(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2021-89442
(P2021-89442A)
(43)公開日　令和3年6月10日(2021.6.10)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
G03F 7/027	(2006.01)	G03F	7/027	513	2H225
		G03F	7/027	502	

審査請求 有　請求項の数 1　OL　（全 27 頁）

(21)出願番号　特願2021-37103(P2021-37103)
(22)出願日　令和3年3月9日(2021.3.9)
(62)分割の表示　特願2018-508291(P2018-508291)の分割
原出願日　平成28年3月31日(2016.3.31)

(71)出願人　000004455
昭和電工マテリアルズ株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100169454
弁理士　平野　裕之
(74)代理人　100160897
弁理士　古下　智也
(72)発明者　小野　敬司
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　昭和電工マテリアルズ株式会社内

最終頁に続く

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

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

【特許請求の範囲】
【請求項１】
（Ａ）成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する高分子量体と、（Ｂ）成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する低分子量体と、（Ｃ）成分：光重合開始剤と、を含有し、該（Ｂ）成分が、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む、感光性樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示は、感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、硬化物の製造方法、積層体、及び電子部品に関する。
【背景技術】
【０００２】
半導体集積回路（ＬＳＩ）又は配線板の製造分野において、導体パターンを作製するためのレジストとして、感光性材料が用いられている。例えば、配線板の製造において、感光性樹脂組成物を用いてレジストを形成し、次いで、メッキ処理によって、導体パターン、メタルポスト等を形成している。より具体的には、支持体(基板)上に、感光性樹脂組成物等を用いて感光層を形成し、該感光層を所定のマスクパターンを介して露光し、次いで、導体パターン、メタルポスト等を形成する部分を選択的に除去（剥離）できるように現像処理することで、レジストパターン（レジスト）を形成する。次いで、この除去された部分に、銅等の導体をメッキ処理によって形成した後、レジストパターンを除去することにより、導体パターン、メタルポスト等を備える配線板を製造できる。
【０００３】
従来、レジストパターンを除去した後、金属メッキを成長させることで、厚い導体パターン、メタルポストが作製されていた。このような要求に対応するために、例えば、厚膜用感光性レジストとして、３０μｍ程度、厚くても、感光層の厚みが６５μｍ程度のものが用いられていた(特許文献１及び２参照)。
また、近年、さらなる高性能化のために、金属イオン希薄層のうち、選択的にめっき成長させたい方向に存在する層をめっき液により破壊しながらめっき処理をすることで、導体層を厚み１５０μｍ程度まで厚く形成することが試みられている(特許文献３参照)。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２０１５－０３４９２６号公報
【特許文献２】特開２０１４－０７４７７４号公報
【特許文献３】特開２０１４－０８０６７４号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかし、従来の厚膜用感光性レジストでは、例えば、７０μｍ以上という厚い感光層の形成が求められるような場合に、底部まで、光が通りにくく、パターン形状が悪化する場合があった。また、特許文献３に記載の方法では、金属イオン希薄層を部分的に破壊しながらめっきを進めるため、安定して優れたパターンを形成することは困難であった。そのため、７０μｍ、更には従来のものより厚い１５０μｍ、又は、それ以上の厚みの感光層を形成した場合であっても、優れたパターン形成性を有する感光性レジストが求められている。
【０００６】
そこで、本開示が解決しようとする課題は、以上の事情に鑑みてなされたものであり、例えば、７０μｍ以上という厚い感光層を形成する場合であっても優れたパターン形成性を有する感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、硬化物の製造方法、積層体、及び、電

子部品（以下、「感光性樹脂組成物等」と称することがある。）を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記の構成を有する感光性樹脂組成物等により解決できることを見出した。本開示は、下記の感光性樹脂組成物等を提供するものである。
【０００８】
［１］（Ａ）成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する高分子量体と、（Ｂ）成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する低分子量体と、（Ｃ）成分：光重合開始剤と、を含有し、該（Ｂ）成分が、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む、感光性樹脂組成物。
［２］上記［１］に記載の感光性樹脂組成物を用いた感光層を有する、感光性樹脂フィルム。
［３］基板上に上記［１］に記載の感光性樹脂組成物、又は上記［２］に記載の感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程、該感光層の少なくとも一部に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程、及び、該感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、樹脂パターンを形成する工程を順に有する、硬化物の製造方法。
［４］上記［１］に記載の感光性樹脂組成物の硬化物を備える積層体。
［５］上記［１］に記載の感光性樹脂組成物の硬化物を備える電子部品。
【発明の効果】
【０００９】
本開示によれば、例えば、７０μｍ以上という厚い感光層を形成する場合であっても優れたパターン形成性を有する感光性樹脂組成物等を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】実施例で用いる解像度評価用マスクの一例を示す模式図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、本開示について、詳細に説明する。
本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示し、段階的に記載される最小値及び最大値は、任意に組み合わせてもよい。また、本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。
「（メタ）アクリル酸」とは、「アクリル酸」及びそれに対応する「メタクリル酸」の少なくとも一方を意味し、（メタ）アクリレート等の他の類似表現についても同様である。
【００１２】
［感光性樹脂組成物］
本開示における実施形態に係る（以後、単に本実施形態と称する場合がある。）感光性樹脂組成物は、（Ａ）成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する高分子量体と、（Ｂ）成分：光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する低分子量体と、（Ｃ）成分：光重合開始剤と、を含有し、該（Ｂ）成分が、光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む、感光性樹脂組成物である。
本明細書において、「固形分」とは、感光性樹脂組成物に含まれる水、溶媒等の揮発する物質を除いた不揮発分のことであり、該樹脂組成物を乾燥させた際に、揮発せずに残る成分を示し、また室温（２５℃）で液状、水飴状、及びワックス状のものも含む。以下、各成分について、説明する。

