(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2007-199533
(P2007-199533A)
(43)公開日　平成19年8月9日(2007.8.9)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
G03F 7/032	(2006.01)	G03F 7/032		2H025
G03F 7/027	(2006.01)	G03F 7/027	502	4J005
C08G 65/40	(2006.01)	C08G 65/40		

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 20 頁）

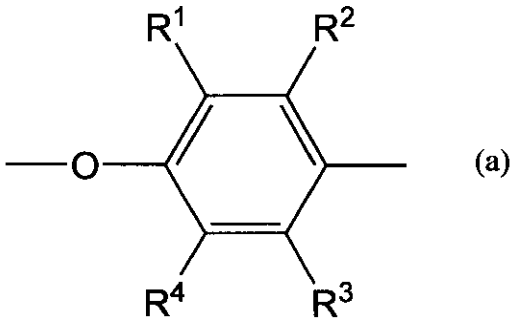
(21)出願番号　特願2006-19764(P2006-19764)
(22)出願日　平成18年1月27日(2006.1.27)

(71)出願人　000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号
(74)代理人　100075409
弁理士　植木　久一
(74)代理人　100115082
弁理士　菅河　忠志
(74)代理人　100125184
弁理士　二口　治
(74)代理人　100125243
弁理士　伊藤　浩彰
(72)発明者　大槻　信章
大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物

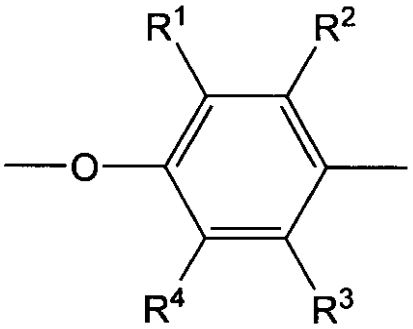
(57)【要約】　（修正有）
【課題】露光時の感度とアルカリ現像性の両立はもとより、さらに、良好な耐熱性を維持しつつ、寸法安定性に優れ、脆さの発現しない硬化物を与え得る感光性樹脂組成物を提供する。
【解決手段】下記式で表される構成単位（ａ）を有する樹脂（Ａ）、ラジカル重合性化合物および光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。



(a)

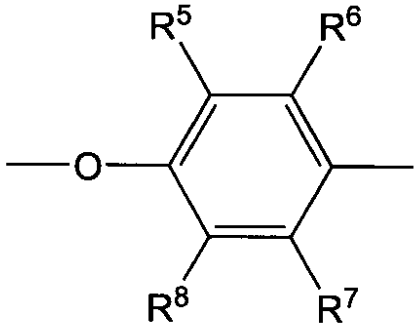
（式中、R^1～R^4は少なくとも一つがカルボキシル基である）
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式で表される構成単位（ａ）を有する樹脂（Ａ）、ラジカル重合性化合物および光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。
【化１】



(a)

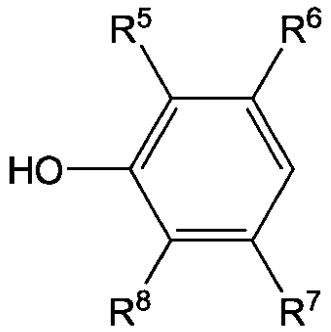
（式中、R^1～R^4はいずれもラジカル重合性二重結合を有しておらず、少なくとも一つがカルボキシル基であるか、あるいは末端カルボキシル基とカルボン酸エステル結合とを有する有機基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基、アリール基のいずれかを表す。）
【請求項２】
上記樹脂（Ａ）は、下記式で表される構成単位（ｂ）を有する樹脂（Ｂ）と、多塩基酸無水物との反応により得られるものである請求項１に記載の感光性樹脂組成物。
【化２】



(b)

（式中、R^5～R^8はいずれもラジカル重合性二重結合を有しておらず、少なくとも一つがヒドロキシル基であるか、あるいはヒドロキシル基を有する有機基を表し、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。）
【請求項３】
上記構成単位（ｂ）の置換基R^5～R^8の少なくとも一つが、２－ヒドロキシエトキシ基および／または２－ヒドロキシエチルチオ基である請求項２に記載の感光性樹脂組成物。
【請求項４】
上記樹脂（Ｂ）が、下記フェノール化合物（１）を含む原料混合物の酸化重合により得られるものである請求項３に記載の感光性樹脂組成物。

