

(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
2020年1月9日(09.01.2020)



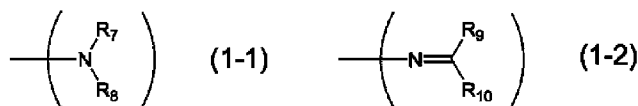
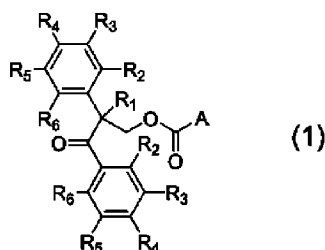
(10) 国際公開番号

WO 2020/009087 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/026215
- (22) 国際出願日: 2019年7月2日(02.07.2019)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2018-127938 2018年7月5日(05.07.2018) JP
特願 2019-045686 2019年3月13日(13.03.2019) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 寺田 究(TERADA Kiwamu); 〒1158588 東京都北区志茂三丁目3番12号 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP). 桑原 博一(KUWABARA Hirokazu); 〒1158588 東京都北区志茂三丁目3番12号 日本化薬株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 上村 陽一郎(KAMIMURA Yoichiro); 〒1010052 東京都千代田区神田小川町3丁目1 E/F r o n t ビル9階 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, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a resin composition that exhibits a high storage stability in single-package form and that exhibits excellent properties and electrical characteristics for the cured product therefrom. Namely, provided are a resin composition comprising (A) a photobase generator comprising a compound represented by formula (1) (In formula (1), R₁, R₂, R₃, R₅, and R₆ each independently represent, e.g., a hydrogen atom, hydroxyl group, alkoxy group, or organic group other than the preceding substituents. At least one of R₄ represents an organic group that contains a thioether bond, and the other represents a hydrogen atom or an organic group that contains a thioether bond. The A represents a substituent represented by formula (1-1) or (1-2) (In formula (1-1), R₇ and R₈ each independently represent, e.g., a hydrogen atom, alkyl group, or heterocyclic group. In formula (1-2), R₉ and R₁₀ each independently represent an amino group or a

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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

substituted amino group.)), (B) an alkali-developable resin, and (C) a thermally reactive compound.

(57) 要約：一液での保存安定性が高く、硬化物の物性及び電気特性に優れる樹脂組成物を提供することを目的とするものである。すなわち、(A) 下記式(1)（式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、アルコキシ基又は前記の置換基以外の有機基等を表す。 R_4 の少なくとも一方はチオエーテル結合を含む有機基は、他方は水素原子又はチオエーテル結合を含む有機基を表す。Aは下記式(1-1)又は(1-2)（式(1-1)中、 R_7 及び R_8 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基若しくは複素環基等を表す。式(1-2)中、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立にアミノ基又は置換アミノ基を表す。）で表される置換基を表す。）で表される化合物を含む光塩基発生剤、(B) アルカリ現像性樹脂及び(C) 熱反応性化合物を含有する樹脂組成物が提供される。

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、特定構造の光重合開始剤を含み、現像によるパターン形成が可能なアルカリ現像型の樹脂組成物、該樹脂組成物からなるドライフィルム、該樹脂組成物の硬化物及び該硬化物を有するプリント配線基板に関する。

背景技術

[0002] 近年、プリント配線板やフレキシブルプリント配線板用のソルダーレジストの材料としては、環境問題への配慮から、現像液にアルカリ水溶液を用いたアルカリ現像型の光硬化性樹脂組成物が主流になっている。このようなアルカリ現像型の光硬化性樹脂組成物には、エポキシ樹脂の変性により誘導されたエポキシアクリレート変性樹脂（以下、エポキシアクリレートと略記する場合がある。）が一般的に用いられている。

[0003] このような光硬化性樹脂組成物を用いるソルダーレジストは、一般的に特許文献 1、2 に示すようなアルカリ可溶性のエポキシアクリレートと熱硬化成分としてのエポキシ化合物とを含有し、光照射とその後の熱硬化反応により硬化物を得ることができる。

[0004] これらの光硬化性樹脂組成物には、熱硬化時にエポキシ基を完全に反応させることや、あるいは光照射後の加熱温度や加熱時間を緩和させることを目的として、熱硬化触媒を併用することが一般的である。しかしながら、エポキシアクリレート、エポキシ化合物及び熱硬化触媒が共存した状態では可使用時間（ポットライフ）が短いため、これらの成分を別々に含有する二液を使用直前に一液化して用いる必要があり、計量および混合の作業が煩雑であると共に、一液化した後の可使用時間が短いことも問題であった。

[0005] この様な状況において、あらかじめ一液化されたエポキシ樹脂組成物が求められている。一液化されたエポキシ樹脂組成物に使用できる硬化剤としてはジシアンジアミドや有機酸ヒドラジドが挙げられるが、これらの硬化剤は

いずれもエポキシ樹脂に対して不溶であることを利用することにより潜在性を発現させる固体分散型の硬化剤であるため、硬化剤をエポキシ樹脂中に均一に分散する技術が必要であると共に、硬化剤の粒径よりも狭いギャップの接着や封止用途には利用できないことが問題であった。

[0006] また、特許文献3及び4に示すような熱硬化触媒を含有する光硬化性樹脂組成物は一液での保存安定性が悪く、室温でも反応が少しずつ進行して徐々に粘度が上昇してしまうため、実際に使用する際は作業の直前に熱硬化触媒を混合しなければならず、作業効率が悪いことが問題であった。

[0007] そのため、このような光硬化性樹脂組成物には、一液化した後のポットライフが長く、かつ光照射後の加熱により硬化物性及び電気特性に優れた硬化物が得られることが求められている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2016-212258号公報

特許文献2：特開2016-38587号公報

特許文献3：特開2018-36651号公報

特許文献4：特許第5852633号公報

[0009] 非特許文献1：「ネットワークポリマー」Vol. 35 No. 4 (2014)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、一液での保存安定性が高く、硬化物の物性及び電気特性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

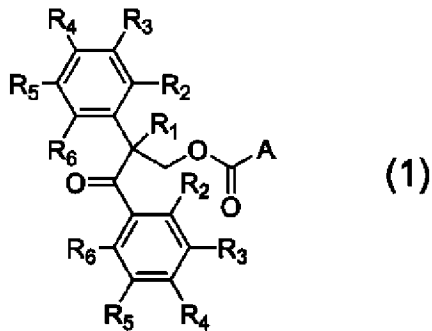
課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らが鋭意検討の結果、特定構造の化合物を含む光重合開始剤、アルカリ現像性樹脂及び熱反応性化合物を含有する樹脂組成物を用いることにより上記の課題が解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

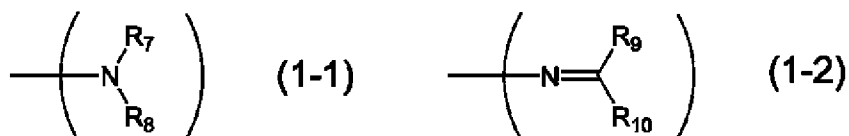
(1) (A) 下記式 (1)

[0012] [化1]



[0013] (式 (1) 中、 R_1 は水素原子、水酸基、アルコキシ基又は前記の置換基以外の有機基を表す。 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基又は前記の置換基以外の有機基を表し、複数存在するそれぞれの R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 は互いに同じでも異なってもよい。また、同一のベンゼン環上に存在する R_2 と R_3 が結合して環構造を形成してもよく、同一のベンゼン環上に存在する R_5 と R_6 が結合して環構造を形成してもよい。 R_4 はそれぞれ独立に、水素原子又はチオエーテル結合を含む有機基を表すが、 R_4 の少なくとも一方はチオエーテル結合を含む有機基である。また、 R_4 が表すチオエーテル結合を含む有機基と R_3 又は R_5 が結合して環構造を形成してもよい。 A は下記式 (1-1) 又は (1-2)

[0014] [化2]



[0015] (式 (1-1) 中、 R_7 及び R_8 は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基若しくは複素環基を表すか、又は R_7 と R_8 が結合して複素環を形成してもよい。式 (1-2) 中、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立にアミノ基又は置換アミノ基

を表す。)で表される置換基を表す。)で表される化合物を含む光塩基発生剤、(B) アルカリ現像性樹脂及び(C) 熱反応性化合物を含有する樹脂組成物、

(2) 前項(1)に記載の樹脂組成物であって、選択的な光照射後の加熱で(B) アルカリ現像性樹脂と(C) 熱反応性化合物が付加反応し、アルカリ現像によるネガ型のパターン形成が可能な樹脂組成物、

(3) 前項(1)又は(2)に記載の樹脂組成物からなるドライフィルム、

(4) 前項(1)又は(2)に記載の樹脂組成物の硬化物、

(5) 前項(3)に記載のドライフィルムの硬化物、及び

(6) 前項(4)又は(5)に記載の硬化物を有するプリント配線板、に関する。

発明の効果

[0016] 本発明の樹脂組成物が含有する光塩基発生剤に含まれる式(1)で表される化合物は、活性エネルギー線の照射により塩基とラジカルを発生することができる。活性エネルギー線を照射しなければ熱的に安定であるため、所定の温度条件であっても粘度の上昇を抑制することができ、長期間の保存であっても一液に溶解させた状態で良好な保存安定性を有する。さらに発生する塩基は塩基強度の高いアミンまたは塩基触媒として機能するアミンであり、開裂の量子収率も高いため、光照射後の熱硬化時には従来使用していた熱硬化性触媒と同等の硬化物性と電気特性を有する硬化物を得ることができる。よって、該化合物を含有する本発明の樹脂組成物は微細にアルカリ現像可能でプリント配線基板等のビルドアップ層としても適用可能なレジスト材料として有用である。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]図1は樹脂組成物の溶液の50℃における保存安定性の評価結果である。

[図2]図2は樹脂組成物からなるドライフィルムの25℃、湿度60%における保存安定性の評価結果である。

[図3]図3は樹脂組成物からなるドライフィルムの10℃における保存安定性の評価結果である。

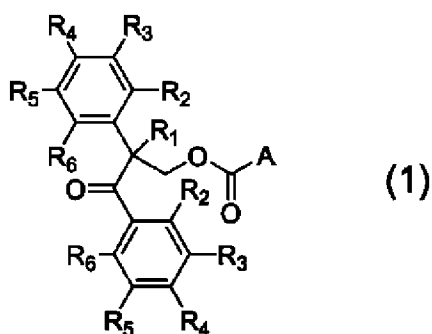
発明を実施するための形態

[0018] 以下に、本発明を詳細に説明する。なお、本発明における活性エネルギー線とは、波長を特定した場合を除き、可視光だけでなく、電子線のような粒子線、及び、電磁波と粒子線を総称する放射線又は電離放射線等も含むものとする。本明細書では、活性エネルギー線の照射を露光ともいう。なお、波長365nm、405nm、436nmの活性エネルギー線をそれぞれ、i線、h線、g線とも表記することがある。

[0019] < (A) 光塩基発生剤 >

本発明の樹脂組成物は、(A) 下記式(1)で表される化合物を含む光塩基発生剤を含有する。

[0020] [化3]



[0021] 式(1)中、R₁は水素原子、水酸基、アルコキシ基又は前記の置換基以外の有機基を表す。

式(1)のR₁が表すアルコキシ基としては炭素数1乃至18のアルコキシ基であることが好ましく、その具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基、iso-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペントキシ基、iso-ペントキシ基、neo-ペントキシ基、n-ヘキシルオキシ基及びn-ドデシルオキシ基等が挙げられる。

[0022] 式(1)のR₁が表す有機基の具体例としては、炭素数1乃至18のアルキ

ル基、炭素数2乃至18のアルケニル基、炭素数2乃至18のアルキニル基、炭素数6乃至12のアリール基、炭素数1乃至18のアシル基、炭素数7乃至18のアロイル基、ニトロ基、シアノ基、炭素数1乃至18のアルキルチオ基及びハロゲン原子等が挙げられる。

[0023] 式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としての炭素数1乃至18のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*i*so-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基及び*n*-ドデシル基等の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、並びにシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基及びシクロヘキシル基等の環状のアルキル基が挙げられ、炭素数2乃至6のアルキル基であることが好ましく、炭素数2乃至6の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基であることがより好ましい。

[0024] 式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としての炭素数2乃至18のアルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、1-ブテニル基、*i*so-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、2,2-ジシアノビニル基、2-シアノ-2-メチルカルボキシビニル基及び2-シアノ-2-メチルスルホンビニル基等が挙げられる。

[0025] 式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としての炭素数2乃至18のアルキニル基としては、エチニル基、1-プロピニル基及び1-ブチニル基等が挙げられる。

式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としての炭素数6乃至12のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基及びトリル基等が挙げられ、炭素数6乃至10のアリール基であることが好ましい。

式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としての炭素数1乃至18のアシル基としては、ホルミル基、アセチル基、エチルカルボニル基、*n*-プロピルカルボニル基、*i*so-プロピルカルボニル基、*n*-ブチルカルボニル基、*n*-

ーペンチルカルボニル基、*i s o*ーペンチルカルボニル基、*n e o*ーペンチルカルボニル基、2ーメチルブチルカルボニル基及びニトロベンジルカルボニル基等が挙げられる

[0026] 式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としての炭素数7乃至18のアロイル基としては、ベンゾイル基、トルオイル基、ナフトイル基及びフタロイル基等が挙げられる。