【００１３】
＜（Ａ）成分：高分子量体＞
本実施形態の感光性樹脂組成物は、（Ａ）成分として光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する高分子量体を含む。「高分子量体」とは、重量平均分子量２，０００以上である化合物を意味する。なお、本明細書において、重量平均分子量（Ｍｗ）の値は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（ＧＰＣ）法によって、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を用いて標準ポリスチレン換算により求めた値である。
（Ａ）成分の高分子量体が有する光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基；アリル基、ビニル基等のアルケニル基などのエチレン性不飽和基、などが挙げられる。パターン形成性を向上させる観点から、（Ａ）成分は、光重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する高分子量体を含んでもよく、更に、炭素－窒素結合としてウレタン結合を有する高分子量体を含んでもよい。光重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する高分子量体としては（メタ）アクリレートが挙げられ、更に、炭素－窒素結合としてウレタン結合を有する高分子量体としては、ウレタン（メタ）アクリレートが挙げられる。
また、（Ａ）成分は、鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、及び芳香環骨格からなる群から選ばれる少なくとも１種の骨格を有する高分子量体を含んでもよい。
【００１４】
（Ａ）成分は、これらの光重合性官能基を少なくとも１つ、及び炭素－窒素結合を少なくとも１つ有するものである。また、（Ａ）成分の高分子量体に含まれる光重合性官能基の総数（官能基数）は、パターン形成性、耐熱性向上の観点から、一分子中に、２～１５、また、得られる硬化物の物性及び特性を安定化させる観点から、２～１２、又は、２～１０から適宜選択すればよい。
【００１５】
（Ａ）成分のウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、水酸基を有する（メタ）アクリレートと、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物との反応生成物が挙げられる。
水酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、例えば、１分子中に水酸基を少なくとも１つ、及び（メタ）アクリロイル基を少なくとも１つ有する化合物が挙げられる。より具体的には、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－（ｏ－フェニルフェノキシ）プロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－（１－ナフトキシ）プロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－（２－ナフトキシ）プロピル（メタ）アクリレート等の単官能（メタ）アクリレート、これらのエトキシ化体、これらのプロポキシ化体、これらのエトキシ化プロポキシ化体、及びこれらのカプロラクトン変性体；トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ビス（２－（メタ）アクリロイロキシエチル）（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレート等の２官能（メタ）アクリレート、これらのエトキシ化体、これらのプロポキシ化体、これらのエトキシ化プロポキシ化体、及びこれらのカプロラクトン変性体；シクロヘキサンジメタノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールＡ型エポキシジ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールＦ型エポキシジ（メタ）アクリレート、ヒドロキノン型エポキシジ（メタ）アクリレート、レゾルシノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、カテコール型エポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡ型エポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦ型エポキシジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡＦ型エポキシジ（メタ）アクリレート、ビフェノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、フルオレンビスフェノール型エポキシジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸モノアリル型エポキシジ(メタ）アクリレート等の２官能エポキシ（メタ）アクリレート；ジトリメチロールプロパントリ（メ

タ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等の３官能以上の（メタ）アクリレート、これらのエトキシ化体、これらのプロポキシ化体、これらのエトキシ化プロポキシ化体、及びこれらのカプロラクトン変性体；フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシポリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸型エポキシトリ(メタ）アクリレート等の３官能以上のエポキシ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等のヒドロキシプロピル化体、などが挙げられる。

これらは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００１６】

ここで、（メタ）アクリレートのエトキシ化体、プロポキシ化体、エトキシ化プロポキシ化体、及びヒドロキシプロピル化体は、例えば、上記（メタ）アクリレートの原料となるアルコール化合物（又はフェノール化合物）に、各々１以上のエチレンオキシド基、プロピレンオキシド基、エチレンオキシド基及びプロピレンオキシド基、並びにヒドロキシプロピル基を付加したものを原料として用いて得られるものである。

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

【００１７】

イソシアネート基を有するイソシアネート化合物としては、１分子中にイソシアネート基を少なくとも１つ有する化合物が挙げられ、１分子中にイソシアネート基を１～３つ有する化合物であってもよい。より具体的には、エチルイソシアネート、プロピルイソシアネート、ブチルイソシアネート、オクタデシルイソシアネート、２－イソシアネートエチル（メタ）アクリレート等の脂肪族モノイソシアネート化合物；シクロヘキシルイソシアネート等の脂環式モノイソシアネート化合物；フェニルイソシアネート等の芳香族モノイソシアネート化合物などのモノイソシアネート化合物、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイシシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；１，３－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、２,５－ビス（イソシアナトメチル）ノルボルネン、ビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）メタン、１，２－ビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）エタン、２，２－ビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）プロパン、２，２－ビス（４－イソシアナトシクロヘキシル）ヘキサフルオロプロパン、ビシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ジイソシアネート化合物；１，４－フェニレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－トリレンジイソシアネート、２，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート、ｏ－キシリレンジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ナフタレン－１，５－ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物などのジイソシアネート化合物、また、これらジイソシアネート化合物のウレトジオン型二量体、イソシアヌレート型、ビウレット型三量体等の多量体などが挙げられる。これらは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができ、また、多量体を構成する２つ、又は３つのイソシアネート化合物は、同一でも異なっていてもよい。

【００１８】

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

、及びイソシアヌレート型多量体（イソシアヌレート型ポリイソシアネート）から適宜選択すればよい。

【００１９】

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

【００２０】

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

【００２１】

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

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

【００２２】

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

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

【００２３】

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

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

【００２４】

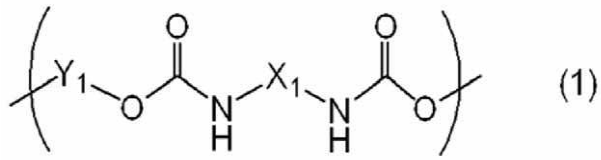
また、ここで用いられる水酸基を有する（メタ）アクリレートとしては、上記の水酸基を有する（メタ）アクリレートと、イソシアネート基を有するイソシアネート化合物との反応生成物に用いられる（メタ）アクリレートとして例示したものが挙げられる。

【００２５】

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

【００２６】

【化１】



(1)

【００２７】

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

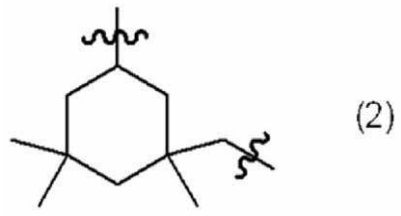
【００２８】

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

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

【００２９】

【化２】



(2)

【００３０】

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

中でも、パターン形成性を向上させ、また重合後のガラス転移点（Ｔｇ）を高くして耐水性を向上させる観点から、鎖状炭化水素骨格を有する２価の有機基としては、炭素数１～２０、２～１６、２～１４の飽和ジオール化合物から水酸基を除いた残基から適宜選択

