(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2017-181663
(P2017-181663A)
(43)公開日　平成29年10月5日(2017.10.5)

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード（参考）
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501	2H225
G03F	7/09	(2006.01)	G03F	7/09	501	
G03F	7/16	(2006.01)	G03F	7/16		

審査請求 未請求　請求項の数 11　ＯＬ　（全 22 頁）

(21)出願番号　特願2016-66174(P2016-66174)
(22)出願日　平成28年3月29日(2016.3.29)

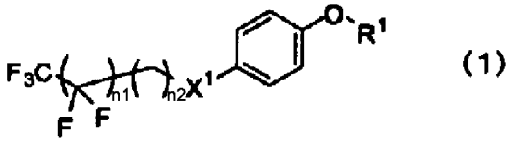
(71)出願人　000004455
日立化成株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100169454
弁理士　平野　裕之
(74)代理人　100140578
弁理士　沖田　英樹
(72)発明者　岩永　抗太
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　日立化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物

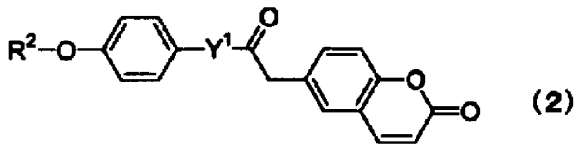
(57)【要約】
【課題】曲面状の表面上に十分に均一な膜厚の感光層を形成することが可能であり、且つ、スプレー法等によって容易に基材の表面に塗布することが可能な感光性樹脂組成物を提供すること。
【解決手段】（Ａ）成分：アルカリ可溶性のバインダーポリマー、（Ｂ）成分：光重合性モノマー、（Ｃ）成分：光重合開始剤、及び（Ｄ）成分：オイルゲル化剤を含む感光性樹脂組成物が開示される。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）成分：アルカリ可溶性のバインダーポリマー、
（Ｂ）成分：光重合性モノマー、
（Ｃ）成分：光重合開始剤、及び
（Ｄ）成分：オイルゲル化剤、
を含む感光性樹脂組成物。
【請求項２】
（Ｄ）成分が、ヒドロキシ脂肪酸、水添ひまし油、脂肪酸アミド、ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸－α，γ－ジブチルアミド、ジ－ｐ－メチルベンジリデンソルビトールグルシトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－ベンジリデン－Ｄ－グルシトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（４－メチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、ビス（２－エチルヘキサノアト）ヒドロキシアルミニウム、下記一般式（１）で表される化合物、下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物、下記一般式（４）で表される化合物、下記式（５）で表される化合物、下記一般式（６）で表される化合物、下記一般式（７）で表される化合物、下記一般式（８）で表される化合物、下記式（９）で表される化合物、下記一般式（１０）で表される化合物、下記式（１１）で表される化合物、下記式（１２）で表される化合物、及び、下記一般式（１３）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種を含む、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。
【化１】



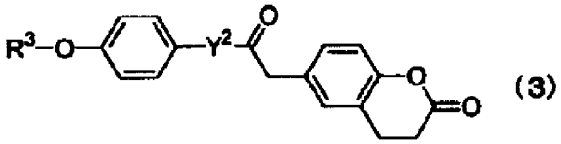
(1)

［一般式（１）中、ｎ１は３～１０の整数を示し、ｎ２は２～６の整数を示し、R^1は炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示し、X^1は硫黄原子又は酸素原子を示す。］
【化２】



(2)

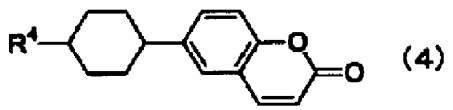
［一般式（２）中、R^2は炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示し、Y^1は直接結合又はフェニレン基を示す。］
【化３】



(3)

［一般式（３）中、R^3は炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示し、Y^2は直接結合又はフェニレン基を示す。］

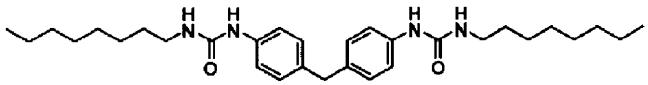
【化４】



(4)

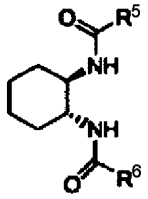
［一般式（４）中、Ｒ^{4}は炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。］

【化５】



(5)

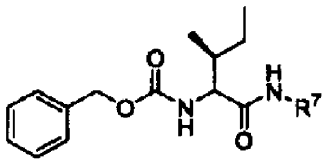
【化６】



(6)

［一般式（６）中、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、それぞれ独立に炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。］

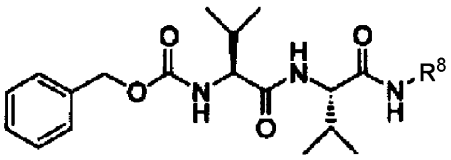
【化７】



(7)

［一般式（７）中、Ｒ^{7}は、炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。］

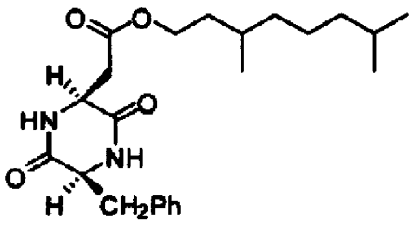
【化８】



(8)

［一般式（８）中、Ｒ^{8}は、炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。］

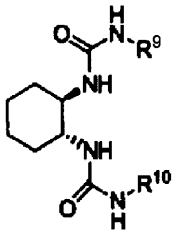
【化９】



(9)

［一般式（９）中、Ｐｈはフェニル基を示す。］

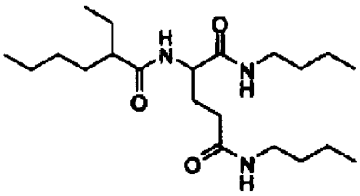
【化１０】



(10)

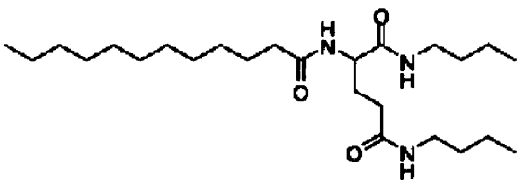
［一般式（１０）中、Ｒ^{9}及びＲ^{10}は、それぞれ独立に炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。］

