(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
2013 年 9 月 19 日(19.09.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/136924 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/054099

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 20 日(20.02.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-058927 2012 年 3 月 15 日(15.03.2012) JP

(71) 出願人: 第一工業製薬株式会社 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町５５番地 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 村上 賢志(Murakami Satoshi); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町５５番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP). 菊田 学 (Kikuta Manabu); 〒6008873 京都府京都市下京区西七条東久保町５５番地 第一工業製薬株式会社内 Kyoto (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/136924 A1

(54) **Title**: RESIN COMPOSITION FOR LASER PROCESSING

(54) 発明の名称 : レーザー加工用樹脂組成物

(57) **Abstract**: Provided is a resin composition for laser processing, in which laser workability can be improved while post-ultraviolet laser processing resist properties of resin are maintained, and which can be used as a resist that is employed when forming circuits in printed circuit boards, for example. The resin composition for laser processing contains resin and an ultraviolet light absorbing agent, wherein the resin has a carboxyl group and is a thermoplastic resin with a softening point of 70-140°C, and the ultraviolet light absorbing agent content of the resin is 1-30 parts per 100 parts of thermoplastic resin.

(57) 要約: 樹脂の紫外線レーザー加工後のレジスト性能を維持しながら、レーザー加工性を向上でき、例えばプリント配線板の回路を形成する際に使用するレジストとして用いることができるレーザー加工用樹脂組成物を提供する。 樹脂と紫外線吸収剤を含有するレーザー加工用樹脂組成物において、樹脂がカルボキシル基を有し、軟化温度が７０～１４０℃である熱可塑性樹脂であり、紫外線吸収剤の含有量が熱可塑性樹脂１００質量部に対して１～３０質量部であるものとする。

明　細　書

発明の名称 ： レーザー加工用樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、レーザー加工用樹脂組成物に関し、より詳しくは、例えばプリント配線板の回路を形成する際にレジストとして用いることができるレーザー加工用樹脂組成物に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話をはじめとする携帯情報端末機器、コンピュータ及びその周辺機器、各種情報家電製品などの電気機器の進歩が目覚しく、高機能化、小型化、高速化が、急速に進行している。

[0003] それに伴い、これらの電気機器に搭載される回路基板には、回路の高密度化がますます要求されている。このような回路基板の高密度化を実現するために、より狭い線幅及び線間隔（隣り合う電気回路と電気回路との間の部分の幅）を有する回路を正確に形成する方法が求められている。

[0004] 高密度化された配線においては、配線間における短絡やマイグレーションの発生が生じ易くなる。また、積層数が増えるにつれ、回路形成平面に生じる凹凸が大きくなり、微細回路形成がより困難になってくる。

[0005] 微細回路形成工法としては、従来からのプリント配線板の回路形成方法であるサブトラクティブ法、アディティブ法等を用いた工法が知られている。また、近年にはレーザー光を用いた新規な微細回路形成工法が提案されている（特許文献１）。

[0006] 従来からのプリント配線板の回路形成工程には、レジスト材料が使用されており、特許文献１の回路形成工程でも同様にレジスト材料が使用されている。

[0007] ところが、特許文献１で使用されているレジスト材料の膜厚は約１～２μｍと薄く、実製造時に均一な膜厚のレジスト被膜を形成することは容易ではない。また、一般的に均一膜を形成させる手法として使用されるドライフィ

ルムレジスト（ＤＦＲ）でも、膜厚が薄すぎると均一性の点で信頼性に欠けるおそれがある。

[0008] そのため、レジスト材料の膜厚を厚くすることができれば、製造上はより好ましい。しかし、レジスト材料の膜厚を厚くすると、レーザー加工性や現像性が低下し、あるいは機械加工することにより形成される回路の精度が低下する等の問題が生じるようになる。

[0009] そのため、レジスト材料の膜厚を厚くしても、レーザー加工性や現像性等に影響を及ぼさないレジスト材料が望まれている。

[0010] これに関し、特許文献２には、樹脂のレーザー加工性を向上させる目的で、熱硬化性樹脂に紫外線吸収剤等を配合した樹脂組成物が提案されている。

[0011] しかしながら、特許文献２の樹脂組成物では、樹脂の軟化温度が高すぎるため、レーザー加工後にレジスト樹脂がひび割れ、レジスト性能、すなわち耐メッキ薬品性、アルカリ現像性、めっき形成性等が損なわれるという問題があり、レーザー加工性とレジスト性能の両方を兼ね備えた樹脂組成物は未だ得られていないのが実状である。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開２０１０－１３５７６８号公報