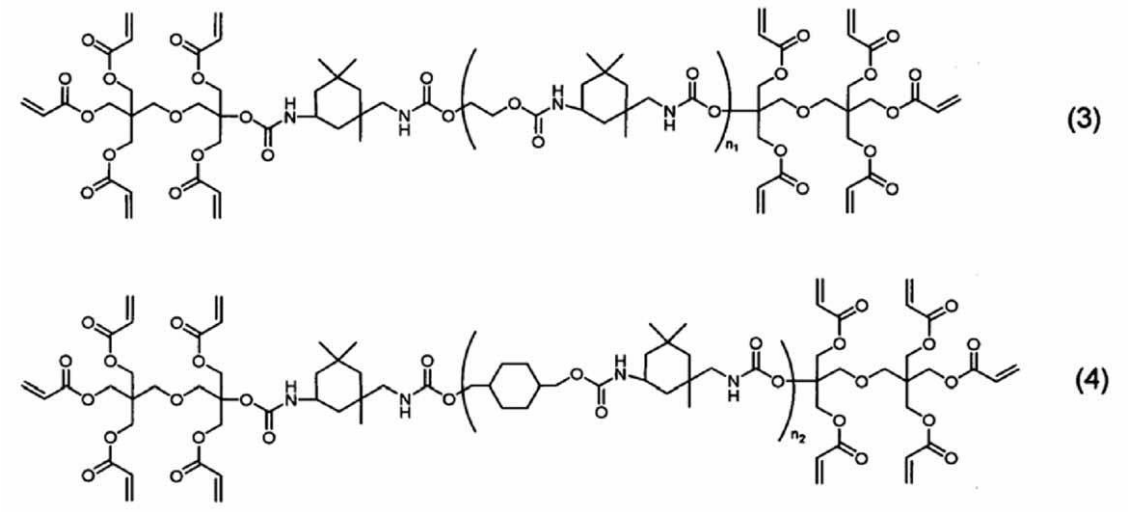
すればよく、より具体的には、エチレングリコール、オクタデカンジオールから水酸基を除いた残基から適宜選択すればよい。また、これと同じ観点から、脂環式骨格を有する２価の有機基としては、炭素数５～２０、５～１８、６～１６の脂環式骨格を有するジオール化合物から水酸基を除いた残基から適宜選択すればよく、より具体的には、１，３－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール等の各種シクロヘキサンジオール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等の各種シクロヘキサンジメタノールから水酸基を除いた残基から適宜選択すればよい。

【００３１】

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

【００３２】

【化３】



【００３３】

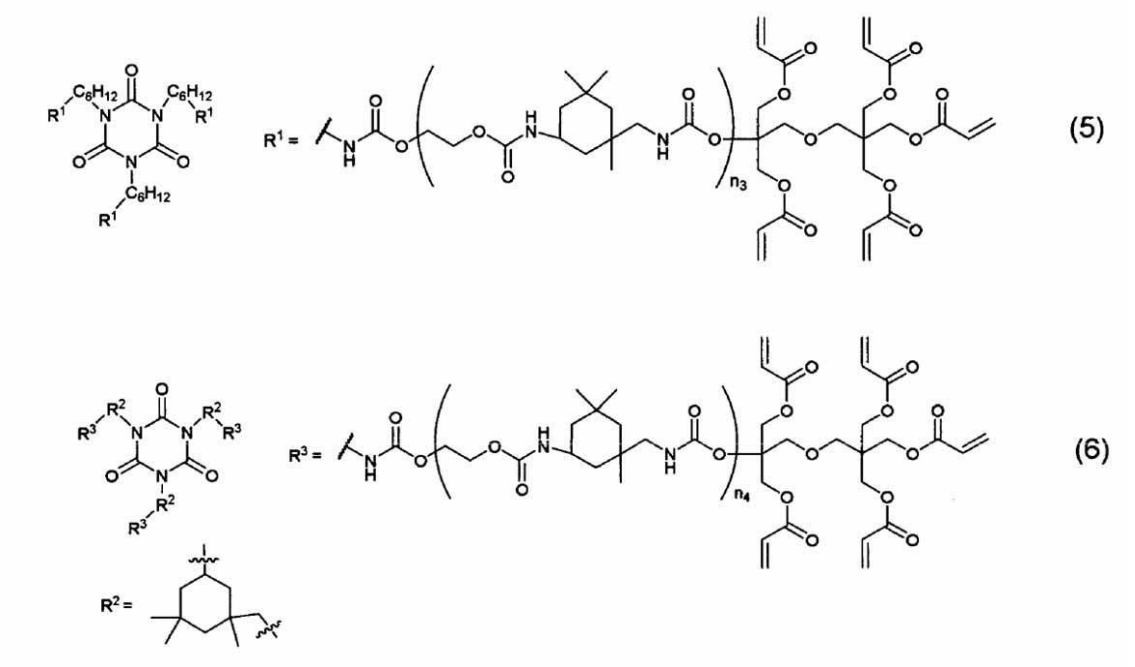
一般式（３）及び（４）中、n_1及びn_2は各々独立に３～２０の整数を示す。

【００３４】

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

【００３５】

【化４】



【００３６】

一般式（５）及び（６）中、ｎ$_3$及びｎ$_4$は各々独立に２～２０の整数を示す。

【００３７】

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

また、上記一般式（１）で表される構造単位を有するウレタンメタクリレートを含む市販品としては、例えば、ＵＮ－６０６０ＰＴＭ（官能基数：２、Ｍｗ：６，０００、商品名、根上工業（株）製）等が挙げられる。なお、以上の記載において、括弧内の官能基数、及びＭｗは、各々ウレタン（メタ）アクリレートに含まれる（メタ）アクリロイル基の総数、及び重量平均分子量である。

【００３８】

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

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

【００３９】

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

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

【００４０】

（Ａ）成分の高分子量体の重量平均分子量は、２，０００以上であり、樹脂組成物の塗布性、解像度の向上の観点から、２，５００以上であってもよく、更に現像性、相溶性の向上の観点から、３，０００以上であってもよい。一方、重量平均分子量の上限値は、樹脂組成物の塗布性、解像性の向上の観点から、４０，０００以下、又は、３０，０００以下であってもよく、更に現像性、相溶性の向上の観点から、２０，０００以下であってもよい。

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

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

【００４１】

（Ａ）成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、１０質量％以上、３０質量％以上、又は、５０質量％以上から適宜選択すればよい。含有量が１０質量％以上であれば、塗布性が向上し、厚い感光層を形成した場合であっても、優れたパターン形成性が得られる。

