

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 10 月 5 日(05.10.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/168697 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) G03F 7/029 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060741
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016)
- (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: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小野 敬司(ONO, Keishi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 成田 真生(NARITA, Mao); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 橋本 周(HASHIMOTO, Shu); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 森 修一(MORI, Shuichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 藤井 真二郎(FUJII, Shinjiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番
- 1 号丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 9 階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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 RESIN FILM, METHOD FOR PRODUCING CURED PRODUCT, LAMINATE, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、硬化物の製造方法、積層体、及び電子部品

(57) Abstract: Provided are: a photosensitive resin composition which exhibits excellent pattern forming properties even when forming a photosensitive layer having a thickness of at least 70 μm ; a photosensitive resin film; a method for producing a cured product; a laminate; and an electronic component. The present invention relates to a photosensitive resin composition which includes: component (A), namely a high molecular weight polymer having photopolymerizable functional groups and carbon-nitrogen bonds; component (B), namely a low molecular weight polymer having photopolymerizable functional groups and carbon-nitrogen bonds; and component (C), namely a photopolymerization initiator. Component (B) includes a low molecular weight polymer having acryloyl groups as the photopolymerizable functional groups. The present invention also relates to: a photosensitive resin film which uses said photosensitive resin composition; a method for producing a cured product; a laminate; and an electronic component.

(57) 要約: 例えば、70 μm 以上という厚い感光層を形成した場合であっても優れたパターン形成性を有する感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、硬化物の製造方法、積層体、及び、電子部品を提供する。(A)成分: 光重合性官能基及び炭素-窒素結合を有する高分子量体と、(B)成分: 光重合性官能基及び炭素-窒素結合を有する低分子量体と、(C)成分: 光重合開始剤と、を含有し、該(B)成分が、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む、感光性樹脂組成物、それを用いた感光性樹脂フィルム、硬化物の製造方法、積層体、及び、電子部品に関する。



WO 2017/168697 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、硬化物の製造方法、積層体、及び電子部品

技術分野

[0001] 本開示は、感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、硬化物の製造方法、積層体、及び電子部品に関する。

背景技術

[0002] 半導体集積回路（LSI）又は配線板の製造分野において、導体パターンを作製するためのレジストとして、感光性材料が用いられている。例えば、配線板の製造において、感光性樹脂組成物を用いてレジストを形成し、次いで、メッキ処理によって、導体パターン、メタルポスト等を形成している。より具体的には、支持体(基板)上に、感光性樹脂組成物等を用いて感光層を形成し、該感光層を所定のマスクパターンを介して露光し、次いで、導体パターン、メタルポスト等を形成する部分を選択的に除去（剥離）できるように現像処理することで、レジストパターン（レジスト）を形成する。次いで、この除去された部分に、銅等の導体をメッキ処理によって形成した後、レジストパターンを除去することにより、導体パターン、メタルポスト等を備える配線板を製造できる。

[0003] 従来、レジストパターンを除去した後、金属メッキを成長させることで、厚い導体パターン、メタルポストが作製されていた。このような要求に対応するために、例えば、厚膜用感光性レジストとして、30 μm 程度、厚くても、感光層の厚みが65 μm 程度のものが用いられていた(特許文献1及び2参照)。

また、近年、さらなる高性能化のために、金属イオン希薄層のうち、選択的にめっき成長させたい方向に存在する層をめっき液により破壊しながらめっき処理をすることで、導体層を厚み150 μm 程度まで厚く形成すること

が試みられている(特許文献3参照)。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-034926号公報

特許文献2：特開2014-074774号公報

特許文献3：特開2014-080674号公報

図面の簡単な説明

[0005] [図1]実施例で用いる解像度評価用マスクの一例を示す模式図である。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来の厚膜用感光性レジストでは、例えば、 $70\mu\text{m}$ 以上という厚い感光層の形成が求められるような場合に、底部まで、光が通りにくく、パターン形状が悪化する場合があった。また、特許文献3に記載の方法では、金属イオン希薄層を部分的に破壊しながらめっきを進めるため、安定して優れたパターンを形成することは困難であった。そのため、 $70\mu\text{m}$ 、更には従来のものより厚い $150\mu\text{m}$ 、又は、それ以上の厚みの感光層を形成した場合であっても、優れたパターン形成性を有する感光性レジストが求められている。

[0007] そこで、本開示が解決しようとする課題は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、例えば、 $70\mu\text{m}$ 以上という厚い感光層を形成する場合であっても優れたパターン形成性を有する感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、硬化物の製造方法、積層体、及び、電子部品（以下、「感光性樹脂組成物等」と称することがある。）を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記の構成を有する感光性樹脂組成物等により解決できることを見出した。本開示は、下記の感光性樹脂組成物等を提供するものである。

[0009] [1] (A) 成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する高分子量体と、(B) 成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する低分子量体と、(C) 成分：光重合開始剤と、を含有し、該(B)成分が、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む、感光性樹脂組成物。

[2] 上記[1]に記載の感光性樹脂組成物を用いた感光層を有する、感光性樹脂フィルム。

[3] 基板上に上記[1]に記載の感光性樹脂組成物、又は上記[2]に記載の感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程、該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、及び、該感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、樹脂パターンを形成する工程を順に有する、硬化物の製造方法。

[4] 上記[1]に記載の感光性樹脂組成物の硬化物を備える積層体。

[5] 上記[1]に記載の感光性樹脂組成物の硬化物を備える電子部品。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、例えば、 $70\mu\text{m}$ 以上という厚い感光層を形成する場合であっても優れたパターン形成性を有する感光性樹脂組成物等を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本開示について、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し、段階的に記載される最小値及び最大値は、任意に組み合わせてもよい。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と任意に組み合わせてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

「(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。

[0012] 「感光性樹脂組成物」

本開示における実施形態に係る（以後、単に本実施形態と称する場合がある。）感光性樹脂組成物は、（Ａ）成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する高分子量体と、（Ｂ）成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する低分子量体と、（Ｃ）成分：光重合開始剤と、を含有し、該（Ｂ）成分が、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む、感光性樹脂組成物である。

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、また室温（２５℃）で液状、水飴状、及びワックス状のものも含む。以下、各成分について、説明する。

[0013] ＜（Ａ）成分：高分子量体＞

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（Ａ）成分として光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する高分子量体を含む。「高分子量体」とは、重量平均分子量２，０００以上である化合物を意味する。なお、本明細書において、重量平均分子量（ M_w ）の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法によって、テトラヒドロフラン（THF）を用いて標準ポリスチレン換算により求めた値である。

（Ａ）成分の高分子量体が有する光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基；アリル基、ビニル基等のアルケニル基などのエチレン性不飽和基、などが挙げられる。パターン形成性を向上させる観点から、（Ａ）成分は、光重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する高分子量体を含んでもよく、更に、炭素－窒素結合としてウレタン結合を有する高分子量体を含んでもよい。光重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する高分子量体としては（メタ）アクリレートが挙げられ、更に、炭素－窒素結合としてウレタン結合を有する高分子量体としては、ウレタン（メタ）アクリ

レートが挙げられる。

また、(A)成分は、鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、及び芳香環骨格からなる群から選ばれる少なくとも1種の骨格を有する高分子量体を含んでもよい。

[0014] (A)成分は、これらの光重合性官能基を少なくとも1つ、及び炭素-窒素結合を少なくとも1つ有するものである。また、(A)成分の高分子量体に含まれる光重合性官能基の総数(官能基数)は、パターン形成性、耐熱性向上の観点から、一分子中に、2~15、また、得られる硬化物の物性及び特性を安定化させる観点から、2~12、又は、2~10から適宜選択すればよい。

[0015] (A)成分のウレタン(メタ)アクリレートとしては、例えば、水酸基を有する(メタ)アクリレートと、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物との反応生成物が挙げられる。

水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、1分子中に水酸基を少なくとも1つ、及び(メタ)アクリロイル基を少なくとも1つ有する化合物が挙げられる。より具体的には、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(*o*-フェニルフェノキシ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(1-ナフトキシ)プロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(2-ナフトキシ)プロピル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート、これらのエトキシ化体、これらのプロポキシ化体、これらのエトキシ化プロポキシ化体、及びこれらのカプロラクトン変性体；トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ビス(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等の2官能(メタ)アクリレート、これらのエトキシ化体、これらのプロポキシ化体、

これらのエトキシ化プロポキシ化体、及びこれらのカプロラクトン変性体；シクロヘキサンジメタノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールA型エポキシジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールF型エポキシジ（メタ）アクリレート、ヒドロキノン型エポキシジ（メタ）アクリレート、レゾルシノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、カテコール型エポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA型エポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAF型エポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、フルオレンビスフェノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸モノアリル型エポキシジ（メタ）アクリレート等の2官能エポキシ（メタ）アクリレート；ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等の3官能以上の（メタ）アクリレート、これらのエトキシ化体、これらのプロポキシ化体、これらのエトキシ化プロポキシ化体、及びこれらのカプロラクトン変性体；フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシポリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸型エポキシトリ（メタ）アクリレート等の3官能以上のエポキシ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等のヒドロキシプロピル化体、などが挙げられる。

これらは、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0016] ここで、（メタ）アクリレートのエトキシ化体、プロポキシ化体、エトキシ化プロポキシ化体、及びヒドロキシプロピル化体は、例えば、上記（メタ）アクリレートの原料となるアルコール化合物（又はフェノール化合物）に、各々1以上のエチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、エチレンオキシド基及びプロピレンオキシド基、並びにヒドロキシプロピル基を付加した

ものを原料として用いて得られるものである。

また、カプロラクトン変性体は、例えば、上記（メタ）アクリレートの原料となるアルコール化合物（又はフェノール化合物）を ϵ -カプロラクトンで変性したものを原料として用いて得られるものである。