特許文献2：ＷＯ２００９／０９６５０７Ａ１

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであって、樹脂の紫外線レーザー加工性が向上し、かつレーザー加工後のレジスト性能が損なわれず、プリント配線板の回路を形成する際にレジストとして好適に用いることができるレーザー加工用樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者は、上記問題点を解決するため鋭意研究を重ねた結果、ある範囲

の軟化温度を有する熱可塑性樹脂を用い、紫外線吸収剤を特定量配合することにより、紫外線レーザー加工後のレジスト性能を損なわずに、レーザーによる回路形成の際にレーザー加工性を向上させ得ることを見出し、本発明の完成に至った。

[0015] すなわち、本発明のレーザー加工用樹脂組成物は、樹脂と紫外線吸収剤を含有するものであって、上記の課題を解決するために、樹脂がカルボキシル基を有し、軟化温度が７０～１４０℃である熱可塑性樹脂であり、紫外線吸収剤の含有量が熱可塑性樹脂１００質量部に対して１～３０質量部であるものとする。

[0016] 上記本発明のレーザー加工用樹脂組成物において、カルボキシル基を有する熱可塑性樹脂としては、（メタ）アクリル酸と、スチレン及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルとからなる共重合物が好適に用いられる。

[0017] また、上記紫外線吸収剤は、吸収波長が２００～３８０ｎｍであることが好ましい。

[0018] 本発明のレーザー加工用樹脂組成物には、さらに可塑剤を含有させることができ、その含有量は上記熱可塑性樹脂１００質量部に対して１～３０質量部であることが好ましい。

[0019] 本発明のレーザー加工用樹脂フィルムは、上記本発明のレーザー加工用樹脂組成物を支持体上に塗布し、乾燥して得られる。

発明の効果

[0020] 本発明のレーザー加工用樹脂組成物は、カルボキシル基を有する熱可塑性樹脂に紫外線吸収剤を特定量含有させることにより、紫外線波長近傍のレーザー光の吸収が多くなり、樹脂のレーザー加工性が向上する。

[0021] また、熱可塑性樹脂の軟化温度を制御することで、レーザー加工後のレジスト性能を損なわないという効果が得られる。

[0022] したがって、本発明のレーザー加工用樹脂組成物によれば、レーザー加工後のレジスト性能を維持したまま、レーザー加工性を向上させることが可能となる。

発明を実施するための形態

[0023] 以下に、本発明の実施の形態について説明する。なお、本願明細書において、「（メタ）アクリル」とは、アクリル及びメタクリルの双方を意味し、これらを特に区別しない場合に総称として使用するものとする。

[0024] 本発明で使用するカルボキシル基を有する熱可塑性樹脂の例としては、これらに限定されるものではないが、分子内にカルボキシル基を有する、スチレンーブタジエン系共重合体等のジエン系樹脂；（メタ）アクリル酸エステル系共重合体等のアクリル系樹脂；及びポリエステル系樹脂などが挙げられる。

[0025] 上記（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎーブチル（メタ）アクリレート、ｔーブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、２ーエチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎーオクチル（メタ）アクリレート、ｎーノニル（メタ）アクリレート、ｎーデシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のアルキル基含有のアクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチルアクリレート等の芳香族（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート；２ーヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２ーヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４ーヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレート；グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート等が挙げられ、これらは１種を単独で用いることもでき、２種以上を併用することもできる。中でもエチル（メタ）アクリレート、ｎーブチル（メタ）アクリレート、２ーエチルヘキシル（メタ）アクリレートが、軟化温度の制御が容易である点から好ましく用いられる。

[0026] また、（メタ）アクリル酸と、スチレン及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルとの共重合物が、基材との密着性が良好であり、軟化温度の制御が容易である点から好ましい。