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

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

【００４２】

＜（Ｂ）成分：低分子量体＞

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（Ｂ）成分として光重合性官能基及び炭素－窒素結合を有する低分子量体を含み、該（Ｂ）成分は光重合性官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含む。「低分子量体」とは、重量平均分子量２，０００未満である化合物を意味する。

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

感度が向上する。また、低分子量体が、炭素－窒素結合を更に有することで、ラジカル重合の連鎖移動剤として働くことが可能であり、優れたパターン形成性を得ることができる。

【００４３】

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

【００４４】

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

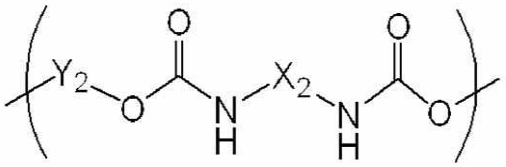
【００４５】

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

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

【００４６】

【化５】



(7)

【００４７】

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

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

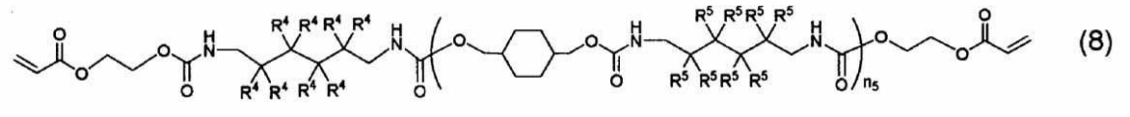
【００４８】

（Ｂ）成分として用い得るウレタンアクリレートとしては、具体的には、例えば、下記

一般式（８）で表される化合物が挙げられる。

【００４９】

【化６】



【００５０】

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

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

【００５１】

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

【００５２】

（Ｂ）成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、３質量％以上、５質量％以上、１０質量％以上、又は、２０質量％以上から適宜選択してもよい。含有量が３質量％以上であれば、厚い感光層を形成した場合であっても優れたパターン形成性が得られ、また硬化物の優れた剛性も得られる。これと同様の観点から、（Ｂ）成分の含有量の上限値は、感光性樹脂組成物の固形分全量基準として、７０質量％以下、６０質量％以下、又は、５０質量％以下から適宜選択すればよい。

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

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

【００５３】

＜（Ｃ）成分：光重合開始剤＞

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

ものであれば特に制限はなく、通常用いられる光重合開始剤から適宜選択することができる。パターン形成性を向上させる観点から、活性光線により遊離ラジカルを生成するもの、例えば、アシルホスフィンオキサイド系、オキシムエステル系、芳香族ケトン系、キノン系、アルキルフェノン系、イミダゾール系、アクリジン系、フェニルグリシン系、クマリン系等の光重合開始剤が挙げられる。

【００５４】

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

【００５５】

オキシムエステル系光重合開始剤は、オキシムエステル結合を有する光重合開始剤であり、例えば、１，２－オクタンジオン－１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）（商品名：ＯＸＥ－０１、ＢＡＳＦ社製）、１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］エタノン１－（Ｏ－アセチルオキシム）（商品名：ＯＸＥ－０２、ＢＡＳＦ社製）、１－フェニル－１，２－プロパンジオン－２－［Ｏ－（エトキシカルボニル）オキシム］（商品名：Ｑｕａｎｔａｃｕｒｅ－ＰＤＯ、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

【００５６】

芳香族ケトン系光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、Ｎ，Ｎ’－テトラメチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン（ミヒラーケトン）、Ｎ，Ｎ’－テトラエチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４－メトキシ－４’－ジメチルアミノベンゾフェノン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（商品名：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－６５１、ＢＡＳＦ社製）、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン（商品名：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９、ＢＡＳＦ社製）、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノ－プロパン－１－オン（商品名：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－９０７、ＢＡＳＦ社製）等が挙げられる。

【００５７】

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

【００５８】

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

９５９、ＢＡＳＦ社製）、２－ヒドロキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオニル）－ベンジル］フェニル｝－２－メチルプロパン－１－オン（商品名：ＩＲＧＡＣＵＲＥ－１２７、ＢＡＳＦ社製）などが挙げられる。

【００５９】

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

【００６０】

アクリジン系光重合開始剤としては、例えば、９－フェニルアクリジン、１，７－ビス（９，９'－アクリジニル）ヘプタン等が挙げられる。

【００６１】

フェニルグリシン系光重合開始剤としては、例えば、Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－メチル－Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルグリシン等が挙げられる。

【００６２】

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

【００６３】

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

【００６４】

（Ｃ）成分の含有量としては、感光性樹脂組成物により形成する感光層の厚み（乾燥後の厚み）５０μｍにおける、波長３６５ｎｍの光に対する吸光度が０．３５以下となる量、０．３以下となる量、０．２以下となる量、又は、０．１以下となる量から適宜選択すればよい。上記含有量とすることで、例えば、７０μｍ以上という厚い感光層でパターンを形成した場合であっても、感光層の底部（感光層の基板側の面）まで光が通りやすくなるため、パターン形成性を向上させることができる。ここで、吸光度は、例えば紫外可視分光光度計（製品名：Ｕ－３３１０　Ｓｐｅｃｔｒｏｐｈｏｔｏｍｅｔｅｒ、（株）日立ハイテクノロジーズ製）を用いて、リファレンスにポリエチレンテレフタレートフィルム単体を用いる等して、波長３６５ｎｍの光に対する吸光度を測定することができる。また、感光層の厚みが５０μｍのときの波長３６５ｎｍの光に対する吸光度は、厚みが５０μｍ以外の感光層の吸光度を、ランベルトベールの法則に基づいて厚み５０μｍの吸光度に換算して求めることもできる。

