(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年1月30日(30.01.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/021717 A1

(51) 国際特許分類:
H05K 3/28 (2006.01) *H05K 9/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/028307

(22) 国際出願日： 2018年7月27日(27.07.2018)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 東洋インキＳＣホールディングス株式会社(**TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(71) 出願人(*JP* を除く全ての指定国について): トーヨーケム株式会社(**TOYOCHEM CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 祥太(**MORI Shota**); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 梅澤 遼太(**UMEZAWA Ryota**); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 岸 大将(**KISHI Daisuke**); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 早坂 努(**HAYASAKA Tsutomu**); 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目２番１号 トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP).

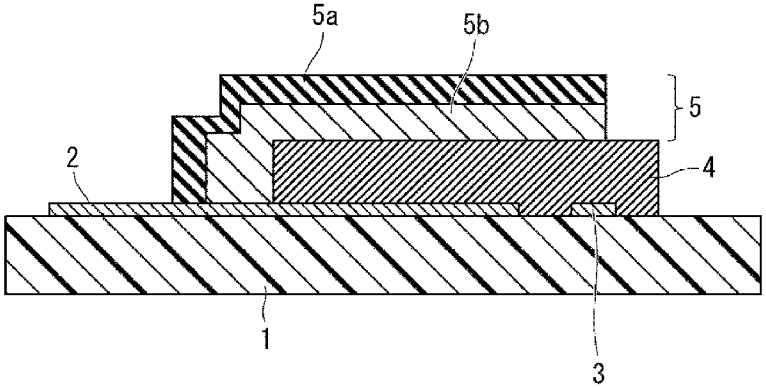
(74) 代理人: 家入 健(**IEIRI Takeshi**); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目３３番８ アサヒビルヂング５階 響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

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

(54) **Title:** DRY RESIST FILM, SOLDER RESIST, PRINTED WIRING BOARD WITH ELECTROMAGNETIC WAVE SHIELD SHEET AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称： ドライレジストフィルム、ソルダーレジスト、電磁波シールドシート付きプリント配線板およびその製造方法、並びに電子機器

[図4]



(57) **Abstract:** Provided are: a dry resist film that can form a cover coat layer which has light-blocking properties and satisfactory heat-resistant pressure bonding properties, migration resistance, and flexibility; a solder resist; a printed wiring board with an electromagnetic wave shield sheet and a method for manufacturing the same; and an electronic device. This dry resist film comprises a resin layer formed from an active energy beam-curable resin composition that contains an active energy beam-curable resin, an active energy beam polymerization initiator, and a coloring agent. The storage elastic modulus of the resin layer in cured form at 85°C is 1.0E+07 to 1.0E+10 Pa.

WO 2020/021717 A1

[続葉有]

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:遮光性を有しながら、耐熱圧着性、マイグレーション耐性および屈曲性を満足するカバーコート層を形成可能なドライレジストフィルム、ソルダーレジスト、電磁波シールドシート付きプリント配線板およびその製造方法、並びに電子機器を提供する。 本発明に係るドライレジストフィルムは、活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層を有し、前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率を１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａとする。

明　細　書

発明の名称 ：

ドライレジストフィルム、ソルダーレジスト、電磁波シールドシート付きプリント配線板およびその製造方法、並びに電子機器

技術分野

[0001] 本発明は、ドライレジストフィルムおよびソルダーレジストに関する。また、電磁波シールドシート付きプリント配線板およびその製造方法、並びに電子機器に関する。

背景技術

[0002] 近年では、小型化・薄型化が急速に進む携帯電話、ビデオカメラ、ノートパソコンなどの電子機器において、柔軟で可撓性のあるフレキシブルプリント基板（以下、ＦＰＣという）が必要不可欠になっている。更に、電子機器の高性能化に伴い内蔵される信号配線の狭ピッチ化・高周波化が進むため、電磁波ノイズに対する対策が重要度を増している。そのため、ＦＰＣには、信号配線から発生する電磁波ノイズを遮蔽もしくは吸収する電磁波シールド材を組み込むことが一般的になっている。

[0003] なお、ＦＰＣは、エッチング処理により回路形成した銅張積層板（ＣＣＬ）およびカバーコート層を有する。カバーコート層の形成は、カバーレイフィルム、感光性インク（ソルダーレジスト）、または感光性フィルム（ドライレジストフィルム）等から選択するのが一般的であり、取り扱いの容易さ、耐久性、絶縁信頼性の高さから、カバーレイフィルムが多く使用されている。

[0004] カバーレイフィルムとは、絶縁性基材に熱硬化性接着剤を塗布したフィルムである。このようなカバーレイフィルムを用いた利用形態として、特許文献１には、ＦＰＣのカバーコート層上に導電性接着剤層および金属薄膜層等を有するシールド層を貼り合せる構成が開示されている。そして、このカバーコート層の開口部を介してＦＰＣに設けられたグランド配線と前記導電性

接着剤層を接合し、前記金属薄膜層をグランド配線と電気的に接続した電磁波シールド機能を有するＦＰＣが開示されている。

[0005] そして、電子機器の軽薄短小化に伴うＦＰＣの高密度化により、微細な開口パターンを有するカバーコート層が求められるようになっている。特許文献２には、アルカリ現像性樹脂、エポキシ樹脂、光反応開始剤、光重合モノマーおよび表面処理された無機フィラーによって、解像性およびクラック耐性に優れる樹脂組成物およびドライレジストフィルムが提案されている。

[0006] また、カバーコート層には情報保護や視認性の観点から高い遮光性も求められている。特許文献３には、カルボキシル基とエチレン性不飽和基とを有する化合物、ウレタン（メタ）アクリレート、それ以外のエチレン性不飽和基を有する重合性化合物、光重合開始剤、カーボンブラックによって、遮蔽性と保存安定性に優れる黒色感光性組成物およびドライレジストフィルムが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００７－２９４９９６号公報

特許文献2：特開２０１６－１７７１７４号公報

特許文献3：特開２０１２－１４１６０５号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、ドライレジストフィルムを用いたカバーコート層は、カバーレイフィルムに比べ絶縁基材を有さない単層構成である場合が多い。このため、電磁波シールドシートを貼り合わせた際、貼り合わせ時の熱と圧力によりカバーコート層がフローし、厚みが減少（耐熱圧着性）したり、マイグレーション耐性が極端に悪化することがある。

[0009] また、遮光性を持たせるために用いられる着色剤により、電磁波シールドシートを貼り合わせた場合のマイグレーション耐性がより一層悪化してしま

うという問題がある。このマイグレーション耐性を改善するために架橋密度を増し、膜の硬度を高めた場合には折り曲げ時にクラックが生じ、屈曲性に問題が生じる。このため、マイグレーション耐性と屈曲性の両特性を兼ね備えることは困難となっている。

[0010] このように、着色剤により高い遮光性を有しながら、電磁波シールドシートを貼り合わせた場合においても、耐熱圧着性、マイグレーション耐性および屈曲性を満足するカバーコート層を形成できるドライレジストフィルムは得られていないのが現状である。なお、上記においては、ドライレジストフィルムに関する課題について述べたが、ソルダーレジストにおいても同様の課題を有する。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らは前記の課題を解決するため、鋭意検討の結果、以下の態様において本発明の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0012] ［１］： 信号配線および絶縁性基材を有する基板と、

前記基板上に形成され、ドライレジストフィルムから形成されてなる、開口部を有するカバーコート層と、

前記カバーコート層上に形成された電磁波シールドシートと、を具備するプリント配線板用のドライレジストフィルムであって、

活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層を有し、

前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａであることを特徴とするドライレジストフィルム。

［２］： 波長４５０～７００ｎｍの平均光線透過率が１０％以下であり、波長３００～４５０ｎｍの平均光線透過率が５％以上であることを特徴とする［１］記載のドライレジストフィルム。

［３］： 前記着色剤として、チタンブラックを含むことを特徴とする［１

］または［２］記載のドライレジストフィルム。

［４］：　更に、疎水性シリカ微粒子を含有することを特徴とする［１］～［３］いずれかに記載のドライレジストフィルム。

［５］：　信号配線および絶縁性基材を有する基板と、

前記基板上に形成され、ソルダーレジストから形成されてなる、開口部を有するカバーコート層と、

前記カバーコート層上に形成された電磁波シールドシートと、を具備するプリント配線板用のソルダーレジストであって、

硬化性樹脂と、着色剤とを含有し、

前記硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂および活性エネルギー線硬化性樹脂の少なくとも一方を含み、

前記熱硬化性樹脂を含む場合には更に熱硬化剤を有し、前記活性エネルギー線硬化性樹脂を含む場合には更に活性エネルギー線重合開始剤を有し、

前記ソルダーレジストから形成してなる樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａであるソルダーレジスト。

［６］：　更に、疎水性シリカ微粒子を含有することを特徴とする［５］に記載のソルダーレジスト。

［７］：　前記着色剤として、チタンブラックを含むことを特徴とする［５］又は［６］に記載のソルダーレジスト。

［８］：　前記硬化性樹脂として、前記活性エネルギー線硬化性樹脂を含み、

且つ波長４５０～７００ｎｍの平均光線透過率が１０％以下であり、波長３００～４５０ｎｍの平均光線透過率が５％以上であることを特徴とする［５］～［７］のいずれかに記載のソルダーレジスト。

［９］：　信号配線および絶縁性基材を有する基板と、

前記基板上に形成され、［１］～［４］いずれかに記載のドライレジストフィルムから形成されてなるカバーコート層と、

前記カバーコート層上に形成された電磁波シールドシートと、を具備する、電磁波シールドシート付きプリント配線板。

［１０］：　信号配線および絶縁性基材を有する基板と、

前記基板上に形成され、［５］～［８］いずれかに記載のソルダーレジストから形成されてなるカバーコート層と、

前記カバーコート層上に形成された電磁波シールドシートと、を具備する、電磁波シールドシート付きプリント配線板。

［１１］：　前記カバーコート層の前記開口部の開口径が０．０１～１ｍｍである、［９］又は［１０］記載の電磁波シールドシート付きプリント配線板。

［１２］：　［９］～［１１］のいずれかに記載の電磁波シールドシート付きプリント配線板を備えた、電子機器。

［１３］：　絶縁性基材上に信号配線を形成する工程、

信号配線上にドライレジストフィルムを積層する工程、

ドライレジストフィルムを露光し、現像後に熱硬化させて開口部を有するカバーコート層を形成する工程、

前記カバーコート層上に電磁波シールドシートを積層し、熱プレスする工程を有し、　前記ドライレジストフィルムが、活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層からなり、

前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａである、電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法。

［１４］：　絶縁性基材上に信号配線を形成する工程、

前記信号配線上にソルダーレジストを塗工してソルダーレジスト層を得る工程、

前記ソルダーレジスト層を露光し、現像後に熱硬化させて開口部を有するカバーコート層を形成する工程、および

前記カバーコート層上に電磁波シールドシートを積層し、熱プレスする工程を有し、

前記ソルダーレジスト層が、活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層からなり、

前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａである、電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法。

［１５］： 絶縁性基材上に信号配線を形成する工程、

前記信号配線上にソルダーレジストを塗工してパターン付きソルダーレジスト層を得る工程、

前記ソルダーレジスト層を熱硬化させて開口部を有するカバーコート層を形成する工程、および

前記カバーコート層上に電磁波シールドシートを積層し、熱プレスする工程を有し、

前記ソルダーレジスト層が、熱硬化性樹脂と、熱硬化剤と、着色剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層からなり、

前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａである、電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法。

［１６］： 前記カバーコート層が、開口径０．０１～１ｍｍの開口部を有する、［１３］～［１５］いずれかに記載の電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明により、着色剤により高い遮光性を有しながら、耐熱圧着性、マイグレーション耐性および屈曲性をも満足させることができるカバーコート層を形成可能なドライレジストフィルムおよびソルダーレジストを提供することができる。また、それにより、視認性と屈曲性および長期的な絶縁信頼性

に優れ、回路の高密度化による小型化に対応可能な電磁波シールドシート付きプリント配線板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]マイグレーション試験の試料を説明するための模式図である。

[図2]マイグレーション試験の試料を説明するための模式図である。

[図3]マイグレーション試験の試料を説明するための模式図である。

[図4]図３のＩＶ－ＩＶ切断部断面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を適用した実施形態の一例について説明する。なお、本明細書において「任意の数Ａ～任意の数Ｂ」なる記載は、当該範囲に数Ａが下限値として、数Ｂが上限値として含まれる。また、本明細書における「シート」とは、ＪＩＳにおいて定義される「シート」のみならず、「フィルム」も含む。フィルムについても同様にシートを含む。また、本明細書において特定する数値は、実施形態または実施例に開示した方法により求められる値である。また、本明細書で定義される「側鎖」は、「側基」も含むものとする。また、（メタ）アクリルとはアクリルあるいはメタクリルを、（メタ）アクリロイルとはアクリロイルあるいはメタクリロイルを、（メタ）アクリレートとはアクリレートあるいはメタクリレートをそれぞれ意味する。

[0016] 《ドライレジストフィルム》

本実施形態のドライレジストフィルムは、カバーコート層と、信号配線および絶縁性基材を有する基板とを具備するプリント配線板用の、前記カバーコート層を形成するためのドライレジストフィルムである。カバーコート層上に、更に電磁波シールドシートを積層することができる。このドライレジストフィルムは、活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層を有する。また、前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａの範囲にある。ドライレジストフィルムは、樹脂層のみから構成される態様の他、樹脂層と他の層の積

層体としてもよい。他の層としては、貯蔵弾性率が異なる樹脂層、繊維を含有する感光性の補強層などである。

[0017] 本実施形態のドライレジストフィルムによれば、高い遮光性と、微細な開口部を形成できる優れたパターニング性とを有し、且つ耐熱圧着性、マイグレーション耐性および屈曲性をも満足させることができるカバーコート層を提供できる。本実施形態のドライレジストフィルムによれば、電磁波シールドシートを積層することで発生するマイグレーション耐性を解決できることから、カバーコート層上に、更に電磁波シールドシートを積層するプリント配線板の用途に特に好適である。

[0018] ＜８５℃における貯蔵弾性率＞

本実施形態のドライレジストフィルムの樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａである。好ましくは４．０Ｅ＋０７～５．０Ｅ＋９Ｐａであり、５．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋９Ｐａがより好ましい。８５℃における貯蔵弾性率を、１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａとすることで、マイグレーション耐性と屈曲性を付与することができる。

なお、１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａは、１．０×10^{7}～１．０×10^{10}Ｐａ、および０．０１～１０ＧＰａと同じである。

[0019] 樹脂層は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、透明基材の一方の面に塗工、乾燥することによって得られる。樹脂層の硬化物は、樹脂層に活性エネルギー線を照射し、更に加熱により、硬化することで得られる。すなわち、８５℃における貯蔵弾性率とは、樹脂層に活性エネルギー線照射後、更に加熱硬化されてなる硬化物を用いて得られた値であり、本明細書に記載の８５℃における貯蔵弾性率は、後述する実施例で述べた方法により求めた値である。

[0020] このような樹脂層を硬化させてなる硬化物とするための条件としては、以下の方法が例示できる。すなわち、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗工してなる樹脂層を有するドライレジストフィルムについて、透明基材側か

ら２００～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の積算光量となるように活性エネルギー線を照射する。その後、剥離性シートを剥がし、露出した樹脂層面を液温３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液で６０秒間現像して、８０～１００℃の乾燥オーブンを用いて膜中の水分を乾燥除去する。次いで、１４０～１８０℃のボックスオーブンで加熱硬化させる方法が例示できる。８５℃における貯蔵弾性率は、更に、透明基材を剥離することで得られた樹脂層の硬化物を測定することにより得られる。

[0021] 樹脂層の硬化物の厚みが薄かったり、または樹脂層が柔軟であるために、８５℃における貯蔵弾性率の測定が困難な場合には、樹脂層を積層して硬化物を得ることができる。また、硬化が不十分な場合には、積層体の片面だけでなく、両面から活性エネルギー線照射を行った後に貯蔵弾性率を求めることができる。

例えば、基材付きドライレジストフィルムの剥離性シートを剥離した試料を２枚準備し、露出した樹脂層面同士を真空ラミネート（加熱温度６０℃、真空時間６０秒、真空到達圧２ｈＰａ、圧力０．４ＭＰａ、加圧時間６０秒）によって積層する。その後、透明基材側から両面に２００～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の積算光量となるように活性エネルギー線を照射した後、片方の透明基材を剥がす。そして、露出した樹脂層面を液温３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液で６０秒間現像して、８０～１００℃の乾燥オーブンを用いて膜中の水分を乾燥除去した後、１４０～１８０℃のボックスオーブンで加熱硬化させることにより樹脂層の硬化物を得ることができる。８５℃の貯蔵弾性率の測定は、もう一方の透明基材を剥離して、得られた樹脂層の硬化物について測定する。なお、硬化物とは、樹脂組成物を構成する組成物中の硬化性成分が有する官能基の反応が実質的に完結した状態をいい、例えば、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）装置により発熱量を測定することにより評価できる。具体的には、この発熱量が実質的に検出されない状態をいう。