【化１１】



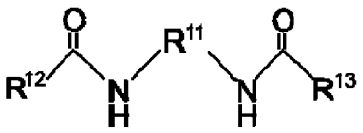
(11)

【化１２】



(12)

【化１３】



（13）

［一般式（１３）中、Ｒ^{11}は、炭素数１～１０の飽和炭化水素基を示し、Ｒ^{12}及びＲ^{13}は、それぞれ独立に炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。］

【請求項３】
（Ｄ）成分の含有量が、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計量１００質量部に対して０．１～１０．０質量部である、請求項１又は２に記載の感光性樹脂組成物。
【請求項４】
２５℃で液状である、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】
基材の曲面状の表面上にレジストパターンを形成するために用いられるレジストパターン形成用感光性樹脂組成物である、請求項１～４のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
【請求項６】
請求項１～４のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を含む感光層を基材上に形成する工程と、
前記感光層を画像状に照射される活性光線により露光する工程と、
露光後の前記感光層をアルカリ性水溶液によって現像してレジストパターンを形成する工程と、
を備える、レジストパターンを形成する方法。
【請求項７】
ゲル化された感光性樹脂組成物を含む感光層を基材上に形成する工程と、
前記感光層を画像状に照射される活性光線により露光する工程と、
露光後の前記感光層をアルカリ性水溶液によって現像してレジストパターンを形成する工程と、
を備える、レジストパターンを形成する方法。
【請求項８】
前記基材が曲面状の表面を有しており、前記曲面状の表面上に前記感光層が形成される、請求項６又は７に記載の方法。
【請求項９】
請求項８に記載の方法によって基材の曲面状の表面上にレジストパターンを形成する工程と、
前記レジストパターンをレジストとしながら、前記基材の表面をエッチングする、又は前記基材の表面上にめっき層を形成させる工程と、
を備える、曲面状の表面を有する部品を製造する方法。
【請求項１０】
ゲル化された感光性樹脂組成物を含む感光層を、ディップ法又はスプレー法によって基材上に形成することを含む、基材上に感光層を形成する方法。
【請求項１１】
前記基材が曲面状の表面を有しており、前記曲面状の表面上に前記感光層が形成される、請求項１０に記載の方法。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、感光性樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
感光性樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィ分野において、曲面形状を有する基材への加工技術が様々な分野で検討されている（例えば、特許文献１、特許文献２）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００３】
【特許文献１】特開２００９－２４７１９１号公報

【特許文献２】特開２００９－２８２２７８号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００４】
曲面形状を有する基材の場合、従来の平面状の基材とは異なり、感光性フィルムのラミネートによる感光層の形成が困難である。そこで、感光層の形成方法としてディップ法及びスプレー法が想定される。
【０００５】
しかしながら、ディップ法又はスプレー法により感光性樹脂組成物を曲面形状の基材表面に塗布すると、重力の影響により基材上で液ダレが発生し、感光層の膜厚が不均一となり易い。これが、パターニングに影響を与える場合がある。
【０００６】
フィラーを添加し高粘度化することで液ダレを抑制できることが期待されるが、その場合、感光性樹脂組成物を基材に塗布することが困難となる傾向がある。本発明者らの検討によれば、特にディップ法の場合、所望の膜厚へのコントロールが困難となる傾向がある。また、スプレー法の場合、ノズル部で感光性樹脂組成物の詰りが発生し噴出できないことがあり得る。
【０００７】
そこで、本開示の一側面は、曲面状の表面上に十分に均一な膜厚の感光層を形成することが可能であり、且つ、スプレー法等によって容易に基材の表面に塗布することが可能な感光性樹脂組成物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】
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、感光性樹脂組成物が特定の成分の組み合わせを含有することで、高粘度の状態と低粘度の状態を切り替える粘度のスイッチングが発現し、それによって、曲面状の表面上にディップ法によって十分に均一な膜厚の感光層を形成することが可能であり、且つ、スプレー法によって容易に基材の表面に塗布することが可能であることを見出すに至った。
【０００９】
すなわち、本開示の一側面は、（Ａ）成分：アルカリ可溶性のバインダーポリマー、（Ｂ）成分：光重合性モノマー、（Ｃ）成分：光重合開始剤、及び（Ｄ）成分：オイルゲル化剤を含む感光性樹脂組成物を提供する。
【発明の効果】
【００１０】
本開示によれば、曲面状の表面上にディップ法等によって十分に均一な膜厚の感光層を形成することが可能であり、且つ、スプレー法等によって容易に基材の表面に塗布することが可能な感光性樹脂組成物が提供される。本開示のいくつかの側面に係る感光性樹脂組成物は、感光及び露光によって良好なパターンを形成するためのパターニング性を曲面状の表面上で得られる点でも優れる。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。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。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。（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。「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する。本明

細書において、「工程」との語は、独立した工程だけでなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の目的が達成されれば、本用語に含まれる。本明細書において、「室温」は、特に他に明記されない限り、２５℃を意味する。

【００１２】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（Ａ）成分：アルカリ可溶性のバインダーポリマー、（Ｂ）成分：光重合性モノマー、（Ｃ）成分：光重合開始剤、及び（Ｄ）成分：オイルゲル化剤を含むことを特徴とする。なお、本明細書において、これらの成分は、単に（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、及び（Ｄ）成分と称することがある。

【００１３】

以下、当該感光性樹脂組成物を構成する各成分について詳細に説明する。

＜（Ａ）成分：アルカリ可溶性のバインダーポリマー＞

（Ａ）成分のバインダーポリマーは、アルカリ可溶性な１種又は２種以上のポリマーから構成される。「アルカリ可溶性」とは、室温のアルカリ性水溶液（ｐＨ９～１３）に対して溶解する性質を意味する。アルカリ可溶性のバインダーポリマーは、室温のアルカリ水溶液１００質量部に対して、１．０質量部以上溶解することができる。

【００１４】

（Ａ）成分のバインダーポリマーは、カルボキシル基を含有していることが好ましい。カルボキシル基を含有するバインダーポリマーは、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。カルボキシル基を有する重合性単量体の例としては、（メタ）アクリル酸が挙げられる。