[0017] イソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、1分子中にイソシアネート基を少なくとも1つ有する化合物が挙げられ、1分子中にイソシアネート基を1～3つ有する化合物であってもよい。より具体的には、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等の脂肪族モノイソシアネート化合物；シクロヘキシルイソシアネート等の脂環式モノイソシアネート化合物；フェニルイソシアネート等の芳香族モノイソシアネート化合物などのモノイソシアネート化合物、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；1, 3-ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、2, 5-ビス（イソシアナトメチル）ノルボルネン、ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）メタン、1, 2-ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）エタン、2, 2-ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）プロパン、2, 2-ビス（4-イソシアナトシクロヘキシル）ヘキサフルオロプロパン、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタレンジイソシアネート、*o*-キシリレンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物などのジイソシアネート化合物、また、これらジイソシアネート化合物のウレトジオン型二量体、イソシアヌレート型、ビウレット型三量体等の多

量体などが挙げられる。これらは、単独で、又は2種以上を組み合わせで用いることができ、また、多量体を構成する2つ、又は3つのイソシアネート化合物は、同一でも異なってもよい。

[0018] 中でも、パターン形成性を向上させる観点から、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物等のジイソシアネート化合物、及びこれらジイソシアネート化合物の多量体から適宜選択すればよく、特に、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,4-フェレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、及びイソシアヌレート型多量体（イソシアヌレート型ポリイソシアネート）から適宜選択すればよい。

[0019] 上記の水酸基を有する（メタ）アクリレートと、イソシアネート化合物との反応生成物は、光重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有し、かつ炭素-窒素結合としてウレタン結合を有するものであり、より具体的には、例えば、分子中に水酸基を有する（メタ）アクリレートに由来する有機基（すなわち、上記の水酸基を有する（メタ）アクリレートから水酸基を除いた残基である1～5個の（メタ）アクリロイル基を有する有機基、ともいえる）、ウレタン結合、及び上記のイソシアネート化合物に由来する有機基（すなわち、上記のイソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた残基である、鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、又は芳香環骨格を有する有機基、ともいえる）を有するものである。これらの有機基は、同一でも異なってもよい。

[0020] （A）成分のウレタン（メタ）アクリレートとしては、パターン形成性を向上させる観点から、例えば、1分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有するイソシアネート化合物とジオール化合物との重付加物の末端イソシアネート基に、水酸基を有する（メタ）アクリレートを反応させた反応生成物を含んでもよい。

[0021] ここで用いられる、1分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有するイソシアネート化合物としては、上記イソシアネート化合物として例示した化合物のうち、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、芳香族ジイソシアネート化合物等のジイソシアネート化合物、また、これらジイソシアネート化合物のウレトジオン型二量体、イソシアヌレート型、ビウレット型三量体等の多量体などが挙げられる。

以上のイソシアネート化合物は、単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0022] また、ジオール化合物としては、例えば、炭素数1～20のジオール化合物が挙げられ、具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、イソペンチルグリコール、ヘキサジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、ジメチルドデカンジオール、オクタデカンジオール等の直鎖状、又は分岐状の飽和ジオール化合物；ブテンジオール、ペンテンジオール、ヘキセンジオール、メチルペンテンジオール、ジメチルヘキセンジオール等の直鎖状、又は分岐状の不飽和ジオール化合物；各種シクロヘキサジオール、各種シクロヘキサジメタノール、各種トリシクロデカンジメタノール、水素化ビスフェノールA、水素化ビスフェノールF等の脂環式骨格を有するジオール化合物などが挙げられる。ここで、上記飽和ジオール化合物及び不飽和ジオール化合物をまとめて、鎖状炭化水素骨格を有するジオール化合物ともいえる。

以上のジオール化合物は、単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

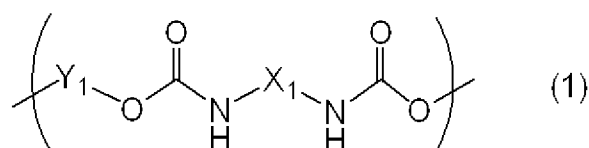
[0023] 鎖状炭化水素骨格を有するジオール化合物としては、パターン形成性を向上させ、また重合後のガラス転移点（ T_g ）を高くして耐水性を向上させる観点から、炭素数1～20、2～16、2～14の飽和ジオール化合物から適宜選択すればよく、より具体的には、エチレングリコール、オクタデカンジオールから適宜選択すればよい。

また、脂環式骨格を有するジオール化合物としては、パターン形成性を向上させ、また重合後のガラス転移点（ T_g ）を高くして耐水性を向上させる観点から、炭素数5～20、5～18、6～16の脂環式骨格を有するジオール化合物から適宜選択すればよく、より具体的には、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール等の各種シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の各種シクロヘキサンジメタノールから適宜選択すればよい。

[0024] また、ここで用いられる水酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、上記の水酸基を有する（メタ）アクリレートと、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物との反応生成物に用いられる（メタ）アクリレートとして例示したものが挙げられる。

[0025] 1分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有するイソシアネート化合物とジオール化合物との重付加物の末端イソシアネート基に、水酸基を有する（メタ）アクリレートを反応させた反応生成物としては、例えば、下記一般式（1）で表される構造単位を有するものが挙げられる。

[0026] [化1]



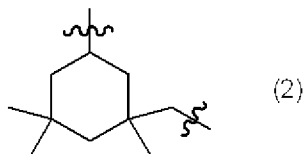
[0027] 一般式（1）中、 X_1 は鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、又は芳香環骨格を有する2価の有機基を示し、 Y_1 は鎖状炭化水素骨格、又は脂環式骨格を有する2価の有機基を示す。また、（A）成分が上記構造単位を複数有する場合、複数の X_1 、 Y_1 は同じでも異なってもよい。すなわち、（A）成分としては、鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、及び芳香環骨格からなる群から選ばれる少なくとも1種の骨格を有するものが挙げられる。

[0028] X_1 の2価の有機基としては、上記のイソシアネート基を有する化合物として例示した、脂肪族ジイソシアネート化合物、脂環式ジイソシアネート化合物、及び芳香族ジイソシアネート化合物に由来する有機基、すなわち上記の

イソシアネート化合物からイソシアネート基を除いた残基である、鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、又は芳香環骨格を有する２価の有機基が挙げられる。また、 X_1 で示される２価の有機基としては、これらの残基そのものであってもよいし、上記イソシアネート化合物とジオール化合物との重付加物等のイソシアネート化合物誘導体に由来する残基であってもよい。

パターン形成性を向上させ、また樹脂組成物の透明性、耐水性、及び耐湿性をバランスよく向上させる観点から、 X_1 は、脂環式骨格を有する２価の有機基、中でも、下記式（２）で示されるイソホロンジイソシアネートの残基である、脂環式骨格を有する２価の有機基であってもよい。

[0029] [化2]



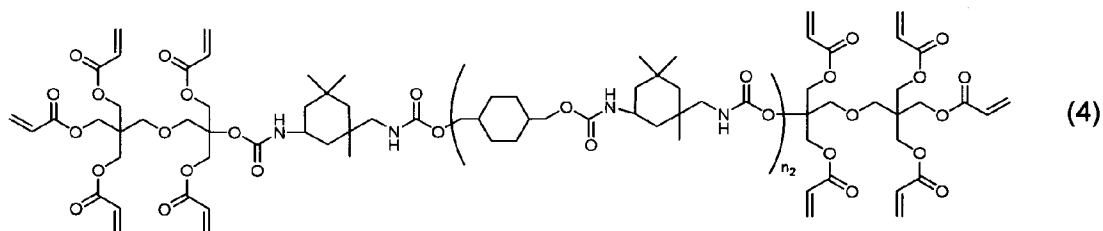
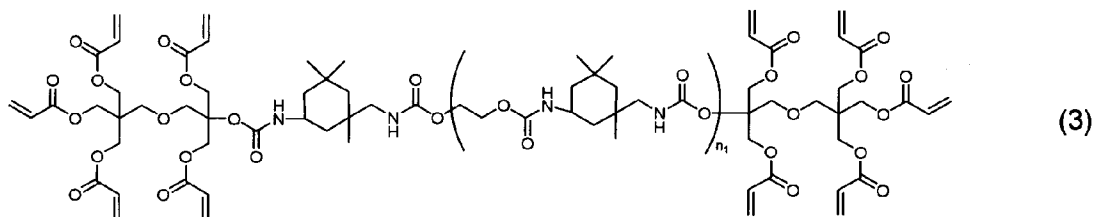
[0030] Y_1 の鎖状炭化水素骨格、又は脂環式骨格を有する２価の有機基としては、上記のジオール化合物として例示した、鎖状炭化水素骨格を有するジオール化合物、及び脂環式骨格を有するジオール化合物に由来する有機基、すなわち上記のジオール化合物から水酸基を除いた残基である、鎖状炭化水素骨格、又は脂環式骨格を有する２価の有機基が挙げられる。

中でも、パターン形成性を向上させ、また重合後のガラス転移点（ T_g ）を高くして耐水性を向上させる観点から、鎖状炭化水素骨格を有する２価の有機基としては、炭素数１～２０、２～１６、２～１４の飽和ジオール化合物から水酸基を除いた残基から適宜選択すればよく、より具体的には、エチレングリコール、オクタデカンジオールから水酸基を除いた残基から適宜選択すればよい。また、これと同じ観点から、脂環式骨格を有する２価の有機基としては、炭素数５～２０、５～１８、６～１６の脂環式骨格を有するジオール化合物から水酸基を除いた残基から適宜選択すればよく、より具体的には、１，３－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール等の各種シクロヘキサンジオール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、

1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の各種シクロヘキサンジメタノールから水酸基を除いた残基から適宜選択すればよい。

[0031] 1分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有するイソシアネート化合物とジオール化合物との重付加物の末端イソシアネート基に、水酸基を有する(メタ)アクリレート reacted させた反応生成物としては、具体的には、例えば下記一般式(3)及び(4)で表される化合物が挙げられる。

[0032] [化3]

