支持フィルムの115～130℃における線膨張係数（ $\alpha 2$ ）は、レジストの追従性の観点から、30～170ppm/℃、40～150ppm/℃、45～125ppm/℃、50～110ppm/℃、又は55～100ppm/℃であってよい。支持フィルムの線膨張係数は、熱機械分析装置を用い、引っ張りモードで支持フィルムのTD（Trans

verse direction) 方向を測定した値である。

- [0029] 支持フィルムのヘーズ値は、感光性エレメントを基板へ積層する際の操作性、支持フィルム上に感光層を形成する際の操作性等が向上し易い観点から、0.01%以上、0.05%以上、0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上、又は0.7%以上であってよい。支持フィルムのヘーズ値は、良好な感度及び解像度を得易い観点から、3.0%以下、1.5%以下、0.8%以下、又は0.7%以下であってよい。これらの観点から、支持フィルムのヘーズ値は、0.01~3.0%、0.01~1.5%、0.01~0.8%、又は0.01~0.7%であってよい。「ヘーズ値」は曇り度を意味する。支持フィルムのヘーズ値は、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。例えば、日本電色工業株式会社製の商品名「NDH-5000」）を用いて測定することができる。
- [0030] 支持フィルムの光透過率（例えば、波長380~780nmの全範囲の光透過率）は、下記の範囲であってよい。支持フィルムの光透過率は、80%以上、85%以上、87%以上、88%以上、又は89%以上であってよい。支持フィルムの光透過率は、95%以下、93%以下、90%以下、又は89%以下であってよい。これらの観点から、支持フィルムの光透過率は、80~95%であってよい。支持フィルムの光透過率は、市販の曇り度計（例えば、日本電色工業株式会社製の商品名「NDH-5000」）を用いて測定することができる。
- [0031] 支持フィルムの厚さ、又は、ポリエステルフィルムの厚さは、下記の範囲であってよい。厚さは、感光性エレメントから支持フィルムを剥離する際に支持フィルムが破れづらい観点から、5 μ m以上、10 μ m以上、11 μ m以上、12 μ m以上、15 μ m以上、又は16 μ m以上であってよい。厚さは、露光時の焦点裕度を確保し易い観点から、200 μ m以下、100 μ m以下、50 μ m以下、40 μ m以下、30 μ m以下、20 μ m以下、又は18 μ m以下であってよい。これらの観点から、厚さは、5~200 μ m、11~100 μ m、12~50 μ m、又は15~40 μ mであってよい。

[0032] 感光層 20 は、感光性樹脂組成物から形成された層である。感光層 20 を形成するために用いられる感光性樹脂組成物は、(A) バインダーポリマー ((A) 成分)、(B) 光重合性化合物 ((B) 成分)、及び (C) 光重合開始剤 ((C) 成分) を含有してもよい。

[0033] (A) 成分であるバインダーポリマーの構成材料としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、アミド樹脂、アミドエポキシ樹脂、アルキド樹脂、及びフェノール樹脂が挙げられる。(A) 成分は、良好なアルカリ現像性を得易い観点から、アクリル樹脂を含んでよい。(A) 成分としては、従来の感光性樹脂組成物に用いられているバインダーポリマーを用いることができる。

[0034] (A) 成分は、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。重合性単量体としては、例えば、スチレン又はスチレン誘導体、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-*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、(メタ)アクリル酸ベンジルエステル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(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。重合性単量体は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。

[0035] (A) 成分は、アルカリ現像性の見地から、カルボキシ基を有してもよい

。カルボキシ基を有する（Ａ）成分は、例えば、カルボキシ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。カルボキシ基を有する重合性単量体としては、（メタ）アクリル酸であってもよく、メタクリル酸であってもよい。

[0036] 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、カルボキシ基を有する重合性単量体に基づく構造単位の含有量は、（Ａ）成分の全体量を基準として、１０～５０質量％、１５～４０質量％、２０～３５質量％、又は２５～３０質量％であってもよい。カルボキシ基含有量が１０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。

[0037] （Ａ）成分は、密着性及び剥離特性の観点から、スチレン又はスチレン誘導体に基づく構造単位を有してもよい。スチレン誘導体は、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等のスチレンの α 位又は芳香環における水素原子が置換された重合可能な化合物である。（Ａ）成分中におけるスチレン又はスチレン誘導体に基づく構造単位の含有量は、１０～６０質量％、１５～５５質量％、３５～５２質量％、又は４０～５０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。

[0038] （Ａ）成分は、解像度を向上する見地から、（メタ）アクリル酸ベンジルエステルに基づく構造単位を有してもよい。（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、１０～４０質量％、１５～３５質量％、１８～３０質量％、又は２０～３０質量％であってもよい。

[0039] （Ａ）成分は、可塑性を向上する見地から、（メタ）アクリル酸アルキルエステルに基づく構造単位を有してもよい。（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、（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、及び（メタ）アクリル酸ドデシルエステルが挙げられる。