[0027] 上記カルボキシル基を有する熱可塑性樹脂は、軟化温度が７０～１４０℃であることが好ましく、７０℃～１２０℃であることがより好ましい。軟化温度が１４０℃より高いとレーザー加工後のレジスト性能が損なわれる傾向が生じ、７０℃より低いとめっき処理工程においてめっき液への耐性が弱くなる傾向が生じる。

[0028] また、上記熱可塑性樹脂は、酸価が１００～３００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることが好ましい。酸価が低すぎるとレジスト現像性が不充分となる場合があり、高すぎると耐現像液性が低下し、基材との密着性の低下を招く傾向がある。

[0029] 次に、本発明で使用する紫外線吸収剤の具体例としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、シアノアクリルレート系及びトリアジン系等が挙げられるが、これらに限定されない。レーザー加工性の向上の点からは、使用する紫外線レーザーの波長領域に吸収帯を有するものを選ぶことが好ましい。例えば、レーザー加工機にＵＶ－ＹＡＧレーザー（レーザー波長３５５ｎｍ）を使用する場合、２００～３８０ｎｍの紫外線波長領域に吸収を持ち、３５５ｎｍの紫外線波長領域に吸収極大を有するものを使用するのが好ましく、具体的には、３５５ｎｍ付近に吸収極大を有するベンゾトリアゾール系又はトリアジン系が好ましい。

[0030] 上記ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤の具体例としては、２－（２’－ヒドロキシー５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー５’－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー５’－オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー３’－ｔ－ブチルー５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー３’，５’－ジーｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー３’，５’－ジーｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー３’，５’－ジーｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシー３’，５’－ジクミルフェニル）フェニルベンゾトリ

アゾール、２－（２’－ヒドロキシ－４’－ジ－ｔ－オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール及び２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾル－２－イル）－６－ドデシル－４－メチルフェノール等が挙げられる。中でも２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾル－２－イル）－６－ドデシル－４－メチルフェノールは、室温で液状を示し、取扱い性や熱可塑性樹脂との相溶性の観点より好ましく用いられる。

[0031] また、上記トリアジン系紫外線吸収剤の具体例としては、ヒドロキシフェニルトリアジン、２，４－ビス「２－ヒドロキシ－４－ブトキシフェニル］－６－（２，４－ジブトキシフェニル）－１，３－５－トリアジン及び２，４－ジフェニル－６－（２－ヒドロキシ－４－ヘキシルオキシフェニル）１，３，５－トリアジン等が挙げられる。

[0032] 上記紫外線吸収剤は、１種を単独で使用することもでき、２種類以上を組合せて使用することもできる。

[0033] これら紫外線吸収剤の含有量は、カルボキシル基を有する熱可塑性樹脂（但し、固形分換算、以下同様）１００質量部に対して１～３０質量部であることが好ましく、１０～３０質量部であることがより好ましい。含有量が１質量部未満では、レーザー加工性向上への効果が小さく、３０質量部を超えると、樹脂との相溶性に問題が発生する傾向が生じる。

[0034] 本発明のレーザー加工用樹脂組成物には、必要に応じ、さらに可塑剤を含有させることができる。含有させる可塑剤は、特に制限されるものではないが、例えば、フタル酸エステル系、トリメリット酸エステル系、脂肪族二塩基酸エステル系、リン酸エステル系等が挙げられる。

[0035] 上記フタル酸エステル系可塑剤の具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ビス（２－エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソノニルフタレート及びエチルフタリルエチルグリコレート等が挙げられる。

[0036] 上記トリメリット酸エステル系可塑剤の具体例としては、トリス（２－エチルヘキシル）トリメリテート等が挙げられる。

[0037] 上記脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤の具体例としては、ジブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ビス（２－エチルヘキシル）アジペート、ジイソノニルアジペート、ジイソデシルアジペート、ビス（２－エチルヘキシル）アゼレート、ビス（２－エチルヘキシル）セバケート、ジエチルサクシネート等が挙げられる。

[0038] 上記リン酸エステル系可塑剤の具体例としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェート等が挙げられる。