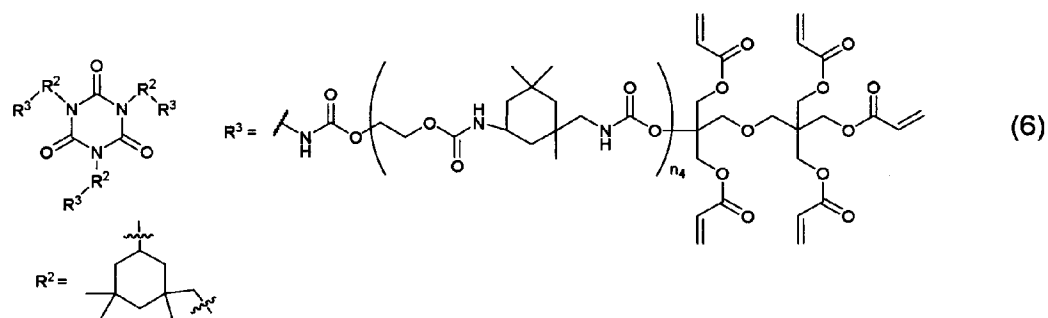
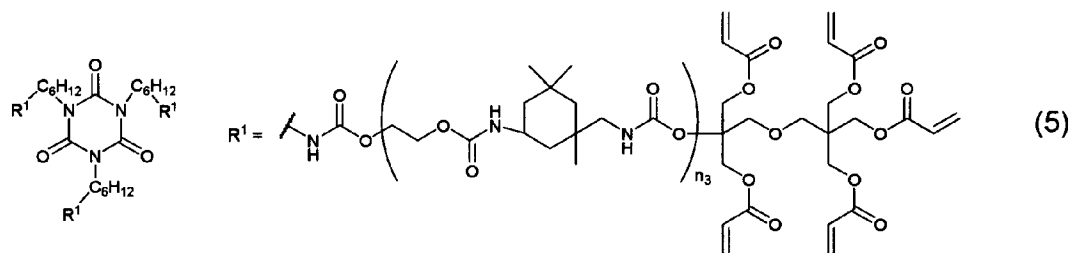


[0033] 一般式(3)及び(4)中、 n_1 及び n_2 は各々独立に3~20の整数を示す。

[0034] また、イソシアネート化合物として、ジイソシアネートの三量体であるイソシアヌレート型三量体(イソシアヌレート型トリイソシアネート)を用いた場合の反応生成物としては、例えば、下記一般式(5)及び(6)に示される化合物が挙げられる。

[0035]

[化4]



[0036] 一般式（５）及び（６）中、 n_3 及び n_4 は各々独立に２～２０の整数を示す。

[0037] 上記一般式（１）で表される構造単位を有するウレタンアクリレートを含む市販品としては、例えば、UN-333（官能基数：２、 M_w ：５，０００）、UN-1255（官能基数：２、 M_w ：８，０００）、UN-904（官能基数：１０、 M_w ：４，９００）、UN-2600（官能基数：２、 M_w ：２，５００）、UN-6200（官能基数：２、 M_w ：６，５００）、UN-9000PEP（官能基数：２、 M_w ：５，０００）、UN-9200A（官能基数：２、 M_w ：１５，０００）、UN-3320HS（官能基数：１５、 M_w ：４，９００）、UN-6301（官能基数：２、 M_w ：３３，０００）（以上はいずれも商品名、根上工業（株）製）、EBECRYL8405（ウレタンアクリレート／１，６－ヘキサジオールジアクリレート＝８０／２０の付加反応物、官能基数：４、 M_w ：２，７００）（商品名、ダイセル・オルネクス（株）製）等が挙げられる。

また、上記一般式（１）で表される構造単位を有するウレタンメタクリレートを含む市販品としては、例えば、UN-6060PTM（官能基数：２

、 M_w ：6,000、商品名、根上工業（株）製）等が挙げられる。なお、以上の記載において、括弧内の官能基数、及び M_w は、各々ウレタン（メタ）アクリレートに含まれる（メタ）アクリロイル基の総数、及び重量平均分子量である。

[0038] また、上記一般式（3）で表されるウレタン（メタ）アクリレートを含む市販品としては、例えば、UN-952（官能基数：10、 M_w ：6,500～11,000）が、一般式（6）で表されるウレタン（メタ）アクリレートを含む市販品としては、例えば、UN-905（官能基数：15、 M_w ：40,000～200,000）等が挙げられる（以上はいずれも商品名、根上工業（株）製）。

これらの中でも、パターン形成性、及び感光性の観点から、UN-952が特に好ましい。

[0039] （A）成分のウレタン（メタ）アクリレートに含まれる（メタ）アクリロイル基の総数（官能基数）は、パターン形成性、耐熱性向上の観点から、一分子中に、2～15、また得られる硬化物の物性、特性を安定化させる観点から、2～12、又は、2～10から適宜選択すればよい。

官能基数が2以上であれば、パターン形成性ととも、耐熱性、高温における硬化物の剛性を向上させることができる。一方、官能基数が15以下であれば、硬化物の剛性が向上し、かつ基板等との密着性が向上する。また、適度な粘度を有する樹脂組成物とすることができ、塗布性が向上し、塗布後の樹脂組成物に対して光照射を行った場合に、表面部分だけが急速に光硬化しやすく内部は光硬化が十分に進行しないといった現象を抑制でき、優れた解像度が得られるので、厚い感光層を形成した場合であっても優れたパターン形成性が得られる。更に、光硬化及び熱硬化の少なくとも一方の硬化を行った後、未反応の（メタ）アクリロイル基の残存をより少なくし、得られる硬化物の物性、特性の変動をより抑制することができる。

[0040] （A）成分の高分子量体の重量平均分子量は、2,000以上であり、樹脂組成物の塗布性、解像度の向上の観点から、2,500以上であってもよ

く、更に現像性、相溶性の向上の観点から、3,000以上であってもよい。一方、重量平均分子量の上限値は、樹脂組成物の塗布性、解像性の向上の観点から、40,000以下、又は、30,000以下であってもよく、更に現像性、相溶性の向上の観点から、20,000以下であってもよい。

重量平均分子量が2,000以上であれば、基板上に塗布した際に、塗布した組成物のだれの発生が抑制できるため、優れたパターン形成性が得られる。また、厚い感光層を形成しやすく、硬化収縮による樹脂の応力が大きくなって信頼性が低下するという問題も抑えることができる。

一方、重量平均分子量が40,000以下であれば、塗布性が向上し、厚い感光層を形成しやすくなり、パターン形成性が向上する。また、現像液に対する溶解性も良好となるため、優れた解像度を発現させることができる。更に、硬化物の透明性が向上し、透明材料として要求される優れた透過率を有する硬化物を得ることができる。

[0041] (A)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、10質量%以上、30質量%以上、又は、50質量%以上から適宜選択すればよい。含有量が10質量%以上であれば、塗布性が向上し、厚い感光層を形成した場合であっても、優れたパターン形成性が得られる。

得られる樹脂組成物のパターン成形性、塗布性、及び樹脂組成物の硬化物に要求する物性、特性を考慮すると、(A)成分の含有量の上限値は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、95質量%以下、85質量%以下、又は、75質量%以下から適宜選択すればよい。

また、(A)成分中のウレタン(メタ)アクリレートの含有量は、パターン形成性を向上させる観点から、(A)成分の固形分全量を基準として、70~100質量%、80~100質量%、90~100質量%、95~100質量%、又は、100質量%(全量)から適宜選択すればよい。

[0042] <(B)成分：低分子量体>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(B)成分として光重合性官能基及び炭素-窒素結合を有する低分子量体を含み、該(B)成分は光重合性官能基

としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む。「低分子量体」とは、重量平均分子量 2,000 未満である化合物を意味する。

(B) 成分は、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含むものである。(B) 成分が、少なくともアクリロイル基を有する低分子量体を含むことで、十分に優れたパターン形成性が得られる。例えば、メタクリロイル基を含み、アクリロイル基を含まない化合物を単独で用いると、十分にパターン形成性は得にくい。(B) 成分は、パターン形成性を向上させる観点から、炭素-窒素結合としてウレタン結合を有するウレタンアクリレートを含んでもよい。一般にアクリロイル基を有する低分子量体は、メタクリロイル基を有する低分子量体と比較して、光重合時に必要な活性化エネルギーが高く、感度が向上する。また、低分子量体が、炭素-窒素結合を更に有することで、ラジカル重合の連鎖移動剤として働くことが可能であり、優れたパターン形成性を得ることができる。

[0043] (B) 成分は、アクリロイル基を少なくとも 1 つ、及び炭素-窒素結合を少なくとも 1 つ有するものである。また、(B) 成分の低分子量体に含まれるアクリロイル基の総数(官能基数)は、パターン形成性、耐熱性向上の観点から、一分子中に、2~15、また、得られる硬化物の物性及び特性を安定化させる観点から、2~12、又は、2~10 から適宜選択すればよい。

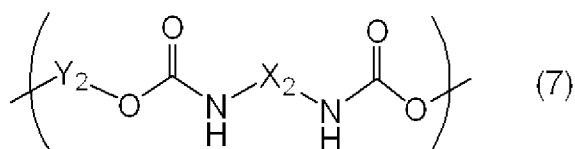
[0044] (B) 成分のウレタンアクリレートとしては、水酸基を有するアクリレートと、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物との反応生成物が挙げられる。ここで、水酸基を有するアクリレート、及びイソシアネート化合物としては、各々高分子量体の生成に用いられるものとして例示した水酸基を有するアクリレート、及びイソシアネート化合物が挙げられる。ここで、パターン形成性の向上等の観点から適宜選択するものとしては、同じ観点から高分子量体の生成に用いられるものとして適宜選択するものと同じものが例示される。

