

(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
2015年2月5日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/016362 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
C08F 290/14 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
C08G 59/17 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/070400
- (22) 国際出願日: 2014年8月1日(01.08.2014)
- (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 2013-161885 2013年8月2日(02.08.2013) JP
特願 2013-161886 2013年8月2日(02.08.2013) JP
特願 2013-161888 2013年8月2日(02.08.2013) JP
特願 2013-161890 2013年8月2日(02.08.2013) JP
特願 2013-161893 2013年8月2日(02.08.2013) JP
- (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: 布施 好章(FUSE, Yoshiaki); 〒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). 吉野 利純(YOSHINO, Toshizumi); 〒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).

目9番2号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 小島 正幸(KOJIMA, Masayuki); 〒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). 大崎 真也(OOSAKI, Shinya); 〒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). 佐藤 邦明(SATOU, Kuniaki); 〒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: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 Tokyo (JP).

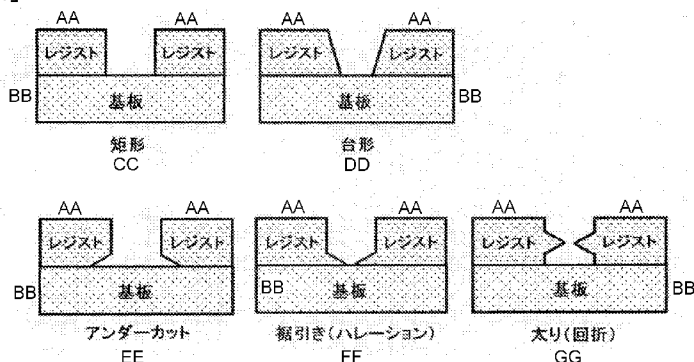
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, 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.

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE-RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物

【図1】



AA Resist
BB Substrate
CC Rectangular
DD Trapezoidal
EE Undercut
FF Skirt shape (halation)
GG Bulge (diffraction)

(57) Abstract: This invention pertains to a photosensitive-resin composition containing the following: (A) an acid-modified-vinyl-group-containing epoxy resin; (B) an acyl-phosphine-oxide photopolymerization initiator; (C) one or more additives selected from among (C1) alkylamino-benzene derivatives, (C2) pyrazoline sensitizers or anthracene sensitizers, (C3) one or more photopolymerization initiators selected from among imidazole photopolymerization initiators, acridine photopolymerization initiators, and titanocene photopolymerization initiators, and (C4) one or more antioxidants selected from among hindered-phenol antioxidants, quinone antioxidants, amine antioxidants, sulfur antioxidants, and phosphorus antioxidants, and (C5) thiol-group-containing compounds; and (D) a photopolymerizable compound.

(57) 要約: (A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、(B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、(C1) アルキルアミノベンゼン誘導体、(C2) ピラゾリン系増感剤又はアントラセン系増感剤、(C3) イミ

ダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤、(C4) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤、並びに(C5) チオール基含有化合物から選ばれる少なくとも一種の(C) 添加剤と、(D) 光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物に関する。

WO 2015/016362 A1



(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, 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))

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、感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、永久マスキレジスト、及び該永久マスキレジストを具備するプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板の製造分野において、プリント配線板上に永久マスキレジストを形成することが行われている。永久マスキレジストは、プリント配線板の使用時において、導体層の腐食を防止したり、導体層間の電気絶縁性を保持する役割を有している。近年、永久マスキレジストは、半導体素子をプリント配線板上にはんだを介してフリップチップ実装、ワイヤボンディング実装等を行う工程において、プリント配線板の導体層の不要な部分にはんだが付着することを防ぐ、はんだレジスト膜としての役割をも有するようになってきている。

[0003] 従来、プリント配線板製造における永久マスキレジストは、熱硬化性樹脂組成物を用いてスクリーン印刷で、又は感光性樹脂組成物を用いて写真法で作製されている。例えば、FC (Flip Chip)、TAB (Tape Automated Bonding) 及びCOF (Chip On Film) といった実装方式を用いたフレキシブル配線板においては、ICチップ、電子部品、LCD (Liquid Crystal Display) パネル、及び接続配線パターン部分を除いて、熱硬化性樹脂ペーストをスクリーン印刷し、熱硬化して永久マスキレジストを形成している（例えば、特許文献1）。

[0004] また、電子部品に搭載されているBGA (Ball Grid Array)、CSP (Chip Size Package) 等の半導体パッケージ基板においては、(1) 半導体パッケージ基板にはんだを介して半導体

素子をフリップチップ実装するために、（２）半導体素子と半導体パッケージ基板とをワイヤボンディング接合するために、又は（３）半導体パッケージ基板をマザーボード基板にはんだ接合するためには、その接合部分の永久マスクレジストを除去する必要がある。そのため、この永久マスクレジストの形成には、感光性樹脂組成物を塗布乾燥後に選択的に紫外線等の活性光線を照射して硬化させ、未照射部分のみを現像液で除去して像形成する写真法が用いられている。写真法は、その作業性の良さから大量生産に適しているため、電子材料業界では感光性樹脂組成物の像形成に広く用いられている（例えば、特許文献２～４）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００３－１９８１０５号公報

特許文献２：特開平１１－２４０９３０号公報

特許文献３：特開２０１０－２３５７３９号公報

特許文献４：特開２０１１－１３３８５１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献２～４に記載されるような顔料、フィラー等を添加した感光性樹脂組成物を用いる場合、顔料、フィラー等が紫外線の透過を妨げたり、紫外線を吸収してしまうため、 $20\sim40\mu\text{m}$ 以上という厚膜な永久マスクレジストを形成しようとする、底部の感光性樹脂組成物の光硬化が十分に得られないことがあり、その結果、現像後に底部がえぐられるアンダーカットを生じる場合がある。

底部の光硬化性を向上させるために紫外線照射の露光量を多くすると、光回折及びハレーションが大きくなり、パターン断面の表面部（上部）の線幅に対して中間部（中心部）及び最深部（底部）の線幅が大きくなるため、レジスト形状の悪化が生じる、あるいは解像性が低下するという問題がある。

また、酸素阻害によりレジスト深さ方向で表面から $3\mu\text{m}$ 程度に至る領域において光硬化が不足することで、レジスト上部が欠落してしまい、レジスト形状が悪化するという問題もある。したがって、 $20\sim 40\mu\text{m}$ 以上という厚膜な永久マスクレジストを形成する場合、底部の光硬化性が良好で解像性に優れた感光性樹脂組成物は存在しないのが現状である。

[0007] さらに、近年、電子機器の小型化、高性能化に伴い、永久マスクレジストの穴径の大きさ、及び穴間の間隔ピッチが、微細化する傾向にある。例えば、穴径の大きさが $100\mu\text{m}$ 且つ穴間の間隔ピッチが $100\mu\text{m}$ 、又は穴径の大きさが $80\mu\text{m}$ 且つ穴間の間隔が $80\mu\text{m}$ という高精細なパターンが用いられている。そのため、例えば、フリップチップ実装においては、解像性の向上と同時に、はんだ充填性の点からレジスト形状の安定性に優れた永久マスクレジストが求められている。

[0008] 本発明の目的は、このような課題を鑑みてなされたものであり、ビア開口部の底部の硬化性に優れるので、底部がえぐられるアンダーカットの発生、及びレジスト上部の欠落が発生することなく、また紫外線照射の露光量を多くすることがないのでパターン断面の中間部（中心部）及び最深部（底部）の線幅が表面部の線幅に対して大きくなる、すなわちパターン輪郭の直線性が良くレジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成できる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、永久マスクレジスト、及び該永久マスクレジストを具備するプリント配線板を提供することである。

また、本発明の感光性樹脂組成物を用いることで、近年の電子機器の小型化、及び高性能化に伴う微細化した穴径の大きさと穴間の間隔ピッチの形成安定性に優れた、パターン形成が可能な感光性エレメント、永久マスクレジスト、及び該永久マスクレジストを具備するプリント配線板を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 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

発明により解決できることを見出した。すなわち本発明は、下記の感光性樹脂組成物、感光性エレメント、永久マスキレジスト、及びプリント配線板を提供するものである。

[0010] [1] (A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、(B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、(C 1) アルキルアミノベンゼン誘導体、(C 2) ピラゾリン系増感剤又はアントラセン系増感剤、(C 3) イミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤、(C 4) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤、並びに(C 5) チオール基含有化合物から選ばれる少なくとも1種の(C) 添加剤と、(D) 光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物。

[2] 支持体と、該支持体上に上記[1]に記載の感光性樹脂組成物を用いてなる感光層とを備える感光性エレメント。

[3] 上記[1]に記載の感光性樹脂組成物により形成される永久マスキレジスト。

[4] 上記[3]に記載の永久マスキレジストを具備するプリント配線板。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、底部がえぐられるアンダーカットの発生、及びレジスト上部の欠落が発生することなく、パターン輪郭の直線性が良くレジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成できる感光性樹脂組成物、微細化した穴径の大きさと穴間の間隔ピッチの形成安定性に優れたパターン形成が可能な感光性エレメント、永久マスキレジスト、及びこれを具備するプリント配線板を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成したレジストの断面の模式図である。

[図2]実施例で用いたネガマスクのパターン形状を示す図である。

[図3]実施例で用いたネガマスクのパターン形状を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] [感光性樹脂組成物]

本発明における実施形態（以下、単に「本実施形態」ともいう）に係るの感光性樹脂組成物は、（Ａ）酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂（以下、「（Ａ）成分」ともいう）と、（Ｂ）アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤（以下、「（Ｂ）成分」ともいう）と、（Ｃ１）アルキルアミノベンゼン誘導体（以下、「（Ｃ１）成分」ともいう）、（Ｃ２）ピラゾリン系増感剤又はアントラセン系増感剤（以下、「（Ｃ２）成分」ともいう）、（Ｃ３）イミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤（以下、「（Ｃ３）成分」ともいう）、（Ｃ４）ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤（以下、「（Ｃ４）成分」ともいう）、並びに（Ｃ５）チオール基含有化合物（以下、「（Ｃ５）成分」ともいう）から選ばれる少なくとも１種の（Ｃ）添加剤（以下、「（Ｃ）成分」ともいう）と、（Ｄ）光重合性化合物（以下、「（Ｄ）成分」ともいう）とを含む感光性樹脂組成物である。

以下、各成分について説明する。

[0014] <（Ａ）酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（Ａ）成分として酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂を含有する。

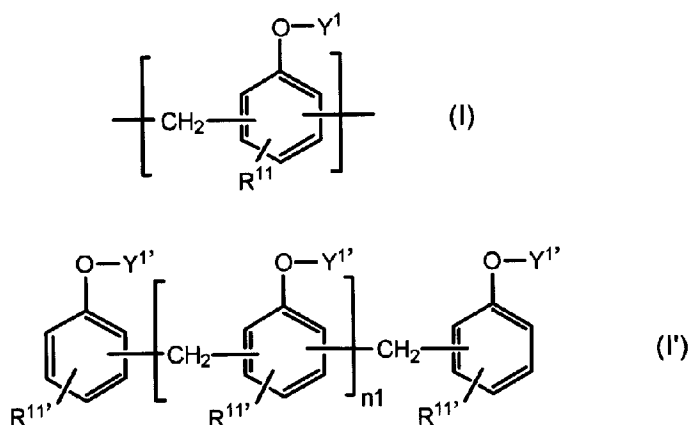
（Ａ）酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂は、エポキシ樹脂をビニル基含有の有機酸で変性したものであれば特に制限はなく、エポキシ樹脂（ａ）とビニル基含有モノカルボン酸（ｂ）とを反応させて得られるエポキシ樹脂（ａ'）が好ましく、さらに該エポキシ樹脂（ａ'）と飽和基又は不飽和基含有多塩基酸無水物（ｃ）とを反応させて得られるエポキシ樹脂（ａ''）がより好ましい。

[0015] エポキシ樹脂（a）としては、下記一般式（I）～（V）で示される構成単位を有するエポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。各一般式で示される構成単位を有するエポキシ樹脂について説明する。

[0016] 〔一般式（I）で示される構成単位を有するノボラック型エポキシ樹脂〕

まず、エポキシ樹脂（a）としては、下記一般式（I）で示される構成単位を有するノボラック型エポキシ樹脂が好ましく挙げられ、このような構成単位を有するエポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（I'）で示されるノボラック型エポキシ樹脂が好ましく挙げられる。

[0017] [化1]



[0018] 一般式（I）中、 R^{11} は水素原子又はメチル基を示し、 Y^1 はグリシジル基を示す。

一般式（I）で示される構成単位を有するノボラック型エポキシ樹脂中、一般式（I）で示される構成単位の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

また、一般式（I'）中、 $R^{11'}$ は水素原子又はメチル基を示し、 $Y^{1'}$ は水素原子又はグリシジル基を示し、かつ水素原子とグリシジル基とのモル比は、好ましくは0：100～30：70、より好ましくは0：100～10：90、さらに好ましくは0：100である。水素原子とグリシジル基とのモル比から分かるように、少なくとも一つの $Y^{1'}$ はグリシジル基を示すものである。一般式（I'）中、 n_1 は1以上の整数を示す。また、複数の $R^{11'}$ は各々同一でも異なってもよく、複数の $Y^{1'}$ は同一でも異なってもよ

い。

[0019] n_1 は、上記のように 1 以上の整数であり、好ましくは 10～200、より好ましくは 30～150、さらに好ましくは 30～100 である。 n_1 が上記範囲内であると、レジスト形状、解像性、耐熱性、密着性、及び電気絶縁性のバランスにより優れるレジストパターンが得られる傾向がある。

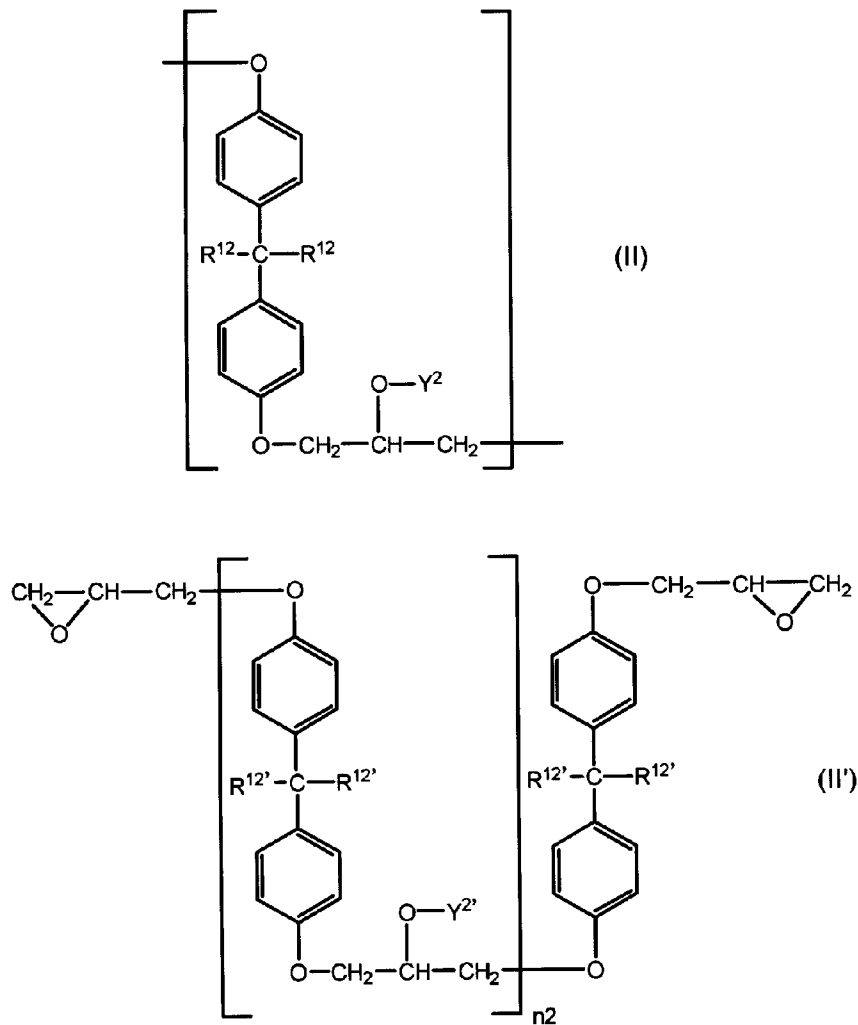
[0020] 一般式 (I') で示されるノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等が好ましく挙げられる。これらのノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、公知の方法でフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂等のフェノール樹脂とエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンとを反応させることにより得ることができる。

[0021] 一般式 (I') で示されるノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、YDCN-701、YDCN-702、YDCN-703、YDCN-704、YDCN-704L、YDPN-638、YDPN-602（以上、新日鉄住金化学（株）製、商品名）、DEN-431、DEN-439（以上、ダウケミカル（株）製、商品名）、EOCN-120、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1012、EOCN-1025、EOCN-1027、BREN（以上、日本化薬（株）製、商品名）、EPN-1138、EPN-1235、EPN-1299（以上、BASF ジャパン（株）製、商品名）、N-730、N-770、N-865、N-665、N-673、VH-4150、VH-4240（以上、DIC（株）製、商品名）等が商業的に入手可能である。

[0022] [一般式 (I I) で示される構成単位を有するエポキシ樹脂]

エポキシ樹脂 (a) としては、下記一般式 (I I) で示される構成単位を有するエポキシ樹脂が好ましく挙げられ、このような構成単位を有するエポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式 (I I') で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂、及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂が好ましく挙げられる。

[0023] [化2]



[0024] 一般式 (I I) 中、R¹²は水素原子又はメチル基を示し、Y²はグリシジル基を示す。

一般式 (I I) で示される構成単位を有するエポキシ樹脂中、一般式 (I I) で示される構成単位の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

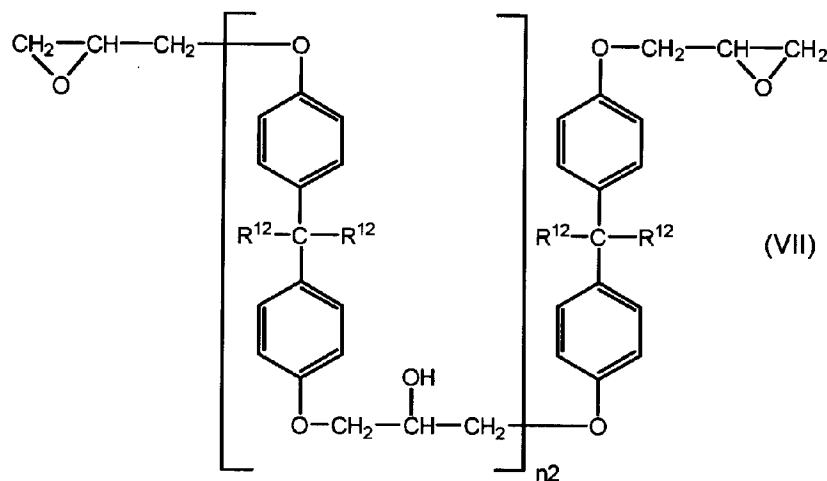
また、一般式 (I I') 中、R^{12'} は水素原子又はメチル基を示し、Y^{2'} は水素原子又はグリシジル基を示し、かつ水素原子とグリシジル基とのモル比は、好ましくは0 : 100 ~ 30 : 70、より好ましくは0 : 100 ~ 10 : 90、さらに好ましくは0 : 100である。水素原子とグリシジル基とのモル比から分かるように、少なくとも一つのY^{2'} はグリシジル基を示すもの

である。一般式 (I I') 中、 n_2 は 1 以上の整数を示す。また、複数の R^{12} は同一でも異なってもよく、 n_2 が 2 以上の場合、複数の $Y^{2'}$ は同一でも異なってもよい。

[0025] n_2 は、上記のように 1 以上の整数であり、好ましくは 10～100、より好ましくは 10～80、さらに好ましくは 15～60 である。 n_2 が上記範囲内であると、レジスト形状、解像性、密着性、耐熱性、及び電気絶縁性のバランスにより優れるレジストパターンが得られる傾向がある。