[0039] 上記可塑剤は、１種を単独で使用することもできるし、２種類以上を組合せて使用することもできる。

[0040] 可塑剤を使用する場合の配合量は、カルボキシル基を有する熱可塑性樹脂１００質量部に対して１～３０質量部であることが好ましい。１質量部未満では、樹脂の可塑効果が小さく、３０質量部を超えると、樹脂との相溶性の問題が生じたり、樹脂組成物の軟化温度の低下により、めっき処理工程でのめっき液への耐性が弱くなったりするおそれがある。

[0041] なお、本発明のレーザー加工用樹脂組成物には、発明の趣旨を離れない範囲であれば、安定剤や難燃剤等の添加剤を必要に応じてさらに使用することもできる。

[0042] 本発明のレーザー加工用樹脂組成物は、そのまま回路基板に塗布するインク（液状レジスト）として用いることもでき、レーザー加工用樹脂組成物を支持体上に塗布し、乾燥して得られるレーザー加工用樹脂フィルムとして用いることもできる。

[0043] 本発明のレーザー加工用樹脂組成物から得られるレーザー加工用樹脂フィルムは、単独でフィルムとして用いることもでき、あるいは支持体フィルム上に本発明のレーザー加工用樹脂組成物層を形成し、乾燥させ、さらに保護フィルムを積層したレーザー加工用樹脂積層体として用いることもできる。

[0044] 上記支持体フィルムとしては、可撓性を有し、塗工乾燥に耐えうるものであれば特に限定なく使用でき、例としては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルム等のポリエステルフィルムや、延伸ポリプロピレン（ＯＰＰ）フィルム等が挙げられる。

[0045] また上記保護フィルムは、レーザー加工用樹脂積層体をロール状にした際に、樹脂フィルムが支持体フィルムから剥がれたり、浮いたりすることを防止する役割を果たし、例えば、ポリエチレン（ＰＥ）フィルム、ポリプロピレン（ＰＰ）フィルム等のポリオレフィンフィルム、ＰＥＴフィルム、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）フィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ナイロンフィルム等が用いられ、中でもポリオレフィンフィルムが好ましく用いられる。

[0046] 上記レーザー加工用樹脂組成物の支持体への塗布、乾燥、積層等は、常法に従い行うことができ、特に限定されないが、好ましい塗布方法としてはロールコート法、フローコート法が挙げられ、乾燥は必要に応じて常温又は加熱下で行えばよい。

実施例

[0047] 以下に実施例によって、本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。なお、以下において「部」とあるのは、特にことわらない限り「質量部」を意味するものとする。

[0048] ［合成例］

（熱可塑性樹脂Ａ－１）

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装置に、窒素ガスを封入後、メチルイソブチルケトン１２０部、イソプロピルアルコール３０部、アクリル酸２７部、スチレン５５部、２－エチルヘキシルアクリレート１８部およびアゾ系重合開始剤である２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製　商品名：Ｖ－６０）を仕込んだ。窒素ガス気流中、攪拌しながら、８０℃で１２時間重合して、熱可塑性樹脂Ａ－１を得た。得られた熱可塑性樹脂Ａ－１の重量平均分子量（ＧＰＣにより

測定、以下同様）は３０，０００、軟化温度（フローテスターにより測定、以下同様）は１０８℃であった。

[0049]（熱可塑性樹脂Ａ－２）

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装置に、窒素ガスを封入後、メチルイソブチルケトン５８部、イソプロピルアルコール１４部、アクリル酸２７部、スチレン５５部、２－エチルヘキシルアクリレート１８部およびアゾ系重合開始剤である２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製　商品名：Ｖ－６０）を仕込んだ。窒素ガス気流中、攪拌しながら、７５℃で１２時間重合して、熱可塑性樹脂Ａ－２を得た。得られた熱可塑性樹脂Ａ－２の重量平均分子量は５０，０００、軟化温度は１０４℃であった。

[0050]（熱可塑性樹脂Ａ－３）

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装置に、窒素ガスを封入後、メチルイソブチルケトン１２０部、イソプロピルアルコール３０部、アクリル酸２７部、スチレン３９部、２－エチルヘキシルアクリレート３４部およびアゾ系重合開始剤である２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製　商品名：Ｖ－６０）を仕込んだ。窒素ガス気流中、攪拌しながら、８０℃で１２時間重合して、熱可塑性樹脂Ａ－３を得た。得られた熱可塑性樹脂Ａ－３の重量平均分子量は３０，０００、軟化温度は８６℃であった。