[0045] また、低分子量体のウレタンアクリレートとしては、1 分子中にイソシアネート基を少なくとも 2 つ有するイソシアネート化合物とジオール化合物と

の重付加物の末端イソシアネート基に、水酸基を有するアクリレートを反応させた反応生成物が挙げられる。ここで、1分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有するイソシアネート化合物、ジオール化合物、及び水酸基を有するアクリレートとしては、各々高分子量体の生成に用いられるものとして例示した1分子中にイソシアネート基を少なくとも2つ有するイソシアネート化合物、ジオール化合物、及び水酸基を有するアクリレートが挙げられる。ここで、パターン形成性の向上等の観点から適宜選択するものとしては、同じ観点から高分子量体の生成に用いられるものとして適宜選択するものと同じものが例示される。

この反応生成物としては、例えば、下記一般式(7)で表される構造単位を有するものが挙げられる。

[0046] [化5]

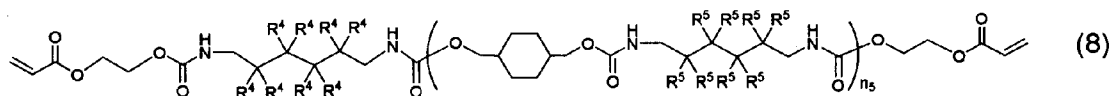


[0047] 一般式(7)中、 X_2 は鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、又は芳香環骨格を有する2価の有機基を示し、 Y_2 は鎖状炭化水素骨格、又は脂環式骨格を有する2価の有機基を示す。すなわち、(B)成分としては、鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、及び芳香環骨格からなる群から選ばれる少なくとも1種の骨格を有するものが挙げられる。 X_2 及び Y_2 としては、各々上記一般式(1)における X_1 及び Y_1 と同じものが例示される。

パターン形成性を向上させ、また樹脂組成物の透明性、耐水性、及び耐湿性をバランスよく向上させる観点から、 X_2 は、鎖状炭化水素骨格を有する2価の有機基、枝分かれ状の鎖状炭化水素骨格を有する2価の有機基、枝分かれ状の炭素数2～12のアルキレン基、例えば、上記脂肪族ジイソシアネート化合物の残基から適宜選択すればよい。また、同じ観点から、 Y_2 は脂環式骨格を有する2価の有機基、例えば、上記脂環式骨格を有するジオール化合物の残基から適宜選択すればよい。

[0048] (B) 成分として用い得るウレタンアクリレートとしては、具体的には、例えば、下記一般式 (8) で表される化合物が挙げられる。

[0049] [化6]



[0050] 上記一般式 (8) において、 n_5 は 1 ~ 4 の整数を示す。 R^4 及び R^5 は、各々独立に水素原子、又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、複数の R^4 及び R^5 は、各々その少なくとも 3 つは炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。上記一般式 (8) で表されるウレタンアクリレートのうち、上記一般式 (7) の X_2 が鎖状炭化水素骨格を有する 2 価の有機基であるトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの残基であり、 Y_2 が脂環式骨格を有する 2 価の有機基のシクロヘキサジメタノールの残基である構造単位を有する、ウレタンアクリレートを含む市販品としては、例えば、TMCH-5R (商品名、官能基数：2、Mw：950、日立化成 (株) 製) 等が挙げられる。

また、上記一般式 (7) で表される構造単位を有するウレタンアクリレートを含む市販品としては、KRM8452 (官能基数：10、Mw：1,200、ダイセル・オルネクス (株) 製)、UN-3320HA (官能基数：6、Mw：1,500)、UN-3320HC (官能基数：6、Mw：1,500、根上工業 (株) 製) 等が挙げられる。なお、以上の記載において、括弧内の官能基数及び Mw は、各々ウレタンアクリレートの官能基数及び重量平均分子量である。

[0051] (B) 成分の低分子量体の重量平均分子量は、2,000 未満であり、密着性の向上の観点から 1,800 以下であってもよく、さらに解像性の向上の観点から 1,500 以下であってもよい。一方、重量平均分子量の下限値は、所望の目的に応じて適宜用い得るものの、フィルム形成性の観点から、500 以上であってもよい。

[0052] (B) 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、3 質量%以上、5 質量%以上、10 質量%以上、又は、20 質量%以上から適

宜選択してもよい。含有量が3質量%以上であれば、厚い感光層を形成した場合であっても優れたパターン形成性が得られ、また硬化物の優れた剛性も得られる。これと同様の観点から、(B)成分の含有量の上限値は、感光性樹脂組成物の固形分全量基準として、70質量%以下、60質量%以下、又は、50質量%以下から適宜選択すればよい。

(A)成分の固形分全量を基準とした(B)成分の含有量は、パターン形成性、硬化物の剛性を向上させる観点から、25~90質量%、30~80質量%、又は、35~65質量%から適宜選択すればよい。

本実施形態においては、所望の目的に応じて、アクリロイル基以外の光重合性官能基を有する低分子量体を含むことができる。なお、(B)成分の固形分全量を基準とした、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体の含有量は、70質量%以上、80質量%以上、90質量%以上、又は、95質量%以上から適宜選択してもよい。含有量が70質量%以上であれば、厚い感光層を形成した場合であっても優れたパターン形成性が得られ、また硬化物の優れた剛性も得られる。これと同様の観点から、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体の含有量の上限値は、100質量%以下であり、100質量%、すなわち(B)成分の全量が光重合性官能基としてアクリロイル基を有するものであってもよい。

[0053] <(C)成分：光重合開始剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(C)成分として光重合開始剤を含む。(C)成分としては、(A)成分と(B)成分の少なくともいずれか一方を重合させることができるものであれば特に制限はなく、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。

[0054] アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤は、アシルホスフィンオキサ

イド基 ($>P(=O)-C(=O)-$ 基) を有するものであり、例えば、(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 6-ペンチルホスフィンオキサイド、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、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 (商品名: IRGACURE-TPO、BASF 社製)、エチル-2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネイト、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 (商品名: IRGACURE-819、BASF 社製)、(2, 5-ジヒドロキシフェニル)ジフェニルホスフィンオキサイド、(p-ヒドロキシフェニル)ジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)フェニルホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド等が挙げられる。

[0055] オキシムエステル系光重合開始剤は、オキシムエステル結合を有する光重合開始剤であり、例えば、1, 2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(O-ベンゾイルオキシム) (商品名: OXE-01、BASF 社製)、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-1-(O-アセチルオキシム) (商品名: OXE-02、BASF 社製)、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-[O-(エトキシカルボニル)オキシム] (商品名: Quantacure-PDO、日本化薬(株)製)等が挙げられる。

[0056] 芳香族ケトン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン (ミヒラーケトン)、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン (商品名: IRGACURE-651、BASF 社製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン (商品名: IRGACURE-369、BASF 社製)、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ

ープロパンー1-オン（商品名：IRGACURE-907、BASF社製）等が挙げられる。

[0057] キノン系光重合開始剤としては、例えば、2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、2,3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2,3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,4-ナフトキノン、9,10-フェナントラキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、2,3-ジメチルアントラキノン等が挙げられる。

[0058] アルキルフェノン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾイン系化合物；2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン（商品名：IRGACURE-651、BASF社製）、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（商品名：IRGACURE-184、BASF社製）、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（商品名：IRGACURE-1173、BASF社製）、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（商品名：IRGACURE-2959、BASF社製）、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン（商品名：IRGACURE-127、BASF社製）などが挙げられる。

[0059] イミダゾール系光重合開始剤としては、2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体としては、例えば、2-(2-クロロフェニル)-1-[2-(2-クロロフェニル)-4,5-ジフェニル-1,3-ジアゾール-2-イル]-4,5-ジフェニルイミダゾール等の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(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 - (p - メトキシフェニル) - 4, 5 - ジフェニルイミダゾール二量体などが挙げられる。

[0060] 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、1, 7 - ビス (9, 9' - アクリジニル) ヘプタン等が挙げられる。

[0061] 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、N - エチル - N - フェニルグリシン等が挙げられる。

[0062] また、クマリン系光重合開始剤としては、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 - ジメチルアミノシクロペンタ [c] クマリン、7 - 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 - エ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 - ジメチル - 7 - ジエチルアミノクマリン、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、2, 3, 6, 7, 10, 11 - ヘキサンヒドロ - 1 H, 5 H - シクロペンタ [3, 4] [1] ベンゾピラノ - [6, 7, 8 - i j] キノリジン 12 (9 H) - オン、7 - ジエチルアミノ - 5', 7' - ジメトキシ - 3, 3' - カルボニルビスクマリン、3, 3' - カルボニルビス [7 - (ジエチルアミノ) クマリン]、7 - ジエチルアミノ - 3 - チエノキシルクマリン等が挙げられる。

[0063] 光硬化性、感度を向上させ、パターン形成性を向上させる観点から、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤から適宜選択することができる。上記 (C) 成分は、単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。また、(C) 成分は、常法によって合成したものを用いてもよいし、市販品を入手して用いてもよい。

[0064] (C) 成分の含有量としては、感光性樹脂組成物により形成する感光層の厚み（乾燥後の厚み） $50\mu\text{m}$ における、波長 365nm の光に対する吸光度が 0.35 以下となる量、 0.3 以下となる量、 0.2 以下となる量、又は、 0.1 以下となる量から適宜選択すればよい。上記含有量とすることで、例えば、 $70\mu\text{m}$ 以上という厚い感光層でパターンを形成した場合であっても、感光層の底部（感光層の基板側の面）まで光が通りやすくなるため、パターン形成性を向上させることができる。ここで、吸光度は、例えば紫外可視分光光度計（製品名：U-3310 Spectrophotometer、（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、リファレンスにポリエチレンテレフタレートフィルム単体を用いる等して、波長 365nm の光に対する吸光度を測定することができる。また、感光層の厚みが $50\mu\text{m}$ のときの波長 365nm の光に対する吸光度は、厚みが $50\mu\text{m}$ 以外の感光層の吸光度を、ランベルトベールの法則に基づいて厚み $50\mu\text{m}$ の吸光度に換算して求めることもできる。

[0065] また、上記の（C）成分に加えて、N，N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光重合開始助剤を（C'）成分として用いることができる。これらの（C'）成分は、単独で、又は2種以上を組合せて用いることもできる。

