

(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2010-282002

(P2010-282002A)

(43) 公開日 平成22年12月16日(2010.12.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/027 (2006.01)</b>	G03F 7/027 513	2H125
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 505	4J011
<b>G03F 7/033 (2006.01)</b>	G03F 7/033	4J034
<b>G03F 7/038 (2006.01)</b>	G03F 7/038 501	4J127
<b>H05K 3/28 (2006.01)</b>	G03F 7/004 512	5E314

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2009-134968 (P2009-134968)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22) 出願日	平成21年6月4日(2009.6.4)	(72) 発明者	小澤 恭子 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	大橋 武志 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社内
		Fターム(参考)	2H125 AC34 AC54 AC57 AC63 AD02 AE03P AM23P AM32P AN10P AN47P AP03P BA16P BA22P CA13 CB05 CC01 CC13 CD08P CD14P CD34 CD38 4J011 PA03 PA04 PA40 PA86 PB25 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルム

## (57) 【要約】

【課題】 高感度、且つ、めっき性、折り曲げ性(可とう性)及び耐熱性、低タックに優れた感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供する。

【解決手段】 カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する重合性プレポリマー、(B)カルボキシル基を有するバインダーポリマー、(C)黒色顔料、(D)ウレタン・不飽和オリゴマー、(E)光重合性化合物、(F)活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤、(G)熱により重合を開始する熱硬化剤を含有してなるアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する重合性プレポリマー、(B) カルボキシル基を有するバインダーポリマー、(C) 黒色顔料、(D) ウレタン・不飽和オリゴマー、(E) 光重合性化合物、(F) 活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤、(G) 熱により重合を開始する熱硬化剤を含有してなるアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記(A)成分であるカルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する重合性プレポリマーが、エチレン性不飽和基及び2つ以上の水酸基を有するエポキシアクリレート化合物と、ジイソシアネート化合物と、カルボキシル基を有するジオール化合物と、を反応させて得られたポリウレタン化合物である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

10

## 【請求項 3】

前記(B)成分のカルボキシル基を有するバインダーポリマーが、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合ビニルモノマ-との共重合体、あるいは、該共重合体の側鎖及び/又は末端にエチレン性不飽和結合を導入した共重合体を含有し、前記(B)成分の酸価が30~200mg KOH/g、Tg(ガラス転移温度)が、30~100である請求項1または請求項2に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項 4】

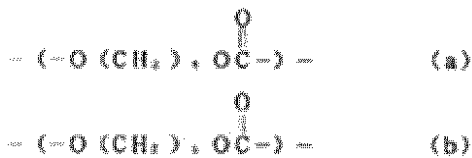
前記(C)成分の黒色顔料が、黒色顔料の分散体を使用する請求項1~請求項3の何れかに記載の感光性樹脂組成物。

20

## 【請求項 5】

前記(D)成分のウレタン・不飽和オリゴマーが、下記式(a)および(b)を含み、(a)/(b)のモル比が9/1~1/9であり、末端にヒドロキシル基を含有する数平均分子量600~1000のコポリカーボネートと有機イソシアネートとが鎖状に連結してなるウレタンオリゴマー(数平均分子量1000~10000)の末端に、更に不飽和オルガノオキシカルボニルイミド基が結合したものである請求項1~請求項4の何れかに記載の感光性樹脂組成物。

## 【化 1】



30

## 【請求項 6】

支持体フィルム上に請求項1~5の何れかに記載の感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

40

本発明は、フォトリソグラフィー法によってパターン形成可能なアルカリ現像型の着色感光性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは主にフレキシブルプリント配線板(FPC)用のレジスト(カバーレイ)に関するものである。また、プラズマディスプレイパネル(PDP)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、液晶表示装置(LCD)、蛍光表示装置、画像伝達装置、混成集積回路等における構造支持体(スペーサー、リブあるいは隔壁など)、ブラックマトリックスパターン等の着色感光性樹脂組成物にも応用可能である。

## 【0002】

プリント配線板には、カメラ等の小型機器に折り曲げて組み込める事が可能なフィルム状のものが有り、これはFPCと呼ばれている。このFPCにも、はんだ付け位置の限定

50

及び配線の保護の為にレジストが必要であり、それはカバーレイまたはカバーコートと呼ばれている。カバーレイは、接着層を有するポリイミドや、ポリエステルフィルムを所定の型に打ち抜いた後、FPC上に熱圧着等で形成され、また、カバーコートは、熱硬化や光硬化性のインクを印刷、硬化させて形成される。

#### 【0003】

FPCのはんだ付け位置の限定及び配線保護の目的に用いられるこれらのレジストには、可とう性が特に重要な特性となり、そのため、可とう性に優れるポリイミド系のカバーレイが多く用いられている。しかしこのカバーレイは、型抜きのために高価な金型が必要であり、また、型抜きしたフィルムの人手による張り合わせ、接着剤のはみ出し等のため、歩留まりが悪く、製造コストが高くなり、FPC市場拡大の障害となっており、更に、近年の高密度化に対応する事が困難となっている。

10

#### 【0004】

そこで、写真現像法（イメージ露光に続く現像により画像を形成する方法）で、寸法精度、解像性に優れた高精度、高信頼性のカバーレイを形成する感光性樹脂組成物、特に感光性フィルムの出現が望まれてきた。この目的のために、ソルダマスク形成用感光性樹脂組成物を用いる事が試みられた。例えば、アクリル系ポリマ及び光重合性モノマを主成分とする感光性樹脂組成物（特許文献1、2）、耐熱性の良好な感光性樹脂組成物として、主にカルコン基を有する感光性エポキシ樹脂及びエポキシ樹脂硬化剤を主成分とする組成物（特許文献3、4）、エポキシ基を有するノボラック型エポキシアクリレート及び光重合性開始材を主成分とする組成物（特許文献5）、安全性及び経済性に優れたアルカリ水溶液で現像可能なソルダマスク形成用感光性樹脂組成物としては、カルボキシル基含有ポリマ、単量体、光重合性開始剤及び熱硬化性樹脂を主成分とする組成物（特許文献6～9）などが挙げられるが、いずれも可とう性が不十分であった。

20

#### 【0005】

また、樹脂組成物中で顔料を使用する場合には、顔料の凝集や沈降といった問題や、写真現像法によって厚膜の着色パターンを形成する場合に、底部のレジスト硬化性を上げるため紫外線照射量を上げるとレジスト解像性が悪化するという問題が発生する。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0006】

30

【特許文献1】特開昭53-056018号公報

【特許文献2】特開昭54-001018号公報

【特許文献3】特開昭54-082073号公報

【特許文献4】特開昭58-062636号公報

【特許文献5】特開昭61-000272号公報

【特許文献6】特開昭48-073148号公報

【特許文献7】特開昭57-178237号公報

【特許文献8】特開昭58-042040号公報

【特許文献9】特開昭59-151152号公報

#### 【発明の概要】

40

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、前述した従来技術の欠点を解消し、高感度、且つ、めっき性、折り曲げ性（可とう性）及び耐熱性、タック性に優れた感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性フィルムを提供するものである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

