

(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
2022年6月2日(02.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/113161 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/043605
- (22) 国際出願日: 2020年11月24日(24.11.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 昭和電工マテリアルズ株式会社 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., 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: 田中 志歩(TANAKA Shiho); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 昭和電工マテリアルズ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT, METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN, AND METHOD FOR PRODUCING PRINTED WIRING BOARD

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

(57) Abstract: The photosensitive resin composition according to the present disclosure contains a binder polymer, a photopolymerizable compound, and a photoinitiator. The binder polymer has: a structural unit (a1) derived from a polymerizable monomer having a carboxy group; a structural unit (a2) derived from styrene or a styrene derivative; a structural unit (a3) derived from an alkyl(meth)acrylate that has an alkyl group having 1-3 carbon atoms; and a structural unit (a4) derived from an alkyl(meth)methacrylate that has an alkyl group having 4-12 carbon atoms.

(57) 要約: 本開示に係る感光性樹脂組成物は、バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、バインダーポリマーが、カルボキシ基を有する重合性単量体由来する構造単位 (a1) と、スチレン又はスチレン誘導体由来する構造単位 (a2) と、炭素数が1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート由来する構造単位 (a3) と、炭素数が4~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)メタクリレート由来する構造単位 (a4) とを有する。

WO 2022/113161 A1

明 細 書

発明の名称：

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

技術分野

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

背景技術

[0002] プリント配線板の製造分野においては、エッチング処理又はめっき処理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。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] 近年、プリント配線板の高密度化に伴い、導体パターンの微細化が進むにつれて、回路形成用基板とレジストである感光層との接触面積が小さくなっている。そのため、感光層には、エッチング処理又はめっき処理における優れた特性が要求されると共に、回路形成用基板との優れた密着性、及び、レジストパターンの形成における優れた解像度が要求されている。

[0005] 例えば、特許文献1には、特定の増感色素を用いることで、感度及び解像度に優れた感光性樹脂組成物が開示されている。また、特許文献2には、特

定のアルカリ可溶性高分子及びエチレン性二重結合を有する化合物を用いることで、感度及び解像度に優れた感光性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2009-003177号公報
特許文献2：特開2013-061556号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 感光性エレメントの感光層を回路形成用基板上にラミネートする際に、感光層の回路形成用基板に対する追従性が低いと、感光層と回路形成用基板との間に微細な空隙が生じてしまい、導体パターンの形成に影響を与えることがある。そのため、感光層には、回路形成用基板に対して優れた追従性を有することが求められる。
- [0008] 本開示は、回路形成用基板に対する追従性に優れた感光層を形成することができる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、及びプリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 本開示に係る感光性樹脂組成物は、バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、バインダーポリマーが、カルボキシ基を有する重合性単量体に由来する構造単位（a1）と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位（a2）と、炭素数が1～3のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位（a3）と、炭素数が4～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）メタクリレートに由来する構造単位（a4）とを有する。
- [0010] 本開示に係る感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に形成された感光層とを備え、感光層が上述の感光性樹脂組成物を含む。

[0011] 本開示に係るレジストパターンの形成方法は、基板上に、上述の感光性樹脂組成物又は感光性エレメントを用いて、感光層を形成する工程と、感光層の少なくとも一部に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程と、上記基板から、感光層の未光硬化部の少なくとも一部を除去する工程と、を備える。

[0012] 本開示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備える。

発明の効果

[0013] 本開示によれば、回路形成用基板に対する追従性に優れる感光層を形成することができる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、レジストパターンの形成方法、及びプリント配線板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [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。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本開示について、詳細に説明する。ただし、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。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。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。

[0016] 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。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。本明

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

[0017] 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し、(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。本明細書において、「固形分」とは、感光性樹脂組成物に含まれる水、溶媒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、及びワックス状のものも含む。

[0018] [感光性樹脂組成物]

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有し、バインダーポリマーが、カルボキシ基を有する重合性単量体由来する構造単位(a1)と、スチレン又はスチレン誘導体由来する構造単位(a2)と、炭素数が1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート由来する構造単位(a3)と、炭素数が4~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)メタクリレート由来する構造単位(a4)とを有する。以下、本実施形態における感光性樹脂組成物で用いられる各成分について詳細に説明する。

[0019] ((A)成分:バインダーポリマー)

本実施形態に係る(A)成分は、カルボキシ基を有する構造単位(a1)と、スチレン又はスチレン誘導体由来する構造単位(a2)と、炭素数が1~3のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート由来する構造単位(a3)と、炭素数が4~12のアルキル基を有するアルキル(メタ)メタクリレート由来する構造単位(a4)とを有するバインダーポリマーを含む。

[0020] バインダーポリマーは、アルカリ現像性の見地から、構造単位(a1)を有する。カルボキシ基を有する重合性単量体としては、例えば、(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。アルカリ現像性をより向上する点から、カルボキシ基を有する重合性単量体は、（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。

[0021] アルカリ現像性と追従性とをバランスよく向上させる点から、構造単位（a 1）の含有量は、（A）成分の全体量を基準として、10～30質量%、15～28質量%、又は20～26質量%であってもよい。構造単位（a 1）の含有量が10質量%以上ではアルカリ現像性が向上する傾向があり、30質量%以下では追従性に優れる傾向がある。