[0040] （A）成分は、解像度及び密着性を更に向上させる観点から、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに基づく構造単位を有してもよい。ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートは、例えば、ヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート等であってよい。また、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート単位中、アルキル部の炭素数が3以上の場合、分岐構造を有していてもよい。

[0041] （A）成分の重量平均分子量（ M_w ）は、レジストパターンの密着性が優れる観点から、10000以上、15000以上、20000以上、25000以上、又は30000以上であってよく、好適に現像できる観点から、100000以下、80000以下、70000以下、60000以下、又は50000以下であってよい。（A）成分の分散度（ M_w/M_n ）は、例えば1.0以上、1.5以上、又は1.8以上であってよく、密着性及び解像度が更に向上する観点から、3.0以下、2.5以下、又は2.0以下であってよい。

[0042] 本明細書における重量平均分子量（ M_w ）及び分散度（ M_w/M_n ）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（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得ることができる。

[0043] （A）成分の酸価（固形分酸価）は、好適に現像できる観点から、60 mg KOH/g以上、80 mg KOH/g以上、90 mg KOH/g以上、100 mg KOH/g以上、120 mg KOH/g以上、140 mg KOH/g

g 以上、又は 160 mg KOH/g 以上であってよく、レジストパターンの密着性（耐現像液性）が向上する観点から、250 mg KOH/g 以下、230 mg KOH/g 以下、210 mg KOH/g 以下、200 mg KOH/g 以下、又は 190 mg KOH/g 以下であってよい。（A）成分の酸価は、（A）成分を構成する構造単位の含有量（例えば、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位）により調整できる。

[0044] （A）成分は、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 Mw 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。

[0045] （A）成分の含有量は、（A）成分及び後述する（B）成分の総量 100 質量部に対して、30～80 質量部、40～75 質量部、50～70 質量部、又は 50～60 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、感光層の光硬化部の強度がより良好となる。

[0046] （B）成分である光重合性化合物として、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。（B）成分は 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。

[0047] （B）成分が有するエチレン性不飽和結合は、光重合が可能であれば特に限定されない。エチレン性不飽和結合としては、例えば、（メタ）アクリロイル基等の α , β -不飽和カルボニル基が挙げられる。 α , β -不飽和カルボニル基を有する光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールの α , β -不飽和カルボン酸エステル、ビスフェノール型（メタ）アクリレート、グリシジル基含有化合物の α , β -不飽和カルボン酸付加物、ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレート、フタル酸骨格を有する（メタ）アクリレート、及び（メタ）アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

[0048] 多価アルコールの α , β -不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、

エチレン基の数が2～14であるポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレン基の数が2～14でありプロピレン基の数が2～14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトール又はペンタエリスリトール由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。「EO変性」とはエチレンオキサイド（EO）基のブロック構造を有するものであることを意味し、「PO変性」とはプロピレンオキサイド（PO）基のブロック構造を有するものであることを意味する。

[0049] （B）成分は、レジストパターンの柔軟性を向上する観点から、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートを含んでもよい。ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートは、EO基及びPO基の少なくとも一方を有してもよく、EO基及びPO基の双方を有してもよい。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）アクリレートにおいて、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。また、PO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。

[0050] ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレートの市販品としては、例えば、FA-O23M（昭和電工マテリアルズ株式会社製）、FA-O24M（昭和電工マテリアルズ株式会社製）、及びNKエステルHEMA-9P（新中村化学工業株式会社製）が挙げられる。

- [0051] (B)成分は、レジストパターンの柔軟性を向上する観点から、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートを含んでもよい。ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、 β 位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーとジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート、2,6-トールエンジイソシアネート、2,4-トールエンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等)との付加反応物、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、及びEO、PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートが挙げられる。
- [0052] EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、「UA-11」及び「UA-21EB」(新中村化学工業株式会社製)が挙げられる。EO、PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレートの市販品としては、例えば、「UA-13」(新中村化学工業株式会社製)が挙げられる。
- [0053] (B)成分は、厚膜のレジストパターンが形成し易く、解像度及び密着性をバランスよく向上させる観点から、ジペンタエリスリトール又はペンタエリスリトール由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物を含んでもよい。ジペンタエリスリトール又はペンタエリスリトール由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物は、(メタ)アクリロイル基を4つ以上有することが好ましく、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、又はジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートであってもよい。
- [0054] (B)成分として、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多官能(メタ)アクリレート化合物を含有してもよい。多官能(メタ)アクリレート化合物は、EO基及びPO基の少なくとも一方を有してもよく、EO基及びPO基の双方を有してもよい。このような化合物としては、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)アクリレートの市販品としては、例えば、DPEA-12(日本化薬株式会社製)等が挙げられる。