[0026] 一般式 (I I') で示され、 $Y^{2'}$ がグリシジル基であるビスフェノール A 型エポキシ樹脂又はビスフェノール F 型エポキシ樹脂は、例えば、下記一般式 (V I I) で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂又はビスフェノール F 型エポキシ樹脂の水酸基とエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンとを反応させることにより得ることができる。

[0027] [化3]



[0028] 一般式 (V I I) 中、 R^{12} 及び n_2 は、上記と同じである。

[0029] エピハロヒドリンの使用量は、レジスト形状、解像性、膜強度、耐熱性、絶縁信頼性、耐熱衝撃性、及び解像性のバランスにより優れるレジストパターンが得られることを考慮すると、一般式 (V I I) で示されるエポキシ樹脂中の水酸基 1 モルに対して 2～10 モルとすることが好ましい。

[0030] これと同様の観点から、一般式 (V I I) で示されるエポキシ樹脂とエピハロヒドリンとの反応に際し、塩基性触媒を用いることが好ましい。塩基性

触媒としては、例えば、アルカリ土類金属水酸化物、アルカリ金属炭酸塩、アルカリ金属水酸化物等が好ましく挙げられ、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物が触媒活性の観点からより好ましい。また、その使用量は、一般式（V I I）で示されるエポキシ樹脂中の水酸基 1 モルに対して 0.9～2 モルであることが好ましい。

[0031] 一般式（V I I）で示されるエポキシ樹脂とエピハロヒドリンとの反応において、反応速度をより高める観点から、有機溶媒として、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性有機溶剤などを用いることが好ましい。これらの中から 1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができ、極性調整の観点から二種以上を組み合わせる用いることが好ましい。

[0032] また、反応温度は好ましくは 20～120℃、より好ましくは 50～120℃であり、反応時間は好ましくは 0.5～10 時間である。反応温度と反応時間が上記範囲内であると、反応が遅くなりやすく、また副反応生成物が生じにくい。

[0033] 上記の反応の後、好ましくは加熱減圧下、蒸留により未反応のエピハロヒドリン、有機溶媒等を留去して、一般式（I I'）で示されるエポキシ樹脂が得られる。

また、より純度の高いエポキシ樹脂を得る観点から、得られたエポキシ樹脂を有機溶媒に再度溶解させて、上記のアルカリ金属水酸化物等の塩基性触媒を加えて反応させることができる。この際、反応速度を高める観点から、四級アンモニウム塩、クラウンエーテル等の相間移動触媒を、エポキシ樹脂に対して 0.1～3 質量%の範囲で用いることが好ましい。この場合、反応終了後に生成した塩等をろ過、水洗等により除去し、さらに加熱減圧下で有機溶媒等を留去することで、高純度のエポキシ樹脂を得ることができる。

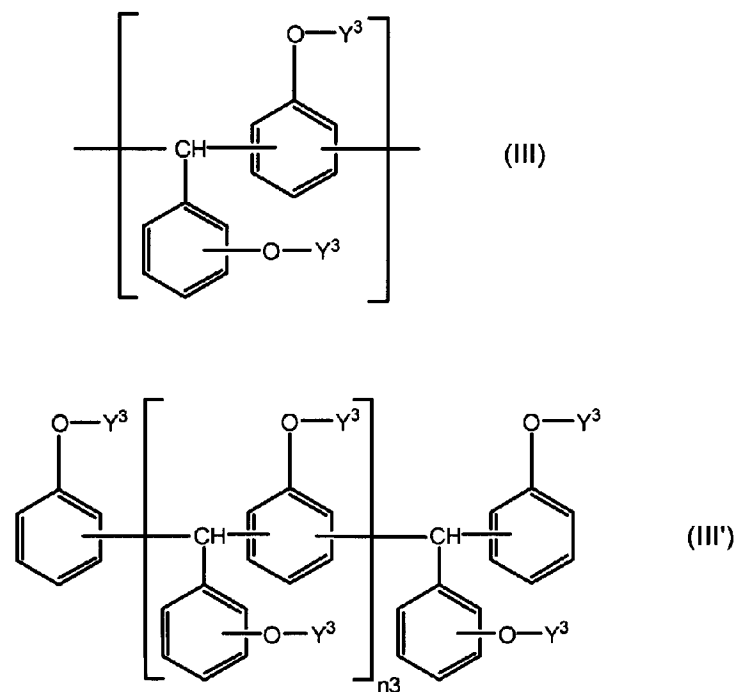
[0034] 一般式（I I'）で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂又はビスフ

エノールF型エポキシ樹脂としては、例えば、エピコート807、815、825、827、828、834、1001、1004、1007及び1009（以上、三菱化学（株）製、商品名）、DER-330、DER-301、DER-361（以上、ダウケミカル（株）製、商品名）、YD-8125、YDF-170、YDF-175S、YDF-2001、YDF-2004、YDF-8170（以上、新日鉄住金化学（株）製、商品名）等が商業的に入手可能である。

[0035] 〔一般式（ⅠⅠⅠ）で示される構成単位を有するエポキシ樹脂〕

エポキシ樹脂（a）としては、下記一般式（ⅠⅠⅠ）で示される構成単位を有するエポキシ樹脂が好ましく挙げられ、このような構成単位を有するエポキシ樹脂としては、例えば、下記一般式（ⅠⅠⅠ'）で示されるトリフェノールメタン型エポキシ樹脂が好ましく挙げられる。

[0036] [化4]



[0037] 一般式（ⅠⅠⅠ）及び（ⅠⅠⅠ'）中、Y³は水素原子又はグリシジル基を示し、かつ水素原子とグリシジル基とのモル比は、好ましくは0：100～30：70である。水素原子とグリシジル基とのモル比から分かるように、

少なくとも一つの Y^3 はグリシジル基を示すものである。式(III')中、 n_3 は1以上の整数を示す。また、複数の Y^3 は同一でも異なってもよい。

[0038] n_3 は、上記のように1以上の整数であり、好ましくは10~100、より好ましくは15~80、さらに好ましくは15~70である。 n_3 が上記範囲内であると、レジスト形状、解像性、耐熱性、密着性、及び電気絶縁性のバランスにより優れたレジストパターンが得られる。

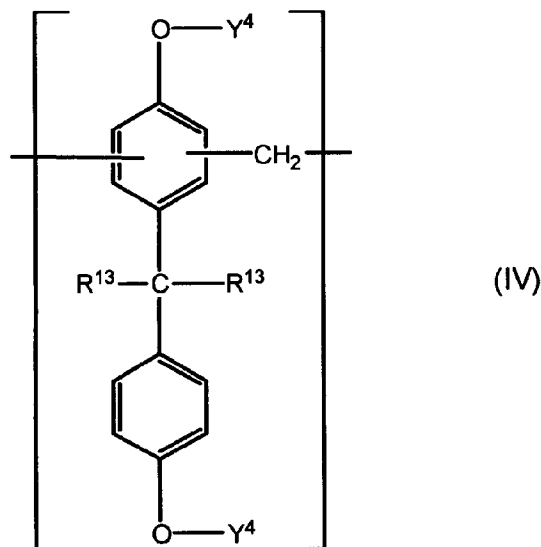
[0039] 一般式(III)で示される構成単位を有するエポキシ樹脂中、一般式(III)で示される構成単位の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

[0040] 一般式(III')で示されるトリフェノールメタン型エポキシ樹脂としては、例えば、FAE-2500、EPPN-501H、EPPN-502H(以上、日本化薬(株)製、商品名)等が商業的に入手可能である。

[0041] [一般式(IV)で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂]

エポキシ樹脂(a)としては、下記一般式(IV)で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましく挙げられる。

[0042] [化5]



[0043] 一般式(IV)中、 R^{13} は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル

基、スルホン基、又はトリハロメチル基を示し、 Y^4 は水素原子又はグリシジル基を示す。少なくとも一つの Y^4 はグリシジル基を示し、複数の R^{13} は同一でも異なってもよい。

[0044] R^{13} のアルキル基の炭素数は1～20が好ましく、1～12がより好ましく、1～3がさらに好ましい。また、アルキル基は、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基等により置換されたものであってもよい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、*sec*-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が好ましく挙げられ、これらの中でも、メチル基がより好ましい。

アリール基としては、フェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基等が挙げられ、好ましくは環形成炭素数6～20のアリール基、より好ましくは環形成炭素数6～14のアリール基である。また、アリール基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基等により置換されたものであってもよい。

アラルキル基としては、上記のアルキル基の水素原子の一つが上記のアリール基で置換されているものであれば特に制限はなく、例えば、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。また、アラルキル基は、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基等により置換されたものであってもよい。

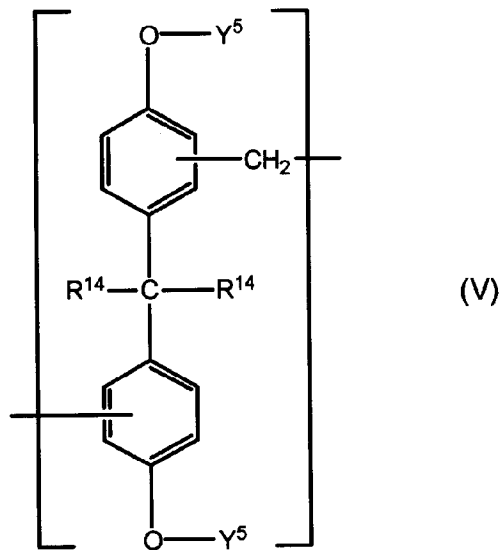
[0045] 一般式(ⅠV)で示される構成単位を有するエポキシ樹脂中、一般式(ⅠV)で示される構成単位の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。

上記範囲内であると、レジスト形状、解像性、耐熱性、密着性、及び電気絶縁性のバランスにより優れるレジストパターンが得られる。

[0046] 〔一般式（V）で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂〕

エポキシ樹脂（a）としては、下記一般式（V）で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましく挙げられる。

[0047] [化6]



[0048] 一般式（V）中、 R^{14} は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、スルホン基、又はトリハロメチル基を示し、 Y^5 は水素原子又はグリシジル基を示す。少なくとも一つの Y^5 はグリシジル基を示し、複数の R^{14} は同一でも異なってもよい。また、 R^{14} のアルキル基、アリール基、アラルキル基としては、 R^{13} で記載したものと同一ものを例示でき、好ましい態様も同様である。

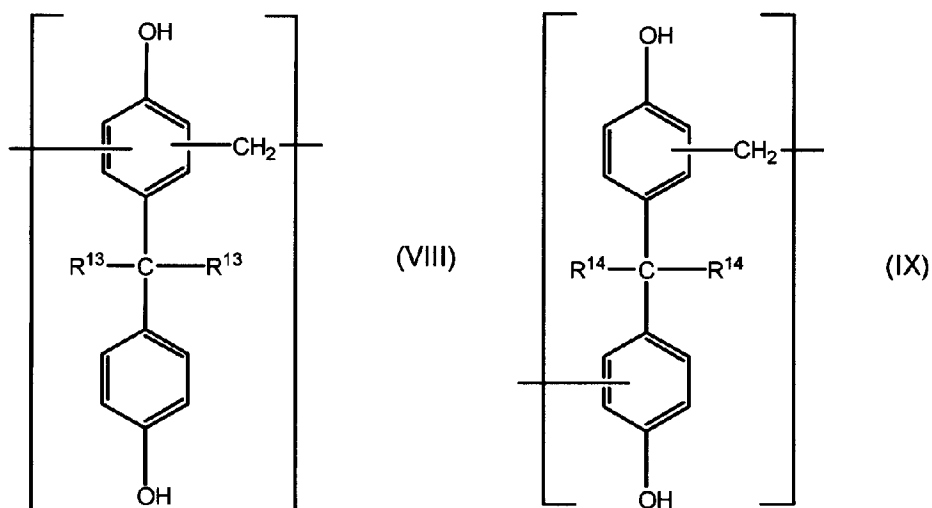
[0049] 一般式（V）で示される構成単位を有するエポキシ樹脂中、一般式（V）で示される構成単位の含有量は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは90質量%以上、さらに好ましくは95質量%以上である。上記範囲内であると、レジスト形状、解像性、耐熱性、密着性、及び電気絶縁性のバランスにより優れるレジストパターンが得られる。

[0050] 一般式（V）において、 R^{14} が水素原子であり、 Y^5 がグリシジル基のものは、EXA-7376シリーズ（DIC（株）製、商品名）として、また、 R^{14} がメチル基であり、 Y^5 がグリシジル基のものは、EPON SU8シリーズ

(三菱化学(株)製、商品名)として商業的に入手可能である。

[0051] 一般式 (I V) 及び (V) で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂は、例えば、各々下記一般式 (V I I I) 及び (I X) で示されるビスフェノールノボラック樹脂の水酸基とエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンとを反応させることにより得ることができる。

[0052] [化7]



[0053] 一般式 (V I I I) 中、 R^{13} は、上記の一般式 (I V) 中の R^{13} と同じであり、一般式 (I X) 中、 R^{14} は、上記の一般式 (V) 中の R^{14} と同じである。

[0054] これらの一般式 (V I I I) 及び (I X) で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック樹脂は、好ましくは、例えば、ビスフェノール化合物とアルデヒド化合物又はケトン化合物とを、炭素数 1～4 のアルキル基を分子構造内に有するスルホン酸の存在下で反応させて得ることができる。

[0055] ここで、ビスフェノール化合物としては、2つのヒドロキシフェニル基を有する化合物であれば特に制限はなく、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールTMC、ビスフェノールZ等が好ましく挙げられ、ビスフェノールA、及びビスフェノールFがより好ましい。

[0056] 上記のビスフェノール化合物と反応させるアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、3,4-ジメチルベンズアルデヒド、ビフェニルアルデヒド、ナフチルアルデヒド等が好ましく挙げられ、ケトン化合物としては、ベンゾフェノン、フルオレノン、インダノン等が好ましく挙げられる。これらの中でも、ホルムアルデヒドが好ましい。

[0057] 炭素数1～4のアルキル基を分子構造内に有するスルホン酸としては、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸等のアルカンスルホン酸、及びアルカン部分にフッ素原子を有するパーフルオロアルカンスルホン酸などが好ましく挙げられる。

[0058] 一般式(ⅠV)及び(V)で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂は、より具体的には、好ましくは以下のようにして得られる。

上記のビスフェノール化合物とアルデヒド化合物又はケトン化合物とを反応容器内に仕込み、不活性ガス雰囲気下で攪拌しながら、20～200℃の範囲を維持するように、スルホン酸を連続的又は断続的に加えて、ビスフェノール化合物とアルデヒド化合物又はケトン化合物とを反応させて粗ビスフェノールノボラック樹脂を得る。次いで、該粗ビスフェノールノボラック樹脂を、非水溶性有機溶媒で抽出してビスフェノールノボラック樹脂溶液とし、これを水洗し、中和し、さらには該非水溶性有機溶媒を留去して、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂が得られる。

[0059] ここで、非水溶性有機溶媒としては、抽出、水洗、中和の作業効率を向上させる観点から、沸点が100～130℃のものが好ましい。非水溶性有機溶媒としては、例えば、ブタノール、ペンチルアルコール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ジエチレングリコール、メチルイソブチルケトン等が好ましく挙げられ、これらの中でも、ブタノール、メトキシエタノール、メチルイソブチルケトンがより好ましく、メチルイソブチルケトンがさらに好ましい。

[0060] 上記の水洗は、粗ビスフェノールノボラック樹脂溶液がpH3～7、より好ましくはpH5～7になるまで行い、必要に応じて、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、トリエチレンテトラミン等の塩基性物質を用いて中和してもよい。

上記の留去は、例えば、温度170～200℃、圧力3kPa以下の条件にて加熱減圧蒸留で行うことが好ましく、このような条件で行うことで、純度の高いビスフェノールノボラック樹脂を得ることができる。

[0061] エポキシ樹脂(a)としては、プロセス裕度が優れるとともに、耐溶剤性を向上できる観点からは、一般式(I)で示される構成単位を有するノボラック型エポキシ樹脂、一般式(II)で示される構成単位を有するエポキシ樹脂、及び一般式(IV)で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましく、一般式(I')で示されるノボラック型エポキシ樹脂、一般式(II')で示されるビスフェノールA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂、及び一般式(IV)で示される構成単位を有するビスフェノールノボラックA型エポキシ樹脂又はビスフェノールF型エポキシ樹脂がより好ましい。

また、薄膜基板の反りをより低減できるとともに、耐熱衝撃性をより向上できる観点からは、一般式(IV)で示される構成単位を有するエポキシ樹脂と、一般式(V)で示される構成単位を有するエポキシ樹脂とを併用することが好ましい。

[0062] (ビニル基含有モノカルボン酸(b))

上記のエポキシ樹脂(a)と反応させる、ビニル基含有モノカルボン酸(b)としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等のアクリル酸誘導体；水酸基含有アクリレートと二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物、ビニル基含有モノグリシジルエーテル又はビニル基含有モノグリシジルエステルと二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物などが好ましく挙げられる。

[0063] 半エステル化合物は、水酸基含有アクリレート、ビニル基含有モノグリシジルエーテル又はビニル基含有モノグリシジルエステルと二塩基酸無水物とを等モル比で反応させることで得られる。これらのビニル基含有モノカルボン酸（b）は、1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0064] ビニル基含有モノカルボン酸（b）の一例である上記の半エステル化合物の合成に用いられる水酸基含有アクリレート、ビニル基含有モノグリシジルエーテル、ビニル基含有モノグリシジルエステルとしては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、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ペンタ（メタ）アクリレート、ビニルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等が好ましく挙げられる。

[0065] 上記の半エステル化合物の合成に用いられる二塩基酸無水物としては、飽和基を含有するもの、不飽和基を含有するものを用いることができる。二塩基酸無水物の具体例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が好ましく挙げられる。

[0066] 上述のエポキシ樹脂（a）とビニル基含有モノカルボン酸（b）との反応において、エポキシ樹脂（a）のエポキシ基1当量に対して、ビニル基含有モノカルボン酸（b）が0.6～1.05当量となる比率で反応させることが好ましく、0.8～1.0当量となる比率で反応させることがより好ましく、0.9～1.0当量となる比率で反応させることがさらに好ましい。このような比率で反応させることで、光重合性が向上し、光感度がより優れたものとなる。

[0067] エポキシ樹脂（a）とビニル基含有モノカルボン酸（b）との反応は、エポキシ樹脂（a）とビニル基含有モノカルボン酸（b）とを有機溶剤に溶解して行うことができる。

有機溶剤としては、例えば、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリ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エーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが好ましく挙げられる。

[0068] さらに、反応を促進させるために触媒を用いることが好ましい。触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン等が好ましく挙げられる。触媒の使用量は、エポキシ樹脂（a）とビニル基含有モノカルボン酸（b）との合計100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部である。上記の使用量とすると、エポキシ樹脂（a）とビニル基含有モノカルボン酸（b）との反応が促進されるので好ましい。

[0069] 反応中の重合を防止する目的で、重合禁止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等が好ましく挙げられる。重合禁止剤の使用量は、エポキシ樹脂（a）とビニル基含有モノカルボン酸（b）の合計100質量部に対して、好ましくは0.01～1質量部である。上記の使用量とすると、組成物の貯蔵安定性（シェルフライ

フ)が向上するので好ましい。また、反応温度は、好ましくは60～150℃、より好ましくは80～120℃である。

[0070] また、必要に応じて、ビニル基含有モノカルボン酸(b)と、p-ヒドロキシフェネチルアルコール等のフェノール系化合物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の多塩基酸無水物とを併用することができる。

[0071] このようにして得られるエポキシ樹脂(a')は、エポキシ樹脂(a)のエポキシ基とビニル基含有モノカルボン酸(b)のカルボキシル基との付加反応により形成される水酸基を有しているものと推察される。

[0072] (多塩基酸無水物(c))

(A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂としては、上述のエポキシ樹脂(a')に多塩基酸無水物(c)を反応させることにより得られるエポキシ樹脂(a'')も好ましく挙げられる。エポキシ樹脂(a'')においては、エポキシ樹脂(a')における水酸基(エポキシ樹脂(a)中にある元来ある水酸基も含む)と多塩基酸無水物(c)の酸無水物基とが半エステル化されているものと推察される。