【００１５】

（Ａ）成分のバインダーポリマーは、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からなる群より選ばれる１種以上であってもよい。アルカリ現像性の観点からはアクリル樹脂が好ましい。これらは単独で又は２種類以上のバインダーポリマーを組み合わせて用いることができる。２種類以上のバインダーポリマーの組み合わせの例としては、異なる共重合成分からなる２種類以上のバインダーポリマー、異なる重量平均分子量の２種類以上のバインダーポリマー、異なる分散度の２種類以上のバインダーポリマーなどが挙げられる。バインダーポリマーは光重合性基を有していてもよい。ここで、アクリル樹脂とは、（メタ）アクリル酸エステルを単量体単位として含むポリマーを意味する。

【００１６】

（Ａ）成分のバインダーポリマーは、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、重合可能なスチレン誘導体（スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、及びｐ－エチルスチレン等）、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルアルコールのエステル（ビニル－ｎ－ブチルエーテル等）、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸グリシジルエステル、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－ブロモ（メタ）アクリル酸、α－クロル（メタ）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、マレイン酸モノエステル（マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、及びマレイン酸モノイソプロピル等）、フマール酸、ケイ皮酸、α－シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸、（メタ）アクリル酸ベンジル、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート及びこれらの構造異性体が挙げられる。バインダーポリマーは、これらを単独で含むホモポリマー

であってもよいし、２種類以上の組み合わせを含むコポリマーであってもよい。
【００１７】
上記（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、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ペンチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ヘプチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ミリスチル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル及びこれらの構造異性体が挙げられる。これらは単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。
【００１８】
（Ａ）成分のバインダーポリマーの酸価は、現像性の観点から、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であってもよく、光硬化したレジストの耐現像液性の観点から、２５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、又は、４５～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであってもよい。現像工程として有機溶剤による現像を行う場合は、カルボキシル基を有する重合性単量体の使用量を抑えて酸価を調製することが好ましい。
【００１９】
（Ａ）成分のバインダーポリマーの重量平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）で測定される、標準ポリスチレンを用いた検量線による換算値）は、耐現像液性の観点から、２００００以上であってもよく、現像時間を短くできる観点から３０００００以下であってもよく、現像性の観点から１００００～１５００００、又は、３００００～１０００００であってもよい。
【００２０】
（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、５～９０質量部、又は、５～８０質量部であってもよい。（Ａ）成分の含有量が５質量部以上であることで光硬化物が脆くなりにくく塗膜性が向上する傾向があり、（Ａ）成分の含有量が９０質量部以下であることで感度が向上する傾向がある。
【００２１】
＜（Ｂ）成分：光重合性モノマー＞
（Ｂ）成分の光重合性モノマーは、分子内に少なくとも１つのエチレン不飽和基を有する１種又は２種以上の化合物から構成される。
【００２２】
（Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計量１００質量部に対して、５～８０質量部、又は、５～７０質量部であってもよい。（Ｂ）成分の含有量が５質量部以上であることで解像度及び基材との密着性が向上する傾向があり、（Ｂ）成分の含有量が８０質量部以下であることで流動性が低くなり、例えば、感光性フィルムとして用いる場合、ロールを巻き取った際の端部から感光性樹脂組成物が染み出す不具合（エッジフュージョン）が生じにくくなる傾向がある。
【００２３】
（Ｂ）成分の光重合性モノマーとしては、例えば、重合可能なスチレン誘導体（スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－エチルスチレン等）、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルアルコールのエステル（ビニル－ｎ－ブチルエーテル等）、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ペンタメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、テトラメチルピペリジニル（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡ型（メタ）アクリレート化合物、トリシクロデカンジメタノール、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート（例えば、多価アルコールとα，β－不飽和カルボン酸との反応生成物、グリシジル基を有する化合物とα、β－不飽和カルボン酸との反応生成物）、ウレタンモノマー（ウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物

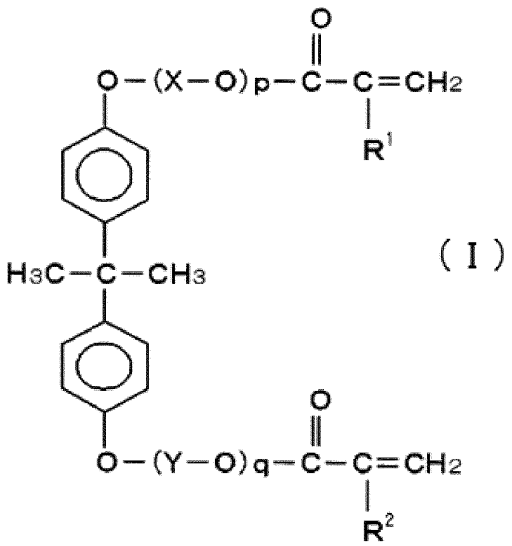
等）、ノニルフェニルジオキシレン（メタ）アクリレート、γ－クロロ－β－ヒドロキシプロピル－β’－（メタ）アクリロイルオキシエチル－ｏ－フタレート、β－ヒドロキシエチル－β’－（メタ）アクリロイルオキシエチル－ｏ－フタレート、β－ヒドロキシプロピル－β’－（メタ）アクリロイルオキシエチル－ｏ－フタレート、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、エチレンオキサイド変性ノニルフェニル（メタ）アクリレート及びこれらの構造異性体、並びに(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物が挙げられる。(メタ)アクリロイル基を有するシラン化合物としては、例えば、３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、３－メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、及び３－アクリロキシプロピルトリメトキシシランが挙げられる。これらは単独で又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

【００２４】

レジストパターンの解像度が向上する観点で、（Ｂ）成分は、ビスフェノールＡ型（メタ）アクリレート化合物を含んでいてもよい。ビスフェノールＡ型（メタ）アクリレート化合物は、下記一般式（Ｉ）に表される化合物であってもよい。