- [0055] 解像度及び硬化後の剥離特性を向上させる観点から、(B)成分は、ビスフェノール型(メタ)アクリレートを含んでもよく、ビスフェノール型(メタ)アクリレートの中でもビスフェノールA型(メタ)アクリレートを含んでもよい。ビスフェノールA型(メタ)アクリレートとしては、例えば、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、及び2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンが挙げられる。
- [0056] 商業的に入手可能なものとしては、例えば、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-200(新中村化学工業株式会社製)、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(新中村化学工業株式会社製)、FA-321M(昭和電工マテリアルズ株式会社製)等が挙げられる。
- [0057] ノニルフェノキシポリエチレンオキシアクリレートとしては、例えば、ノニルフェノキシテトラエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシペンタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘキサエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシヘプタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシオクタエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシノナエチレンオキシアクリレート、ノニルフェノキシデカエチレンオキシアクリレート、及びノニルフェノキシウンデカエチレンオキシアクリレートが挙げられる。
- [0058] フタル酸骨格を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシエチル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、及び β -ヒドロキシプロピル- β' -(メタ)アクリロイルオキシエチル- α -フタレートが挙げられる。 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -メタクリロイルオキシエチル- α -フタレー

トは、F A - M E C H（昭和電工マテリアルズ株式会社製）として商業的に入手可能である。

[0059] (C)成分である光重合開始剤としては、(B)成分を重合させることができるものであれば、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。(C)成分は、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。

[0060] (C)成分として、例えば、イミダゾール化合物、芳香族ケトン（ベンゾフェノン化合物に該当する化合物を除く）、キノン化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、N-フェニルグリシン化合物、及びベンジル誘導体が挙げられる。

[0061] イミダゾール化合物としては、例えば、2-(オ-クロロフェニル)-4,5-ジフェニルビイミダゾール、2,2',5-トリス-(オ-クロロフェニル)-4-(3,4-ジメトキシフェニル)-4',5'-ジフェニルビイミダゾール、2,4-ビス-(オ-クロロフェニル)-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ジフェニルビイミダゾール、2,4,5-トリス-(オ-クロロフェニル)-ジフェニルビイミダゾール、2-(オ-クロロフェニル)-ビス-4,5-(3,4-ジメトキシフェニル)-ビイミダゾール、2,2'-ビス-(2-フルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾール、2,2'-ビス-(2,3-ジフルオロメチルフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾール、2,2'-ビス-(2,4-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾール、及び2,2'-ビス-(2,5-ジフルオロフェニル)-4,4',5,5'-テトラキス-(3-メトキシフェニル)-ビイミダゾールが挙げられる。

[0062] アクリジン化合物としては、例えば、9-フェニルアクリジン、9-(p-メチルフェニル)アクリジン、9-(m-メチルフェニル)アクリジン、9-(p-クロロフェニル)アクリジン、9-(m-クロロフェニル)アク

リジン、9-アミノアクリジン、9-ジメチルアミノアクリジン、9-ジエチルアミノアクリジン、9-ペンチルアミノアクリジン、1, 2-ビス(9-アクリジニル)エタン、1, 4-ビス(9-アクリジニル)ブタン、1, 6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1, 8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1, 10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1, 12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン、1, 14-ビス(9-アクリジニル)テトラデカン、1, 16-ビス(9-アクリジニル)ヘキサデカン、1, 18-ビス(9-アクリジニル)オクタデカン、1, 20-ビス(9-アクリジニル)エイコサン等のビス(9-アクリジニル)アルカン、1, 3-ビス(9-アクリジニル)-2-オキサプロパン、1, 3-ビス(9-アクリジニル)-2-チアプロパン、及び1, 5-ビス(9-アクリジニル)-3-チアペンタンが挙げられる。

[0063] N-フェニルグリシン化合物としては、例えば、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、及びN-エチル-N-フェニルグリシンが挙げられる。芳香族ケトンとしては、例えば、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルキノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルキノプロパノン-1が挙げられる。キノン化合物としては、例えば、アルキルアントラキノンが挙げられる。ベンゾイン化合物としては、例えば、ベンゾイン、アルキルベンゾイン、及びベンゾインエーテル化合物(ベンゾインアルキルエーテル等)が挙げられる。ベンジル誘導体としては、例えば、ベンジルジメチルケタールが挙げられる。

[0064] (C)成分の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.1~10質量部、1~5質量部、又は、2~4.5質量部であってもよい。(C)成分の含有量が0.1質量部以上では、光感度、解像度及び密着性が向上する傾向があり、10質量部以下では、レジストパターン形成性により優れる傾向がある。

[0065] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(D)成分として光増感剤を更に

含有してもよい。(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。(D)成分は、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。

[0066] (D)成分としては、例えば、ピラゾリン化合物、ベンゾフェノン化合物、アントラセン化合物、クマリン化合物、キサントン化合物、チオキサントン化合物、オキサゾール化合物、ベンゾオキサゾール化合物、チアゾール化合物、ベンゾチアゾール化合物、トリアゾール化合物、スチルベン化合物、トリアジン化合物、チオフエン化合物、ナフタルイミド化合物、トリアリールアミン化合物、及びアミノアクリジン化合物が挙げられる。増感剤は、レジストの欠損の発生を抑制し易い観点、最少現像時間を短縮化し易い観点、並びに、良好な感度、解像度及び密着性を得易い観点から、ピラゾリン化合物、ベンゾフェノン化合物、アントラセン化合物、及びクマリン化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでよい。