[0073] 多塩基酸無水物(c)としては、飽和基を含有するもの、不飽和基を含有するものを好ましく用いることができる。多塩基酸無水物(c)の具体例としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が好ましく挙げられる。

[0074] エポキシ樹脂(a')と多塩基酸無水物(c)との反応において、エポキシ樹脂(a')中の水酸基1当量に対して、多塩基酸無水物(c)を0.1～1.0当量反応させることで、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂の酸価を調整することができる。

[0075] (A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂の酸価は30～150mg KOH/gであることが好ましく、40～120mg KOH/gであることがより

好ましく、 $50 \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ であることがさらに好ましい。酸価が 30 mg KOH/g 以上であると感光性樹脂組成物の希アルカリ溶液への溶解性が低下しにくく、 150 mg KOH/g 以下であると硬化膜の電気特性が低下しにくい。

[0076] エポキシ樹脂 (a') と多塩基酸無水物 (c) との反応温度は、 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。

[0077] また、必要に応じて、エポキシ樹脂 (a) として、例えば、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂を一部併用することもできる。さらに、(A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂として、スチレン-無水マレイン酸共重合体のヒドロキシエチル (メタ) アクリレート変性物等のスチレン-マレイン酸系樹脂を一部併用することもできる。

[0078] (A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂の重量平均分子量は、 $3000 \sim 30000$ が好ましく、 $4000 \sim 25000$ がより好ましく、 $5000 \sim 18000$ がさらに好ましい。(A) 成分の重量平均分子量が上記範囲内であると、レジスト形状、解像性、耐熱性、密着性、及び電気絶縁性のバランスにより優れたパターンが得られる。ここで、重量平均分子量は、テトラヒドロフランを溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法により測定する、ポリエチレン換算の重量平均分子量である。より具体的には、例えば、下記の GPC 測定装置及び測定条件で測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値を重量平均分子量とすることができる。また、検量線の作成は、標準ポリスチレンとして 5 サンプルセット (「PSt Quick MP-H」及び「PSt Quick B」, 東ソー (株) 製) を用いる。

(GPC 測定装置)

GPC 装置: 高速 GPC 装置「HLC-8320 GPC」, 検出器は示差屈折計、東ソー (株) 製

カラム : カラム TSK gel Super Multipore HZ-H (カラム長さ: 15 cm , カラム内径: 4.6 mm), 東ソー (株) 製

(測定条件)

溶媒 : テトラヒドロフラン (THF)

測定温度 : 40℃

流量 : 0.35 ml / 分

試料濃度 : 10 mg / THF 5 ml

注入量 : 20 μ l

[0079] (A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂としては、一般式 (I) で示される構成単位を有するノボラック型エポキシ樹脂、好ましくは一般式 (I') で示されるノボラック型エポキシ樹脂、又は一般式 (II) で示される構成単位を有するエポキシ樹脂、好ましくは一般式 (II') で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂と、ビニル基含有モノカルボン酸 (b) とを反応させて得られるエポキシ樹脂 (a')、及び該エポキシ樹脂 (a') と飽和基又は不飽和基含有多塩基酸無水物 (c) とを反応させて得られるエポキシ樹脂 (a'') が好ましく、エポキシ樹脂 (a'') がより好ましい。

[0080] これらのエポキシ樹脂 (a') 及び (a'') は、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができ、複数種を組み合わせる用いることが好ましい。組み合わせとしては、一般式 (I') で示されるノボラック型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a') 又は (a'') と、一般式 (II') で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a') 又は (a'') との 2 種の組み合わせが好ましく、一般式 (I') で示されるノボラック型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a'') と、一般式 (II') で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a'') との 2 種の組み合わせがより好ましい。

一般式 (I') で示されるノボラック型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a') 又は (a'') と、一般式 (II') で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂から得られるエ

ポキシ樹脂 (a') 又は (a'') との質量混合比は、95 : 5 ~ 30 : 70 が好ましく、90 : 10 ~ 40 : 60 がより好ましく、80 : 20 ~ 45 : 55 がさらに好ましい。

[0081] また、(C) 成分として、後述する (C5) チオール基含有化合物を用いる場合、一般式 (IV) で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a') 又は (a'') と、一般式 (I') で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a') 又は (a'') との 2 種の組み合わせが好ましく、一般式 (IV) で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック A 型エポキシ樹脂又はビスフェノール F 型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a'') と、一般式 (I') で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a'') との 2 種の組み合わせがより好ましい。

一般式 (IV) で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a') 又は (a'') と一般式 (I') で示されるビスフェノール A 型エポキシ樹脂及びビスフェノール F 型エポキシ樹脂から得られるエポキシ樹脂 (a') 又は (a'') との質量混合比は、90 : 10 ~ 30 : 70 が好ましく、80 : 20 ~ 40 : 60 がより好ましく、70 : 30 ~ 50 : 50 がさらに好ましい。

[0082] 感光性樹脂組成物中の固形分全量を 100 質量部とする (A) 成分の含有量は、20 ~ 80 質量部が好ましく、30 ~ 75 質量部より好ましく、40 ~ 75 質量部がさらに好ましい。(A) 成分の含有量が上記範囲内であると、耐熱性、電気特性及び耐薬品性により優れた塗膜を得ることができる。ここで、本実施形態における固形分全量は、(A) ~ (F) 成分に含まれる固形分の合計量である。例えば、本実施形態の感光性樹脂組成物が (A) ~ (D) 成分を含む場合は、(A) ~ (D) 成分に含まれる固形分の合計量が、また本実施形態の感光性樹脂組成物が (A) ~ (E) 成分を含む場合は、(

A) ~ (E) 成分に含まれる固形分の合計量が、また本実施形態の感光性樹脂組成物が (A) ~ (F) 成分を含む場合は、(A) ~ (F) 成分に含まれる固形分の合計量が、固形分全量である。

[0083] < (B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤 >

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(B) 成分として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。

(B) 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) を有する光重合開始剤であれば特に制限はなく、例えば、(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-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、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、(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、及びトリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド等が好ましく挙げられ、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0084] 感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする(B)アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤の含有量は、好ましく0.2~15質量部である。0.2質量部以上であると露光部が現像中に溶出しにくくなり、15質量部以下であると耐熱性が低下しにくくなる。また、同様の理由から、(B)光重合開始剤の含有量は、0.2~10質量部がより好ましく、0.2~5質量部がさらに好ましく、0.5~5質量部が特に好ましく、0.5~3質量部が極めて好ましい。

[0085] また、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1種単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0086] < (C) 添加剤 >

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(C) 成分として、(C 1) アルキルアミノベンゼン誘導体、(C 2) ピラゾリン系増感剤又はアントラセン系増感剤、(C 3) イミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤、(C 4) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤、並びに(C 5) チオール基含有化合物から選ばれる少なくとも1種を含有する。これらの添加剤を(B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と併用することにより、パターン輪郭の直線性が良くレジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成することができる感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0087] [(C 1) アルキルアミノベンゼン誘導体]

(C 1) アルキルアミノベンゼン誘導体は、ベンゼン環にアルキルアミノ基を有していれば特に制限はなく、水素供与体として有効に機能し、感光性樹脂組成物の光感度及び経日安定性をより向上できる。ここで、水素供与体は、上記の光重合開始剤の露光処理により発生するラジカルに対して、水素原子を供与することができる化合物を意味するものである。本実施形態においては、上記の(B) アシルホスフィンオキサイド系光重合性開始剤と、水素供与体として(C 1) アルキルアミノベンゼン誘導体との組み合わせが、とりわけ、パターン輪郭の直線性が良くレジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成する点で効果的である。

[0088] (C 1) アルキルアミノベンゼン誘導体としては、例えば、フェニルグリシン誘導体、アミノ安息香酸誘導体、アミノ安息香酸エステル誘導体等が好ましく挙げられる。

フェニルグリシン誘導体としては、N-フェニルグリシン、N, N-ジフェニルグリシン、N-ナフチルグリシン等が好ましく挙げられる。

アミノ安息香酸誘導体としては、2-メチルアミノ安息香酸、2-エチルアミノ安息香酸等が好ましく挙げられる。また、アミノ安息香酸エステル誘導体としては、N, N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N, N-ジエチルアミノ安息香酸エチル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、N, N-ジエチルアミノ安息香酸イソアミル等が好ましく挙げられる。

[0089] 本実施形態においては、アルキルアミノ基を有する芳香族アミン化合物を用いてもよい。具体例としては、例えば、アルキル基の炭素数が8～14であるジアルキルジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、4, 4'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(1, 3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン、及びN-フェニル-N'-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン等が好ましく挙げられる。

これらの(C1)アルキルアミノベンゼン誘導体のなかでも、N-フェニルグリシン、2-メチルアミノ安息香酸、及びN, N-ジエチルアミノ安息香酸エチルが好ましい。

[0090] これらの(C1)アルキルアミノベンゼン誘導体は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。また、上記のアルキルアミノベンゼン誘導体と同時に、脂肪族アミン化合物を用いてもよい。具体例として、例えば、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等が好ましく挙げられる。

[0091] 感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする(C1)アルキルアミノベンゼン誘導体の含有量は、0.01～5質量部が好ましく、0.1～3質量部がより好ましく、0.2～1.5質量部がさらに好ましく、0.2～1.0質量部が特に好ましい。この含有量が0.1質量部以上であると感光性樹脂組成物の溶液がゲル化しにくくなり、5質量部以下であると光感

度が低下しにくいので好ましい。

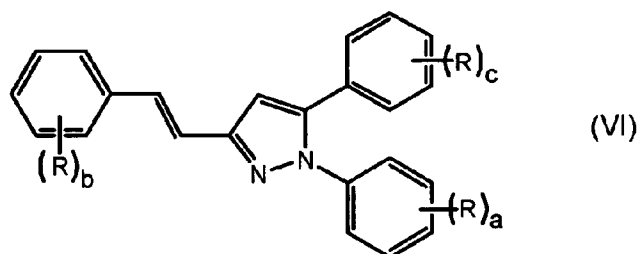
[0092] [(C 2) ピラゾリン系増感剤又はアントラセン系増感剤]

(C 2) 成分はピラゾリン系増感剤、又はアントラセン系増感剤である。

(C 2) ピラゾリン系増感剤を添加することにより、デジタル露光であっても、底部がえぐられるアンダーカットの発生、及びレジスト上部の欠落が発生することなく、パターン輪郭の直線性が良くレジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成できる感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0093] (C 2) ピラゾリン系増感剤としては、ピラゾール環を有する増感剤であれば特に制限はないが、下記一般式 (V I) で示されるピラゾリン系増感剤が好ましい。

[0094] [化8]



[0095] 一般式 (V I) 中、Rは炭素数4～12のアルキル基を示し、a、b及びcはそれぞれ0～2の整数を示し、a、b及びcの総和は1～6である。a、b及びcの総和が2～6のとき、同一分子中の複数のRはそれぞれ同一であっても異なってもよい。Rのアルキル基は、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、またハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基等により置換されたものであってもよい。Rとしては、炭素数4、8及び12であるアルキル基が好ましく、より具体的には、n-ブチル基、tert-ブチル基、tert-オクチル基、及びn-ドデシル基が好ましく、これらの中から選ばれる同一又は異なったものであることが好ましい。

[0096] このようなピラゾリン系増感剤としては、1-(4-tert-ブチルフェニル)-3-スチリル-5-フェニルピラゾリン、1-フェニル-3-

- (4-tert-ブチルスチリル) - 5 - (4-tert-ブチルフェニル) - ピラゾリン、1, 5-ビス - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (4-tert-ブチルスチリル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-オクチルフェニル) - 3 - スチリル - 5 - フェニル - ピラゾリン、1 - フェニル - 3 - (4-tert-オクチルスチリル) - 5 - (4-tert-オクチルフェニル) - ピラゾリン、1, 5-ビス - (4-tert-オクチルフェニル) - 3 - (4-tert-オクチルスチリル) - ピラゾリン、1 - (4-ドデシルフェニル) - 3 - スチリル - 5 - フェニル - ピラゾリン、1 - フェニル - 3 - (4-ドデシルスチリル) - 5 - (4-ドデシルフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-ドデシルフェニル) - 3 - (4-ドデシルスチリル) - 5 - (4-ドデシルフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-オクチルフェニル) - 3 - (4-tert-ブチルスチリル) - 5 - (4-tert-ブチルフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (4-tert-オクチルスチリル) - 5 - (4-tert-オクチルフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-ドデシルフェニル) - 3 - (4-tert-ブチルスチリル) - 5 - (4-tert-ブチルフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-ブチルフェニル) - 3 - (4-ドデシルスチリル) - 5 - (4-ドデシルフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-ドデシルフェニル) - 3 - (4-tert-オクチルスチリル) - 5 - (4-tert-オクチルフェニル) - ピラゾリン、1 - (4-tert-オクチルフェニル) - 3 - (4-ドデシルスチリル) - 5 - (4-ドデシルフェニル) - ピラゾリン、1 - (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) - 3 - (4-ドデシルスチリル) - 5 - (4-ドデシルフェニル) - ピラゾリン、1 - フェニル - 3 - (3, 5-ジ-tert-ブチルスチリル) - 5 - (3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル) - ピラゾリン、1 - フェニル - 3 - (2, 6-ジ-tert-ブチルスチリル) - 5 - (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニル) - ピラゾリン、1 - フェニル - 3 - (2, 5

ージ-*tert*-ブチルスチリル) - 5 - (2, 5-ジ-*tert*-ブチル-フェニル) - ピラゾリン、1-フェニル-3-(2, 6-ジ-*n*-ブチルスチリル) - 5 - (2, 6-ジ-*n*-ブチル-フェニル) - ピラゾリン、1-(3, 4-ジ-*tert*-ブチル-フェニル) - 3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン、1-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-フェニル) - 3-スチリル-5-フェニル-ピラゾリン、1-(4-*tert*-ブチル-フェニル) - 3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチルスチリル) - 5-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-フェニル) - ピラゾリン及び1-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-フェニル) - 3-(3, 5-ジ-*tert*-ブチルスチリル) - 5-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-フェニル) - ピラゾリン等が好ましく挙げられる。

[0097] 感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする(C2)ピラゾリン系増感剤の含有量は、0.01~10.0質量部が好ましく、0.01~5質量部がより好ましく、0.02~1質量部がさらに好ましく、0.03~0.5質量部が特に好ましく、0.03~0.2質量部が極めて好ましい。(C2)ピラゾリン系増感剤の含有量が、0.01質量部以上であると露光部が現像中に溶出しにくくなり、10質量部以下であると耐熱性の低下を抑制することができる。

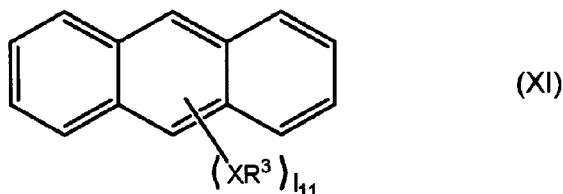
[0098] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、(C2)アントラセン系増感剤を添加することが好ましい。

本実施形態の感光性樹脂組成物に用いられる(C2)アントラセン系増感剤は、光硬化性を向上させることで、レジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成することを可能にするものである。

(C2)アントラセン系増感剤としては、例えば、下記一般式(X1)で示される化合物が好ましく挙げられる。

[0099]

[化9]



[0100] 一般式 (X I) 中、 l_{11} は 1 ～ 10 の整数であり、 R^3 は水素原子、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素数 3 ～ 20 の脂環族基、炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基、アリール基、ヘテロアリール基、又は $-N(R^4)_2$ 基を示し、2 以上の R^3 が互いに結合して環状構造を形成してもよく、該環状構造はヘテロ原子を含んでもよく、またアルキル基、アルケニル基は、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、またハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基等により置換されたものであってもよい。また複数の R^3 、 R^4 は同一でも異なってもよい。

X は、単結合、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、スルホニル基、 $-N(R')$ 基、 $-C(=O)-O-$ 基、 $-C(=O)-S-$ 基、 $-SO_2-O-$ 基、 $-SO_2-S-$ 基、 $-SO_2-N(R')$ 基、 $-O-CO-$ 基、 $-S-C(=O)-$ 基、 $-O-SO_2-$ 基、又は $-S-SO_2-$ 基を示す。ただし、 X が単結合、かつ、 R^3 が水素原子の組み合わせ（すなわち無置換のアントラセン）を除く。また複数の X は同一でも異なってもよい。

ここで、 R^4 は、水素原子、炭素数 1 ～ 8 のアルキル基、炭素数 3 ～ 20 の脂環族基、炭素数 2 ～ 8 のアルケニル基、アリール基、又はヘテロアリール基を示し、 R^4 同士が相互に結合して環状構造を形成してもよく、該環状構造はヘテロ原子を含んでもよく、アルキル基、アルケニル基は、直鎖状でも枝分かれ状でもよく、またハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アミド基、アルコキシ基等により置換されたものであってもよい。

[0101] 上記 R^3 、及び R^4 における炭素数 3 ～ 20 の脂環族基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基のほか、例

例えば、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデシル基、アダマンチル基、メチルアダマンチル基、エチルアダマンチル基、及びブチルアダマンチル基等の炭素数6～20の有橋脂環式炭化水素基等が好ましく挙げられる。

アリール基としては、 R^{13} のアリール基として例示したものが好ましく挙げられ、ヘテロアリール基としては、これらのアリール基を構成する任意の環原子の一個以上を、硫黄原子、酸素原子、窒素原子等のヘテロ原子に置き換えて得られるものが好ましく挙げられる。

[0102] 上記のような R^3 、及び R^4 としては、例えば、水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-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、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、カンフォロイル基、ノルボニル基、*p*-トルイル基、ベンジル基、フェニル基、及び1-ナフチル基等が好ましく挙げられる。

[0103] また、上記の一般式(X1)で示される、(C2)アントラセン系増感剤としては、例えば、1-メチルアントラセン、2-メチルアントラセン、2-エチルアントラセン、2-*t*-ブチルアントラセン、9-メチルアントラセン等のアルキルアントラセン；9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジプロピルアントラセン、9,10-ジブチルアントラセン等のジアルキルアントラセン；9-(ヒドロキシメチル)アントラセン、9-(2-ヒドロキシエチル)アントラセン等のヒドロキシアルキルアントラセン；9,10-ジオトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジ(2-エチルヘキシルオキシ)アントラセン等のジアルコキシアントラセン；9-ビニルアントラセン、9-アリルアントラセン等のアルケニルアントラセン；1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、9-(メチルアミノメチル)アントラセン等のアミノアントラセン；9-アントラアルデヒド、10-メチル-9-アントラアルデヒド等のアントラアルデヒド；その他、9-フェニルアント

ラセン、9-アセチルアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、1,2-ベンズアントラセン、1,8,9-トリアセトキシアントラセン、1,4,9,10-テトラヒドロキシアントラセンなどが好ましく挙げられ、これらのアントラセン系増感剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0104] これらの中では、ジフェニルアントラセン、ジアルキルアントラセン、及びジアルコキシアントラセンが好ましく、9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、及び9,10-ジ(2-エチルヘキシルオキシ)アントラセンがより好ましく、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、及び9,10-ジ(2-エチルヘキシルオキシ)アントラセン等の9,10-ジアルコキシアントラセンがさらに好ましい。本実施形態において、これらのアントラセン系増感剤を用いると、特に波長300～450nmの放射線に光感度を有する感光性樹脂組成物が得られ、光硬化性を向上することができるため、レジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成することができる。

[0105] 感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする(C2)アントラセン系増感剤の含有量は、好ましく0.001～10質量部である。(C2)アントラセン系増感剤の含有量が上記範囲内であると、光硬化性を向上することができるため、レジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成することができる。同様の理由から、(C2)アントラセン系増感剤の含有量は、0.01～5質量部がより好ましく、0.03～3質量部がさらに好ましく、0.1～1.5質量部が特に好ましい。

また、(A)酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂100質量部に対する(C2)アントラセン系増感剤の含有量としては、0.001～10質量部が好ましく、0.01～5質量部がより好ましく、0.03～3質量部がさらに好ましい。