式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としての炭素数1乃至18のアルキルチオ基としてはメチルチオ基、エチルチオ基、*n*ープロピルチオ基、*i s o*ープロピルチオ基、*n*ーブチルチオ基、*i s o*ーブチルチオ基、*sec*ーブチルチオ基、*t*ーブチルチオ基、*n*ーペンチルチオ基、*i s o*ーペンチルチオ基、2ーメチルブチルチオ基、1ーメチルブチルチオ基、*n e o*ーペンチルチオ基、1, 2ージメチルプロピルチオ基及び1, 1ージメチルプロピルチオ基等が挙げられる。

[0027] 式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられる。

式(1)における R_1 としては、水酸基又はアルコキシ基であることが好ましく、水酸基又は炭素数1乃至6のアルコキシ基であることがより好ましく、水酸基又は炭素数1乃至4のアルコキシ基であることが更に好ましく、水酸基であることが特に好ましい。

[0028] 式(1)中、 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基又は前記の置換基以外の有機基を表し、複数存在するそれぞれの R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 は互いに同じでも異なってもよい。また、同一のベンゼン環上に存在する R_2 と R_3 が結合して環構造を形成してもよく、同一のベンゼン環上に存在する R_5 と R_6 が結合して環構造を形成してもよく、該環構造はヘテロ原子の結合を含んでいてもよい。

[0029] 式(1)の R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が表すハロゲンとしては、式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としてのハロゲン原子と同じものが挙げられる。

式(1)の R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が表すアルコキシ基としては、式(1)の R_1 が表すアルコキシ基と同じものが挙げられる。

[0030] 式(1)の R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が表す有機基の具体例としては、アルキル基、アリール基、アラルキル基、ハロゲン化アルキル基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、カルボキシル基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基及びヒドロキシイミノ基等が挙げられる。

式(1)の R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が表す有機基の具体例としてのアルキル基、アリール基及びアシル基としては、式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としてのアルキル基、アリール基及びアシル基と同じものが挙げられる。また、ハロゲン化アルキル基は、炭素数1乃至20のハロゲン化アルキル基が好ましく、アルコキシカルボニル基は、炭素数1乃至18のアルコキシ基部分を有するアルコキシカルボニル基が好ましく、アシルオキシ基は、炭素数1乃至20アシル基部分を有するアシルオキシ基であることが好ましい。

[0031] これらの有機基は、当該有機基中に炭化水素以外のヘテロ原子等の結合を含んでいてもよく、また、当該有機基は炭化水素基以外の置換基を有していてもよく、これらは直鎖状でも分岐状でも構わない。 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 における有機基は、通常、1価の有機基であるが、後述する環状構造を形成する場合等には、二価以上の有機基となり得る。

[0032] 前記 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が表す有機基中に含んでいてもよい炭化水素以外の結合は、本発明の効果が損なわれない限り特に限定されないが、例えば、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、カーボネート結合、スルホニル結合、スルフィニル結合及びアゾ結合等が挙げられる。耐熱性の点から、有機基中の炭化水素以外の結合としては、エーテル結合、チオエーテル結合

、カルボニル結合、チオカルボニル結合、エステル結合、アミド結合、ウレタン結合、イミノ結合（ $-N=C(-R)-$ 、 $-C(=NR)-$ ：ここでRは水素原子又は有機基を表す）、カーボネート結合、スルホニル結合又はスルフィニル結合が好ましい。

[0033] 前記 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が表す有機基が有していてもよい炭化水素基以外の置換基は、本発明の効果が損なわれない限り特に限定されないが、例えばハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシル基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ヒドロキシイミノ基、飽和又は不飽和アルキルエーテル基、飽和又は不飽和アルキルチオエーテル基、アリールエーテル基、アリールチオエーテル基、アミノ基（ $-NH_2$ 、 $-NHR$ 、 $-NRR'$ ：ここで、R及びR'はそれぞれ独立に炭化水素基を表す）、及びアンモニオ基等が挙げられる。上記置換基に含まれる水素原子は、炭化水素基によって置換されていてもよい。また、上記置換基に含まれる炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状、及び環状のいずれでもよい。中でも、 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 の有機基中の炭化水素基以外の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、メルカプト基、スルフィド基、シアノ基、イソシアノ基、シアナト基、イソシアナト基、チオシアナト基、イソチオシアナト基、シリル基、シラノール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルバモイル基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシル基、カルボキシラート基、アシル基、アシルオキシ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、ヒドロキシイミノ基、飽和又は不飽和アルキルエーテル基、飽和又は不飽和アルキルチオエーテル基、アリールエーテル基、又はアリールチオエーテル基が好ましい。

[0034] 同一のベンゼン環上に存在する R_2 と R_3 が結合して形成する環状構造、及び同一のベンゼン環上に存在する R_5 と R_6 が結合して形成する環状構造は、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、複素環、及び縮合環、並びに当該脂環式炭化水素、複素環、及び縮合環よりなる群から選ばれる2種以上が組み合わされてなる構造であってもよい。例えば、 R_2 と R_3 が結合して、及び／又は R_5 と R_6 が結合して、 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が結合しているベンゼン環の原子を共有してナフタレン、アントラセン、フェナントレン及びインデン等の縮合環を形成していてもよい。

[0035] R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が表す有機基の好ましい具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1乃至20のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数4乃至23のシクロアルキル基；シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数4乃至23のシクロアルケニル基；フェノキシメチル基、2-フェノキシエチル基、4-フェノキシブチル基等の炭素数7乃至26のアリールオキシアルキル基（ $-ROAr$ 基）；ベンジル基、3-フェニルプロピル基等の炭素数7乃至20のアラルキル基；シアノメチル基、 β -シアノエチル基等のシアノ基をもつ炭素数2乃至21のアルキル基；ヒドロキシメチル基等の水酸基をもつ炭素数1乃至20のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1乃至20のアルコキシ基、アセトアミド基、ベンゼンスルホナミド基（ $C_6H_5SO_2NH-$ ）等の炭素数2乃至21のアミド基、メチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数1乃至20のアルキルチオ基（ $-SR$ 基）、アセチル基、ベンゾイル基等の炭素数1乃至20のアシル基、メトキシカルボニル基、アセトキシ基等の炭素数2乃至21のエステル基（ $-COOR$ 基及び $-OCOR$ 基）、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、トリル基等の炭素数6乃至20のアリール基、電子供与性基及び／又は電子吸引性基が置換した炭素数6乃至20のアリール基、電子供与性基及び／又は電子吸引性基が置換したベンジル基、シアノ基、及びメチルチオ基（ $-SCH_3$ ）が挙げられる。また、上記のアルキル部分は直鎖でも分岐状でも環状でもよい。

[0036] また、 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 の少なくとも1つが水酸基である化合物の場合、 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 に水酸基を含まない化合物と比べ、塩基性水溶液等に対する溶解性が向上すると共に、式(1)で表される化合物の吸収波長の長波長化が可能である。

式(1)における R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 としては、全てが水素原子であることが好ましい。

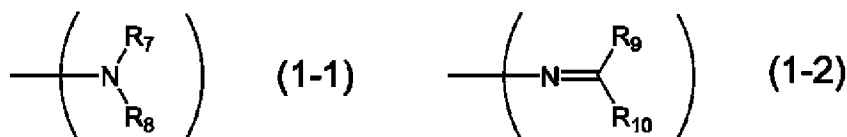
[0037] 式(1)中、 R_4 はそれぞれ独立に、水素原子又はチオエーテル結合を含む有機基を表すが、 R_4 の少なくとも一方はチオエーテル結合を含む有機基である。また、 R_4 が表すチオエーテル結合を含む有機基と R_3 又は R_5 が結合して環構造を形成してもよい。

ここで言う有機基としては、上記した式(1)の R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 が表す有機基と同じものが挙げられるが、アルキル基又はアリール基が好ましい。即ち、式(1)の R_4 としては、アルキルチオ基又はアリールチオ基が好ましく、炭素数1乃至20のアルキルチオ基がより好ましい。ここで、チオエーテル結合を含む有機基は、チオエーテル結合を含むアルキル基(アリール基)を例に挙げて説明すると、「 $-S-Alky$ 基(Ar 基)」の態様を含むものであり、この場合、チオエーテル結合の硫黄原子が、式(1)の化学式を構成する骨格のベンゼン環に直接結合することになる。

R_4 が表すチオエーテル結合を含む有機基と R_3 又は R_5 が結合して形成する環状構造は、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、複素環、及び縮合環、並びに当該脂環式炭化水素、複素環、及び縮合環よりなる群から選ばれる2種以上が組み合わされてなる構造であってもよい。

[0038] 式(1)中、 A は下記式(1-1)又は(1-2)で表される置換基を表す。

[0039] [化4]



[0040] 式(1-1)中、 R_7 及び R_8 はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基若しくは複素環基を表すか、又は R_7 と R_8 が結合して複素環を形成してもよい。

式(1-1)の R_7 及び R_8 が表すアルキル基の具体例としては、式(1)の R_1 が表す有機基の具体例としての炭素数1乃至18のアルキル基や、後述する式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのアルキル基と同じものが挙げられる。

[0041] 式(1-1)の R_7 及び R_8 が表すアルキル基は置換基を有していてもよいし、有さなくてもよい。 R_7 及び R_8 が表すアルキル基は、直鎖又は分岐鎖のアルキル基だけでなく、環状アルキル基(シクロアルキル基)も包含する。

式(1-1)の R_7 及び R_8 が表すアルキル基が有していてもよい置換基に制限はないが、例えばアルコキシ基、芳香族基、複素環基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基(NH_2 基)、シアノ基及びイソシアノ基等が挙げられ、これらの具体例は後述する式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基と同じであるが、例えば2-アクリロイルオキシ基又は2-メタクリロイルオキシ基が好ましく、2-メタクリロイルオキシ基がより好ましい。

[0042] 式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基としては、複素環化合物の複素環から水素原子を一つ除いた残基であれば特に限定されず、例えばフラニル基、チエニル基、チエノチエニル基、ピロリル基、イミダゾリル基、N-メチルイミダゾリル基、チアゾリル基、オキサゾリル基、ピリジル基、ピラジリル基、ピリミジル基、キノリル基、インドリル基、ベンゾピラジリル基、ベンゾピリミジル基、ベンゾチエニル基、ナフトチエニル基、ベンゾフラニル基、ベンゾチアゾリル基、ピリジノチアゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピリジノイミダゾリル基、N-メチルベンゾイミダゾリル基、ピリジノ-N-メチルイミダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ピリジノオキサゾリル基、ベンゾチアジアゾリル基、ピリジノチアジアゾリル基、ベンゾオキサジアゾリル基、ピリジノオキサジアゾリル基、カルバゾリル基、フェノキサジニル

基及びフェノチアジニル基等が挙げられ、ピリジル基、イミダゾリル基又は N-メチルイミダゾリル基が好ましく、ピリジル基がより好ましい。

[0043] 式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基は置換基を有していてもよい。

式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基に制限はないが、例えばアルキル基、アルコキシ基、芳香族基、複素環基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、メルカプト基、ニトロ基、アルキル置換アミノ基、アリール置換アミノ基、非置換アミノ基(NH_2 基)、シアノ基及びイソシアノ基等が挙げられ、アルキル基、芳香族基、複素環基又はハロゲン原子が好ましく、アルキル基、芳香族基、複素環基がより好ましい。

[0044] 式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、i s o-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、i s o-ペンチル基、t-ペンチル基、s e c-ペンチル基、n-ヘキシル基、i s o-ヘキシル基、n-ヘプチル基、s e c-ヘプチル基、n-オクチル基、n-ノニル基、s e c-ノニル基、n-デシル基、n-ウンデシル基、n-ドデシル基、n-トリデシル基、n-テトラデシル基、n-ペンタデシル基、n-ヘキサデシル基、n-ヘプタデシル基、n-オクタデシル基、n-ノナデシル基及びn-エイコシル基等の炭素数1乃至20のアルキル基であることが好ましく、炭素数1乃至12のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1乃至6のアルキル基であることが更に好ましく、炭素数1乃至4のアルキル基であることが特に好ましい。

[0045] 式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのアルコキシ基とは、酸素原子とアルキル基が結合した置換基であり、アルコキシ基が有するアルキル基の具体例としては、例えば式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのアルキル基の項に記載したアルキル基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じものが挙げられる。

[0046] 式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としての芳香族基としては、芳香族化合物の芳香環から水素原子を一つ除いた残基であれば

特に限定されず、例えばフェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、トリル基、インデニル基、ナフチル基、アントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、フェナンスニル基及びメスチル基等が挙げられ、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クォーターフェニル基、ナフチル基又はアントリル基が好ましく、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基又はナフチル基がより好ましい。

式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としての複素環基の具体例としては、式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基の項に記載した複素環基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じものが挙げられる。

[0047] 式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのハロゲン原子の具体例としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、フッ素原子又は塩素原子が好ましく、フッ素原子がより好ましい。

式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのアルキル置換アミノ基は、モノアルキル置換アミノ基及びジアルキル置換アミノ基の何れにも制限されず、これらアルキル置換アミノ基におけるアルキル基としては、例えば式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのアルキル基の項に記載したアルキル基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じものが挙げられる。

[0048] 式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのアリール置換アミノ基は、モノアリール置換アミノ基及びジアリール置換アミノ基の何れにも制限されず、これらアリール置換アミノ基におけるアリール基としては、例えば式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としての芳香族基と同じもの、および R_7 及び R_8 が表す複素環基の項に記載した芳香族基および複素環基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じものが挙げられる。