【化３】



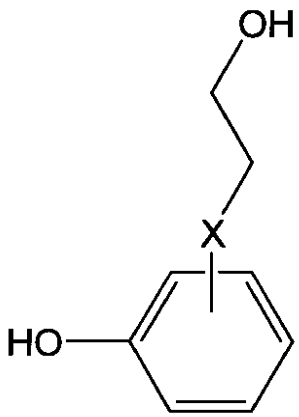
(1)

（式中、R^5～R^8の少なくとも一つが、２－ヒドロキシエトキシ基および／または２－ヒドロキシエチルチオ基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。）

【請求項５】

上記樹脂（Ｂ）が、下記フェノール化合物（２）と、２，６－ジメチルフェノールおよび／またはクレゾールとから得られた酸化共重合体である請求項４に記載の感光性樹脂組成物。

【化４】



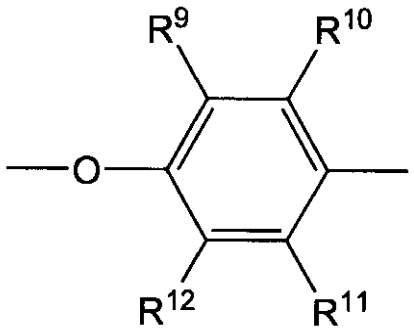
(2)

（式中、ＸはＯまたはＳを表す。）

【請求項６】

上記樹脂（Ａ）は、さらに下記構造単位（ｃ）を有するものである請求項１～５のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【化５】



(c)

（式中、R^9～R^{12}の少なくとも一つはラジカル重合性二重結合を有する有機基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボキシル基を有する有機基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基、アリール基のいずれかを表す。）

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、例えば、光硬化させて画像形成することのできる感光性樹脂組成物に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
画像形成用の感光性樹脂組成物は、写真法（フォトリソグラフィー）の原理を応用することによって微細加工が可能な上に、物性に優れた硬化物を与えて画像を形成できることから、電子部品関係の各種レジスト材料や印刷版等の用途に多用されている。この画像形成用感光性樹脂組成物には溶剤現像型とアルカリ現像型があるが、近年では、環境対策の点から希薄な弱アルカリ水溶液で現像できるアルカリ現像型が主流になっており、例えば、プリント配線基板製造、液晶表示板製造、あるいは印刷製版等においても、アルカリ現像型の感光性樹脂組成物が用いられている。
【０００３】
画像形成用感光性樹脂組成物を、例えば液状現像型ソルダーレジスト用樹脂組成物として写真法（フォトリソグラフィー）の工程に用いる場合には、先ず基板上に樹脂組成物を塗布し、続いて加熱乾燥を行って塗膜を形成させた後、この塗膜にパターン形成用フィルムを装着し、露光して、現像するという一連の工程が採用されている。このような工程において、加熱乾燥後の塗膜に粘着性が残存していると、剥離後のパターン形成用フィルムに一部のレジストが付着して正確なパターンの再現ができなくなったり、あるいはパターン形成用フィルムが剥離できない、といった問題があった。このため、塗膜形成後のタックフリー性は液状現像型レジストの重要な要求特性である。
【０００４】
また、露光時の光感度や露光後の現像性も重要な要求特性である。すなわち、ファインパターンを高い信頼性で再現性良く形成させるためには、現像時においては、露光により硬化した部分は現像液に浸食されてはならないし、逆に未露光部分は現像の際に速やかに除去されなければならない。
【０００５】
さらに、硬化部分については、その後に控える高温条件での処理工程（ソルダーレジストの場合、半田付け工程等）に耐え得る耐熱性や、耐水性、耐湿性等の長期信頼性に関わる特性が求められている。
【０００６】
上記各特性をある程度満足するものとして、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートに酸無水物を反応させてカルボキシル基を導入したカルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレートが知られている。このカルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレートは、タックフリー性、光感度、現像性といった相反する特性をバランス良く満足している上に、硬化物に求められる耐熱性や耐水性等の重要特性も比較的良好である。しかしながら、技術の進歩に伴って、さらにハイレベルな特性が求められており、例えば、微細なパターン形成に適合し得る高度な寸法安定性や、より高い温度条件での処理に耐えることが要求されるようになっている。
【０００７】
上記のエポキシ（メタ）アクリレートであれば、多官能のエポキシ樹脂や（メタ）アクリレートを用いて樹脂骨格に二重結合を多数導入して、架橋密度を高めることにより耐熱性を向上させることが考えられる。しかし、二重結合の導入量を多くすると、硬化時の自由体積減少に起因する硬化収縮によって寸法安定性が不良になると共に、架橋密度が高くなることで硬化塗膜が脆くなっていくため、エポキシ（メタ）アクリレート系感光性樹脂では、高い耐熱性を維持しつつ、寸法安定性向上や脆さ低減を達成するのが難しいという問題がある。
【０００８】