[0106] [(C3) イミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤]

(C3) 成分は、イミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤である。

本実施形態においては、上記の(B) アシルホスフィンオキサイド系光重合性開始剤と、(C3) 成分との組み合わせが、とりわけ、パターン輪郭の直線性が良くレジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成する点で効果的である。

[0107] イミダゾール系光重合開始剤としては、分子中にイミダゾール環を有する光重合開始剤であれば特に制限はないが、2, 2'-ビス(4-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、並びに2-(4-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(4-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(4-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-(4-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、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、及び2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体などが好ましく挙げられる。

[0108] 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体においては、当該二量体を構成する2つの2, 4, 5-トリアリールイミダゾールは、それぞれ同一の構造を有していても、相違する構造を有していてもよい。すなわち、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体におけるトリアリール基の種類は同一でも異なってもよい。

[0109] このような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'-ビス(オークロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2-(オークロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-ークロロフェニル)イミダゾール二量体、2-(オークロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-フルオロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オ-ブプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-ークロロp-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジブプロモフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(オークロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-ークロロナフチル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(m, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o, p-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)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、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メチルメルカプトフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(p-ブプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o-ブプロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)イミダゾール二量体、2, 2'-ビス(o-ブプロモフェニル)-4, 4', 5

、5'-テトラ（p-ヨードフェニル）イミダゾール二量体、2, 2'-ビス（m-ブロモフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体、2, 2'-ビス（m, p-ジブロモフェニル）-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルイミダゾール二量体等が好ましく挙げられる。

[0110] これらの2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体は、そのアリール基がさらにハロゲン原子、炭素数1~20のアルキル基、炭素数3~10のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基、アミノ基、炭素数1~10のアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、炭素数1~10のアルキルメルカプト基、炭素数2~20のジアルキルアミノ基、アリル基、炭素数1~20のヒドロキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のカルボキシアルキル基、アルキル基の炭素数が1~10のアシル基、炭素数1~20のアルコキシル基又は複素環を含む基等で置換されていてもよい。

[0111] アクリジン系光重合開始剤としては、分子中にアクリジン環を有する光重合開始剤であれば特に制限はないが、1, 4-ブチレンビス- β -(アクリジン-9-イル) アクリレート、p-キシリレンビス [β -(アクリジン-9-イル) アクリレート]、トリエチレングリコールビス [β -(アクリジン-9-イル) アクリレート]、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル) ヘプタン等が好ましく挙げられる。

[0112] チタノセン系光重合開始剤としては、金属としてチタンを有するメタロセン化合物の光重合開始剤であれば特に制限はないが、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル) フェニル) チタニウム、ビス(2, 4-シクロペンタジエニル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1-ピリル) フェニル) チタニウム等が好ましく挙げられる。これらの光重合開始剤は、1種単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。

[0113] 感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする(C3)光重合開始剤の含有量は、0.01~15質量部が好ましく、0.01~5質量部よ

り好ましく、0.01～3.5質量部がさらに好ましく、0.02～1.0質量部が特に好ましい。この含有量が0.01質量部以上であると感光性樹脂組成物の溶液がゲル化しにくくなり、1.5質量部以下であると光感度が低下しにくいので好ましい。

感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする（B）アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と（C3）光重合開始剤との合計含有量は、好ましく0.2～1.5質量部である。0.2質量部以上であると露光部が現像中に溶出しにくくなり、1.5質量部以下であると耐熱性が低下しにくくなる。また、同様の理由から、（B）光重合開始剤と（C3）光重合開始剤との合計含有量は、0.2～1.0質量部がより好ましく、0.2～5質量部がさらに好ましく、0.5～5質量部が特に好ましく、0.5～3質量部が極めて好ましい。

上記の（B）アシルホスフィンオキサイド系光重合性開始剤と（C3）光重合開始剤との質量比は、100：0.5～100：8が好ましく、100：1～100：6がより好ましく、100：1～100：5がさらに好ましい。質量比が上記範囲内であると、レジスト形状に優れ、底部硬化性、ビア孔径精度が向上する傾向があるので好ましい。

[0114] [(C4) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤]

（C4）成分は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤である。

（C4）成分を用いることにより、レジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成でき、優れたはんだ耐熱性と耐フラックス腐食性を有するパターンを形成できる感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0115] ヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、ペンタエリトリールテトラキス[3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピ

オナート] (BASFジャパン(株)製、イルガノックス1010(商品名))、チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート] (BASFジャパン(株)製、イルガノックス1035(商品名))、オクタデシル[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート] (BASFジャパン(株)製、イルガノックス1076(商品名))、オクチル1-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロ肉桂酸 (BASFジャパン(株)製、イルガノックス1135(商品名))、及び4,6-ビス(オクチルチオメチル-*o*-クレゾール) (BASFジャパン(株)製、イルガノックス1520L)等の市販品、並びに *n*-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、*n*-テトラデシル-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート、1,6-ヘキサンジオール-ビス-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、1,4-ブタンジオール-ビス-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、トリエチレングリコール-ビス-(3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、3,9-ビス(2-(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、N,N'-ビス-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プリピオニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニルジアミン、N,N'-ビス-(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオニル)ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン

、3-(N-サリチロイル)アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、及びN, N'-ビス(2-(3-(3, 5-ジブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ)エチル)オキシアミド等が好ましく挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。また、キノン系酸化防止剤としては、ヒドロキノン、2-t-ブチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、メタキノン、ベンゾキノン等のキノン系酸化防止剤等が好ましく挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。これらのフェノール性水酸基を有する酸化防止剤は、パーオキシラジカル($\text{ROO}\cdot$)、アルキルラジカル($\text{R}\cdot$)等の捕捉効果が期待できる。

[0116] アミン系酸化防止剤としては、フェニルナフチルアミン、4, 4'-ジメトキシジフェニルアミン、4, 4'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、ジ-t-ブチルジフェニルアミン、N, N'-ジ(オクチルフェニル)アミン、4-イソプロポキシジフェニルアミン、N, N'-ジ(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミン、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、フェノチアジン等が好ましく挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。アミン系酸化防止剤は、パーオキシラジカル($\text{ROO}\cdot$)の捕捉効果が期待できる。

[0117] 硫黄系酸化防止剤としては、ジドデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジテトラデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジオクタデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ドデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリチルテトラキス(3-テトラデシルチオプロピオネート)、ペンタエリスリチルテトラキス(3-トリデシルチオプロピオネート)、ジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオジプロピオネート、2-メ

ルカプトベンゾイミダゾール、ラウリルステアリルチオジプロピオネート、2-メルカプトメチルベンツイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトベンツイミダゾールの亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンツイミダゾール、ジブチルチオカルバミン酸亜鉛等が好ましく挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0118] リン系酸化防止剤としては、トリフェニルホスファイト、トリス（メチルフェニル）ホスファイト、トリイソオクチルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（オクチルフェニル）ホスファイト、トリス〔デシルポリ（オキシエチレン）ホスファイト、トリス（シクロヘキシルフェニル）ホスファイト、トリシクロヘキシルホスファイト、トリ（デシル）チオホスファイト、トリイソデシルチオホスファイト、フェニルビス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、テトラデシルポリ（オキシエチレン）-ビス（エチルフェニル）ホスファイト、フェニルジシクロヘキシルホスファイト、フェニルジイソオクチルホスファイト、フェニルジ（トリデシル）ホスファイト、ジフェニルシクロヘキシルホスファイト、ジフェニルイソオクチルホスファイト、ジフェニル2-エチルヘキシルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、ジフェニルシクロヘキシルフェニルホスファイト、ジフェニル（トリデシル）チオホスファイト等が好ましく挙げられ、これらを1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0119] 硫黄系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤としては、過酸化物を分解する効果が期待できる。硫黄系酸化防止剤及びリン系酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブTPP（（株）ADEKA製、商品名）、マークAO-412S（（株）ADEKA製、商品名）、スミライザーTPS（住友化学（株）製、商品名）等の市販品が挙げられる。

[0120] また、本実施形態においては、（C4）酸化防止剤として、ヒンダードフェノール系酸化防止剤と、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤等とを併用

することが、レジスト形状を良好なものとし、優れたはんだ耐熱性と耐フラックス腐食性を得る点で特に好ましい。

[0121] 感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする(C4)酸化防止剤の含有量は、好ましく0.2～15質量部である。0.2質量部以上であると露光部が現像中に溶出しにくくなり、15質量部以下であると耐熱性が低下しにくい。また、同様の理由から、(C4)酸化防止剤の含有量は、0.2～10質量部がより好ましく、0.5～5質量部がさらに好ましく、0.5～3質量部が特に好ましい。

[0122] [(C5)チオール基含有化合物]

(C5)成分はチオール基含有化合物であり、該チオール基含有化合物は、水素供与体として有効に機能し、感光性樹脂組成物の光感度及び経日安定性をより向上させる効果を有すると考えられる。

[0123] (C5)チオール基含有化合物としては、例えば、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンゾイミダゾール、エタンチオール、ベンゼンチオール、メルカプトフェノール、メルカプトトルエン、2-メルカプトエチルアミン、メルカプトエチルアルコール、メルカプトキシレン、チオキシレノール、2-メルカプトキノリン、メルカプト酢酸、 α -メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、メルカプトコハク酸、チオサリチル酸、メルカプトシクロヘキサン、 α -メルカプトジフェニルメタン、 α -メルカプトテトラゾール、メルカプトナフタリン、メルカプトナフトール、4-メルカプトビフェニル、メルカプトヒポキサンチン、メルカプトピリジン、2-メルカプトピリミジン、メルカプトプリン、チオクマゾン、チオクモチアゾン、ブタン-2,3-ジチオール、チオシアヌル酸、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-アニリノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン等が挙げられる。

これらの(C5)チオール基含有化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、水素供与体として有効に

機能し、感光性樹脂組成物の感度及び経日安定性をより向上できる観点から、好ましくはメルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトベンゾチアゾール及びメルカプトベンゾイミダゾール、より好ましくはメルカプトベンゾイミダゾールである。

[0124] 感光性樹脂組成物中の（C5）チオール基含有化合物の含有量は、解像性に優れたパターンを形成できる感光性樹脂組成物を得る観点から、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、0.01～5質量部が好ましく、0.1～3質量部がより好ましく、0.2～1.5質量部がさらに好ましい。（C5）チオール基含有化合物の含有量が0.01質量部以上であると感光性樹脂組成物の溶液がゲル化しにくくなる傾向があり、5質量部以下であると感度の低下を抑制することができる。

[0125] <（D）光重合性化合物>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（D）成分として光重合性化合物を含有する。

（D）光重合性化合物は、光重合性を示す官能基を有する化合物であれば特に制限はなく、例えば、ビニル基、アリル基、プロパギル基、ブテニル基、エチニル基、フェニルエチニル基、マレイミド基、ナジイミド基、（メタ）アクリロイル基等のエチレンオキサイド性不飽和基を有する化合物が好ましく挙げられ、反応性の観点から、（メタ）アクリロイル基を有する化合物であることがより好ましい。

[0126] （D）光重合性化合物としては、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、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート類；N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド類；N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（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、トリスー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サイド若しくはプロピレンオキサイド付加物の多価（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サイド又はプロピレンオキサイド付加物の（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等のグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート類；メラミン（メタ）アクリレートなどが好ましく挙げられる。これらの（D）光重合性化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0127] 感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする（D）光重合性化合物の含有量は、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは1～20質量部、さらに好ましくは1～15質量部、特に好ましくは1.5～10質量部である。0.1質量部以上であると露光部が現像中に溶出しにくく、感光性樹脂組成物の感度及び解像性が向上する傾向にあり、30質量部以下であると耐熱性が向上する傾向にある。

[0128] <（E）無機フィラー>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（E）成分として無機フィラーを含有することが好ましい。

（E）無機フィラーは、感光性樹脂組成物の密着性、耐熱性、塗膜硬度等の諸特性を向上させる目的で、好ましく用いられるものである。（E）無機フィラーとしては、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、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、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、カーボン等が好ましく挙げられる。これらの (E) 無機フィラーは、1 種単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。

[0129] (E) 無機フィラーは、その最大粒子径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であると好ましく、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるとより好ましく、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるとさらに好ましく、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ であると特に好ましい。最大粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下であると、電気絶縁性の低下を抑制することができる。ここで、(E) 無機フィラーの最大粒子径は、レーザー回折法 (JIS Z 8825-1 (2001 年) 準拠) により測定されるものとした。

[0130] (E) 無機フィラーの中でも、耐熱性を向上できる観点からは、シリカが好ましく、はんだ耐熱性、耐クラック性 (耐熱衝撃性)、及び耐 PCT 試験後のアンダフィル材と硬化膜との接着強度を向上できる観点からは、硫酸バリウムが好ましい。また、上記硫酸バリウムは、凝集防止効果を向上できる観点から、アルミナ及び有機シラン系化合物から選ばれる 1 種以上で表面処理しているものであることが好ましい。

[0131] アルミナ及び有機シラン系化合物から選ばれる 1 種以上で表面処理している硫酸バリウムの表面におけるアルミニウムの元素組成は、 $0.5 \sim 10$ 原子%が好ましく、 $1 \sim 5$ 原子%がより好ましく、 $1.5 \sim 3.5$ 原子%がさらに好ましい。硫酸バリウムの表面におけるケイ素の元素組成は、 $0.5 \sim 10$ 原子%が好ましく、 $1 \sim 5$ 原子%がより好ましく、 $1.5 \sim 3.5$ 原子%がさらに好ましい。また、硫酸バリウムの表面における炭素の元素組成は、 $10 \sim 30$ 原子%が好ましく、 $15 \sim 25$ 原子%がより好ましく、 $18 \sim$

23原子%がさらに好ましい。これらの元素組成は、XPSを用いて測定することができる。

[0132] アルミナ及び有機シラン系化合物から選ばれる1種以上で表面処理している硫酸バリウムとしては、例えば、NanoFine BFN40DC（日本ソルベイ（株）製、商品名）が商業的に入手可能である。

[0133] （E）無機フィラーを含有する場合、感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする（E）無機フィラーの含有量は、15～80質量部が好ましく、15～70質量部がより好ましく、20～70質量部がさらに好ましく、20～50質量部が特に好ましく、20～45質量部が極めて好ましい。（E）無機フィラーの含有量が上記範囲内であると、感光性樹脂組成物の膜強度、耐熱性、絶縁信頼性、耐熱衝撃性、解像性等をより向上させることができる。

[0134] また、（E）無機フィラーとして硫酸バリウムを用いる場合の、感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質量部とする硫酸バリウムの含有量は、5～60質量部が好ましく、10～50質量部がより好ましく、10～40質量部がさらに好ましく、10～35質量部が特に好ましい。硫酸バリウムの含有量が上記範囲内であると、はんだ耐熱性、及び耐PCT（Pressure Cooker Test）試験後のアンダフィル材と硬化膜との接合強度をより向上させることができる。

[0135] <（F）顔料>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（F）成分として顔料を含有することが好ましい。

（F）顔料は、配線パターンを隠蔽する際等に所望の色に応じて好ましく用いられるものである。（F）顔料としては、所望の色を発色する着色剤を適宜選択して用いればよく、着色剤としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオディングリーン、ジアゾイエロー、クリスタルバイオレット等の公知の着色剤が好ましく挙げられる。

[0136] （F）顔料を含有する場合、感光性樹脂組成物中の固形分全量を100質

量部とする（F）顔料の含有量は、0.1～5質量部が好ましく、0.1～3質量部がより好ましい。（F）顔料の含有量が上記範囲内であると、配線パターンを隠蔽する観点から好ましい。

[0137] <その他の成分>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、粘度を調整するために、希釈剤を用いることができる。希釈剤としては、例えば、有機溶剤、光重合性モノマー等が好ましく挙げられる。有機溶剤は、例えば、上記のエポキシ樹脂（a）とビニル基含有モノカルボン酸（b）との反応において用い得る有機溶剤として例示した溶剤の中から適宜選択して用いることができる。また、光重合性モノマーとしては、上記の（D）光重合性化合物で例示したものが好ましく挙げられる。

[0138] 希釈剤の使用量は、感光性樹脂組成物中の固形分全量が50～90質量%となる量が好ましく、60～80質量%となる量がより好ましく、65～75質量%となる量がさらに好ましい。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%が好ましく、20～40質量%がより好ましく、25～35質量%がさらに好ましい。希釈剤の使用量を上記範囲とすることで、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。

[0139] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、硬化剤を含んでいてもよい。硬化剤としては、それ自体が熱、紫外線等により硬化する化合物、又は本実施形態の組成物中の光硬化性樹脂成分である（A）酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂のカルボキシ基、水酸基と熱、紫外線等で硬化する化合物が好ましく挙げられる。硬化剤を用いることで、最終硬化膜の耐熱性、密着性、耐薬品性等を向上させることができる。

[0140] 硬化剤としては、例えば、熱硬化性化合物として、エポキシ化合物、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物等が好ましく挙げられる。エポキシ化合物としては、例えば、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、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；ノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂；ビキシレノール型エポキシ樹脂などが好ましく挙げられる。メラミン化合物としては、例えば、トリアミノトリアジン、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサプトキシ化メラミン等が好ましく挙げられる。尿素化合物としては、ジメチロール尿素等が好ましく挙げられる。

[0141] 硬化剤としては、硬化膜の耐熱性をより向上させることができる観点から、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）及びブロック型イソシアネートから選ばれる 1 種以上を含むことが好ましく、エポキシ化合物とブロック型イソシアネートとを併用することがより好ましい。

ブロック型イソシアネートとしては、ポリイソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物が用いられる。このポリイソシアネート化合物としては、例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、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、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、イソホロンジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物、並びにこれらのアダクト体、ビューレット体及びイソシアヌレート体などが好ましく挙げられる。

[0142] イソシアネートブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール及びエチルフェノール等のフェノール系ブロック剤； ϵ -カプロラクタム、 δ -パレロラクタム、 γ -ブチロラクタム及び β -プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチル及びアセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プ

ロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル、及び乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤；ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド及びマレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；メチレンイミン及びプロピレンイミン等のイミン系ブロック剤などが好ましく挙げられる。

[0143] 硬化剤は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。硬化剤を用いる場合、その含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分全量100質量部に対して、2～50質量部が好ましく、2～40質量部がより好ましく、3～30質量部がさらに好ましく、5～20質量部が特に好ましい。硬化剤の含有量を、上記範囲内にすることにより、良好な現像性を維持しつつ、形成される硬化膜の耐熱性をより向上することができる。

[0144] 本実施形態の感光性樹脂組成物には、最終硬化膜の耐熱性、密着性、耐薬品性等の諸特性を更に向上させる目的でエポキシ樹脂硬化剤を併用することができる。

[0145] このようなエポキシ樹脂硬化剤の具体例としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類；アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類；ジアミノジフェニルメタン、*m*-フェニレンジアミン、*m*-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等

のポリアミン類；これらの有機酸塩及びエポキシアダクトから選ばれる１種以上；三フッ化ホウ素のアミン錯体；エチルジアミノ－Ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－Ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－キシリル－Ｓ－トリアジン等のトリアジン誘導体類；トリメチルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルオクチルアミン、Ｎ－ベンジルジメチルアミン、ピリジン、Ｎ－メチルモルホリン、ヘキサ（Ｎ－メチル）メラミン、２，４，６－トリス（ジメチルアミノフェノール）、テトラメチルグアニジン、ｍ－アミノフェノール等の三級アミン類；ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック等のポリフェノール類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス－２－シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類；トリーｎ－ブチル（２，５－ジヒドロキシフェニル）ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスニウムクロライド等のホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩類；前記の多塩基酸無水物；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート；２，４，６－トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェートなどが好ましく挙げられる。

[0146] エポキシ樹脂硬化剤は、１種単独で又は２種類以上を組み合わせ用いられ、感光性樹脂組成物中、好ましくは０．０１～２０質量％、より好ましくは０．１～１０質量％である。

[0147] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等の重合禁止剤；ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤；シリコーン系、フッ素系、ビニル樹脂系等の消泡剤；シランカップリング剤などの公知慣用の各種添加剤を用いることができる。