[0067] ピラゾリン化合物としては、例えば、1-(4-メトキシフェニル)-3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-メトキシスチリル)-5-(4-メトキシフェニル)-ピラゾリン、1,5-ビス-(4-メトキシフェニル)-3-(4-メトキシスチリル)-ピラゾリン、1-(4-イソプロピルフェニル)-3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-イソプロピルスチリル)-5-(4-イソプロピルフェニル)-ピラゾリン、1,5-ビス-(4-イソプロピルフェニル)-3-(4-イソプロピルスチリル)-ピラゾリン、1-(4-メトキシフェニル)-3-(4-tert-ブチルスチリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン、1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4-メトキシスチリル)-5-(4-メトキシフェニル)-ピラゾリン、1-(4-イソプロピルフェニル)-3-(4-tert-ブチルスチリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-ピラゾリン、1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-(4-イソプロピルスチリル)-5-(4-イソプロピルフェニル)-ピラゾリン、1

ー（４－メトキシフェニル）－３－（４－イソプロピルスチリル）－５－（４－イソプロピルフェニル）－ピラゾリン、１－（４－イソプロピルフェニル）－３－（４－メトキシスチリル）－５－（４－メトキシフェニル）－ピラゾリン、１－フェニル－３－（３，５－ジメトキシスチリル）－５－（３，５－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－フェニル－３－（３，４－ジメトキシスチリル）－５－（３，４－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－フェニル－３－（２，６－ジメトキシスチリル）－５－（２，６－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－フェニル－３－（２，５－ジメトキシスチリル）－５－（２，５－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－フェニル－３－（２，３－ジメトキシスチリル）－５－（２，３－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－フェニル－３－（２，４－ジメトキシスチリル）－５－（２，４－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－メトキシフェニル）－３－（３，５－ジメトキシスチリル）－５－（３，５－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－メトキシフェニル）－３－（３，４－ジメトキシスチリル）－５－（３，４－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－メトキシフェニル）－３－（２，６－ジメトキシスチリル）－５－（２，６－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－メトキシフェニル）－３－（２，５－ジメトキシスチリル）－５－（２，５－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－メトキシフェニル）－３－（２，３－ジメトキシスチリル）－５－（２，３－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－メトキシフェニル）－３－（２，４－ジメトキシスチリル）－５－（２，４－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－tert-ブチルフェニル）－３－（３，５－ジメトキシスチリル）－５－（３，５－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－tert-ブチルフェニル）－３－（３，４－ジメトキシスチリル）－５－（３，４－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－tert-ブチルフェニル）－３－（２，６－ジメトキシスチリル）－５－（２，６－ジメトキシフェニル）－ピラゾリン、１－（４－tert-ブチルフェニル）－３－

(2, 5-ジメトキシスチリル) - 5 - (2, 5-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (2, 3-ジメトキシスチリル) - 5 - (2, 3-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (2, 4-ジメトキシスチリル) - 5 - (2, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (3, 5-ジメトキシスチリル) - 5 - (3, 5-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (3, 4-ジメトキシスチリル) - 5 - (3, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (2, 6-ジメトキシスチリル) - 5 - (2, 6-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (2, 5-ジメトキシスチリル) - 5 - (2, 5-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (2, 3-ジメトキシスチリル) - 5 - (2, 3-ジメトキシフェニル) - ピラゾリン、及び1 - (4-イソプロピルフェニル) - 3 - (2, 4-ジメトキシスチリル) - 5 - (2, 4-ジメトキシフェニル) - ピラゾリンが挙げられる。増感剤は、良好な解像度及び密着性を得易い観点から、1-フェニル-3-(4-メトキシスチリル) - 5 - (4-メトキシフェニル) - ピラゾリンを含んでよい。

[0068] ベンゾフェノン化合物としては、例えば、ベンゾフェノン；N, N, N', N' - テトラメチル-4, 4' - ジアミノベンゾフェノン（別名：ミヒラケトン）、N, N, N', N' - テトラエチル-4, 4' - ジアミノベンゾフェノン等のN, N, N', N' - テトラアルキル-4, 4' - ジアミノベンゾフェノン；及び4-メトキシ-4' - ジメチルアミノベンゾフェノン等のジアルキルアミノベンゾフェノンが挙げられる。増感剤は、良好な解像度及び密着性を得易い観点から、N, N, N', N' - テトラアルキル-4, 4' - ジアミノベンゾフェノンを含んでよい。

[0069] アントラセン化合物としては、例えば、9, 10-ジメトキシアントラセン、9, 10-ジエトキシアントラセン、9, 10-ジプロポキシアントラ

セン、9, 10-ジブトキシアントラセン、及び9, 10-ジペントキシアントラセンが挙げられる。増感剤は、良好な感度を得易い観点から、9, 10-ジアルコキシアントラセンを含んでよい。