[0051]（熱可塑性樹脂Ａ－４）

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装置に、窒素ガスを封入後、メチルイソブチルケトン１２０部、イソプロピルアルコール３０部、アクリル酸３３部、スチレン６７部およびアゾ系重合開始剤である２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製　商品名：Ｖ－６０）を仕込んだ。窒素ガス気流中、攪拌しながら、７５℃で１２時間重合して、熱可塑性樹脂Ａ－４を得た。得られた熱可塑性樹脂Ａ－４の重量平均分子量は４０，０００、軟化温度は１０１℃であった。

[0052] （熱可塑性樹脂Ａ－５）

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装置に、窒素ガスを封入後、メチルイソブチルケトン１２０部、イソプロピルアルコール３０部、アクリル酸２７部、スチレン３９部、ブチルアクリレート３４部およびアゾ系重合開始剤である２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製　商品名：Ｖ－６０）を仕込んだ。窒素ガス気流中、攪拌しながら、８０℃で１２時間重合して、熱可塑性樹脂Ａ－５を得た。得られた熱可塑性樹脂Ａ－５の重量平均分子量は３０，０００、軟化温度は８６℃であった。

[0053] （熱可塑性樹脂Ａ－６）

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装置に、窒素ガスを封入後、メチルイソブチルケトン１２０部、イソプロピルアルコール３０部、メタクリル酸３２部、スチレン３９部、ブチルメタクリレート２９部およびアゾ系重合開始剤である２，２’－アゾビスイソブチロニトリル（和光純薬工業（株）製　商品名：Ｖ－６０）を仕込んだ。窒素ガス気流中、攪拌しながら、８０℃で１２時間重合して、熱可塑性樹脂Ａ－５を得た。得られた熱可塑性樹脂Ａ－６の重量平均分子量は３０，０００、軟化温度は１１８℃であった。

[0054] ［実施例・比較例］

上記熱可塑性樹脂Ａ－１、Ａ－２、Ａ－３、Ａ－４、Ａ－５又はＡ－６、紫外線吸収剤Ｂとして２－（２Ｈ－ベンゾトリアゾル－２－イル）－６－ドデシル－４－メチルフェノール（ＢＡＳＦ社製　商品名：ＴＩＮＵＶＩＮ５７１、最大吸収波長：３４４ｎｍ）、可塑剤Ｃ－１としてトリキシレニルホスフェート（大八化学工業（株）製　商品名：ＴＸＰ）、Ｃ－２としてビス（２－エチルヘキシル）フタレート（大八化学工業（株）製　商品名：ＤＯＰ）、Ｃ－３としてビス（２－エチルヘキシル）アジペート（大八化学工業（株）製　商品名：ＤＯＡ）、Ｃ－４としてトリス（２－エチルヘキシル）トリメリテート（大八化学工業（株）製　商品名：ＴＯＴＭ）を、表１に示

す組成にてそれぞれ配合し、実施例及び比較例のレーザー加工用樹脂組成物を調整した。得られたレーザー加工用樹脂組成物について、以下の測定・評価を行った。評価結果を表１に示す。

[0055] ＜軟化温度＞

島津製作所製　フローテスターにより測定した。

[0056] ＜レーザー加工性＞

厚み１００μｍのエポキシ系絶縁樹脂基材の表面に、上記で得られたレーザー加工用樹脂組成物（レジスト樹脂）を塗布して、乾燥後膜厚５μｍの被膜を形成した。そして、被膜が形成された絶縁樹脂基材に対して、レーザー加工により、幅２０μｍ、深さ３０μｍの略長方形断面の溝形成加工を行い、ＳＥＭ（走査型顕微鏡）により絶縁樹脂基材表面の露出状態、及び回路溝の状態を観察し、次の基準で評価した。なお、レーザー加工にはＵＶ－ＹＡＧレーザーを用いた。