さらに、臭素化エポキシ化合物、酸変性臭素化エポキシ化合物、アンチモン化合物、リン系化合物のホスフェート化合物、芳香族縮合リン酸エステル

、含ハロゲン縮合リン酸エステル等の難燃剤を用いることができる。

[0148] (エラストマー)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、エラストマーを含有することができる。エラストマーは、特に、本実施形態の感光性樹脂組成物を半導体パッケージ基板の製造に用いる場合に好ましく用いられる。本実施形態の感光性樹脂組成物にエラストマーを添加することにより、紫外線、熱等により硬化反応が進行することで、(A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂の硬化収縮による樹脂内部の歪み（内部応力）に起因した、可とう性及び接着性の低下を抑えることができる。

[0149] エラストマーとしては、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー及びシリコン系エラストマー等が好ましく挙げられる。これらのエラストマーは、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分とから成り立っており、一般に前者が耐熱性及び強度に、後者が柔軟性及び強靱性に寄与していると考えられる。

[0150] また、上記のエラストマー以外に、ゴム変性したエポキシ樹脂を用いることができる。ゴム変性したエポキシ樹脂は、例えば、上述のビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂あるいはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂の一部又は全部のエポキシ基を両末端カルボン酸変性型ブタジエン-アクリロニトリルゴム、末端アミノ変性シリコンゴム等で変性することによって得られる。これらのエラストマーの中で、せん断接着性の観点から、両末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、水酸基を有するポリエステル系エラストマーであるエスベル（日立化成（株）製、エスベル1612、1620（商品名））が好ましく挙げられる。

[0151] エラストマーの配合量は、(A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂100質量部に対して、好ましくは2～30質量部、より好ましくは4～20質量

部、さらに好ましくは10～20質量部である。2質量部以上であると硬化膜の高温領域での弾性率が低くなる傾向となり、30質量部以下であると未露光部が現像液で溶出する傾向となる。

[0152] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記の(A)～(F)成分をはじめ、所望に応じて用いられる各種成分を、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。

また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、液体状であることが好ましい。液体状とすることで、後述する各種塗布方法により容易に永久マスクレジストを形成することができる。

[0153] [感光性エレメント、永久マスクレジスト及びプリント配線板]

本実施形態の感光性樹脂組成物は、感光性エレメント、及び永久マスクレジストの形成に好適に用いられ、本実施形態の感光性エレメント、及び永久マスクレジストは、本実施形態の感光性樹脂組成物を用いて形成されるものである。

本実施形態の感光性エレメントは、支持体と、該支持体上に本実施形態の感光性樹脂組成物を用いてなる感光層とを備えるものである。支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂フィルムなどの耐熱性及び耐溶剤性を有する樹脂フィルムが好ましく挙げられ、透明性の見地からは、ポリエチレンテレフタレートフィルムを用いることが好ましい。また、支持体の厚さは、機械的強度、良好な解像度を得ること等を考慮すると、1～100 μm が好ましく、1～50 μm がより好ましく、1～30 μm がさらに好ましい。

[0154] 本実施形態の感光性エレメントは、例えば、上記支持体の上に、本実施形態の感光性樹脂組成物をディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法等の方法で本実施形態の感光性樹脂組成物を用途に応じた膜厚（乾燥後：10～200 μm ）で塗布して塗膜を形成し、70～150℃、5～30分程度で乾燥して感光層を形成して得ることができる。

る。

[0155] 本実施形態の永久マスクレジスト及び該永久マスクレジストを具備するプリント配線板は、例えば、以下のようにして像形成される。まず、レジストを形成すべき基材（例えば、プリント配線板用の銅張積層板等）上に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、静電塗装法等の方法で本実施形態の感光性樹脂組成物を用途に応じた膜厚（乾燥後： $10 \sim 200 \mu\text{m}$ ）で塗布して塗膜を形成し、該塗膜を $60 \sim 110^\circ\text{C}$ で乾燥させる。また、該塗膜の代わりに、感光性エレメントの感光層を、該レジストを形成すべき基材上に転写（ラミネート）してもよい。この場合、必要に応じて常圧ラミネーター又は真空ラミネーターを用いて、支持体上の乾燥させた塗膜を、基材上に貼り付ける。

感光層（塗膜）を基材上に形成した後、ネガフィルムを直接接触させて、又は透明なフィルムを介し、紫外線等の活性線を好ましくは $10 \sim 1,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ のエネルギー量で照射し、樹脂フィルムを貼り付けた場合は該樹脂フィルムを剥離して、未露光部を希アルカリ水溶液で溶解除去（現像）する。

次に、露光部分を後露光（紫外線露光）、後加熱、又は後露光及び後加熱によって充分硬化させて硬化膜を得る。後露光は、例えば、 $1 \sim 5 \text{ J} / \text{cm}^2$ が好ましく、後加熱は、 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ で30分間～12時間が好ましい。

[0156] このようにして得られた永久マスクレジストは、底部がえぐられるアンダーカットが発生しにくく、レジスト上部の欠落が発生しにくいので、パターン断面の中間部（中心部）及び最深部（底部）の線幅が表面部の線幅に対して大きくならないので、パターン輪郭の直線性が良くレジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを有する。また、この永久マスクレジストは、近年の電子機器の小型化及び高性能化に伴う微細化した穴径の大きさと穴間の間隔ピッチの形成安定性に優れた、パターンを有するものとなる。

実施例

[0157] 以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

[0158] (評価方法)

(1) 表面硬化性の評価

各実施例及び比較例の感光性樹脂組成物を、厚さ $35\ \mu\text{m}$ のPETフィルムに、乾燥後の膜厚が $35\ \mu\text{m}$ になるようにアプリケータで塗布して塗膜を形成した。次いで、 80°C で20分間熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。得られた塗膜の表面の赤外吸収スペクトル(ATR(Attenuated Total Reflection)法)を下記条件にて測定した。

・測定装置：サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製、商品名：Nicolet iS50R

・積算回数：128回

次に、紫外線露光装置((株)ハイテック製、商品名：HTE-5102S)を用いて $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。露光後の塗膜の表面の赤外吸収スペクトル(ATR法)を、前記と同様の条件で測定し、露光前後における、 1470cm^{-1} に現れる炭素-炭素二重結合の変化率を下記式から求め、積算回数3回の平均値を表面硬化性(%)とした。

二重結合の変化率(%) = $100 - (\text{露光後の炭素-炭素二重結合力} / \text{露光前の炭素-炭素二重結合力} \times 100)$

[0159] (2) 光感度の評価

各実施例及び比較例の感光性樹脂組成物を、厚さ $35\ \mu\text{m}$ のPETフィルムに、乾燥後の膜厚が $35\ \mu\text{m}$ になるようにアプリケータで塗布して塗膜を形成した。次いで、 80°C で20分間熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。次に、塗膜にステップタブレット41段(日立化成(株)製)を密着させて、所定の積算露光量の紫外線(大日本スクリーン製造(株)製直描機、「L19200(型番)」)を $50\text{mJ}/\text{cm}^2$ で全面照射した。次いで、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間現像した後、現像されずに残った塗膜の段数を確認した。段数により、以下の基準で評価した。

A（優良）：10段以上

B（良）：6～9段

C（不良）：5段以下

[0160]（3）底部硬化性の評価

各実施例及び比較例の感光性樹脂組成物を、厚さ $35\mu\text{m}$ のPETフィルムに、乾燥後の膜厚が $35\mu\text{m}$ になるようにアプリケータで塗布して塗膜を形成した。次いで、 80°C で20分間熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。得られた塗膜の表面の赤外吸収スペクトル（ATR法）を下記条件にて測定した。

・測定装置：サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）製、商品名：Nicolet iS50R

・積算回数：128回

次に、紫外線露光装置（（株）ハイテック製、商品名：HTE-5102S）を用いて $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。その後、PETフィルムから露光した塗膜を剥がし、露光後のPETフィルム面側の塗膜の赤外吸収スペクトル（ATR法）を、前記と同様の条件で測定した。露光前後における、 1470cm^{-1} に現れる炭素－炭素二重結合の変化率を下記式から求め、積算回数3回の平均値を塗膜底部硬化性（％）とした。

二重結合の変化率（％）＝ $100 - (\text{露光後の炭素－炭素二重結合力} / \text{露光前の炭素－炭素二重結合力} \times 100)$

[0161]（4）レジスト形状の評価

各実施例及び比較例の感光性樹脂組成物を、 $50\text{cm} \times 50\text{cm}$ の大きさで、厚さ 0.6mm の銅張積層基板（日立化成（株）製、商品名：MCLE-67）に、乾燥後の膜厚が $35\mu\text{m}$ になるようにスクリーン印刷法で塗布して塗膜を形成した後、 80°C で20分間熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次いで、図2に示される、穴径の大きさが $100\mu\text{m}$ 且つ穴間の間隔ピッチが $100\mu\text{m}$ のパターン、及び穴径の大きさが $80\mu\text{m}$ 且つ穴間の間隔ピ

ッチが $80\mu\text{m}$ のパターンを有するネガマスクを各々塗膜に密着させ、紫外線露光装置（（株）ハイテック製、商品名：HTE-5102S）を用いて表1～6に示される所定の露光量で露光した。

その後、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 0.18MPa （ $1.8\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）の圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像した。次に、紫外線露光装置（（株）ジーエス・ユアサ ライティング製、商品名：コンベア型UV照射装置）を用いて $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した後、 150°C で1時間加熱して、試験片を作製した。

パターンが形成された試験片をエポキシ樹脂（三菱化学（株）製、エピコート828（商品名））と硬化剤としてトリエチレンテトラミンを用いた熱硬化性樹脂で注型し充分硬化後に、研磨機（リファインテック（株）製、商品名：リファインポリッシャー）で研磨してパターンの断面を削り出してレジスト形状を金属顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。図1にレジストの断面形状を模式的に示す。

A（優良）：レジスト形状は矩形又は台形を呈し、且つパターン輪郭の直線性が良かった。

B（不良）：レジスト形状はアンダーカット、裾引き、若しくは太りが確認された、又はパターン輪郭の直線性が悪かった。

[0162] （5）ビア径精度の評価

各実施例及び比較例の感光性樹脂組成物を、 $50\text{cm}\times 50\text{cm}$ の大きさで、厚さ 0.6mm の銅張積層基板（日立化成（株）製、商品名：MCLE-67）に、乾燥後の膜厚が $35\mu\text{m}$ になるようにスクリーン印刷法で塗布して塗膜を形成した後、 80°C で20分間熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次いで、図2に示されるパターンを有するネガマスクを各々塗膜に密着させ、紫外線露光装置（（株）ハイテック製、商品名：HTE-5102S）を用いて $600\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。その後、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 0.18MPa （ $1.8\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）の圧力

でスプレー現像し、未露光部を溶解現像して試験片を作製した。得られた試験片のパターンについて、以下の基準で評価した。

A（優良）：100 μ m 及び 80 μ m のパターンが 80% 再現された。

B（不良）：100 μ m 及び 80 μ m のパターンが 80% 未満しか再現されなかった。

ここで、マイクロスコープを用いて、700 倍に拡大して、100 μ m 及び 80 μ m のパターンを観察し、100 μ m のパターンの場合、パターン底部が 80 μ m 以上（パターン径に対して 80% 以上）の大きさに形成できている場合を、パターンが再現できたものとした。80 μ m のパターンの場合、パターン底部が 64 μ m 以上の大きさに形成できている場合を、パターンが再現できたものとした。なお、「A」、「B」の判断において、100 μ m 及び 80 μ m のパターンの総数に対して、形成できたパターンの総数が 80% 以上である場合を、「A」として評価した。

[0163] （6）はんだ耐熱性の評価（i）

上記（4）レジスト形状の評価で用いた試験片と同じ条件で作製した試験片に、水溶性フラックス（アルファメタルズ（株）製、商品名：K-183）を塗布し、265℃のはんだ槽に10秒間浸漬した後、はんだ層から取り出した。浸漬と取り出しを1サイクルとして、6サイクル繰り返した後、塗膜外観を目視観察し、以下の基準で評価した。

A（優良）：塗膜 30 cm × 30 cm の範囲内に、外観変化は確認されなかった。

B（良）：塗膜 30 cm × 30 cm の範囲内に、1 個～5 個の塗膜のウキ又はフクレが確認された。

C（不良）：塗膜 30 cm × 30 cm の範囲内に、6 個以上の塗膜のウキ又はフクレが確認された。

[0164] （7）はんだ耐熱性の評価（ii）

上記（4）レジスト形状の評価で用いた試験片と同じ条件で作製した試験片に、無洗浄型フラックス（千住金属工業（株）製、商品名：RMA SR

−209)を塗布し、280℃に設定したはんだ槽に10秒間浸漬した後、はんだ層から取り出した。該浸漬と取り出しを1サイクルとして、10サイクル繰り返した後、取り出した試験片の塗膜外観を目視観察し、以下の基準で評価した。

A：レジストの塗膜の外観変化は確認されなかった。

B：わずかにレジストの塗膜の剥がれが確認されたが、実用上問題ない程度であった。

C：レジストの塗膜の膨れ又は剥がれが確認された。

[0165] (8) 耐クラック性の評価

上記(4)レジスト形状の評価で用いた試験片と同じ条件で作製した試験片を、−65℃で30分間保持した後、150℃で30分間保持する工程を1サイクルとして、1000サイクル繰り返した後、試験片の塗膜外観を目視観察し、以下の基準で評価した。

A(優良)：塗膜30cm×30cmの範囲内に、外観変化は確認されなかった。

B(良)：塗膜30cm×30cmの範囲内に、1個～5個の塗膜のウキ又はフクレが確認された。

C(不良)：塗膜30cm×30cmの範囲内に、6個以上の塗膜のウキ又はフクレが確認された。

[0166] (9) 密着性の評価

各実施例及び比較例の感光性樹脂組成物を、銅表面をバフ研磨(深さ方向で5μm粗化)した厚さ0.6mmの銅張積層基板(日立化成(株)製、商品名：MCL-E-67)と化学研磨(メック(株)製の研磨剤CZ8101を使用して深さ方向で0.5μm粗化)した厚さ0.6mmの銅張積層基板(日立化成(株)製、商品名：MCL-E-67)に、乾燥後の膜厚が35μmになるようにスクリーン印刷法で塗布して塗膜を形成した後、80℃で20分間熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次いで、図2に示されるパターンを有するネガマスクを各々塗膜に密着さ

せ、紫外線露光装置（（株）ハイテック製、商品名：HTE-5102S）を用いて $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光した。その後、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、 0.18 MPa （ $1.8\text{ kgf}/\text{cm}^2$ ）の圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像した。次に、紫外線露光装置（（株）ジーエス・ユアサ ライティング製、商品名：コンベア型UV照射装置）を用いて $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で露光し、 150°C で1時間加熱して、試験片を作製した。

得られた試験片について、JIS K5600に準じて、1mmのごばん目を100個作製し、セロハンテープ（ニチバン（株）製、商品名：セロテープ（登録商標））を貼り付けた後、90度の方向にセロハンテープを強制的に剥離する剥離試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、以下の基準で評価した。

A（優良）：90/100以上で剥離がなかった。

B（良）：50/100以上、90/100未満で剥離がなかった。

C（不良）：0/100以上、50/100未満で剥離がなかった。

[0167] (10) 耐溶剤性

上記（4）レジスト形状の評価で用いた試験片と同じ条件で作製した試験片を、イソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬し、外観に異常がないかを目視確認した。次に、浸漬後の試験片の塗膜にセロハンテープ（ニチバン（株）製、商品名：セロテープ（登録商標））を貼り付けた後、90度の方向にセロハンテープを強制的に剥離する剥離試験を行い、塗膜の剥離の有無を目視確認し、以下の基準で評価した。

A（優良）：塗膜の外観に異常が確認されず、且つ剥離がなかった。

B（不良）：塗膜の外観に異常が確認された、又は剥離した。

[0168] (11) 耐酸性

上記（4）レジスト形状の評価で用いた試験片と同じ条件で作製した試験片を、10質量%塩酸水溶液に室温で30分間浸漬し、外観に異常がないかを目視確認した。次に、浸漬後の試験片の塗膜にセロハンテープ（ニチバン

(株) 製、商品名：セロテープ（登録商標））を貼り付けた後、90度の方向にセロハンテープを強制的に剥離する剥離試験を行い、塗膜の剥離の有無を目視確認し、以下の基準で評価した。

A（優良）：塗膜外観に異常が確認されず、且つ剥離がなかった。

B（不良）：塗膜外観に異常が確認された、又は剥離した。

[0169] （１２）耐アルカリ性

上記（４）レジスト形状の評価で用いた試験片と同じ条件で作製した試験片を、5質量%水酸化ナトリウム水溶液に室温で30分間浸漬し、外観に異常がないかを目視確認した。次に、浸漬後の試験片の塗膜にセロハンテープ（ニチバン（株）製、商品名：セロテープ（登録商標））を貼り付けた後、90度の方向にセロハンテープを強制的に剥離する剥離試験を行い、塗膜の剥離の有無を目視確認し、以下の基準で評価した。

A（優良）：塗膜外観に異常が確認されず、且つ剥離がなかった。

B（不良）：塗膜外観に異常が確認された、又は剥離した。

[0170] （１３）耐フラックス腐食性の評価

上記（４）レジスト形状の評価において、図2に示されるパターンを、図3に示される1mm角の格子状のパターンとした以外は、上記（４）レジスト形状の評価と同様にして試験片を得た。次に、高活性の水溶性フラックス（アルファメタルズ（株）製、商品名：K-183）を得られた試験片の全面に塗布し、3分間縦置きで放置して余分なフラックスを除去した。次に、試験片を130℃で1分間プレヒートし、次いで280℃のはんだ槽に20秒間浸漬した後、はんだ槽から取り出した。室温にて1分間放冷してから水洗し、水滴を拭取ったところで、外観を目視観察した。また試験片の最小回路幅の箇所に24mm幅のセロハンテープ（ニチバン（株）製、商品名：セロテープ（登録商標））を貼り付け、90度の方向にセロハンテープを強制的に剥離する剥離試験を行い、剥離後の試験片の外観を目視観察し、以下の基準で評価した。

5：剥離試験後でもレジストが存在する部分の剥離は全く確認されなかつ

た。

4：剥離試験後に、レジストが存在する部分の20%以下の剥離が確認された。

3：剥離試験前にレジストが存在する部分においてわずかに白化が確認され、剥離試験後にレジストが存在する部分20%以下の剥離が確認されたが、実用上は問題なかった。

2：剥離試験前にレジストが存在する部分において白化が確認され、剥離試験後にレジストが存在する部分の20%以上の剥離が確認された。

1：剥離試験前にレジストが存在する部分において著しい白化が確認され、剥離試験後に著しい剥離が確認された。

[0171] (14) 耐無電解めっき性

上記(4)レジスト形状の評価で用いた試験片と同じ条件で作製した試験片を、市販品の無電解ニッケルめっき浴及び無電解金めっき浴を用いて、ニッケル5 μ m、金0.05 μ mの厚みとなる条件でめっきを行った。めっき後、めっきの染み込みの有無を目視確認した。次に、浸漬後の試験片の塗膜にセロハンテープ(ニチバン(株)製、商品名：セロテープ(登録商標))を貼り付けた後、90度の方向にセロハンテープを強制的に剥離する剥離試験を行い、塗膜の剥離の有無を目視確認し、以下の基準で評価した。

A：染み込み、及び剥がれが見られなかった。

B：めっき後に染み込みが見られたが、剥がれは見られなかった。

C：めっき後に剥がれが見られた。

[0172] (合成例1；酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂(1)の合成)

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(新日鉄住金化学(株)製、商品名：YDCN704、一般式(1)において、Y¹=グリシジル基、R¹¹=メチル基)220質量部、アクリル酸72質量部、ハイドロキノン1.0質量部、カルビトールアセテート180質量部を混合し、90℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解させた。次いで、60℃に冷却し、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム1質量部を混合し、100℃に加熱して、固形分酸価が1mg