貯蔵弾性率は、後述する樹脂の種類や分子量、熱硬化剤の種類や樹脂に対する含有比率、または着色剤の種類や含有量等により、適宜調整することが

可能である。

[0022] ＜光線透過率＞

本実施形態のドライレジストフィルムは波長４５０～７００ｎｍの平均光線透過率が１０％以下であり、波長３００～４５０ｎｍの平均光線透過率が５％以上であることが好ましい。上記光線透過率であることにより、活性エネルギー線硬化性樹脂を有する膜の底部まで硬化させることができ、マイグレーション耐性および耐熱圧着性が向上する。４５０～７００ｎｍの平均光線透過率は、平均１０％以下であることが好ましいが、波長４５０～７００ｎｍの全波長領域において１０％以下であることがより好ましく、５％以下が更に好ましい。波長３００～４５０ｎｍの光線透過率は平均５％以上であることが好ましいが、波長３００～４５０ｎｍの全波長領域において５％以上であることがより好ましく、６％以上が更に好ましい。また、波長４５０～７００ｎｍの平均光線透過率が１０％以下とし、且つ活性エネルギー線の最大波長（活性エネルギー線重合開始剤の最大吸収波長）が、波長２５０ｎｍ以上、４５０ｎｍ未満の範囲にあることが、取り扱い性の観点から好ましい。この場合の活性エネルギー線の最大波長におけるドライレジストフィルムの光線透過率は、光硬化性を向上させる観点から１０％以上とすることが好ましい。活性エネルギー線の最大波長（活性エネルギー線重合開始剤の最大吸収波長）のより好ましい範囲は、３００ｎｍ以上、４５０ｎｍ未満である。

本実施形態における光線透過率は、透明基材の一方の面に、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗工、乾燥することによって得られた樹脂層を有する、基材付きドライレジストフィルムを用い、透明基材側から入光して測定することができる。得られた測定値から、透明基材の吸収を差し引くことにより、ドライレジストフィルムの光線透過率を求めることができる。

[0023] 測定は、分光光度計Ｕ－４１００（日立ハイテクノロジーズ株式会社製）等を使用し、波長２５０～７００ｎｍの光線透過率を求めることができる。

[0024] ＜活性エネルギー線硬化性樹脂組成物＞

本実施形態の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する。前記樹脂として、少なくとも活性エネルギー線硬化性樹脂を含む。

[0025] ［樹脂］

樹脂としては、従来公知の熱可塑性樹脂、および熱硬化性樹脂等を用いることができるが、少なくとも活性エネルギー線硬化性樹脂を含む。活性エネルギー線硬化性樹脂は、活性エネルギー線の照射により硬化性を有する樹脂であり、エチレン性不飽和二重結合を有する化合物であることが好ましい。また、現像性を付与するために、アルカリ可溶性であることが好ましい。樹脂には、更に、従来公知の熱可塑性樹脂および熱硬化性樹脂等を単独で又は併用して用いてもよい。また、同一の樹脂内に、光硬化性ユニットと熱硬化性ユニットの両者を兼ね備える樹脂を用いてもよい。

[0026] 樹脂の重量平均分子量（Ｍｗ）は２，０００～４０，０００が好ましく、３，０００～３０，０００がより好ましい。樹脂のＭｗを２，０００～４０，０００にすることで、アルカリ可溶性が向上し、パターニング性に優れたものとすることができる。なお、ここでいう樹脂の重量平均分子量は、架橋前の分子量をいう。

[0027] 活性エネルギー線硬化性樹脂は、単独で用いることができるが、パターニング性をより向上する観点から、熱硬化性樹脂を併用することが好ましい。熱硬化性樹脂を併用する場合には、活性エネルギー線硬化性樹脂と熱硬化性樹脂との配合比率は、樹脂の固形分比で３０：７０～７０：３０が好ましく、４０：６０～６０：４０がより好ましい。活性エネルギー線硬化性樹脂と熱硬化性樹脂との配合比率を上記範囲とすることで、パターニング性が向上する。

[0028] （活性エネルギー線硬化性樹脂）

活性エネルギー線硬化性樹脂は、未露光部の現像性を高めるために、酸性基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したアルカリ可溶性アクリル系樹脂であることが好ましく、露光部の現像耐性を高めるため、エチレン性不飽和

二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂であることが好ましい。また、活性エネルギー線硬化性樹脂として、後述する感光性樹脂（Ａ）も好適である。

[0029] 活性エネルギー線硬化性樹脂の酸価は５０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、６０～１１０ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。活性エネルギー線硬化性樹脂の酸価を５０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇにすることで、パターニング性とマイグレーション耐性が向上する。

[0030] 酸性基含有エチレン性不飽和単量体を共重合したアクリル系アルカリ可溶性樹脂としては、例えば、カルボキシル基、スルホン基等の酸性基を有する樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性樹脂として具体的には、酸性基を有するアクリル樹脂、α－オレフィン／（無水）マレイン酸共重合体、スチレン／スチレンスルホン酸共重合体、エチレン／（メタ）アクリル酸共重合体、又はイソブチレン／（無水）マレイン酸共重合体等が挙げられる。中でも、酸性基を有する（メタ）アクリル樹脂、およびスチレン／スチレンスルホン酸共重合体から選ばれる少なくとも１種の樹脂が好適に用いられる。特に、酸性基を有する（メタ）アクリル樹脂は、マイグレーション耐性が高いため、好適である。

[0031] エチレン性不飽和二重結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂としては、たとえば以下に示す方法（ｉ）や（ｉｉ）によりエチレン性不飽和二重結合を導入した樹脂が挙げられる。

[0032] ・方法（ｉ）

方法（ｉ）としては、例えば、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の１種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖エポキシ基に、エチレン性不飽和二重結合を有する不飽和一塩基酸のカルボキシル基を付加反応させる。次いで、生成した水酸基に、多塩基酸無水物を反応させる方法がある。これにより、エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基を有する活性エネルギー線硬化性樹脂が得られる。

[0033] エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジ

ル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、２－グリシドキシエチル（メタ）アクリレート、３，４－エポキシブチル（メタ）アクリレート、及び３，４－エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられ、これらは、単独で用いても、２種類以上を併用してもかまわない。次工程の不飽和一塩基酸との反応性の観点で、グリシジル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0034] 不飽和一塩基酸としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ｏ－、ｍ－、ｐ－ビニル安息香酸、（メタ）アクリル酸のα位ハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体等のモノカルボン酸等が挙げられ、これらは、単独で用いても、２種類以上を併用してもかまわない。

[0035] 多塩基酸無水物としては、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは単独で用いても、２種類以上を併用してもかまわない。カルボキシル基の数を増やすために、必要に応じて、トリメリット酸無水物等のトリカルボン酸無水物を用いたり、ピロメリット酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いて、残った無水物基を加水分解したりしてもよい。また、多塩基酸無水物として、エチレン性不飽和二重結合を有する、テトラヒドロ無水フタル酸、又は無水マレイン酸を用いると、更にエチレン性不飽和二重結合を増やすことができる。

[0036] 方法（ｉ）の類似の方法として、例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と、他の１種類以上の単量体とを共重合することによって得られた共重合体の側鎖カルボキシル基の一部に、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を付加反応させる方法がある。エチレン性不飽和二重結合およびカルボキシル基が導入された樹脂が得られる。

[0037] ・方法（ｉｉ）

方法（ｉｉ）としては、例えば、水酸基を有するエチレン性不飽和単量体と、他のカルボキシル基を有する不飽和一塩基酸の単量体等の他の単量体とを共重合することによって得られた共重合体を得、共重合体の側鎖の水酸基

に、イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体のイソシアネート基を反応させる方法がある。

[0038] 水酸基を有するエチレン性不飽和単量体としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－若しくは３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－若しくは３－若しくは４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、又はシクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類が挙げられる。これらは、単独で用いても、２種類以上を併用して用いてもかまわない。また、上記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートに、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、及び／又はブチレンオキシド等を付加重合させたポリエーテルモノ（メタ）アクリレートを用いたり、（ポリ）γ－バレロラクトン、（ポリ）ε－カプロラクトン、及び／又は（ポリ）１２－ヒドロキシステアリン酸等を付加した（ポリ）エステルモノ（メタ）アクリレートを用いたりしてもよい。

[0039] イソシアネート基を有するエチレン性不飽和単量体としては、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、又は１，１－ビス〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチルイソシアネート等が挙げられるが、これらに限定することなく、２種類以上併用することもできる。

[0040] 上記活性エネルギー線硬化性樹脂として感光性樹脂（Ａ）を用いることも好ましい。以下、感光性樹脂（Ａ）について説明する。

[0041] 本実施形態の感光性樹脂（Ａ）は、以下に示すように、ヒドロキシル基含有感光性樹脂（Ａ－１）またはカルボキシル基含有感光性樹脂（Ａ－２）である。

[0042] 本実施形態のヒドロキシル基含有感光性樹脂（Ａ－１）は、以下の工程により得ることができる。第一の工程として、１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（ａ）［以下、単に「エポキシ化合物（ａ）」ともいう］と１分子中に少なくとも２個のフェノール性水酸基を有するフェノール化合物（ｂ）［以下、単に「フェノール化合物（ｂ）」ともいう

］とを反応させて側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）を合成する。次に、第二の工程として、前記側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）と多塩基酸無水物（ｄ）とを反応させてカルボキシル基含有樹脂（ｅ）を合成する。更に、第三の工程として、カルボキシル基含有樹脂（ｅ）と、エポキシ基またはオキセタン基とエチレン性不飽和基とを有する化合物（ｆ）［以下、単に「化合物（ｆ）」ともいう］中のエポキシ基又はオキセタン基とを反応させることによりヒドロキシル基含有感光性樹脂（Ａ－１）を得ることができる。

[0043] 更に、本実施形態のカルボキシル基含有感光性樹脂（Ａ－２）は、第四の工程として、前記ヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）中の水酸基と多塩基酸無水物（ｄ）中の酸無水物基を反応させることにより得ることができる。以下、感光性樹脂（Ａ）の製造方法について詳細に説明する。

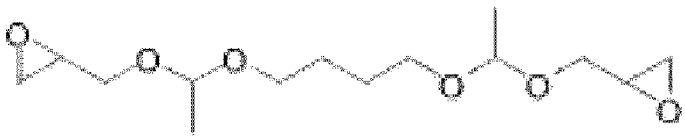
[0044] まず、本実施形態の第一の工程で得られる側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）について説明する。側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）は、エポキシ化合物（ａ）とフェノール化合物（ｂ）とを反応させることで得ることができ、エポキシ化合物（ａ）中のエポキシ基とフェノール化合物（ｂ）中のフェノール性水酸基とを、エポキシ基／フェノール性水酸基＝１／１～１／２．５のモル比で反応させて合成することが好ましい。上記モル比の範囲にすることにより、エポキシ基が残存して、後の合成工程でゲル化することを効果的に防止できる。また、感光性樹脂（Ａ）の分子量を適切にし、所望の塗膜耐性や成膜性を得られやすい。更に、フェノール化合物（ｂ）が余剰となることを防止して、半田耐熱性や電気絶縁性を良好に保つことができる。

[0045] なお、本発明でいう、モル比とは、実際に官能基同士が反応するモル比であり、各種出発材料は、前記モル比での反応を可能にする量を使用する。従って、例えば、「エポキシ化合物（ａ）」と、「フェノール化合物（ｂ）」との反応において各出発材料を仕込む際、「エポキシ化合物（ａ）」中のエポキシ基１．０モルに対して「フェノール化合物（ｂ）」中のフェノール性水酸基が２．５モルを超える量で仕込んで（好ましくは２．７モルを上限として仕込んで）反応させることがある。

[0046] 本実施形態で用いるエポキシ化合物（ａ）は、好ましくはエポキシ基を分子内に２個含有する化合物であればよく、特に限定されるものではない。具体的には、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、１，６-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ビスフェノールA・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、ビフェノール・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂、グリセリン・エピクロロヒドリン付加物のポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ポリブタジエンジグリシジルエーテル、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、水添ビスフェノールＡ型ジグリシジルエーテル、ジヒドロキシアントラセン型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジフェニルスルホンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシベンゾフェノンジグリシジルエーテル、ビフェノールジグリシジルエーテル、ジフェニルメタンジグリシジルエーテル、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスクレゾールフルオレンジグリシジルエーテル、ビスフェノキシエタノールフルオレンジグリシジルエーテル、１，３－ビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアミノメチル）シクロヘキサン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジグリシジルトルイジンが挙げられる。また、特開２００４－１５６０２４号公報、特開２００４－３１５５９５号公報、特開２００４－３２３７７７号公報に開示されている柔軟性に優れたエポキシ化合物や、下記式（１）－（３）で表される構造のエポキシ化合物等が挙げられる。

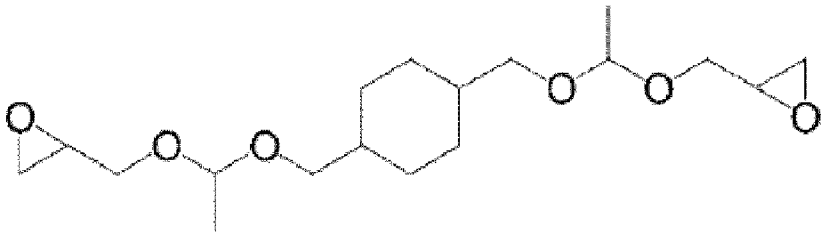
[0047]

[化1]



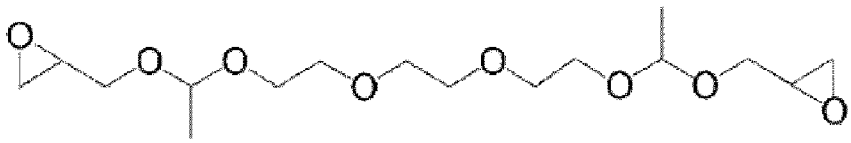
・・・式（１）

[0048] [化2]



・・・式（２）

[0049] [化3]



・・・式（３）

[0050] 中でも、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテルは、最終的に得られるヒドロキシル基含有感光性樹脂（Ａ－１）に柔軟性やアルカリ現像液に対する溶解性を付与させる場合に好ましい。また、ビスフェノールＡ・エピクロロヒドリン型エポキシ樹脂は、最終的に得られるヒドロキシル基含有感光性樹脂（Ａ－１）に耐熱性を付与させる場合に好ましい。このように本実施形態において、エポキシ化合物（ｄ）は目的に応じて選択することが可能であり、これらは単独で使用してもよいし、複数を併用してもよい。

[0051] 本実施形態で用いるフェノール化合物（ｂ）としては、フェノール性水酸基を分子内に２個含有する化合物であればよく、特に限定されるものではない。例えば、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン（別名：ビスフェノールＡ）が代表例であり、その他にも、ビス（４－ヒドロキシフェノル）メタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ブタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ペンタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ヘキサン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ヘプタン、１，１－ビス

（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－オクタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ノナン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－デカン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ナフチルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）トルイルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（４－エチルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（４－ｎ－プロピルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（４－イソプロピルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（４－ｎ－ブチルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（４－ペンチルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（４－ヘキシルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（４－フルオロフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（４－クロロフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（２－フルオロフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）－（２－クロロフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）テトラフルオロフェニルメタン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）テトラクロロフェニルメタン、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルメタン、ビス（３－フェニル－４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルメタン、ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）エタ

ン、１，１－ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）エタン等の中心炭素に水素原子が結合しているビスフェノール類；

２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ブタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ペンタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ヘキサン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ヘプタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－オクタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－ノナン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－ｎ－デカン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン（通称ビスフェノールＰ）、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－ナフチルエタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－トルイルエタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（４－エチルフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（４－ｎ－プロピルフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（４－イソプロピルフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（４－ｎ－ブチルフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（４－ペンチルフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（４－ヘキシルフェニル）エタン、１，１－ビス（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン、１，１－ビス（３－フェニル－４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（４－フルオロフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（４－クロロフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（２－フルオロフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－（２－クロロフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－テトラフルオロフェニルエタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－テトラクロロフェニルエタ