[0049] 式(1-1)の R_7 と R_8 が結合して形成する複素環は、2種類以上の元素

により構成される環構造であれば特に限定されないが、例えばチオフェン環、フラン環、ピロール環、ピリジン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、チアゾール環、ピラジン環及びチアジン環等が挙げられ、ピリジン環又はイミダゾール環が好ましく、ピリジン環がより好ましい。

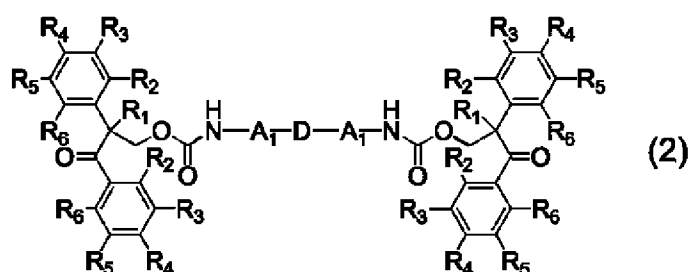
式(1-1)の R_7 と R_8 が結合して形成する複素環は、置換基を有していてもよい。

式(1-1)の R_7 と R_8 が結合して形成する複素環が有する置換基に制限はないが、例えば式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基と同じものが挙げられる。

[0050] 式(1-1)における R_7 及び R_8 としては、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1乃至18のアルキル基であることが好ましく、一方が水素原子であって他方が炭素数1乃至18のアルキル基であることがより好ましい。尚、前記 R_7 及び R_8 の一方が水素原子であって他方が炭素数1乃至18のアルキル基である化合物の範疇には、以下に述べる式(2)又は(3)で表される化合物も含まれる。

[0051] 式(1)で表されかつAが式(1-1)で表される化合物の範疇には、例えば下記式(2)で表される化合物も含まれる。

[0052] [化5]



[0053] 式(2)中、 R_1 乃至 R_6 は式(1)における R_1 乃至 R_6 と同じ意味を表し、好ましいものも式(1)における R_1 乃至 R_6 と同じである。 A_1 はシクロアルキレン基を表す。 D はアルキレン基を表す。

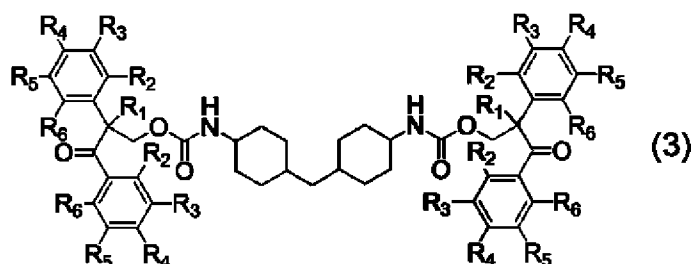
式(2)の A_1 が表すシクロアルキレン基とは、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環及びアダマンタン環等の飽

和の環状炭化水素から2つの水素原子を除いた二価の連結基であり、1, 3-シクロペンチレン基又は1, 4-シクロヘキシレン基であることが好ましく、1, 4-シクロヘキシレン基であることがより好ましい。

式(2)のDが表すアルキレン基とは、飽和の脂肪族炭化水素(例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン及びオクタン等)から2つの水素原子を除いた二価の連結基であり、炭素数1乃至18のアルキレン基であることが好ましく、炭素数1乃至12のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数1乃至8の直鎖状のアルキレン基(具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基及びオクチレン基)であることが更に好ましく、炭素数1乃至4のアルキレン基であることが特に好ましく、炭素数1のアルキレン基(即ち、メチレン基)であることが最も好ましい。

即ち、式(2)で表される化合物としては、下記式(3)で表される化合物がより好ましい。

[0054] [化6]



[0055] 式(3)中、 R_1 乃至 R_6 は式(2)における R_1 乃至 R_6 と同じ意味を表し、好ましいものも式(2)における R_1 乃至 R_6 と同じである。

[0056] 式(1-2)中、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立にアミノ基又は置換アミノ基を表す。

式(1-2)の R_9 及び R_{10} が表す置換アミノ基の具体例としては、式(1-1)の R_7 及び R_8 が表す複素環基が有する置換基としてのアルキル置換アミノ基及びアリール置換アミノ基と同じものが挙げられる。

[0057] 式(1-2)の R_9 及び R_{10} としては、それぞれ独立にアルキル置換アミノ基又はアリール置換アミノ基であることが好ましく、アルキル置換アミノ基

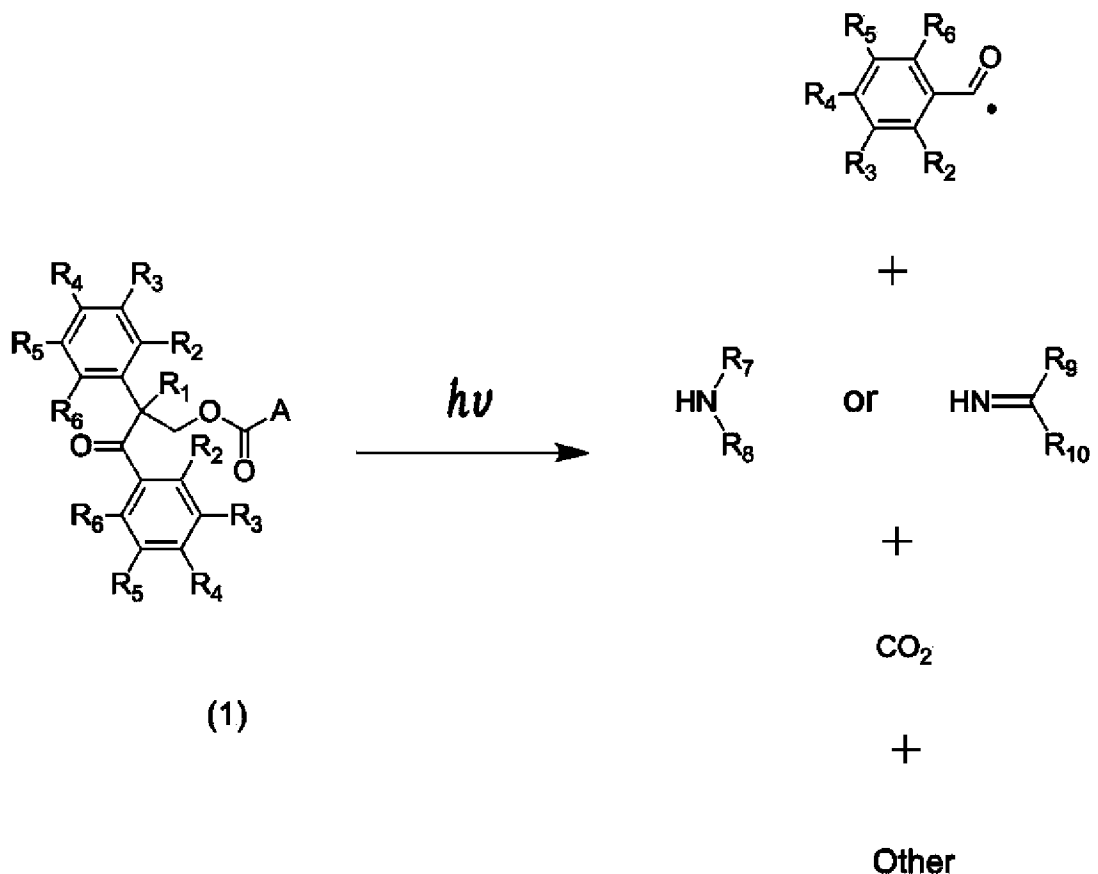
であることがより好ましい。

[0058] 式(1)中の置換基Aとしては、式(1-1)で表される置換基がより好ましい。

また、式(1)で表される化合物としては、上記した R_1 乃至 R_6 及びA(Aが表す式(1-1)又は(1-2)で表される置換基中の R_7 乃至 R_{10})それぞれの好ましいものを組合せた化合物がより好ましい。

[0059] 式(1)で表される化合物は、活性エネルギー線が照射されることにより、下記式で示されるように開裂反応と脱炭酸反応をとまってラジカルと塩基性化合物を生成し、該発生したラジカルによって、樹脂組成物のラジカル重合を開始することができる。

[0060] [化7]



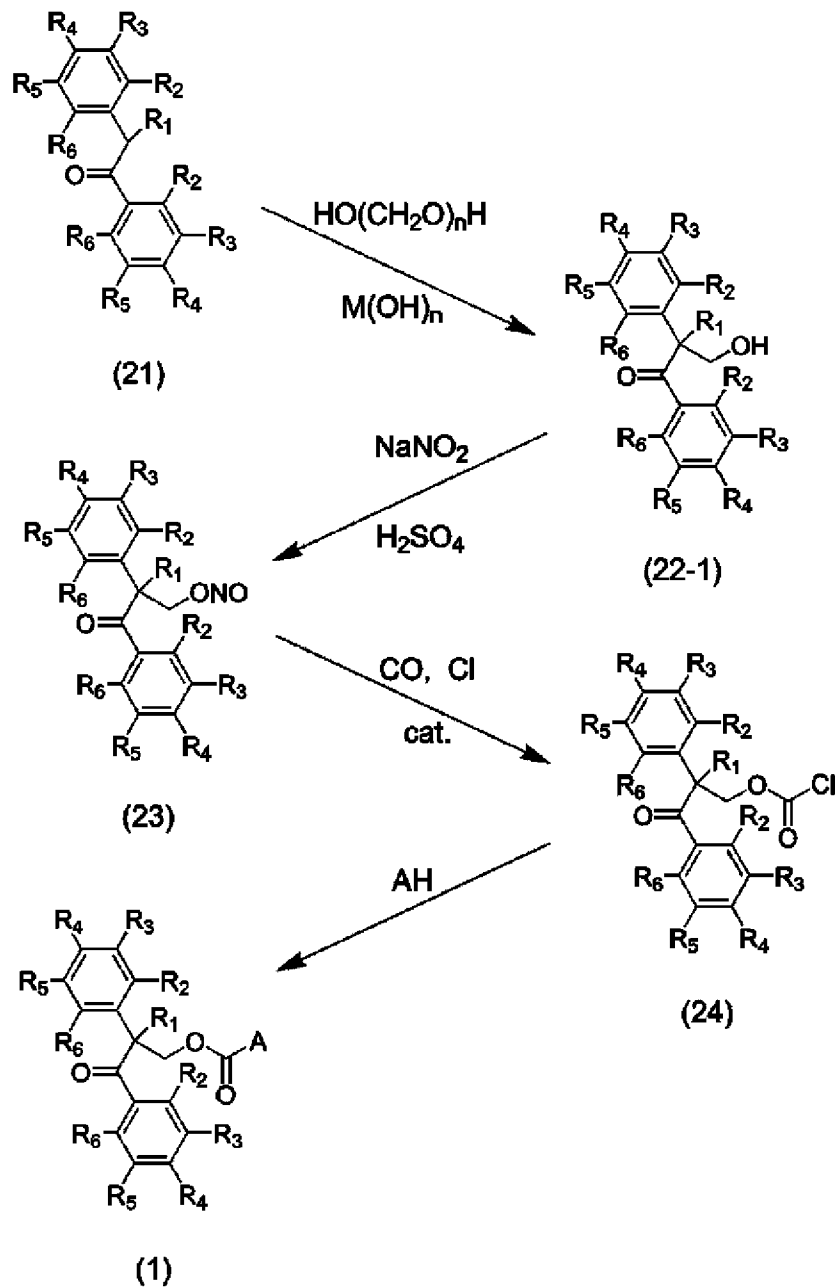
[0061] 次に式(1)で表される化合物の合成方法について説明する。

式(1)で表される化合物は、公知の方法の応用で合成できる。例えば、先ず下記式(21)で表されるベンゾイン誘導体に、金属水酸化物の存在下

でパラホルムアルデヒド類を室温下で30分間反応させて式(22-1)で表される中間体化合物とした後、硫酸等の存在下で亜硝酸ナトリウムを反応させて下記式(23)で表される中間体化合物を得る。次いで、前記で得られた式(23)で表される中間体化合物に触媒の存在下で一酸化炭素及び塩素を反応させて下記式(24)で表される中間体化合物とし、最後にアミン化合物を反応させることにより式(1)で表される化合物を得ることができる。精製法は、合成により得られた化合物の結晶性が高い晶析法が適しているが、溶剤などで洗浄することによって精製することもできる。尚、式(21)乃至(24)及びアミン化合物AH中の R_1 乃至 R_6 及びAは式(1)における R_1 乃至 R_6 及びAと同じ意味を表す。

[0062]