ところで、酸化重合により得られるポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）は、耐熱性や機械的特性に優れていることから、エンジニアリングプラスチックの一つとして着目されている。しかし、ＰＰＥは溶融流動性に乏しく成型性に劣るため、ポリマーアロイによる変性が多く行われている。また、共重合相手を選択することでＰＰＥに官能基を導入して、ポリマーアロイの際の相溶化剤とする技術も知られている（例えば、特許文献１，２）。

【特許文献１】特開平４－２０２２２３号公報

【特許文献２】特開平５－７８４７０号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００９】

前記したように、最近の感光性樹脂には、硬化塗膜の耐熱性と共に寸法安定性や脆さ低減が要求されており、これらの要求レベルはとどまるところがない。そこで本発明では、感光性樹脂組成物の樹脂成分として変性ＰＰＥを用いて耐熱性を確保するとともに、アルカリ現像性、タックフリー性、光感度、寸法安定性等の特性に優れ、脆さの発現しない硬化物を与え得る感光性樹脂組成物を提供することを課題として掲げた。

【００１０】

なお、上記特許文献１，２では、ＰＰＥを感光性樹脂組成物の樹脂成分として使用することについては一切考慮されていない。

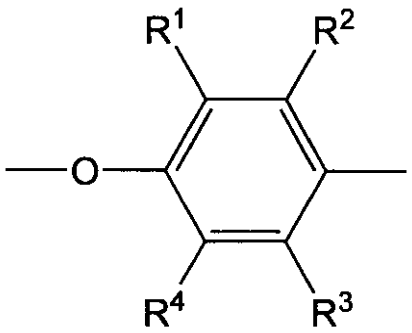
【課題を解決するための手段】

【００１１】

上記課題を解決した本発明の感光性樹脂組成物は、下記式で表される構成単位（ａ）を有する樹脂（Ａ）、ラジカル重合性化合物および光重合開始剤を含むところに要旨を有する。

【００１２】

【化１】



(a)

【００１３】

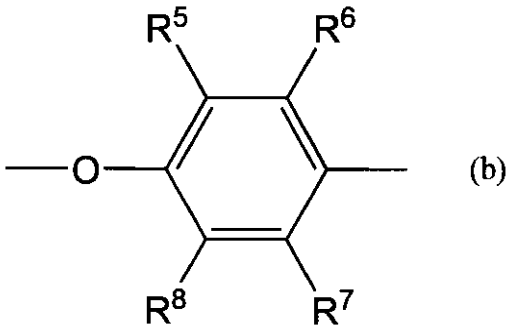
（式中、R^1～R^4はいずれもラジカル重合性二重結合を有しておらず、少なくとも一つがカルボキシル基であるか、あるいは末端カルボキシル基とカルボン酸エステル結合とを有する有機基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基、アリール基のいずれかを表す。）

【００１４】

上記樹脂（Ａ）は、下記式で表される構成単位（ｂ）を有する樹脂（Ｂ）と、多塩基酸無水物との反応により得られるものが好ましい。

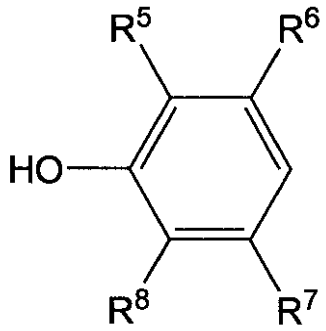
【００１５】

【化２】



(b)

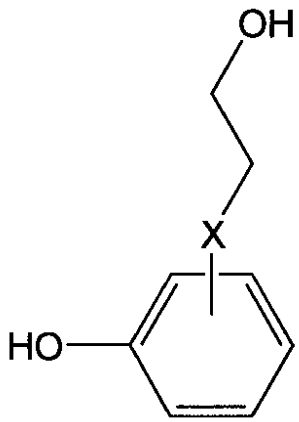
【００１６】
（式中、R^5～R^8はいずれもラジカル重合性二重結合を有しておらず、少なくとも一つがヒドロキシル基であるか、あるいはヒドロキシル基を有する有機基を表し、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。）
【００１７】
上記構成単位（ｂ）の置換基R^5～R^8の少なくとも一つが、２－ヒドロキシエトキシ基および／または２－ヒドロキシエチルチオ基であることがより好ましく、具体的には、上記樹脂（Ｂ）が、下記フェノール化合物（１）を含む原料混合物の酸化重合により得られるものであると好適である。
【００１８】
【化３】