ン等の中心炭素に１つのメチル基が結合しているビスフェノール類；
２，２－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノールＣ）、２，２－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン等の中心炭素に２つのメチル基が結合しているビスフェノール類；
ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１，１－ジフェニルメタン、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）－１，１－ジフェニルメタン、ビス（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）－１，１－ジフェニルメタン、ビス（３－フェニル－４－ヒドロキシフェニル）－１，１－ジフェニルメタン、ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）－１，１－ジフェニルメタン等のジフェニルメタン誘導体であるビスフェノール類；
１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン（通称ビスフェノールＺ）、１，１－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（３－クロロ－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、１，１－ビス（３，５－ジクロロ－４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン等のシクロヘキサン誘導体であるビスフェノール類；
１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）－３，３

，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン等の－３，３，５－トリメチルシクロヘキサン誘導体であるビスフェノール類；

９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、１，１－ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、１，１－ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン等のフルオレン誘導体であるビスフェノール類；

１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－シクロペンタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロオクタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロノナン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロデカン等のシクロアルカン誘導体であるビスフェノール類；

４，４’－ビフェノール等の芳香族環が直接結合したビフェノール類；

ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３，５－ジフルオロ－４

－ヒドロキシフェニル）スルホン等のスルホン誘導体であるビスフェノール類；

ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）エーテル等のエーテル結合を有するビスフェノール類；

ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド、ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）スルフィド等のスルフィド結合を有するビスフェノール類；

ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（３－メチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（３，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（３－エチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（３－イソブチル－４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（３－フルオロ－４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド、ビス（３，５－ジフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）スルホキシド等のスルホキシド誘導体であるビスフェノール類；

フェノールフタレイン等のヘテロ原子含有脂肪族環を有するビスフェノール類；

ビス（２，３，５，６－テトラフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）ジフルオロメタン、１，１－ビス（２，３，５，６－テトラフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）パーフルオロエタン、２，２－ビス（２，３，５，６－テト

ラフルオロ－４－ヒドロキシフェニル）パーフルオロプロパン等の炭素－水素結合のないビスフェノール類等を挙げることができる。

[0052] 更に、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、メチルヒドロキノン等のジヒドロキシベンゼン類；１，５－ジヒドロキシナフタレン、２，６－ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類等を挙げることができる。

[0053] 本実施形態において、側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）の合成条件は特に限定されるものではなく、公知の条件で行うことができる。例えば、フラスコに、エポキシ化合物（ａ）、フェノール化合物（ｂ）、および溶剤を仕込み、撹拌しながら１００～１５０℃で加熱することで側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）を得ることができる。この際、必要に応じてトリフェニルホスフィンや、３級アミノ基含有化合物等の触媒を使用してもよい。

[0054] 次に、本実施形態の第二の工程で得られるカルボキシル基含有樹脂（ｅ）について説明する。カルボキシル基含有樹脂（ｅ）は、側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）と多塩基酸無水物（ｄ）とを反応させて得ることができる。側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）中の水酸基と多塩基酸無水物（ｄ）中の酸無水物基とを、水酸基／酸無水物基＝１／０．１～１／１のモル比で反応させて合成することが好ましい。上記モル比の範囲にすることにより、最終的に得られる感光性樹脂（Ａ）中で架橋点として機能するカルボキシル基濃度を適切に保ち、耐熱性に優れ、アルカリ現像液に対する溶解性が良好になる。また、余剰の多塩基酸無水物（ｄ）が生じて、後の合成工程において副生成物を生じるのを効果的に防止し、最終塗膜の屈曲性、半田耐熱性、絶縁信頼性が優れたものとなる。

[0055] 本実施形態で用いる多塩基酸無水物（ｄ）は、酸無水物基を分子内に１個以上含有する化合物であればよく、特に限定されるものではない。例えば、無水フタル酸、無水トリメリット酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルペンタヒドロ無水フタル酸、メチルトリヒドロ無水フタル酸、

トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物、無水ヘット酸、テトラブロモ無水フタル酸などの脂環構造、又は芳香環構造を有する、酸無水物基を含む化合物が挙げられる。その他の化合物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸、ブチルコハク酸無水物、ヘキシルコハク酸無水物、オクチルコハク酸無水物、ドデシルコハク酸無水物、ブチルマレイン酸無水物、ペンチルマレイン酸無水物、ヘキシルマレイン酸無水物、オクチルマレイン酸無水物、デシルマレイン酸無水物、ドデシルマレイン酸無水物、ブチルグルタミン酸無水物、ヘキシルグルタミン酸無水物、ヘプチルグルタミン酸無水物、オクチルグルタミン酸無水物、デシルグルタミン酸無水物、ドデシルグルタミン酸無水物などが挙げられる。本実施形態において、多塩基酸無水物（ｄ）は、一種のみを単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。

[0056] なかでも、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などは、本実施形態において、パターニング性および塗膜耐性が非常に優れるため特に好ましい。

[0057] 本実施形態において、カルボキシル基含有樹脂（ｅ）の合成条件は特に限定されるものではなく、公知の条件で行うことができる。例えば、フラスコに、側鎖ヒドロキシル基含有樹脂（ｃ）、多塩基酸無水物（ｄ）、および溶剤を仕込み、撹拌しながら２５～１５０℃で加熱することでカルボキシル基含有樹脂（ｅ）を得ることができる。この反応は無触媒下でも進行するが、必要に応じて、３級アミノ基含有化合物等の触媒を使用してもよい。

[0058] 次に、本実施形態の第三の工程で得られるヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）について説明する。本実施形態のヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）は、前記カルボキシル基含有樹脂（ｅ）と化合物（ｆ）とを反応させて得ることができ、カルボキシル基含有樹脂（ｅ）中のカルボキシル基と、化合物（ｆ）中のエポキシ基又はオキセタン基とを、カルボキシル基／エポキシ基又はオキセタン基＝１／０．１～１／１のモル比で反応させて合成することが好ましい。上記モル比の範囲にすることにより、最終的に得られる感光性樹

脂（Ａ）中で光架橋点として機能する二重結合当量が最適となり、耐熱性や塗膜耐性を効果的に高めることができる。また、化合物（ｆ）が余剰になることを防ぎ、最終塗膜の屈曲性をより良好なものとすることができる。

[0059] 本実施形態で用いる化合物（ｆ）は、エポキシ基又はオキセタン基とエチレン性不飽和基とを分子内に１個以上含有する化合物であればよく、特に限定されるものではない。例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル桂皮酸、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、グリシジルアリルエーテル、２，３－エポキシ－２－メチルプロピル（メタ）アクリレート、（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、４－ビニル－１－シクロヘキセン－１，２－エポキシド、１，３－ブタジエンモノエポキシド、オキセタニル（メタ）アクリレート、オキセタニル桂皮酸が挙げられる。また、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどの水酸基含有多官能アクリルモノマーの水酸基に、エピクロルヒドリンを反応させた多官能アクリレート基含有モノエポキシドが挙げられる。また、フェノールノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の大半をアクリル酸などでアクリレート基に変性することで得られる、平均で１分子中に１つのエポキシ基を残した多官能アクリレート基含有モノエポキシドも例示できる。更に、カルボキシル基含有多官能アクリルモノマーのカルボキシル基に、分子内に２個以上のエポキシ基を有する化合物のエポキシ基の一部を反応させることで得られる多官能アクリレート基含有モノエポキシド等が挙げられる。これらのエポキシ基又はオキセタン基を、カルボキシル基含有樹脂（ｅ）中のカルボキシル基と反応させることで、ヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）が得られる。本実施形態において、化合物（ｆ）は、一種のみを単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。

[0060] なかでも、グリシジル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテルなどは、本実施形態において、カルボキシル基と反応性に富み、又、感光性が非常に優れるため特に好ましい。

[0061] また、本実施形態において、エチレン性不飽和基を有さず、エポキシ基又

はオキセタン基を有する化合物（ｇ）［以下、「化合物（ｇ）」ともいう］を、化合物（ｆ）と併用して用いることもできる。この場合、本実施形態の感光性樹脂（Ａ）の感光性をより幅広く制御することが可能である。化合物（ｇ）としては、例えば、スチレンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ｏ－フェニルフェノールグリシジルエーテル、ｐ－フェニルフェノールグリシジルエーテル、グリシジルシンナメート、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシドール、Ｎ－グリシジルフタルイミド、１，３－ジブロモフェニルグリシジルエーテル、セロキサイド２０００（ダイセル化学工業株式会社製）、オキセタンアルコール等が挙げられる。

[0062] 本実施形態において、ヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）の合成条件は特に限定されるものではなく、公知の条件で行うことができる。例えば、フラスコに、酸素存在下、前記カルボキシル基含有樹脂（ｅ）、化合物（ｆ）、および溶剤を仕込み、撹拌しながら２５～１５０℃で加熱することでヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）を得ることができる。この際、反応促進のために必要に応じて３級アミノ基含有化合物等の反応触媒を添加したり、あるいは、重合反応や重合進行によるゲル化等を起こすことがないよう、エチレン性不飽和基の重合禁止剤や分子状酸素を用いてもよい。

[0063] 重合禁止剤としては、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ｐ－ｔ－ブチルカテコール、２－ｔ－ブチルハイドロキノン、２，５－ジ－ｔ－ブチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、メトキシハイドロキノン、ｐ－ベンゾキノン、２，５－ジ－ｔ－ブチルベンゾキノン、ナフトキノン、フェノチアジン、Ｎ－オキシル化合物等を用いることができる。また、分子状酸素を反応容器内に存在させても重合禁止効果があり、例えば空気、あるいは空気と窒素等の不活性ガスとの混合ガス等を反応容器に吹き込む、いわゆるバブリングを行えばよい。重合禁止効果を高めるには、重合禁止剤と分子状酸素とを併用することが好ましい。

[0064] 次に、本実施形態の第四の工程で得られるカルボキシル基含有感光性樹脂（Ａ－２）について説明する。本実施形態のカルボキシル基含有感光性樹脂（Ａ－２）は、前記ヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）と多塩基酸無水物（ｄ）とを反応させて得ることができる。ヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）中の水酸基と、多塩基酸無水物（ｄ）中の酸無水物基とを、水酸基／酸無水物基＝１／０．０１～１／１のモル比で反応させて合成することが好ましい。上記モル比の範囲にすることにより、最終的に得られる感光性樹脂（Ａ）中で架橋点として機能するカルボキシル基濃度を適切に保ち、耐熱性に優れ、アルカリ現像液に対する溶解性を適切にすることができる。また、多塩基酸無水物（ｄ）が余剰となり、最終塗膜の屈曲性や半田耐熱性、絶縁信頼性が低下することを効果的に防止できる。

[0065] 本実施形態で用いる多塩基酸無水物（ｄ）は、前述の通り、酸無水物基を分子内に１個以上含有する化合物であればよく、特に限定されるものではなく、一種のみを単独で用いてもよいし、複数を併用してもよい。なかでも、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸などは、本実施形態において、パターニング性および塗膜耐性が非常に優れるため特に好ましい。

[0066] 本実施形態において、カルボキシル基含有感光性樹脂（Ａ－２）の合成条件は特に限定されるものではなく、第三の工程と同様、フラスコに、酸素存在下、前記ヒドロキシル基含有樹脂（Ａ－１）、多塩基酸無水物（ｄ）、および溶剤を仕込み、２５～１５０℃で加熱撹拌しながら加熱することで反応させることが好ましく、必要に応じて適した反応触媒及びエチレン性不飽和基の重合禁止剤を新たに追加することもできる。

[0067] 以上の工程により得られる本実施形態の感光性樹脂（Ａ）の酸価は、５０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、より好ましくは６０～１１０ｍｇＫＯＨ／ｇである。酸価を５０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲にすることにより、パターニング性に優れ、例えば、現像時に皮膜を溶解させて取り除きたい部分に、残渣として皮膜が残る虞を効果的に防止できる。また、現像液に対する塗膜の溶解性を適切に保ち、露光部と未露光部の溶解度差を

適切に保ち、良好なパターン形状を得ることができる。

[0068] 本実施形態の感光性樹脂（Ａ）のエチレン性不飽和基当量は、２００～５，０００ｇ／ｅｑであることが好ましく、より好ましくは、３００～３，０００ｇ／ｅｑである。エチレン性不飽和基当量を２００～５，０００ｇ／ｅｑの範囲にすることにより、光感度を適切とし、露光部および未露光部の溶解度差を適切にして、良好なパターン形状を得ることができる。エチレン性不飽和基当量が５０００ｇ／ｅｑを超える場合、光感度が低すぎることがあり、光硬化させたい部分が充分硬化せず、現像時にパターンが溶解することで、良好なパターン形状が得られない場合がある。なお、本実施形態でいう「エチレン性不飽和基当量」とは、樹脂の合成時に使用した原材料の重量から算出される理論値であって、樹脂の重量を、樹脂中に存在するエチレン性不飽和基の数で除したものであり、エチレン性不飽和基１モルあたりの樹脂の重量、すなわち、エチレン性不飽和基濃度の逆数に相当するものである。

[0069] 本実施形態の感光性樹脂（Ａ）の重量平均分子量は、２，０００～４０，０００であることが好ましく、より好ましくは、３，０００～３０，０００である。重量平均分子量が２０００以上の場合、半田耐熱性および可撓性が優れ、重量平均分子量が４０，０００以下の場合は、パターニング性が良化できる。

[0070] 感光性樹脂（Ａ）の合成に使用する溶剤は、最終用途や、反応物の溶解性に応じて適宜選択することができる。ドライレジストフィルム作成工程において、溶剤をすばやく乾燥させるためには、低沸点の溶剤を用いることが好ましい。この場合の低沸点溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、トルエン、イソプロピルアルコール等が挙げられる。

[0071] 本実施形態において、これらの溶剤は、必要に応じて一種のみを単独で用いてもよいし、複数を併用してもよく、又、反応過程で脱溶剤を行ったり、脱溶剤後、新たに別の溶剤を添加したりしてもよい。

[0072] 上述した感光性樹脂（Ａ）は、主鎖中に二塩基酸無水物によるハーフエス

テル化由来のエステル結合やイソシアネート基と水酸基の反応由来のウレタン結合を有しないため、主鎖が化学的に安定である。このため、得られるカバーコート層は、種々の塗膜耐性に優れ、半田浴等の高温条件下にさらされた場合でも優れた耐熱性を発揮できる。また、高温多湿下でも優れた電気絶縁性を発揮することができる。更に、感光性樹脂（Ａ）は、感光性基およびカルボキシル基が、主鎖に直結させておらず、主鎖と官能基の間に他の基または原子を配するため反応性に富む。このため、含有する感光性基およびカルボキシル基の量が少ない場合でも、非常に優れたパターニング性を示す。また、感光性基およびカルボキシル基が主鎖末端のみに導入されている場合に比べると、これらの基の導入量を任意に調整できる。このため、感光性基およびカルボキシル基の導入量を調整しやすいので、優れた光硬化性、パターニング性及び塗膜耐性を実現できる。

[0073] （熱硬化性樹脂）

熱硬化性樹脂は、加熱による架橋反応に利用できる官能基を複数有する樹脂である。官能基は、例えば、水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシル基、アミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、オキサゾリン基、オキサジン基、アジリジン基、チオール基、シラノール基等が挙げられる。

上記の官能基を有する熱硬化性樹脂は、例えば、アクリル樹脂、マレイン酸樹脂、ポリブタジエン系樹脂、ポリエステル樹脂、縮合型ポリエステル樹脂、付加型ポリエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレタンウレア樹脂、ウレタンエステル樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、フェノール系樹脂、アルキド樹脂、アミノ樹脂、ポリ乳酸樹脂、オキサゾリン樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、シリコーン樹脂、フッ素樹脂等が挙げられる。

[0074] ［熱硬化剤］

本実施形態の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、熱硬化剤を用いることが好ましい。熱硬化剤が活性エネルギー線硬化性樹脂や熱硬化性樹脂のカ

ルボン酸基カルボキシル基および水酸基と熱架橋することでマイグレーション耐性および屈曲性に優れるカバーコート層を形成できる。熱硬化剤は、活性エネルギー線硬化性樹脂および熱硬化性樹脂の官能基と反応可能な官能基を複数有している。熱硬化剤は、例えばエポキシ化合物、酸無水物基含有化合物、イソシアネート化合物、アジリジン化合物、アミン化合物、フェノール化合物等の公知の化合物が挙げられ、イソシアネート化合物が特に好ましい。

[0075] イソシアネート化合物としては、イソシアネート基を分子内に有する化合物であればよく、特に限定されるものではない。具体的には、ジイソシアネート化合物としては、例えば、炭素数４～５０の芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、芳香脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート等を挙げることができる。