○：絶縁樹脂基材の露出がなく、回路溝にレジスト樹脂の残渣がない。

×：絶縁樹脂基材の露出がある、または回路溝にレジスト樹脂の残渣がある。

[0057] ＜レジスト樹脂被膜の隆起率＞

レーザー加工前後でのレジスト樹脂被膜の膜厚（μｍ）をそれぞれ測定し、次式により隆起率を求めた。

[0058] 隆起率＝レーザー加工後のレジスト樹脂の膜厚／レーザー加工前のレジスト樹脂の膜厚

[0059] ＜耐めっき薬品性＞

上記溝形成された絶縁樹脂基材をクリーナーコンディショナー（界面活性剤溶液、ローム＆ハース電子材料（株）製　商品名：Ｃ／Ｎ３３２０、ｐＨ＜１）中に浸漬し、その後、水洗した。次に、過硫酸ナトリウム－硫酸系のソフトエッチング剤（ｐＨ＜１）でソフトエッチング処理した。次に、ＰＤ４０４（シプレイ・ファーイースト（株）製、ｐＨ＜１）を用いてプリディップ工程を行った。次に、塩化第一錫と塩化パラジウムを含む酸性Ｐｄ－Ｓ

ｎコロイド溶液（シプレイ・ファーイースト（株）製　商品名：ＣＡＴ４４、ｐＨ１）に浸漬することにより、無電解銅めっきの核となるパラジウムをスズーパラジウムコロイドの状態で絶縁樹脂基材に吸着させた。次に、アクセラレータ薬液（シプレイ・ファーイースト（株）製　商品名：ＡＣＣ１９Ｅ、ｐＨ＜１）に浸漬することにより、パラジウム核を発生させた。その後、絶縁樹脂基材表面を目視で観察し、レジスト樹脂の状態を次の基準で評価した。

○：レジスト樹脂の剥離、ひび割れが発生していない。

×：レジスト樹脂の剥離、ひび割れが発生している。

[0060] ＜アルカリ現像性＞

パラジウム核を発生させた絶縁樹脂基材に３０℃で３％水酸化ナトリウム水溶液をスプレーすることで、レジスト剥離を行い、剥離状態を次の基準で評価した。

○：絶縁樹脂基材上にレジスト樹脂の残渣がない。

×：絶縁樹脂基材上にレジスト樹脂の残渣がある。

[0061] ＜めっき形成性＞

レジスト剥離した絶縁樹脂基材を無電解めっき液（シプレイ・ファーイースト（株）製 商品名：ＣＭ３２８Ａ，ＣＭ３２８Ｌ，ＣＭ３２８Ｃ）に浸漬させて無電解銅めっき処理を行い、膜厚３～５μｍの無電解銅めっき膜を析出させた。その後、絶縁樹脂基材表面を観察し、めっき膜の形成状態を次の基準で評価した。

○：切削加工された部分のみにめっき膜が形成されている。

×：切削加工された部分以外にもめっき膜が形成されている、または切削加工された部分にめっき膜が形成されていない。

[0062]

［表1］

	熱可塑性樹脂						紫外線吸収剤	可塑剤				組成物の軟化温度(℃)	レーザー加工性	レジスト樹脂の隆起率	耐めっき薬品性	アルカリ現像性	めっき形成性
	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	B	C-1	C-2	C-3	C-4						
実施例1	100						1					107	○	1.5	○	○	○
実施例2	100						5					102	○	1.2	○	○	○
実施例3	100						10					94	○	1.2	○	○	○
実施例4	100						30					81	○	1.0	○	○	○
実施例5	100						10	10				83	○	1.3	○	○	○
実施例6			100				10	10				65	○	1.3	○	○	○
実施例7					100		10	10				65	○	1.3	○	○	○
実施例8	100						10	20				72	○	1.3	○	○	○
実施例9		100					10	20				69	○	1.4	○	○	○
実施例10				100			10	20				69	○	1.3	○	○	○
実施例11						100	10	20				80	○	1.4	○	○	○
実施例12	100						10		20			70	○	1.3	○	○	○
実施例13	100						10			20		63	○	1.3	○	○	○
実施例14	100						10				20	85	○	1.4	○	○	○
比較例1	100											108	×	2.1	○	×	×
比較例2	100						0.1					106	×	1.8	○	×	×
比較例3	100							30				73	×	2.0	○	×	×
比較例4		100										104	×	2.3	○	×	×
比較例5		100						30				69	×	2.2	○	×	×