[0070] クマリン化合物としては、例えば、7-アミノ-4-メチルクマリン、7-ジメチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-メチルアミノ-4-メチルクマリン、7-エチルアミノ-4-メチルクマリン、7-アミノシクロペンタ[c]クマリン、7-ジメチルアミノシクロペンタ[c]クマリン、7-ジエチルアミノシクロペンタ[c]クマリン、4, 6-ジメチル-7-ジメチルアミノクマリン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、4, 6-ジメチル-7-ジエチルアミノクマリン、4, 6-ジエチル-7-ジメチルアミノクマリン、4, 6-ジエチル-7-エチルアミノクマリン、4, 6-ジエチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、及び2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-9-メチル-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン-11-オンが挙げられる。増感剤は、良好な感度を得易い観点から、2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-9-メチル-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノリジン-11-オンを含んでよい。

[0071] (D)成分の含有量は、光感度及び解像度を向上させる観点から、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対して、0.01~5質量部、0.01~1質量部、又は0.01~0.2質量部であってもよい。

[0072] 本実施形態に係る感光性樹脂組成物には、必要に応じて、染料、光発色剤、熱発色防止剤、可塑剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤、重合禁止剤等の添加剤を更に含有してもよい。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用いることができる。

[0073] 染料としては、例えば、マラカイトグリーン、ビクトリアピュアブルー、

ブリリアントグリーン、及びメチルバイオレットが挙げられる。光発色剤としては、例えば、トリプロモフェニルスルホン、ロイコクリスタルバイオレット、ジフェニルアミン、ベンジルアミン、トリフェニルアミン、ジエチルアニリン、及びオークロロアニリンが挙げられる。可塑剤としては、例えば、p-トルエンスルホンアミドが挙げられる。

[0074] 感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N, N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解して、固形分が30～60質量%程度の溶液として調製することができる。

[0075] 感光層20の厚さは、1～200 μ m、5～100 μ m、10～50 μ m、又は10～30 μ mであってもよい。

[0076] 本実施形態に係る感光性エレメントは、感光層20の支持フィルム10とは反対側に保護フィルム（図示せず。）を備えてもよい。保護フィルムとしては、感光層20と支持フィルム10との間の接着力よりも、感光層20と保護フィルムとの間の接着力が小さくなるようなフィルムを用いることが好ましい。保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンフィルムを用いることができる。保護フィルムはポリエチレンフィルムであってもよい。

[0077] 保護フィルムの厚さは、5～100 μ m、5～70 μ m、10～60 μ m、10～50 μ m、15～40 μ m、又は15～30 μ mであってもよい。

[0078] 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（図示せず。）を備えてもよい。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。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。

[0079] 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ケン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ケン化度は、50モル%以上、70モル%以上、又は80モル%以上であってもよい。ケン化度が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「ケン化度」は、日本工業規格で規定するJIS K 6726 (1994) (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、かかるケン化度の上限値は、100モル%であってもよい。

[0080] 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、ケン化度、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。

[0081] 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、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。

[0082] 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質量部に対して、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質量部に対して、1～50質量部、5～40質量部、又は10～30質量部であってもよい。

[0083] 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る。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、0.03～1.5質量部、又は0.05～1.0質量部であってもよい。

[0084] 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。

[0085] 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。可塑剤としては、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；及びトリメチロールプロパンが挙げられる。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。

[0086] 中間層の厚みは特に限定されないが、現像性の観点から、 $12\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $8\text{ }\mu\text{m}$ 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、 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $2.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上であってもよい。

[0087] [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、感光性エレメント１の感光層２０を感光層、支持フィルムの順に基板上に積層する積層工程と、支持フィルム１０を通して活性光線を感光層２０の所定部分に照射して光硬化部を形成する露光工程と、感光層２０における光硬化部以外の領域を除去する現像工程と、を備える。

[0088] 積層工程では、例えば、感光性エレメントの感光層及び支持フィルムをこの順に基板上に積層する。積層工程において、感光層２０を基板上に積層する方法としては、例えば、感光層２０上に保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去した後、感光層２０を $70\sim 130^{\circ}\text{C}$ 程度に加熱しながら基板に $0.1\sim 1\text{ MPa}$ 程度の圧力で圧着することにより積層する方法が挙げられる。積層工程において、減圧下で積層することも可能である。なお、基板における感光層２０が積層される表面は、通常、金属面であるが、特に制限されない。また、積層性を更に向上させるために、基板の予熱処理を行ってもよい。

[0089] 次に、露光工程では、例えば、支持フィルム１０を通して感光層２０の所定部分に活性光線を照射して、感光層２０に光硬化部を形成させる。露光方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを介して活性光線を画像状に照射する方法（マスク露光法）、投影露光法により活性光線を画像状に照射する方法、LDI（Laser Direct Ima