[0076] 芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、１，３－フェニレンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、１，４－フェニレ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、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、４，４’－トルイジンジイソシアネート、２，４，６－トリイソシアネートトルエン、１，３，５－トリイソシアネートベンゼン、ジアニシジンジイソシアネート、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、４，４’，４”－トリフェニルメタントリイソシアネート等を挙げることができる。

[0077] 脂肪族ジイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、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、ペンタメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブ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、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0078] 芳香脂肪族ジイソシアネートとしては、例えばω，ω’－ジイソシアネート－１，３－ジメチルベンゼン、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジ

メチルベンゼン、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼン、１，４－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、１，３－テトラメチルキシリレンジイソシアネート等を挙げることができる。

[0079] 脂環族ジイソシアネートとしては、例えば３－イソシアネートメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート［別名：イソホロンジイソシアネート］、１，３－シクロペンタンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネート、４，４’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、１，３－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、１，４－ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等を挙げることができる。

[0080] 分子中にイソシアネート基を１個または２個有するイソシアネート化合物としては、具体的には、１分子中に１個のイソシアネート基を有する単官能イソシアネートとして、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、１，１－ビス［（メタ）アクリロイルオキシメチル］エチルイソシアネート、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、（メタ）アクリロイルイソシアネート、イソプロペニル－α，α－ジメチルベンジルイソシアネート等が挙げられる。また、１，６－ジイソシアナトヘキサン、ジイソシアン酸イソホロン、ジイソシアン酸４，４’－ジフェニルメタン、ポリメリックジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、２，４－ジイソシアン酸トリレン、ジイソシアン酸トルエン、２，４－ジイソシアン酸トルエン、ジイソシアン酸ヘキサメチレン、ジイソシアン酸４－メチル－ｍ－フェニレン、ナフチレンジイソシアネート、パラフェニ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、シクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイ

ソシアネート、ｍ－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ｐ－テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等を使用することができる。

[0081] また、１分子中に３個以上のイソシアネート基を有する多官能イソシアネートとしては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、リジントリイソシアネートなどの脂肪族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂環族ポリイソシアネート等が挙げられる。また、前述したジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、水と反応したビュウレット体、イソシアヌレート環を有する３量体が挙げられる。これらの中でもジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体およびイソシアヌレート環を有する３量体が好ましい。更にジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体およびイソシアヌレート環を有する３量体を併用することで、マイグレーション耐性と屈曲性をより効果的に向上させることができる。

[0082] ブロック化イソシアネート化合物としては、イソシアネート基がε－カプロラクタムやＭＥＫオキシム等のブロック剤で保護されたイソシアネート化合物である。具体的には、上記イソシアネート化合物のイソシアネート基を、ε－カプロラクタム、ＭＥＫオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ピラゾール、フェノール等のブロック剤で保護したものなどが挙げられ、これらの中でもＭＥＫオキシムが好ましい。

これらの中でもイソシアネート化合物はブロックイソシアネート化合物が好ましい。ブロックイソシアネート化合物を用いることで、シートライフが向上するため好ましい。

[0083] ブロックイソシアネート化合物のブロック剤の解離温度は、１２０～２００℃が好ましく、１３０～１８０℃がより好ましい。ブロックイソシアネート化合物のブロック剤の解離温度を１２０℃以上とすることで、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を透明基材上へ塗工する際の乾燥温度で解離する事が無く、優れたパターニング性を有したドライレジストフィルムが得られる。また、ブロック剤の解離温度を２００℃以下とすることで、カバーコート

層を形成する際の熱キュア時にカバーコート層内の発泡を抑制することができる。

[0084] ブロックイソシアネート化合物はイソシアネート当量が２００～４００ｇ／ｅｑと、５００～９００ｇ／ｅｑとを併用することが好ましい。イソシアネート当量が異なるブロックイソシアネートを併用することで、屈曲性とマイグレーション耐性を向上できる。本実施形態でいうイソシアネート当量とは、ＪＩＳ　Ｋ　７３０１に従い測定した値である。

[0085] エポキシ化合物は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する化合物である。エポキシ化合物は、液状であっても、固形状であってもよい。

エポキシ化合物としては、例えば、グリジシルエーテル型エポキシ化合物、グリジシルアミン型エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物、環状脂肪族（脂環型）エポキシ化合物等が好ましい。

[0086] エポキシ化合物の分子量は１００～２，０００が好ましく、２００～１，５００がより好ましい。

[0087] グリシジルエーテル型エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、ビスフェノールＦ型エポキシ化合物、ビスフェノールＳ型エポキシ化合物、ビスフェノールＡＤ型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、α－ナフトールノボラック型エポキシ化合物、ビスフェノールＡ型ノボラック型エポキシ化合物、ジシクロペンタジエン型エポキシ化合物、テトラブロムビスフェノールＡ型エポキシ化合物、臭素化フェノールノボラック型エポキシ化合物、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタン、テトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタン等が挙げられる。

[0088] 前記グリシジルアミン型エポキシ化合物としては、例えば、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール、トリグリシジルメタアミノフェノール、テトラグリシジルメタキシリレンジアミン等が挙げられる。

[0089] 前記グリシジルエステル型エポキシ化合物としては、例えば、ジグリシジ

ルフタレート、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート等が挙げられる。

[0090] 前記環状脂肪族（脂環型）エポキシ化合物としては、例えば、エポキシシクロヘキシルメチル－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（エポキシシクロヘキシル）アジペート等が挙げられる。

これらの中でも、エポキシ化合物としては、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、トリス（グリシジルオキシフェニル）メタン、およびテトラキス（グリシジルオキシフェニル）エタンが好ましい。これらのエポキシ化合物を用いることにより、マイグレーション耐性と屈曲性がより向上する。

[0091] エポキシ化合物の配合量は熱硬化剤の全量（１００重量％）中、２０重量％以下が好ましく１５重量％以下がより好ましい。エポキシ化合物を２０重量％以下とすることで、ドライレジストフィルム中での硬化反応が抑制されシートライフが向上するため、パターニング性を良化できる。

[0092] 熱硬化剤の配合量は、活性エネルギー線硬化性樹脂および熱硬化性樹脂合計１００重量部に対して、３０～１５０重量部であることが好ましく、５０～１１０重量部であることがより好ましい。活性エネルギー線硬化性樹脂および熱硬化性樹脂の合計１００重量部に対して、３０～１５０重量部の熱硬化剤を配合することで、高いマイグレーション耐性と屈曲性を得ることができる。

[0093] ［活性エネルギー線重合開始剤］

活性エネルギー線重合開始剤としては、４－フェノキシジクロロアセトフェノン、４－ｔ－ブチル－ジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、１－（４－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタン－１－オン、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－オン等のアセトフェノン系活性エネルギー線重合開始剤、１，２－オクタジオン－１－［４－（フェニルチオ）－，２－（ｏ－ベンゾイルオキシム）］、エタノン，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］－，１－（ｏ－アセチルオキシム）等のオキシムエステル系活性エネルギー線重合開始剤、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、ベンジルジメチルケタール等のベンゾイン系活性エネルギー線重合開始剤、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、４－フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン系活性エネルギー線重合開始剤、チオキサンソン、２－クロルチオキサンソン、２－メチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン、２，４－ジイソプロピルチオキサンソン等のチオキサンソン系活性エネルギー線重合開始剤、２，４，６－トリクロロ－ｓ－トリアジン、２－フェニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（ｐ－トリル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－ピペロニル－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－スチリル－ｓ－トリアジン、２－（ナフト－１－イル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２－（４－メトキシ－ナフト－１－イル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓ－トリアジン、２，４－トリクロロメチル－（ピペロニル）－６－トリアジン、２，４－トリクロロメチル（４’－メトキシスチリル）－６－トリアジン等のトリアジン系活性エネルギー線重合開始剤、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイドのアシルフォスフィンオキサイド系活性エネルギー線重合開始剤、ボレート系活性エネルギー線重合開始剤、カルバゾール系活性エネルギー線重合

開始剤、またはイミダゾール系活性エネルギー線重合開始剤等が用いられる。これらの活性エネルギー線重合性化合物は、１種を単独で、または必要に応じて任意の比率で２種以上混合して用いることができる。

[0094] なかでもアシルフォスフィンオキサイド系活性エネルギー線重合開始剤、およびアセトフェノン系活性エネルギー線重合開始剤は、膜の底部硬化性が良好でありマイグレーション耐性が向上することから、好ましい。アシルフォスフィンオキサイド系活性エネルギー線重合開始剤としては、具体的にはイルガキュアＴＰＯ（ＢＡＳＦ社製）、イルガキュア８１９（ＢＡＳＦ社製）、アセトフェノン系活性エネルギー線重合開始剤としては、具体的にはイルガキュア９０７（ＢＡＳＦ社製）、イルガキュア３７９（ＢＡＳＦ社製）、イルガキュア３７９ＥＧ（ＢＡＳＦ社製）などが挙げられる。

[0095] 活性エネルギー線重合開始剤は、活性エネルギー線硬化性樹脂の固形分の１００重量部に対して、０．５～１５重量部で用いることが好ましい。

[0096] 本実施形態の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、更に、増感剤として、α－アシロキシエステル、アシルフォスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、９，１０－フェナンスレンキノン、カンファーキノン、エチルアンスラキノン、４，４’－ジエチルイソフタロフェノン、３，３’，４，４’－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、４，４’－ジエチルアミノベンゾフェノン等の化合物を併用することもできる。

増感剤は、活性エネルギー線重合開始剤１００重量部に対して、０．１～１０重量部の量で用いることができる。

[0097] ［着色剤］

本実施形態のドライレジストフィルムは、カバーコート層の遮光性を高めるために、着色剤を含有する。着色剤は、黒色顔料、並びに赤色、緑色、青色、黄色、紫色、シアンおよびマゼンタ等の顔料を複数含む混合系着色剤が好ましい。混合系着色剤は、複数の顔料を減色混合することで黒色を得ることができる。

[0098] 黒色顔料は、例えばカーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ（ＣＮＴ）、ペリレンブラック、チタンブラック、鉄黒、アニリンブラック等が挙げられる。これらの中でも遮光性とマイグレーション耐性を向上する観点から、ペリレンブラック、チタンブラック、鉄黒および、混合系着色剤が好ましく、ペリレンブラックおよびチタンブラックがより好ましい。特に好ましくは、チタンブラックである。

[0099] 着色剤は、比重が２～７ｇ／ｃｍ^{3}であることが好ましく、４～６ｇ／ｃｍ^{3}以上がより好ましい。着色剤の比重が２～７ｇ／ｃｍ^{3}であることで、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を透明基材に塗工後、含有する着色剤が適度に沈降する。これにより、乾燥しドライレジストフィルムを形成し剥離性シートを貼りつけると、着色剤の濃度は、透明基材面が濃く、剥離性シート面は薄くなる。

ドライレジストフィルムは、剥離性シートを剥がした面を信号回路側に貼り付け、カバーコート層を形成することから、信号回路側の着色剤成分を少なくすることができると、不純物成分が少なくマイグレーション耐性がより向上できる。

[0100] 着色剤は、平均一次粒子径が２０～１００ｎｍであることが好ましく、３０～９０ｎｍがより好ましく、４０～９０ｎｍが更に好ましい。前記平均一次粒子径の着色剤を用いることでドライレジストフィルムから形成されるカバーコート層は、遮光性と屈曲性がより向上する。なお、着色剤の粒子形状が、１．５以上の平均アスペクト比（長軸長さ／短軸長さ）を有する場合、平均一次粒子径は、長軸長さを平均して求める。

[0101] 着色剤の粉体抵抗値は３Ω・ｃｍ以上が好ましく、５Ω・ｃｍ以上がより好ましい。着色剤の粉体抵抗値を上記範囲にすることでマイグレーション耐性がより向上する。粉体抵抗値は、（株）三菱化学アナリテック製、粉体抵抗測定システムＭＣＰ－ＰＤ５１、及び抵抗率計ＭＣＰ－Ｔ６１０を用いて、プレス圧力２ＭＰａでプレスした際の抵抗値である。

[0102] 着色剤の比表面積は１０～５０ｍ^2／ｇが好ましく、１５～４０ｍ^2／ｇが

より好ましい。着色剤の比表面積を上記範囲にすることでパターニング性がより向上する。

比表面積は、日本ベル（株）製ＢＥＬＳＯＲＰ－ｍｉｎｉII等を用いて、ＢＥＴ法により求めることができる。

[0103] なお、着色剤の平均一次粒子径は透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により５万倍～１００万倍程度に拡大した画像から観察できる２０個程度の一次粒子の平均値から求めることができる。

[0104] 混合系着色剤は、以下の顔料を使用できる。なお、「Ｃ．Ｉ．」は、カラーインデックス（Ｃ．Ｉ．）を意味する。

[0105] 赤色顔料およびマゼンタ顔料は、例えばＣ．Ｉ．ピグメントレッド７、１４、４１、４８：１、４８：２、４８：３、４８：４、５７：１、８１、８１：１、８１：２、８１：３、８１：４、１２２、１４６、１６８、１７６、１７７、１７８、１８４、１８５、１８７、２００、２０２、２０８、２１０、２４２、２４６、２５４、２５５、２６４、２７０、２７２および２７９等が挙げられる。

[0106] 緑顔料は、例えばＣ．Ｉ．ピグメントグリーン１、２、４、７、８、１０、１３、１４、１５、１７、１８、１９、２６、３６、４５、４８、５０、５１、５４、５５および５８等が挙げられる。

[0107] 青顔料およびシアン顔料は、例えばＣ．Ｉ．ピグメントブルー１、１：２、９、１４、１５、１５：１、１５：２、１５：３、１５：４、１５：６、１６、１７、１９、２５、２７、２８、２９、３３、３５、３６、５６、５６：１、６０、６１、６１：１、６２、６３、６６、６７、６８、７１、７２、７３、７４、７５、７６、７８および７９等が挙げられる。

[0108] 黄顔料は、例えばＣ．Ｉ．ピグメントイエロー１、２、３、４、５、６、１０、１２、１３、１４、１５、１６、１７、１８、２４、３１、３２、３４、３５、３５：１、３６、３６：１、３７、３７：１、４０、４２、４３、５３、５５、６０、６１、６２、６３、６５、７３、７４、７７、８１、８３、９３、９４、９５、９７、９８、１００、１０１、１０４、１０６、

１０８、１０９、１１０、１１３、１１４、１１５、１１６、１１７、１１８、１１９、１２０、１２３、１２６、１２７、１２８、１２９、１３８、１３９、１４７、１５０、１５１、１５２、１５３、１５４、１５５、１５６、１６１、１６２、１６４、１６６、１６７、１６８、１６９、１７０、１７１、１７２、１７３、１７４、１７５、１７６、１７７、１７９、１８０、１８１、１８２、１８４、１８５、１８７、１８８、１９３、１９４、１９８、１９９、２１３および２１４等が挙げられる。

[0109] 紫顔料としては、例えばＣ．Ｉ．ピグメントバイオレット１、１：１、２、２：２、３、３：１、３：３、５、５：１、１４、１５、１６、１９、２３、２５、２７、２９、３１、３２、３７、３９、４２、４４、４７、４９および５０等が挙げられる。

[0110] 着色剤は、ドライレジストフィルム１００重量％中に０．５～４０重量％含むことが好ましく、１～３０重量％がより好ましい。着色剤を０．５～４０重量％含むことで、高い遮光性と、マイグレーション試験耐性を両立し易くなる。

[0111] ［無機フィラー］

本実施形態の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、更に無機フィラーを含むことが好ましい。無機フィラーを含むことで、耐熱圧着性がより向上する。無機フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、タルク、モンモロリナイト、カオリン、ベントナイト等の無機化合物が挙げられる。

これらの中でも、無機フィラーとしては、シリカ表面のシラノール基とハロゲン化シランとを反応させることにより得られる疎水性シリカ微粒子は、耐熱圧着性だけでなく、膜の疎水性を上げ、マイグレーション耐性をより向上させる点から好ましい。

[0112] 無機フィラーのＢＥＴ比表面積は、５０～３００ｍ^2／ｇが好ましい。前記範囲にあることでドライレジストフィルムに無機フィラーが均一に分散され

、耐熱圧着性が向上する。

[0113] 無機フィラーの平均粒子径（平均粒子径Ｄ５０）は、０．０１～１０μｍであることが好ましく、０．０５～８μｍであることがより好ましい。無機フィラーの平均粒子径が０．０１～１０μｍであることで、耐熱圧着性をより向上することができる。

[0114] 無機フィラーの含有量は、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の固形分１００重量％中、０．５～４０重量％であることが好ましい。すなわち、ドライレジストフィルムの樹脂層１００重量％中、０．５～４０重量％であることが好ましい。より好ましくは１～３０重量％である。０．５重量％以上であれば、マイグレーション耐性が向上する。また４０重量％以下であれば、耐熱圧着性が向上する。