[0066] （C）成分の含有量は、上記の通り、感光層の厚み $50\mu\text{m}$ における吸光度により適宜決定すればよく、通常、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、 $0.05\sim 20$ 質量%、 $0.1\sim 10$ 質量%、又は、 $0.15\sim 5$ 質量%から適宜選択すればよい。上記含有量とすることで、感光性樹脂組成物の感度を向上させ、レジスト形状の悪化を抑制することができ、パターン形成性を向上させることができる。

[0067] <（D）成分：熱ラジカル重合開始剤>

また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、更に（D）熱ラジカル重合開始

剤を含有することができる。(D)成分としては、特に制限はなく、例えば、 α 、 α' ービス(tーブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、tーブチルクミルパーオキシド、ジーtーブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド；1, 1ービス(tーブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1ービス(tーブチルパーオキシ)ー2ーメチルシクロヘキサン、1, 1ービス(tーブチルパーオキシ)ー3, 3, 5ートリメチルシクロヘキサン、1, 1ービス(tーヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1ービス(tーヘキシルパーオキシ)ー3, 3, 5ートリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール；pーメンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ビス(4ーtーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジー2ーエトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジー2ーエチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジー3ーメトキシブチルパーオキシカーボネート等のパーオキシカーボネート；tーブチルパーオキシピバレート、tーヘキシルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3ーテトラメチルブチルパーオキシー2ーエチルヘキサノエート、2, 5ージメチルー2, 5ービス(2ーエチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、tーヘキシルパーオキシー2ーエチルヘキサノエート、tーブチルパーオキシー2ーエチルヘキサノエート、tーブチルパーオキシイソブチレート、tーヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tーブチルパーオキシー3, 5, 5ートリメチルヘキサノエート、tーブチルパーオキシラウリレート、tーブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、tーブチルパーオキシー2ーエチルヘキシルモノカーボネート、tーブチルパーオキシベンゾエート、tーヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5ージメチルー2, 5ービス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、tーブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステルなどの

過酸化物系重合開始剤、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2'-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系重合開始剤などが挙げられる。

[0068] (D)成分としては、パターン形成性を向上させる観点から、過酸化物系重合開始剤、ジアルキルパーオキシド系重合開始剤が挙げられ、中でもジクミルパーオキシドを選択することができる。また、(D)成分は、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。

[0069] (D)成分を含む場合、その含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、0.1～10質量%、0.2～5質量%、又は、0.3～1.5質量%から適宜選択すればよい。上記含有量とすることで、感光性樹脂組成物の耐熱性を向上させ、永久膜として使用した際の信頼性が向上する。

[0070] <(E)成分：無機フィラ>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物と基板との接着性、耐熱性、硬化物の剛性等の諸特性を更に向上させる目的で、(E)成分を含有することができる。

(E)成分としては、例えば、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、ジルコニア(ZrO_2)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、チタン酸バリウム($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、炭酸バリウム(BaCO_3)、炭酸マグネシウム(MgCO_3)、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)、水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、チタン酸鉛($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、スピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、チタン酸アルミニウム($\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、イットリア含有ジルコニア($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$)、ケイ酸バリウム($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、窒化ホウ素(BN)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)、

硫酸カルシウム (CaSO_4)、酸化亜鉛 (ZnO)、チタン酸マグネシウム ($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、ハイドロタルサイト、雲母、焼成カオリン、カーボン (C) 等を使用することができる。これらの無機フィラは、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。

[0071] (E) 成分の平均粒径は、接着性、耐熱性、及び硬化物の剛性を向上させる観点から、 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ 、 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ 、又は、 $0.02 \sim 1 \mu\text{m}$ から適宜選択すればよい。ここで、(E) 成分の平均粒径は、感光性樹脂組成物中に分散した状態での無機フィラの平均粒径であり、以下のように測定して得られる値とする。まず、感光性樹脂組成物をメチルエチルケトンで1,000倍に希釈（又は溶解）させた後、サブミクロン粒子アナライザ（商品名：N5、ベックマン・コールター（株）製）を用いて、国際標準規格ISO13321に準拠して、屈折率1.38で、溶剤中に分散した粒子を測定し、粒度分布における積算値50%（体積基準）での粒子径を平均粒径とする。また、キャリアフィルム上に設けられる感光層、又は感光性樹脂組成物の硬化膜に含まれる(E)成分についても、上述のように溶剤を用いて1,000倍（体積比）に希釈（又は溶解）をした後、上記サブミクロン粒子アナライザを用いてことにより測定できる。

[0072] (E) 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、上限は10質量%以下、5質量%以下、又は、1質量%以下から適宜選択すればよく、下限は0質量%超から適宜選択すればよく、また、0質量%（含まない）であってもよい。このように、(E)成分は実質的に含有しないことで、感光性樹脂組成物の透過性が向上し、例えば、 $70 \mu\text{m}$ 以上という厚い感光層でパターンを形成した場合であっても、感光層の底部（感光層の基板側の面）まで適切に光が通りやすくなるため、パターン形成性が向上する。

[0073] <その他添加剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、更に、シランカップリング剤、増感剤、耐熱性高分子量体、熱架橋剤、接着助剤等の添加剤を含有することができる。

[0074] シランカップリング剤は、電子部品の基板との接着性を向上させることができ、特に、該基板がケイ素を含有する基板（例えば、ガラス基板、シリコンウエハ、エポキシ樹脂含浸ガラスクロス基板等）の場合は有効である。シランカップリング剤としては、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等のアルコキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の（メタ）アクリロイル基含有アルコキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン系アルコキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、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等のグリシドキシ基含有アルコキシシランなどが挙げられる。これらは、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。

より接着性を向上させる観点から、（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の（メタ）アクリロイル基含有アルコキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、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等のグリシドキシ基含有アルコキシシランなどの、分子中にエチレン性不飽和基を有するシランカップリング剤を用いてもよい。

[0075] 増感剤としては、例えば、ピラゾリン類、アントラセン類、キサントン類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、トリアゾール類、スチルベン類、トリアジン類、チオフェン類、ナフタリイミド類等の増感剤が挙げられる。これらは、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。

[0076] 耐熱性高分子量体としては、例えば、加工性を向上させる観点から、耐熱性が高く、エンジニアリングプラスチックとして用いられている、ポリオキサゾール及びそれらの前駆体、フェノールノボラック、クレゾールノボラック

ク等のノボラック樹脂、ポリアミドイミド、ポリアミドなどが挙げられる。これらは、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。

[0077] 熱架橋剤としては、硬化物の剛性を向上させる観点から、例えば、エポキシ樹脂、 α 位がメチロール基、アルコキシメチル基で置換されたフェノール樹脂、N位がメチロール基及びアルコキシメチル基からなる群から選ばれる少なくとも1種で置換されたメラミン樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。これらは、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。

[0078] 接着助剤は、感光性樹脂組成物と基板との接着性を向上させるために所望に応じて用いることができ、例えば、 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、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、トリエトキシシリルプロピルエチルカルバメート、3-(トリエトキシシリル)プロピルコハク酸無水物、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチルブチリデン)プロピルアミン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン等の有機シラン化合物などが挙げられる。これらは、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。

[0079] これらの他の添加剤の含有量は、本実施形態の感光性樹脂組成物の効果を阻害しない範囲であれば特に制限はなく、例えば、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、0.1～10質量%、0.3～5質量%、又は、0.5～5質量%から適宜選択すればよい。

[0080] <希釈剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物には、必要に応じて希釈剤を使用することができる。希釈剤としては、例えば、イソプロパノール、イソブタノール、t-ブタノール等の炭素数1～6のアルコール類；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

類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄原子含有類； γ -ブチロラクトン、炭酸ジメチル等のエステル類；セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類、などの極性溶媒が挙げられる。これらは、単独で、又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0081] 希釈剤の使用量は、感光性樹脂組成物中の固形分全量の含有量が50～90質量%、60～80質量%、又は、65～75質量%となる量から適宜選択すればよい。すなわち、希釈剤を用いる場合の感光性樹脂組成物中の希釈剤の含有量は、10～50質量%、20～40質量%、又は、25～35質量%から適宜選択すればよい。希釈剤の使用量を上記範囲内とすることで、感光性樹脂組成物の塗布性が向上し、より高精細なパターンの形成が可能となる。

また、例えば、70 μ m以上という厚みの感光層を形成しようとする場合、感光層の形成しやすさを考慮して、感光性樹脂組成物の25℃における粘度が0.5～20 Pa $\cdot$ s、又は、1～10 Pa $\cdot$ sとなる量とすることができる。

[0082] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記の(A)～(C)成分、また所望に応じて用いられる(D)成分、(E)成分、その他添加剤、及び希釈剤を、ロールミル、ビーズミル等で均一に混練、混合することにより得ることができる。

[0083] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、液状として使用してもよいし、フィルム状として使用してもよい。

液状として使用する場合、本実施形態の感光性樹脂組成物の塗布方法は特に制限はないが、例えば、印刷法、スピンコート法、スプレーコート法、ジェットディスペンス法、インクジェット法、浸漬塗布法等の各種塗布方法が挙げられる。これらの中でも、厚い感光層をより容易に形成する観点から、

印刷法、又はスピンコート法から適宜選択すればよい。

また、フィルム状として用いる場合は、例えば、後述する感光性樹脂フィルムの形態で用いることができ、この場合はラミネータ等を用いて積層することで所望の厚みの感光層を形成することができる。

[0084] 本実施形態の感光性樹脂組成物により形成する感光層の厚み（乾燥後の厚み） $50\mu\text{m}$ における、波長 365nm の光に対する吸光度は、 0.35 以下、 0.3 以下、 0.2 以下、又は、 0.1 以下から適宜選択することができる。感光層の厚み $50\mu\text{m}$ における該感光層の吸光度が 0.35 以下であると、例えば、 $70\mu\text{m}$ 以上という厚い感光層でパターンを形成した場合であっても、感光層の底部（感光層の基板側の面）まで光が適切に通りやすくなるため、パターン形成性を向上させることができる。