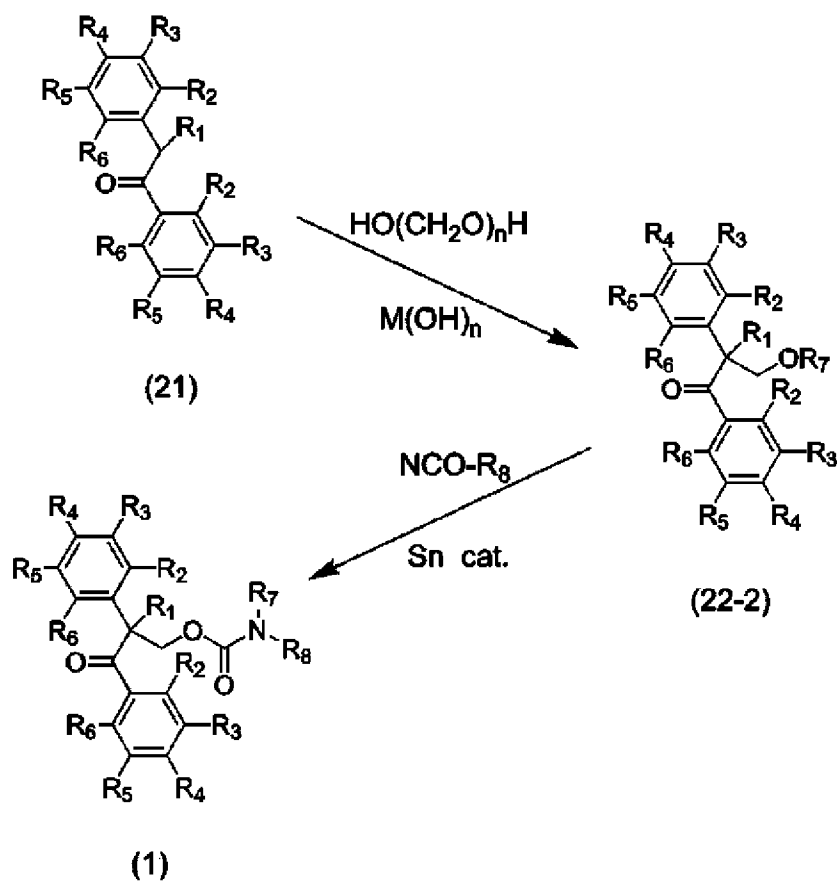
[化8]



[0063] また、式(1)におけるAが式(1-1)で表される置換基の化合物の場合は、J. Photopolym. Sci. Technol. 27, 2, 2014に記載の方法を応用して、例えば、下記式(21)で表されるベンゾイン誘導体に、金属水酸化物の存在下でパラホルムアルデヒド類を室温下で30分間反応させて式(22-2)で表される中間体化合物とした後、該中間体化合物に、スズや鉛等の有機化合物の触媒の存在下でイソシアネート類を反応させることにより式(1)で表される化合物を得ることができる。精

製法は上記と同様である。尚、式（２１）、（２２－２）及びイソシアネート類中の R_1 乃至 R_8 は、式（１）における R_1 乃至 R_8 と同じ意味を表す。

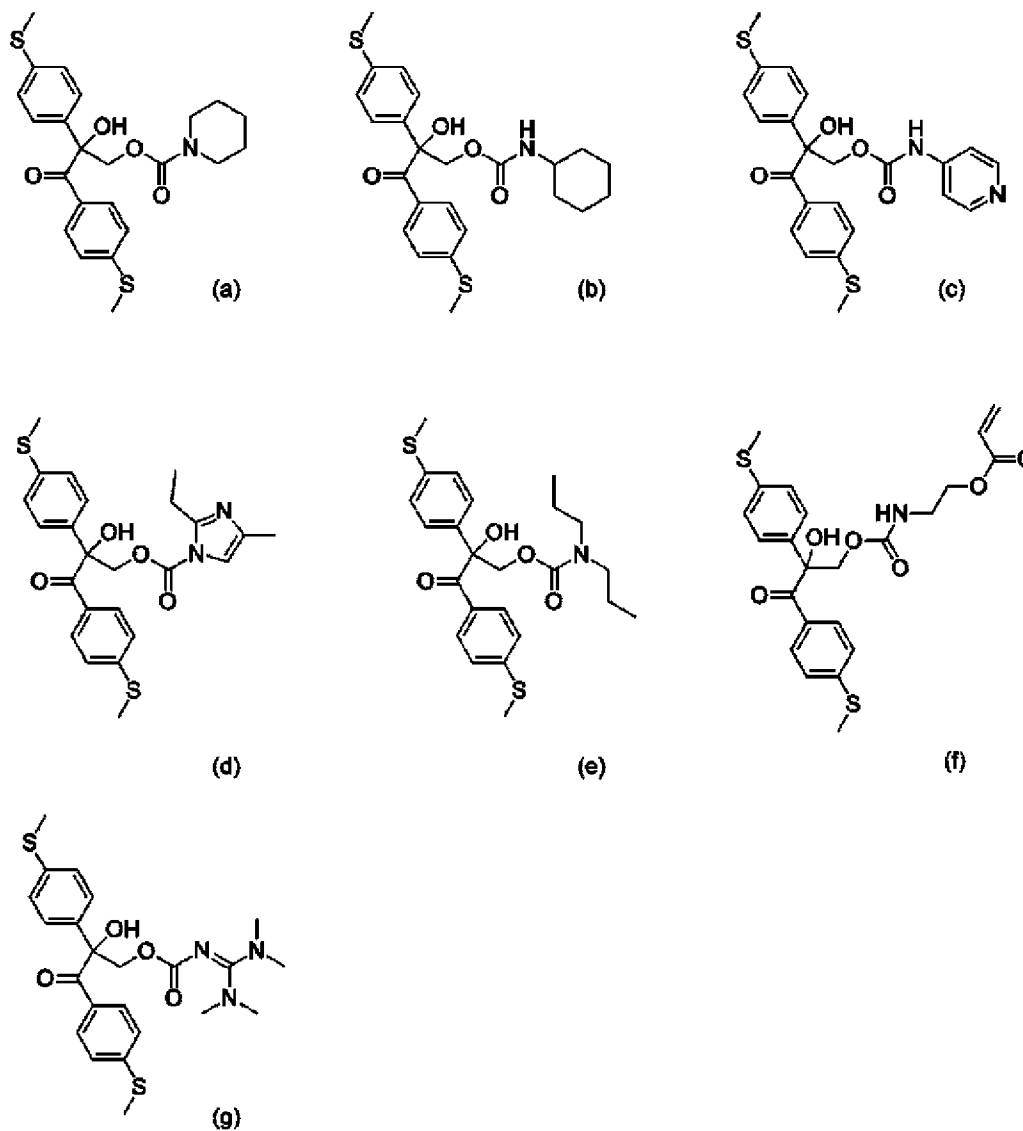
[0064] [化9]



[0065] 式（１）で表される化合物の具体例を下記式（a）乃至（g）に示すが、式（１）で表される化合物はこれらに限定されるものではない。

[0066]

[化10]



[0067] 式(1)で表される化合物を含む光塩基発生剤は、樹脂組成物の重(縮)合反応に充分に寄与し得るラジカルと塩基性化合物を発生させるために、露光波長の少なくとも一部に対して吸収を有する必要がある。一般的な露光光源である高圧水銀灯の波長は、365nm、405nm及び436nmであるため、これらの波長の活性エネルギー線のうちの少なくとも1つに対して吸収を有することが好ましい。

[0068] 式(1)で表される化合物を含む光塩基発生剤は、そのモル吸光係数が、波長365nmの活性エネルギー線に対して100以上であるか、又は波長405nmの活性エネルギー線に対して1以上であることが好ましい。

尚、式（１）で表される化合物が前記波長領域に吸収を有することは、当該波長領域に吸収をもたない溶媒（例えば、アセトニトリル）に、式（１）で表される化合物を $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 以下の濃度（通常、 1×10^{-5} 乃至 $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 程度。適度な吸収強度となるように、適宜、調節してもよい。）で溶解し、紫外可視分光光度計（例えば、UV-2550（株）島津製作所製）により吸光度を測定することにより確認することができる。

[0069] 本発明の樹脂組成物における式（１）で表される化合物を含む光塩基発生剤の含有量は、樹脂組成物に含まれる（Ｂ）アルカリ現像性樹脂及び（Ｃ）熱反応性化合物の固形分に対して通常 0.1 乃至 95 質量％、好ましくは 0.5 乃至 60 質量％である。光塩基発生剤の含有量が 0.1 質量％未満であると露光部と未露光部の溶解性のコントラストを十分に大きくできない恐れがあり、95 質量％を超えると樹脂組成物の硬化物の諸特性が発現しにくくなる恐れがある。

[0070] <（Ｂ）アルカリ現像性樹脂>

本発明の樹脂組成物は（Ｂ）アルカリ現像性樹脂を含有する。

アルカリ現像性樹脂は、フェノール性水酸基、チオール基およびカルボキシ基のうち 1 種以上の官能基を含有し、アルカリ溶液で現像可能な樹脂（アルカリ溶液に溶解し得る樹脂）であり、好ましくはフェノール性水酸基を 2 個以上有する化合物、カルボキシ基含有樹脂、フェノール性水酸基およびカルボキシ基を有する化合物、チオール基を 2 個以上有する化合物が挙げられる。

[0071] フェノール性水酸基を 2 個以上有する化合物としては、フェノールノボラック樹脂、アルキルフェノールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂、Xylok 型フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、ポリビニルフェノール類、ビスフェノール F、ビスフェノール S 型フェノール樹脂、ポリ-p-ヒドロキシスチレン、ナフトールとアルデヒド類の縮合物、ジヒドロキシナフタレンとアルデヒ

ド類との縮合物など公知慣用のフェノール樹脂が挙げられる。

また、このようなフェノール樹脂として、ビフェニル骨格、或いはフェニレン骨格、又はその両方の骨格を有する化合物と、フェノール性水酸基含有化合物としてフェノール、オルソクレゾール、パラクレゾール、メタクレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、2,6-ジメチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、ピロガロール、フロログルシノール等とを用いて合成した、様々な骨格を有するフェノール樹脂を用いてもよい。

これらは、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0072] カルボキシル基含有樹脂としては、公知のカルボキシル基を含む樹脂を用いることができる。カルボキシル基の存在により、樹脂組成物をアルカリ現像性とすることができる。また、カルボキシル基の他に、分子内にエチレン性不飽和結合を有する化合物を用いてもよいが、本発明においては、エチレン性不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のみを用いることが好ましい。

[0073] 本発明に用いることができるカルボキシル基含有樹脂の具体例としては、以下(1)～(19)に列挙するような化合物(オリゴマー及びポリマーのいずれでもよい)が挙げられる。

[0074] (1) (メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸と、スチレン、 α -メチルスチレン、低級アルキル(メタ)アクリレート、イソブチレン等の不飽和基含有化合物との共重合により得られるカルボキシル基含有樹脂。なお、低級アルキルとは、炭素原子数1乃至5のアルキル基を指す。

[0075] (2) 脂肪族ジイソシアネート、分岐脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート等のジイソシアネートと、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のカルボキシル基含有ジアル

コール化合物及びポリカーボネート系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、アクリル系ポリオール、ビスフェノールA系アルキレンオキシド付加体ジオール、フェノール性ヒドロキシ基及びアルコール性ヒドロキシ基を有する化合物等のジオール化合物の重付加反応によるカルボキシル基含有ウレタン樹脂。

[0076] (3) 脂肪族ジイソシアネート、分岐脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート等のジイソシアネート化合物と、ポリカーボネート系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、アクリル系ポリオール、ビスフェノールA系アルキレンオキシド付加体ジオール、フェノール性ヒドロキシ基及びアルコール性ヒドロキシ基を有する化合物等のジオール化合物の重付加反応によるウレタン樹脂の末端に酸無水物を反応させてなる末端カルボキシル基含有ウレタン樹脂。

[0077] (4) ジイソシアネートと、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂等の2官能エポキシ樹脂の(メタ)アクリレートもしくはその部分酸無水物変性物、カルボキシル基含有ジアルコール化合物及びジオール化合物の重付加反応によるカルボキシル基含有ウレタン樹脂。

[0078] (5) 上記(2)又は(4)の樹脂の合成中に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の分子中に1つの水酸基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を加え、末端(メタ)アクリル化したカルボキシル基含有ウレタン樹脂。

[0079] (6) 上記(2)又は(4)の樹脂の合成中に、イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリアクリレートの等モル反応物など、分子中に1つのイソシアネート基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を加え、末端(メタ)アクリル化したカルボキシル基含有ウレタン樹脂。

- [0080] (7) 前述するような多官能（固形）エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸等の不飽和モノカルボン酸を反応させ、側鎖に存在する水酸基に無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有樹脂。
- [0081] (8) 前述するような多官能（固形）エポキシ樹脂に飽和モノカルボン酸を反応させ、側鎖に存在する水酸基に無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有樹脂。
- [0082] (9) 2官能（固形）エポキシ樹脂の水酸基をさらにエピクロロヒドリンでエポキシ化した多官能エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を反応させ、生じた水酸基に2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有樹脂。
- [0083] (10) 後述するような多官能オキセタン樹脂にジカルボン酸を反応させ、生じた1級の水酸基に2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有ポリエステル樹脂。
- [0084] (11) 1分子中に複数のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドとを反応させて得られる反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂。
- [0085] (12) 1分子中に複数のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドとを反応させて得られる反応生成物に飽和モノカルボン酸を反応させ、得られる反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂。
- [0086] (13) 1分子中に複数のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドとを反応させて得られる反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られる反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂。
- [0087] (14) 1分子中に複数のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物とを

反応させて得られる反応生成物に飽和モノカルボン酸を反応させ、得られる反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂。

[0088] (15) 1分子中に複数のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物とを反応させて得られる反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂。

[0089] (16) 1分子中に複数のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物とを反応させて得られる反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られる反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂。