[0022] バインダーポリマーは、解像性の見地から、構造単位（a 2）を有する。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。

[0023] アルカリ現像性と追従性とをバランスよく向上させる点から、（A）成分における構造単位（a 2）の含有量は、（A）成分の全体量を基準として、10～50質量%、12～45質量%、又は14～44質量%であってもよい。

[0024] バインダーポリマーは、解像性の見地から、構造単位（a 3）を有する。炭素数が1～3のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートとしては、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、及びプロピル（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0025] アルカリ現像性と追従性とをバランスよく向上させる点から、（A）成分における構造単位（a 3）の含有量は、（A）成分の全体量を基準として、5～70質量%、12～65質量%、又は15～64質量%であってもよい。構造単位（a 3）の含有量が5質量%以上ではアルカリ現像性が向上する傾向があり、70質量%以下では追従性に優れる傾向がある。

- [0026] バインダーポリマーは、追従性の見地から、構造単位 (a 4) を有する。炭素数が4～12のアルキル基は、直鎖状又は分岐状のアルキル基であってもよい。炭素数が4～12のアルキル基を有するアルキル (メタ) メタクリレートとしては、例えば、ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、及びドデシル (メタ) アクリレートが挙げられる。
- [0027] アルカリ現像性と追従性とをバランスよく向上させる点から、(A) 成分における構造単位 (a 4) の含有量は、(A) 成分の全体量を基準として、0.5～30質量%、0.8～25質量%、又は1～22質量%であってもよい。
- [0028] (A) 成分は、構造単位 (a 1) ～ (a 4) 以外の構造単位 (a 5) を更に有してもよい。構造単位 (a 5) を導入するための重合性単量体としては、例えば、(メタ) アクリル酸ベンジル又はその誘導体、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド、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化合物、アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸シクロアルキルエステル、(メタ) アクリル酸フルフリル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロフルフリル、(メタ) アクリル酸イソボルニル、(メタ) アクリル酸アダマンチル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ) アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸ジエチルアミノエチル、(メタ) アクリル酸グリシジル、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) アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ) アクリル酸イソボルニルオキシエチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシルオキシエチル、(メタ) アクリル酸アダマンチルオキシエチル、(メタ) アクリル酸ジシクロペンテニ

ルオキシプロピルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニルオキシプロピルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシプロピルオキシエチル、及び(メタ)アクリル酸アダマンチルオキシプロピルオキシエチルが挙げられる。これらは1種単独で又は2種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0029] (A)成分の酸価は、現像性、解像性及び追従性のバランスをより向上する点から、100mg KOH/g以上、110mg KOH/g以上、120mg KOH/g以上、又は130mg KOH/g以上であってもよい。(A)成分の酸価は、感光層の追従性をより向上させる点からは、180mg KOH/g以下、170mg KOH/g以下、165mg KOH/g以下、又は160mg KOH/g以下であってもよい。

[0030] (A)成分の重量平均分子量(Mw)は、現像性に更に優れる点では、60000以下、56000以下、54000以下、又は52000以下であってもよい。(A)成分のMwは、密着性に更に優れる点では、10000以上、15000以上、20000以上、又は25000以上であってもよい。(A)成分の分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は、解像度及び密着性に更に優れる点では、3.0以下、2.8以下、又は2.5以下であってもよい。分散度が小さくなると解像度が向上する傾向にある。重量平均分子量及び数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定され、標準ポリスチレンを標準試料として換算した値である。

[0031] (A)成分のガラス転移温度(Tg)は、追従性をより向上する点から、80~130℃、85~125℃、又は90~120℃であってもよい。

[0032] (A)成分は、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。2種以上を組み合わせて使用する場合の(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。

[0033] (A) 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、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。

[0034] ((B) 成分：光重合性化合物)

(B) 成分としては、エチレン性不飽和結合の少なくとも 1 つを有し、光重合可能な化合物であれば特に限定されない。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。

[0035] 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、及び (メタ) アクリル酸アルキルエステルが挙げられる。

[0036] 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。

[0037] (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。

[0038] 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-023M（昭和電工マテリアルズ株式会社製）、FA-024M（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。

[0039] (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。

[0040] 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。

[0041] (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。

[0042] 解像度及び硬化後の剥離特性をより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。中でも、解像度及びパターン形成性を更に向上させる観点から、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパンが好ましい。

[0043] 商業的に入手可能なものとしては、例えば、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジプロポキシ)フェニル)プロパンは、BPE-200(新中村化学工業株式会社)、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)、FA-321M(昭和電工マテリアルズ株式会社)等が挙げられる。

[0044] 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pta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。

[0045] (B)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、20~60質量部とすることが好ましく、30~55質量部とすることがより好ましく、35~50質量部とすることが更に好ましい。(B)成分の含有量がこの範囲であると、感光性樹脂組成物の解像度及び密着性、レジストすそ発生性に加えて、光感度及び塗膜性がより良好となる。

[0046] ((C)成分：光重合開始剤)