(1)

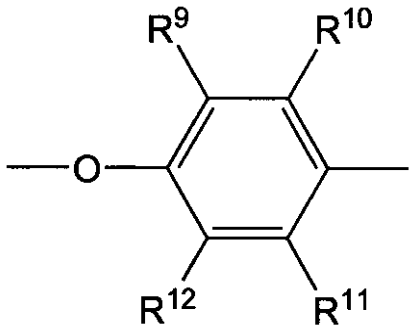
【００１９】
（式中、R^5～R^8の少なくとも一つが、２－ヒドロキシエトキシ基および／または２－ヒドロキシエチルチオ基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。）
【００２０】
上記樹脂（Ｂ）が、下記フェノール化合物（２）と、２，６－ジメチルフェノールおよび／またはクレゾールとから得られた酸化共重合体である態様は、本発明の最も好ましい実施態様である。
【００２１】

【化４】



(2)

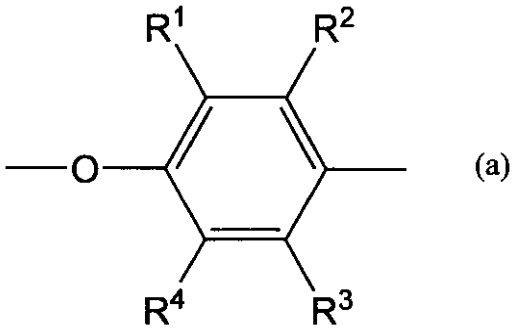
【００２２】
（式中、ＸはＯまたはＳを表す。）
【００２３】
上記樹脂（Ａ）は、さらに下記構造単位（ｃ）を有するものであってもよい。
【００２４】
【化５】



(c)

【００２５】
（式中、R^{9}～R^{12}の少なくとも一つはラジカル重合性二重結合を有する有機基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボキシル基を有する有機基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基、アリール基のいずれかを表す。）
【発明の効果】
【００２６】
本発明の感光性樹脂組成物は、変性ＰＰＥとラジカル重合性（光硬化性）化合物を組み合わせているので、露光時の感度とアルカリ現像性を両立させることができ、さらに、高い耐熱性を維持しつつ、寸法安定性に優れ、かつ脆さの発現しない硬化物を与えることができた。従って、本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像可能な画像形成用感光性樹脂組成物として、例えば、プリント配線基板用ソルダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用、印刷製版等の各種の用途に好適に使用できる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２７】
以下に本発明を詳述する。本発明の感光性樹脂組成物の必須成分である樹脂（Ａ）は、下記式で表される構成単位（ａ）を繰り返し単位として有するものである。
【００２８】

【化６】



(a)

【００２９】
（式中、R^1～R^4はいずれもラジカル重合性二重結合を有しておらず、少なくとも一つがカルボキシル基であるか、あるいは末端カルボキシル基とカルボン酸エステル結合とを有する有機基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基、アリール基のいずれかを表す。）
【００３０】
上記構成単位（ａ）が有しているカルボキシル基は、樹脂（Ａ）にアルカリ現像性を付与するために必要である。芳香環に直接カルボキシル基がついていてもよいし、カルボン酸エステル結合を介して末端にカルボキシル基が存在していてもよい。主鎖から離間した位置にカルボキシル基を導入する方がアルカリ現像性がより良好になるため、カルボン酸エステル結合を介して末端にカルボキシル基を存在させることが好ましい。R^1～R^4のうち、直接結合のカルボキシル基および／または末端カルボキシル基とカルボン酸エステル結合を有する有機基は、１～４個のいずれでもよいが、１個であることが好ましい。
【００３１】
上記式において、「R^1～R^4がいずれもラジカル重合性二重結合を有していない」と規定したのは、後述する構成単位（ｃ）と区別するためである。
【００３２】
上記式において、アルキル基としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉｓｏ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉｓｏ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－アミル基、ｎ－ヘキシル基、ｎ－オクチル基、２－シアノエチル基、３－シアノプロピル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。
【００３３】
ヒドロキシアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、２－ヒドロキシエチル基、３－ヒドロキシプロピル基等が挙げられ、ヒドロキシアルコキシ基としては、ヒドロキシメトキシ基、２－ヒドロキシエトキシ基、２－ヒドロキシプロポキシ基等が挙げられる。ヒドロキシアルキルチオ基としては、ヒドロキシメチルチオ基、２－ヒドロキシエチルチオ基、２－ヒドロキシプロピルチオ基等が挙げられる。
【００３４】
アリール基としては、置換基を有していてもよいフェニル基やナフチル基等が挙げられる。
【００３５】
上記構成単位（ａ）は、上記樹脂（Ａ）に良好なアルカリ現像性を付与するためには、樹脂（Ａ）１分子中に平均で５個以上存在することが好ましい。上記構成単位（ａ）は、６個以上がより好ましく、７個以上がさらに好ましい。多い程、弱アルカリ水溶液でも良好なアルカリ現像性が発揮される。ただし、多すぎると硬化塗膜の耐水性が低下することがあるので、構成単位（ａ）の数の上限は９０個とすることが好ましい。
【００３６】