[0063] 表１に示された結果から分かるように、本発明のレーザー加工用樹脂組成物では、軟化温度が７０℃～１４０℃である熱可塑性樹脂に紫外線吸収剤を加えることにより、レーザー加工後のレジスト性能を維持したまま、レーザー加工性を顕著に向上させ得ることが確認できた。

産業上の利用可能性

[0064] 本発明の樹脂組成物は、レジスト性能を維持しながら、樹脂のレーザー加工性が向上できていることから、レーザーを使用したプリント配線板の回路形成時に使用するレジストとして有用である。

請求の範囲

［請求項1］ 樹脂と紫外線吸収剤とを含有してなるレーザー加工用樹脂組成物であって、前記樹脂がカルボキシル基を有し、軟化温度が７０～１４０℃である熱可塑性樹脂であり、前記紫外線吸収剤の含有量が前記熱可塑性樹脂１００質量部に対して１～３０質量部であることを特徴とするレーザー加工用樹脂組成物。

［請求項2］ 前記熱可塑性樹脂が、（メタ）アクリル酸と、スチレン及び／又は（メタ）アクリル酸アルキルとの共重合物であることを特徴とする、請求項１に記載のレーザー加工用樹脂組成物。

［請求項3］ 前記紫外線吸収剤が、吸収波長が２００～３８０ｎｍであることを特徴とする、請求項１又は２に記載のレーザー加工用樹脂組成物。

［請求項4］ さらに可塑剤を含有し、その含有量が前記熱可塑性樹脂１００質量部に対して１～３０質量部であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載のレーザー加工用樹脂組成物。

［請求項5］ 請求項１～４のいずれか１項に記載のレーザー加工用樹脂組成物を支持体上に塗布し、乾燥して得られることを特徴とするレーザー加工用樹脂フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/054099

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L101/00(2006.01)i, *C08K5/00*(2006.01)i, *C08L33/02*(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)
C08L101/00, C08K5/00, C08L33/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2009-206116 A (Toray Industries, Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraph [0102]; examples (Family: none)	1-3,5 4
X A	JP 2009-206117 A (Toray Industries, Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraph [0034]; examples (Family: none)	1-3,5 4
X A	JP 2009-206118 A (Toray Industries, Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), claims; paragraph [0073]; examples (Family: none)	1-3,5 4

☒ 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
17 April, 2013 (17.04.13)	07 May, 2013 (07.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/054099

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 6-305814 A (Toray Industries, Inc.), 01 November 1994 (01.11.1994), claims; paragraphs [0006] to [0013], [0052], [0054]; examples & US 6004705 A & EP 602252 A1 & WO 1994/001377 A1 & DE 69329329 D & DE 69329329 T	1-5
P,X	JP 2012-241149 A (Panasonic Corp.), 10 December 2012 (10.12.2012), claims; examples & WO 2012/160617 A1	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５４０９９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L101/00(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i, C08L33/02(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.　C08L101/00, C08K5/00, C08L33/02

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	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	JP 2009-206116 A（東レ株式会社）2009.09.10, 特許請求の範囲、【０１０２】、実施例 （ファミリーなし）	１－３、５ ４
X A	JP 2009-206117 A（東レ株式会社）2009.09.10, 特許請求の範囲、【００３４】、実施例 （ファミリーなし）	１－３、５ ４

☑　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 １７．０４．２０１３	国際調査報告の発送日 ０７．０５．２０１３
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）　４Ｊ　４５１４ 久保　道弘 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｘ Ａ	JP 2009-206118 A (東レ株式会社) 2009.09.10, 特許請求の範囲、【００７３】、実施例 (ファミリーなし)	１－３、５ ４
Ｘ	JP 6-305814 A (東レ株式会社) 1994.11.01, 特許請求の範囲、【０００６】－【００１３】【００５２】【００５４】、実施例 & US 6004705 A & EP 602252 A1 & WO 1994/001377 A1 & DE 69329329 D & DE 69329329 T	１－５
ＰＸ	JP 2012-241149 A (パナソニック株式会社) 2012.12.10, 特許請求の範囲、実施例 & WO 2012/160617 A1	１－５