本発明は、〔1〕カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する重合性プレポリマー、〔B〕カルボキシル基を有するバインダーポリマー、〔C〕黒色顔料、〔D〕ウレタン・不飽和オリゴマー、〔E〕光重合性化合物、〔F〕活性光により遊離ラジカルを生成す

50

る光重合開始剤、(G)熱により重合を開始する熱硬化剤を含有してなるアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物に関する。

【0009】

また、本発明は、〔2〕前記(A)成分であるカルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する重合性プレポリマーが、エチレン性不飽和基及び2つ以上の水酸基を有するエポキシアクリレート化合物と、ジイソシアネート化合物と、カルボキシル基を有するジオール化合物と、を反応させて得られたポリウレタン化合物である上記〔1〕に記載の感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、〔3〕前記(B)成分のカルボキシル基を有するバインダーポリマーが、(メタ)アクリル酸及び/又は(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共重合ビニルモノマ-との共重合体、あるいは、該共重合体の側鎖及び/又は末端にエチレン性不飽和結合を導入した共重合体を含有し、前記(B)成分の酸価が30~200mg KOH/g、Tg(ガラス転移温度)が、30~100である上記〔1〕または〔2〕に記載の感光性樹脂組成物に関する。

10

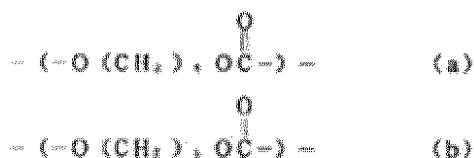
また、本発明は、〔4〕前記(C)成分の黒色顔料が、黒色顔料の分散体を使用する上記〔1〕~〔3〕の何れかに記載の感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、〔5〕前記(D)成分のウレタン・不飽和オリゴマーが、下記式(a)および(b)を含み、(a)/(b)のモル比が9/1~1/9であり、末端にヒドロキシル基を含有する数平均分子量600~1000のコポリカーボネートと有機イソシアネートとが鎖状に連結してなるウレタンオリゴマー(数平均分子量1000~10000)の末端に、更に不飽和オルガノオキシカルボニルイミド基が結合したものである上記〔1〕~〔4〕の何れかに記載の感光性樹脂組成物に関する。

20

【0010】

【化1】



【0011】

また、本発明は、〔6〕支持体フィルム上に上記〔1〕~〔5〕の何れかに記載の感光性樹脂組成物の層を積層してなる感光性フィルムに関する。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明の感光性樹脂組成物は、高感度であり、めっき性、可とう性(折り曲げ性)、耐熱性、タック性に優れ、これを用いた感光性フィルムは、前記特性を備えておりFPC用のカバーレイに好適に用いることが出来る。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本発明の感光性樹脂組成物は、(A)カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する重合性プレポリマー、(B)カルボキシル基を有するバインダーポリマー、(C)黒色顔料、(D)ウレタン・不飽和オリゴマー、(E)光重合性化合物、(F)活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤、(G)熱により重合を開始する熱硬化剤を含有するもので、アルカリ水溶液で現像可能である。

40

以下に、これらの各成分について説明する。

なお、本発明における(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を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及びそれに対応するメタクリレートを意味し、(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及びそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

【0014】

50

< (A) カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する重合性プレポリマー >

本発明で用いる(A)成分は、カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する重合性プレポリマーであり、感光性樹脂組成物の高感度化、すなわちより少ない活性光線エネルギー量での硬化に対応する観点から、エチレン性不飽和基及び2つ以上の水酸基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物と、ジイソシアネート化合物と、カルボキシル基を有するジオール化合物と、を反応させて得られたポリウレタン化合物が好ましい。

ポリウレタン化合物は、上記のように、2つ以上の水酸基及びエチレン性不飽和基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(以下、「原料エポキシ(メタ)アクリレート」という)、ジイソシアネート化合物(以下、「原料ジイソシアネート」という)、並びにカルボキシル基を有するジオール化合物(以下、「原料ジオール」という)を原料成分として得られる化合物である。まず、これらの原料成分について説明する。

10

【0015】

原料エポキシ(メタ)アクリレートとしては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、及びフルオレン骨格を有するエポキシ化合物等に(メタ)アクリル酸を反応させて得られる化合物等が挙げられる。

原料ジイソシアネートとしては、イソシアナト基を2つ有する化合物であれば特に制限なく適用できる。例えば、フェニレンジイソシアネート、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、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリ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、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、及びノルボルナン-ジイソシアネートメチル等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

20

【0016】

原料ジオールは、分子内に、アルコール性水酸基及び/又はフェノール性水酸基等の水酸基を2つ有するとともに、カルボキシル基を有する化合物である。水酸基としては、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液による現像性を良好にする観点から、アルコール性水酸基を有していることが好ましい。このようなジオール化合物としては、ジメチロールプロピオン酸及びジメチロールブタン酸等が例示できる。

30

【0017】

次に、上述した原料成分を用いてポリウレタン化合物を製造する工程の例について説明する。

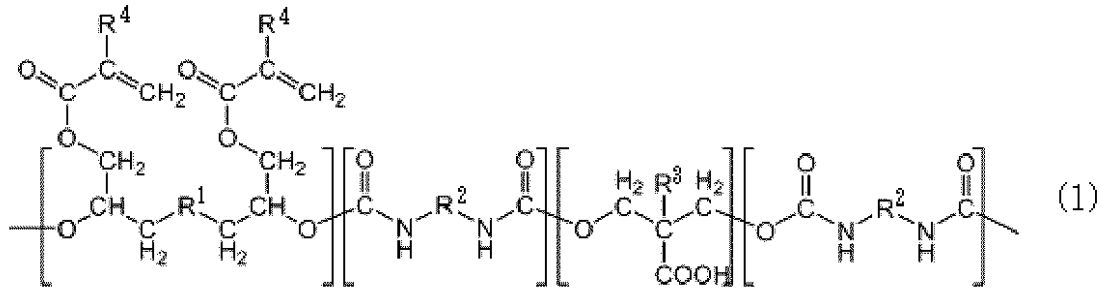
ポリウレタン化合物の製造工程では、まず、原料エポキシ(メタ)アクリレート及び原料ジオールを、原料ジイソシアネートと反応させる。かかる反応においては、主に、原料エポキシ(メタ)アクリレートにおける水酸基と原料ジイソシアネートにおけるイソシアナト基との間、及び、原料ジオールにおける水酸基と原料ジイソシアネートにおけるイソシアナト基との間で、いわゆるウレタン化反応が生じる。この反応により、例えば、原料エポキシ(メタ)アクリレートに由来する構造単位と、原料ジオールに由来する構造単位とが、原料ジイソシアネートに由来する構造単位を介して交互に又はブロック的に重合されたポリウレタン化合物が生じる。

40

このようなポリウレタン化合物としては、下記一般式(1)で表される化合物が例示できる。

【0018】

## 【化 2】



10

ここで、一般式(1)中、 $R^1$ はエポキシアクリレートの残基、 $R^2$ はジイソシアネートの残基、 $R^3$ は炭素数1~5のアルキル基、 $R^4$ は水素原子又はメチル基を示す。なお、残基とは、原料成分から結合に供された官能基を除いた部分の構造をいう。また、式中に複数ある基は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、上記ポリウレタン化合物が有する末端の水酸基は、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物で処理されていてもよい。