(C)成分としては、(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。パターン形成性を向上させる観点から、活性光線により遊離ラジカルを生成するもの、例えば、アシルホスフィンオキサイド系、オキシムエステル系、芳香族ケトン系、キノン系、アルキルフェノン系、イミダゾール系、アクリジン系、フェニルグリシン系、クマリン系等の光重合開始剤が挙げられる。

[0047] (C)成分は、感度及び解像度をバランスよく向上する点で、アクリジン系光重合開始剤、フェニルグリシン系光重合開始剤、又はイミダゾール系光重合開始剤を含んでもよく、アクリジン系光重合開始剤を含むことが好ましい。(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。

[0048] アクリジン系光重合開始剤としては、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。

[0049] フェニルグリシン系光重合開始剤としては、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。

[0050] イミダゾール系光重合開始剤としては、例えば、2-(*o*-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-(*o*-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-(*o*-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-(*o*-クロロフェニル)-ジフェニルビイミダゾール、2-(*o*-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。

[0051] (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、0.2~5 質量部、0.4~3 質量部、又は 0.5~2 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。

[0052] ((D) 成分：増感剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(D) 成分として 340~430 nm に吸収を有する増感剤を更に含有してよい。これにより、感光性樹脂組成物の光感度が更に良好となる。増感剤としては、例えば、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、ピラゾリン化合物、アントラセン化合物、クマリン化合物、キサントン化合物、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、チオフェン化合物、ナフタルイミド化合物、及びトリアリールアミン化合物が挙げられる。増感剤は、感度及び密着性の観点から、ピラゾリン化合物、アントラセン化合物、クマリン化合物、及びトリアリールアミン化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種を含んでよく、ピラゾリン化合物、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。

[0053] ピラゾリン化合物としては、例えば、1-フェニル-3-(4-メトキシステリル)-5-(4-メトキシフェニル)ピラゾリン、1-フェニル-3-(4-tert-ブチルステリル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)ピラゾリン、及び 1-フェニル-3-ビフェニル-5-(4-tert-ブチルフェニル)ピラゾリンが挙げられる。アントラセン化合物としては、例えば、9,10-ジブトキシアントラセン及び 9,10-ジフェニルアントラセンが挙げられる。クマリン化合物としては、例えば、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、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 - i j] キロリジン-11-オンが挙げられる。

[0054] 感光性樹脂組成物が (D) 成分を含有する場合、(D) 成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、0.01~10質量%、0.05~5質量%、又は0.1~3質量%であってもよい。(D) 成分の含有量が、0.01質量%以上であることで、感度及び解像性がより向上し、10質量%以下であることで、レジスト形状が逆台形になることを抑制し、密着性がより向上する。解像度及び密着性のバランスの観点から、(D) 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、0.005~0.5質量部、0.008~0.2質量部、又は0.01~0.1質量部であってもよい。

[0055] ((E) 成分：熱安定剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(E) 成分として熱安定剤を更に含有してよい。(E) 成分としては、例えば、ベンゾキノン、ヒドロキノン等のキノン誘導体、4-メトキシフェノール、4-tert-ブチルカテコール等のフェノール誘導体（ヒンダードフェノール誘導体）、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル等のアミノキシル誘導体、テトラメチルピペリジルメタクリレート等のヒンダードアミン誘導体が挙げられる。中でも (E) 成分としてアミノキシル誘導体を用いることで、感光性樹脂組成物が良好な感度を有しつつ、形成されるレジストパターンの解像性及び密着性をより向上させることができる。

[0056] (E) 成分の含有量は、(A) 成分の総量100質量部に対して0.005~10質量部、0.01~8質量部、又は0.01~5質量部であってもよい。(E) 成分の含有量が0.005質量部以上であることで、解像性及び密着性がより優れる傾向があり、10質量部以下であることで、感度がより優れる傾向がある。(E) 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、0.005~20質量部、0.01~5質量部、又は0.02~1質量部であってもよい。この含有量が0.005質量部

以上であることで、解像性及びレジストすそ発生量の抑制性がより優れる傾向があり、20質量部以下であることで、感度がより優れる傾向がある。

[0057] (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、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て用いることができる。

[0058] 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、トリブ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p-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。

[0059] 添加剤の含有量は、(A)成分及び(B)成分の総量100質量部に対してそれぞれ0.01~10質量部、0.05~5質量部、又は0.1~3質量部であってもよい。

[0060] 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。

[0061] [感光性エレメント]

本実施形態の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に形成されたと感光層とを備え、感光層は上述の感光性樹脂組成物を含む。本実施形態の感光性エレメントを用いる場合には、感光層を基板上にラミネートした後、支持体(支持フィルム)を剥離することなく露光してもよい。本実施形態に係る感光性エレメント1は、図1にその一例の模式断面図を示すように、支持

体2と、支持体2上に形成された上記感光性樹脂組成物に由来する感光層3とを備え、必要に応じて設けられる保護層4等のその他の層を備えて構成される。

[0062] (支持体)

支持体としては、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) 等のポリエステルフィルム、及びポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。中でも、入手し易く、且つ、製造工程におけるハンドリング性 (特に、耐熱性、熱収縮率、破断強度) に優れる点で、PETフィルムであってもよい。