【００２５】

【化１】



（Ｉ）

【００２６】

一般式（Ｉ）中、R^1及びR^2は、各々独立に水素原子又はメチル基を示し、Ｘ及びＹは各々独立に炭素数２～６のアルキレン基を示し、ｐ及びｑはｐ＋ｑ＝４～４０となるように選ばれる正の整数を示す。Ｘ又はＹとしての炭素数２～６のアルキレン基は、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等であってもよい。複数のＸ及びＹは同一であっても異なっていてもよく、異なるＸ又はＹが同一分子中に含まれる場合、Ｘ又はＹが異なる複数のＸ－Ｏ又はＹ－Ｏの構造単位がランダムに結合していてもよく、Ｘ又はＹが同一である複数のＸ－Ｏ又はＹ－Ｏの構成単位を含む複数のブロックが形成されていてもよい。溶剤との相溶性が向上する観点で、Ｘ及びＹはエチレン基又はプロピレン基であってもよく、エチレン基であってもよい。ｐ＋ｑは６～３４、８～３０、８～２８、８～２０、８～１６、又は、８～１２であってもよい。ｐ＋ｑが４以上であると、（Ａ）成分との相溶性が向上する傾向があり、ｐ＋ｑが４０以下であると親水性が低下しレジストパターンの吸水率が抑制される傾向がある。

【００２７】

一般式（Ｉ）中の芳香環（ベンゼン環）は置換基を有していてもよく、置換基が縮合環を形成していてもよい。置換基中の水素原子がハロゲン原子等の置換基に置換されていてもよい。２以上の置換基が１つのベンゼン環に結合している場合、それら置換基は同一でも相違していてもよい。

【００２８】
一般式（Ｉ）で表されるビスフェノールＡ型（メタ）アクリレート化合物としては、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、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）プロパン等のが挙げられる。これらは単独で又は２種類以上を組み合わせて使用される。
【００２９】
ビスフェノールＡ型（メタ）アクリレート化合物に類似した化合物として、ビスフェノールＡジグリシジルエーテルのアクリル酸付加物も挙げられる。
【００３０】
多価アルコールとα，β－不飽和カルボン酸との反応生成物としては、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、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、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ（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、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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、及びメチレン基の数が１～１８であるアルカンジオールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。市販品としては、ＮＫオリゴＵＡ－２１（新中村化学工業株式会社）、Ｍ－３１５（東亜合成株式会社）、Ｍ－２１５（東亜合成株式会社）等が挙げられる。これらは、単独で又は２種類以上を組み合わせて使用される。
【００３１】
現像液への溶解性（現像性）が向上する観点から、（Ｂ）成分がエチレン不飽和基を１つ有する化合物を含んでもよい。エチレン不飽和基を１つ有する化合物としては、例えば、上述する化合物が挙げられる。（Ｂ）成分がエチレン不飽和基を１つ有する化合物を含む場合、その含有量は、現像液への溶解性（現像性）が向上する観点で、（Ｂ）成分の合計量１００質量部を基準として、５～８０質量部、７～５０質量部、又は、１０～３０質量部であってもよい。
【００３２】
＜（Ｃ）成分：光重合開始剤＞
（Ｃ）成分は、使用する露光機の光波長等に応じて適宜選択することが可能であり、光ラジカル重合開始剤、光カチオン重合開始剤等の公知のものを利用することができる。
【００３３】
光ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ’－テトラアルキル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノ－プロパノン－１、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）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芳香族ケトン類、アルキルアントラキノン、及びフェナントレンキノン等のキノン類、ベンゾイン、及びアルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンゾインアルキルエーテル、及びベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジ（ｍ－メトキシフェニル）イミダゾール二量体、２－（ｏ－フルオロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｏ－メトキシフェニル）－４

，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２，４－ジ（ｐ－メトキシフェニル）－５－フェニルイミダゾール二量体、及び２－（２，４－ジメトキシフェニル）－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、Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－フェニルグリシン誘導体、及び９－フェニルアクリジン等のアクリジン誘導体、１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－１，２－オクタンジオン　２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）等のオキシムエステル、７－ジエチルアミノ－４－メチルクマリン等のクマリン系化合物、２，４－ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物、並びに、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－ホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系化合物が挙げられる。これらは単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

【００３４】

中でも、感度向上及び酸素阻害による膜減り抑制の観点から、（Ｃ）成分はオキシムエステルを有する化合物を含んでもよい。これを他の光重合開始剤と併用することもできる。オキシムエステルを有する化合物としては、例えば、２－（アセチルオキシイミノメチル）チオキサンテン－９－オン、１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－１，２－オクタンジオン　２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）、１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］エタノン　Ｏ－アセチルオキシムが挙げられる。

【００３５】

パターン形状をより良好にする観点から、（Ｃ）成分はホスフィンオキサイド系光重合開始剤を含んでもよい。ホスフィンオキサイド系化合物の例としては、モノアシルホスフィンオキサイド（例えば、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド）、及び、ビスアシルホスフィンオキサイド（例えば、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルホスフィンオキサイド）が挙げられる。

【００３６】

光カチオン重合開始剤としては、活性エネルギー線を照射したときにルイス酸を放出するオニウム塩が好ましく用いられる。このようなオニウム塩の例としては、第ＶＩＩａ族元素の芳香族スルホニウム塩、第ＶＩａ族元素の芳香族オニウム塩、第Ｖａ族元素の芳香族オニウム塩等を挙げることができる。具体的には、例えば、トリアリールスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、テトラフルオロホウ酸トリフェニルフェナシルホスホニウム、ヘキサフルオロアンチモン酸トリフェニルスルホニウム、ビス－［４－（ジフェニルスルフォニオ）フェニル］スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビス－［４－（ジ４’－ヒドロキシエトキシフェニルスルフォニォ）フェニル］スルフィドビスジヘキサフルオロアンチモネート、ビス－［４－（ジフェニルスルフォニォ）フェニル］スルフィドビスジヘキサフルオロフォスフェート、及びテトラフルオロホウ酸ジフェニルヨードニウムが挙げられる。これらは単独で又は２種類以上を組み合わせて用いることができる。

【００３７】

（Ｃ）成分の含有量は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計量１００質量部に対して、０．１～５０質量部、又は、１～３０質量部、３～５質量部であってもよい。（Ｃ）成分の含有量が１質量部以上であると、酸素によるラジカルの失活由来の感度低下を抑制できる傾向がある。（Ｃ）成分の含有量が５０質量部以上以下であると相溶性、保存安定性が向上する傾向がある。