上述したポリウレタン化合物の製造工程では、原料エポキシ(メタ)アクリレート、原料ジオール及び原料ジイソシアネート以外に、これらとは異なるジオール化合物を更に添加してもよい。これにより、得られるポリウレタン化合物の主鎖構造を変えることが可能となり、後述する酸価等の特性を所望の範囲に調整できる。また、上述した各工程では、適宜、触媒等を用いてもよい。

20

## 【0019】

また、上述したポリウレタン化合物と原料エポキシとを更に反応させてもよい。この反応では、主に上記ポリウレタン化合物におけるジオール化合物に由来するカルボキシル基と、原料エポキシの有するエポキシ基との間でいわゆるエポキシカルボキシレート化反応が生じる。このようにして得られる化合物は、例えば、上述したポリウレタン化合物から形成される主鎖と、原料エポキシ(メタ)アクリレートや原料エポキシに由来するエチレン性不飽和基を含む側鎖とを備えるものとなる。

本実施形態のポリウレタン化合物としては、一般式(1)で表される化合物の中でも、ポリウレタンの主骨格の一つとなる原料エポキシ(メタ)アクリレートのハードセグメント部、すなわち $R^1$ がビスフェノールA型構造のものが好ましい。このようなポリウレタン化合物は、UXE-3011、UXE-3012、UXE-3024(日本化薬株式会社製)等として商業的に入手可能である。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせで使用される。

30

## 【0020】

上記のポリウレタン化合物の酸価は、20~130mg KOH/gであることが好ましく、40~110mg KOH/gであることがより好ましく、50~100mg KOH/gであることがさらに好ましい。酸価が20mg KOH/g未満では、アルカリ現象ができなくなり、また130mg KOH/gを超える場合には、アルカリに対する耐性が低くなるため、現象での十分な密着性が得られない。

## 【0021】

ここで、酸価は、次のようにして測定することができる。すなわち、酸価を測定すべき樹脂の溶液約1gを精秤した後、この樹脂溶液にアセトンを30g添加し、これを均一に溶解する。次いで、指示薬であるフェノールフタレインをその溶液に適量添加して、0.1NのKOH水溶液を用いて滴定を行う。そして、次式により酸価を算出する。

40

## 【0022】

## 【数1】

$$A=10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I)$$

式中、Aは酸価(mg KOH/g)を示し、 $V_f$ は0.1NのKOH水溶液の滴定量(m

50

L)を示し、Wpは測定した樹脂溶液の重量(g)を示し、Iは測定した樹脂溶液中の不揮発分の割合(質量%)を示す。

また、ポリウレタン化合物の重量平均分子量は、感光性樹脂組成物による塗膜性や、その硬化膜の耐クラック性及びHAST耐性(Highly Accelerated Stress Test(高度加速ストレス試験))を良好に得る観点から、3000~200000であることが好ましく、5000~100000であることがより好ましく、7000~50000であることがさらに好ましい。なお、重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することができる(標準ポリスチレンによる換算)。

#### 【0023】

<(B)カルボキシル基を有するバインダーポリマー>

本発明の感光性樹脂組成は、(B)カルボキシル基を有するバインダーポリマーを必須成分として含有する。

(B)カルボキシル基を有するバインダーポリマーとしては、ビニル共重合体が好ましく、ビニル共重合体に用いられる共重合性単量体としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチル、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、スチレン/マレイン酸共重合体のハーフエステル等が挙げられる。

これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

#### 【0024】

(B)成分の重量平均分子量は、20,000~300,000とすることが好ましい。この重量平均分子量が、20,000未満では、フィルム性が低下する傾向があり、300,000を超えると、現像性が低下する傾向がある。

また、(B)成分のカルボキシル基含有率は、10~50モル%であることが好ましい。このカルボキシル基含有率が、10モル%未満では、現像性が低下する傾向があり、50モル%を超えると、パターン形成が困難となる傾向がある。また、この(B)成分は、アルカリ水溶液に可溶又は膨潤可能であることが好ましい。

#### 【0025】

<(C)黒色顔料>

本発明で用いる(C)成分の黒色顔料として、カーボンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、チタン系ブラック、酸化ルテニウムなどが挙げられる。このうち、カーボンブラックは、分散体としてMHIブラック#220(御国色素株式会社製、商品名)等の市販品を入手でき、分散体の使用は、黒色顔料の分散性が良好となるので好ましい。

#### 【0026】

<(D)ウレタン・不飽和オリゴマー>

本発明で用いる(D)成分のウレタン・不飽和オリゴマーは、分子内にウレタン結合及びエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物である。この(D)成分は、ポリカーボネート化合物及び/又はポリエステル化合物の末端のヒドロキシル基とジイソシアネート化合物のイソシアネート基との反応に由来するウレタン結合を有し、且つ、複数の末端にイソシアネート基を有するウレタン化合物と、ヒドロキシル基及びエチレン性不飽和基を有する化合物と、を反応させて得られる化合物を含むことが好ましい。なお、(D)成分を得るためには、硬化膜の外観を良好にする観点から、ポリカーボネート化合物とジイソシアネートとを反応させて得られるウレタン化合物を用いることが好ましい。

#### 【0027】

上記反応に用いられるポリカーボネート化合物としては、アルキレン基がカーボネート結合を介して主鎖に並んだ構造を有するものが挙げられる。このようなポリカーボネート

10

20

30

40

50

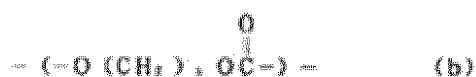
化合物は公知の方法により得ることができる。例えば、ホスゲン法によりポリカーボネート化合物を得る場合は、ジオール化合物とホスゲンとを反応させる。

ジオール化合物としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール、1, 2 - プロパンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 4 - ブタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - メチルペンタンジオール、3 - メチルペンタンジオール、2, 2, 4 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、3, 3, 5 - トリメチル - 1, 6 - ヘキサジオール、2, 3, 5 - トリメチル - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 5 - ペンタンジオール等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。また、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、ヘプタントリオール、ペンタエリスリトール等のポリオール化合物が含まれてもよい。

上記ポリカーボネート化合物のなかでも、1, 6 - ヘキサジオール及び1, 5 - ペンタンジオールに由来する下記式 (a) で表されるヘキサメチレンカーボネート及び下記式 (b) で表されるペンタメチレンカーボネートを含むものが好ましい。

【0028】

【化3】



【0029】

また、ポリカーボネート化合物が含有する、ヘキサメチレンカーボネート及びペンタメチレンカーボネートのモル比率は、ヘキサメチレンカーボネート (式 (a)) / ペンタメチレンカーボネート (式 (b)) = 9 / 1 ~ 1 / 9 であるものが好ましい。この含有比率が上記範囲外であると、硬化膜の伸び及び強度が低下する傾向がある。