【００６５】
　また、上記の（Ｃ）成分に加えて、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル－４－ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光重合開始助剤を（Ｃ’）成分として用いることができる。これらの（Ｃ’）成分は、単独で、又は２種以上を組合せて用いることもできる。
【００６６】
　（Ｃ）成分の含有量は、上記の通り、感光層の厚み５０μｍにおける吸光度により適宜決定すればよく、通常、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、０．０５～２０質量％、０．１～１０質量％、又は、０．１５～５質量％から適宜選択すればよい。上記含有量とすることで、感光性樹脂組成物の感度を向上させ、レジスト形状の悪化を抑制することができ、パターン形成性を向上させることができる。
【００６７】
＜（Ｄ）成分：熱ラジカル重合開始剤＞
　また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、更に（Ｄ）熱ラジカル重合開始剤を含有することができる。（Ｄ）成分としては、特に制限はなく、例えば、α，α’－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、ｔ－ブチルクミルパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド；１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－２－メチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔ－ヘキシルパーオキシ）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール；ｐ－メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ビス（４－ｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ－２－エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ－３－メトキシブチルパーオキシカーボネート等のパーオキシカーボネート；ｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、１，１，３，３－テトラメチルブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ヘキシルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔ－ブチルパーオキシラウリレート、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルモノカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔ－ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステルなどの過酸化物系重合開始剤、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス（４－メトキシ－２’－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系重合開始剤などが挙げられる。
【００６８】
　（Ｄ）成分としては、パターン形成性を向上させる観点から、過酸化物系重合開始剤、ジアルキルパーオキシド系重合開始剤が挙げられ、中でもジクミルパーオキシドを選択することができる。また、（Ｄ）成分は、単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。
【００６９】
　（Ｄ）成分を含む場合、その含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、０．１～１０質量％、０．２～５質量％、又は、０．３～１．５質量％から適宜選択すれ

ばよい。上記含有量とすることで、感光性樹脂組成物の耐熱性を向上させ、永久膜として使用した際の信頼性が向上する。

【００７０】

＜（Ｅ）成分：無機フィラ＞

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

（Ｅ）成分としては、例えば、シリカ（SiO_2）、アルミナ（Al_2O_3）、チタニア（TiO_2）、酸化タンタル（Ta_2O_5）、ジルコニア（ZrO_2）、窒化ケイ素（Si_3N_4）、チタン酸バリウム（$BaO \cdot TiO_2$）、炭酸バリウム（$BaCO_3$）、炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）、水酸化アルミニウム（$Al(OH)_3$）、水酸化マグネシウム（$Mg(OH)_2$）、チタン酸鉛（$PbO \cdot TiO_2$）、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（$MgO \cdot Al_2O_3$）、ムライト（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）、コーディエライト（$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$）、タルク（$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$）、チタン酸アルミニウム（$TiO_2 \cdot Al_2O_3$）、イットリア含有ジルコニア（$Y_2O_3 \cdot ZrO_2$）、ケイ酸バリウム（$BaO \cdot 8SiO_2$）、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（$MgO \cdot TiO_2$）、ハイドロタルサイト、雲母、焼成カオリン、カーボン（Ｃ）等を使用することができる。これらの無機フィラは、単独で、又は２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００７１】

（Ｅ）成分の平均粒径は、接着性、耐熱性、及び硬化物の剛性を向上させる観点から、０．０１～３μｍ、０．０１～２μｍ、又は、０．０２～１μｍから適宜選択すればよい。ここで、（Ｅ）成分の平均粒径は、感光性樹脂組成物中に分散した状態での無機フィラの平均粒径であり、以下のように測定して得られる値とする。まず、感光性樹脂組成物をメチルエチルケトンで１，０００倍に希釈（又は溶解）させた後、サブミクロン粒子アナライザ（商品名：Ｎ５、ベックマン・コールター（株）製）を用いて、国際標準規格ＩＳＯ１３３２１に準拠して、屈折率１．３８で、溶剤中に分散した粒子を測定し、粒度分布における積算値５０％（体積基準）での粒子径を平均粒径とする。また、キャリアフィルム上に設けられる感光層、又は感光性樹脂組成物の硬化膜に含まれる（Ｅ）成分についても、上述のように溶剤を用いて１，０００倍（体積比）に希釈（又は溶解）をした後、上記サブミクロン粒子アナライザを用いてことにより測定できる。

【００７２】

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

【００７３】

＜その他添加剤＞

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

【００７４】

シランカップリング剤は、電子部品の基板との接着性を向上させることができ、特に、該基板がケイ素を含有する基板（例えば、ガラス基板、シリコンウエハ、エポキシ樹脂含浸ガラスクロス基板等）の場合は有効である。シランカップリング剤としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等の（メタ）アクリロイ

ル基含有アルコキシシラン、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミン系アルコキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のグリシドキシ基含有アルコキシシランなどが挙げられる。これらは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

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

【００７５】

増感剤としては、例えば、ピラゾリン類、アントラセン類、キサントン類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、トリアゾール類、スチルベン類、トリアジン類、チオフェン類、ナフタルイミド類等の増感剤が挙げられる。これらは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００７６】

耐熱性高分子量体としては、例えば、加工性を向上させる観点から、耐熱性が高く、エンジニアリングプラスチックとして用いられている、ポリオキサゾール及びそれらの前駆体、フェノールノボラック、クレゾールノボラック等のノボラック樹脂、ポリアミドイミド、ポリアミドなどが挙げられる。これらは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００７７】

熱架橋剤としては、硬化物の剛性を向上させる観点から、例えば、エポキシ樹脂、α位がメチロール基、アルコキシメチル基で置換されたフェノール樹脂、Ｎ位がメチロール基及びアルコキシメチル基からなる群から選ばれる少なくとも１種で置換されたメラミン樹脂、尿素樹脂等が挙げられる。これらは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００７８】

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

【００７９】

これらの他の添加剤の含有量は、本実施形態の感光性樹脂組成物の効果を阻害しない範囲であれば特に制限はなく、例えば、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、０．１～１０質量％、０．３～５質量％、又は、０．５～５質量％から適宜選択すればよい。

【００８０】

＜希釈剤＞

本実施形態の感光性樹脂組成物には、必要に応じて希釈剤を使用することができる。希釈剤としては、例えば、イソプロパノール、イソブタノール、ｔ－ブタノール等の炭素数１～６のアルコール類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド類；ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄原子含有類；γ－ブチロラクトン、炭酸ジメチル等のエステル類；セロソルブアセテート、エ

チルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類、などの極性溶媒が挙げられる。これらは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

【００８１】

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

また、例えば、７０μｍ以上という厚みの感光層を形成しようとする場合、感光層の形成しやすさを考慮して、感光性樹脂組成物の２５℃における粘度が０．５～２０Ｐａ・ｓ、又は、１～１０Ｐａ・ｓとなる量とすることができる。

【００８２】

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

【００８３】

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

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

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

【００８４】

本実施形態の感光性樹脂組成物により形成する感光層の厚み（乾燥後の厚み）５０μｍにおける、波長３６５ｎｍの光に対する吸光度は、０．３５以下、０．３以下、０．２以下、又は、０．１以下から適宜選択することができる。感光層の厚み５０μｍにおける該感光層の吸光度が０．３５以下であると、例えば、７０μｍ以上という厚い感光層でパターンを形成した場合であっても、感光層の底部（感光層の基板側の面）まで光が適切に通りやすくなるため、パターン形成性を向上させることができる。