[0085] [感光性樹脂フィルム]

本実施形態の感光性樹脂フィルムは、本実施形態の感光性樹脂組成物を用いた感光層を有する。また、本実施形態の感光性樹脂フィルムは、キャリアフィルムを有していてもよい。本明細書において、「層」との用語は、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。

[0086] 本実施形態の感光性樹脂フィルムは、例えば、キャリアフィルム上に、本実施形態の感光性樹脂組成物を、上記の各種塗布方法で塗布して塗膜を形成し、該塗膜を乾燥して、感光層を形成し、製造することができる。また、本実施形態の感光性樹脂組成物が希釈剤を含有するときは、乾燥の際に、該希釈剤の少なくとも一部を除去してもよい。

[0087] 塗膜の乾燥は、熱風乾燥、遠赤外線、又は近赤外線を用いた乾燥機等を用いることができ、乾燥温度としては、 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、 $70\sim 110^{\circ}\text{C}$ 、又は、 $90\sim 110^{\circ}\text{C}$ から適宜選択すればよい。また、乾燥時間としては、 $1\sim 60$ 分、 $2\sim 30$ 分、又は、 $5\sim 20$ 分から適宜選択すればよい。上記条件で乾燥すれば、本実施形態の感光性樹脂組成物が希釈剤を含有する場合、該希釈剤の少なくとも一部を除去することもできる。

[0088] キャリアフィルムとしては、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）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル樹脂フィルム、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂フィルムなどの樹脂フィルムが挙げられる。感光性樹脂フィルムの機械強度、耐熱性を向上させる観点から、ポリエステル樹脂フィルムを選択してもよい。

キャリアフィルムの厚みは、取り扱い性等を考慮して、 $10\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ 、又は、 $10\sim 200\mu\text{m}$ から適宜選択すればよい。

[0089] 感光層の厚みは、 $1\sim 500\mu\text{m}$ 、 $10\sim 300\mu\text{m}$ 、又は、 $30\sim 100\mu\text{m}$ から適宜選択すればよい。 $30\mu\text{m}$ 以上とすることで、例えば、厚みが $150\mu\text{m}$ 以上の感光層を形成する場合に、ラミネート等による作業回数をより低減することができ、また $100\mu\text{m}$ 以下とすることで、感光性樹脂フィルムを巻き芯に巻いた際に、該巻き芯の内側と外側との応力差による感光層の変形をより低減することができる。本実施形態の感光性樹脂組成物が有する、厚い感光層を形成した場合であっても優れたパターン形成性を得られるという効果を考慮すると、 $70\mu\text{m}$ 以上であってもよく、 $100\mu\text{m}$ を超える厚みであってもよい。なお、 $70\mu\text{m}$ 以上の厚みを有する感光層は、例えば、キャリアフィルム上に感光層を形成したものと、後述する保護層上に感光層を形成したものと、を貼り合わせることで、キャリアフィルムと、厚い感光層と、保護層と、をこの順で備える感光性樹脂フィルムを得ることができる。

[0090] また、本実施形態の感光性樹脂フィルムは、感光層のキャリアフィルムと接する面とは反対側の面に保護層を積層することもできる。保護層としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂フィルムなどを用いてもよい。また、上述するキャリアフィルムと同じ樹脂フィルムを用いてもよく、異なる樹脂フィルムを用いてもよい。

[0091] [硬化物の製造方法]

本実施形態の硬化物の製造方法は、基板上に本実施形態の感光性樹脂組成

物、又は感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程（感光層形成工程）、該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（露光工程）、及び、該感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、樹脂パターンを形成する工程（除去工程）を順に有する。また、所望に応じて、更に、前記樹脂パターンを加熱処理する工程（加熱工程）を有する。本実施形態の硬化物の製造方法により、所望のパターン形成が可能となり、また、例えば、 $70\mu\text{m}$ 以上という厚い感光層を形成した場合であっても優れたパターン形成性を有するという本実施形態の感光性樹脂組成物の特徴をいかし、例えば、 $70\mu\text{m}$ 以上という厚い硬化物によって所望のパターン形成が可能となる。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、「工程」に含まれる。

[0092] （感光層形成工程）

感光層形成においては、本実施形態の感光性樹脂組成物、又は感光性樹脂フィルムを、各々基板上に塗布、又は積層することにより、感光層を形成することができる。

基板としては、例えば、ガラス基板、シリコンウエハ、 TiO_2 、 SiO_2 等の金属酸化物絶縁体、窒化ケイ素、セラミック圧電基板、エポキシ樹脂含浸ガラスクロス基板などが挙げられる。

[0093] 基板に感光性樹脂組成物を塗布して感光層を形成する場合、上記の希釈剤に溶解して溶液の形態とした感光性樹脂組成物を、基板に塗布すればよく、必要に応じて塗布して得られた塗膜を乾燥してもよい。塗布、及び乾燥は、上記の感光性樹脂フィルムの作製について記載した各種塗布方法、及び塗膜の乾燥の方法により行えばよい。

また、感光性樹脂フィルムを用いる場合は、ラミネータ等を用いた積層方法により感光層を形成することができる。

[0094] 基板上に設けられる感光層の厚みは、形成方法（塗布方法、又は積層方法）、感光性樹脂組成物の固形分濃度及び粘度等によって異なるが、乾燥後の

感光層の厚みの下限として、 $10\mu\text{m}$ 以上、 $30\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以上、 $70\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 超、又は、 $150\mu\text{m}$ 以上から適宜選択すればよい。また、上限としては、樹脂パターンが形成できていれば特に制限されないが、例えば、 $500\mu\text{m}$ 以下、 $300\mu\text{m}$ 以下、又は、 $250\mu\text{m}$ 以下から適宜選択すればよい。感光層の厚みは、用途に応じて上記の範囲から適宜選択すればよく、電子部品等に用いる場合は、下限として $70\mu\text{m}$ 以上、 $100\mu\text{m}$ 超、又は、 $150\mu\text{m}$ 以上から適宜選択すればよく、上限として $500\mu\text{m}$ 以下、 $300\mu\text{m}$ 以下、又は、 $250\mu\text{m}$ 以下から適宜選択すればよい。

本実施形態の硬化物の製造方法においては、本実施形態の感光性樹脂組成物を用いて感光層を形成するため、厚い感光層を形成することが可能となる。例えば、 $150\mu\text{m}$ 以上という厚みの感光層を形成する場合、一度の塗布（及び、必要に応じて乾燥）、又は積層によって形成せず、所望の厚みとなるまで複数回にわたって塗布（及び、必要に応じて乾燥）、又は積層を繰り返して行ってもよい。

[0095]（露光工程）

露光工程では、感光層形成工程にて基板上に設けた感光層に対して、必要に応じて少なくとも一部に活性光線を照射し、露光部を光硬化させて硬化部を形成する。活性光線を照射する際に、所望のパターンを有するマスクを介して感光層に活性光線を照射してもよく、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照射してもよい。

また、パターン形成性を向上させる観点で、露光後、ホットプレート、乾燥機等を用いて露光後加熱（PEB：Post exposure bake）を行ってもよい。乾燥条件は特に制限はないが、 $60\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、又は、 $70\sim 110^{\circ}\text{C}$ の温度で、15秒～5分、又は、30秒～3分の時間で行えばよい。

[0096] 活性光線の露光量は、 $10 \sim 2,000 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $100 \sim 1,500 \text{ mJ/cm}^2$ 、又は、 $300 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ から適宜選択すればよい。使用される活性光線としては紫外線、可視光線、電子線、X線等が挙げられる。また、光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ等を使用することができる。

[0097] (除去工程)

除去工程では、露光工程で形成した感光層の硬化部以外の部分（未露光部）の少なくとも一部を除去し、樹脂パターンを形成する。未露光部の除去は、例えば、有機溶剤等の現像液を用いて行えばよい。

有機溶剤としては、例えば、エタノール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、N-メチルピロリドン等が挙げられる。中でも、現像速度の観点から、シクロペンタノンを用いることができる。これらは、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。

また、現像液として用いられる有機溶剤中には、通常用い得る各種添加剤を添加してもよい。

[0098] また、現像液による未露光部の除去の後、必要に応じて、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール、n-ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルアセテート等で洗浄（リンス）してもよい。

[0099] (加熱工程)

加熱工程は、必要に応じて採用される工程であり、除去工程で形成した樹脂パターンを加熱処理し、硬化物を形成する工程である。加熱処理は、加熱温度を選択して段階的に昇温しながら、1～2時間実施することが好ましい。加熱温度は、 $120 \sim 240^\circ\text{C}$ 、 $140 \sim 230^\circ\text{C}$ 、又は、 $150 \sim 220^\circ\text{C}$ から適宜選択すればよい。また、段階的に昇温する場合は、例えば、 120°C 前後、 160°C 前後の少なくとも一方で、10～50分間、又は、20～40分間、加熱処理した後、 220°C 前後で、30～100分間、又は

、50～70分間、加熱処理を行えばよい。

[0100] 得られた樹脂パターンの厚みは、上記の乾燥後の感光層の厚みと同じであり、下限として、10 μ m以上、30 μ m以上、50 μ m以上、70 μ m以上、100 μ m以上、100 μ m超、又は、150 μ m以上から適宜選択すればよく、上限として500 μ m以下、300 μ m以下、又は、250 μ m以下から適宜選択すればよい。樹脂パターンの厚みは、用途に応じて上記の範囲から適宜選択すればよく、電子部品等に用いる場合は、下限として70 μ m以上、100 μ m超、又は、150 μ m以上から適宜選択すればよく、上限として500 μ m以下、300 μ m以下、又は、250 μ m以下から適宜選択すればよい。

[0101] [積層体及び電子部品]

本実施形態の積層体は、本実施形態の感光性樹脂組成物の硬化物を備えるものであり、例えば、上記の硬化物の製造方法に用いられる基板、感光性樹脂フィルムのキャリアフィルム等の各種支持体の上に該硬化物を備えるものが挙げられる。本実施形態の感光性樹脂組成物の硬化物は、例えば、上記の本実施形態の硬化物の製造方法により形成することができる。