[0090] (17) 1分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、p-ヒドロキシフェネチルアルコール等の1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基と1個のフェノール性水酸基を有する化合物とを反応させ、得られた反応生成物のアルコール性水酸基に対して、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、アジピン酸等の多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂。

[0091] (18) 1分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、p-ヒドロキシフェネチルアルコール等の1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基と1個のフェノール性水酸基を有する化合物と、(メタ)アクリル酸等の不飽和基含有モノカルボン酸とを反応させ、得られた反応生成物のアルコール性水酸基に対して、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、アジピン酸等の多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂。

[0092] (19) 上記(1)乃至(18)のいずれかの樹脂にさらにグリシジル(メタ)アクリレート、 α -メチルグリシジル(メタ)アクリレート等の分子中に1つのエポキシ基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物

を付加してなるカルボキシル基含有樹脂。

[0093] 上記のような（Ｂ）アルカリ現像性樹脂は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数のカルボキシル基やヒドロキシ基等を有するため、アルカリ水溶液による現像が可能になる。

また、上（Ｂ）アルカリ現像性樹脂のヒドロキシ基当量又はカルボキシル基当量は、 80 乃至 900 g/eq 、であることが好ましく、さらに好ましくは、 100 乃至 700 g/eq 、である。ヒドロキシ基当量又はカルボキシル基当量が 900 g/eq 、を超えた場合、パターン層の密着性が得られなかったり、アルカリ現像が困難となることがある。一方、ヒドロキシ基当量又はカルボキシル基当量が 80 g/eq 、未満の場合には、現像液による光照射部の溶解が進むために、必要以上にラインが細くなり、場合によっては、光照射部と未照射部の区別なく現像液で溶解剥離してしまい、正常なレジストパターンの描画が困難となることがあるので好ましくない。また、カルボキシル基当量やフェノール基当量が大きい場合、アルカリ現像性樹脂の含有量が少ない場合でも、現像が可能となるため、好ましい。

[0094] また、本発明で用いる（Ｂ）アルカリ現像性樹脂の重量平均分子量は、樹脂骨格により異なるが、 $2,000$ 乃至 $150,000$ の範囲が好ましく、 $5,000$ 乃至 $100,000$ の範囲が好ましい。重量平均分子量が $2,000$ 未満であると、タックフリー性能が劣ることがあり、光照射後の樹脂層の耐湿性が悪く、現像時に膜減りが生じ、解像度が大きく劣ることがある。一方、重量平均分子量が $150,000$ を超えると、現像性が著しく悪くなることがあり、貯蔵安定性が劣ることがある。

尚、本明細書における重量平均分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果に基づいて、ポリスチレン換算で算出した値を意味する。

[0095] 本明細書において、（メタ）アクリレートとは、アクリレート、メタクリレート及びそれらの混合物を総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

[0096] チオール基を有する化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリストールテトラキスチオプロピオネート、エチレングリコールビスチオグリコレート、1,4-ブタンジオールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリストールテトラキスチオグリコレート、ジ(2-メルカプトエチル)エーテル、1,4-ブタンジチオール、1,3,5-トリメルカプトメチルベンゼン、1,3,5-トリメルカプトメチル-2,4,6-トリメチルベンゼン、末端チオール基含有ポリエーテル、末端チオール基含有ポリチオエーテル、エポキシ化合物と硫化水素との反応によって得られるチオール化合物、ポリチオール化合物とエポキシ化合物との反応によって得られる末端チオール基を有するチオール化合物等が挙げられる。

[0097] (B) アルカリ現像性樹脂は、エポキシアクリレートなどの光硬化性構造を有さない非感光性であることが好ましい。このような非感光性アルカリ現像性樹脂は、エポキシアクリレートに由来するエステル結合を有さないもので、デスミア液に対する耐性が高い。よって、硬化特性に優れたパターン層を形成できる。また、光硬化性構造を有さないため、硬化収縮を抑制できる。

(B) アルカリ現像性樹脂がカルボキシル基含有樹脂の場合、フェノール性樹脂の場合と比べて弱アルカリ性水溶液で現像できる。弱アルカリ性水溶液としては、炭酸ナトリウム等が溶解したものを挙げられる。弱アルカリ性水溶液で現像することにより、光照射部が現像されてしまうことを抑制できる。また、下記工程(b)における光照射時間や工程(b1)における加熱時間を短縮できる。

本発明の樹脂組成物が含有する(B)アルカリ現像性樹脂としては、上記(7)に記載したカルボキシル基含有樹脂が特に好ましい。

(B) アルカリ現像性樹脂は、市販品を使用することができ、例えば、ZCR-1569Z、ZAR-2001H等を使用することができる。

[0098] <(C) 熱反応性化合物>

本発明の樹脂組成物は(C)熱反応性化合物を含有する。

(C) 熱反応性化合物は、熱による硬化反応が可能な官能基を有する樹脂又は化合物であり、例えばエポキシ樹脂、多官能オキセタン化合物等が挙げられる。

[0099] エポキシ樹脂は、エポキシ基を有する樹脂であり、公知のものをいずれも使用できる。分子中にエポキシ基を2個有する2官能性エポキシ樹脂、分子中にエポキシ基を多数有する多官能エポキシ樹脂等が挙げられる。なお、水素添加された2官能エポキシ化合物であってもよい。

[0100] 多官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロム化エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、ナフタレン基含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂、CTBN変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0101] その他の液状2官能性エポキシ樹脂としては、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、(3', 4'-エポキシシクロヘキシルメチル)-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、(3', 4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキシルメチル)-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート等の脂環族エポキシ樹脂を挙げることができる。ナフタレン基含有エポキシ樹脂は、硬化物の熱膨張を抑えることができるため、好ましい。

[0102] エポキシ樹脂は、エポキシ当量が200以上であることが好ましい。エポキシ当量が200以上であることにより、硬化膜の反りを抑制し、長時間高

湿度下に放置した場合でも現像性に優れる。尚、本発明におけるエポキシ当量とは、JIS K 7236に準拠した方法で測定した値であり、分子量とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーの測定結果に基づいてポリスチレン換算で算出した重量平均分子量の値である。

エポキシ当量が200以上のエポキシ樹脂としては、DIC社製のHP-4770（ナフタレン型、当量205 g/eq.）、HP-7200（ジシクロペンタジエン骨格含有ノボラックエポキシ、255 g/eq.）、EXA-4850-150（柔軟骨格含有液状エポキシ、440 g/eq.）、EXA-4850-1000（340 g/eq. 及び、HP-820（アラルキルフェノールエポキシ、225 g/eq.）、大阪ガスケミカル社製のPG-100（フルオレン骨格含有エポキシ、250 g/eq.）及びEG-200（柔軟性エポキシ、292 g/eq.）、三菱化学社製の1001（475 g/eq.）、1002（650 g/eq.）、4004P（900 g/eq.）、4005P（1075 g/eq.）及び157S70（Bis-Aノボラックエポキシ、210 g/eq.）、新日鉄住金化学社製のESN-475V（ナフトールアラルキル型、325 g/eq.）、YD-134（ビスフェノールA型エポキシ、247 g/eq.）、日本化薬社製のEOCN-104S（クレゾールノボラックエポキシ、210 g/eq.）、NC-7000（ナフタレン骨格含有ノボラックエポキシ、230 g/eq.）、NC3000（ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、275 g/eq.）、NC-3000H（フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、289 g/eq.）、NC-3000-FH（フェノールビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、320 g/eq.）、NC-2000L（238 g/eq.）、NC-3100（258 g/eq.）、NC-3000S（284 g/eq.）、NC-3000S-H（290 g/eq.）等が挙げられる。

上記のエポキシ樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0103] 上記多官能オキセタン化合物としては、ビス〔（3-メチルー3-オキセ

タニルメトキシ)メチル]エーテル、ビス[(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]エーテル、1,4-ビス[(3-メチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、(3-メチル-3-オキシタニル)メチルアクリレート、(3-エチル-3-オキシタニル)メチルアクリレート、(3-メチル-3-オキシタニル)メチルメタクリレート、(3-エチル-3-オキシタニル)メチルメタクリレートやそれらのオリゴマー又は共重合体等の多官能オキシタン類の他、オキシタンアルコールとノボラック樹脂、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、又はシルセスキオキサンなどの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物などが挙げられる。その他、オキシタン環を有する不飽和モノマーとアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体なども挙げられる。

ここで、熱反応性化合物がベンゼン骨格を有する場合、耐熱性が向上するので、好ましい。また、樹脂組成物が白色顔料を含有する場合、熱反応性化合物は脂環式骨格であることが好ましい。これにより、光反応性を向上できる。

[0104] (C) 熱反応性化合物の配合量は、(B) アルカリ現像性樹脂との当量比(熱反応性基(エポキシ基、オキシタン部分等)の当量:アルカリ現像性基(フェノール性水酸基、カルボキシル基等)の当量)が、1:0.1乃至1:10であることが好ましく、1:0.2乃至1:5であることがより好ましい。このような配合比の範囲内である場合、現像が良好になる。

本発明の樹脂組成物が含有する(C)熱反応性化合物としては、エポキシ樹脂が好ましい。

[0105] <その他の成分>

本発明の樹脂組成物には、(A)式(1)で表される化合物を含む光塩基発生剤以外の光塩基発生剤を併用してもよい。光塩基発生剤は、紫外線や可視光等の光照射により分子構造が変化するか、または、分子が開裂すること

により、エポキシ基を有する（メタ）アクリレート化合物と熱硬化成分との付加反応の触媒として機能し得る1種以上の塩基性物質を生成する化合物である。発生する塩基性物質として、例えば2級アミンや3級アミンが挙げられる。

[0106] 併用し得る光塩基発生剤として、例えば、 α -アミノアセトフェノン化合物、オキシムエステル化合物や、アシルオキシイミノ基、N-ホルミル化芳香族アミノ基、N-アシル化芳香族アミノ基、ニトロベンジルカーバメート基、アルコオキシベンジルカーバメート基等の置換基を有する化合物等が挙げられる。なかでも、オキシムエステル化合物、 α -アミノアセトフェノン化合物が好ましい。 α -アミノアセトフェノン化合物としては、特に、2つ以上の窒素原子を有するものが好ましい。その他の光塩基発生剤として、WPBG-018（商品名：9-anthrylmethyl N, N'-diethyl carbamate、和光純薬製）、WPBG-027（商品名：(E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl] piperidine）、WPBG-082（商品名：guanidinium 2-(3-benzoylphenyl) propionate）、WPBG-140（商品名：1-(anthraquinon-2-yl) ethylimidazole carboxylate）等を使用することもできる。 α -アミノアセトフェノン化合物は、分子中にベンゾインエーテル結合を有し、光照射を受けると分子内で開裂が起こり、硬化触媒作用を奏する塩基性物質（アミン）が生成する。 α -アミノアセトフェノン化合物の具体例としては、（4-モルホリノベンゾイル）-1-ベンジル-1-ジメチルアミノプロパン（イルガキュア369、商品名、BASFジャパン社製）や4-（メチルチオベンゾイル）-1-メチル-1-モルホリノエタン（イルガキュア907、商品名、BASFジャパン社製）、2-（ジメチルアミノ）-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-（4-モルホリニル）フェニル]-1-ブタノン（イルガキュア379、商品名、BASFジャパン社製）などの市販の化合物またはその溶液を用いるこ

とができる。

[0107] 併用し得るオキシムエステル化合物としては、光照射により塩基性物質を生成する化合物であればいずれをも使用することができる。かかるオキシムエステル化合物の市販品としては、BASFジャパン社製のCGI-325、イルガキュアOXE01、イルガキュアOXE02、アデカ社製N-1919、NCI-831などが挙げられる。また、特許第4344400号公報に記載された、分子内に2個のオキシムエステル基を有する化合物も好適に用いることができる。

[0108] その他、特開2004-359639号公報、特開2005-097141号公報、特開2005-220097号公報、特開2006-160634号公報、特開2008-094770号公報、特表2008-509967号公報、特表2009-040762号公報、特開2011-80036号公報記載のカルバゾールオキシムエステル化合物等を挙げることができる。

[0109] (A) 塩基発生剤から発生した少量の塩基の作用によって、分解や転位反応して塩基を発生させる塩基増殖剤を併用してもよい。塩基増殖剤としては、例えば、9-フルオレニルメチルカルバメート結合を有する化合物、1,1-ジメチル-2-シアノメチルカルバメート結合($(\text{CN})\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OC}(\text{O})\text{NR}_2$)を有する化合物、パラニトロベンジルカルバメート結合を有する化合物、2,4-ジクロロベンジルカルバメート結合を有する化合物、その他にも特開2000-330270号公報の段落0010乃至0032に記載されているウレタン系化合物や、特開2008-250111号公報の段落0033乃至0060に記載されているウレタン系化合物等が挙げられる。

[0110] 本発明の樹脂組成物には、(A) 光塩基発生剤以外の光重合開始剤を併用してもよい。

併用し得る光重合開始剤は特に限定されるものではなく、例えば光ラジカル重合開始剤を用いることができる。この光ラジカル重合開始剤としては、

光、レーザー、電子線等によりラジカルを発生し、ラジカル重合反応を開始させられる化合物であればいずれも用いることができる。

[0111] 併用し得る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等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアルキルフェノン系；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体；リボフラビンテトラブチレート；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2,4,6-トリス-s-トリアジン、2,2,2-トリブロモエタノール、トリブロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；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シド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド系；ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルチタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジクロロチタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)