【００３８】

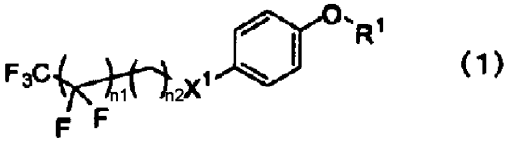
＜（Ｄ）成分：オイルゲル化剤＞

（Ｄ）成分のオイルゲル化剤は、感光性樹脂組成物をゲル化させる作用を有する化合物である。オイルゲル化剤は、例えば、ヒドロキシ脂肪酸（例えば、１２－ヒドロキシステアリン酸等のヒドロキシステアリン酸）、水添ひまし油（水素添加ひまし油。例えば、ヒドロキシ脂肪酸を主成分とする水添ひまし油）、脂肪酸アミド（例えば、１２－ヒドロキ

システアリン酸アミド）、ｎ－ラウロイル－Ｌ－グルタミン酸－α，γ－ジブチルアミド、ジ－ｐ－メチルベンジリデンソルビトールグルシトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－ベンジリデン－Ｄ－グルシトール、１，３：２，４－ビス－Ｏ－（４－メチルベンジリデン）－Ｄ－ソルビトール、ビス（２－エチルヘキサノアト）ヒドロキシアルミニウム、下記一般式（１）で表される化合物、下記一般式（２）で表される化合物、下記一般式（３）で表される化合物、下記一般式（４）で表される化合物、下記式（５）で表される化合物、下記一般式（６）で表される化合物、下記一般式（７）で表される化合物、下記一般式（８）で表される化合物、下記式（９）で表される化合物、下記一般式（１０）で表される化合物、下記式（１１）で表される化合物、下記式（１２）で表される化合物、及び、下記一般式（１３）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも１種が挙げられる。オイルゲル化剤としては、重合あまに油、酸化ポリエチレンを用いることもできる。オイルゲル化剤として、これら化合物から選ばれる１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３９】

【化２】



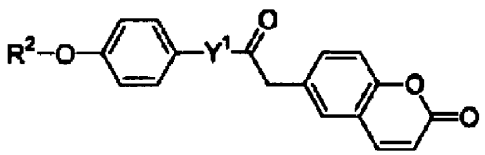
(1)

【００４０】

一般式（１）中、ｎ１は３～１０の整数を示し、ｎ２は２～６の整数を示し、R^1は炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示し、X^1は硫黄原子又は酸素原子を示す。

【００４１】

【化３】



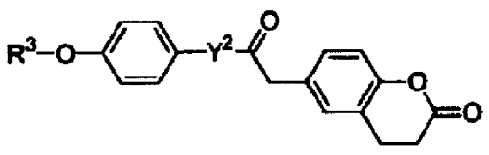
(2)

【００４２】

一般式（２）中、R^2は炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示し、Y^1は直接結合又はフェニレン基（例えば１，４－フェニレン基）を示す。

【００４３】

【化４】



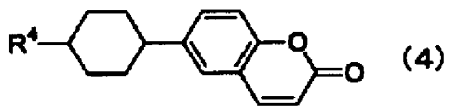
(3)

【００４４】

一般式（３）中、R^3は炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示し、Y^2は直接結合又はフェニレン基（例えば１，４－フェニレン基）を示す。

【００４５】

【化５】



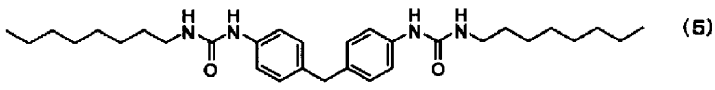
(4)

【００４６】

一般式（４）中、Ｒ^{4}は炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。

【００４７】

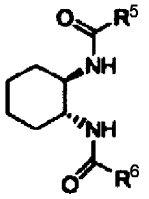
【化６】



(5)

【００４８】

【化７】



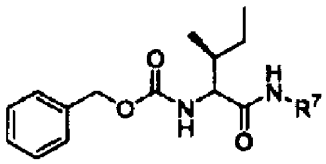
(6)

【００４９】

一般式（６）中、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、それぞれ独立に炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。

【００５０】

【化８】



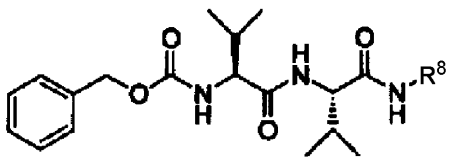
(7)

【００５１】

一般式（７）中、Ｒ^{7}は、炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。

【００５２】

【化９】



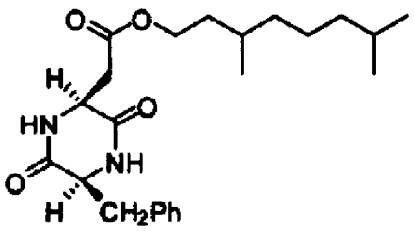
(8)

【００５３】

一般式（８）中、Ｒ^{8}は、炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。

【００５４】

【化１０】



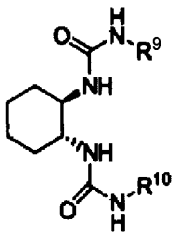
(9)

【００５５】

一般式（９）中、Ｐｈはフェニル基を示す。

【００５６】

【化１１】



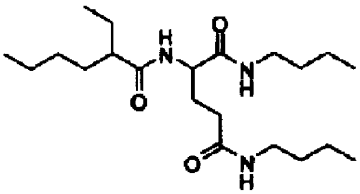
(10)

【００５７】

一般式（１０）中、Ｒ^{9}及びＲ^{10}は、それぞれ独立に炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。

【００５８】

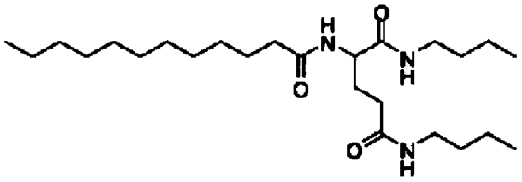
【化１２】



(11)

【００５９】

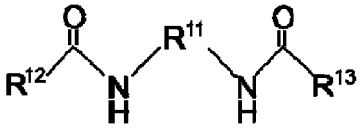
【化１３】



(12)