[0115] 活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、必要に応じて着色剤以外の顔料および染料、並びに、モノマー、溶剤、シランカップリング剤、イオン捕集剤、酸化防止剤、粘着付与樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング調整剤，充填剤，難燃剤等を含むことができる。

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物は、活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とに、必要に応じて溶剤を加え、混合攪拌して合成できる。攪拌は、例えばディスパーマット、ホモジナイザー等の公知の攪拌装置を使用できる。

[0116] ＜ドライレジストフィルムの製造方法＞

本実施形態のドライレジストフィルムは、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を透明基材の一方の面に塗工、乾燥することによって得られた樹脂層からなる。

更に、樹脂層の保護のため、剥離性シートを貼り合わせ、透明基材／樹脂層／剥離性シートの積層構成とすることが一般的である。以下、透明基材を有している形態を、基材付きドライレジストフィルムと呼ぶ場合がある。

本実施形態のドライレジストフィルムは、更にクッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層等を有していてもよい。

[0117] 前記ドライレジストフィルムの樹脂層は、透明基材の剥離面に、溶剤に溶解・分散させた液状の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を塗工後、通常、４０～１２０℃の温度で溶剤を乾燥させることにより形成することができる。塗工は、例えば、ナイフコート、ダイコート、リップコート、ロールコート、カーテンコート、バーコート、グラビアコート、フレキソコート、ディップコート、スプレーコート、スピンコート等により行うことができる。

[0118] 透明基材は、波長３２０～７００ｎｍの平均光線透過率が５０％以上であることが好ましく、６０％以上であることがより好ましい。波長３２０～７００ｎｍの平均光線透過率が５０％以上の透明基材を用いることで、活性エネルギー線がドライレジストフィルムに到達し、効率よく硬化するため、パターニング性が向上する。

このような透過率を有する透明基材としてポリエチレンテレフタレートフィルムやポリオレフィンフィルムが好適に用いられる。

[0119] 剥離性シートはポリエチレンテレフタレートフィルムやＯＰＰフィルムの一方または、両面に離型剤がコーティングされたフィルムであり、ドライレジストフィルムを保護するために貼り合わせる部材である。剥離性シートの光線透過率は特に制限なく使用できる。

[0120] ドライレジストフィルムの樹脂層の厚さは、５～１００μｍであることが好ましく、１０～７０μｍであることがより好ましい。

本実施形態のドライレジストフィルムは、透明基材上に樹脂層を形成し、他の面に剥離性シートを更に貼り合わせ両面で挟みこんだドライレジストフィルムとすることで、その取り扱いが容易になる。

[0121] 《ソルダーレジスト》

本実施形態のソルダーレジストは、カバーコート層と、信号配線および絶縁性基材を有する基板とを具備するプリント配線板用の、前記カバーコート層を形成するためのソルダーレジストである。カバーコート層上に、更に電磁波シールドシートを積層することができる。このソルダーレジストは、硬化性樹脂および着色剤を含有する。そして、前記硬化性樹脂は、熱硬化性樹

脂および活性エネルギー線硬化性樹脂の少なくとも一方を含む。ここで、熱硬化性樹脂を含む場合には更に熱硬化剤を有し、活性エネルギー線硬化性樹脂を含む場合には更に活性エネルギー線重合開始剤を含む。ソルダーレジストから形成してなる樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａの範囲にある。以下、本発明に係るソルダーレジストの具体例について説明する。

[0122] （第１実施形態）

第１実施形態に係るソルダーレジストは、着色剤、硬化性樹脂として活性エネルギー線硬化性樹脂、活性エネルギー線重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化性樹脂組成物からなる。

[0123] 絶縁性基材に信号配線が形成された基板上に、ソルダーレジストを直接塗工して、ソルダーレジスト層を形成する。そして、このソルダーレジスト層を露光して、現像し、熱硬化することにより所望のパターン（開口部）が形成されたカバーコート層を形成する。

[0124] 第１実施形態に係るソルダーレジストは、基板上に直接ソルダーレジストを塗工するプロセスを有する点、およびソルダーレジストが塗工に最適な粘度等に調整されている点を除き、基本的には、上述した本実施形態のドライレジストフィルムを形成するための活性エネルギー線硬化性樹脂組成物と同様である。すなわち、第１実施形態のソルダーレジストは、ドライレジストフィルムを形成するための活性エネルギー線硬化性樹脂組成物と、基本的な組成は同様である。従って、ソルダーレジストの好適な組成等についての説明は割愛する。

[0125] 第１実施形態のソルダーレジストによれば、高い遮光性と、微細な開口部を形成できる優れたパターニング性とを有し、且つ耐熱圧着性、マイグレーション耐性および屈曲性をも満足させることができるカバーコート層を提供できる。

[0126] （第２実施形態）

第２実施形態に係るソルダーレジストは、着色剤、硬化性樹脂として熱硬

化性樹脂、熱硬化剤を含む熱硬化性樹脂組成物からなる。

[0127] 絶縁性基材に信号配線が形成された基板上に、第２実施形態にソルダーレジストを、所望のパターンが形成されるように印刷し、熱硬化することにより、パターン付きカバーコート層を得る。印刷は、スクリーン印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、ドライオフセット印刷、グラビア印刷などの印刷法を適用できるが、このうち、歩留まりが向上する観点から、スクリーン印刷が好ましい。

[0128] 第２実施形態に係るソルダーレジストに用いられる熱硬化性樹脂は、具体的には、本実施形態に係るドライレジストフィルムで挙げた熱硬化性樹脂を例示できる。

[0129] また、熱硬化剤として、本実施形態に係るドライレジストフィルムで例示した熱硬化剤を好適に用いることができる。

[0130] 第２実施形態に係るソルダーレジストは、印刷によりパターン形成している点、露光・現像工程を行わない点、上述した組成において、上記第１実施形態のソルダーレジストと相違するが、それ以外の基本的なプロセスや着色剤等の組成は上述した第１実施形態と同様である。

[0131] 第２実施形態のソルダーレジストによれば、高い遮光性、耐熱圧着性、マイグレーション耐性および屈曲性をも満足させることができるカバーコート層とすることができる。

なお、第１実施形態と第２実施形態は好適に組み合わせて用いることができる。すなわち、熱硬化性と光硬化性の両特性を満足するソルダーレジストも好適に用いられる。

[0132] 《プリント配線板》

続いて、本実施形態のドライレジストフィルムを用いて形成されてなるカバーコート層を具備するプリント配線板について説明する。

本実施形態のプリント配線板は、電磁波シールドシートと、カバーコート層と、信号配線および絶縁性基材を有する基板とを具備する。

本実施形態のドライレジストフィルムを用いて形成されてなるカバーコー

ト層を有することにより、耐イオンマイグレーション性、屈曲性、遮光性に優れた電磁波シールドシート付きプリント配線板とすることができる。

[0133] ＜電磁波シールドシート＞

本実施形態の電磁波シールドシートは、導電層および絶縁層を備える。

［導電層］

電磁波シールドシートの導電層は、電磁波等のノイズをシールドし、主にＦＰＣのカバーコート層に貼り付ける層である。

導電層は、導電性接着剤から形成した導電層の第一の態様、および金属層と導電性接着剤から形成した導電層とを有する第二の態様の２つの態様が例示できる。上記導電性接着剤層は、金、白金、銀、銅およびニッケル等の導電性金属およびその合金のいずれか一つまたは複数からなる導電性微粒子と、前記ドライレジストフィルムを形成する活性エネルギー線樹脂祖組成物で説明した、熱硬化性樹脂、および熱硬化剤を混合した導電性樹脂組成物を塗膜化したものが例示できる。

[0134] 金属層は、例えば厚みが０．００５～１０μｍのアルミニウム、銅、銀、金等の導電性の金属蒸着膜および金属箔等が使用される。

[0135] ［絶縁層］

絶縁層は、絶縁性樹脂組成物を使用して形成できる。

絶縁性樹脂組成物は、導電性接着剤と同様に熱硬化性樹脂および熱硬化剤を配合した絶縁性樹脂組成物を塗膜化して形成することができる。また、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド等の絶縁性樹脂を成形したフィルムを使用することもできる。

[0136] 電磁波シールドシートは、導電層に含まれる熱硬化性樹脂と熱硬化剤が未硬化状態で存在し、カバーコート層とともに、熱プレスにより硬化することで、所望の接着強度を得ることができる。なお、前記未硬化状態は、熱硬化剤の一部が硬化した半硬化状態を含む。

[0137] ＜カバーコート層＞

カバーコート層は、配線板の信号配線を覆い外部環境から保護する絶縁材

料である。本実施形態のカバーコート層は、本実施形態のドライレジストフィルムを用いて形成されてなり、ドライレジストフィルムの樹脂層を、活性エネルギー線硬化および熱硬化することで形成される。

[0138] 本実施形態のカバーコート層は、活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層を有し、前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａであるドライレジストフィルムから形成される。

[0139] カバーコート層の厚みは、５～１００μｍが好ましく、１０～７０μｍがより好ましい。カバーコート層の厚みを５～１００μｍの範囲にすることで、屈曲性とマイグレーション耐性を向上することができる。

[0140] カバーコート層のガラス転移温度（Ｔｇ）は４０℃～１２０℃が好ましく、５０℃～１００℃がより好ましい。カバーコート層のガラス転移温度（Ｔｇ）を４０℃～１２０℃にすることで、屈曲性とマイグレーション耐性を向上することができる。

[0141] ＜基板＞

基板は信号配線および絶縁性基材を有する。

[0142] 信号配線としては、アースを取るグランド配線や電子部品に電気信号を送る配線回路等が挙げられ、銅箔をエッチング処理することで形成することが一般的である。

[0143] 絶縁性基材は、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリフェニレンサルファイド、液晶ポリマー等の屈曲可能なプラスチックが好ましく、ポリイミドがより好ましい。

[0144] ＜電磁波シールド付きプリントプリント配線板の製造方法＞

本実施形態の電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法について説明する。

本実施形態の電磁波シールドシート付きプリント配線板は、絶縁性基材に信号配線を形成する工程（工程Ａ）、信号配線上にドライレジストフィルム

を積層する工程（工程Ｂ）、ドライレジストフィルムの樹脂層を露光し、現像後に熱硬化させて開口部を有するカバーコート層を形成する工程（工程Ｃ）、前記カバーコート層上に電磁波シールドシートを積層し熱プレスする工程（工程Ｄ）を経て製造することができる。以下各工程について具体的に説明する。

[0145] （工程Ａ；信号配線形成工程）

まず絶縁性基板上の銅箔をエッチングすることでアースを取るグランド配線、電子部品に電気信号を送る配線回路を含む信号配線等を形成する。

[0146] （工程Ｂ；ドライレジストフィルム積層工程）

次いで、透明基材および剥離性シートで挟み込まれたドライレジストフィルムの剥離性シートを剥がし、露出した樹脂層面を絶縁性基板上の信号配線を覆うようにラミネーターによって貼り合わせる。

[0147] （工程Ｃ；カバーコート層形成工程）

透明基材の上面から所望のパターンに形成されたフォトマスクを介して活性エネルギー線を照射し、ドライレジストフィルムの樹脂層を活性エネルギー線により硬化させる。

[0148] ドライレジストフィルムの樹脂層を硬化するための活性エネルギー線としては、露光部を硬化せしめられればよく特に限定されないが、例えば、電子線、紫外線、３５０～５００ｎｍの波長の光線を使用することができる。照射する電子線の線源には熱電子放射銃、電界放射銃等が使用できる。また、紫外線および３５０～５００ｎｍの線源（光源）には、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ガリウムランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ等を使用することができる。具体的には、点光源であること、輝度の安定性から、超高圧水銀ランプ、キセノン水銀ランプ、メタルハライドランプ、が用いられることが多い。照射する活性エネルギー線量は、５～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲で適時設定できるが、工程上管理しやすい５０～１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲であることが好ましい。また、これら活性エネルギー線と、赤外線、遠赤外線、熱風、高周波加熱等によ

る熱の併用も可能である。

[0149] その後、透明基材を剥がし、ドライレジストフィルムをアルカリ水溶液によって現像することで未照射部が洗い流し、グランド配線上や必要な箇所に開口部が形成されたカバーコート層を得る。

通常のカバーレイフィルムへの穴開けはドリルを使用するため直径２～５ｍｍの開口部を形成することが一般的であるが、本実施形態におけるドライレジストフィルムを用いることにより、開口部の直径を０．０１～１ｍｍでテーパー形状の現像残渣がない開口部を有するカバーコート層を形成可能である。０．０１～１ｍｍ開口径にすることで、例えばグランド配線面積を大幅に縮小できるため、ＦＰＣの短小化が可能となる。

[0150] 現像に際しては、アルカリ現像液として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の水溶液が使用され、ジメチルベンジルアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリを用いることもできる。また、現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。

[0151] 現像処理方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。

[0152] 現像液を水洗した後、８０℃～１１０℃で２分～１０分加熱して、不要な水分を除去した後、１５０℃～１８０℃で３０分～２時間加熱し、熱硬化させることでカバーコート層を形成する。熱硬化の後にも必要に応じて活性エネルギー線を照射することができる。

[0153]（工程Ｄ；熱プレス工程）

次いで、カバーコート層の一部または全面に、所定のサイズに打ち抜き加工した電磁波シールドシートを積層し、仮貼りする。その後、熱プレスすることで、電磁波シールドシートの導電層が熱硬化し接着される。この時、導電性接着剤層がグランド配線上に形成されたカバーコート層の開口部に流れ込み硬化するため、グランドと導通することでシールド性が更に向上する。

[0154] 電磁波シールドシートと、プリント配線板との熱プレスは、温度１５０～１９０℃程度、圧力１～３ＭＰａ程度、時間１～６０分程度の条件で行うこ

とが一般的である。熱プレスにより熱硬化性樹脂と熱硬化剤が反応する。なお、硬化を促進させるため、熱プレス後に１５０～１９０℃で３０～９０分ポストキュアを行う場合もある。なお、電磁波シールドシートは、熱プレス後に電磁波シールド層ということがある。

[0155] 本実施形態のプリント配線板は、液晶ディスプレイ、タッチパネル等のほか、ノートＰＣ、携帯電話、スマートフォン、タブレット端末等の電子機器に備えることが好ましい。

実施例

[0156] 以下、実施例、比較例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の「部」及び「％」は、それぞれ「重量部」及び「重量％」に基づく値である。

[0157] 実施例で使用した活性エネルギー線硬化性樹脂の合成方法を以下に示す。

［活性エネルギー線硬化性樹脂１］

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた４口フラスコに、ビスフェノールＡ６４．８部、ＹＤ８１２５（新日鐵化学株式会社製、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）５７．１部、ＥＸ８６１（ナガセケムテックス株式会社製：ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル）１２８．１部、触媒としてトリフェニルホスフィン１．２５部、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン１．２５部、溶剤としてトルエン２５０部を仕込み、窒素気流下、撹拌しながら１１０℃に昇温し８時間反応させ、ヒドロキシル基含有樹脂を得た。次に、酸無水物としてリカシッドＳＡ（新日本理化株式会社製：無水コハク酸）５４．６部を投入し、１１０℃のまま４時間反応させた。ＦＴ－ＩＲ測定にて酸無水物基の吸収が消失しているのを確認後、室温まで冷却した。次に、このフラスコに、窒素導入管からの窒素を停止し乾燥空気の導入に切り替え、撹拌しながらＧＭＡ（日油株式会社製：グリシジルメタクリレート）２６．０部、重合禁止剤としてヒドロキノン０．１６５部を投入し、８０℃で８時間反応させた。反応終了後、この溶液にメチルエチルケトンを加えて固形分が５０．０％になるように調整し、活性エネルギー線

硬化性樹脂１溶液を得た。

活性エネルギー線硬化性樹脂１は、ヒドロキシル基含有感光性樹脂（Ａ－１）であり、エチレン性不飽和基当量は１８０３ｇ／ｅｑ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が２３５００、実測による樹脂固形分の酸価は６３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0158] ［活性エネルギー線硬化性樹脂２］