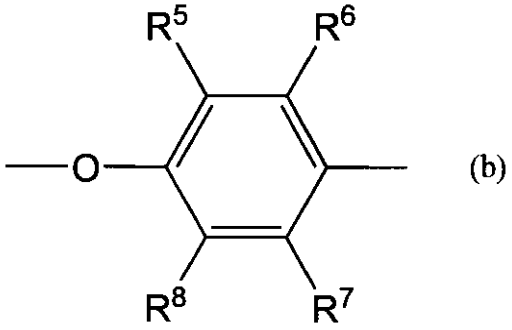
また、好適なカルボキシル基の量を樹脂（Ａ）の酸価として表せば、３０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上（より好ましくは５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以上）、１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下（より好ましくは１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下）が好ましい。なお、現像性の点からは、上記構成単位（ａ）が樹脂（Ａ）中にランダムに存在していることが好ましい。

【００３７】

上記樹脂（Ａ）は、下記式で表される構成単位（ｂ）を有する樹脂（Ｂ）と、多塩基酸無水物との反応により得られるものが好ましい。

【００３８】

【化７】



(b)

【００３９】

（式中、R^5～R^8はいずれもラジカル重合性二重結合を有しておらず、少なくとも一つがヒドロキシル基であるか、あるいはヒドロキシル基を有する有機基を表し、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。）

【００４０】

樹脂（Ｂ）の上記構成単位（ｂ）が有する直接結合のヒドロキシル基か、ヒドロキシル基を有する有機基に対して多塩基酸無水物を反応させると、カルボン酸エステル結合を介し、末端がカルボキシル基である有機基が芳香環に導入される。すなわち、－Ｒ－Ｏ－Ａ－ＣＯＯＨまたは－Ｒ－Ｃ（Ｏ）Ｏ－Ａ－ＣＯＯＨ（Ｒはヒドロキシル基が結合していた有機基、Ａは多塩基酸無水物における酸無水物基以外の有機基）という有機基が導入される。また、例えば、R^5～R^8のうち、ヒドロキシル基か、ヒドロキシル基を有する有機基を１個にしておき、二塩基酸無水物と等モル反応させると、樹脂（Ａ）の構成単位（ａ）において、カルボン酸エステル結合を介し、末端がカルボキシル基である有機基を１個にすることができる。

【００４１】

多塩基酸無水物としては、無水フタル酸、無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、３，６－エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－フォスファフェナントレン－１０－オキシドと無水イタコン酸あるいは無水マレイン酸との反応物等の二塩基酸無水物；無水トリメリット酸；ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が挙げられ、１種または２種以上を使用することができる。

【００４２】

樹脂（Ｂ）と多塩基酸無水物との反応は、ヒドロキシル基と酸無水物基とが等モル（後述するようにヒドロキシル基を残存させたい場合は、酸無水物基のモル数をヒドロキシル基より少なくする）になるように仕込み、必要に応じて触媒や溶媒の存在下、反応温度については好ましくは６０～１５０℃で、より好ましくは８０～１３０℃で反応させればよ

い。具体的な触媒としては、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩、２－エチル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルフォスフィンやテトラフェニルホスホニウムブロマイド等のリン化合物、酢酸リチウム等のカルボン酸金属塩、炭酸リチウム等の無機金属塩等が挙げられる。