【００６０】

【化１４】



（13）

【００６１】

一般式（１３）中、R^{11}は、炭素数１～１０の飽和炭化水素基を示し、R^{12}及びR^{13}は、それぞれ独立に炭素数１～２０の飽和炭化水素基を示す。

【００６２】

（Ａ）成分及び（Ｂ）成分との相溶性の観点から、（Ｃ）成分のオイルゲル化剤は、ヒドロキシ脂肪酸、又は、脂肪酸アミドのうち少なくともいずれか一方を含むことが好ましい。感光性樹脂組成物の透明性を向上させる観点から、１２－ヒドロキシステアリン酸が好ましい。

【００６３】

（Ｄ）成分の含有量は、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分の合計量１００質量部に対して０．１～１０．０質量部であってもよい。これにより、膜厚均一性及び塗布性に関する効果が特に顕著に奏される。同様の観点から、（Ｄ）成分の含有量は０．２～８．０質量部、又は０．５～５．０質量部であってもよい。

【００６４】

＜その他の成分＞

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記各成分を希釈する有機溶媒を含む、感光性樹脂ワニスであってもよい。ここで用いる有機溶媒としては、樹脂組成物を構成する各成分を溶解又は分散し得るものであれば特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン等の環状エーテル、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、γブチロラクトン等のエステル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の多価アルコールアルキルエーテルアセテート、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミドが挙げられる。れらの有機溶剤は、単独又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００６５】

溶解性及び沸点の観点から、有機溶媒は、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、トルエン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸ブチル、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミドであることが好ましい。

【００６６】

感光性樹脂ワニス中の固形分濃度（有機溶媒以外の成分の濃度）は、感光性樹脂ワニスの質量を基準として、通常５～８０質量％であることが好ましい。

【００６７】

感光性樹脂ワニスを調合する際は、攪拌により各成分を混合することが好ましい。攪拌方法については特に制限ないが、攪拌効率の観点からプロペラを用いた攪拌が好ましい。攪拌する際のプロペラの回転速度には特に制限はないが、１０～１０００／ｍｉｎであることが好ましい。プロペラの回転速度が１０／ｍｉｎ以上であると、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、（Ｄ）成分及び有機溶剤のそれぞれの成分が十分に混合されるため好ましく、プロペラの回転速度が１０００／ｍｉｎであるとプロペラの回転による気泡の巻

き込みが少なくなるために好ましい。攪拌時には加温しても良い。

【００６８】

攪拌時間についても特に制限ないが、１～２４時間であってもよい。攪拌時間が１時間以上であると、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、（Ｄ）成分及び有機溶剤のそれぞれの成分が十分に混合されるため好ましく、攪拌時間が２４時間以下であるとワニスの調合時間を短縮でき十分な生産性が得られるため好ましい。

【００６９】

調合した感光性樹脂ワニスは、減圧下で脱泡することが好ましい。脱泡方法には特に制限がなく、具体例としてはポンプとベルシャー、真空装置付脱泡装置を用いることができる。減圧時の減圧度には特に制限ないが、樹脂ワニスに含まれる有機溶剤が沸騰しない範囲が好ましい。減圧脱泡時間には特に制限ないが、３～６０分であってもよい。３分以上であると樹脂ワニスに溶解した気泡を取り除くことができるため好ましく、６０分以下であると、樹脂ワニスに含まれる有機溶剤が揮発することがないため好ましい。

【００７０】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて上記の（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）成分、（Ｄ）成分とは別に、各種添加剤を含有してもよい。含有可能な各種添加剤としては、例えば、可塑剤、無機フィラー、重合禁止剤、酸化防止剤、光安定化剤、シランカップリング剤、界面活性剤、レベリング剤等が挙げられる。

【００７１】

可塑剤は、硬化物の柔軟性を付与するために添加される。可塑剤としては、例えば、ジ－２－エチルヘキシルフタレート、ジ－ｎ－オクチルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、流動パラフィン、及び液状ポリマー（１，４－構造単位を主とする液状ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、水添ポリイソプレン、水添ポリイソブテン等）が挙げられる。

【００７２】

無機フィラーの構成材料としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、珪酸塩等が挙げられる。無機フィラーは、シリカ、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、マイカ、ワラストナイト等の粒子を含んでいてもよい。無機フィラーは、シリカ粒子（シリカからなる粒子）を含んでいてもよい。

【００７３】

重合禁止剤は、感光性樹脂組成物の保存安定性を高める目的で添加され、例えばパラメトキシフェノールであってもよい。

【００７４】

酸化防止剤は、感光性樹脂組成物を熱又は光により硬化させて得られた硬化物の耐熱着色性を高める目的で添加され、例えばトリフェニルホスファイト等のリン系；フェノール系；チオール系の酸化防止剤であってもよい。

【００７５】

光安定化剤は、紫外線等の光に対しての耐性を高める目的で添加され、例えばＨＡＬＳ（Ｈｉｎｄｅｒｅｄ　Ａｍｉｎｅ　Ｌｉｇｈｔ　Ｓｔａｂｉｌｉｚｅｒ）であってもよい。

【００７６】

シランカップリング剤は、基材への密着性を高めるために添加される。その例としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、及びγ－グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランが挙げられる。