KOH/g になるまで反応させた。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 152 質量部とカルビトールアセテート 100 質量部を混合し、80℃に加熱し、6時間攪拌した。室温まで冷却した後、固形分濃度が60質量%になるようにカルビトールアセテートで希釈して酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂(Ⅰ)を含む溶液を得た。

なお、実施例における固形分酸価は中和滴定法によって測定した。具体的には、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂を含む溶液 1 g にアセトン 30 g を添加し、さらに均一に溶解させた後、指示薬であるフェノールフタレインを、上記酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂を含む溶液に適量添加して、0.1 N の水酸化カリウム水溶液を用いて滴定を行うことで測定した。

[0173] (合成例 2 ; 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 (ⅠⅠ) - a の合成)

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (新日鉄住金化学 (株) 製、商品名 : YDF2001、一般式 (ⅠⅠ) において、 Y^2 = グリシジル基、 R^{12} = H) 475 質量部、アクリル酸 72 質量部、ハイドロキノン 0.5 質量部、カルビトールアセテート 120 質量部を混合し、90℃に加熱、攪拌して反応混合物を溶解させた。次いで、60℃に冷却し、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム 2 質量部を混合し、100℃に加熱して、固形分酸価が 1 mg KOH/g になるまで反応させた。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸 230 質量部とカルビトールアセテート 85 質量部を混合し、80℃に加熱し、6時間攪拌した。室温まで冷却した後、固形分濃度が60質量%になるようにカルビトールアセテートで希釈して酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 (ⅠⅠ) - a を含む溶液を得た。

[0174] (合成例 3 ; 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 (ⅠⅤ) - a の合成)

温度計、滴下ロート、冷却管、及び攪拌機を設けたフラスコに、80℃で溶解させたビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン 272 質量部を仕込み、80℃で攪拌を開始した。これにメタンホスホン酸 3 質量部を添加し、液温が80～90℃の範囲を維持するように、パラホルムアルデヒド水溶液(濃度 : 92 質量%) 16.3 質量部を1時間かけて滴下した。滴下が終了した

後、110℃まで加熱し、2時間攪拌した。次いで、さらにメチルイソブチルケトン1000質量部を加え、分液ロートに移して水洗した。洗浄水が中性を示すまで水洗を続けた後、有機層から溶媒及び未反応のビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンを加熱減圧下(温度:220℃、圧力:66.7 Pa)で除去し、褐色固体であるビスフェノール系ノボラック樹脂164質量部を得た。得られたビスフェノール系ノボラック樹脂の軟化点は74℃、水酸基当量は154 g/e qであった。

[0175] 次に、温度計、滴下ロート、冷却管、及び攪拌機を設けたフラスコに、窒素ガスパージをしながら、上記で得られたビスフェノール系ノボラック樹脂154質量部、エピクロルヒドリン463質量部、n-ブタノール139質量部、及びテトラエチルベンジルアンモニウムクロライド2質量部を混合し、溶解させた。次いで、これを65℃まで加熱し、共沸する圧力まで減圧した後、水酸化ナトリウム水溶液(濃度:49質量%)90質量部を5時間かけて速度を一定にして滴下し、30分間攪拌した。この間、共沸により留出てきた留出分を、ディーンスタークトラップで分離し、水層を除去し、油層をフラスコ(反応系)に戻しながら、反応させた。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留(温度:22℃、圧力:1.87 kPa)により留去して得られた粗エポキシ樹脂に、メチルイソブチルケトン590質量部、n-ブタノール177質量部を加えて溶解させた。この溶液に水酸化ナトリウム水溶液(濃度:10質量%)10質量部を加えて、80℃で2時間反応させた後、洗浄液のpHが中性になるまで水150質量部で水洗を三回繰り返した。三回目の水洗に用いた洗浄液のpHが中性であることを確認した。次いで、共沸によりフラスコ内(反応系内)を脱水し、精密ろ過を行った後、溶媒を減圧下(圧力:1.87 kPa)で留去して、褐色の粘稠な液体である、本発明で用いられるビスフェノール系ノボラック型エポキシ樹脂(一般式(IV)において Y^4 =グリシジル基、 R^{13} =Hの構成単位を有するエポキシ樹脂(a))を得た。このエポキシ樹脂の水酸基当量は233 g/e qであった。

[0176] 上記で得られたエポキシ樹脂（a）450質量部に、アクリル酸124質量部、ハイドロキノン1.5質量部、カルビトールアセテート250質量部を混合し、90℃に加熱し、攪拌して反応混合物を溶解した。次いで、60℃に冷却した後、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム2質量部を混合し、100℃に加熱して、酸価が1mg KOH/gになるまで反応させた。次に、テトラヒドロ無水フタル酸230質量部とカルビトールアセテート180質量部とを上記反応物と混合し、80℃に加熱し、6時間反応させた。次いで、室温まで冷却し、固形分濃度が60質量%になるようにカルビトールアセテートで希釈して、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂（IV）-aを含む溶液を得た。

なお、樹脂の軟化点は、JIS-K7234:1986に定める環球法に準拠して測定した（昇温速度：5℃/分）。

[0177] （合成例4；酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂（IV）-bの合成）

温度計、滴下ロート、冷却管、及び攪拌機を設けたフラスコに、80℃で溶解させた2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン272質量部を仕込み、80℃で攪拌を開始した。これにメタンホスホン酸3質量部を添加し、液温が80～90℃の範囲を維持するように、パラホルムアルデヒド（92質量%）16.3質量部を1時間かけて滴下した。滴下が終了した後、110℃まで加熱し、2時間攪拌した。次いで、さらにメチルイソブチルケトン1000質量部を加え、分液ロートに移して水洗した。洗浄水が中性を示すまで水洗を続けた後、有機層から溶媒及び未反応の2,2-（4-ヒドロキシフェニル）プロパンを加熱減圧下（温度：240℃、圧力：26.7Pa）に除去し、褐色固体であるビスフェノール系ノボラック樹脂164質量部を得た。得られたビスフェノール系ノボラック樹脂の軟化点は87℃、水酸基当量は174g/eqであった。

[0178] 次に、温度計、滴下ロート、冷却管、及び攪拌機を設けたフラスコに、窒素ガスパージをしながら、上記で得られたビスフェノール系ノボラック樹脂154質量部、エピクロルヒドリン463質量部、n-ブタノール139質

量部、及びテトラエチルベンジルアンモニウムクロライド 2 質量部を混合し、溶解させた。次いで、これを 65℃まで加熱し、共沸する圧力まで減圧した後、水酸化ナトリウム水溶液（濃度：49質量%）90質量部を5時間かけて速度を一定にして滴下し、30分間攪拌した。この間、共沸により留出てきた留出分を、ディーンスタークトラップで分離し、水層を除去し、油層をフラスコ（反応系）に戻しながら、反応させた。その後、未反応のエピクロロヒドリンを減圧蒸留（温度：22℃、圧力：1.87kPa）により留去して得られた粗エポキシ樹脂に、メチルイソブチルケトン590質量部、n-ブタノール177質量部を加えて溶解させた。この溶液に水酸化ナトリウム水溶液（濃度：10質量%）10質量部を加えて、80℃で2時間反応させた後、洗浄液のpHが中性になるまで水150質量部で水洗を3回繰り返した。3回目の水洗で用いた洗浄液のpHが中性であることを確認した。次いで、共沸によりフラスコ内（反応系内）を脱水し、精密ろ過を行った後、溶媒を減圧下（圧力：1.87kPa）で留去して、褐色の粘稠な液体である、本発明で用いられるビスフェノール系ノボラック型エポキシ樹脂（一般式（I V）において Y^4 =グリシジル基、 R^{13} =メチル基の構成単位を有するエポキシ樹脂（a））を得た。このエポキシ樹脂の水酸基当量は233g/eqであった。

- [0179] 上記で得られたエポキシ樹脂（a）450質量部に、アクリル酸124質量部、ハイドロキノン1.5質量部、カルビトールアセテート250質量部を混合し、90℃に加熱し、攪拌して反応混合物を溶解した。次いで、60℃に冷却し、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム2質量部を混合し、100℃に加熱して、酸価が1mg KOH/gになるまで反応させた。次に、テトラヒドロ無水フタル酸230質量部とカルビトールアセテート180質量部とを上記反応物と混合し、80℃に加熱し、6時間反応させた。次いで、室温まで冷却し、固形分濃度が60質量%になるようにカルビトールアセテートで希釈して、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂（I V）-bを含む溶液を得た。

[0180] (合成例5 ; 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 (I V) - c の合成)

温度計、滴下ロート、冷却管、及び攪拌機を設けたフラスコに、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂 (DIC (株) 製、商品名 : EXA-7376、一般式 (I V) において、 Y^4 及び Y^5 =グリシジル基、 R^{13} =水素原子) 350質量部、アクリル酸70質量部、メチルヒドロキノン0.5質量部、カルビトールアセテート120質量部を混合し、90℃に加熱して攪拌することにより反応させ、混合物を完全に溶解した。次に、得られた溶液を60℃に冷却し、トリフェニルホスフィン2質量部を加え、100℃に加熱して、溶液の酸価が1mg KOH/gになるまで反応させた。反応後の溶液に、テトラヒドロ無水フタル酸 (THPAC) 98質量部とカルビトールアセテート85質量部とを加え、80℃に加熱して、6時間反応させた。その後、室温まで冷却し、固形分の濃度が73質量%である酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 (I V) - c を含む溶液を得た。

[0181] (合成例6 ; 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 (I I) - b の合成)

温度計、滴下ロート、冷却管、及び攪拌機を設けたフラスコに、ビスフェノールF型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製、商品名 : 4004、エポキシ当量 : 526g/eq、一般式 (I I) において、 Y^2 =水素原子、 R^{12} =水素原子) 1,052質量部、アクリル酸 (b) 144質量部、メチルヒドロキノン1質量部、カルビトールアセテート850質量部及びソルベントナフサ100質量部を混合し、70℃で加熱攪拌して、混合物を溶解した。次に、溶液を50℃まで冷却し、トリフェニルホスフィン2質量部、ソルベントナフサ75質量部を混合し、100℃に加熱し、固形分酸価が1mg KOH/g以下になるまで反応させた。次に、得られた溶液を50℃まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸 (THPAC) 745質量部、カルビトールアセテート75質量部及びソルベントナフサ75質量部を混合し、80℃に加熱して、6時間反応させた。その後、室温まで冷却し、固形分酸価80mg KOH/g、固形分が62質量%である酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 (I I) - b を含む溶液を得た。

[0182] 実施例 1 ～ 3 2、及び比較例 1 ～ 3 2

表 1 ～ 6 に示す配合組成に従って組成物を配合し、3 本ロールミルにより混練し感光性樹脂組成物を調製した。固形分濃度が 70 質量%になるようにカルピトールアセテートを加えて、感光性樹脂組成物を得た。得られた感光性樹脂組成物を用いて、上記の評価方法に基づき評価した。評価結果を表 1 ～ 6 に示す。なお、表中の各成分の配合量の単位は、質量部であり、表中（A）成分の配合量は各合成例で得られたエポキシ樹脂を含む溶液としての配合量を意味する。

[0183] 実施例 3 3、3 4、及び比較例 3 3、3 4

表 6 に示す配合組成に従って、実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂組成物を調製した。得られた各感光性樹脂組成物をメチルエチルケトンにて希釈し、PET フィルム上に塗布した後、90℃で 10 分乾燥し、厚さ 25 μm の感光性樹脂組成物からなる感光層を形成した。さらにその上にポリエチレンフィルム（保護層）を貼り合わせて感光性エレメントを作製した。

上記で得られた感光性エレメントから保護層を剥がし、ベタの銅箔基板に、該感光性エレメントを熱ラミネートした。次いで、図 2 に示される、穴径の大きさが 100 μm 且つ穴間の間隔ピッチが 100 μm のパターン、又は穴径の大きさが 80 μm 且つ穴間の間隔ピッチが 80 μm のパターンを有するネガマスクを塗膜に密着させ、紫外線露光装置（（株）ハイテック製、商品名：HTE-5102S）を用いて表 6 に示される所定の露光量で露光した。その後、1 質量%の炭酸ナトリウム水溶液で 60 秒間、0.18 MPa（1.8 kgf/cm²）の圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像した。次に、紫外線露光装置（（株）ジーエス・ユアサ ライティング製、商品名：コンベア型 UV 照射装置）を用いて 1000 mJ/cm² の露光量で露光した後、150℃で 1 時間加熱し、試験片を作製した。得られた試験片を用いて、実施例 3 1 と同様の評価を行った。評価結果を表 6 に示す。

[0184]

[表1]

表1

		実施例						比較例			
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4
(A)	エポキシ樹脂(I) *1	55	45	35	40	50	35	35	35	35	35
	エポキシ樹脂(II)-a *2	15	25	35	30	20	35	35	35	35	35
(B)	イルガキュア819	1.4	1.4	1.4	—	—	—	1.4	—	—	—
	ダロキュアTPO	—	—	—	1.4	1.4	1.4	—	—	—	—
	イルガキュア907	—	—	—	—	—	—	—	1.4	1.5	1.4
(C1)	N-フェニルグリシン	0.35	—	—	0.25	—	—	—	0.2	—	—
	2-メチルアミノ安息香酸	—	0.25	—	—	0.3	—	—	—	0.25	—
	N, N-ジエチルアミノ安息香酸エチル	—	—	0.3	—	—	0.4	—	—	—	0.3
	イルガキュアOXE01	—	—	—	—	—	—	0.03	—	—	—
(D)	カヤラッドDPHA	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(E)	BaSO ₄	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	SiO ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(F)	フタロシアニンブルー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他	エピコート828	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
表面硬化性(%)		72	71	73	68	70	71	29	31	30	29
底部硬化性(%)		47	48	49	50	47	48	25	24	22	21
レジスト形状 *3		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
ビア径精度		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
はんだ耐熱性 (i)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐クラック性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
密着性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐溶剤性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐アルカリ性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

*1: エポキシ樹脂(I)を含有する溶液(固形分濃度:60質量%)を意味する。

*2: エポキシ樹脂(II)-aを含有する溶液(固形分濃度:60質量%)を意味する。

*3: 現像時露光量 600 mJ/cm²による評価

[0185] 註) 表1中の各材料の詳細は以下の通りである。

・イルガキュア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シド(BASFジャパン(株)製、商品名)

・ダロキュアTPO: 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(BASFジャパン(株)製、商品名)

・イルガキュア907: 2-メチルー[4-(メチルチオ)フェニル]モルホリノー1-プロパノン(BASFジャパン(株)製、商品名)

・イルガキュアOXE01: (1, 2-オクタンジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-, 2-(o-ベンゾイルオキシム)](BASFジャパン(株)、商品名)

- ・カヤラッドDPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（日本化薬（株）製、商品名）
- ・BaSO₄：堺化学工業（株）製
- ・SiO₂：（株）龍森製
- ・エピコート828：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、商品名）

[0186] 表1に示される結果から、実施例1～6の本発明の感光性樹脂組成物は、永久マスキレジスト（はんだレジスト）のパターンが、穴径の大きさが100μm且つ穴間の間隔ピッチが100μmのパターン、又は穴径の大きさが80μm且つ穴間の間隔ピッチが80μmという高精細なパターンであっても、優れた表面硬化性と底部硬化性を維持し、レジスト形状に優れたビア形状が得られ、パターン周囲の太りも低減することができ、ビア径精度に優れることが確認された。また、優れたレジスト形状だけでなく、はんだ耐熱性等の他の性状にも優れていることが確認された。これは、本発明の感光性樹脂組成物、とりわけ、（B）アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、水素供与体として（C1）アルキルアミノベンゼン誘導体との組み合わせにより得られる効果であると考えられる。

これに対して比較例1～4では、底部硬化性とレジスト形状の問題が解消されず、また、永久マスキレジスト（はんだレジスト）のパターン周囲の太りも発生しており不十分な結果であった。

[0187]

[表2]

表2

		実施例						比較例							
		7	8	9	10	11	12	5	6	7	8	9	10	11	12
(A)	エポキシ樹脂(I) *1	55	35	45	50	35	45	35	35	35	35	55	35	45	35
	エポキシ樹脂(II)-a *2	15	35	25	20	35	25	35	35	35	35	15	35	25	35
(B)	イルガキュア819	1.4	1.6	1.4	—	—	—	—	—	—	—	1.4	1.6	1.4	—
	ダロキュアTPO	—	—	—	1.4	1.4	1.6	—	—	—	—	—	—	—	1.4
	イルガキュア907	—	—	—	—	—	—	1.5	1.4	—	—	—	—	—	—
	イルガキュア369	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	1.4	—	—	—	—
(C2)	ピラゾリン系増感剤	0.08	0.07	0.06	0.07	0.10	0.08	0.05	0.04	0.06	0.04	—	—	—	—
	メルカプトベンゾ オキサゾール	—	—	0.02	—	—	0.02	—	—	—	—	—	—	—	—
	EAB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.08	—	0.06	0.07
	DETX-S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.07	0.02	—
(D)	カヤラッドDPHA	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(E)	BaSO ₄	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	SiO ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(F)	フタロシアニンブルー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他	エピコート828	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
レジスト厚(μm)		35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
光感度		A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C
底部硬化性(%)		48	49	53	47	50	48	23	27	25	24	19	18	19	17
レジスト形状 *3		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C
ビア径精度		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C
はんだ耐熱性(i)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
耐クラック性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
密着性(パフ研磨)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
密着性(化学研磨)		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B
耐溶剤性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐アルカリ性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

*1: エポキシ樹脂(I)を含有する溶液(固形分濃度:60質量%)を意味する。

*2: エポキシ樹脂(II)-aを含有する溶液(固形分濃度:60質量%)を意味する。

*3: 現像時露光量 600 mJ/cm²による評価

[0188] 註) 表2中の各材料の詳細は以下の通りである。

・イルガキュア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ジャパン(株)製、商品名)

・ダロキュアTPO: 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(BASFジャパン(株)製、商品名)

・イルガキュア907: 2-メチルー[4-(メチルチオ)フェニル]モルホリノー1-プロパノン(BASFジャパン(株)製、商品名)

・イルガキュア369: 2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノーフェニル)ブタノン-1(BASFジャパン(株)製、商品名)

- ・ピラゾリン系増感剤：1-フェニル-3-(4-tert-ブチル-スチリル)-5-(4-tert-ブチル-フェニル)-ピラゾリン
- ・EAB：4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（保土ヶ谷化学（株）製）
- ・DET-X-S：2, 4'-ジエチルチオキサントン（（日本化薬（株）製）
- ・カヤラッドDPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（日本化薬（株）製、商品名）
- ・BaSO₄：堺化学工業（株）製
- ・SiO₂：（株）龍森製
- ・エピコート828：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、商品名）

[0189] 表2に示される結果から、実施例7～12の本発明の感光性樹脂組成物は、デジタル露光であっても、光感度に優れており、底部硬化性を維持し、レジスト形状に優れたビア形状が得られた。また、永久マスキングレジスト（はんだレジスト膜）のパターンが、穴径の大きさが100 μ m且つ穴間の間隔ピッチが100 μ mのパターン、又は穴径の大きさが80 μ m且つ穴間の間隔ピッチが80 μ mという高精細なパターンであっても、周囲の太りも低減することができビア径精度に優れることが確認された。また、優れたレジスト形状だけでなく、はんだ耐熱性等の他の性状にも優れていることが確認された。これは、本発明の感光性樹脂組成物、とりわけ、(B)アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と(C2)ピラゾリン系増感剤との組み合わせにより得られる効果であると考えられる。

これに対して比較例5～12では、底部硬化性とレジスト形状の問題が解消されず、また、永久マスキングレジスト（はんだレジスト）のパターン（穴径の大きさが100 μ m且つ穴間の間隔ピッチ100 μ mのパターン、又は穴径の大きさが80 μ m且つ穴間の間隔が80 μ mのパターン）周囲の太りも発生しており不十分な結果であった。

[0190] [表3]