【0030】

上記反応に用いられるポリエステル化合物は、多塩基酸と多価アルコールとの重縮合による公知の方法により得ることができる。多塩基酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの芳香族や脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールのようなグリコール類が挙げられる。

【0031】

上記ポリカーボネート化合物及びポリエステルの重量平均分子量 (例えば、GPC測定し、ポリスチレン換算したもの) は600 ~ 1000であるものが好ましい。この重量平均分子量が上記範囲外であると、硬化膜の伸び及び強度が低下する傾向がある。

【0032】

上記反応に用いられるジイソシアネート化合物としては、例えば、アルキレン基等の2価の脂肪族基を有する脂肪族ジイソシアネート化合物、シクロアルキレン等の2価の脂環式基を有する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、並びに、これらのイソシアヌレート化変性物、カルボジイミド化変性物、及びビウレット化変性物が挙げられる。

脂肪族ジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが挙げられる。脂環式ジイソシアネート化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス (シクロヘキシル) ジイソシアネート、1, 3 - 又は1, 4 - ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサンが挙げられる。芳香族ジイソシアネート化合物としては、2, 4 - トルエンジイソシアネート、2, 6 - トルエンジイソシアネート、2, 4 - トリエンジイソシアネート又は2, 6

10

20

30

40

50

- トリエンジイソシアネートの2量重合体、(o, p又はm) - キシレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5 - ナフタレンジイソシアネートが挙げられる。これらは1種を単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。また、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェイト等の2以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物が含まれていてもよい。これらのなかでも硬化膜の可とう性及び強靱性をより高水準に達成する観点から脂環式ジイソシアネート化合物が好ましく、イソホロンジイソシアネートがより好ましい。

#### 【0033】

上述のポリカーボネート化合物及び/又はポリエステル化合物とジイソシアネート化合物とを反応させることによって、ウレタン結合を有し、且つ、複数の末端にイソシアネート基を有するウレタン化合物を得ることができる。ウレタン化合物は、両末端にイソシアネート基を有しており、上記の反応においてポリカーボネート化合物及びポリエステルの総量1モルに対してジイソシアネート化合物の配合量を1.01~2.0モルとすることが好ましく、1.1~2.0とすることがより好ましい。ジイソシアネート化合物の配合量が1.01モル未満又は2.0モルを超えると、両末端にイソシアネート基を有するウレタン化合物を安定的に得られない傾向がある。なお、ウレタン化合物を合成する反応では、触媒として、ジブチルチンジラウレートを加えることが好ましい。反応温度は60~120とすることが好ましい。60未満であると、反応が十分に進まない傾向があり、120を超えると、急激な発熱により、操作が危険となる傾向がある。

10

20

#### 【0034】

上記ウレタン化合物と分子中にヒドロキシル基及びエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応させることにより、(D)成分を得ることができる。分子中にヒドロキシル基及びエチレン性不飽和基を有する化合物としては、例えば、分子中にヒドロキシル基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物を挙げることができる。かかる化合物としては、例えば、ヒドロキシ(メタ)アクリレート、これのカプロラクトン付加物又は酸化アルキレン付加物、グリセリン等の多価のアルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル化合物、及びグリシジル(メタ)アクリレートアクリル酸付加物が挙げられる。

#### 【0035】

また、(D)成分は、上記式(a)で表される繰り返し単位と、上記式(b)で表される繰り返し単位とのモル比が{式(a)/式(b)}が9/1~1/9であるウレタン・不飽和オルガノオリゴマーであって、末端にヒドロキシル基を有するコポリカーボネート(数平均分子量: 600~1,000)と有機イソシアネートとが鎖状に連結してなるウレタンオリゴマー(数平均分子量: 1,000~10,000)の末端に、更に不飽和オルガノオキシカルボニルイミド基が結合してなるウレタン・不飽和オルガノオリゴマーを含有することがより好ましい。

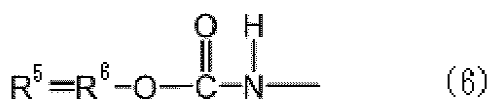
30

不飽和オルガノオキシカルボニルイミド基としては、下記一般式(6)で表される基を挙げることができる。

#### 【0036】

#### 【化4】

40



[一般式(6)中、 $R^5 = R^6$  - 基は、二重結合を1つ以上含む不飽和オルガノ基を示す。]

上記一般式(6)中の $R^5 = R^6$  - 基は、二重結合を1つ以上含む不飽和オルガノ基である。二重結合を挟む2つの $R^5$ 及び $R^6$ の基本骨格はそれぞれ互いに同一でもよく、異なってもよい。

50

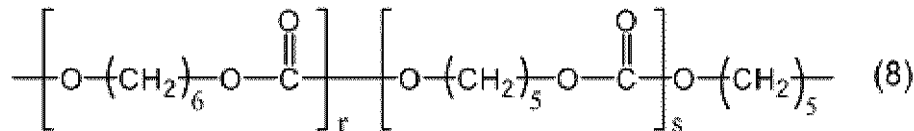


物の可塑性が低下する傾向があり、1,000を超える場合、現像性、感度等が低下する傾向がある。

また、上記一般式(7)の $R^7$ は、上記式(a)で表されるヘキサメチレンカーボネートに由来する繰り返し単位と上記式(b)で表されるペンタメチレンカーボネートに由来する繰り返し単位とを含む共重合基であることが好ましい。また、隣接する繰り返し単位は互いに同一でもよく、異なってもよい。また、繰り返し単位の配列は規則的でもよく、不規則でも良い。 $R^7$ としては、下記式(8)で表される2価の残基を例示することができる。

【0040】

【化6】



[式(8)中、 $r$ 、 $s$ は、各々独立に1以上の整数を示す。]

上記一般式(7)の $R^7$ における上記式(a)で表される繰り返し単位と上記式(b)で表される繰り返し単位とのモル比{式(a)/式(b)}、すなわち、上記式(b)で表される繰り返し単位のモル数に対する上記式(a)で表される繰り返し単位のモル数の比率は、 $9/1 \sim 1/9$ であることが好ましく、 $7.5/2.5 \sim 1.5/8.5$ であることがより好ましい。特に、 $R^7$ が上記式(8)で表されるような、上記式(a)で表される繰り返し単位及び上記式(b)で表される繰り返し単位のみからなる共重合体である場合、当該モル比{式(a)/式(b)}、すなわち $r$ と $s$ との比( $r/s$ )を $7.5/2.5 \sim 1.5/8.5$ の範囲にすれば、ウレタン・不飽和オルガノオリゴマーは効果的に非晶質化され、ウレタン・不飽和オルガノオリゴマーのゲル化を有効に防止することができる。

上記一般式(7)の $R^7$ は、上記式(a)で表される繰り返し単位及び上記式(b)で表される繰り返し単位のみで構成される共重合体であってもよいが、共重合体中の繰り返し単位として、ポリオール両末端のヒドロキシル基が脱離した残基(ポリオール残基)を含むことが好ましい。ポリオール残基が含まれていれば、上記式(a)で表される繰り返し単位と上記式(b)で表される繰り返し単位とのモル比{式(a)/式(b)}が、 $7.5/2.5 \sim 1.5/8.5$ の範囲外であっても、 $9/1 \sim 1/9$ の範囲内であれば、ウレタン・不飽和オルガノオリゴマーのゲル化を有効に防止することができる。