【００４３】

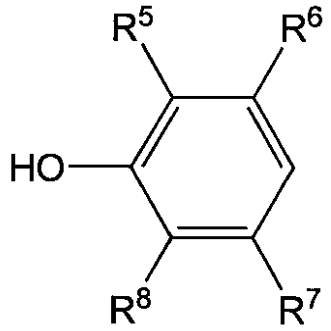
上記式におけるヒドロキシル基を有する有機基としては、前記したヒドロキシアルキル基やヒドロキシアルキルチオ基が好ましいものとして挙げられる。中でも、２－ヒドロキシエトキシ基と２－ヒドロキシエチルチオ基が好ましい。これらはR^5またはR^8であることが好ましい。このとき、他の置換基のうち少なくとも一つは水素であることが好ましい。なお、上記式におけるアルキル基、アルコキシ基、アリール基の好ましい具体例は、前記の例示の通りである。

【００４４】

上記樹脂（Ｂ）は、下記式で表されるフェノール化合物を含む原料混合物を酸化重合することで得ることができる。

【００４５】

【化８】



【００４６】

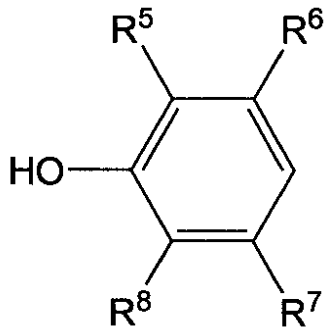
（式中、R^5～R^8はいずれもラジカル重合性二重結合を有しておらず、少なくとも一つがヒドロキシル基であるか、あるいはヒドロキシル基を有する有機基を表し、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。）

【００４７】

より好ましいフェノール化合物は、式中、R^5～R^8のうち、少なくとも一つが、２－ヒドロキシエトキシ基および／または２－ヒドロキシエチルチオ基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基またはアリール基である下記式で表されるフェノール化合物（１）である。

【００４８】

【化９】



(1)

【００４９】

上記フェノール化合物（１）の具体例としては、２－（２－ヒドロキシエトキシ）－３

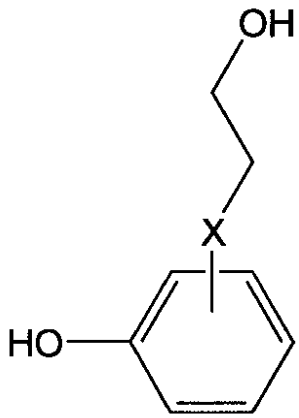
－メチルフェノール、２－（２－ヒドロキシエトキシ）－６－メチルフェノール、３－（２－ヒドロキシエトキシ）－２－メチルフェノール、２－エチル－５－（２－ヒドロキシエトキシ）フェノール等が挙げられる。

【００５０】

さらに好ましいフェノール化合物は、下記式で表され、２－ヒドロキシエトキシ基または２－ヒドロキシエチルチオ基を有し、他の置換基のない（他は水素である）フェノール化合物（２）である。

【００５１】

【化１０】



(2)

【００５２】

（式中、ＸはＯまたはＳを表す。）

【００５３】

上記フェノール化合物（２）が有する置換基は、ＸがＯのときは２－ヒドロキシエトキシ基であり、ＸがＳのときは２－ヒドロキシエチルチオ基である。これらの置換基は、芳香環のヒドロキシル基に対して２位にあることが望ましい。

【００５４】

酸化重合に際しては、上記フェノール化合物（１）または（２）と、ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）合成の際に、通常、使用されるフェノール類と共重合させて、樹脂（Ｂ）中の構成単位（ｂ）の数（樹脂（Ａ）中の構成単位（ａ）の数と同じとなる）をコントロールして、結果として樹脂（Ａ）の構成単位（ａ）の数および酸価を前記範囲に制御することが好ましい。樹脂（Ａ）中の酸価を前記範囲に収めるためには、樹脂（Ｂ）の重合に用いる原料混合物１００質量％中、上記フェノール化合物（１）または（２）を５～９５質量％とすることが推奨される。フェノール化合物（２）ではないフェノール化合物（１）を用いる場合には、該フェノール化合物（１）の有するヒドロキシル基の量をコントロールすることでも酸価を制御することができる。

【００５５】

また、後述のように、樹脂（Ａ）のカルボキシル基か、樹脂（Ｂ）のヒドロキシル基を用いて、ラジカル重合性二重結合導入反応を行う場合は、最終的に得られる樹脂（Ａ）の酸価が前記範囲に収まるように、ラジカル重合性二重結合導入反応で消費されるカルボキシル基および／またはヒドロキシル基の量を考慮して、フェノール化合物（１）または（２）の量を決定することが好ましい。