[0063] 支持体のヘーズは、0.01~1.0%又は0.01~0.5%であってもよい。ヘーズが0.01%以上であると、支持体自体を製造し易くなる傾向があり、1.0%以下であると、レジストパターンに発生し得る微小欠損を低減する傾向がある。「ヘーズ」とは、曇り度を意味する。本開示におけるヘーズは、JIS K 7105に規定される方法に準拠して、市販の曇り度計 (濁度計) を用いて測定された値をいう。ヘーズは、例えば、NDH-5000 (日本電色工業 (株) 製) 等の市販の濁度計で測定が可能である。

[0064] 支持体の厚みは、1~100 μ m、5~60 μ m、10~50 μ m、10~40 μ m、10~30 μ m、又は10~25 μ mであってもよい。支持体の厚みが1 μ m以上であることで、支持体を剥離する際に支持体が破れることを抑制できる傾向がある。また、支持体の厚みが100 μ m以下であることで、支持体を通して露光する場合に解像性が低下することを抑制することができる。

[0065] (保護層)

感光性エレメントは、必要に応じて保護層を更に備えてもよい。保護層としては、感光層と支持体との間の接着力よりも、感光層と保護層との間の接着力が小さくなるようなフィルムを用いてもよく、また、低フィッシュアイ

のフィルムを用いてもよい。具体的には、例えば、上述する支持体として用いることができるものが挙げられる。感光層からの剥離性の見地から、ポリエチレンフィルムであってもよい。保護層の厚さは、用途により異なるが、1～100 μm 程度であってもよい。

[0066] 感光性エレメントは、例えば、以下のようにして製造することができる。すなわち、支持体上に、感光性樹脂組成物の溶液（塗布液）を塗布して塗布層を形成し、これを乾燥することで感光層を形成する。次いで、感光層の支持体とは反対側の面を保護層で被覆することにより、支持体と、該支持体上に形成された感光層と、該感光層上に積層された保護層とを備える、感光性エレメントが得られる。

[0067] 塗布液の支持体上への塗布は、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアナイフコート、ダイコート、バーコート等の公知の方法により行うことができる。

[0068] 塗布層の乾燥は、塗布層から有機溶剤の少なくとも一部を除去することができれば特に制限はない。例えば、70～150 $^{\circ}\text{C}$ にて、5～30分間程度行ってもよい。乾燥後、感光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観点から、2質量%以下であってもよい。

[0069] 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1～100 μm 、1～50 μm 、又は5～40 μm であってもよい。厚さが1 μm 以上であることで、工業的な塗工が容易になり、生産性が向上する。また、厚みが100 μm 以下であることで、密着性及び解像度が向上する。

[0070] 感光性エレメントの形態は特に制限されない。例えば、シート状であってもよく、巻芯にロール状に巻き取った形状であってもよい。ロール状に巻き取る場合、支持フィルムが外側になるように巻き取ってもよい。巻芯としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン共重合体）等のプラスチックが挙げられる。

[0071] ロール状の感光性エレメントの端面には、端面保護の点から端面セパレータを設置してもよく、耐エッジフュージョンの点から防湿端面セパレータを設置してもよい。感光性エレメントは、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装してもよい。

[0072] 感光性エレメントは、例えば、後述するレジストパターンの形成方法に好適に用いることができる。中でも、解像性の観点で、エッチング処理によって導体パターンを形成する製造方法への応用に適している。

[0073] [レジストパターンの形成方法]

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

[0074] ((i) 感光層形成工程)

基板上に感光層を形成する方法としては、例えば、上記感光性樹脂組成物を塗布及び乾燥してもよく、又は、上記感光性エレメントから保護層を除去した後、感光性エレメントの感光層を加熱しながら上記基板に圧着してもよい。感光性エレメントを用いた場合、基板と感光層と支持体とからなり、これらが順に積層された積層体を得られる。上記基板としては特に制限されないが、通常、絶縁層と絶縁層上に形成された導体層とを備えた回路形成用基板、又は合金基材等のダイパッド（リードフレーム用基材）が用いられる。

[0075] 感光性エレメントを用いた場合、感光層形成工程は、密着性及び追従性の見地から、減圧下で行うことが好ましい。圧着の際の感光層及び／又は基板の加熱は、70～130℃の温度で行ってもよい。圧着は、0.1～1.0

MPa程度（1～10kgf/cm²程度）の圧力で行ってもよいが、これらの条件は必要に応じて適宜選択される。なお、感光層を70～130℃に加熱すれば、予め基板を予熱処理することは必要ではないが、密着性及び追従性を更に向上させるために、基板の予熱処理を行うこともできる。

[0076] ((ii) 露光工程)

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

[0077] 露光方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを介して活性光線を画像状に照射する方法（マスク露光法）が挙げられる。また、投影露光法により活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。また、LDI（Laser Direct Imaging）露光法、DLP（Digital Light Processing）露光法等の直接描画露光法により活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。

[0078] 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。

[0079] ((iii) 現像工程)