【0041】

当該ポリオール残基としては、例えば、1,4-ブタンジオールの残基{ $-(\text{CH}_2)_4-$ }、トリメチロールプロパン残基{ $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2-$ }、トリメチロールエタン残基{ $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ }、ヘキサントリオール残基[例えば、{ $-(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ }等]、ヘプタントリオール残基[例えば、{ $(-\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ }等]、ペンタエリスリトール残基{ $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2\text{CH}_2-$ }などの多官能ポリオール残基が挙げられる。

【0042】

上記一般式(7)の $R^7$ に含まれるポリオール残基の割合は、ポリオール残基が1,4-ブタンジオール残基の場合、上記式(a)で表される繰り返し単位と上記式(b)で表される繰り返し単位との総モル数を基準として、 $1 \sim 20$ モル%であることが好ましく、 $5 \sim 15$ モル%であることがより好ましい。また、1,4-ブタンジオール残基以外のポリオール残基の場合、 $R^7$ に含まれるポリオール残基の割合は、上記式(a)で表される繰り返し単位と上記式(b)で表される繰り返し単位との総モル数を基準として、 $1 \sim 10$ モル%であることが好ましい。

【0043】

10

20

30

40

50

上記一般式(7)の $R^8$ で表される2価の脂肪族基又は芳香族基の具体例としては、トルエン-2,4-ジイル基、トルエン-2,6-ジイル基、イソホロンジイソシアネートに由来する1-メチレン-1,3,3-トリメチルシクロヘキサン-5-イル基、(o、mまたはp)-キシレンジイル基{-( $CH_3$ )<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>-}、メチレンビス(シクロヘキシニル)基(-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-)、トリメチルヘキサメチレン基{-( $CH_3$ )<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>-}、シクロヘキサン-1,4-ジメチレン基、ナフタレン-1,5-ジイル基、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェートに由来するトリフェニルチオフォスフェート基{(-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P=S}などが挙げられる。

【0044】

上記一般式(7)の $R^7$ と $R^8$ は、ウレタン結合してウレタンオリゴマーを形成している。なお、 $R^7$ と $R^8$ を含む主鎖中に、本発明の効果が損なわれない範囲で、水、低分子ポリオール、ポリアミンなどの残基がエーテル結合又はイミノ結合によって含まれていると、主鎖の長さが適宜長くなって好ましい。このような主鎖の延長に用いられる残基としては、例えば、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリオレフィンポリオール等のそれぞれの化合物のヒドロキシル基中の水素が脱離した残基が挙げられる。

ウレタン・不飽和オルガノオリゴマーの市販品としては、例えば、UF-8001、UF-8002、UF-8003、UF-8003M、UF-8001G-20M(いずれも共栄社化学株式会社製、商品名)等が挙げられる。

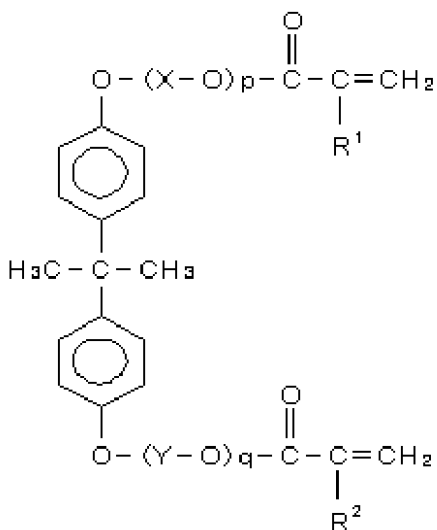
【0045】

<(E)光重合性化合物>

本発明で用いる(E)成分の光重合性化合物は、分子内に少なくとも一つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物であり、例えば、ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物に特に制限はないが、例えば、一般式(III)で表される化合物であることが好ましい。

【0046】

【化7】



前記一般式(III)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、各々独立に水素原子又はメチル基を示す。前記一般式(III)中、X及びYは、各々独立に炭素数2~6のアルキレン基を示し、エチレン基又はプロピレン基であることが好ましく、エチレン基であることがより好ましい。前記一般式(III)中、p及びqは、 $p+q=4\sim 40$ となるように選ばれる正の整数であり、6~34であることが好ましく、8~30であることがより好ましく、8~28であることが特に好ましく、8~20であることが非常に好ましく、8~16であることが非常に特に好ましく、8~12であることが極めて好ましい。p+qが4未満では、(A)成分との相溶性が低下する傾向があり、p+qが40を超えると親水性が増加し硬化膜の吸水率が高くなる傾向がある。

10

20

30

40

50

前記炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

また、前記一般式 ( I I I ) 中の芳香環は置換基を有していてもよく、それら置換基としては、例えば、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 ~ 18 のアリアル基、フェニル基、アミノ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルアミノ基、炭素数 2 ~ 20 のジアルキルアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボニル基、メルカプト基、炭素数 1 ~ 10 のアルキルメルカプト基、アリル基、水酸基、炭素数 1 ~ 20 のヒドロキシアルキル基、カルボキシル基、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 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルキルカルボニル基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニル基、炭素数 2 ~ 10 の N - アルキルカルバモイル基又は複素環を含む基、これらの置換基で置換されたアリアル基等が挙げられる。上記置換基は、縮合環を形成していてもよい。また、これらの置換基中の水素原子がハロゲン原子等の上記置換基などに置換されていてもよい。また、置換基の数がそれぞれ 2 以上の場合、2 以上の置換基は各々同一でも相違していてもよい。

10

#### 【 0 0 4 7 】

前記一般式 ( I I I ) で表される化合物としては、例えば、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシポリエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシポリプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシポリブトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシ

20

#### 【 0 0 4 8 】

上記 2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシポリエトキシ) フェニル) プロパンとしては、例えば、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシジエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシトリエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシテトラエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシペンタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシヘキサエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシヘプタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシオクタエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシノナエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシウンデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシドデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシトリデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシテトラデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシペンタデカエトキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシヘキサデカエトキシ) フェニル) プロパン等が挙げられ、2, 2 - ビス ( 4 - (メタ) アクリロキシペンタエトキシ) フェニル) プロパンは、B P E - 5 0 0 ( 新中村化学工業株式会社製、製品名) として商業的に入手可能であり、2, 2 - ビス ( 4 - (メタ) アクリロキシペンタデカエトキシ) フェニル) プロパンは、B P E - 1 3 0 0 ( 新中村化学工業株式会社製、製品名) として商業的に入手可能である。これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用される。

30

40

#### 【 0 0 4 9 】

上記 2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシポリプロポキシ) フェニル) プロパンとしては、例えば、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシジプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシトリプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシテトラプロポキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス ( 4 - ( (メタ) アクリロキシペンタプロポキシ) フェニル) プロパ