ging) 露光法、DLP (Digital Light Processing) 露光法等の直接描画露光法により活性光線を画像状に照射する方法が挙げられる。

- [0090] 活性光線の光源としては、公知の光源を用いることができ、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、アルゴンレーザ等のガスレーザ、YAGレーザ等の固体レーザ、半導体レーザ等の紫外線、可視光を有効に放射するものが用いられる。
- [0091] 密着性向上の観点から、露光後、現像前に露光後加熱 (PEB: Post exposure bake) を行ってもよい。PEBを行う場合の温度は50～100℃であってよい。加熱機としては、ホットプレート、箱型乾燥機、加熱ロール等を用いてよい。
- [0092] 現像工程においては、上記感光層の光硬化部以外の少なくとも一部が基板上から除去されることで、レジストパターンが基板上に形成される。
- [0093] 現像工程では、支持フィルム10を感光層20から剥離除去した後、感光層における上記光硬化部以外の領域を除去する。現像工程では、例えば、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の現像液によるウェット現像、ドライ現像等で感光層20の未露光部 (未光硬化部) を除去して現像し、レジストパターンを製造することができる。
- [0094] アルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5質量%炭酸ナトリウム溶液、0.1～5質量%炭酸カリウム溶液、及び0.1～5質量%水酸化ナトリウム溶液が挙げられる。アルカリ性水溶液のpHは、9～11の範囲であることが好ましい。アルカリ性水溶液の温度は、感光層20の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液は、表面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を含有してもよい。現像方法としては、例えば、ディップ方式、スプレー方式、ブラッシング、及びスクラッピングが挙げられる。
- [0095] 現像工程後の処理として、必要に応じて、60～250℃程度の加熱、又は、0.2～10J/cm²程度の露光を行うことにより、レジストパターンを更に硬化してもよい。

[0096] [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形成されたレジストパターンを有する基板を、エッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を備える。ここで、基板のエッチング又はめっきは、レジストパターンをマスクとして用いて、基板の表面を公知の方法によりエッチング又はめっきすることによって行うことができる。

[0097] エッチングに用いら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、及びアルカリエッチング溶液が挙げられる。めっきとしては、例えば、銅めっき、はんだめっき、ニッケルめっき、及び金めっきが挙げられる。

[0098] エッチング又はめっきを行った後、レジストパターンは、例えば、現像に用いたアルカリ性水溶液より更に強アルカリ性の水溶液で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、及び1～10質量%水酸化カリウム水溶液が用いられる。また、剥離方法としては、例えば、浸漬方式及びスプレー方式が挙げられる。なお、レジストパターンが形成されたプリント配線板は、多層プリント配線板であってもよく、小径スルーホールを有していてもよい。

[0099] 絶縁層と、絶縁層上に形成された導体層と、を備えた基板に対してめっきが行われる場合には、レジストパターン以外の導体層を除去する必要がある。この除去方法としては、例えば、レジストパターンを剥離した後に軽くエッチングする方法；前記めっきに続いてはんだめっき等を行った後にレジストパターンを剥離することで配線部分をはんだでマスクし、次いで、はんだでマスクされていない部分の導体層のみをエッチング可能なエッチング液を用いて処理する方法が挙げられる。

実施例

[0100] 以下、実施例及び比較例を用いて本開示の内容を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

[0101] [感光性樹脂組成物]

表 1 に示す配合量（質量部）の各成分を混合することにより、感光性樹脂組成物を調製した。表 1 に示す各成分の詳細は、以下のとおりである。

[0102] (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／スチレン／メタクリル酸ベンジルの共重合体（質量比：27／5／45／23、Mw：45000、酸価：180mg KOH／g）のエチレングリコールモノメチルエーテル／トルエン溶液（固形分：49質量％）

A-2 : メタクリル酸／スチレン／メタクリル酸ベンジル／2-ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合体（質量比：27／50／20／3、Mw：35000、酸価：176mg KOH／g）のエチレングリコールモノメチルエーテル／トルエン溶液（固形分：49質量％）

[0103] バインダーポリマーのMwは、下記条件のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（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算出した。

ポンプ：L-2130型（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）

検出器：L-2490型RI（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）

カラムオーブン：L-2350（株式会社日立ハイテクノロジーズ製）

カラム：Gel pack GL-R440+Gel pack GL-R450+Gel pack GL-R400M（計3本）（昭和電工マテリアルズ株式会社製）

カラムサイズ：10.7mm I.D.×300mm

溶離液：テトラヒドロフラン

試料濃度：10mg／2mL

注入量：200μL

流量：2.05mL／分

測定温度：25℃

[0104] バインダーポリマーの酸価は次の手順で測定した。まず、三角フラスコに

バインダーポリマーを秤量した。次いで、混合溶剤（質量比：トルエン／メタノール＝70／30）を加えてバインダーポリマーを溶解した後、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を添加した。そして、0.1 mol/L（N／10）水酸化カリウム溶液（アルコール溶液）を用いて滴定することにより酸価を得た。

[0105]（光重合性化合物）

FA-321M：EO変性ビスフェノールAジメタクリレート（昭和電工マテリアルズ株式会社製、EO基の数：10（平均値））

FA-024M：ポリアルキレングリコールジメタクリレート（昭和電工マテリアルズ株式会社製、EO基の数：12（平均値）、PO基の数：4（平均値））

BPE-200：2，2-ビス（4-（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン（新中村化学工業株式会社製）

BPE-2EM：2，2-ビス（4-（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン（共栄社化学株式会社製）