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた４口フラスコに、ビスフェノールＡ６０．８部、ＹＤ８１２５（新日鐵化学株式会社製、ビスフェノールＡ型エポキシ化合物）４３．４部、ＥＸ８６１（ナガセケムテックス株式会社製：ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル）１４５．８部、触媒としてトリフェニルホスフィン１．２５部、ＤＭＢＡ１．２５部、溶剤としてトルエン２５０部を仕込み、窒素気流下、撹拌しながら１１０℃に昇温し８時間反応させ、ヒドロキシル基含有樹脂を得た。次に、酸無水物としてリカシッドＳＡ（新日本理化株式会社製：無水コハク酸）４９．８部を投入し、１１０℃のまま４時間反応させた。ＦＴ－ＩＲ測定にて酸無水物基の吸収が消失しているのを確認後、室温まで冷却した。次に、このフラスコに、窒素導入管からの窒素を停止し乾燥空気の導入に切り替え、攪拌しながらＧＭＡ（日油株式会社製：グリシジルメタクリレート）４１．１部、重合禁止剤としてヒドロキノン０．１７部を投入し、８０℃で８時間反応させた。反応終了後、乾燥空気を導入した状態のフラスコに、酸無水物としてリカシッドＳＡ（新日本理化株式会社製：無水コハク酸）２６．０部を投入し、８０℃のまま４時間反応させた。ＦＴ－ＩＲ測定にて酸無水物基の吸収が消失しているのを確認後、室温まで冷却した。この溶液にメチルエチルケトンを加えて固形分が５０．０％になるように調整し、活性エネルギー線硬化性樹脂２溶液を得た。

活性エネルギー線硬化性樹脂２は、カルボキシル基含有感光性樹脂（Ａ－２）であり、エチレン性不飽和基当量は１２６９ｇ／ｅｑ、ポリスチレン換算の重量平均分子量が２０２００、実測による樹脂固形分の酸価は７３ｍｇ

ＫＯＨ／ｇであった。

[0159] ［活性エネルギー線硬化性樹脂３］

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた４口フラスコに、エポキシ当量６５０、軟化点８１．１℃、溶融粘度（１５０℃）１２．５ポイズのビスフェノールＡ型エポキシ樹脂３７１部、エピクロルヒドリン９２５部、ジメチルスルホキシド４６３部を投入し、均一に溶解させた後、撹拌下７０℃で９８．５％水酸化ナトリウム水溶液５２．８部を１００分かけて添加した。添加後、更に７０℃で３時間反応を行った。次いで、過剰の未反応エピクロルヒドリン及びジメチルスルホキシドの大半を減圧下に留去し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物をメチルイソブチルケトン７５０部に溶解させ、更に３０％水酸化ナトリウム水溶液１０部を加え、７０℃で１時間反応させた。反応終了後、水２００部で２回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量２８７、加水分解性塩素含有量０．０７％、軟化点６４．２℃、溶融粘度（１５０℃）７．１ポイズのエポキシ樹脂を３４０部得た。

[0160] 別の撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた４口フラスコに、このエポキシ樹脂を２８７部投入し、更にアクリル酸７２部、メチルハイドロキノン０．３部、シクロヘキサノン１９４部を仕込み、９０℃に加熱、撹拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を６０℃に冷却し、トリフェニルフォスフィン１．７部を仕込み、酸素存在下、１００℃で約３２時間反応し、実測酸価１ｍｇＫＯＨ／ｇの反応物を得た。次に、これに無水コハク酸７８部、シクロヘキサノン４２部を仕込み、９５℃で約６時間反応した。この溶液にシクロヘキサノンを加えて固形分が５０．０％になるように調整し、活性エネルギー線硬化性樹脂３溶液を得た。

活性エネルギー線硬化性樹脂３は、主骨格がビスフェノールＡ型エポキシ樹脂であるカルボキシル基含有感光性樹脂（Ａ－２）であり、エチレン性不飽和基当量は４５０ｇ／ｅｑ、ポリスチレン換算の重量平均分子量は７４００、分子量分布２．２３、実測による樹脂固形分の酸価は１００ｍｇＫＯＨ

／ｇであった。

[0161] ［活性エネルギー線硬化性樹脂４］

メチルエチルケトンに変えて、ブチルセロソルブを加えて固形分が５０．０％になるように調整した以外は活性エネルギー線硬化性樹脂１と同様に調整することで活性エネルギー線硬化性樹脂４を得た。

[0162] 活性エネルギー線硬化性樹脂１～３の物性を表１に示す。なお、活性エネルギー線硬化性樹脂４のエチレン製不飽和基当量、重量平均分子量および酸価の物性は、活性エネルギー線硬化性樹脂１のそれらと同等の物性である。

[0163] [表1]

	活性エネルギー線硬化性樹脂		
	1	2	3
エチレン性不飽和基当量[g/eq]	1803	1269	450
重量平均分子量	23500	20200	7400
酸価[mgKOH/g]	63	73	100

[0164] ［熱硬化性樹脂１］

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた４口フラスコに、ポリカーボネートジオール（ＵＭ９０（３／１）：宇部興産株式会社製、１，４－シクロヘキサンジメタノール／１，６－ヘキサンジオール＝３／１共重合ポリカーボネートジオール）２７４．８部、イソホロンジイソシアネート３９．２部、溶剤としてトルエン３００部を仕込み、窒素気流下、撹拌しながら６０℃まで昇温し、均一に溶解させた。続いてこのフラスコにジブチル錫ジラウレート０．１部を投入し、１１０℃に昇温し、３時間反応させた。その後、４０℃に冷却後、テトラヒドロ無水フタル酸（リカシッドＴＨ：新日本理化株式会社製）３７．６部を添加して１１０℃に昇温し４時間反応させた。続いて４０℃に冷却後、多環芳香族型エポキシ樹脂（三菱ケミカル株式会社製「ＹＸ８８００」）３９．６部、触媒としてトリフェニルホスフィン４部を添加して１１０℃に昇温し、８時間反応させた。４０℃まで冷却後、テトラヒドロ無水フタル酸３２．５部を添加し、１１０℃で３時間反応させた。４０℃まで冷却後、ブチルセロソルブで固形分が６０％になる

よう調整し、カルボキシル基含有変性ウレタンエステル樹脂（熱硬化性樹脂１）溶液を得た。熱硬化性樹脂１の重量平均分子量は３．９万、実測による樹脂固形分の酸価は３１．３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0165] ［熱硬化性樹脂２］

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた４口フラスコに、ポリエステルポリオール（Ｐ－２０４１：株式会社クラレ製、３－メチル－１，５－ペンタンジオール／１，４－シクロヘキサンジカルボン酸共重合ポリエステルポリオール（重量平均分子量約２０００））４０７．３部、イソホロンジイソシアネート２６．１部、溶剤としてトルエン３００部を仕込み、窒素気流下、撹拌しながら６０℃まで昇温し、均一に溶解させた。続いてこのフラスコにジブチル錫ジラウレート０．１部を投入し、１１０℃に昇温し、３時間反応させた。その後、４０℃に冷却後、無水コハク酸（ＳＡ：新日本理化株式会社製）１６．５部を添加して１１０℃に昇温し４時間反応させた。続いて４０℃に冷却後、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（新日鐵化学（株）製「ＹＤ－８１２５」）２９．３部、触媒としてトリフェニルホスフィン４部を添加して１１０℃に昇温し、８時間反応させた。４０℃まで冷却後、テトラヒドロ無水フタル酸２１．６部を添加し、１１０℃で３時間反応させた。４０℃まで冷却後、ブチルセロソルブで固形分が６０％になるよう調整し、カルボキシル基含有変性ウレタンエステル樹脂（熱硬化性樹脂２）（Ａ）溶液を得た。熱硬化性樹脂２の重量平均分子量は５．２万、実測による樹脂固形分の酸価は１７．９ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0166] ［熱硬化性樹脂３］

撹拌機、還流冷却管、窒素導入管、導入管、温度計を備えた４口フラスコに、ビスフェノールＦ８０．１部、ビフェニル型エポキシ樹脂（三菱ケミカル社製「ＹＸ４０００Ｈ」）５８．９部、ポリエチレングリコール型エポキシ樹脂（ナガセケムテックス（株）製「ＥＸ８３０」）１２３．８部、ブチルセロソルブ１３０部、触媒としてトリフェニルホスフィン２部、Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン２部を仕込み、窒素気流下、撹拌しながら１１０℃

に昇温し８時間反応させた。室温まで冷却後、テトラヒドロ無水フタル酸２４．２部、ブチルセロソルブ１５０部を添加し、８０℃で３時間反応させ、カルボキシル基含有フェノキシ樹脂（熱硬化性樹脂３）溶液を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は２．１万、酸価は３２ＫＯＨｍｇ／ｇであった。

[0167] ［熱硬化性樹脂４］

攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、減圧設備を備えたガラス製フラスコにアジピン酸１４６部、イソフタル酸１６６部および３－メチル-１，５－ペンタンジオール２６０部を仕込み、窒素ガスを通じながら攪拌し、常圧下徐々に昇温し、２００～２３０℃にて約１０時間反応させ酸価３５の液状物を得た。次いでテトラ－ｎ－ブトキシチタン０．０２部を仕込み、窒素置換後密閉下１８０℃にて３０分間攪拌した。次いで２３０℃、５ｍｍＨｇにて５時間反応させ、酸価０．４、水酸基価５７．７、分子量１９４４、色相３０のポリエステルジオールを得た。

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下装置、窒素導入管を備えた反応容器に、得られたポリエステルジオール１９８部、ジメチロールプロピオン酸２．２部、イソホロンジイソシアネート３７部、及びブチルセロソルブ７０部を仕込み、窒素雰囲気下９０℃で３時間反応させた。これに、ブチルセロソルブ２５０部を加えて、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの溶液を得た。次に、イソホロンジアミン６部、ジ－ｎ－プロピルアミン２部、２－プロノール１１３部、及びブチルセロソルブ１２１部を混合したものに、得られたウレタンプレポリマーの溶液５０８部を添加し、７０℃で３時間反応させ、カルボキシル基含有ウレタン樹脂（熱硬化性樹脂４）溶液を得た。得られた樹脂の重量平均分子量は４．５万、酸価は７ＫＯＨｍｇ／ｇであった。

[0168] 着色剤１～３の物性値を表２に示す。

[表2]

着色剤	種類	製品名	メーカー	紛体抵抗[Ω・cm]	比表面積[㎡/g]	平均一次粒子径[nm]	比重[g/cm^3]
1	チタンブラック	13M-C	三菱マテリアル電子化成	2	18.5	89	4.9
2	ペリレンブラック	Lumogen Black FK4280	BASF	10<	49	30	1.6
3	カーボンブラック	MA100	三菱化学	0.08	110	24	1.8

[0169] 熱硬化性樹脂５：ウレタン樹脂（酸価＝１０ｍｇＫＯＨ／ｇ、アミン価＝０．１ｍｇＫＯＨ／ｇ）トーヨーケム株式会社製

活性エネルギー線重合開始剤：２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド「イルガキュアＴＰＯ」ＢＡＳＦ社製

増感剤：２，４－ジエチルチオキサントン「ＤＥＴＸ－Ｓ」日本化薬株式会社製

熱硬化剤１：ＩＰＤＩヌレート型ＭＥＫオキシムブロックイソシアネート化合物「デスモジュールＢＬ－４２６５ＳＮ」（イソシアネート当量＝３３７ｇ／ｅｑ）住化コベストロウレタン株式会社製

熱硬化剤２：ＨＤＩアダクト型ＭＥＫオキシムブロックイソシアネート化合物「デュラネートＥ４０２－Ｂ８０Ｂ」（イソシアネート当量＝５６０ｇ／ｅｑ）旭化成ケミカルズ株式会社製

ビスフェノールＡ型エポキシ化合物「ｊＥＲ８２８」（エポキシ当量＝１８９ｇ／ｅｑ）三菱化学株式会社製

熱硬化剤４：テトラフェノールエタン型エポキシ樹脂「ｊＥＲ１０３１ｓ」（４官能、エポキシ当量＝２００ｇ／ｅｑ）三菱化学株式会社製

熱硬化剤５：２官能エポキシ樹脂「デナコールＥＸ２１２」（エポキシ当量＝１５１ｇ／ｅｑ）ナガセケムテックス株式会社製

無機フィラー１：疎水性シリカ「ＳＳ５０Ｆ（一次平均粒子径２５ｎｍ）」東ソー・シリカ株式会社製

無機フィラー２：親水性シリカ「ＡＥＲＯＳＩＬＲ２００（平均１次粒子径１２ｎｍ）」アエロジル株式会社製

無機フィラー３：平均粒子径３．８μｍの市販超微粒子タルク

難燃剤：ホスフィン酸アルミニウム塩「エクソリットＯＰ９３５」クラリアント株式会社製

[0170] ＜電磁波シールドシートの作製＞

熱硬化性樹脂５を１００部、導電性微粒子（核体に銅、被覆層に銀を使用した樹枝状粒子Ｄ５０平均粒子径＝１１．０μｍ、福田金属箔粉工業社製）を４５０部、熱硬化剤として「ＪＥＲ８２８」（ビスフェノールＡ型エポキシ化合物　エポキシ当量＝１８９ｇ／ｅｑ、三菱化学株式会社製）を１５部、および「ケミタイトＰＺ－３３」（アジリジン化合物、（株）日本触媒社製）を２．０部容器に仕込み、不揮発分濃度が４０重量％になるようトルエン：イソプロピルアルコール（重量比２：１）の混合溶剤を加えディスパーで１０分攪拌することで導電性樹脂組成物を得た。次いで、導電性樹脂組成物を剥離性シート上に、乾燥厚みが１０μｍになるようにバーコーターを使用して塗工し、更に１００℃の電気オーブンで２分間乾燥することで導電層を得た。

[0171] 別途、熱硬化性樹脂５を１００部、熱硬化剤として「ＪＥＲ８２８」（ビスフェノールＡ型エポキシ化合物　エポキシ当量＝１８９ｇ／ｅｑ、三菱化学株式会社製）を１５部、および「ケミタイトＰＺ－３３」（アジリジン化合物、（株）日本触媒社製）を２．０部容器に仕込み、不揮発分濃度が４０重量％になるようトルエン：イソプロピルアルコール（重量比２：１）の混合溶剤を加えディスパーで１０分攪拌することで絶縁性樹脂組成物を得た。この絶縁性樹脂組成物を剥離性シートにバーコーターを用いて乾燥厚みが１５μｍになるように塗工し、更に１００℃の電気オーブンで３分間乾燥し絶縁層を得た。更に導電層と絶縁層をラミネーターで貼り合わせることで電磁波シールドシートを得た。

[0172] ［実施例１］

活性エネルギー線硬化性樹脂１を１００重量部、難燃剤を１０重量部、着色剤１を３重量部容器に仕込み、固形分が５０％になるようメチルエチルケトン：メチルポリグリコール＝１：１混合溶剤を加え均一に溶解・混合した

。これを横型サンドミルＤＹＮＯ－ＭＩＬＬ（株式会社シンマルエンタープライズ社製）を使用して、グラインドゲージによる粒子径が１０μｍ未満になるまで分散した。次いで、分散塗液の活性エネルギー線硬化性樹脂１を１００重量部に対し、活性エネルギー線重合開始剤を２重量部、増感剤を０．５重量部、熱硬化剤１を５重量部、熱硬化剤２を３５重量部添加し均一に混合することで活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を得た。

[0173] 得られた活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を、ドクターブレードを使用して乾燥後の厚さが４５μｍとなるように透明基材（ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（エンブレットＳ２５、厚さ２５μｍ、３２０～７００ｎｍの最大光線透過率が６０％以上、ユニチカ株式会社製））上に均一塗工して１００℃で５分乾燥させた後、室温まで冷却し樹脂層を形成した。更に、得られた樹脂層を剥離性シート（離型剤がコーティングされたポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（ＰＥＴ７５－ＡＬ５、厚さ７５μｍ、３２０～７００ｎｍの最大光線透過率が６０％以上、リンテック株式会社製）に貼り合わせることで透明基材および剥離性シートに挟み込まれたドライレジストフィルムを得た。

[0174] ［実施例２～１６、比較例１～２］

活性エネルギー線硬化性樹脂組成物の組成を表３，４に記載した通りに変更した以外は、実施例１と同様に行うことで実施例２～１６、比較例１、２のドライレジストフィルムをそれぞれ得た。

[0175] ［実施例１７］；ソルダーレジスト

活性エネルギー線硬化性樹脂４、無機フィラー、着色剤および難燃剤を予備混合してから三本ロールミルで十分に混練した。これに活性エネルギー線重合開始剤、増感剤および熱硬化剤を加え、更に、溶剤として固形分が７０％となるようセロソルブアセテートを加え、小型プラネタリーミキサーで混合してソルダーレジストを調製した。