50

ン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシヘキサプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシヘキサプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシオクタプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシノナプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシウンデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシドデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシトリデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシテトラデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシペンタデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシヘキサデカプロボキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

10

## 【0050】

上記2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロボキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシジエトキシオクタプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシテトラエトキシテトラプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロボキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

20

## 【0051】

前記ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物以外の光重合性化合物としては、トリシクロデカンジメタノールやネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレートや例えば、多価アルコールに、 - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物に、 - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ウレタン結合を有する(メタ)アクリレート化合物等のウレタンモノマー、ノニルフェニルジオキシレン(メタ)アクリレート、 - クロロ - - ヒドロキシプロピル - (メタ)アクリロイルオキシエチル - o - フタレート、 - ヒドロキシエチル - (メタ)アクリロイルオキシエチル - o - フタレート、 - ヒドロキシプロピル - (メタ)アクリロイルオキシエチル - o - フタレート、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、EO変性ノニルフェニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

30

## 【0052】

上記多価アルコールに、 - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2 ~ 14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2 ~ 14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンテトラエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンペンタエトキシトリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2 ~ 14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

## 【0053】

グリシジル基含有化合物に、 - 不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ(メタ)アクリレート及び2, 2 - ビス(4 - (メタ)アクリロキシ - 2 - ヒドロキシ - プロピルオキシ)フェニル等が挙げられる。なお、上述したような化合物を得るための、 - 不飽和カルボン酸としては、例えば(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

50

また、ウレタンモノマーとしては、例えば、位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーと、イソホロンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、及び1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物や、トリス((メタ)アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート)ヘキサメチレンジイソシアネート、EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート、及びEO又はPO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

さらに、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、(メタ)アクリル酸メチルエステル、(メタ)アクリル酸エチルエステル、(メタ)アクリル酸ブチルエステル、及び(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等が挙げられる。これらの(b)成分は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

なお、「EO」とは「エチレンオキシド」のことをいい、「PO」とは「プロピレンオキシド」のことをいう。また、「EO変性」とはエチレンオキシドユニット(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-)のブロック構造を有することを意味し、「PO変性」とはプロピレンオキシドユニット(-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-O-、-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-)のブロック構造を有することを意味する。

特に耐熱衝撃性および感度向上の観点よりFA-321M(日立化成工業株式会社製、商品名)を(E)成分として用いることが好ましい。

#### 【0054】

<(F)活性光により遊離ラジカルを生成する光重合開始剤>

光重合開始剤の具体例としては、例えば、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-モルホリノフェノン)-ブタノン-1,2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン等の芳香族ケトン、アルキルアントラキノン等のキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物等が挙げられる。これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

例えば、感光性樹脂組成物を405nm付近に波長域をもつ活性光線の露光によって硬化させる場合には、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-モルホリノフェノン)-ブタノン-1と1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタンを組み合わせると、より少ない露光量で硬化させることができるため好ましく、また9-フェニルアクリジンを1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタンの代わりに用いても同様に好ましい。

#### 【0055】

<(G)熱により重合を開始する熱硬化剤>

本発明に用いる(G)成分である熱硬化剤としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ブロックイソシアネート樹脂等の熱硬化性の化合物が挙げられる。エポキシ樹脂としては、例えば、クレゾールノボラックグリシジルエーテル等のノボラックタイプエポキシ樹脂や、ヒドロキノングリシジルエーテルなどが挙げられる。これらは1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用してもよい。

#### 【0056】

本発明における感光性樹脂組成物中、(A)成分の配合量としては、(A)~(G)成分合計量の、5~20質量%とすることが好ましい。この配合量が、5質量%未満では、感度が低下する傾向にあり、また20質量%を超えると、耐折性、耐めつき性およびフィルム性が悪化する傾向がある。

#### 【0057】

本発明における感光性樹脂組成物中、(B)成分の配合量としては、(A)~(G)成

10

20

30

40

50

分の合計量の、30～50質量%とすることが好ましい。この配合量が、30質量%未満では、アルカリ現像性の低下や感光性フィルムとした場合感光性樹脂組成物層が柔らかくなり、フィルム端面からのしみ出しが起きる傾向があり、50質量%を超えると、耐折性が悪化する傾向にある。

**【0058】**

本発明における感光性樹脂組成物中、(C)成分の配合量としては、(A)～(G)成分の合計量の、0.01～5.0質量%とすることが好ましい。0.01質量%未満では、必要な色相が得られず、5.0質量%を超えると、パターン形成性が悪化する傾向がある。

**【0059】**

本発明における感光性樹脂組成物中、(D)成分の配合量としては、(A)～(G)成分の合計量の、10～30質量%とすることが好ましい。この配合量が、10質量%未満では、感度が低下する傾向にあり、30質量%を超えると、感光性樹脂組成物層が柔らかくなり、フィルム端面からのしみ出しが起きる傾向がある。

**【0060】**

本発明における感光性樹脂組成物中、(E)成分の配合量としては、(A)～(G)成分の合計量の、10～30質量%とすることが好ましい。この配合量が、10質量%未満では、感度が低下する傾向があり、感光性樹脂組成物層が柔らかくなり、フィルム端面からのしみ出しが起きる傾向がある。

**【0061】**

本発明における、(F)成分の配合量としては、光感度の観点から、(A)～(G)成分の合計量の、0.1～10質量%であることが好ましく、0.2～5質量%であることがより好ましい。

本発明における、(G)成分の配合量としては、ラミネート性、リペア性、感度、アルカリ現像性の観点から、(A)～(G)成分の合計量の、10～40質量%であることが好ましく、20～30質量%であることがより好ましい。(G)成分の含有量を10質量%以上とすることで、感光性樹脂組成物のラミネート性、リペア性がより良好となる傾向があり、40質量%以下にすることで感度、アルカリ現像性がより良好となる傾向がある。

本発明の感光性樹脂組成物は、前記(A)～(G)成分を必須成分として含有し、アルカリ水溶液で現像可能である必要がある。

**【0062】**

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、熱発色防止剤若しくはp-トルエンサルホンアミド等の可塑剤、二酸化チタン等の無機顔料、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム若しくは硫酸バリウム等の無機顔料からなる充填剤、および、上述した充填剤や有機顔料、無機顔料等の湿潤分散剤、消泡剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、酸化防止剤、香料或いはイメージング剤などを含有させることができる。これらの成分は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、各々0.01～70質量%程度含有させることが好ましい。また上記の成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

**【0063】**

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解し、固形分30～70質量%程度の溶液として塗布することができる。

**【0064】****<感光性フィルム>**

本発明の感光性フィルムは、支持体フィルム上に、前記本発明の感光性樹脂組成物の層を積層することにより製造することができる。

支持体フィルムとしては、耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルム、例えば、ポリ

10

20

30

40

50

エチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルムが挙げられ、中でも、ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。これらのフィルムは多層構造を有していても良い。更に片面にエンボスなどの処理を施してあっても良い。

これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去しなくてはならないため、除去不可能となるような表面処理が施されたものであったり、材質であってはならない。