[0106]（光重合開始剤）

BCIM：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（保土谷化学工業株式会社製）

[0107]（増感剤）

EAB：4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（保土谷化学工業株式会社製）

PZ-501D：1-フェニル-3-（4-メトキシスチリル）-5-（4-メトキシフェニル）-ピラゾリン（株式会社日本化学工業所製）

Coumarin 102：2，3，6，7-テトラヒドロ-9-メチル-1H，5H，11H-[1]ベンゾピラノ[6，7，8-ij]キノリジン-11-オン（東京化成工業株式会社製）

[0108]（重合禁止剤）

TBC：4-tert-ブチルカテコール（DIC株式会社製）

LA-7RD : 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン
-N-オキシル (株式会社ADEKA製)

(染料)

MKG : マラカイトグリーン (大阪有機化学工業株式会社製)

(発色剤)

LCV : ロイコクリスタルバイオレット (山田化学工業株式会社製)

[0109] [表1]

感光性樹脂組成物		P1	P2	P3
バインダーポリマー	A-1	116	—	116
	A-2	—	116	—
光重合性化合物	FA-321M	28	35	28
	FA-024M	5	2	5
	BPE-200	10	—	10
	BP-2EM	—	6	—
光重合開始剤	B-CIM	2.9	5.5	2.9
増感剤	EAB	0.08	—	—
	PZ-501D	—	0.027	—
	Cumarin 102	—	—	0.08
重合禁止剤	TBC	0.02	0.04	0.02
	LA-7RD	—	0.01	—
染料	MKG	0.05	0.05	0.05
発色剤	LCV	0.3	0.77	0.3
溶剤	メタノール	5	6	5
	アセトン	5	16	9
	トルエン	9	10	5

[0110] [支持フィルム]

感光性エレメントの支持フィルムとして、以下のPETフィルムを用意した。

S1 : 3層構造の二軸配向PETフィルム (厚さ : 16 μm)

S2 : 3層構造の二軸配向PETフィルム (厚さ : 16 μm)

S3 : 3層構造の二軸配向PETフィルム (東レ株式会社製、商品名「FB-40」、厚さ : 16 μm)

S4 : 3層構造の二軸配向PETフィルム (東レ株式会社製、商品名「FS-31」、厚さ : 16 μm)

S5：3層構造の二軸配向PETフィルム（東レ株式会社製、商品名「QS-63」、厚さ：16 μ m）

- [0111] 共焦点顕微鏡（レーザーテック株式会社製、商品名「ハイブリッドレーザーマイクロスコプOPTELICS HYBRID」）を用いて、支持フィルムの第1の面における0.0225mm²（0.150mm×0.150mm）の領域に含まれる滑剤数を測定した。レンズ開口数（Na）0.8、倍率50倍、デジタルズーム2倍、及び、下記表2の条件で画像を取得し、画像における画素から滑剤の大きさ及び数を算出した。結果を表3に示す。
- [0112] 実施例1の支持フィルム（S1）の表面を観察した画像（倍率：600倍）を図2の（a）に示し、比較例1の支持フィルム（S3）の表面を観察した画像（倍率：600倍）を図2の（b）に示す。図2の（a）及び（b）の画像における縮尺は互いに同一である。

[0113]

[表2]

名称	項目	設定
対物レンズ	TU Apo50x	ON
ノマルスキープリズム	MBH 63200	ON
表面観察モード	微分干渉モード	ON
オートフォーカス	Ref 位置の設定	チェック
画像取得条件設定	コンフォーカル	ON
	CCD モード	Green
	スキャンレート/画像サイズ	標準/1024x1024
	HDR	OFF
	ズーム	200%
	明るさ	700(調整項目)
	露光時間	4
表面形状	UP 位置	3
	LOW 位置	-3
	スキャンタイム	10sec
	スキャン分解能	0.17
	アルゴリズム	MaxPeak
画像処理	対象画像	輝度
	スプライン(ハイパス)	X:140 Y:140 μ m
	明るさ	2
	コントラスト	2
形状特徴	2 画像の作成方法	輝度画像を 2 値化
	閾値設定	自動
	自動閾値アルゴリズム	ヒストグラムピーク法
	有効領域	以上
	表示形式	階調値
	ヒストグラムピーク設定	以上
		30

[0114] 支持フィルムのTD (Transverse direction) 方向が長手方向になるように、支持フィルムを4 mm×25 mmサイズに切って試験片を得た。試験片を熱機械分析装置（日立ハイテクサイエンス社製、商品名「TMA 7100 型」）にチャック間距離10 mmでセットし、引っ張りモード、温度範囲20℃～200℃、昇温速度5℃／分の条件で、試験片の線膨張係数を測定した。測定結果から、80～115℃におけるCTE（ $\alpha 1$ ）と、115～130℃におけるCTE（ $\alpha 2$ ）を読み取った。結果を表3に示す。

[0115]

[表3]