【００８５】

［感光性樹脂フィルム］

本実施形態の感光性樹脂フィルムは、本実施形態の感光性樹脂組成物を用いた感光層を有する。また、本実施形態の感光性樹脂フィルムは、キャリアフィルムを有していてもよい。本明細書において、「層」との用語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。

【００８６】

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

【００８７】

塗膜の乾燥は、熱風乾燥、遠赤外線、又は近赤外線を用いた乾燥機等を用いることがで

き、乾燥温度としては、６０～１２０℃、７０～１１０℃、又は、９０～１１０℃から適宜選択すればよい。また、乾燥時間としては、１～６０分、２～３０分、又は、５～２０分から適宜選択すればよい。上記条件で乾燥すれば、本実施形態の感光性樹脂組成物が希釈剤を含有する場合、該希釈剤の少なくとも一部を除去することもできる。

【００８８】

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

キャリアフィルムの厚みは、取り扱い性等を考慮して、１０μｍ～３ｍｍ、又は、１０～２００μｍから適宜選択すればよい。

【００８９】

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

【００９０】

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

【００９１】

［硬化物の製造方法］

本実施形態の硬化物の製造方法は、基板上に本実施形態の感光性樹脂組成物、又は感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程（感光層形成工程）、該感光層の少なくとも一部に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程（露光工程）、及び、該感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、樹脂パターンを形成する工程（除去工程）を順に有する。また、所望に応じて、更に、前記樹脂パターンを加熱処理する工程（加熱工程）を有する。本実施形態の硬化物の製造方法により、所望のパターン形成が可能となり、また、例えば、７０μｍ以上という厚い感光層を形成した場合であっても優れたパターン形成性を有するという本実施形態の感光性樹脂組成物の特徴をいかし、例えば、７０μｍ以上という厚い硬化物によって所望のパターン形成が可能となる。本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であっても、その工程の所期の作用が達成されれば、「工程」に含まれる。

【００９２】

（感光層形成工程）

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

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

【００９３】

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

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

【００９４】

基板上に設けられる感光層の厚みは、形成方法（塗布方法、又は積層方法）、感光性樹脂組成物の固形分濃度及び粘度等によって異なるが、乾燥後の感光層の厚みの下限として、１０μｍ以上、３０μｍ以上、５０μｍ以上、７０μｍ以上、１００μｍ以上、１００μｍ超、又は、１５０μｍ以上から適宜選択すればよい。また、上限としては、樹脂パターンが形成できていれば特に制限されないが、例えば、５００μｍ以下、３００μｍ以下、又は、２５０μｍ以下から適宜選択すればよい。感光層の厚みは、用途に応じて上記の範囲から適宜選択すればよく、電子部品等に用いる場合は、下限として７０μｍ以上、１００μｍ超、又は、１５０μｍ以上から適宜選択すればよく、上限として５００μｍ以下、３００μｍ以下、又は、２５０μｍ以下から適宜選択すればよい。

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

【００９５】

（露光工程）

露光工程では、感光層形成工程にて基板上に設けた感光層に対して、必要に応じて少なくとも一部に活性光線を照射し、露光部を光硬化させて硬化部を形成する。活性光線を照射する際に、所望のパターンを有するマスクを介して感光層に活性光線を照射してもよく、また、ＬＤＩ（Ｌａｓｅｒ　Ｄｉｒｅｃｔ　Ｉｍａｇｉｎｇ）露光法、ＤＬＰ（Ｄｉｇｉｔａｌ　Ｌｉｇｈｔ　Ｐｒｏｃｅｓｓｉｎｇ）露光法等の直接描画露光法により活性光線を照射してもよい。

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

【００９６】

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

【００９７】

（除去工程）

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

有機溶剤としては、例えば、エタノール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、Ｎ－メチルピロリドン等が挙げられる。中でも、現像速度の観点から、シクロペンタノンを用いることができる。これらは、単独で、又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

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

【００９８】

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

【００９９】

（加熱工程）

加熱工程は、必要に応じて採用される工程であり、除去工程で形成した樹脂パターンを加熱処理し、硬化物を形成する工程である。加熱処理は、加熱温度を選択して段階的に昇温しながら、１～２時間実施することが好ましい。加熱温度は、１２０～２４０℃、１４０～２３０℃、又は、１５０～２２０℃から適宜選択すればよい。また、段階的に昇温する場合は、例えば、１２０℃前後、１６０℃前後の少なくとも一方で、１０～５０分間、又は、２０～４０分間、加熱処理した後、２２０℃前後で、３０～１００分間、又は、５０～７０分間、加熱処理を行えばよい。

【０１００】

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

【０１０１】

［積層体及び電子部品］

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

【０１０２】

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

【０１０３】

上記の硬化物の製造方法により得られた基板上に設けられた硬化物は、本実施形態の感光性樹脂組成物を用い、例えば、７０μｍ以上という厚い感光層でも優れたパターン形成性が得られるため、例えば、電子機器の小型化、高性能化の流れに伴い、基板上に厚い硬化物をより精細なパターンで設けることを要する電子回路基板に関する要望に対して、対応することが可能である。また、例えば、電子回路基板の製造におけるメッキ処理工程において、本実施形態の感光性樹脂組成物により形成した硬化物を絶縁膜として用いることで、配線間の短絡による歩留まりの低下を抑制することができる。

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

【実施例】

【０１０４】

以下、実施例及び比較例に基づいて本実施態様の目的及び利点をより具体的に説明する

が、本実施態様は以下の実施例に限定されるものではない。

【０１０５】

（合成例１；樹脂Ｐ－１の合成）

メタクリル酸メチル６３５ｇ、アクリル酸ブチル３０ｇ、メタクリル酸ブチル２４５ｇ、及びメタクリル酸２－ヒドロキシエチル７５ｇを混合し、単量体混合物を得た。得られた単量体混合物に、２，２’－アゾジイソブチロニトリル０．９ｇを溶解させて、混合液とした。撹拌機及びコンデンサを備えた１Ｌのオートクレーブに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１０３０ｇを加えて撹拌しながら、上記混合液を加えた。次いで、撹拌回転数１００ｍｉｎ$^{-1}$、窒素雰囲気下において９０℃で６時間重合させ、アクリル樹脂溶液を得た（樹脂Ｐ－１）。得られたアクリル樹脂の重量平均分子量は、４３，３７０であった。ここで、重量平均分子量は、以下の装置を用い、ＧＰＣ法標準ポリスチレン換算により求めた値であり、ポリマー０．５ｍｇをテトラヒドロフラン（ＴＨＦ）１ｍＬに溶かした溶液を用いて測定した。