【００７７】
界面活性剤は、剥離性を制御するために添加され、例えばポリジメチルシロキサン系化合物、フッ素系化合物であってもよい。
【００７８】
レベリング剤は、感光性樹脂組成物の平坦性を付与するために添加され、例えばシリコン系、フッ素系等の、表面張力を下げる化合物であってもよい。
【００７９】
これらの添加剤は、単独で用いてもよく、また、複数の添加剤を組み合わせて用いてもよい。これらの添加剤を用いる場合の含有量は、通常、感光性樹脂組成物の全量を基準として０．０１～２０質量％程度であることが好ましい。
【００８０】
＜レジストパターンを形成する方法＞
レジストパターンを形成するための一側面に係る方法は、感光性樹脂組成物を含む感光層を基材上に形成する工程と、感光層を画像状に照射される活性光線により露光する工程と、露光後の感光層をアルカリ性水溶液によって現像してレジストパターンを形成する工程とを備える。感光層中の感光性樹脂組成物はゲル化されていてもよい。感光性樹脂組成物は、上述の実施形態に係る感光性樹脂組成物であってもよい。
【００８１】
基材が曲面状の表面を有していてもよく、その曲面状の表面上にレジストパターンを形成してもよい。本開示に係る感光性樹脂組成物は、曲面状の表面上にレジストパターンを形成するために特に有用である。曲面状の表面を有する基材の例としては、円柱形状、円筒形状、円弧形状、又は球形状の基材が挙げられる。
【００８２】
基材の材質としては、例えば、ガラス、酸化チタン、及びアルミナ等の金属酸化物、シリコン等の半導体、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、及びポリカーボネート等の有機化合物が挙げられる。
【００８３】
感光層は、例えば、感光性樹脂組成物又は感光性樹脂ワニスを基材に塗布し、塗布された感光性樹脂組成物又は感光性樹脂ワニスから溶剤等の揮発成分を除去する方法によって、形成することができる。塗布の方法としては、例えば、ロールコート、コンマコート、グラビアコート、エアーナイフコート、ダイコート、バーコート、スピンコート、及びスプレーコートが挙げられる。塗布された感光性樹脂組成物又は感光性樹脂ワニスから、含まれていた有機溶媒等の揮発成分の少なくとも一部を除去することができれば、揮発成分を除去する方法は特に制限されない。例えば、加熱により揮発成分を除去することができ、その場合の加熱温度は好ましくは７０～１５０℃で、加熱時間は好ましくは５～３０分間である。感光性樹脂組成物又は感光性樹脂ワニスをディップ法又はスプレー法によって基材に塗布し、塗布された感光性樹脂組成物又は感光性樹脂ワニスから溶剤等の揮発成分を除去して、ゲル化された感光性樹脂組成物を含む感光層を形成することもできる。
【００８４】
活性光線を画像状に照射するために、例えば、ネガ又はポジマスクパターンを用いることができる。ネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射して露光部を形成させることができる。この際、支持体と支持体上に設けられた感光層とを有する感光性エレメントを用いて感光層を形成し、感光層上に存在する支持体が活性光線に対して透過性を有する場合には、支持体を通して活性光線を感光層に照射することができる。一方、支持体が活性光線に対して遮光性である場合には、支持体を除去した後に感光層に活性光線を照射する。ネガ又はポジマスクパターンを用いる方法に代えて、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、感光層に活性光線を画像状に照射することもできる。特に、ＬＤＩ露光法によれば、曲面状の表面を有する基材を回転することで、曲面状の表面に対して略垂直な側面を有するレジストパターンを容易に形成することができる。

【００８５】
活性光線の光源としては、従来公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線、可視光等を有効に放射するものが用いられる。レーザー直接描画露光法を用いてもよい。
【００８６】
アルカリ性水溶液としては、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等の弱アルカリ無機化合物；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンイミン等の弱アルカリ有機化合物；テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド等の化合物が溶解した水溶液が挙げられる。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。
【００８７】
アルカリ性水溶液のｐＨは９～１３であることが好ましく、環境負荷低減の観点からは、ｐＨは９～１２であることがより好ましい。アルカリ性水溶液の温度は、感光層の現像性に合わせて適宜調整される。アルカリ性水溶液は、界面活性剤、消泡剤、有機溶剤等を含んでいてもよい。
【００８８】
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、スラッピングが挙げられる。
【００８９】
上記実施形態に係る方法によって曲面状の基材上にレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンをレジストとして用いながら、基材の表面のレジストパターンで覆われていない部分をエッチングする、又は基材の表面のレジストパターンで覆われていない部分上にめっき層を形成させる工程とを備える方法により、曲面状の表面を有する各種部品を製造することができる。曲面状の表面を有する部品としては、例えば、レンズ等の光学部品、コイル等の電気部品、及び、ＭＥＭＳ（Micro Electro Mechanical Systems）のような半導体部品などが挙げられる。
【実施例】
【００９０】
以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。本発明は、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。
【００９１】
１．（Ａ）成分：アルカリ可溶性のバインダーポリマー
撹拌機、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、メチルセロソルブ及びトルエンを質量比３：２で混合して得た配合物（以下、「配合物（ａ）」という）５００ｇを加え、窒素ガスを吹き込みながら撹拌して、８５℃まで加熱した。一方、重合性単量体としてメタクリル酸１５０ｇ、メタクリル酸メチルエステル１１０ｇ、アクリル酸エチルエステル６５ｇ、メタクリル酸ブチルエステル５０ｇ及びスチレン１２５ｇと、アゾビスイソブチロニトリル２．５ｇとが混合された溶液（以下、「溶液（ｂ）」という）を用意した。
【００９２】
配合物（ａ）５００ｇに、溶液（ｂ）５０２．５ｇを４時間かけて滴下速度を一定にして滴下した後、８５℃で２時間撹拌した。撹拌後の反応液に対して、新たに用意した配合物（ａ）１５０ｇにアゾビスイソブチロニトリル０．５ｇを溶解して得た溶液を、１０分かけてフラスコ内に滴下速度を一定にして滴下した。滴下後の反応液を８５℃で５時間撹拌した後、室温になるまで冷却し撹拌を止めた。不揮発分（固形分）の濃度が４３質量％

になるように反応液を配合物（ａ）で希釈して、バインダーポリマーの溶液を得た。得られたバインダーポリマーの重量平均分子量は５００００、酸価は１９５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

【００９３】

バインダーポリマーの重量平均分子量は、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。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）の測定条件を以下に示す。

ＧＰＣ測定条件

ポンプ：日立　Ｌ－６０００型（株式会社日立製作所製、商品名）

カラム：以下の計３本（カラム仕様：１０．７ｍｍφ×３００ｍｍ）

Ｇｅｌｐａｃｋ　ＧＬ－Ｒ４２０

Ｇｅｌｐａｃｋ　ＧＬ－Ｒ４３０

Ｇｅｌｐａｃｋ　ＧＬ－Ｒ４４０（以上、日立化成株式会社製、商品名）

溶離溶解液：テトラヒドロフラン

試料濃度：固形分の濃度が４３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：室温

流量：２．０５ｍＬ／分

検出器：日立　Ｌ－３３００型ＲＩ（株式会社日立製作所製、商品名）

【００９４】

２．感光性樹脂組成物の調製

表１に示す配合量（質量部）の各成分と、溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分の合計量１００質量部に対し２６．７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得た。表１中の配合量は不揮発分の質量（固形分量）である。「－」は未配合を意味する。