【００５６】

上記フェノール化合物（１）または（２）に対する共重合相手として使用可能なフェノール類の好適例としては、２，６－（２，４－、２，５－、３，５－）ジメチルフェノール、２，６－（２，４－、２，５－、３，５－）ジメトキシフェノール、ｏ－（ｍ－、ｐ－）クレゾール、２，６－ジフェニルフェノール、２－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール、２－メトキシ－６－ｔ－ブチルフェノール、２，３，６－トリメチルフェノール、２，３，６－トリメトキシフェノール等である。これらは、２種以上用いることもできる。

これらの中でも、２，６－ジメチルフェノールと、クレゾールが好ましく、２，６－ジメチルフェノールが最も好ましい。

【００５７】

酸化重合は、ＰＰＥ合成法として公知の方法で行えばよい。例えば、触媒として、第一銅塩（塩化銅等）とアミン（ピリジン等）を用い、１０～５０℃程度で、空気雰囲気下で行う。酸化重合は溶媒中で行うことが好ましく、用い得る溶媒としては、トルエン、キシレン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族化合物類；セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、（ジ）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸（ジ）メチル、コハク酸（ジ）メチル、アジピン酸（ジ）メチル、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、メチルプロピオネート等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、１，４－ジオキサン、メチル－ｔ－ブチルエーテル、（ジ）エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられ、これらの１種または２種以上を混合して用いることができる。

【００５８】

樹脂（Ｂ）の分子量は、重量平均分子量（Ｍｗ）として１０００以上が好ましく、２０００以上がより好ましい。あまり小さいと、硬化塗膜物性が低下することがある。Ｍｗの上限は特に限定されないが、取扱い性の観点からは、１０００００以下が好ましく、５００００以下がより好ましい。

【００５９】

樹脂（Ｂ）を合成したら、前記した通り、多塩基酸無水物をヒドロキシル基に反応させることにより、樹脂（Ａ）を得ることができる。

【００６０】

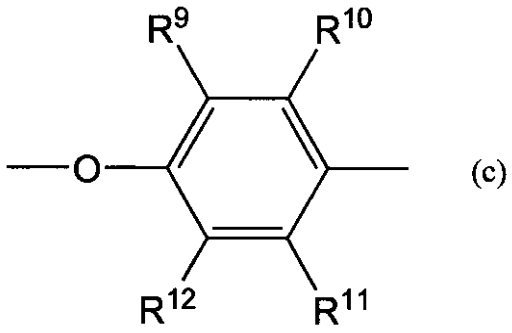
なお、芳香環に直接結合したカルボキシル基を有する樹脂（Ａ）を合成する場合には、フェノール化合物（１）としてサリチル酸やメチルサリチル酸等のヒドロキシ安息香酸を使用するか、あるいはこれらのカルボン酸エステル類を使用し、酸化重合後にエステル基を分解してカルボキシル基に変換するとよい。

【００６１】

本発明では、樹脂（Ａ）として、下記の構成単位（ｃ）を有するものを用いてもよい。

【００６２】

【化１１】



(c)

【００６３】

（式中、R^{9}～R^{12}の少なくとも一つはラジカル重合性二重結合を有する有機基であり、他は、同一または異なって、水素、アルキル基、アルコキシ基、カルボキシル基、カルボキシル基を有する有機基、ヒドロキシル基、ヒドロキシアルキル基、ヒドロキシアルコキシ基、ヒドロキシアルキルチオ基のいずれかを表す。）

【００６４】

樹脂（Ａ）が上記構成単位（ｃ）を有していれば分子中にラジカル重合性二重結合を有することとなるので、樹脂組成物の中のラジカル重合性化合物と一緒に光硬化反応を行う

ため、得られる硬化塗膜の耐熱性や、寸法安定性、機械的物性等が良好になる。

【００６５】

ラジカル重合性二重結合を有する有機基としては、アルケニル基、アリル基等も挙げられるが、樹脂（Ａ）の構成単位（ａ）のカルボキシル基に、このカルボキシル基と反応し得る官能基とラジカル重合性二重結合とを有するエチレン性不飽和化合物を反応させるか、樹脂（Ｂ）の構成単位（ｂ）のヒドロキシル基に、このヒドロキシル基と反応し得る官能基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を反応させることにより得られる有機基が望ましい。ラジカル重合性二重結合としては、光重合性に優れる（メタ）アクリロイル基が望ましい。