現像工程においては、上記感光層の未光硬化部（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。

[0080] 感光層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去してから、上記光硬化部以外の領域（未露光部分ともいえる）の除去（現像）を行う。現像方法には、ウェット現像とドライ現像とがあるが、ウェット現像が広く用い

られている。

- [0081] ウェット現像による場合、感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、公知の現像方法により現像する。現像方法としては、ディップ方式、パドル方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング、スクラッピング、揺動浸漬等を用いた方法が挙げられ、解像性向上の観点からは、高圧スプレー方式を用いてもよい。これら2種以上の方法を組み合わせて現像を行ってもよい。
- [0082] 現像液の構成は上記感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。現像液としては、例えば、アルカリ性水溶液及び有機溶剤現像液が挙げられる。
- [0083] 安全且つ安定であり、操作性が良好である見地から、現像液として、アルカリ性水溶液を用いてもよい。アルカリ性水溶液の塩基としては、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ；リチウム、ナトリウム、カリウム又はアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩；ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩；ホウ砂、メタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノプロパノール-2、モルホリンなどが用いられる。
- [0084] 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。アルカリ性水溶液のpHは、9～11の範囲としてもよく、その温度は、感光層のアルカリ現像性に合わせて調節できる。アルカリ性水溶液中には、例えば、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させてもよい。
- [0085] アルカリ性水溶液に用いられる有機溶剤としては、例えば、アセトン、酢

酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、及びジエチレングリコールモノブチルエーテルが挙げられる。

[0086] 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。これらの有機溶剤には、引火防止のため、1～20質量%の範囲となるように水を添加して有機溶剤現像液としてもよい。

[0087] 本実施形態におけるレジストパターンの形成方法においては、現像工程において未硬化部分を除去した後、必要に応じて60～250℃程度での加熱又は0.2～10J/cm²程度の露光を行うことにより、レジストパターンを更に硬化する工程を含んでもよい。

[0088] [プリント配線板の製造方法]

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

[0089] めっき処理では、基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、基板上に設けられた導体層にめっき処理が行われる。めっき処理の後、後述するレジストパターンの除去によりレジストを除去し、更にこのレジストによって被覆されていた導体層をエッチングして、導体パターンを形成してもよい。めっき処理の方法としては、電解めっき処理であっても、無電解めっき処理であってもよいが、無電解めっき処理であってもよい。

[0090] 一方、エッチング処理では、基板上に形成されたレジストパターンをマスクとして、基板上に設けられた導体層をエッチング除去し、導体パターンを形成する。エッチング処理の方法は、除去すべき導体層に応じて適宜選択される。エッチング液としては、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、

アルカリエッチング溶液、及び過酸化水素系エッチング液が挙げられる。

[0091] エッチング処理又はめっき処理の後、基板上のレジストパターンは除去してもよい。レジストパターンの除去は、例えば、上記現像工程に用いたアルカリ性水溶液よりも更に強アルカリ性の水溶液により剥離することができる。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。

[0092] 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。

[0093] 本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、単層プリント配線板のみならず、多層プリント配線板の製造にも適用可能であり、また小径スルーホールを有するプリント配線板等の製造にも適用可能である。

実施例

[0094] 以下、実施例及び比較例に基づいて本実施態様の目的及び利点をより具体的に説明するが、本実施態様は以下の実施例に限定されるものではない。

[0095] [バインダーポリマー]

実施例及び比較例で用いるバインダーポリマーを合成するための重合性単量体として、メタクリル酸(MAA)、スチレン(ST)、メチルメタクリレート(MMA)、ブチルメタクリレート(BMA)、ブチルアクリレート(BA)、2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)、及びベンジルメタクリレート(BZMA)を準備した。

[0096] (バインダーポリマー(A-1))

メタクリル酸(MAA) 25.5g、スチレン(ST) 52.9g、メチルメタクリレート(MMA) 9.9g、ブチルアクリレート(BA) 3.2g、ベンジルメタクリレート(BZMA) 23.5g、4-メトキシフェノール0.02g、及びアゾビスイソブチロニトリル0.7gを混合して、溶

液 a を調製した。また、プロピレングリコールモノメチルエーテル 9 g、トルエン 7.6 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 0.14 g を混合して、溶液 b を調製した。さらに、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4.5 g、トルエン 7.6 g、及びアゾビスイソブチロニトリル 0.5 g を混合して、溶液 c を調製した。

[0097] 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、プロピレングリコールモノメチルエーテル 48 g、トルエン 40 g を投入し、フラスコ内に窒素ガスを吹き込みながら 80℃ で 30 分間攪拌して混合液を得た。

[0098] フラスコ内の混合液に上記溶液 a を 4 時間かけて滴下した後、80℃ で 2 時間攪拌した。次いで、フラスコ内の溶液に上記溶液 b を滴下し、80℃ で 2 時間攪拌した。更に、攪拌を続けたまま、フラスコ内の溶液を 1 時間かけて 95℃ まで昇温させた後、上記溶液 c を 10 分間かけて滴下して 95℃ で 2 時間攪拌して反応を行った。反応液を 50℃ まで冷却した後、メタノールを添加してバインダーポリマー (A-1) の溶液を得た。バインダーポリマー (A-1) の不揮発分 (固形分) は 47.7 質量%であった。