[0102] 本実施形態の積層体における硬化物の厚みは、下限として10 μ m以上、30 μ m以上、50 μ m以上、70 μ m以上、100 μ m以上、100 μ m超、又は、150 μ m以上から適宜選択すればよく、上限として500 μ m以下、300 μ m以下、又は、250 μ m以下から適宜選択すればよい。硬化物の厚みは、用途に応じて上記の範囲から適宜選択すればよく、電子部品等に用いる場合は、下限として70 μ m以上、100 μ m超、又は、150 μ m以上から適宜選択すればよく、上限として500 μ m以下、300 μ m以下、又は、250 μ m以下から適宜選択すればよい。

[0103] 上記の硬化物の製造方法により得られた基板上に設けられた硬化物は、本実施形態の感光性樹脂組成物を用い、例えば、70 μ m以上という厚い感光層でも優れたパターン形成性が得られるため、例えば、電子機器の小型化、高性能化の流れに伴い、基板上に厚い硬化物をより精細なパターンで設ける

ことを要する電子回路基板に関する要望に対して、対応することが可能である。また、例えば、電子回路基板の製造におけるメッキ処理工程において、本実施形態の感光性樹脂組成物により形成した硬化物を絶縁膜として用いることで、配線間の短絡による歩留まりの低下を抑制することができる。

よって、本実施形態の積層体は、例えば、携帯電話等のモバイル端末における電子回路基板などの電子部品として用いられる。

実施例

[0104] 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。

[0105] (合成例 1 ; 樹脂 P-1 の合成)

メタクリル酸メチル 635 g、アクリル酸ブチル 30 g、メタクリル酸ブチル 245 g、及びメタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 75 g を混合し、単量体混合物を得た。得られた単量体混合物に、2, 2'-アゾジイソブチロニトリル 0.9 g を溶解させて、混合液とした。攪拌機及びコンデンサを備えた 1 L のオートクレーブに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1030 g を加えて攪拌しながら、上記混合液を加えた。次いで、攪拌回転数 100 min^{-1} 、窒素雰囲気下において 90°C で 6 時間重合させ、アクリル樹脂溶液を得た (樹脂 P-1)。得られたアクリル樹脂の重量平均分子量は、43,370 であった。ここで、重量平均分子量は、以下の装置を用い、GPC 法標準ポリスチレン換算により求めた値であり、ポリマー 0.5 mg をテトラヒドロフラン (THF) 1 mL に溶かした溶液を用いて測定した。

装置名 : 東ソー (株) 製 HLC-8320GPC

カラム : Gel pack R-420、R-430、及び R-440 (3 本つなぎ)

検出器 : RI 検出器

カラム温度 : 40°C

溶離液 : THF

流速：1 ml / 分

標準物質：ポリスチレン

[0106] (実施例 1 ～ 5、比較例 1 ～ 8)

表 1 に示す配合組成（表中の数値は各材料の質量部を示し、溶液の場合は固形分換算の質量部を示す。）に従って組成物を配合し、3 本ロールミルで混練し感光性樹脂組成物を調製した。固形分濃度が 60 質量%になるように N, N-ジメチルアセトアミドを加えて、感光性樹脂組成物を得た。

[0107] [表1]

		実施例					比較例							
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8
(A)	UN-952	100	100	100	100	100	100	100	0	0	0	0	0	65
	樹脂P-1	0	0	0	0	0	0	0	100	0	100	0	100	0
	Z250	0	0	0	0	0	0	0	0	100	0	100	0	0
(B)	TMCH-5R	45	45	45	45	45	0	0	0	0	45	45	0	0
	FA-324A	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	45	0
	FA-7220M	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	35
(C)	I-819	0.3	1.5	2.5	3.5	0.3	0.3	0.3	5	5	5	5	5	1
(D)	パークミLD	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	0
	KBM-503	5	5	5	5	0	0	5	5	5	5	5	5	0
	AY43-031	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

[0108] 表 1 中の各材料の詳細は以下の通りである。

・UN-952：ウレタンアクリレート（根上工業（株）製、商品名、官能基数：10、重量平均分子量：9,000、水酸基を有するアクリレートとジイソシアネート化合物との反応生成物であり、分子内にアクリロイル基（光重合性官能基）、ウレタン結合（炭素-窒素結合）、鎖状炭化水素骨格、及び脂環式炭化水素骨格を有する。）

・樹脂P-1：合成例1で作製したアクリル樹脂（重量平均分子量：43,370）

・Z250：サイクロマーP（ACA）Z250（ダイセル・オルネクス（株）製、商品名、分子内にアクリロイル基（光重合性官能基）を有するが、炭素-窒素結合を有しない。）

・TMCH-5R：ウレタンアクリレート（日立化成（株）製、商品名、官能基数：2、重量平均分子量：950、分子内にアクリロイル基（光重合性官能基）、ウレタン結合（炭素-窒素結合）、鎖状炭化水素骨格、及び脂環

式炭化水素骨格を有する。)

・FA-324A:EO変性ビスフェノールAジアクリレート(日立化成(株)製、商品名、官能基数:2、重量平均分子量:512)

・FA-7220M:アミド結合含有メタクリレート(日立化成(株)製、商品名)

・I-819: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、(BASF社製、商品名)

・パークミルD:ジクミルパーオキシド(日油(株)製、商品名)

・KBM-503:メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学工業(株)製、商品名)

・AY43-031:シランカップリング剤(東レ・ダウコーニング(株)製、商品名)

[0109] 次に、上記で得られた感光性樹脂組成物を用いて、下記に示す条件で各評価を行った。評価結果を表2に示す。

[0110] [感光性樹脂フィルムの作製]

厚み50 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(商品名:A-4100、帝人(株)製)をキャリアフィルムとし、該キャリアフィルム上に、実施例及び比較例の樹脂組成物を、乾燥後の厚みが50 μ mとなるように均一に塗布した。次いで、熱風対流式乾燥機を用いて100℃で15分間加熱して乾燥し、感光層を形成しキャリアフィルムと感光層とを有する感光性樹脂フィルムを作製した。

[0111] [パターン形成性の評価]

ガラスエポキシ基板(MCL-E-679F(商品名、日立化成(株)製)の銅をエッチングして得たもの)上に、感光性樹脂フィルムの感光層が該ガラスエポキシ基板側に位置する向きにして積層し、キャリアフィルムを除去した。積層は、ラミネータを用いて60℃にて行った。次いで、感光層上に、上記の方法で、感光性樹脂フィルムを再度積層し、キャリアフィルムを除去し、これを3回繰り返すことで、ガラスエポキシ基板上に厚み200 μ

mの感光層とキャリアフィルムとを備える積層体を得た。

積層体のキャリアフィルム上に、解像度評価用マスク（詳細については後述する。）を置き、更にi線フィルタ（商品名：HB-0365、朝日分光（株）製）をのせ、高精度平行露光機（ミカサ（株）製）を用いて、露光した。この際、積層体を3つの領域に分けて、3つの領域を異なる露光量（600、1,000、1,400 mJ/cm²）で、波長365 nm（i線）の光で露光した。露光後のサンプルは、90℃のホットプレート上で、1分間の露光後加熱を行った。

その後、キャリアフィルムを除去し、現像液（シクロペンタノン）に20分間浸漬することで現像した。現像後のパターンを室温にて30分間乾燥させ、金属顕微鏡を用いて観察することで、パターン形成性を評価した。評価は、下記の基準で行った。ここで、形成可能とは、未露光部がきれいに除去され、ライン部分（露光部）に倒れ等の不良がないことを意味する。実施例1～5の感光性樹脂組成物を用いた評価結果を表2に、比較例1～7の樹脂組成物を用いた評価結果を表3に示す。

A：6-1～6-8、7-1～7-6、8-1～8-5が形成可能であった。

B：7-7～7-8、8-6～8-8が形成可能であった。

C：ライン幅30 μm以下のパターンを形成できない、又は現像後に感光層が剥離した。

[0112] ここで、解像度評価用マスクは、所定のライン間ピッチ、ライン幅を有する、図1に示されるL字形状、及び直線形状のパターンを有するマスクである（図1における、数値の単位はμmである。）。図1は、解像度評価用マスクのうち、該L字形状、及び直線形状のライン間ピッチが200 μmで、ライン幅が30 μmの解像度評価用マスクを示す模式図である。本実施例では、ライン間ピッチ、ライン幅について、幾つかの組み合わせを有するマスクを用いており、ライン間ピッチ及びライン幅に応じて、A-B（Aはライン間ピッチに応じた数値、Bはライン幅に応じた数値が入る。）で示し、ラ

イン間ピッチが100、150、200 μm のものを、Aとして各々6、7、8とし、ライン幅が5、8、10、12、15、20、25、及び30 μm のものを、Bとして各々1～8と称する（表4参照）。例えば、ライン間ピッチが100 μm で、ライン幅が5 μm のものは6-1と称し、図1に示されるライン間ピッチが200 μm で、ライン幅が30 μm のものは、8-8と称する。よって、A及びBが小さい数値のものほど、パターン形成が困難になるといえる、すなわち、A及びBが小さい数値のマスクを用いてもパターン形成できる感光性樹脂組成物は、より優れたパターン形成性を有するものであるといえる。

[0113] [表2]

		実施例				
		1	2	3	4	5
露光量 (mJ/cm^2)	600	A	A	B	B	B
	1000	A	A	A	B	B
	1400	A	A	A	A	A

[0114] [表3]

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
露光量 (mJ/cm^2)	600	C	C	C	C	C	C	C	C
	1000	B	B	C	C	C	C	C	C
	1400	B	B	C	C	C	B	C	C

[0115] [表4]