また、これらの重合体フィルムの厚さは、5 ~ 100  $\mu\text{m}$ とすることが好ましく、10 ~ 50  $\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。この厚さが、5  $\mu\text{m}$ 未満では、回路被覆性が低下する傾向があり、100  $\mu\text{m}$ を超えると、パターン形成が困難となる傾向がある。これらの重合体フィルムは、一つは感光層の支持フィルムとして、他の一つは感光層の保護フィルムとして感光層の両面に積層することができる。

10

#### 【0065】

本発明の感光性フィルムの製造方法としては、(A) ~ (G)成分を含む感光性樹脂組成物を、溶剤に均一に溶解する。

この時に使用する溶剤としては、感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であればよく、上記の溶剤に溶解しないし分散して用いるのが好ましい。これらの溶剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

#### 【0066】

ついで、溶液状の感光性樹脂組成物を、前記支持体フィルムの重合体フィルム上に、均一に塗布した後、加熱及び/又は熱風吹き付けにより溶剤を除去し、乾燥皮膜とすることができる。

20

乾燥皮膜の厚さは、特に制限はなく、10 ~ 100  $\mu\text{m}$ とすることが好ましく、20 ~ 60  $\mu\text{m}$ とすることがより好ましい。

#### 【0067】

このようにして得られた感光層と重合体フィルムとの2層からなる本発明の感光性フィルムは、そのまま又は感光層の他の面に保護フィルムをさらに積層してロール状に巻き取って貯蔵することができる。

#### 【0068】

本発明の感光性フィルムを用いて、フォトレジスト画像を製造する方法としては、前記保護フィルムが存在している場合には、保護フィルムを除去後、感光層を加熱しながら基板に圧着させることにより積層することができる。

30

この時、減圧下で積層することが好ましい。

積層される表面としては、特に制限はなく、エッチング等により配線の形成されるFPCであることが好ましい。

感光層の加熱温度としては、特に制限はなく、90 ~ 130 とすることが好ましい。また、圧着圧力としては、特に制限はなく、0.1 ~ 1.0 MPaとすることが好ましく、4000 Pa (30 mmHg)以下の減圧下で行われることが好ましい。

本発明の感光性フィルムを使用する場合には、感光層を前記のように加熱するため、予め基板を予熱処理することは必要でないが、積層性を更に向上させるために、基板の予熱処理を行うこともできる。

#### 【0069】

40

このようにして積層が完了した感光層は、ネガフィルム又はポジフィルムを用いて活性光に画像的に露光される。この時、感光層上に存在する重合体フィルムが透明の場合には、そのまま露光することができるが、不透明の場合には、除去する必要がある。感光層の保護という点からは、重合体フィルムは透明で、この重合体フィルムを残存させたまま、それを通して露光することが好ましい。

活性光としては、公知の活性光源が使用でき、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク、その他から発生する光等が挙げられる。

感光層に含まれる光開始剤の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるため、その場合の活性光源は、紫外線を有効に放射するものが好ましい。

#### 【0070】

50

次いで、露光後、感光層上に重合体フィルムが存在している場合には、これを除去した後、アルカリ水溶液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知方法により未露光部を除去して現像することができる。

アルカリ性水溶液の塩基としては、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ、リチウム、ナトリウム又はカリウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ、リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩などが挙げられ、中でも、炭酸ナトリウムの水溶液が好ましい。

現像に用いるアルカリ水溶液のpHとしては、9～11とすることが好ましい。

また、現像温度としては、感光層の現像性に合わせて調整することができる。

また、前記アルカリ水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための少量の有機溶剤等を混入させることができる。

#### 【0071】

さらに、現像後、FPCのカバーレイとしてのはんだ耐熱性、耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀ランプによる紫外線照射や加熱を行うことができる。

紫外線の照射量としては、0.2～10 J/cm<sup>2</sup>とすることが好ましく、この照射の時に、60～150 の熱を伴うことが好ましい。

また、加熱時の加熱温度としては、100～170 とすることが好ましく、加熱時間としては、15～90分間とすることが好ましい。

これら紫外線の照射と加熱は、どちらを先に行ってもよい。

このようにしてカバーレイの特性を付与された後、LSI等の部品の実装（はんだ付け）、カメラ等機器へ装着される。

#### 【実施例】

#### 【0072】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

なお、下記例中の「%」は、特に断わらない限り「質量%」を意味する。

#### 【0073】

（実施例1）

表1, 2に示した材料を配合した溶液（溶液A）を、支持体フィルムとして25 μmの厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、100 の熱風循環式乾燥器で、5分間乾燥して溶剤を除去し、感光層の乾燥後の厚さは、40 μmの感光性積層体を得た。

次いで、感光層の上に、ポリエチレンフィルムを保護フィルムとして貼り合わせ、感光性フィルムを得た。

#### 【0074】

別に、35 μm厚銅箔をポリイミド基材に積層したFPC用基板（ニッカン工業株式会社製、商品名、F30VC125RC11）の銅表面を砥粒ブラシで研磨、水洗し、乾燥した。

次いで真空加圧式ラミネータ（株式会社名機製作所製、型式MVL P - 500）を用いて、上記基板に、前記感光性フィルムの保護フィルムをはく離した後、感光層を基材に向けてラミネートし、評価用積層体を得た。

この際のラミネータの成形温度は60、成形圧力は0.4 MPa（4 Kg f / cm<sup>2</sup>）、真空時間及び加圧時間をそれぞれ20秒とした。

#### 【0075】

[感度の評価]

得られた評価用積層体にストーファの21段ステップタブレットを使用して、株式会社オーク製作所製、HMW - 201GX型露光機で9段のステップが残るように露光した後、常温（25）で30分間放置した。

次いで、1質量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30 で100秒間スプレー現像した。

10

20

30

40

50

次いで、160 で60分間の加熱処理を行い、ネガフィルムに対応して形成されたカバーレイを得た。

9段のステップが残るように露光した数値が小さいほど、少ない露光量でステップ段数が残るため、高感度なフィルムとなる。

【0076】

[密着性評価]

上記と同様であるがFPC用基板の代わりにガラス基板を用い評価用積層体を作製し、高圧水銀灯ランプを有する散乱光露光機(株式会社オーク製作所製)HMW-201GXを用いて、密着性評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が、30/400~200/400(単位:μm)の配線パターンを有するフォトリソを密着させ21段ステップタブレットで、9段のステップが残る露光量で露光した。露光後、ポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、1質量%炭酸ナトリウム水溶液を30 で100秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去して密着性の評価をした。密着性は現像液に剥離せずに残ったラインの幅(μm)で表され、この密着性の数値が小さい程、細かいラインでもガラス基板から剥離せずにガラス基板に密着していることから密着性が高い事を示す。結果を表2に示した。

10

【0077】

[耐折性の評価]