[0099] (バインダーポリマー (A-2) ~ (A-16))

重合性単量体を表 1 又は表 2 に示す材料を同表に示す質量比で用いた以外は、バインダーポリマー (A-1) の溶液を得るのと同様にして、バインダーポリマー (A-2) ~ (A-16) の溶液を得た。

[0100] (重量平均分子量)

バインダーポリマー溶液を 120 mg 採取し、5 mL のテトラヒドロフランに溶解して、Mw 測定用の試料を調製した。Mw は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) によって測定し、標準ポリスチレンの検量線を用いて換算することにより導出した。GPC の条件を以下に示す。

[0101] (GPC 条件)

ポンプ：日立 L-6000 型 (株式会社日立製作所製)

カラム：Gel pack GL-R440、Gel pack GL-R45

0及びGel pack GL-R440M（昭和電工マテリアルズ・テクノ
サービス株式会社製、カラム仕様：10.7mmφ×300mm）

溶離液：テトラヒドロフラン

測定温度：40℃

注入量：200μL

圧力：49Kg f / c m²（4.8MPa）

流量：2.05mL / 分

検出器：日立 L-2490型RI（株式会社日立製作所製）

[0102]（酸価）

酸価は、JIS K0070に基づいた中和滴定法により測定した。バイ
ンダーポリマー約1gに混合溶剤（質量比：トルエン／メタノール＝70／
30）を加えて溶解した溶液に、指示薬としてフェノールフタレイン溶液を
適量添加し、0.1Nの水酸化カリウム水溶液で滴定を行うことで、バイ
ンダーポリマーの酸価を測定した。

[0103]（ガラス転移温度）

バインダーポリマーのガラス転移温度（T_g）は、Foxの式から算出し
た。

[0104] [表1]

		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
a1	MAA	20.5	22	22	22	22	22	22	25	22
a2	ST	42.9	20	40	40	20	20	15	30	30
a3	MMA	9.9	37	17	22	41	32	62	43	27
a4	BMA	-	-	-	16	17	6	1	2	21
	BA	3.2	3	3	-	-	-	-	-	-
	EHA	-	-	-	-	-	-	-	-	-
a5	BZMA	23.5	18	18	-	-	20	-	-	-
酸価(mgKOH/g)		134	144	144	144	144	144	144	163	144
T _g (°C)		94	100	99	100	100	100	118	118	95
Mw		30000	30000	50000	50000	30000	50000	35000	45000	45000

[0105]

[表2]

		A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
a1	MAA	22	25	25	22	22	25
a2	ST	30	22	30	30	15	37
a3	MMA	43	44	44	40	62	38
a4	BMA	-	-	-	-	-	-
	BA	-	-	-	-	-	-
	EHA	5	9	1	8	1	-
a5	BZMA	-	-	-	-	-	-
酸価(mgKOH/g)		144	163	163	144	144	163
Tg(°C)		104	96	118	96	116	120
Mw		27000	45000	35000	35000	45000	55000

[0106] [感光性樹脂組成物]

表3又は表4に示す配合量(質量部)の(A)、(B)及び(C)成分と、溶剤であるメタノール5質量部、トルエン10質量部、及びアセトン11質量部とを混合することにより、実施例及び比較例の感光性樹脂組成物をそれぞれ調製した。表3及び4に示すバインダーポリマーの配合量は、不揮発分の質量(固形分量)である。

[0107] 表3及び4に示す各成分の詳細は、以下のとおりである。

((B) 成分 : 光重合性化合物)

B-1 : FA-321M 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(昭和電工マテリアルズ株式会社)

B-2 : FA-MECH 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(昭和電工マテリアルズ株式会社)

B-3 : M2200 エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート(EO平均20mol変性)(Miwon社製)

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

B-5 : SR454 EO変性トリメチロールプロパンアクリレート(巴工業株式会社)

B-6 : FA-137M EO変性トリメチロールプロパンアクリレート (昭和電工マテリアルズ株式会社)

B-7 : DPEA-12 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 (日本化薬株式会社)

((C)成分 : 光重合開始剤)

C-1 : 9-PA 9-フェニルアクリジン (常州強力電子新材料株式会社)

C-2 : N-PG N-フェニルグリシン (常州強力電子新材料株式会社)

[0108] [感光性エレメント]

感光性樹脂組成物の溶液を、厚み $16\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (帝人フィルムソリューション株式会社、商品名「G2J」) (支持体) 上に塗布し、 75°C 及び 125°C の熱風対流式乾燥器で順次乾燥して、乾燥後の厚みが $25\mu\text{m}$ の感光層を形成した。この感光層上にポリプロピレンフィルム (タマポリ株式会社、製品名「NF-13」) (保護層) を貼り合わせ、支持体と、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それぞれ得た。

[0109] (追従性)