【００９５】

【表１】

項目		実施例								比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
(A)成分		55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	55.0	－	－
(B)成分	FA－MECH	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	42.0	42.0
	FA－324M	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5	14.5
	R－128H	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	14.0	41.5	41.5
(C)成分	OXE－01	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
(D)成分	HSA	1.0	2.0	5.0	10.0	－	－	－	－	－	－	－	－	－	－	5.0	－
	DISPARLON 6650	－	－	－	－	1.0	2.0	5.0	10.0	－	－	－	－	－	－	－	5.0
その他	AEROSIL 200	－	－	－	－	－	－	－	－	－	1.0	2.0	5.0	8.0	10.0	－	－
	KBM－503	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	SH－193	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【００９６】

表中の各成分は下記の通りである。

＜（Ｂ）成分：光重合性モノマー＞

・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－ｏ－フタレート：日立化成株式会社製）

・ＦＡ－３２４Ｍ（ＥＯ変性ビスフェノールＡジメタクリレート：日立化成株式会社製）

・Ｒ－１２８Ｈ（２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート：日本化薬株式会社製）

＜（Ｃ）成分：光重合開始剤＞

・ＯＸＥ－０１（１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－１，２－オクタンジオン　２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）：ＢＡＳＦ社製）

＜（Ｄ）成分：オイルゲル化剤＞

・ＨＳＡ（１２－ヒドロキシステアリン酸：和光純薬株式会社製）
・ＤＩＳＰＡＲＬＯＮ　６６５０（脂肪酸アミド：楠本化成株式会社製）
＜その他成分＞
・ＡＥＲＯＳＩＬ　２００（親水性ヒュームドシリカ：日本アエロジル株式会社製）
・ＫＢＭ－５０３（３－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン：信越シリコーン株式会社製）
・ＳＨ－１９３（シリコーン系レベリング剤：東レ・ダウコーニング株式会社製）
【００９７】
３．評価方法
＜膜厚均一性＞
縦２．０ｃｍ、横３．０ｃｍのサイズにカットした平面状のガラス基板（松浪硝子工業株式会社製、商品名「Ｓ９１１２」）を表１中の各感光性樹脂組成物（粘度を３３００ｍＰａ・ｓに調整）に浸漬した。次いで、ガラス基板の主面の角度が地面（水平方向）に対して９０°となるような向きで、自動引上げ装置にて１０ｍｍ／分の速度でガラス基板を引上げた。次いで、ガラス基板の角度を地面に対して９０°のまま、ガラス基板に付着した感光性樹脂組成物の膜を箱型乾燥機にて５分間乾燥して、感光層を形成させた。形成した感光層の膜厚を膜厚測定計を用いて測定した。感光層全体から均等に選択された９箇所の膜厚を測定し、下記項目に従い膜厚均一性を評価した。この方法により、曲面状の表面上に感光層を形成したときの、膜厚均一性を評価することができる。
Ａ：９箇所の膜厚が狙い膜厚４０μｍに対し±５％以下である。
Ｂ：９箇所の膜厚が狙い膜厚４０μｍに対し±１０％以下である。
Ｃ：９箇所の膜厚が狙い膜厚４０μｍに対し±５０％未満である。
Ｄ：９箇所の膜厚が狙い膜厚４０μｍに対し±５０％以上である。
【００９８】
＜スプレー塗布性＞
エアーブラシ（口径：１．０ｍｍ、噴き付け圧力：０．１５ＭＰａ、アネスト岩田株式会社製）に表１中の各感光性樹脂組成物を充填し、平面状のガラス基板に吹き付けた。その際、下記の基準に従い目視にてスプレー塗布性を評価した。
Ａ：噴出可能。
Ｂ：噴出可能であるが、断続的な噴出である。
Ｃ：噴出不可。
【００９９】
＜現像性＞
平面状のガラス基板上の３．０ｍｍ×４．０ｍｍの塗工範囲に、表１中の各感光性樹脂組成物を、膜厚が４０μｍになるようにアプリケーターを用いて手動で塗工した。その後、ガラス基板を迅速に地面に対して９０°となるように傾け、その状態で箱型乾燥機にて感光性樹脂組成物の膜を５分間かけて乾燥した。形成された感光層の表面にフォトマスク（ラインアンドスペース＝１００μｍ／１００μｍ）を密着させ、露光量２００ｍＪ／ｃｍ^{2}で露光した。露光後の感光層を、３０℃に加温した１．０％炭酸ナトリウム水溶液に１２０秒浸漬する方法により現像した。その後、形成されたパターンを光学顕微鏡（５０倍）にて観察し、下記基準に従いパターニング性を評価した。
Ａ：現像残渣がなく開口可能。
Ｂ：微量の現像残渣はあるが開口可能。
Ｃ：多量の現像残渣が発生し開口不可。
【０１００】
表２に実施例及び比較例の評価結果を示す。
【０１０１】

【表２】

項目	実施例								比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
膜厚均一性	B	B	A	A	B	B	A	A	C	C	B	B	A	A	D	D
スプレー塗布性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	C	C	C	C	A	A
パターニング性	A	A	A	B	A	A	B	B	A	A	B	C	C	C	C	C

【０１０２】

バインダーポリマーと、オイルゲル化剤とを含む実施例の感光性樹脂組成物は、液ダレが抑制されて、膜厚均一性を確保することができ、スプレー塗工も可能であり、しかもパターニング性にも優れることが分かった。一方で、比較例に示すようにバインダーポリマー、又はオイルゲル化剤の何れかを含まない感光性樹脂組成物は、膜厚均一性又はスピレート塗布性のうちいずれかの点で十分でなかった。特に、比較例３～６から、親水性ヒュームドシリカを多く配合することで、膜厚均一性が良好となる傾向があるものの、その場合、スプレー塗工及びパターニング性が低下する傾向があることが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者　山口　正利
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
(72)発明者　吉田　明弘
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
(72)発明者　高原　直己
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

Ｆターム(参考) 2H225 AC21 AC34 AC63 AC74 AD06 AM13P AM23P AM32P AN02P AN10P
AN11P AN35P AN38P AN68P AP11P BA02P BA05P BA20P BA33P CB02
CC01 CC13 DA11 EA12P