	S1	S2	S3	S4	S5
滑剤の最大粒径(μm)	0.9	1.2	1.8	1.5	1.5
1.0 μm 以上の滑剤数	0	3	43	14	13
1.0 μm 未満の滑剤数	30	127	408	79	65
$\alpha 1$ (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	117	105	105	112	113
$\alpha 2$ (ppm/ $^{\circ}\text{C}$)	93	62	-65	-7	-2

[0116] [感光性エレメント]

感光性樹脂組成物の溶液を、支持フィルムの第1の層上にコンマコーターを用いて均一に塗布した。続いて、100℃の熱風対流式乾燥機で2分間乾燥して、厚さ15 μm の感光層を形成した。次いで、感光層の上に、保護フィルムとしてPEフィルム（タマポリ株式会社製、商品名「NF-15A」、厚さ：28 μm ）をラミネートして、感光性エレメントを作製した。

[0117] [評価]

（積層体の作製）

層間絶縁材（味の素ファインテクノ株式会社製、商品名「GX-T31」）の両面に無電解めっきを施して銅層（無電解銅、厚さ：500 nm）を形成した後、銅層の表面を酸洗、水洗及び乾燥（空気流）することにより基板aを得た。この基板aを80℃に加温した後、上述の感光性エレメントの保護フィルムを剥離しながら、感光層が銅層に接するように感光性エレメントをラミネートした。これにより、積層方向に基板a、感光層及び支持フィルムをこの順に備える積層体を得た。ラミネートは、110℃のヒートロールを用いて、圧着圧力0.4 MPa及びロール速度1.5 m/分で行った。

[0118] （密着性及び解像度）

41段ステップタブレットを有するフォトツールと、密着性評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が2/6～20/90（単位： μm ）の配線パターンを有するガラスクロムタイプのフォトツールと、解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が2/2～20/20（単位： μm ）の配線パターンを有するガラスクロムタイプのフォトツールと、高圧水銀灯を有する高解

像度投影式露光機（ウシオ電機株式会社製、商品名「UX-2240」）とを用いて、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11段となる照射エネルギー量で前記積層体の感光層の露光を行った。次に、支持フィルムを剥離し、30℃で1質量%炭酸ナトリウム水溶液を最少現像時間の2倍の時間でスプレー現像して未露光部を除去した。ここで、密着性は、現像処理によって、きれいに形成できたライン幅の最も小さい値（単位： μm ）により評価した。解像度は、現像処理によって未露光部をきれいに除去することができたライン部間のスペース幅の最も小さい値（単位： μm ）により評価した。結果を表4に示す。

[0119]（レジストの欠損数）

走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製、商品名「SU-1500」）を用いて、上述の解像度の評価で使用した積層体のレジストライン（ $L/S=10/10\mu\text{m}$ ）をランダムに10箇所観察（倍率：500倍）し、0.5 μm 以上のレジスト欠損の数を評価した。欠損の数の平均値を81 cm^2 あたりの数に換算した換算値を表4に示す。

[0120] [表4]

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
支持フィルム	S1	S1	S1	S2	S3	S4	S5
感光層	P1	P2	P3	P1	P1	P1	P1
密着性(μm)	6	4.5	8	6	6	6	6
解像度(μm)	6	5	8	6	7	6	6
レジストの欠損数	1	1	1	1	15	7	6

符号の説明

[0121] 1…感光性エレメント、10…支持フィルム、10a…第1の面、10b…第2の面、20…感光層。

請求の範囲

- [請求項1] 滑剤を含む支持フィルムと、該支持フィルムの第1の面上に形成された感光層と、を備え、
前記支持フィルムの前記第1の面に含まれる粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上の滑剤の数が、 0.0225mm^2 あたり10以下である、感光性エレメント。
- [請求項2] 前記第1の面に含まれる粒径 $1.0\mu\text{m}$ 未満の滑剤の数が、 0.0225mm^2 あたり10～160である、請求項1に記載の感光性エレメント。
- [請求項3] 前記支持フィルムの $80\sim115^\circ\text{C}$ における線膨張係数が、 $30\sim170\text{ppm}/^\circ\text{C}$ であり、 $115\sim130^\circ\text{C}$ における線膨張係数が、 $30\sim170\text{ppm}/^\circ\text{C}$ である、請求項1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と、当該ポリエステルフィルムの少なくとも一方の面に配置された滑剤層と、を有する、請求項1に記載の感光性エレメント。
- [請求項5] 前記支持フィルムが、3層構造の二軸配向ポリエステルフィルムである、請求項4に記載の感光性エレメント。
- [請求項6] 前記支持フィルムが、粒径 $3.0\mu\text{m}$ を超える滑剤を含まない、請求項1に記載の感光性エレメント。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性エレメントを、感光層、支持フィルムの順に基板上に積層する積層工程と、
前記支持フィルムを通して前記感光層の所定部分に活性光線を照射して、光硬化部を形成させる露光工程と、
前記感光層における前記光硬化部以外の領域を除去する現像工程と、
を含む、レジストパターンの形成方法。
- [請求項8] 請求項7に記載のレジストパターンの形成方法により形成されたレ

ジストパターンを有する基板を、エッチング処理又はめっき処理して導体パターンを形成する工程を備える、プリント配線板の製造方法。