銅張積層板の銅表面をエッチングして、直径 $200\mu\text{m}$ 及び深さ $11\mu\text{m}$ の丸穴を8箇所形成した基板を作製した。次いで、基板を 80°C に加熱し、感光性エレメントを基板に積層した。積層は、 110°C のヒートロールを用いて、保護層を除去しながら、基板の 0.3MPa の圧着圧力、 $1.5\text{m}/\text{分}$ のロール速度で行った。こうして、基板と感光層と支持体とがこの順に積層された積層体を得た。光学顕微鏡 (キーエンス株式会社、VK-8500) を用いて積層体の真上から丸穴部を観察して、基板の丸穴と感光層との間に発生する気泡の直径を測定した。気泡の直径が小さいほど、追従性に優れることを意味する。

[0110]

[表3]

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
A-1	53	-	-	-	-	-	-	-	-
A-2	-	53	-	-	-	-	-	-	-
A-3	-	-	53	-	-	-	-	-	-
A-4	-	-	-	53	-	-	-	-	-
A-5	-	-	-	-	53	-	-	-	-
A-6	-	-	-	-	-	53	-	-	-
A-7	-	-	-	-	-	-	53	-	-
A-8	-	-	-	-	-	-	-	53	-
A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	53
B-1	36.8	21	21	21	21	21	40	40	38
B-2	6.5	-	-	-	-	-	-	-	-
B-3	1.3	-	-	-	-	-	-	-	-
B-4	2.4	-	-	-	-	-	-	-	-
B-5	-	10	10	10	10	10	-	-	-
B-6	-	12	12	12	12	12	5	5	5
B-7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
気泡直径(μm)	103	107	105	122	114	133	130	125	120

[0111] [表4]

	実施例					比較例
	10	11	12	13	14	1
A-10	53	-	-	-	-	-
A-11	-	53	-	-	-	-
A-12	-	-	53	-	-	-
A-13	-	-	-	53	-	-
A-14	-	-	-	-	53	-
A-15	-	-	-	-	-	53
B-1	35	39	39	37	40	35
B-2	5	-	-	-	-	-
B-3	-	-	-	-	-	-
B-4	-	-	-	-	-	-
B-5	-	-	-	-	-	-
B-6	-	5	5	5	5	5
B-7	5	-	-	-	-	5
C-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
C-2	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
気泡直径(μm)	108	135	129	113	131	166

[0112] 表1～4から明らかなように、特定の構造を有するバインダーポリマーを

含有する感光性樹脂組成物は、追従性に優れた感光層を形成できる。

符号の説明

[0113] 1…感光性エレメント、2…支持体、3…感光層、4…保護層。

請求の範囲

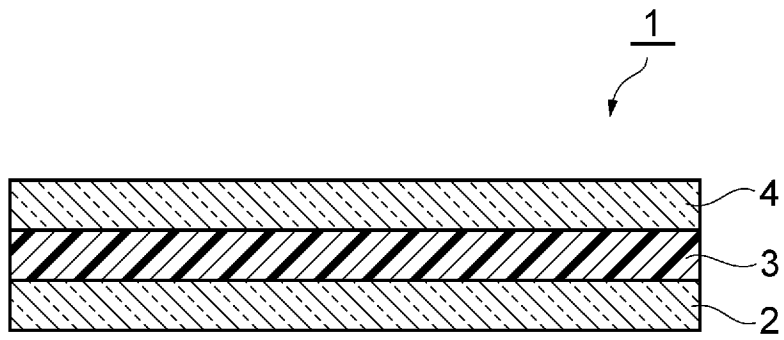
- [請求項1] バインダーポリマーと、光重合性化合物と、光重合開始剤と、を含有する感光性樹脂組成物であって、
- 前記バインダーポリマーが、カルボキシ基を有する重合性単量体に由来する構造単位（a 1）と、スチレン又はスチレン誘導体に由来する構造単位（a 2）と、炭素数が1～3のアルキル基を有するアルキル（メタ）アクリレートに由来する構造単位（a 3）と、炭素数が4～12のアルキル基を有するアルキル（メタ）メタクリレートに由来する構造単位（a 4）とを有する、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記バインダーポリマーの酸価が、100mg KOH/g以上180mg KOH/g以下である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記バインダーポリマーの重量平均分子量が、10000以上60000以下である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記構造単位（a 4）の含有量が、前記バインダーポリマーの全体量を基準として、0.5～30質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記光重合開始剤が、アクリジン系光重合開始剤を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 支持体と、該支持体上に形成された感光層と、を備え、
- 前記感光層が、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、感光性エレメント。
- [請求項7] 基板上に、請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物又は請求項6に記載の感光性エレメントを用いて、感光層を形成する工程と、
- 前記感光層の少なくとも一部に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程と、
- 前記基板から、前記感光層の未光硬化部の少なくとも一部を除去する工程と、

を備える、レジストパターンの形成方法。

[請求項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レジストパターンが形成された基板をエッチング処理又はめっき処理して、導体パターンを形成する工程を備える、プリント配線板の製造方法。

[請求項9] 前記エッチング処理又はめっき処理の後に、前記レジストパターンを除去する工程を更に備える、請求項8に記載のプリント配線板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/043605