装置名：東ソー（株）製　ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ

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

検出器：ＲＩ検出器

カラム温度：４０℃

溶離液：ＴＨＦ

流速：１ｍｌ／分

標準物質：ポリスチレン

【０１０６】

（実施例１～５、比較例１～８）

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

【０１０７】

【表１】

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

【０１０８】

表１中の各材料の詳細は以下の通りである。

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

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

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

・ＴＭＣＨ－５Ｒ：ウレタンアクリレート（日立化成（株）製、商品名、官能基数：２、重量平均分子量：９５０、分子内にアクリロイル基（光重合性官能基）、ウレタン結合（

炭素－窒素結合）、鎖状炭化水素骨格、及び脂環式炭化水素骨格を有する。）
・ＦＡ－３２４Ａ：ＥＯ変性ビスフェノールＡジアクリレート（日立化成（株）製、商品名、官能基数：２、重量平均分子量：５１２）
・ＦＡ－７２２０Ｍ：アミド結合含有メタクリレート（日立化成（株）製、商品名）
・Ｉ－８１９：ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド、（ＢＡＳＦ社製、商品名）
・パークミルＤ：ジクミルパーオキシド（日油（株）製、商品名）
・ＫＢＭ－５０３：メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名）
・ＡＹ４３－０３１：シランカップリング剤（東レ・ダウコーニング（株）製、商品名）

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

【０１１０】
［感光性樹脂フィルムの作製］
厚み５０μｍのポリエチレンテレフタレートフィルム（商品名：Ａ－４１００、帝人（株）製）をキャリアフィルムとし、該キャリアフィルム上に、実施例及び比較例の樹脂組成物を、乾燥後の厚みが５０μｍとなるように均一に塗布した。次いで、熱風対流式乾燥機を用いて１００℃で１５分間加熱して乾燥し、感光層を形成しキャリアフィルムと感光層とを有する感光性樹脂フィルムを作製した。

【０１１１】
［パターン形成性の評価］
ガラスエポキシ基板（ＭＣＬ－Ｅ－６７９Ｆ（商品名、日立化成（株）製）の銅をエッチングして得たもの）上に、感光性樹脂フィルムの感光層が該ガラスエポキシ基板側に位置する向きにして積層し、キャリアフィルムを除去した。積層は、ラミネータを用いて６０℃にて行った。次いで、感光層上に、上記の方法で、感光性樹脂フィルムを再度積層し、キャリアフィルムを除去し、これを３回繰り返すことで、ガラスエポキシ基板上に厚み２００μｍの感光層とキャリアフィルムとを備える積層体を得た。
積層体のキャリアフィルム上に、解像度評価用マスク（詳細については後述する。）を置き、更にｉ－線フィルタ（商品名：ＨＢ－０３６５、朝日分光（株）製）をのせ、高精度平行露光機（ミカサ（株）製）を用いて、露光した。この際、積層体を３つの領域に分けて、３つの領域を異なる露光量（６００、１，０００、１，４００ｍＪ／ｃｍ^2）で、波長３６５ｎｍ（ｉ線）の光で露光した。露光後のサンプルは、９０℃のホットプレート上で、１分間の露光後加熱を行った。
その後、キャリアフィルムを除去し、現像液（シクロペンタノン）に２０分間浸漬することで現像した。現像後のパターンを室温にて３０分間乾燥させ、金属顕微鏡を用いて観察することで、パターン形成性を評価した。評価は、下記の基準で行った。ここで、形成可能とは、未露光部がきれいに除去され、ライン部分（露光部）に倒れ等の不良がないことを意味する。実施例１～５の感光性樹脂組成物を用いた評価結果を表２に、比較例１～７の樹脂組成物を用いた評価結果を表３に示す。
Ａ：６－１～６－８、７－１～７－６、８－１～８－５が形成可能であった。
Ｂ：７－７～７－８、８－６～８－８が形成可能であった。
Ｃ：ライン幅３０μｍ以下のパターンを形成できない、又は現像後に感光層が剥離した。

【０１１２】
ここで、解像度評価用マスクは、所定のライン間ピッチ、ライン幅を有する、図１に示されるＬ字形状、及び直線形状のパターンを有するマスクである（図１における、数値の単位はμｍである。）。図１は、解像度評価用マスクのうち、該Ｌ字形状、及び直線形状のライン間ピッチが２００μｍで、ライン幅が３０μｍの解像度評価用マスクを示す模式図である。本実施例では、ライン間ピッチ、ライン幅について、幾つかの組み合わせを有

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

【０１１３】

【表２】

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

【０１１４】

【表３】

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

【０１１５】

【表４】

			ライン間ピッチ Sa(μm)		
			100	150	200
			A=6	A=7	A=8
ライン幅 La(μm)	5	B=1	6-1	7-1	8-1
	8	B=2	6-2	7-2	8-2
	10	B=3	6-3	7-3	8-3
	12	B=4	6-4	7-4	8-4
	15	B=5	6-5	7-5	8-5
	20	B=6	6-6	7-6	8-6
	25	B=7	6-7	7-7	8-7
	30	B=8	6-8	7-8	8-8

【０１１６】

表２より、実施例１～５の本実施態様の感光性樹脂組成物は、優れたパターン形成性を有していることが確認された。これに対して、（Ｂ）成分を含んでいない比較例１及び２の樹脂組成物を用いた場合は、露光量６００（ｍＪ／ｃｍ^2）ではパターンの形成すらできず、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を含まない比較例３及び４の樹脂組成物を用いた場合は、露光量を１４００（ｍＪ／ｃｍ^2）と多くしてもパターンの形成ができなかった。（Ｂ）成分を含むものの（Ａ）成分を含まない比較例５～７の樹脂組成物を用いた場合は、比較例６の樹脂組成物を用い、露光量を１４００（ｍＪ／ｃｍ^2）とした際にパターンの形成ができたものの、他の場合はパターンの形成はできなかった。また、（Ａ）成分を含むものの、光重合官能基としてアクリロイル基を有する低分子量体を含まない比較例８の樹脂組成物を用いた場合は、全くパターンの形成はできなかった。