ル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ービス(2,6-ジフルオロ-3-(ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムなどのチタノセン類などが挙げられる。

[0112] これら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用でき、さらには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、トリエチルアミン及びトリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤を加えることができる。

[0113] 市販されている光重合開始剤の例としては、イルガキュア261、184、369、651、500、819、907、784、2959、ダロキュア1116、1173、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG-24-61、ルシリンTPO、CGI-784(以上、BASFジャパン社製の商品名)、DAICATII(ダイセル化学工業社製の商品名)、UVAC1591(ダイセル・ユーシービー社製の商品名)、ロードシルフォトイニシエーター2074(ローディア社製の商品名)、ユベクリルP36(UCB社製の商品名)、エザキュアーKIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B、ONE(フラテツリ・ランベルティ社製の商品名)等が挙げられる。

[0114] (A)式(1)で表される化合物を含む光塩基発生剤以外の光塩基発生剤、及び/又は光塩基発生剤以外の光重合開始剤を併用する場合、併用する塩基発生剤及び/又は光重合開始剤の配合割合は、本発明の樹脂組成物の溶剤を除く固形分100質量部中、0.5乃至10質量部の範囲が好ましい。

[0115] 本発明の樹脂組成物は、本発明の効果を阻害しない範囲で光重合性モノマーを含んでいてもよい。

光重合性モノマーとしては、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類;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)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類;エチ

レングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレンオキシド誘導体のモノ又はジ（メタ）アクリレート類；ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキシド或いはプロピレンオキシド付加物の多価（メタ）アクリレート類；フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ（メタ）アクリレート等のフェノール類のエチレンオキシドあるいはプロピレンオキシド付加物の（メタ）アクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート類；及びメラミン（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

光重合性モノマーの配合量は、樹脂組成物の溶剤を除く固形分を基準として、50質量%以下であることが好ましく、より好ましくは、30質量%以下であり、さらにより好ましくは、15質量%以下である。光重合性モノマーの配合量が50質量%を超える場合、硬化収縮が大きくなるため、反りが大きくなる可能性がある。また、光重合性モノマーが（メタ）アクリレート由来の場合、エステル結合を含む。この場合、デスミア処理によって、エステル結合の加水分解が起こるため、電気特性が低下する可能性がある。

[0116] 本発明の樹脂組成物は、さらに熱硬化触媒を含有することが好ましい。熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-（2-シアノエチル）-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-（ジメチルアミノ）-N，N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N，N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N，N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジ

ヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物などが挙げられる。

[0117] また、市販されているものとしては、例えば四国化成工業社製の2 M Z - A、2 M Z O K、2 P H Z、2 P 4 B H Z、2 P 4 M H Z（いずれもイミダゾール系化合物の商品名）、サンアプロ社製のU - C A T（登録商標）3 5 0 3 N、U - C A T 3 5 0 2 T（いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名）、D B U、D B N、U C A T S A 1 0 2、U - C A T 5 0 0 2（いずれも二環式アミジン化合物及びその塩）などが挙げられる。特に、これらに限られるものではなく、エポキシ化合物やオキセタン化合物の熱硬化触媒、もしくはエポキシ基及び／又はオキセタニル基とカルボキシル基の反応を促進するものであればよく、単独で又は2種以上を混合して使用してもかまわない。

[0118] また、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、2，4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチルーS - トリアジン、2 - ビニルー2，4 - ジアミノ - S - トリアジン、2 - ビニルー4，6 - ジアミノ - S - トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2，4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチルーS - トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のS - トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれら密着性付与剤としても機能する化合物を熱硬化触媒と併用する。

[0119] これら熱硬化触媒の配合量は、（C）熱反応性化合物成分100質量部に対して、好ましくは0.1乃至20質量部、より好ましくは0.5乃至15.0質量部である。

[0120] 高分子を透過する波長の活性エネルギー線のエネルギーを高効率で塩基発生剤に活用させたい場合、即ち、塩基発生剤の感度を向上させたい場合には、増感剤の添加が効果を発揮する場合がある。特に、（B）アルカリ現像性樹脂や（C）熱反応性化合物等の成分が360nm以上の波長領域にも吸収を有する場合には、増感剤の添加による効果が大きい。増感剤と呼ばれる化合物の具体例としては、チオキサントンやジエチルチオキサントン等及びそ

の誘導体、クマリン及びその誘導体、ケトクマリン及びその誘導体、ケトビスクマリン及びその誘導体、シクロペンタノン及びその誘導体、シクロヘキサノン及びその誘導体、チオピリリウム塩及びその誘導体、チキサンテンやキサンテン及びその誘導体などが挙げられる。クマリン、ケトクマリン及びその誘導体の具体例としては、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3, 3'-カルボニルビス(5, 7-ジメトキシクマリン)及び3, 3'-カルボニルビス(7-アセトキシクマリン)等が挙げられる。チオキサントン及びその誘導体の具体例としては、ジエチルチオキサントン及びイソプロピルチオキサントン等が挙げられる。さらにはベンゾフェノン、アセトフェノン、フェナントレン、2-ニトロフルオレン、5-ニトロアセナフテン、ベンゾキノ、2-エチルアントラキノ、2-ターシャリーブチルアントラキノ、1, 2-ベンズアンスラキノ及び1, 2-ナフトキノ等が挙げられる。これらは、塩基発生剤との組み合わせによって、特に優れた効果を発揮する為、塩基発生剤の構造によって最適な増感作用を示す増感剤が適宜選択される。

[0121] 本発明の樹脂組成物には溶剤を併用してもよい。

使用可能な汎用溶剤としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、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ジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；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等のグリコールモノエーテル類（いわゆるセロソルブ類）；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、前記グリコールモノエーテル類の酢酸エステル（

例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート）、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、乳酸ジメチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類；エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；塩化メチレン、1，1－ジクロロエタン、1，2－ジクロロエチレン、1－クロロプロパン、1－クロロブタン、1－クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、o－ジクロロベンゼン、m－ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジエチルアセトアミド、N，N－ジメチルメトキシアセトアミド等のアミド類；N－メチル－2－ピロリドン、N－アセチル－2－ピロリドンなどのピロリドン類； γ －ブチロラクトン、 α －アセチル－ γ －ブチロラクトン等のラクトン類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホンなどのスルホン類、ヘキサメチルフォスホアミド等のリン酸アミド類、その他の有機極性溶媒類等が挙げられ、更には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ピリジン等の芳香族炭化水素類、及び、その他の有機非極性溶媒類等も挙げられる。これらの溶媒は単独若しくは組み合わせて用いられる。

[0122] 本発明の樹脂組成物は、ソルダーレジスト、カバーレイ、層間絶縁層等のプリント配線板の永久被膜としてのパターン層を形成するために有用であり、特にソルダーレジストの形成に有用である。また、本発明の樹脂組成物は、解像性に優れることから、微細なパターンの形成が求められるICパッケージのパターン層の形成にも好適に用いることができる。

[0123] [パターン形成方法]

本発明の樹脂組成物を好適に用いることができるパターン形成方法は、基材に樹脂組成物からなる樹脂層を形成する工程（a）、ネガ型のパターン状の光照射にて樹脂組成物に含まれる光塩基発生剤を活性化して光照射部を硬

化する工程（b）、現像により未照射部を除去することによりネガ型のパターン層を形成する工程（c）を含む。パターン状の光照射により樹脂組成物の光照射部内に塩基を発生させることにより、光照射部を硬化させる。その後、有機溶剤又はアルカリ水溶液にて現像することで、未照射部を除去し、ネガ型のパターン層を形成する。

ここで、本発明では、工程（c）の後、樹脂層を加熱する工程（d）を有することが好ましい。これにより、樹脂層を十分に硬化して、さらに硬化特性に優れたパターン層を得ることができる。

[0124] [工程（a）]

工程（a）は、基材に樹脂組成物からなる樹脂層を形成する工程である。樹脂層を形成する方法は、液状の樹脂組成物を基材上に、塗布、乾燥する方法や、樹脂組成物をドライフィルムにしたものを基材上にラミネートする方法によることができる。

[0125] 樹脂組成物の基材への塗布方法は、ブレードコーター、リップコーター、コンマコーター、フィルムコーター等の公知の方法を適宜採用することができる。また、乾燥方法は、熱風循環式乾燥炉、IR炉、ホットプレート、コンベクションオープン等、蒸気による加熱方式の熱源を備えたものを用い、乾燥機内の熱風を向流接触させる方法、およびノズルより支持体に吹き付ける方法等、公知の方法が適用できる。

基材としては、予め回路形成されたプリント配線基材やフレキシブルプリント配線基材の他、紙－フェノール樹脂、紙－エポキシ樹脂、ガラス布－エポキシ樹脂、ガラス－ポリイミド、ガラス布／不織布－エポキシ樹脂、ガラス布／紙－エポキシ樹脂、合成繊維－エポキシ樹脂、フッ素樹脂・ポリエチレン・PPO・シアネートエステル等の複合材を用いた全てのグレード（FR-4等）の銅張積層板、ポリイミドフィルム、PETフィルム、ガラス基材、セラミック基材、ウエハ基材等を用いることができる。

[0126] [工程（b）]

工程（b）は、ネガ型のパターン状に光照射して樹脂組成物に含まれる光

塩基発生剤を活性化して光照射部を硬化する工程である。工程（b）では、光照射部で発生した塩基により、光塩基発生剤が不安定化し、さらに塩基が発生すると考えられる。このように塩基が化学的に増殖することにより、光照射部の深部まで十分硬化できる。

光照射に用いられる光照射機としては、例えば、レーザー光、ランプ光、LED光を照射可能な直接描画装置を用いることができる。パターン状の光照射用のマスクは、ネガ型のマスクを用いることができる。

[0127] 活性エネルギー線としては、最大波長が350乃至410nmの範囲にあるレーザー光又は散乱光を用いることが好ましい。最大波長をこの範囲とすることにより、効率よく樹脂組成物の熱反応性を向上させることができる。最大波長がこの範囲のレーザー光であればガスレーザー、固体レーザーのいずれでもよい。また、その光照射量は膜厚等によって異なるが、一般には100乃至1,500mJ/cm²、好ましくは300乃至1,500mJ/cm²の範囲内とすることができる。

[0128] 直接描画装置としては、例えば、日本オルボテック社製、ペンタックス社製等のものを使用することができ、最大波長が350乃至410nmのレーザー光を発振する装置であればいずれの装置を用いてもよい。

[0129] [工程（c）]

工程（c）は、現像により未照射部を除去することによりネガ型のパターン層を形成する工程である。現像方法としては、ディッピング法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法等公知の方法によることができる。また、現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エタノールアミンなどのアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（TMAH）等のアルカリ水溶液またはこれらの混合液を用いることができる。

[0130] [工程（d）]

上記パターン形成方法は、工程（c）の後に、さらに、熱硬化（ポストキュア）工程（d）を含むことが好ましい。

工程（d）では、工程（b）により光塩基発生剤から発生した塩基により、パターン層を十分に熱硬化させる。工程（d）は、未反応の熱反応性化合物の硬化反応開始温度以上の温度で行うことができる。これにより、パターン層を十分に熱硬化させることができる。加熱温度は、例えば160℃以上である。

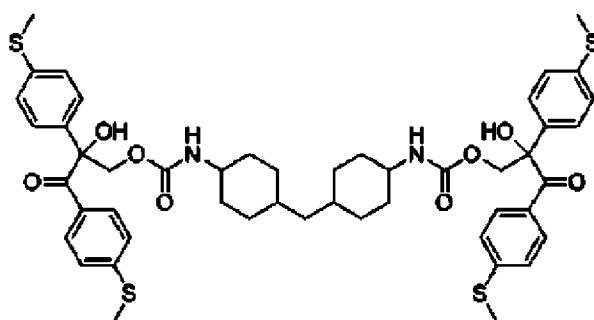
実施例

[0131] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。尚、特別の記載のない限り、本文中「部」及び「%」とあるのは質量基準である。

[0132] 合成例1（式（1）で表される化合物（成分（A-1））の合成）

特開2017-105749号公報の実施例6の記載に準じて、式（1）で表される化合物（A-1）を得た。

[0133] [化11]



(A-1)

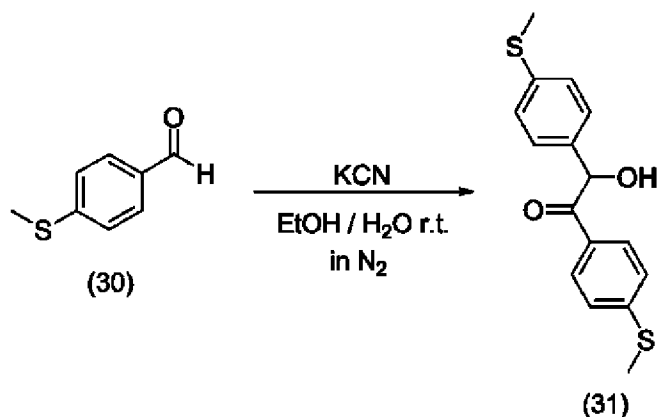
[0134] 合成例2（式（1）で表される化合物（成分（A-2））の合成）

（工程1）式（31）で表される中間体化合物の合成

シアン化カリウム1.9部に、水10部及びエタノール53部を加えて溶解させた後、窒素雰囲気下で超音波処理することにより反応液の脱気を行った。この溶液に下記式（30）で表される4-（メチルチオ）ベンズアルデヒド10部を滴下し、80℃で加温して反応を開始した。30分間攪拌後、反応液を3℃まで冷却して析出した結晶を吸引濾過で回収した。回収した結晶を大量のエタノールを用いて再結晶により精製し、下記式（31）で表さ