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i FI: G03F7/033; G03F7/031; G03F7/004 512 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																	
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004; G03F7/031; G03F7/033</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 80%;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td>Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2021</td> </tr> <tr> <td>Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2021</td> </tr> <tr> <td>Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2021</td> </tr> </table> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAPLUS/REGISTRY (STN)</p>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	Published registered utility model applications of Japan	1994-2021							
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996																
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021																
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021																
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021																
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width: 10%;">Category*</th> <th style="width: 70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width: 20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X Y</td> <td>WO 2013/141286 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 26 September 2013 (2013-09-26) claims, examples, paragraphs [0042], [0082]</td> <td style="text-align: center;">1-9 5</td> </tr> <tr> <td>X Y</td> <td>JP 03-236956 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 22 October 1991 (1991-10-22) claims, examples 2, 4, page 5, upper right column</td> <td style="text-align: center;">1-4, 6-9 5</td> </tr> <tr> <td>X Y A</td> <td>JP 2010-020264 A (NICHIGO-MORTON CO., LTD.) 28 January 2010 (2010-01-28) claims, examples, paragraphs [0052], [0069]</td> <td style="text-align: center;">1-7 5, 8 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-129736 A (GOO CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 2017 (2017-07-27) paragraph [0002]</td> <td style="text-align: center;">8</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X Y	WO 2013/141286 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 26 September 2013 (2013-09-26) claims, examples, paragraphs [0042], [0082]	1-9 5	X Y	JP 03-236956 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 22 October 1991 (1991-10-22) claims, examples 2, 4, page 5, upper right column	1-4, 6-9 5	X Y A	JP 2010-020264 A (NICHIGO-MORTON CO., LTD.) 28 January 2010 (2010-01-28) claims, examples, paragraphs [0052], [0069]	1-7 5, 8 9	Y	JP 2017-129736 A (GOO CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 2017 (2017-07-27) paragraph [0002]	8
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
X Y	WO 2013/141286 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 26 September 2013 (2013-09-26) claims, examples, paragraphs [0042], [0082]	1-9 5															
X Y	JP 03-236956 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 22 October 1991 (1991-10-22) claims, examples 2, 4, page 5, upper right column	1-4, 6-9 5															
X Y A	JP 2010-020264 A (NICHIGO-MORTON CO., LTD.) 28 January 2010 (2010-01-28) claims, examples, paragraphs [0052], [0069]	1-7 5, 8 9															
Y	JP 2017-129736 A (GOO CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 2017 (2017-07-27) paragraph [0002]	8															
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																	
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>													
<p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>																
<p>Date of the actual completion of the international search 29 January 2021 (29.01.2021)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 16 February 2021 (16.02.2021)</p>															
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan</p>		<p>Authorized officer</p> <p>Telephone No.</p>															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/043605

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2013/141286 A1	26 Sep. 2013	CN 104204948 A KR 10-2014-0148379 A TW 201407280 A	
JP 03-236956 A	22 Oct. 1991	US 5356755 A claims, examples 2, 4, column 6, lines 21-26 WO 1990/014225 A1 EP 425703 A1 CA 2022753 A SG 43840 A KR 10-1992-0700108 A CA 2022753 A1	
JP 2010-020264 A	28 Jan. 2010	TW 200908839 A	
JP 2017-129736 A	27 Jul. 2017	WO 2016/121394 A1 paragraph [0002] TW 201704858 A CN 107209457 A KR 10-2018-0125634 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i FI: G03F7/033; G03F7/031; G03F7/004 512</p>										
<p>B. 調査を行った分野</p>										
<p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004; G03F7/031; G03F7/033</p>										
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年									
<p>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） CAplus/REGISTRY (STN)</p>										
<p>C. 関連すると認められる文献</p>										
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	WO 2013/141286 A1（日立化成株式会社）26.09.2013（2013 - 09 - 26） 請求の範囲, 実施例, [0042], [0082]	1-9								
Y		5								
X	JP 03-236956 A（旭化成株式会社）22.10.1991（1991 - 10 - 22） 特許請求の範囲, 実施例2, 4, 第5頁右上欄	1-4, 6-9								
Y		5								
X	JP 2010-020264 A（ニチゴー・モートン株式会社）28.01.2010（2010 - 01 - 28） 特許請求の範囲, 実施例, [0052], [0069]	1-7								
Y		5, 8								
A		9								
Y	JP 2017-129736 A（互応化学工業株式会社）27.07.2017（2017 - 07 - 27） [0002]	8								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
* 引用文献のカテゴリー	<p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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	<p>“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</p>									
“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）	<p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>									
“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										
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日									
29.01.2021	16.02.2021									
名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）									
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	高橋 純平 2H 5706									
	電話番号 03-3581-1101 内線 3231									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/043605

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2013/141286	A1	26.09.2013	CN	104204948	A	
				KR	10-2014-0148379	A	
				TW	201407280	A	

JP	03-236956	A	22.10.1991	US	5356755	A	
				Claims, Examples 2, 4, Column 6 Lines 21 to 26			
				WO	1990/014225	A1	
				EP	425703	A1	
				CA	2022753	A	
				SG	43840	A	
				KR	10-1992-0700108	A	
				CA	2022753	A1	

JP	2010-020264	A	28.01.2010	TW	200908839	A	

JP	2017-129736	A	27.07.2017	WO	2016/121394	A1	
				[0002]			
				TW	201704858	A	
				CN	107209457	A	
				KR	10-2018-0125634	A	