【０１１７】

［吸光度の測定］

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

【０１１８】

【表５】

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

【０１１９】

表５の結果から、実施例１～５の本実施形態の感光性樹脂組成物は、感光層の厚み（乾燥後の厚み）５０μｍにおける、波長３６５ｎｍの光に対する吸光度は０．３５以下、０．３以下、又は、０．２以下と小さく、感光層の底部（感光層の基板側の面）まで光が通るため、優れたパターン形成性を発揮することが確認された。一方、比較例３～７の樹脂組成物は、その吸光度が０．３６よりも大きかった。

【０１２０】

［絶縁信頼性の評価］

評価デバイスであるＴＥＧ（Ｔｅｓｔ　Ｅｌｅｍｅｎｔ　Ｇｒｏｕｐ）（ＷＡＬＴＺ－ＫＩＴ　ＥＭ０１０１ＪＹ（商品名、ＷＡＬＴＺ社製、Ｌ／Ｓ＝４０μｍ／１５μｍ））の、くし型銅電極上に、実施例１～５で得られた厚み５０μｍの感光性樹脂フィルムを、感光層がくし型銅電極側に位置する向きにして積層した。積層は、ラミネータを用いて６０℃にて行った。次いで、ｉ線で１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の露光量で露光した後、９０℃のホットプレート上で１分間加熱してから、キャリアフィルムを除去した。さらに、２００℃のオーブンで１時間加熱した後、室温まで冷却して測定試料を得た。

得られた測定試料のＴＥＧ電極部に、ハンダでリード線を取り付け、高温高湿バイアス試験を行った（電圧；５Ｖ（直流）、試験時間；１００時間、８５℃、８５％ＲＨ（高温高湿機（ＥＳＰＥＣ社製）を使用））。その結果、実施例１～５の感光性樹脂フィルムを用いて得られた測定試料は、いずれも試験時間（１００時間）中に抵抗値が１．０×１０^{7}以上を保っており、充分に絶縁信頼性に優れることが確認できた。

【０１２１】

本開示によれば、下記の実施態様が提供される。

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

［２］前記（Ａ）成分が、光重合性官能基として（メタ）アクリロイル基を有する高分子量体を含有する、［１］に記載の感光性樹脂組成物。

［３］前記（Ａ）成分が、炭素－窒素結合としてウレタン結合を有する高分子量体を含有する、［１］又は［２］に記載の感光性樹脂組成物。

［４］前記（Ａ）成分が、鎖状炭化水素骨格、脂環式骨格、及び芳香環骨格からなる群から選ばれる少なくとも１種の骨格を有する高分子量体を含有する、［１］～［３］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。

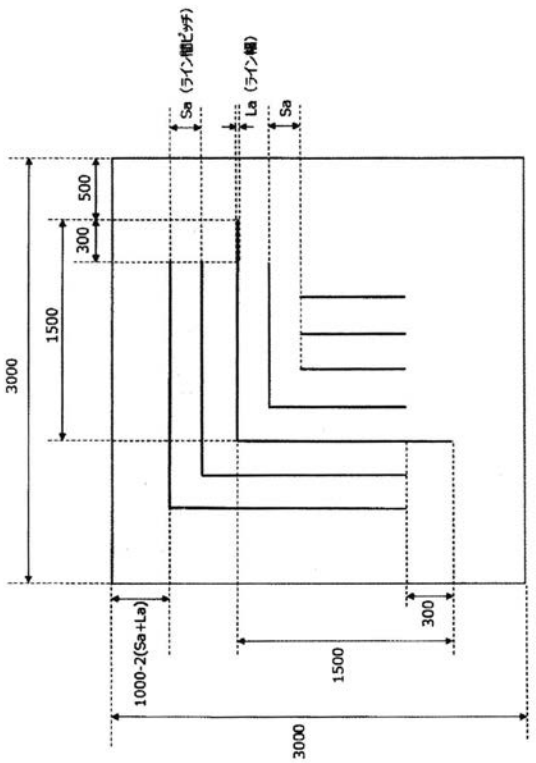
［５］前記（Ｂ）成分が、炭素－窒素結合としてウレタン結合を有する低分子量体を含有する、［１］～［４］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。

［６］前記（Ｃ）成分が、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤を含有する、［１］～［５］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。

［７］（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分の含有量が、感光性樹脂組成物中の固形分全量基準として、各々１０～９５質量％、３～７０質量％、及び０．０５～２０質量％

である、［１］～［６］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。
［８］更に、（Ｄ）成分：熱ラジカル重合開始剤を含有する、［１］～［７］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。
［９］厚み５０μｍにおける波長３６５ｎｍの光に対する吸光度が、０．３５以下である［１］～［８］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物。
［１０］［１］～［９］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を用いた感光層を有する、感光性樹脂フィルム。
［１１］基板上に［１］～［９］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物、又は［１０］に記載の感光性樹脂フィルムを用いて感光層を設ける工程、該感光層の少なくとも一部に活性光線を照射して、光硬化部を形成する工程、及び、該感光層の光硬化部以外の少なくとも一部を除去し、樹脂パターンを形成する工程を順に有する、硬化物の製造方法。
［１２］更に、前記樹脂パターンを加熱処理する工程を有する、［１１］に記載の硬化物の製造方法。
［１３］前記樹脂パターンの厚みが、７０μｍ以上３００μｍ以下である、［１２］に記載の硬化物の製造方法。
［１４］［１］～［９］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物の硬化物を備える積層体。
［１５］前記硬化物の厚みが、７０μｍ以上３００μｍ以下である、［１４］に記載の積層体。
［１６］［１］～［９］のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物の硬化物を備える電子部品。

【図１】



フロントページの続き

(72)発明者　成田　真生
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　昭和電工マテリアルズ株式会社内
(72)発明者　橋本　周
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　昭和電工マテリアルズ株式会社内
(72)発明者　森　修一
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　昭和電工マテリアルズ株式会社内
(72)発明者　藤井　真二郎
東京都千代田区丸の内一丁目９番２号　昭和電工マテリアルズ株式会社内

Ｆターム(参考) 2H225 AC23 AC34 AC37 AC44 AC46 AC57 AC63 AC65 AD07 AD26
AM23P AM25P AN39P AN68P BA01P BA05P CA13 CB06 CC01 CC13
CD05