			ライン間ピッチ $S_a(\mu\text{m})$		
			100	150	200
			A=6	A=7	A=8
ライン幅 $L_a(\mu\text{m})$	5	B=1	6-1	7-1	8-1
	8	B=2	6-2	7-2	8-2
	10	B=3	6-3	7-3	8-3
	12	B=4	6-4	7-4	8-4
	15	B=5	6-5	7-5	8-5
	20	B=6	6-6	7-6	8-6
	25	B=7	6-7	7-7	8-7
	30	B=8	6-8	7-8	8-8

[0116] 表2より、実施例1～5の本実施態様の感光性樹脂組成物は、優れたパターン形成性を有していることが確認された。これに対して、(B)成分を含んでいない比較例1及び2の樹脂組成物を用いた場合は、露光量600 (m

J / c m²) ではパターン形成すらできず、(A) 成分及び (B) 成分を含まない比較例 3 及び 4 の樹脂組成物を用いた場合は、露光量を 1400 (m J / c m²) と多くしてもパターン形成ができなかった。(B) 成分を含むものの (A) 成分を含まない比較例 5 ~ 7 の樹脂組成物を用いた場合は、比較例 6 の樹脂組成物を用い、露光量を 1400 (m J / c m²) とした際にパターン形成ができたものの、他の場合はパターン形成はできなかった。また、(A) 成分を含むものの、光重合官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含まない比較例 8 の樹脂組成物を用いた場合は、全くパターン形成はできなかった。

[0117] [吸光度の測定]

上記の「感光性樹脂フィルムの作製」で得られた感光性樹脂フィルムについて、感光層の厚み（乾燥後の厚み）50 μ m における、波長 365 nm の光に対する吸光度を測定した。具体的には、紫外可視分光光度計（製品名：U-3310 Spectrophotometer、(株) 日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、波長 365 nm の吸光度 (Abs) を測定した。リファレンスには、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム単体を用いた。測定結果を表 5 に示す。

[0118] [表5]

	実施例					比較例							
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8
吸光度 (Abs)	0.09	0.12	0.19	0.27	0.09	0.09	0.09	0.36	0.37	0.36	0.38	0.36	0.12

[0119] 表 5 の結果から、実施例 1 ~ 5 の本実施形態の感光性樹脂組成物は、感光層の厚み（乾燥後の厚み）50 μ m における、波長 365 nm の光に対する吸光度は 0.35 以下、0.3 以下、又は、0.2 以下と小さく、感光層の底部（感光層の基板側の面）まで光が通るため、優れたパターン形成性を発揮することが確認された。一方、比較例 3 ~ 7 の樹脂組成物は、その吸光度が 0.36 よりも大きかった。

[0120] [絶縁信頼性の評価]

評価デバイスである TEG (Test Element Group) (

WALTZ-KIT EMO101JY（商品名、WALTZ社製、 $L/S = 40\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ ）の、くし型銅電極上に、実施例1～5で得られた厚み $50\mu\text{m}$ の感光性樹脂フィルムを、感光層がくし型銅電極側に位置する向きにして積層した。積層は、ラミネータを用いて 60°C にて行った。次いで、i線で $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した後、 90°C のホットプレート上で1分間加熱してから、キャリアフィルムを除去した。さらに、 200°C のオーブンで1時間加熱した後、室温まで冷却して測定試料を得た。

得られた測定試料のTEG電極部に、ハンダでリード線を取り付け、高温高湿バイアス試験を行った（電圧； 5V （直流）、試験時間；100時間、 85°C 、 $85\%\text{RH}$ （高温高湿機（ESPEC社製）を使用））。その結果、実施例1～5の感光性樹脂フィルムを用いて得られた測定試料は、いずれも試験時間（100時間）中に抵抗値が 1.0×10^7 以上を保っており、十分に絶縁信頼性に優れることが確認できた。

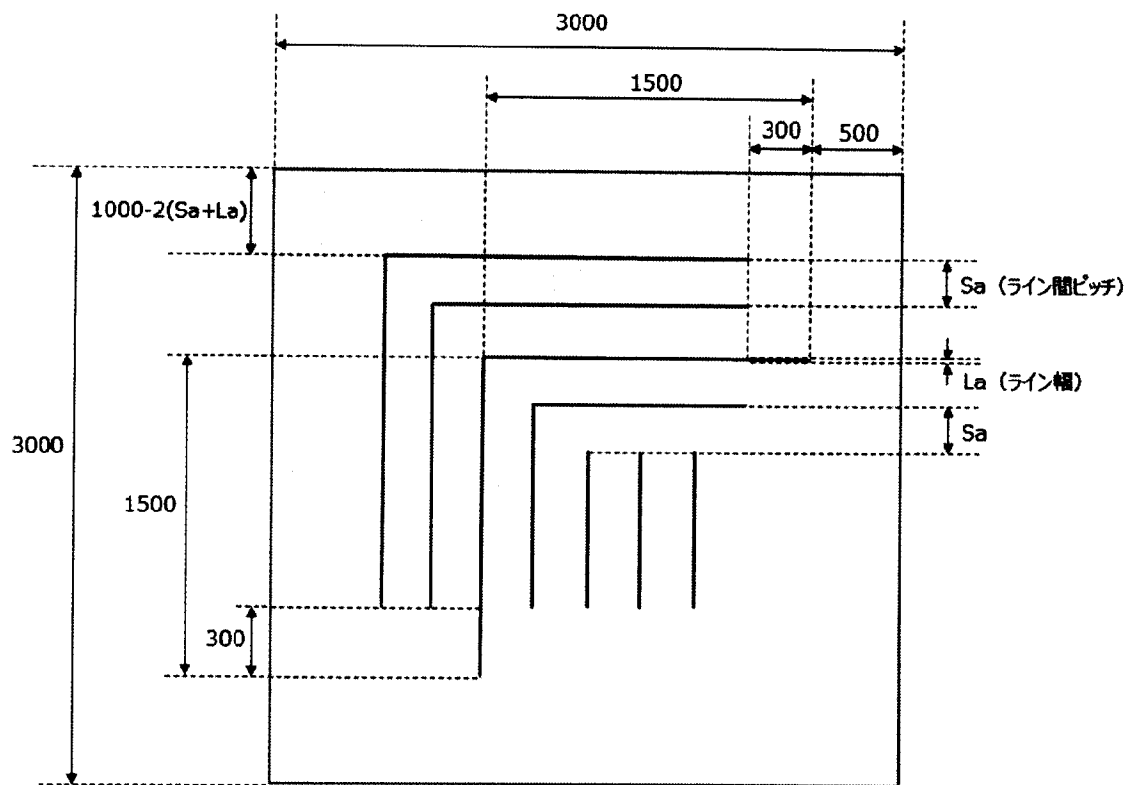
請求の範囲

- [請求項1] (A) 成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する高分子量体と、(B) 成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する低分子量体と、(C) 成分：光重合開始剤と、を含有し、該(B)成分が、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(A)成分が、光重合性官能基として(メタ)アクリロイル基を有する高分子量体を含有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(A)成分が、炭素－窒素結合としてウレタン結合を有する高分子量体を含有する、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(A)成分が、鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、及び芳香環骨格からなる群から選ばれる少なくとも1種の骨格を有する高分子量体を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(B)成分が、炭素－窒素結合としてウレタン結合を有する低分子量体を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(C)成分が、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤を含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] (A)成分、(B)成分、及び(C)成分の含有量が、感光性樹脂組成物中の固形分全量基準として、各々10～95質量%、3～70質量%、及び0.05～20質量%である、請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 更に、(D)成分：熱ラジカル重合開始剤を含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 厚み50 μ mにおける波長365nmの光に対する吸光度が、0.35以下である請求項1～8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

物。

- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を用いた感光層を有する、感光性樹脂フィルム。
- [請求項11] 基板上に請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物、又は請求項10に記載の感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程、該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、及び、該感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、樹脂パターンを形成する工程を順に有する、硬化物の製造方法。
- [請求項12] 更に、前記樹脂パターンを加熱処理する工程を有する、請求項11に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項13] 前記樹脂パターンの厚みが、 $70\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である、請求項12に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項14] 請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物を備える積層体。
- [請求項15] 前記硬化物の厚みが、 $70\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下である、請求項14に記載の積層体。
- [請求項16] 請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物を備える電子部品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2015-206992 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 19 November 2015 (19.11.2015), claims; examples; comparative examples; paragraphs [0002], [0119] & CN 104977806 A & KR 10-2015-0118033 A & TW 201539124 A	1-7, 10-16 8
X Y	JP 2015-106141 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 June 2015 (08.06.2015), claims; examples; comparative examples; paragraphs [0002], [0083] (Family: none)	1-7, 10-16 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June 2016 (13.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-157356 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 28 August 2014 (28.08.2014), claims; examples 5 to 7, 28 to 29; paragraphs [0002], [0137], [0166] & JP 2014-156583 A & JP 2014-156601 A & CN 103926791 A & KR 10-2014-0092252 A	1-7, 9-16 8
Y	JP 2012-215874 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 November 2012 (08.11.2012), claims; examples & WO 2012/133580 A1 & TW 201300951 A	8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/004-7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2015-206992 A（太陽インキ製造株式会社）2015.11.19, 特許請求の範囲, 実施例, 比較例, [0002], [0119]	1-7, 10-16
Y	& CN 104977806 A & KR 10-2015-0118033 A & TW 201539124 A	8
X	JP 2015-106141 A（日立化成株式会社）2015.06.08, 特許請求の範囲, 実施例, 比較例, [0002], [0083]	1-7, 10-16
Y	（ファミリーなし）	8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

13.06.2016

国際調査報告の発送日

28.06.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

倉本 勝利

2H

5706

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2014-157356 A (太陽インキ製造株式会社) 2014. 08. 28, 特許請求の範囲, 実施例 5~7, 28~29, [0002], [0137], [0166]	1-7, 9-16
Y	& JP 2014-156583 A & JP 2014-156601 A & CN 103926791 A & KR 10-2014-0092252 A	8
Y	JP 2012-215874 A (日立化成工業株式会社) 2012. 11. 08, 特許請求の範囲, 実施例 & WO 2012/133580 A1 & TW 201300951 A	8