れる中間体化合物を 7.6 部得た。

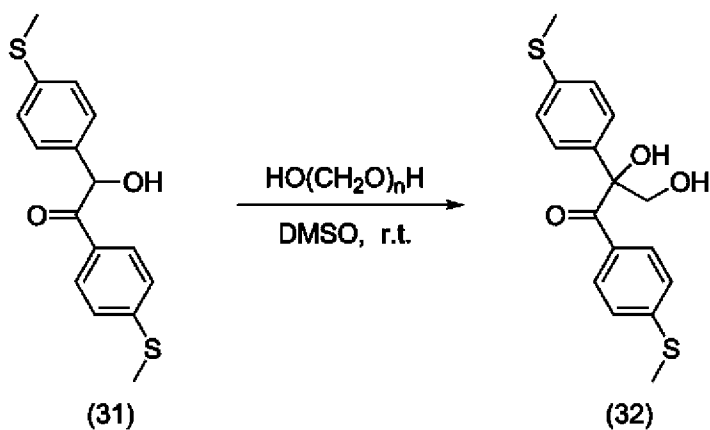
[0135] [化12]



[0136] (工程 2) 式 (32) で表される中間体化合物の合成

攪拌機、還流冷却管及び攪拌装置を備えたフラスコに、パラホルムアルデヒド 9.0 部とジメチルスルホキシド 17.0 部を加えて攪拌した後、水酸化カリウム 1.4 部をエタノール 5 部に溶解させた溶液を滴下し、パラホルムアルデヒドが完全に溶解するまで攪拌した。前記で得られたジメチルスルホキシド溶液に、工程 1 で得られた式 (31) で表される中間体化合物 5.0 部をジメチルスルホキシド 3.0 部に溶解させた溶液を 30 分間掛けて滴下し、室温で 2 時間攪拌した。その後 35% 塩酸 2.6 部を滴下して中和し、反応を終了させた。この反応溶液にトルエンと飽和食塩水を加えて有機層に反応生成物を抽出した後、分離及び濃縮した有機層を晶析して下記式 (32) で表される中間体化合物を 4.0 部得た。

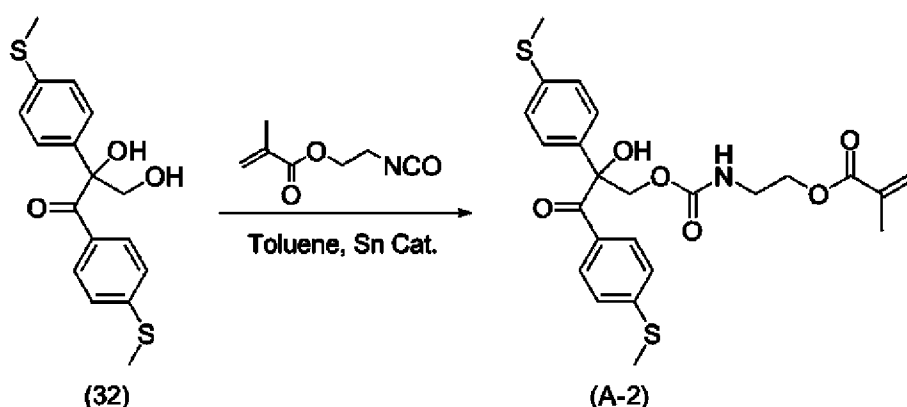
[0137] [化13]



[0138] (工程3) 式(1)で表される化合物(成分(A-2))の合成

工程2で得られた式(32)で表される中間体化合物10.0部、トルエン28部及びオクチル酸スズ0.08部をフラスコに入れて均一になるまで還流撹拌を行った。続いて液温60℃で2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート(昭和電工株式会社製 カレンズMOI)5.6部を加えて3時間撹拌を続けた後、冷却により反応液を晶析して下記式(A-2)で表される化合物を10.7部得た。

[0139] [化14]



[0140] 実施例1、2及び比較例1(樹脂組成物の調製)

下記表1に記載の配合に従って各成分を配合し、撹拌機で混合して実施例1、2及び比較例1の各樹脂組成物を調製した。表中の値は質量部である。

[0141] <パターンング評価>

実施例1、2及び比較例1で得られた各樹脂組成物を用いて、5%硫酸で前処理したFR-4基板にアプリケーターを用いて20μmの膜を作成した後、80℃で30分間の加熱条件で溶剤を乾燥させた。紫外線照射器(GSYUASA製:CS 30L-1)を用いて、前記で得られた組成物膜にマスクを介して300mJ/cm²のエネルギーの紫外線を照射した。次いで1%炭酸ナトリウム水溶液でシャワー現像してパターンを作製後、顕微鏡を用いて残渣なくパターンを作成できた線幅を確認することにより解像度を評価した。

[0142] <保存安定性評価>

実施例 1、2 及び比較例 1 で得られた各樹脂組成物を 50℃に加熱したオーブン内に放置し、粘度測定器（東機産業製：TV-20）を用いて粘度の経時変化を測定し、加熱前の初期粘度に対する 20 時間後の粘度上昇率により保存安定性（増粘率）を評価した。結果を表 1 に示した。

[0143] <耐熱分解性評価>

アプリケーションを用いて、実施例 1、2 及び比較例 1 で得られた各樹脂組成物を圧延銅箔上に塗布して塗膜を作製し、80℃で 30 分間の加熱条件下で溶剤を乾燥させて厚さ 20 μm の樹脂層を作製した。紫外線露光装置（（株）オーク製作所、型式 HMW-680GW）を用いて、前記で得られた樹脂膜に 500 mJ/cm^2 のエネルギーの紫外線を照射した後、150℃で 1 時間ポストキュアを施して膜を硬化させた。次いで塩化鉄（III）溶液に浸漬して銅箔をエッチングすることにより実施例及び比較例の樹脂組成物の硬化膜を得た。得られた膜から 5 mm $\times$ 5 cm のサンプル片を切り出し、TA instruments 製粘弾性測定装置 RSA-G2 にセットし、空気雰囲気中、周波数 10 Hz、昇温速度 2℃/min. で $\tan \delta$ を測定し、ガラス転移点（ $\tan \delta$ の最大値）を測定した。また、硬化膜のサンプル各 3 mg を切り出し、METTLER 製 TGA/DSC1 を用いて毎分 100 ml の空気流中での 5% 重量減少温度（Td5）を測定した。これらの結果を表 1 に示した。

[0144] <電気特性評価>

上記<耐熱分解性評価>と同じ手順で得られた実施例及び比較例の樹脂組成物の硬化膜から 3 mm $\times$ 8 cm のサンプル片を切り出し、Agilent Technologies 社製空洞共振機を用いて誘電率（ ϵ ）及び誘電正接（ $\tan \delta$ ）を測定した。結果を表 1 に示した。

[0145]

[表1]

表1 樹脂組成物の組成及び評価結果

		実施例1	実施例2	比較例1
(A) 光塩基発生剤	A-1	0.265		
	A-2		0.265	
	A-3			0.265
(B) アルカリ現像性樹脂	B-1	9.5		
(C) 熱反応性化合物	C-1	3.1		
(D) 光重合性モノマー	D-1	1.22		
(E) 熱硬化触媒	E-1	0	0	0.11
(F) 増感剤	F-1	0	0	0.011
(G) 溶剤	G-1	0.51		
評価結果				
パターンニング性		50 μ m	50 μ m	50 μ m
保存安定性(増粘率)		111%	106%	417%
ガラス転位点(T _g)		131.4	130.9	130.4
5%重量減少温度(Td5)		334	332	334
誘電率(ε)		2.81	2.88	2.72
誘電正接(Tan δ)		0.024	0.025	0.023
A-1: 合成例1で得られた式(1)で表される化合物				
A-2: 合成例2で得られた式(1)で表される化合物				
A-3: Irgacure907(BASF社製)				
B-1: ZCR-1569H(日本化薬製)				
C-1: YD-134(新日鉄住金化学製)				
D-1: DPHA(日本化薬製)				
E-1: トリフェニルホスフィン				
F-1: DETX(ジエチルチオキサントン)				
G-1: ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート				

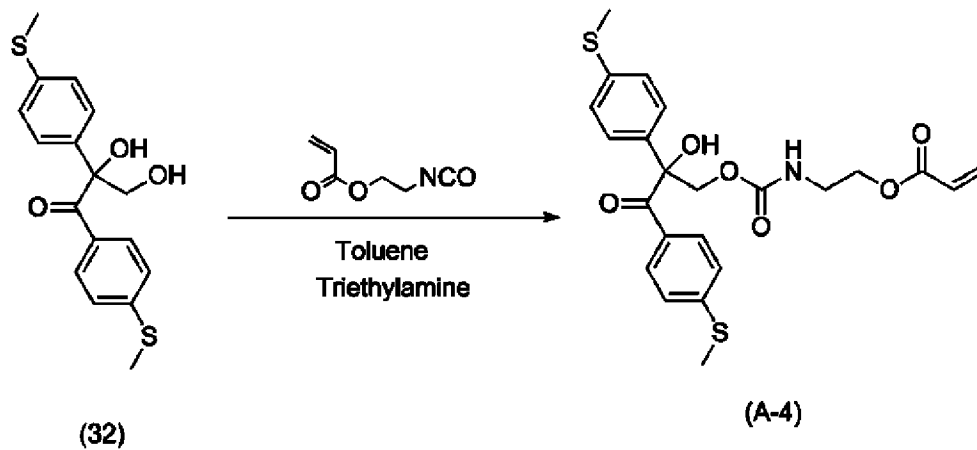
[0146] 式(1)で表される化合物を含む光塩基発生剤を含有する本発明の樹脂組成物は保存安定性に優れ、かつ硬化物の物性にも優れることは明らかである。

[0147] 合成例3(式(1)で表される化合物(成分(A-4))の合成)

工程2で得られた式(32)で表される中間体化合物66部、トルエン182部、トリエチルアミン2.0部及びジブチルヒドロキシトルエン(BHT)1.3部をフラスコに入れて均一になるまで80℃で攪拌を行った。続いて液温80℃で2-イソシアナトエチルアクリラート(昭和電工株式会社製 カレンズAOI-VM)33部を加えて3時間攪拌を続けた後、冷却により反応液を晶析して下記式(A-4)で表される化合物を86部得た。

[0148]

[化15]



[0149] 合成例 4（比較用の化合物（成分（A－5））の合成）

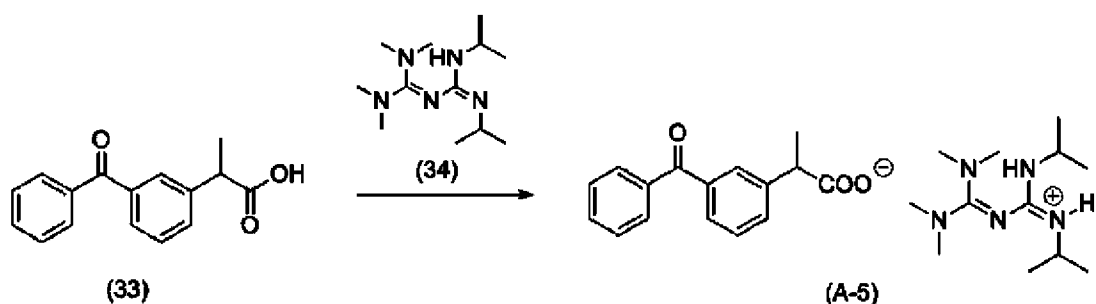
（工程 4）式（34）で表される中間体化合物の合成

1, 1, 3, 3-テトラメチルグアニジン 11. 9 部に N, N'-ジイソプロピルカルボジイミド 13. 1 部を加え、100℃で 2 時間加熱攪拌した。反応終了後、反応液にヘキサンを加え、5℃まで冷却し、得られた結晶をろ過することにより、下記式（34）で表される中間体化合物（1, 2-ジイソプロピル-4, 4, 5, 5-テトラメチルビグアニド）8. 3 部を白色固体で得た。

[0150]（工程 5）比較用の化合物（成分（A－5））の合成

下記式（33）で表されるケトプロフェン 7. 6 部と工程 4 で得られた式（34）で表される中間体化合物 7. 2 部を、メタノール 30 mL に溶解させ、室温で 30 分間攪拌した。反応終了後、反応液を減圧濃縮し、得られた残渣をヘキサンで洗浄後、減圧乾燥することにより、下記式（A－5）で表される比較用の化合物 12. 2 部を白色固体で得た。

[0151] [化16]