FPC基板を用い上記と同様にして得られた評価用積層体にストーファの21段ステップタブレットを使用して、株式会社オーク製作所製、HMW-201GX型露光機で、21段ステップタブレットで、9段のステップが残る露光量で露光した後、常温で30分間放置した。次いで、1質量%炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30 で100秒間スプレー現像した。次いで、160 で、60分間の加熱処理を行い、ネガフィルムに対応して形成されたカバーレイを得た。これを260 のはんだ浴中に、10秒間浸漬してはんだ処理を行った後、ハゼ折りで180°折り曲げ、折り曲げた際のカバーレイ層のクラックの発生状況を目視で観察した。評価は下記の基準で行った。

20

良好:クラックの発生無し、不良:クラックが発生したもの。

結果を表2に示した。

【0078】

[耐薬品性評価]

上記と同様の操作でカバーレイを形成したフレキシブルプリント板を常温で、2N塩酸と2N水酸化ナトリウム水溶液中に、それぞれ20分間浸漬した後、基板からのカバーレイの浮き及び剥がれの状況を目視で下記の基準で評価した。

30

良好:浮き及び剥がれの無いもの

不良:浮き又は剥がれのあるもの

【0079】

[耐めっき性の評価]

耐めっき性として、無電解ニッケル/金めっきを評価した。前述のように形成したカバーレイを用い、脱脂(5分浸漬)、水洗、ソフトエッチング(2分浸漬)、水洗、酸洗(3分浸漬)、水洗、プレディップ(90秒浸漬)、無電解ニッケルめっき(23分処理)、水洗、無電解金めっき(15分処理)、水洗、乾燥した。尚上記において各工程に用いた材料は以下の通りである。

40

【0080】

脱脂:PC-455(メルテックス社製)2.5質量%の水溶液

ソフトエッチング:過硫酸アンモニウム150g/Lの水溶液

酸洗:5体積%硫酸水溶液

無電解ニッケルめっき:ニムデンNPR-4(上村工業株式会社製)

無電解金めっき:ゴブライトTAM-55(上村工業株式会社製)

【0081】

乾燥後、耐金めっき性を評価する為に、直ちにセロテープ(登録商標)を貼り、これを

50

垂直方向に引き剥がして(90°ピールオフ試験)、レジストの剥れの有無を観察した。また、金めっきのもぐりの有無を観察した。金めっきのもぐりを生じた場合、透明なレジストを介して、その下にめっきにより析出した金が観察される。以上を纏めて結果を表2に示した。

【0082】

【表1】

項目			配合量
(A) 成分	(A)-(1)	ウレタン変性エポキシアクリレート樹脂;UXE-3024 分子量:10000, 酸価:60mg KOH/g	表2参照
	(A)-(2)	エポキシアクリレート樹脂;CCR-1171H 分子量:7000, 酸価:99mg KOH/g	表2参照
(B) 成分	メタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル (質量比:17/62/21、重量平均分子量:110000、酸価: 110mgKOH/g)の共重合体の40質量%メチルセルソルブ/トル エン(質量比:60/40)溶液		固形分 60質量部
(C) 成分	MHIブラック#220		固形分 1.5質量部
(D) 成分	UF-8001G-20M		固形分 4.5質量部
(E) 成分	FA-321M		3.0質量部
(F) 成分	イルガキュア369		2.5質量部
(G) 成分	メラミン誘導体		1.7質量部
その他成分	メチルエチルケトン		4.5質量部
	トルエン		2.0質量部

10

20

40

【0083】

UXE-3024:ポリウレタン化合物(日本化薬株式会社製、重量平均分子量:100000、酸価:60mg KOH/g)

CCR-1171H:カルボキシル基含有クレゾールノボラック型エポキシアクリレート化合物(日本化薬株式会社製、重量平均分子量:70000、99mg KOH/g)

MHIブラック#220:御国色素株式会社

UF-8001G-20M:ウレタン・不飽和オリゴマー(共栄社化学株式会社製、繰り返し単位として、(a)/(b)=5/5(モル比)を含み、末端にヒドロキシル基を有するポリカーボネート化合物3モルと、イソホロンジイソシアネート4モルと、を付加重合反応させて得られた末端にイソシアネート基を有し、2-ヒドロキシエチルアクリレート2モルを反応させて得られた光重合性化合物)

FA-321M:ビスフェノールA骨格エチレンオキサイド変性ジメタクリレート(日立化成工業株式会社製)

イルガキュア369:2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(チバスペシャリティケミカルズ社製)

メラミン誘導体:サイメル300(メチロール化メラミン、商品名、日本サイテックインダストリーズ株式会社製)

【0084】

30

【表 2】

	実施例			比較例		
	1	2	3	1	2	
	(A)-(1)	(A)-(1)	(A)-(1)	(A)-(2)	(A)-(2)	
(A) 成分 固形質量部	10	20	30	-	-	
	-		-	10	30	
(B) 成分	60質量部					
(C) 成分	1.5質量部					
(D) 成分	45質量部					
感度 (mJ)	400	350	300	1000	800	
密着性 ( $\mu\text{m}$ )	40	40	40	40	40	
解像性 ( $\mu\text{m}$ )	90	80	80	80	80	
耐折性	良好	良好	良好	クラック	クラック	
耐薬品性	2N HCl	良好	良好	良好	良好	良好
	2N NaOH	良好	良好	良好	良好	良好
金メッキ耐性	無	無	無	無	無	

10

20

## 【0085】

(A)成分としてポリウレタン化合物(ウレタン変性エポキシアクリレート樹脂)を用い、(B)~(G)成分を含有した実施例1~3は、特に高感度であり、密着性、解像性、耐折性、耐薬品性、耐金メッキ性は、良好である。これに対して、(A)成分にエポキシアクリレート樹脂を用いた比較例1、2は、感度、耐折性に劣る。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
<b>C 0 8 F 2/44 (2006.01)</b>	G 0 3 F	7/027	5 1 5	
<b>C 0 8 F 2/50 (2006.01)</b>	H 0 5 K	3/28		D
<b>C 0 8 F 290/00 (2006.01)</b>	H 0 5 K	3/28		F
<b>C 0 8 G 18/67 (2006.01)</b>	C 0 8 F	2/44		A
	C 0 8 F	2/50		
	C 0 8 F	290/00		
	C 0 8 G	18/67		

Fターム(参考)	4J034	CA04	CA22	CB02	DA01	DP18	HA01	HA06	HB03	HB05	HC03
		HC12	HC17	HC22	HC46	HC52	HC61	HC63	HC64	HC67	HC71
		HC73	RA19								
	4J127	AA03	BA01	BA042	BB032	BB041	BB081	BB112	BB131	BB221	BB222
		BC022	BC031	BD441	BD442	BD451	BD462	BE24Y	BE242	BE34Y	BE341
		BF14X	BF142	BF30Y	BF301	BF46Z	BF461	BF61Z	BF611	BF62X	BF622
		BF63Z	BF631	BG04X	BG042	BG05Y	BG051	BG09X	BG092	BG12Y	BG121
		BG16Z	BG161	BG17Y	BG171	BG172	BG27Y	BG272	BG28X	BG28Z	BG281
		BG282	CB281	CC031	CC121	DA46	DA59	DA61	FA17	FA18	FA38
	5E314	AA27	AA45	BB02	CC15	DD07	EE03	FF06	GG08	GG14	