表3

		実施例						比較例							
		13	14	15	16	17	18	13	14	15	16	17	18	19	20
(A)	エポキシ樹脂 (I) *1	70	—	—	—	—	70	35	35	35	35	70	—	—	—
	エポキシ樹脂 (II)-a *2	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—
	エポキシ樹脂 (IV)-a *3	—	—	70	70	70	—	35	35	35	35	—	—	70	70
(B)	イルガキュア819	—	1.4	1.4	—	—	1.6	—	1.5	—	—	—	1.4	1.4	—
	ダロキュアTPO	1.5	—	—	1.5	1.6	—	—	—	1.5	—	1.5	—	—	1.5
	イルガキュア907	—	—	—	—	—	—	1.7	—	—	1.7	—	—	—	—
(C2)	アントラセン系増感剤1	0.5	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	アントラセン系増感剤2	—	—	—	0.4	—	0.5	—	—	—	0.5	—	—	—	—
	アントラセン系増感剤3	—	—	—	—	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	EAB	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	0.5	—
	DETX-S	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.5	—	0.4
(D)	カヤラッドDPHA	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(E)	BaSO ₄	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	SiO ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(F)	フタロシアニンブルー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他	エビコート828	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
光感度		A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C	C	C	C
底部硬化性 (%)		52	46	50	53	48	51	20	23	20	21	17	18	17	16
レジスト形状 *4		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C
ビア径精度		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	C	C	C	C
はんだ耐熱性 (ii)		A	A	A	A	A	A	B	B	C	B	C	B	B	C
密着性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A
耐溶剤性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐アルカリ性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

*1: エポキシ樹脂 (I) を含有する溶液 (固形分濃度: 60質量%) を意味する。

*2: エポキシ樹脂 (II)-a を含有する溶液 (固形分濃度: 80質量%) を意味する。

*3: エポキシ樹脂 (IV)-a を含有する溶液 (固形分濃度: 60質量%) を意味する。

*4: 現像時露光量 600 mJ/cm² による評価

[0191] 註) 表3中の各材料の詳細は以下の通りである。

・イルガキュア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シド (BASFジャパン (株) 製、商品名)

・ダロキュアTPO: 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 (BASFジャパン (株) 製、商品名)

・イルガキュア907: 2 - メチルー [4 - (メチルチオ) フェニル] モルフォリノー 1 - プロパノン (BASFジャパン (株) 製、商品名)

・アントラセン系増感剤1: 9, 10 - ジブトキシアントラセン

・アントラセン系増感剤2: 9, 10 - ジエトキシアントラセン

・アントラセン系増感剤3: 9, 10 - ジプロポキシアントラセン

- ・ E A B : 4 , 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン (保土ヶ谷化学 (株) 製)
- ・ D E T X - S : 2 , 4 - ジエチルチオキサントン (日本化薬 (株) 製)
- ・ カヤラッド D P H A : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (日本化薬 (株) 製、商品名)
- ・ B a S O₄ : 堺化学工業 (株) 製
- ・ S i O₂ : (株) 龍森製
- ・ エピコート 8 2 8 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱化学 (株) 製、商品名)

[0192] 表 3 に示される結果から、実施例 1 3 ~ 1 8 の本発明の感光性樹脂組成物は、優れた光硬化性を有しており、永久マスクレジスト (はんだレジスト) のパターンが、穴径の大きさが 1 0 0 μ m 且つ穴間の間隔ピッチが 1 0 0 μ m のパターン、又は穴径の大きさが 8 0 μ m 且つ穴間の間隔ピッチが 8 0 μ m という高精細なパターンであっても、優れた底部硬化性を有しており、アンダーカット、裾引き、あるいは太りが確認される、又はパターン輪郭の直線性が悪いといったことがなく、優れたレジスト形状が得られ、ビア径精度に優れることが確認された。また、優れたはんだ耐熱性と耐フラックス腐食性とを有するだけでなく、密着性、耐溶剤性、耐薬品性 (耐酸性、耐アルカリ性) 等の各種性能にも優れていることが確認された。

これに対して比較例 1 3 ~ 2 0 では、光硬化性及び底部硬化性が低く、レジスト形状はアンダーカットを呈してしまい、レジスト形状が悪かった。

[0193]

[表4]

表4

		実施例						比較例			
		19	20	21	22	23	24	21	22	23	24
(A)	エポキシ樹脂 (I) *1	55	35	40	50	35	45	35	35	35	35
	エポキシ樹脂 (II)-a *2	15	35	30	20	35	25	35	35	35	35
(B)	イルガキュア819	1.4	1.4	1.4	—	—	—	1.4	—	—	—
	ダロキュアTPO	—	—	—	1.4	1.4	1.4	—	—	—	—
	イルガキュア907	—	—	—	—	—	—	—	1.4	1.5	1.4
(C3)	イミダゾール	0.06	—	—	—	—	0.06	—	0.04	—	—
	アクリジン	—	0.06	—	0.05	—	—	—	—	0.05	—
	チタノセン	—	—	0.05	—	0.04	—	—	—	—	0.04
	イルガキュアOXE01	—	—	—	—	—	—	0.04	—	—	—
(D)	カヤラッドDPHA	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(E)	BaSO ₄	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	SiO ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(F)	フタロシアニンプール	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他	エピコート828	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
底部硬化性 (%)		51	50	49	52	53	47	25	28	27	24
レジスト形状 *3		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
ビア径精度		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
はんだ耐熱性 (i)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐クラック性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
密着性 (バフ研磨)		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
密着性 (化学研磨)		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B
耐溶剤性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐アルカリ性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

*1: エポキシ樹脂 (I) を含有する溶液 (固形分濃度: 60質量%) を意味する。

*2: エポキシ樹脂 (II)-a を含有する溶液 (固形分濃度: 60質量%) を意味する。

*3: 現像時露光量 600 mJ/cm² による評価

[0194] 註) 表4中の各材料の詳細は以下の通りである。

・イルガキュア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ジャパン (株) 製、商品名)

・ダロキュアTPO: 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 (BASFジャパン (株) 製、商品名)

・イルガキュア907: 2 - メチルー [4 - (メチルチオ) フェニル] モルホリノー 1 - プロパノン (BASFジャパン (株) 製、商品名)

・イミダゾール: 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

- ・アクリジン：1，7-ビス（9，9'-アクリジニル）ヘプタン
- ・チタノセン：ビス（ η^5 -シクロペンタジエニル）-ビス（2，6-ジフルオロ-3-（1H-ピロール-1-イル）フェニル）チタニウム
- ・イルガキュアOXE01：（1，2-オクタンジオン，1-[4-（フェニルチオ）-，2-（ α -ベンゾイルオキシム）]（BASFジャパン（株）製、商品名）
- ・カヤラッドDPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（日本化薬（株）製、商品名）
- ・BaSO₄：堺化学工業（株）製
- ・SiO₂：（株）龍森製
- ・エピコート828：ビスフェノールA型エポキシ樹脂（三菱化学（株）製、商品名）

[0195] 表4に示される結果から、実施例19～24の本発明の感光性樹脂組成物は、底部硬化性を維持し、レジスト形状に優れたビア形状が安定的に得られ、永久マスキングレジスト（はんだレジスト）のパターンが、穴径の大きさが100 μ m且つ穴間の間隔ピッチが100 μ mのパターン、又は穴径の大きさが80 μ m且つ穴間の間隔ピッチが80 μ mという高精細なパターンであっても、周囲の太りも低減することができ、ビア径精度に優れることが確認された。また、優れたレジスト形状だけでなく、はんだ耐熱性等の他の性状にも優れていることが確認された。これは、本発明の感光性樹脂組成物、とりわけ、（B）アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、（C3）光重合開始剤との組み合わせにより得られる効果であると考えられる。

これに対して比較例21～24では、底部硬化性とレジスト形状の問題が解消されず、また、永久マスキングレジストのパターン周囲の太りも発生しており不十分な結果であった。

[0196]

[表5]

表5

		実施例						比較例					
		25	26	27	28	29	30	25	26	27	28	29	30
(A)	エポキシ樹脂(I) *1	70	—	—	—	—	—	35	35	35	35	35	35
	エポキシ樹脂(II)-a *2	—	70	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂(IV)-a *3	—	—	70	—	70	—	—	—	—	—	—	—
	エポキシ樹脂(IV)-b *4	—	—	—	70	—	70	35	35	35	35	35	35
(B)	イルガキュア819	1.4	1.4	1.4	—	—	—	1.4	—	—	—	1.4	—
	ダロキュアTPO	—	—	—	1.4	1.4	1.4	—	1.4	—	—	—	1.4
	イルガキュア907	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—
(C4)	イルガノックス1010	1.5	—	—	1.5	—	—	—	—	—	1.5	—	—
	イルガノックス1035	—	1.5	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—	—
	イルガノックス1076	—	—	1.5	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—
(D)	カヤラッドDPHA	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(E)	BaSO ₄	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	SiO ₂	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(F)	フタロシアニンブルー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
その他	エピコート828	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
レジスト形状評価における 現像時露光量 (mJ/cm ²)		300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	1000	1000
表面硬化性(%)		72	71	73	68	70	71	29	31	30	29	69	68
底部硬化性(%)		47	48	49	50	47	48	25	24	22	21	45	44
レジスト形状		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B
ビア径精度		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B
はんだ耐熱性(ii)		A	A	A	A	A	A	C	C	B	C	A	A
耐フラックス腐食性		5	5	5	5	5	5	1	3	1	1	5	5
密着性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐溶剤性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
耐アルカリ性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A

*1: エポキシ樹脂(I)を含有する溶液(固形分濃度:60質量%)を意味する。

*2: エポキシ樹脂(II)-aを含有する溶液(固形分濃度:60質量%)を意味する。

*3: エポキシ樹脂(IV)-aを含有する溶液(固形分濃度:60質量%)を意味する。

*4: エポキシ樹脂(IV)-bを含有する溶液(固形分濃度:60質量%)を意味する。

[0197] 註) 表5中の各材料の詳細は以下の通りである。

・イルガキュア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シド(BASFジャパン(株)製、商品名)

・ダロキュアTPO: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(BASFジャパン(株)製、商品名)

・イルガキュア907:2-メチルー[4-(メチルチオ)フェニル]モルフォリノー1-プロパノン(BASFジャパン(株)製、商品名)

・イルガノックス1010:ペンタエリトリールテトラキス[3-(3

、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート] (BASFジャパン(株)製、商品名)

・イルガノックス1035:チオジエチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート] (BASFジャパン(株)製、商品名)

・イルガノックス1076:オクタデシル[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオナート] (BASFジャパン(株)製、商品名)

・カヤラッドDPHA:ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (日本化薬(株)製、商品名)

・BaSO₄:堺化学工業(株)製

・SiO₂: (株)龍森製

・エピコート828:ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (三菱化学(株)製、商品名)

[0198] 表5に示される結果から、実施例25~30の本発明の感光性樹脂組成物は、永久マスキレジスト(はんだレジスト)のパターンが、穴径の大きさが100μm且つ穴間の間隔ピッチが100μmのパターン、又は穴径の大きさが80μm且つ穴間の間隔ピッチが80μmという高精細なパターンであっても、優れた表面硬化性と底部硬化性とを維持し、アンダーカット、裾引き、あるいは太りが確認される、またはパターン輪郭の直線性が悪いといったことがなく、優れたレジスト形状が得られ、ビア径精度に優れることが確認された。また、優れたはんだ耐熱性と耐フラックス腐食性とを有するだけでなく、密着性、耐溶剤性、耐薬品性(耐酸性、耐アルカリ性)等の各種性能にも優れていることが確認された。

これに対して比較例25~30では、表面硬化性及び底部硬化性が低く、レジスト形状はアンダーカットを呈してしまい、比較例29及び30では、現像時の照射線量を大きくしたことで、表面硬化性及び底部硬化性は良好であったものの、ハレーションが大きくなり、パターン断面の表面部(上部)

の線幅に対して中間部（中心部）及び最深部（底部）の線幅が大きくなってしまい、レジスト形状が悪化した。

[0199] [表6]

表6

		実施例		比較例		実施例		比較例	
		31	32	31	32	33	34	33	34
(A)	エポキシ樹脂(IV)-c *1	30	30	30	30	30	30	30	30
	エポキシ樹脂(II)-b *2	23	23	24	24	23	23	24	24
(B)	イルガキュア819	0.77	0.77	0.78	—	0.77	0.77	0.78	—
	イルガキュア907	—	—	—	0.84	—	—	—	0.84
	DETX-S	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
(C5)	MBI	0.92	0.92	—	—	0.92	0.92	—	—
(D)	アロニックスM402	7.38	7.38	7.49	7.49	7.38	7.38	7.49	7.49
(E)	BaSO ₄	22.77	22.77	23.11	23.11	22.77	22.77	23.11	23.11
	SiO ₂	6.29	6.29	6.38	6.38	6.29	6.29	6.38	6.38
(F)	フタロシアニン系顔料	0.94	0.94	0.95	0.95	0.94	0.94	0.95	0.95
その他	YSLV-80XY	13.09	13.09	13.28	13.28	13.09	13.09	13.28	13.28
	RE-306	3.88	3.88	3.94	3.94	3.88	3.88	3.94	3.94
	PB-3600	3.04	3.04	3.09	3.09	3.04	3.04	3.09	3.09
	SP1108	4.01	4.01	4.07	4.07	4.01	4.01	4.07	4.07
	DICY 7	0.55	0	0	0	0.55	0	0	0
	メラミン	0	0.55	0	0	0	0.55	0	0
レジスト形状 *3		A	A	B	B	A	A	B	B
耐無電解めっき性		A	A	C	C	A	A	C	C
はんだ耐熱性 (i)		A	A	C	C	A	A	C	C
耐クラック性		A	A	C	C	A	A	C	C
密着性		A	A	A	A	A	A	A	A
耐溶剤性		A	A	A	A	A	A	A	A
耐酸性		A	A	A	A	A	A	A	A
耐アルカリ性		A	A	A	A	A	A	A	A

*1: エポキシ樹脂(IV)-cを含有する溶液(固形分濃度:73質量%)を意味する。

*2: エポキシ樹脂(II)-bを含有する溶液(固形分濃度:62質量%)を意味する。

*3: 現像時露光量 600 mJ/cm²による評価

[0200] 註) 表6中の各材料の詳細は以下の通りである。

・イルガキュア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ジャパン(株)製、商品名)

・イルガキュア907:2-メチルー[4-(メチルチオ)フェニル]モルホリノー1-プロパノン(BASFジャパン(株)製、商品名)

・DETX-S:2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬(株)製、

商品名)

- ・ M B I : メルカプトベンゾイミダゾール
- ・ フタロシアニン系顔料 : 山陽色素 (株) 製
- ・ アロニックス M 4 0 2 : ジペンタエリストールヘキサアクリレート (東亜合成 (株) 製、商品名)

- ・ B a S O₄ : 堺化学工業 (株) 製

- ・ S i O₂ : (株) 龍森製

- ・ Y S L V - 8 0 X Y : テトラメチルビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (新日鐵化学 (株) 製、商品名)

- ・ R E - 3 0 6 : ノボラック型多官能エポキシ樹脂 (日本化薬 (株) 製、商品名)

- ・ P B - 3 6 0 0 : エポキシ化ポリブタジエン (ダイセル化学 (株) 製、商品名)

- ・ S P 1 1 0 8 : ポリエステル樹脂 (日立化成 (株) 製、商品名)

- ・ D I C Y 7 : ジシアンジアミド

[0201] 表 6 に示される結果から、実施例 3 1 ~ 3 4 の本発明の感光性樹脂組成物は、感光性エレメント及び永久マスクレジスト (はんだレジスト) のパターンが、穴径の大きさが 1 0 0 μ m 且つ穴間の間隔ピッチが 1 0 0 μ m のパターン、又は穴径の大きさが 8 0 μ m 且つ穴間の間隔ピッチが 8 0 μ m という高精細なパターンであっても、アンダーカット、裾引き、あるいは太りが確認される、またはパターン輪郭の直線性が悪いといったことがなく、優れたレジスト形状が得られることが確認された。

また、耐無電界めっき性、はんだ耐熱性、耐クラック性、密着性、耐溶剤性、耐薬品性 (耐酸性、耐アルカリ性) 等の各種性能にも優れていることが確認された。

これに対して比較例 3 1 ~ 3 4 の感光性樹脂組成物は、レジスト形状が悪化すると共に、はんだ耐熱性、及び耐クラック性にも劣るものであった。

産業上の利用可能性

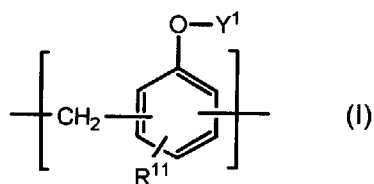
[0202] 本発明によれば、底部がえぐられるアンダーカットの発生及びレジスト上部の欠落が発生することなく、パターン輪郭の直線性が良くレジスト形状に優れ、解像性に優れたパターンを形成できる感光性樹脂組成物、微細化した穴径の大きさと穴間の間隔ピッチの形成安定性に優れた、パターン形成が可能な永久マスキングレジストを得ることができる。永久マスキングレジストは、プリント配線板に好適に用いられる。

請求の範囲

〔請求項1〕 (A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、(B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、(C 1) アルキルアミノベンゼン誘導体、(C 2) ピラゾリン系増感剤又はアントラセン系増感剤、(C 3) イミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤、(C 4) ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤、並びに(C 5) チオール基含有化合物から選ばれる少なくとも1種の(C) 添加剤と、(D) 光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物。

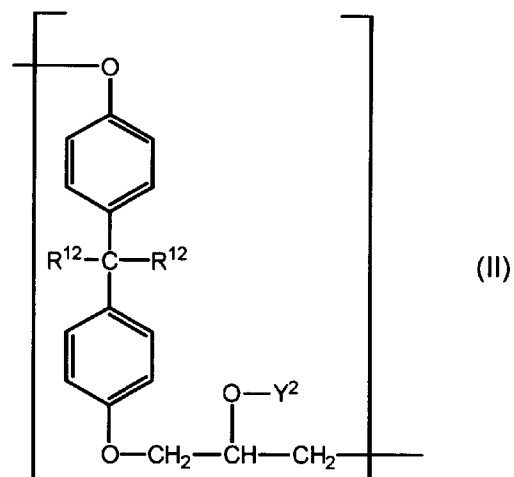
〔請求項2〕 (A) 酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂が、一般式(I)で示される構成単位を有するエポキシ樹脂、一般式(II)で示される構成単位を有するエポキシ樹脂、一般式(III)で示される構成単位を有するエポキシ樹脂、一般式(IV)で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、及び一般式(V)で示される構成単位を有するビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂から選ばれる少なくとも一種のエポキシ樹脂(a)とビニル基含有モノカルボン酸(b)とを反応させて得られる樹脂(a')と、飽和基又は不飽和基含有多塩基酸無水物(c)とを反応させて得られる樹脂である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

〔化1〕



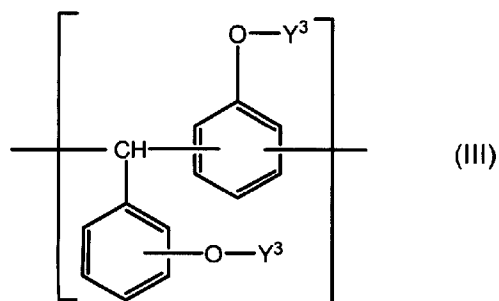
〔式(I)中、R¹¹は水素原子又はメチル基を示し、Y¹はグリシジル基を示す。〕

[化2]



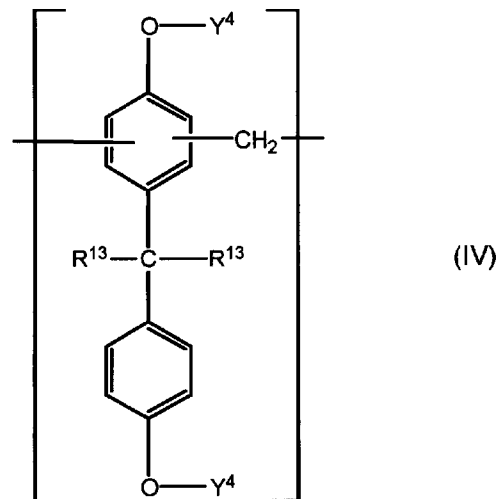
〔式（I I）中、 R^{12} は水素原子又はメチル基を示し、 Y^2 はグリシジル基を示す。複数の R^{12} は同一でも異なってもよい。〕