[0176] ［実施例１８～２７、比較例３～６］

ソルダーレジストの組成を表５、６に記載した通りに変更した以外は、実

施例１７と同様に行うことで実施例１８～２７、比較例３～６のソルダーレジストをそれぞれ得た。

[0177] 得られたドライレジストフィルムおよびソルダーレジストについて以下の物性を評価した。得られた結果を表３～６に示す。

＜貯蔵弾性率、ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

ドライレジストフィルムの樹脂層の硬化物の貯蔵弾性率およびＴｇは、次の方法で求めた。

基材付きドライレジストフィルムから剥離性シートを剥がした試料を２枚準備し、露出した樹脂層面同士を真空ラミネーター（ニチゴーモートン株式会社製　小型加圧式真空ラミネーターＶ－１３０）で貼り合わせた。なお真空ラミネート条件は加熱温度６０℃、真空時間６０秒、真空到達圧２ｈＰａ、圧力０．４ＭＰａ、加圧時間６０秒とした。ついで、得られた試料の両面に活性エネルギー線を照射した。

活性エネルギー線の照射条件は下記の条件とした。マイラーフィルム（１２５μｍＰＥＴフィルム）を使用したコンタクト露光方式、ショートアークＵＶランプ使用、積算露光量５００ｍＪ／ｃｍ^2。次いで、片方の透明基材を剥がし、露出した樹脂層面を液温３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液で６０秒現像し、水洗後、１００℃、２分のボックスオーブンで乾燥した。１６０℃のボックスオーブンで１時間熱硬化させ、幅５ｍｍ×長さ３０ｍｍの大きさに切断した。そして、他方の透明基材を剥離して、ドライレジストフィルムの樹脂層の硬化物の測定試料を得た。次いで、動的弾性率測定装置ＤＶＡ－２００（アイティー計測制御株式会社製）を用いて、測定試料に対して変形様式「引張り」、周波数１０Ｈｚ、昇温速度１０℃／分、測定温度範囲３０～３００℃の条件で測定を行い、Ｔｇと８５℃における貯蔵弾性率を求めた。

[0178] ソルダーレジストは乾燥後膜厚が４５μｍになるようメッシュサイズを選定したポリエステル製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法で透明基材（ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（エンブレットＳ２５、

厚さ２５μｍ、３２０～７００ｎｍの最大光線透過率が６０％以上、ユニチカ株式会社製））上に均一塗工した後、熱風炉で80℃、30分乾燥し樹脂層を形成した。

以降、ドライレジストフィルムと同様の条件で樹脂層を貼り合わせ、測定試料を調整した。但し、活性エネルギー線硬化性樹脂を含まない実施例２４～２９、比較例５～６は活性エネルギー線の照射および現像処理は施していない（後述するマイグレーション試験、耐熱圧着性、屈曲性における評価についても同様である）。

[0179] ＜光線透過率＞

基材付きドライレジストフィルムの剥離性シートを剥離し、分光光度計Ｕ－４１００（日立ハイテクノロジーズ株式会社製）を使用して波長３００～７００ｎｍの光線透過率を測定した。測定時は、先に基材単層をバックグランド測定し、その後各波長の入射光が透明基材から入光するようドライレジストフィルムをセットした。

[0180] ソルダーレジストの光線透過率の測定は、貯蔵弾性率の測定で作製した、基材上に形成した樹脂層を用いて行った。測定はドライレジストフィルムと同様にして行った。

[0181] ＜マイグレーション試験＞

図１～図４を参照してマイグレーション試験を説明する。厚さ１２μｍの銅箔と厚さ２５μｍポリイミドフィルムの積層体をエッチング処理することで図１の平面図に示した通り、ポリイミドフィルム１上にライン／スペース＝０．０５ｍｍ／０．０５ｍｍの、カソード電極接続点２’を備えたカソード電極用櫛型信号配線２と、アノード電極接続点３’を備えたアノード電極用櫛型信号配線３とをそれぞれ形成した。次いで基材付きドライレジストフィルムから、剥離性シートを剥がし、図２の平面図に示した通り、カソード電極用櫛型信号配線２およびアノード電極用櫛型信号配線３を覆い、カソード電極接続点２’付近およびアノード電極接続点３’付近が露出する程度の大きさに樹脂層面を重ね、真空ラミネートすることでドライレジストフィル

ムを積層体に貼り合わせた。なお真空ラミネート条件は加熱温度６０℃、真空時間６０秒、真空到達圧２ｈＰａ、圧力０．４ＭＰａ、加圧時間６０秒とした。更に、基材付きドライレジストフィルムの透明基材側からマイラーフィルム（１２５μｍＰＥＴフィルム）を使用したコンタクト露光方式、ショートアークＵＶランプ使用、積算露光量５００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように露光した。次いで、ＰＥＴマイラーシートおよび透明基材を剥がし、現像機で６０秒間現像（現像液：濃度１％の炭酸ナトリウム水溶液、液温３０℃、スプレー圧０．２ＭＰａ）した。現像後、水洗し、１００℃のボックスオーブンで２分間乾燥した後、１６０℃の熱風乾燥器でドライレジストフィルムの樹脂層を１時間熱硬化（ポストキュア）することでカバーコート層４付き配線板を得た。

ソルダーレジストの場合は乾燥後膜厚が４５μｍになるようメッシュサイズを選定したポリエステル製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法で上記ドライレジストフィルムを貼り合わせた同じ箇所に均一にソルダーレジストを塗工した後、熱風炉で80℃、30分乾燥し、樹脂層を形成した。

以降、ドライレジストフィルムと同様の条件で調整し、カバーコート層付き配線板を得た。

更に、得られた電磁波シールドシートの導電層側から剥離性シートを剥がし、露出した導電層面をカバーコート層４の上に貼り合わせることで図３の模式的平面図に示す試料を得た。得られた試料は、図４に示す図３のＩＶ－ＩＶ切断部断面図に記載した通り導電層５ｂはカソード電極用櫛型信号配線２と電気的に接続している。

[0182] 得られた試料を１５０℃、２．０ＭＰａ、３０ｍｉｎの条件で熱プレスすることで熱硬化性樹脂を硬化させた。次いで、試料を８５℃－８５％ＲＨ（相対湿度）の雰囲気下で、アノード電極接続点３’にアノード電極を接続し、カソード電極接続点２’にカソード電極を接続した上で、電圧５０Ｖを印加し５００時間継続した。そして５００時間を経過するまでの抵抗値の変化を継続して測定した。なお下記「リークタッチ」とは、短絡による絶縁破壊

があり、瞬間的に抵抗が低下し電流が流れることをいう。リークタッチがない場合は絶縁性が低下しない。評価基準は以下の通りである。

＋＋＋：５００時間経過後の抵抗値が１×１０^{7}Ω以上、且つリークタッチ無し。極めて良好

＋＋：５００時間経過後の抵抗値が１×１０^{7}Ω以上、且つリークタッチ１回有り。良好

＋：５００時間経過後の抵抗値が１×１０^{7}Ω以上、且つリークタッチ２回有り。実用上問題ない。

ＮＧ：５００時間経過後の抵抗値が１×１０^{7}Ω未満、または、

５００時間経過後の抵抗値が１×１０^{7}Ω以上、且つリークタッチ３回以上有り。実用不可。

[0183] ＜耐熱圧着性＞

基材付きドライレジストフィルムの剥離性シートを剥がし、ポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製「カプトン２００ＥＮ」）と真空ラミネートした。その後、マイグレーション試験と同様の手順で、露光、現像、ポストキュアを行い、カバーコート層付きポリイミドフィルム（試料ａ）を作製した。次いで、試料ａのカバーコート層面に、マイグレーション試験と同様の手順で電磁波シールドシートを貼りあわせ熱プレスすることで電磁波シールドシート／カバーコート層／ポリイミドフィルムからなる積層体（試料ｂ）を作製した。

ソルダーレジストの場合は乾燥後膜厚が４５μｍになるようメッシュサイズを選定したポリエステル製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法でポリイミドフィルム（東レ・デュポン株式会社製「カプトン２００ＥＮ」）に均一塗工した後、熱風炉で80℃、30分乾燥し樹脂層を形成した。以降、ドライレジストフィルムと同様の条件で調整し積層体を得た。

試料ａおよび試料ｂをそれぞれクロスセクションポリッシャー（日本電子株式会社製、ＳＭ－０９０１０）を用いてポリイミドフィルム側からイオンビーム照射により切断加工して、カバーコート層の断面を形成した。レーザ

ーマイクロスコープＶＫ－Ｘ１００（（株）キーエンス社製）、観察アプリケーションとしてＶＫ－Ｈ１ＸＶ（（株）キーエンス社製）を用いて試料ａおよび試料ｂのカバーコート層の厚みを測定し、下記式より厚みの変化率を求めた。

厚み変化率

＝１００－（試料ｂのカバーコート層膜厚／試料ａのカバーコート層膜厚×１００）

[0184] 厚み変化率により、耐熱圧着性について、以下の評価基準で評価した。

＋＋＋：２％未満。　良好。

＋＋：２％以上、５％未満。　実用上問題ない。

ＮＧ：５％以上。　実用不可。

[0185] ＜屈曲性＞

基材付きドライレジストフィルムの剥離性シートを剥がし、ライン／スペース＝０．０５ｍｍ／０．０５ｍｍの回路基板上へ真空ラミネートした。その後、マイグレーション試験と同様の手順で、露光、現像、ポストキュアを行い、カバーコート層付き回路基板を形成した。

ソルダーレジストの場合は乾燥後膜厚が４５μｍになるようメッシュサイズを選定したポリエステル製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法でライン／スペース＝０．０５ｍｍ／０．０５ｍｍの回路基板上に均一塗工した後、熱風炉で80℃、30分乾燥し樹脂層を形成した。以降、ドライレジストフィルムと同様の条件で調整しカバーコート層付き回路基板を形成した。

このカバーコート層付き回路基板を、カバーコート層が外側になるように１８０度折り曲げて、折り曲げ部位に５００ｇの錘を５秒間載せた後、折り曲げた箇所を元の平面状態に戻して、再び５００ｇの錘を５秒間載せ、これを折り曲げ回数を１回とした。カバーコート層にクラックが発生したかどうかを（株）キーエンス製マイクロスコープ「ＶＨＸ－９００」で観察し、クラックが発生しないで折り曲げられた回数を評価した。

５００ｇ荷重を掛けた折り曲げ部にクラックが発生までの折り曲げ回数を

カウントした。評価基準は以下の通りである。

＋＋＋：５回以上。　極めて良好。

＋＋：３回以上、５回未満。　良好

＋：２回以上、３回未満。　実用上問題ない。

ＮＧ：２回未満。　実用不可。

[0186] ＜遮光性＞

基材付きドライレジストフィルムの剥離性シートを剥離して光学濃度をマクベス濃度計（ＧＲＥＴＡＧＤ２００－ＩＩ）により測定し、膜厚４５μｍにおける光学濃度（ＯＤ）を求めた。ソルダーレジストの場合は乾燥後膜厚が４５μｍになるようメッシュサイズを選定したポリエステル製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法で透明基材（ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム（エンブレットＳ２５、厚さ２５μｍ、３２０～７００ｎｍの最大光線透過率が６０％以上、ユニチカ株式会社製））上に均一塗工した後、熱風炉で80℃、30分乾燥し樹脂層を形成したものを測定した。評価基準は以下の通りである。

＋＋＋：１．５以上。良好。

＋＋：１以上、１．５未満。実用上問題ない。

ＮＧ：１未満。実用不可。

[0187] ＜パターニング性＞

基材付きドライレジストフィルムから剥離性シートを剥がし、銅張積層板（新日鉄化学株式会社製：エスパネックスＭＣ－１８－２５－００ＦＲＭ）の銅面に真空ラミネートした。真空ラミネート条件は加熱温度６０℃、真空時間６０秒、真空到達圧２ｈＰａ、圧力０．４ＭＰａ、加圧時間６０秒でおこなった。ドライレジストフィルムの透明基材側から１２０μｍＰＥＴマイラーシート／直径が０．０５ｍｍの円形の黒色部が一面に等間隔で配置されたフォトマスク越しに積算光量５００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるように露光後、現像機で以下の現像条件（液温３０℃の１％　Na_2CO_3水溶液を０．２ＭＰａのスプレー圧）で６０秒現像した。

現像後、水洗し、１００℃のボックスオーブンで２分間乾燥した後、１６０℃の熱風乾燥器で１時間熱硬化（ポストキュア）させ、開口部を有するカバーコート層付き銅張積層板を得た。カバーコート層の開口部１０カ所を走査型電子顕微鏡（日本電子製　ＪＳＭ－７８００Ｆ）で観察し、直径を測長して平均値を算出し、下記の様に評価した。

ソルダーレジストの場合は乾燥後膜厚が４５μｍになるようメッシュサイズを選定したポリエステル製スクリーン版を使用し、スクリーン印刷法で銅張積層板（新日鉄化学株式会社製：エスパネックスＭＣ－１８－２５－００ＦＲＭ）の銅面に均一塗工した後、熱風炉で80℃、30分乾燥し、以降はドライレジストフィルムと同様の方法でカバーコート層付き銅張積層板を得た。

なお、実施例２３～２７および比較例５～６はこの評価を実施していない。

＋＋＋・・・開口部の平均値が０．０４ｍｍ以上、０．０６ｍｍ未満。

＋＋・・・開口部の平均値が０．０３ｍｍ以上、０．０４ｍｍ未満または、０．０６ｍｍ以上、０．０７ｍｍ未満。

＋・・・開口部の平均値が０．０２ｍｍ以上、０．０３ｍｍ未満または、０．０７ｍｍ以上、０．０８ｍｍ未満。

ＮＧ・・・開口部の平均値が０．０２ｍｍ未満または、０．０８ｍｍ以上。

[0188]

[表3]

				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
活性エネルギー線硬化性組成物	樹脂		活性エネルギー線硬化性樹脂1	100	100	100	100	100	100	100		
			活性エネルギー線硬化性樹脂2								100	
			活性エネルギー線硬化性樹脂3									100
			熱硬化性樹脂5									
		活性エネルギー線重合開始剤	イルガキュアTPO	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	増感剤		DETX－S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	熱硬化剤	1	HDIヌレート	5	10	15	20	25	30	35	40	
		2	HDIアダクト	35	30	25	20	15	10	5		40
	無機フィラー	1	疎水性シリカ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		2	親水性シリカ									
		3	タルク									
	着色剤	1	チタンブラック	3	3	3	3	3	3	3	3	3
		2	ペリレンブラック									
		3	カーボンブラック									
	難燃剤		OP935	10	10	10	10	10	10	10	10	10
物性値			硬化膜Tg[℃]	71	78	89	102	110	119	129	112	114
			85℃での貯蔵弾性率 G' [Pa]	1.1E+07	4.2E+07	5.3E+07	5.5E+08	9.7E+08	4.9E+09	9.8E+09	6.6E+08	6.1E+08
			450-700nm平均透過率 [%]	3	3	3	3	3	3	3	3	3
			300-450nm平均透過率 [%]	6	6	6	6	6	6	6	6	6
評価結果			マイグレーション試験	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
			耐熱圧着性	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
			屈曲性	+++	+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++
			漆黒性	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
			パターニング性	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

[0189] [表4]

				実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2
活性エネルギー線硬化性組成物	樹脂		活性エネルギー線硬化性樹脂1		100	100	100	100	100	100	100	100
			活性エネルギー線硬化性樹脂2	70								
			活性エネルギー線硬化性樹脂3									
			熱硬化性樹脂5	20								
	活性エネルギー線重合開始剤		イルガキュアTPO	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	増感剤		DETX－S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	熱硬化剤	1	HDIヌレート		20	20	20	20	20	20		40
		2	HDIアダクト	40	20	20	20	20	20	20	40	
	無機フィラー	1	疎水性シリカ	1.5	1.5	1.5	1.5				1.5	1.5
		2	親水性シリカ					1.5				
		3	タルク						1.5			
	着色剤	1	チタンブラック	3				3	3	3	3	3
		2	ペリレンブラック		3							
		3	カーボンブラック			3	0.2					
	難燃剤		OP935	10	10	10	10	10	10	10	10	10
物性値			硬化膜Tg[℃]	108	102	99	101	106	102	99	39	149
			85℃での貯蔵弾性率 G' [Pa]	4.8E+09	4.8E+08	5.1E+08	5.0E+08	5.2E+08	5.3E+08	1.5E+07	1.1E+06	1.2E+10
			450-700nm平均透過率 [%]	3	7	0.1	11	3	3	3	3	3
			300-450nm平均透過率 [%]	6	25	0.1	30	6	6	6	6	6
評価結果			マイグレーション試験	+++	+++	+	++	++	++	++	NG	+++
			耐熱圧着性	+++	+++	++	+++	+++	+++	++	NG	+++
			屈曲性	+++	+++	+	++	+++	+++	+++	+++	NG
			漆黒性	+++	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++
			パターニング性	+++	+++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

[0190] [表5]