[0152] 実施例 3 及び比較例 2、3、4（樹脂組成物の調製）

下記表 2 に記載の配合に従って各成分を配合し、攪拌機で混合して実施例 3 及び比較例 2、3、4 の各樹脂組成物を調製した。表中の値は質量部である。

[0153] <B ステージドライフィルム保存安定性評価>

アプリケーション（BYK Additives & Instruments 製）を用いて、実施例 3 及び比較例 2、3、4 で得られた各樹脂組成物を圧延銅箔（J X 金属社製圧延銅箔 B H Y - 2 2 B - T）上に塗布して塗膜を作製し、80℃のオーブン中で30分間溶剤を乾燥させて銅箔上にBステージ化した厚さ20μmのドライフィルムを作製した。これらのサンプルを2つに分け、一方を温度25℃、湿度60%の恒温恒湿器、もう一方を10℃の冷蔵庫にそれぞれ保管した。所定時間経過後のサンプルに対し、30℃の1%Na₂CO₃水溶液を用いて2分間シャワー現像を施し、ドライフィルムが完全に溶解するまでの現像時間（Break time）を測定した。結果を、表2、図2及び3に記載した。尚、図2は25℃、湿度60%の条件下で保管したサンプルの測定結果であり、図3は10℃の条件下で保管したサンプルの測定結果である。

[0154]

[表2]

表2 樹脂組成物の組成及び評価結果

		実施例3	比較例2	比較例3	比較例4
(A) 光塩基発生剤	A-4	0.087			
	A-5		0.087		
	A-3			0.087	0.087
(B) アルカリ現像性樹脂	B-2	2			
(C) 熱反応性化合物	C-1	1			
(D) 光重合性モノマー	D-1	0.4			
(E) 熱硬化触媒	E-1			0.007	
(F) 増感剤	F-1			0.003	0.003
(G) 溶剤	G-1	0.73			
評価結果					
保管条件		現像時間が2分間以上必要になるまでの日数			
25℃、湿度60%		7	1	4	7
10℃		52	15	20	42
A-4: 合成例3で得られた式(1)で表される化合物					
A-5: 合成例4で得られた比較用の化合物					
A-3: Irgacure907 (BASF社製)					
B-2: ZAR-2001H (日本化薬製)					
C-1: YD-134 (新日鉄住金化学製)					
D-1: DPHA (日本化薬製)					
E-1: トリフェニルホスフィン					
F-1: DETX (ジエチルチオキサントン)					
G-1: ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセタート					

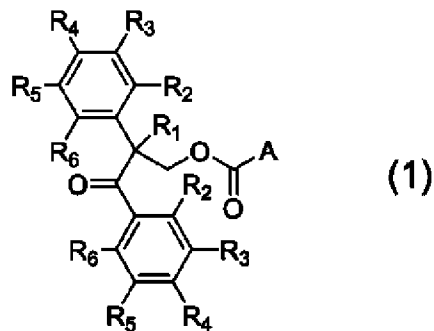
産業上の利用可能性

[0155] 本発明の樹脂組成物は、ソルダーレジスト、カバーレイ、層間絶縁層等のプリント配線板の永久被膜としてのパターン層を形成するために有用であり、特にソルダーレジストの形成に有用である。また、本発明の樹脂組成物は、解像性に優れることから、微細なパターンの形成が求められるICパッケージのパターン層の形成にも好適に用いることができる。

請求の範囲

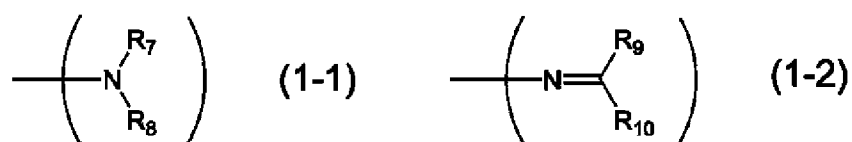
[請求項1] (A) 下記式(1)

[化1]



(式(1)中、 R_1 は水素原子、水酸基、アルコキシ基又は前記の置換基以外の有機基を表す。 R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、メルカプト基、スルフィド基、シリル基、シラノール基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、スルフィノ基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、ホスホナト基、アミノ基、アンモニオ基又は前記の置換基以外の有機基を表し、複数存在するそれぞれの R_2 、 R_3 、 R_5 及び R_6 は互いに同じでも異なってもよい。また、同一のベンゼン環上に存在する R_2 と R_3 が結合して環構造を形成してもよく、同一のベンゼン環上に存在する R_5 と R_6 が結合して環構造を形成してもよい。 R_4 はそれぞれ独立に、水素原子又はチオエーテル結合を含む有機基を表すが、 R_4 の少なくとも一方はチオエーテル結合を含む有機基である。また、 R_4 が表すチオエーテル結合を含む有機基と R_3 又は R_5 が結合して環構造を形成してもよい。 A は下記式(1-1)又は(1-2)

[化2]

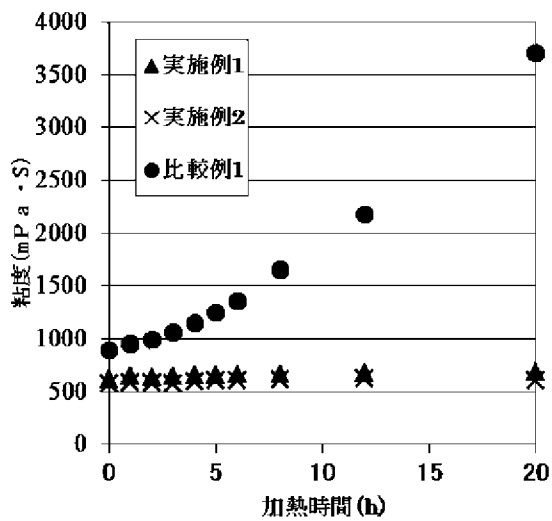


(式(1-1)中、 R_7 及び R_8 は、それぞれ独立に水素原子、アル

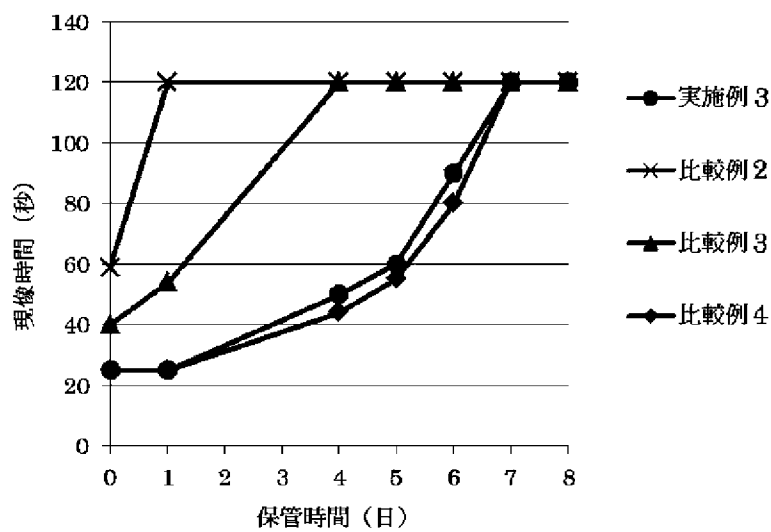
キル基若しくは複素環基を表すか、又は R_7 と R_8 が結合して複素環を形成してもよい。式(1-2)中、 R_9 及び R_{10} はそれぞれ独立にアミノ基又は置換アミノ基を表す。)で表される置換基を表す。)で表される化合物を含む光塩基発生剤、(B)アルカリ現像性樹脂及び(C)熱反応性化合物を含有する樹脂組成物。

- [請求項2] 請求項1に記載の樹脂組成物であって、選択的な光照射後の加熱で(B)アルカリ現像性樹脂と(C)熱反応性化合物が付加反応し、アルカリ現像によるネガ型のパターン形成が可能な樹脂組成物。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物からなるドライフィルム。
- [請求項4] 請求項1又は2に記載の樹脂組成物の硬化物。
- [請求項5] 請求項3に記載のドライフィルムの硬化物。
- [請求項6] 請求項4又は5に記載の硬化物を有するプリント配線板。

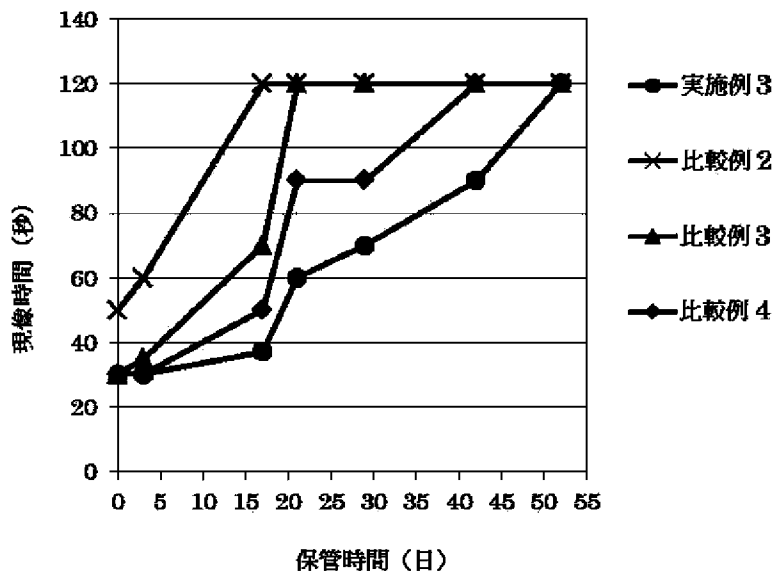
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/026215

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/40 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/038 (2006.01) i,
H05K3/28 (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)

Int.Cl. C08G59/00-59/72, G03C3/00, G03F7/004-7/04, 7/06, 7/075-7/115,
7/16-7/18, H05K3/28

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2017-105749 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 15 June 2017, claims 1, 5-6, paragraphs [0012], [0052], [0061], [0122]-[0130], [0159]-[0164], [0173]-[0178], tables 4-5, examples 6, 10 & JP 2018-65809 A & US 2018/0370908 A1, claims 10, 15-16, paragraphs [0013], [0060], [0067]-[0068], [0136]-[0144], [0172]-[0174], [0179]-[0187], tables 4-5, examples 6, 10 & WO 2017/099130 A1 & TW 2017 41283 A & CN 108368036 A & KR 10-2018-0091836 A	1-6



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
04 September 2019 (04.09.2019)

Date of mailing of the international search report
17 September 2019 (17.09.2019)

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/JP2019/026215

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2018-036651 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 08 March 2018, claims 1-4, paragraphs [0101]-[0113] & WO 2013/172435 A1 & WO 2013/171888 A1 & TW 201407284 A & KR 10-2015-0013767 A	1-6
Y	JP 2017-194644 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CO., LTD.) 26 October 2017, paragraphs [0018]-[0021] (Family: none)	1-6
Y	WO 2017/159876 A1 (TORAY INDUSTRIES, INC.) 21 September 2017, claims 1, 10, paragraph [0370] & US 2019/0072851 A1, claims 1, 10, paragraph [0414] & SG 11201807941 Y A & CN 108885399 A & KR 10- 2018-0121511 A & TW 201804251 A	1-6
A	WO 2016/052493 A1 (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE) 07 April 2016, entire text & US 2017/0293225 A1, entire text & CN 106796394 A & KR 10-2017-0066384 A & TW 201624114 A	1-6
A	JP 2016-212258 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 15 December 2016, entire text (Family: none)	1-6
A	JP 2003-020339 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 24 January 2003, entire text (Family: none)	1-6
P, A	WO 2018/207836 A1 (TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE) 15 November 2018, entire text & TW 201900778 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/40(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, H05K3/28(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. C08G59/00-59/72, G03C3/00, G03F7/004-7/04, 7/06, 7/075-7/115, 7/16-7/18, H05K3/28

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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
Y	JP 2017-105749 A (日本化薬株式会社) 2017.06.15, [請求項1]、 [請求項5] ~ [請求項6]、[0012]、[0052]、[0061]、[0122] ~ [0130]、[0159] ~ [0164]、[0173] ~ [0178]、[表4] ~ [表5]、 実施例6、実施例10 & JP 2018-65809 A & US 2018/0370908 A1, [請求項10]、[請求項15] ~ [請求項16]、 [0013]、[0060]、[0067] ~ [0068]、[0136] ~ [0144]、[0172] ~ [0174]、[0179] ~ [0187]、[表4] ~ [表5]、実施例6、実施 例10 & WO 2017/099130 A1 & TW 201741283 A & CN 108368036 A & KR 10-2018-0091836 A	1-6

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

04.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

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)

藤井 明子

4 J

5813

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	JP 2018-036651 A (太陽インキ製造株式会社) 2018.03.08, [請求項 1] ~ [請求項 4], [0101] ~ [0113] & WO 2013/172435 A1 & WO 2013/171888 A1 & TW 201407284 A & KR 10-2015-0013767 A	1-6
Y	JP 2017-194644 A (パナソニック I P マネジメント株式会社) 2017.10.26, [0018] ~ [0021] (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2017/159876 A1 (東レ株式会社) 2017.09.21, [請求項 1], [請求項 1 O], [0370] & US 2019/0072851 A1, [請求項 1], [請求項 1 O], [0414] & SG 11201807941Y A & CN 108885399 A & KR 10-2018-0121511 A & TW 201804251 A	1-6
A	WO 2016/052493 A1 (学校法人東京理科大学) 2016.04.07, 全文 & US 2017/0293225 A1, 全文 & CN 106796394 A & KR 10-2017-0066384 A & TW 201624114 A	1-6
A	JP 2016-212258 A (太陽インキ製造株式会社) 2016.12.15, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-020339 A (日本化薬株式会社) 2003.01.24, 全文 (ファミリーなし)	1-6
P, A	WO 2018/207836 A1 (学校法人東京理科大学) 2018.11.15, 全文 & TW 201900778 A	1-6