[化3]



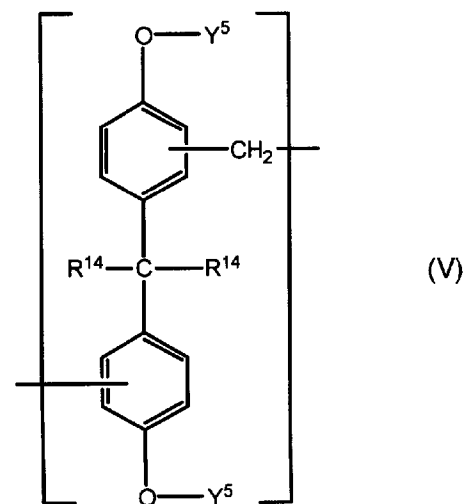
〔式（I I I）中、 Y^3 は水素原子又はグリシジル基を示し、少なくとも一つの Y^3 はグリシジル基を示し、複数の Y^3 は同一でも異なってもよい。〕

[化4]



〔式（IV）中、 R^{13} は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、スルホン基、又はトリハロメチル基を示し、 Y^4 は水素原子又はグリシジル基を示し、少なくとも一つの Y^4 はグリシジル基を示し、複数の R^{13} は同一でも異なってもよい。〕

[化5]



〔式（V）中、 R^{14} は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、スルホン基、又はトリハロメチル基を示し、 Y^5 は水素原子又はグリシジル基を示し、少なくとも一つの Y^5 はグリシジル基を示し、複数の R^{14} は同一でも異なってもよい。〕

[請求項3]

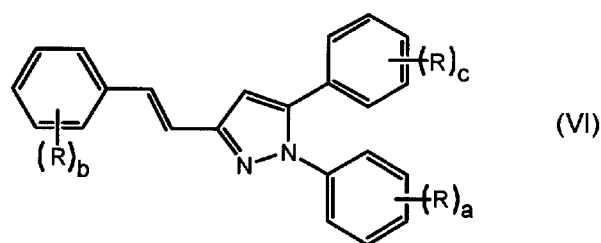
（B）アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤が、（2，6－

ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル - 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、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、(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、及びトリス (p - ヒドロキシフェニル) ホスフィンオキサイドより選ばれた少なくとも一種である、請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] (C) 添加剤が、フェニルグリシン誘導体、アミノ安息香酸誘導体、及びアミノ安息香酸エステル誘導体から選ばれる少なくとも一種の (C 1) アルキルアミノベンゼン誘導体である、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] (C) 添加剤が、下記一般式 (V 1) で示される (C 2) ピラゾリン系増感剤である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

[化6]



〔式 (V 1) 中、R は炭素数 4 ~ 12 のアルキル基を示し、a、b 及び c はそれぞれ 0 ~ 2 の整数を示し、a、b 及び c の総和は 1 ~ 6 である。a、b 及び c の総和が 2 ~ 6 のとき、同一分子中の複数の R はそれぞれ同一であっても異なってもよい。〕

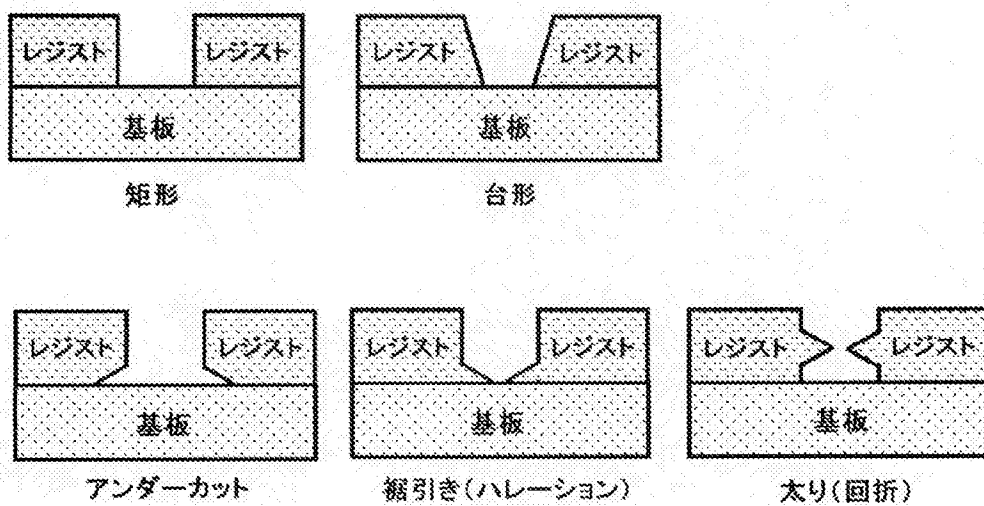
- [請求項6] (C) 添加剤が、ジアルキルアントラセン、ジフェニルアントラセン、及びジアルコキシアントラセンから選ばれる少なくとも一種の (C 2) アントラセン系増感剤である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] (C) 添加剤が、2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、1, 7-ビス (9, 9'-アクリジニル) ヘプタン、ビス (η^5 -シクロペンタジエニル)-ビス (2, 6-ジフルオロ-3- (1H-ピロール-1-イル) フェニル) チタニウム、及びビス (2, 4-シクロペンタジエニル)-ビス (2, 6-ジフルオロ-3- (1-ピリル) フェニル) チタニウムから選ばれる少なくとも一種の (C 3) 光重合開始剤である、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8] (C) 添加剤が、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の (C 4) 酸化防止剤である、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9] (C) 添加剤が、メルカプトベンゾオキサゾール、メルカプトベンゾチアゾール、及びメルカプトベンゾイミダゾールから選ばれる少なくとも一種の (C 5) チオール基含有化合物である、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10] 前記 (D) 光重合性化合物が、(メタ) アクリロイル基を含有する化合物である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項11] さらに、(E) 無機フィラーを含有する請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項12] 永久マスキレジストの形成に用いられる請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項13] 支持体と、該支持体上に請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の感

光性樹脂組成物を用いてなる感光層とを備える感光性エレメント。

[請求項14] 請求項1～12のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物により形成される永久マスクレジスト。

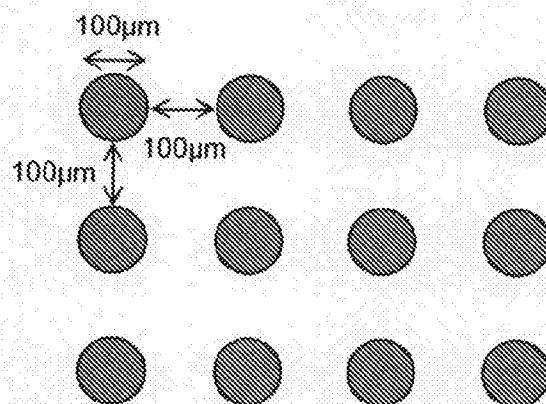
[請求項15] 請求項14に記載の永久マスクレジストを具備するプリント配線板。
。

[図1]

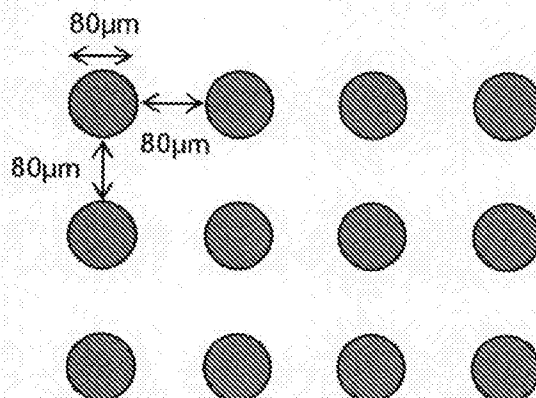


[図2]

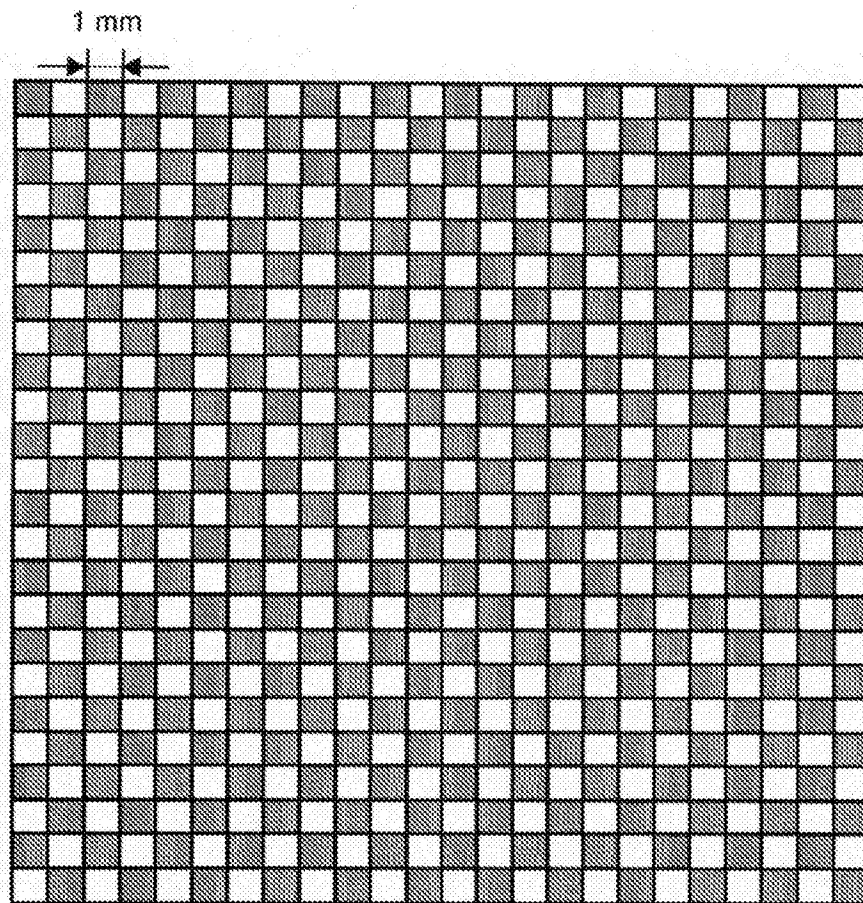
孔径: 100 μ m, ピッチ: 100 μ m



孔径: 80 μ m, ピッチ: 80 μ m



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G59/17(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/029(2006.01)i, H01L21/027(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)

G03F7/004, C08F290/14, C08G59/17, G03F7/027, G03F7/029, H01L21/027, H05K3/28

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	JP 2007-052392 A (Fujifilm Corp.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims 1, 2; examples (Family: none)	1-4, 10-15
X	JP 2007-078890 A (Fujifilm Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), example 8 (Family: none)	1-4, 10-15
X	JP 2007-256788 A (Fujifilm Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), comparative example 6 (Family: none)	1-4, 10-15

☒ 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
20 October, 2014 (20.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070400

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-123410 A (Taiyo Holdings Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), example 4 & JP 5031578 B & US 2009/0029181 A1 & WO 2007/111336 A1 & KR 10-2008-0113379 A & CN 101410757 A & TW 200806130 A	1-3, 10-15 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/070400

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
(See extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
1-4 and 10-15

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The invention according to claim 1 relates to a photosensitive resin composition comprising an acid-modified vinyl group-containing epoxy resin, an acylphosphine oxide-based photopolymerization initiator and a photopolymerizable compound, said composition further comprising at least one kind of an additive selected from among an alkylaminobenzene derivative, a pyrazoline-based sensitizer or an anthracene-based sensitizer, at least one kind of a photopolymerization initiator selected from among an imidazole-based photopolymerization initiator, an acridine-based photopolymerization initiator and a titanocene-based photopolymerization initiator, at least one kind of an antioxidant selected from among a hindered phenol-based antioxidant, a quinone-based antioxidant, an amine-based antioxidant, a sulfur-based antioxidant and a phosphorus-based antioxidant, and a thiol group-containing compound.

However, the technical feature "a photosensitive resin composition comprising an acid-modified vinyl group-containing epoxy resin, an acylphosphine oxide-based photopolymerization initiator and a photopolymerizable compound" does not make a contribution over the prior art in the light of the disclosures in the following documents 1 to 4. Thus, this technical feature cannot be considered as a special technical feature.

Referring the Examples of the present application, the purposes to be solved respectively by adding an alkylaminobenzene derivative, etc. differ from group of compounds to be added to group of compounds to be added. Therefore, these technical features cannot be considered as the same or corresponding special technical features (particular attention should be paid to the fact that EAB listed in [Table 2] etc. corresponds to an alkylaminobenzene derivative that is described in the present invention).

Further, there is no other same or corresponding special technical feature.

Accordingly, claims are classified into six inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) the part of claim 1 that contains an alkylaminobenzene derivative, and claims 2 to 4 and 10 to 15 depending thereon.

A photosensitive resin composition comprising an acid-modified vinyl group-containing epoxy resin, an acylphosphine oxide-based photopolymerization initiator, an alkylaminobenzene derivative and a photopolymerizable compound.

(Invention 2) the part of claim 1 that contains a pyrazoline-based sensitizer, and claims 2, 3, 5 and 10 to 15 depending thereon.

A photosensitive resin composition comprising an acid-modified vinyl group-containing epoxy resin, an acylphosphine oxide-based photopolymerization initiator, a pyrazoline-based sensitizer and a photopolymerizable compound.

(Invention 3) the part of claim 1 that contains an anthracene-based sensitizer, and claims 2, 3, 6 and 10 to 15 depending thereon.

A photosensitive resin composition comprising an acid-modified vinyl group-containing epoxy resin, an acylphosphine oxide-based photopolymerization initiator, an anthracene-based sensitizer and a photopolymerizable compound.

(Continued to next extra sheet)

(Invention 4) the part of claim 1 that contains at least one kind of a photopolymerization initiator selected from among an imidazole-based photopolymerization initiator, an acridine-based photopolymerization initiator and a titanocene-based photopolymerization initiator, and claims 2, 3, 7 and 10 to 15 depending thereon.

A photosensitive resin composition comprising an acid-modified vinyl group-containing epoxy resin, an acylphosphine oxide-based photopolymerization initiator, at least one kind of a photopolymerization initiator selected from among an imidazole-based photopolymerization initiator, an acridine-based photopolymerization initiator and a titanocene-based photopolymerization initiator and a photopolymerizable compound.

(Invention 5) the part of claim 1 that contains at least one kind of an antioxidant selected from among a hindered phenol-based antioxidant, a quinone-based antioxidant, an amine-based antioxidant, a sulfur-based antioxidant and a phosphorus-based antioxidant, and claims 2, 3, 8 and 10 to 15 depending thereon.

A photosensitive resin composition comprising an acid-modified vinyl group-containing epoxy resin, an acylphosphine oxide-based photopolymerization initiator, at least one kind of an antioxidant selected from among a hindered phenol-based antioxidant, a quinone-based antioxidant, an amine-based antioxidant, a sulfur-based antioxidant and a phosphorus-based antioxidant and a photopolymerizable compound.

(Invention 6) the part of claim 1 that contains a thiol group-containing compound, and claims 2, 3 and 9 to 15 depending thereon.

A photosensitive resin composition comprising an acid-modified vinyl group-containing epoxy resin, an acylphosphine oxide-based photopolymerization initiator, a thiol group-containing compound and a photopolymerizable compound.

Inventions 2-6 are not relevant to inventions which involve all of the matters to define the invention in Invention 1 and which have a same category. Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into Invention 1, Invention 2-6 are not relevant to inventions on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on Inventions 2-6 together with Invention 1.

Document 1: JP 2007-052392 A (Fujifilm Corp.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims 1, 2; examples (Family: none)

Document 2: JP 2007-078890 A (Fujifilm Corp.), 29 March 2007 (29.03.2007), example 8 (Family: none)

Document 3: JP 2007-256788 A (Fujifilm Corp.), 04 October 2007 (04.10.2007), comparative example 6 (Family: none)

Document 4: JP 2012-123410 A (Taiyo Holdings Co., Ltd.), 28 June 2012 (28.06.2012), example 4 & JP 5031578 B & US 2009/0029181 A1 & WO 2007/111336 A1 & KR 10-2008-0113379 A & CN 101410757 A & TW 200806130 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08F290/14(2006.01)i, C08G59/17(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i,
G03F7/029(2006.01)i, H01L21/027(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（I P C））

Int.Cl. G03F7/004, C08F290/14, C08G59/17, G03F7/027, G03F7/029, H01L21/027, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2007-052392 A（富士フイルム株式会社）2007. 03. 01, 【請求項 1】、【請求項 2】、【実施例】 （ファミリーなし）	1 - 4, 1 0 - 1 5
X	JP 2007-078890 A（富士フイルム株式会社）2007. 03. 29, 実施例 8 （ファミリーなし）	1 - 4, 1 0 - 1 5
X	JP 2007-256788 A（富士フイルム株式会社）2007. 10. 04,	1 - 4, 1 0

☒ 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

2 0 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

外川 敬之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

3 7 1 8

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
	比較例 6 (ファミリーなし)	— 1 5
X A	JP 2012-123410 A (太陽ホールディングス株式会社) 2012. 06. 28, 実施例 4 & JP 5031578 B & US 2009/0029181 A1 & WO 2007/111336 A1 & KR 10-2008-0113379 A & CN 101410757 A & TW 200806130 A	1 — 3, 1 0 — 1 5 4

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。

請求項1にかかる発明は、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物において、アルキルアミノベンゼン誘導体、ピラゾリン系増感剤又はアントラセン系増感剤、イミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤、並びにチオール基含有化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤を含むものである。

（続く）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

請求項 1 - 4, 10 - 15

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第 III 欄の続き

しかしながら、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物という技術的特徴は、下記文献 1－4 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。そして、本願実施例を参酌すると、アルキルアミノベンゼン誘導体等を添加する点は、上記添加される化合物群ごとにそれぞれ別の課題を解決するものであるから、同一の又は対応する特別な技術的特徴であるともいえない（特に、[表 2]等に記載の EAB は、本願発明に言うアルキルアミノベンゼン誘導体に該当する点に注意されたい。）。また、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

よって、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する 6 の発明に区分される。

（発明 1）請求項 1 のうちアルキルアミノベンゼン誘導体を含有する部分と、それを引用する請求項 2－4、10－15

酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、アルキルアミノベンゼン誘導体と、光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物。

（発明 2）請求項 1 のうちピラゾリン系増感剤を含有する部分と、それを引用する請求項 2、3、5、10－15

酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、ピラゾリン系増感剤と、光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物。

（発明 3）請求項 1 のうちアントラセン系増感剤を含有する部分と、それを引用する請求項 2、3、6、10－15

酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、アントラセン系増感剤と、光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物。

（発明 4）請求項 1 のうちイミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤を含有する部分と、それを引用する請求項 2、3、7、10－15

酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、イミダゾール系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、及びチタノセン系光重合開始剤から選ばれる少なくとも一種の光重合開始剤と、光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物。

（発明 5）請求項 1 のうちヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤を含有する部分と、それを引用する請求項 2、3、8、10－15

酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、キノン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、及びリン系酸化防止剤から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤と、光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物。

（発明 6）請求項 1 のうちチオール基含有化合物を含有する部分と、それを引用する請求項 2、3、9－15

酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤と、チオール基含有化合物と、光重合性化合物とを含む感光性樹脂組成物。

発明 2－6 は、発明 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではないし、発明 1 に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、発明 1 とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もない。

文献 1 : JP 2007-052392 A (富士フイルム株式会社) 2007. 03. 01, 【請求項 1】、【請求項 2】、
【実施例】 (ファミリーなし)
文献 2 : JP 2007-078890 A (富士フイルム株式会社) 2007. 03. 29, 実施例 8 (ファミリーなし)
文献 3 : JP 2007-256788 A (富士フイルム株式会社) 2007. 10. 04, 比較例 6 (ファミリーなし)
文献 4 : JP 2012-123410 A (太陽ホールディングス株式会社) 2012. 06. 28, 実施例 4 & JP
5031578 B & US 2009/0029181 A1 & WO 2007/111336 A1 & KR 10-2008-0113379 A & CN 101410757
A & TW 200806130 A