				実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	比較例3	比較例4
活性エネルギー線硬化性組成物又は熱硬化性組成物	樹脂	活性エネルギー線硬化性樹脂4		100	100	100	100	100	100	100	100
	活性エネルギー線重合開始剤	イルガキュアTPO		2	2	2	2	2	2	2	2
	増感剤	DETX－S		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	熱硬化剤	HDIヌレート	1	10	15	20	25	30	35		40
		HDIアダクト	2	30	25	20	15	10	5	40	
	無機フィラー	疎水性シリカ		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	着色剤	チタンブラック	1	3	3	3	3	3	3	3	3
	難燃剤	OP935		10	10	10	10	10	10	10	10
物性値	硬化膜Tg[℃]			78	89	102	110	119	129	39	149
	85℃での貯蔵弾性率 G' [Pa]			4.2E+07	5.3E+07	5.5E+08	9.7E+08	4.9E+09	9.8E+09	1.1E+06	1.2E+10
	450-700nm平均透過率 [%]			3	3	3	3	3	3	3	3
	300-450nm平均透過率 [%]			6	6	6	6	6	6	6	6
評価結果	マイグレーション試験			+++	+++	+++	+++	+++	+++	NG	+++
	耐熱圧着性			+++	+++	+++	+++	+++	+++	NG	+++
	屈曲性			+++	+++	+++	+++	+++	++	+++	NG
	漆黒性			+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
	パターニング性			+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++

[0191] [表6]

				実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	比較例5	比較例6
活性エネルギー線硬化性組成物又は熱硬化性組成物	樹脂		熱硬化性樹脂1	100		100				
			熱硬化性樹脂2		100					
			熱硬化性樹脂3				100	100		100
			熱硬化性樹脂4						100	
	熱硬化剤	3	JER828		10	10	10			
		4	JER1031S					20		40
		5	デナコールEX212	10					10	
	無機フィラー	1	疎水性シリカ	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	着色剤	1	チタンブラック	3	3	3	3	3	3	3
	難燃剤		OP935	10	10	10	10	10	10	10
物性値			硬化膜Tg[℃]	61	71	78	84	107	4	124
			85℃での貯蔵弾性率 G' [Pa]	1.1E+07	5.4E+07	7.4E+07	1.2E+08	6.5E+09	9.1E+05	1.7E+10
			450-700nm平均透過率 [%]	3	3	3	3	3	3	3
			300-450nm平均透過率 [%]	6	6	6	6	6	6	6
評価結果			マイグレーション試験	++	+++	+++	+++	+++	NG	+++
			耐熱圧着性	+++	+++	+++	+++	+++	NG	+++
			屈曲性	+++	+++	+++	+++	++	+++	NG
			漆黒性	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+++
			パターニング性	--	--	--	--	--	--	--

[0192] 表３～６の結果から、イオンマイグレーション耐性が向上されることで、電磁波シールドシートを貼り合わせた回路において接続信頼性が良化することが確認できた。

産業上の利用可能性

[0193] 本発明に係るドライレジストフィルムおよびソルダーレジストは、フレキシブルプリント配線板をはじめとする各種プリント配線板の信号配線および絶縁性基材を有する基板上に形成されるカバーコート層を形成するために好適に用いられる。本発明に係るドライレジストフィルムおよびソルダーレジストは、マイグレーション耐性を有することから、カバーコート層上に電磁波シールドシートのような導電層を形成する用途に特に好適である。

符号の説明

[0194]

１	ポリイミドフィルム
２	カソード電極用櫛型信号配線
２’	カソード電極接続点
３	アノード電極用櫛型信号配線
３’	アノード電極接続点
４	カバーコート層
５	電磁波シールドシート
５ａ	絶縁層
５ｂ	導電層

請求の範囲

[請求項1] 信号配線および絶縁性基材を有する基板と、

前記基板上に形成され、ドライレジストフィルムから形成されてなる、開口部を有するカバーコート層と、

前記カバーコート層上に形成された電磁波シールドシートと、を具備するプリント配線板用のドライレジストフィルムであって、

活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層を有し、

前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａであることを特徴とするドライレジストフィルム。

[請求項2] 波長４５０～７００ｎｍの平均光線透過率が１０％以下であり、波長３００～４５０ｎｍの平均光線透過率が５％以上であることを特徴とする請求項１記載のドライレジストフィルム。

[請求項3] 前記着色剤として、チタンブラックを含むことを特徴とする請求項１または２記載のドライレジストフィルム。

[請求項4] 更に、疎水性シリカ微粒子を含有することを特徴とする請求項１～３いずれかに記載のドライレジストフィルム。

[請求項5] 信号配線および絶縁性基材を有する基板と、

前記基板上に形成され、ソルダーレジストから形成されてなる、開口部を有するカバーコート層と、

前記カバーコート層上に形成された電磁波シールドシートと、を具備するプリント配線板用のソルダーレジストであって、

硬化性樹脂と、着色剤とを含有し、

前記硬化性樹脂は、熱硬化性樹脂および活性エネルギー線硬化性樹脂の少なくとも一方を含み、

前記熱硬化性樹脂を含む場合には更に熱硬化剤を有し、前記活性エ

ネルギー線硬化性樹脂を含む場合には更に活性エネルギー線重合開始剤を有し、

前記ソルダーレジストから形成してなる樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａであるソルダーレジスト。

[請求項6] 更に、疎水性シリカ微粒子を含有することを特徴とする請求項５に記載のソルダーレジスト。

[請求項7] 前記着色剤として、チタンブラックを含むことを特徴とする請求項５又は６に記載のソルダーレジスト。

[請求項8] 前記硬化性樹脂として、前記活性エネルギー線硬化性樹脂を含み、

且つ波長４５０～７００ｎｍの平均光線透過率が１０％以下であり、波長３００～４５０ｎｍの平均光線透過率が５％以上であることを特徴とする請求項５～７のいずれかに記載のソルダーレジスト。

[請求項9] 信号配線および絶縁性基材を有する基板と、

前記基板上に形成され、請求項１～４いずれかに記載のドライレジストフィルムから形成されてなる、開口部を有するカバーコート層と、

前記カバーコート層上に形成された電磁波シールドシートと、を具備する電磁波シールドシート付きプリント配線板。

[請求項10] 信号配線および絶縁性基材を有する基板と、

前記基板上に形成され、請求項５～８いずれかに記載のソルダーレジストから形成されてなる、開口部を有するカバーコート層と、

前記カバーコート層上に形成された電磁波シールドシートと、を具備する電磁波シールドシート付きプリント配線板。

[請求項11] 前記カバーコート層の前記開口部の開口径が０．０１～１ｍｍである、請求項９又は１０記載の電磁波シールドシート付きプリント配線板。

[請求項12] 請求項９～１１のいずれかに記載の電磁波シールドシート付きプリ

ント配線板を備えた、電子機器。

[請求項13] 絶縁性基材上に信号配線を形成する工程、

前記信号配線上にドライレジストフィルムを積層する工程、

前記ドライレジストフィルムを露光し、現像後に熱硬化させて開口部を有するカバーコート層を形成する工程、

前記カバーコート層上に電磁波シールドシートを積層し、熱プレスする工程を有し、

前記ドライレジストフィルムが、活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層からなり、

前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａである、電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法。

[請求項14] 絶縁性基材上に信号配線を形成する工程、

前記信号配線上にソルダーレジストを塗工してソルダーレジスト層を得る工程、

前記ソルダーレジスト層を露光し、現像後に熱硬化させて開口部を有するカバーコート層を形成する工程、および

前記カバーコート層上に電磁波シールドシートを積層し、熱プレスする工程を有し、

前記ソルダーレジスト層が、活性エネルギー線硬化性樹脂と、活性エネルギー線重合開始剤と、着色剤とを含有する活性エネルギー線硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層からなり、

前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａである、電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法。

[請求項15] 絶縁性基材上に信号配線を形成する工程、

前記信号配線上にソルダーレジストを塗工してパターン付きソルダ

ーレジスト層を得る工程、

前記ソルダーレジスト層を熱硬化させて開口部を有するカバーコート層を形成する工程、および

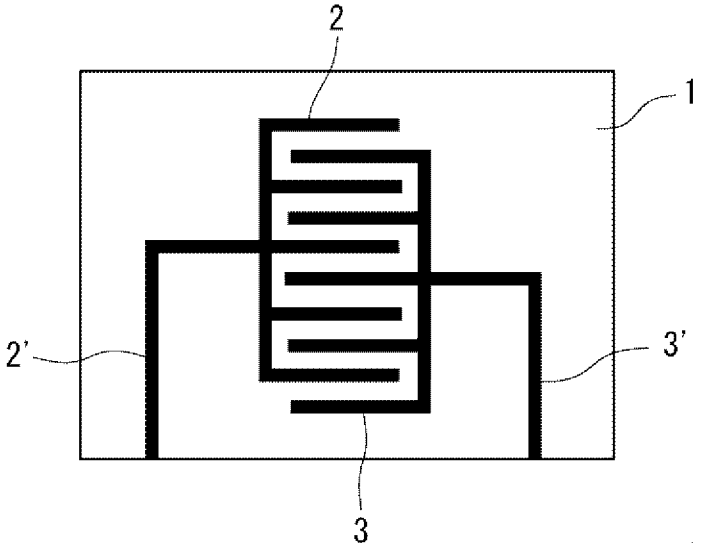
前記カバーコート層上に電磁波シールドシートを積層し、熱プレスする工程を有し、

前記ソルダーレジスト層が、熱硬化性樹脂と、熱硬化剤と、着色剤とを含有する熱硬化性樹脂組成物から形成されてなる樹脂層からなり、

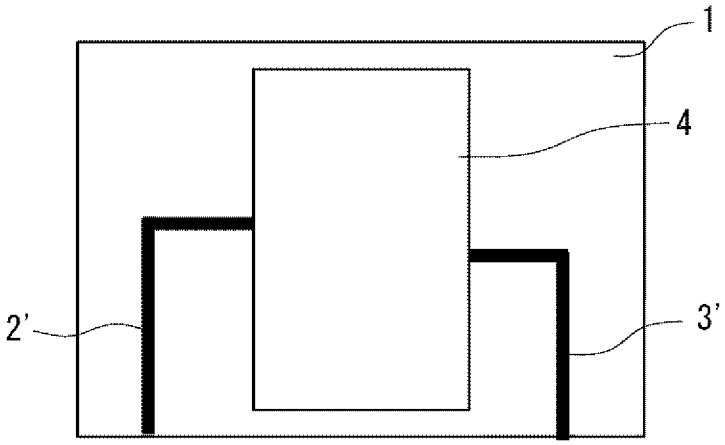
前記樹脂層の硬化物は、８５℃における貯蔵弾性率が１．０Ｅ＋０７～１．０Ｅ＋１０Ｐａである、電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法。

[請求項16] 前記カバーコート層の前記開口部の開口径が０．０１～１ｍｍである、請求項１３～１５のいずれかに記載の電磁波シールドシート付きプリント配線板の製造方法。

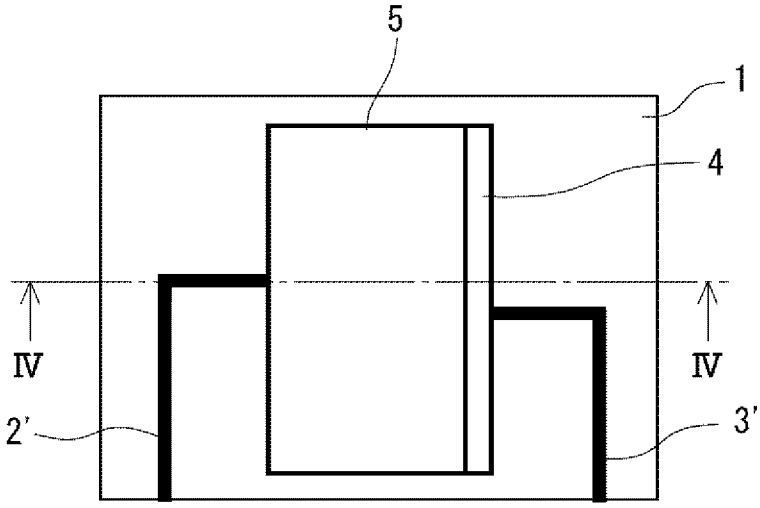
[図1]



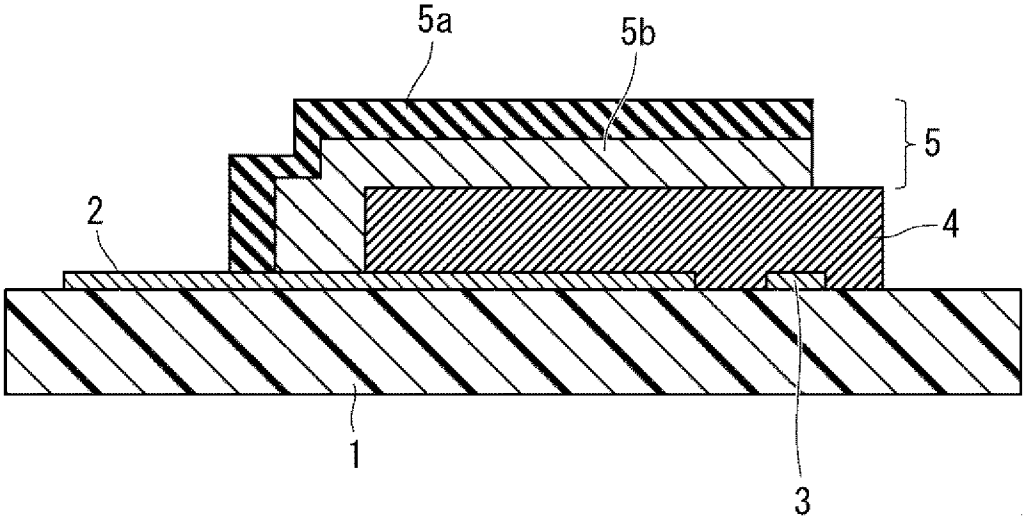
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/028307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H05K3/28(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. H05K3/28, H05K9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018
Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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.
Y	JP 2008-083684 A (NITTO DENKO CORP.) 10 April 2008, paragraphs [0015], [0054]-[0065] & US 2008/0097000 A1, paragraphs [0022], [0060]-[0071] & EP 1894952 A1 & KR 10-2008-0020490 A & TW 200832063 A & CN 101377621 A	1-16
Y	JP 2018-060987 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 12 April 2018, paragraphs [0071]-[0082] (Family: none)	1-16
Y	JP 2018-074032 A (SHIN-ETSU POLYMER CO., LTD.) 10 May 2018, paragraph [0019] (Family: none)	1-16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
28.09.2018	09.10.2018
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/028307

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2012-097197 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 24 May 2012, paragraph [0034], tables 1, 2 (Family: none)	1-16
Y	JP 2014-063091 A (TAMURA CORP.) 10 April 2014, paragraph [0071] & CN 103676475 A & KR 10-2014-0039982 A	2, 8
Y	JP 2008-304710 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 18 December 2008, paragraph [0066] (Family: none)	2, 8
Y	JP 2008-257045 A (TAIYO INK MANUFACTURING CO., LTD.) 23 October 2008, paragraphs [0001], [0015], [0016] & KR 10-2008-0091034 A & CN 101281368 A & TW 200907566 A	3, 7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０２８３０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K3/28(2006.01)i, H05K9/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H05K3/28, H05K9/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
Ｙ	JP 2008-083684 A（日東電工株式会社）2008.04.10, 段落[0015], [0054]-[0065] & US 2008/0097000 A1, 段落[0022], [0060]-[0071] & EP 1894952 A1 & KR 10-2008-0020490 A & TW 200832063 A & CN 101377621 A	１－１６
Ｙ	JP 2018-060987 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社）2018.04.12, 段落[0071]-[0082]（ファミリーなし）	１－１６

☑　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	国際調査報告の発送日
２８．０９．２０１８	０９．１０．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｄ　９８４８
小林　大介
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2018-074032 A (信越ポリマー株式会社) 2018.05.10, 段落[0019] (ファミリーなし)	１－１６
Y	JP 2012-097197 A (信越化学工業株式会社) 2012.05.24, 段落[0034], [表 1], [表 2] (ファミリーなし)	１－１６
Y	JP 2014-063091 A (株式会社タムラ製作所) 2014.04.10, 段落[0071] & CN 103676475 A & KR 10-2014-0039982 A	２，８
Y	JP 2008-304710 A (日立化成工業株式会社) 2008.12.18, 段落[0066] (ファミリーなし)	２，８
Y	JP 2008-257045 A (太陽インキ製造株式会社) 2008.10.23, 段落[0001], [0015]-[0016] & KR 10-2008-0091034 A & CN 101281368 A & TW 200907566 A	３，７