【００６６】

カルボキシル基と反応し得る官能基としては、エポキシ基、ビニルエーテル基、オキサゾリニル基、アジリジニル基、オキセタニル基等が挙げられる。カルボキシル基と反応し得る官能基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例としては、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、４－ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物や、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等の脂環式エポキシ化合物等のエポキシ基含有エチレン性不飽和化合物、（メタ）アクリル酸２－（ビニロキシエトキシ）エチル、２－イソプロペニル－２－オキサゾリン、Ｎ－（メタ）アクリロイルアジリジン、３－（メタ）アクリロキシメチルオキセタン等が挙げられ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。

【００６７】

ヒドロキシル基と反応し得る官能基としては、イソシアネート基、ビニルエーテル基等が挙げられる。ヒドロキシル基と反応し得る官能基を有するエチレン性不飽和化合物の具体例としては、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸２－（ビニロキシエトキシ）エチル等が挙げられ、これらのうち１種または２種以上を用いることができる。なお、樹脂（Ｂ）のヒドロキシル基と、ヒドロキシル基と反応し得る官能基を有するエチレン性不飽和化合物とを反応させる場合は、多塩基酸無水物との反応の前後で、あるいは同時に、任意の段階で行うことができる。ラジカル重合性二重結合導入反応は、各々の官能基について、公知の手法で、触媒、反応温度を適宜選択して行えばよい。

【００６８】

樹脂（Ａ）、樹脂（Ｂ）のいずれにおいても上記ラジカル重合性二重結合の導入に際しては、最終的に得られる樹脂（Ａ）のカルボキシル基量が不足しないように、すなわち、樹脂（Ａ）の酸価が前記好適範囲を下回らないように、ラジカル重合性二重結合を導入する必要がある。ただし、感光性樹脂の用途にアルカリ現像性が要求されない場合は、構成単位（ｃ）のみで樹脂（Ａ）が構成されているなど、構成単位（ａ）が少なくてもよい。

【００６９】

ラジカル重合性二重結合を導入する場合の好適量は特に限定されないが、得られる樹脂（Ａ）のカルボキシル基１モル、または樹脂（Ｂ）のヒドロキシル基１モルに対し、エチレン性不飽和化合物の官能基が０．８モル以下となるようにすることが好ましい。

【００７０】

本発明の感光性樹脂組成物において、第２の必須成分はラジカル重合性化合物である。これは光ラジカル重合を行って樹脂塗膜を硬化させるために用いる。このラジカル重合性化合物の存在により、本発明の感光性樹脂組成物は光硬化可能であるので、樹脂（Ａ）が上記構成単位（ｃ）を必須的に有していなくてもよいのである。

【００７１】

ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合性樹脂とラジカル重合性モノマーとがある。

【００７２】

ラジカル重合性樹脂としては、不飽和ポリエステル、エポキシ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、ポリエステル（メタ）アクリレート等が使用できる。

【００７３】

ラジカル重合性化合物としてこれらのラジカル重合性樹脂を用いる場合、本発明の感光性樹脂組成物の樹脂（Ａ）に由来する耐熱性向上効果等を有効に発揮させるためには、本発明の樹脂（Ａ）１００質量部に対し、ラジカル重合性樹脂を３００質量部以下で使用することが好ましい。より好ましい上限値は２００質量部、さらに好ましい上限値は１５０質量部である。

【００７４】

上記ラジカル重合性樹脂の中で、特にエポキシ（メタ）アクリレートは、光重合性が良好で、得られる硬化物の特性改善に効果的であることから、本発明の感光性樹脂組成物の感光性樹脂成分として好適に用いることができる。エポキシ（メタ）アクリレートは、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する公知のエポキシ樹脂と不飽和一塩基酸（（メタ）アクリル酸等）との反応物をそのまま用いることができる。

【００７５】

好ましいエポキシ樹脂は、１分子中に３個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であり、より好ましくはノボラック型エポキシ樹脂であり、さらには軟化点７５℃以上のノボラック型エポキシ樹脂を用いると、加熱乾燥による塗膜形成の際のタックフリー性が良好となる点で好ましい。また、エポキシ（メタ）アクリレートに、前記した多塩基酸無水物をエポキシ（メタ）アクリレートの有するヒドロキシル基に付加反応させて得られるカルボキシル基含有エポキシ（メタ）アクリレートを用いることも可能であり、高レベルのアルカリ現像性を確保することができる。エポキシ（メタ）アクリレートと多塩基酸無水物との反応は、前記したヒドロキシル基と多塩基酸無水物との反応と同様の手法で行うことができる。

【００７６】

ラジカル重合性化合物としてラジカル重合性モノマーも用いることができ、単官能（ラジカル重合性二重結合が１個）モノマーと多官能モノマー（ラジカル重合性二重結合が２個以上）のいずれも使用可能である。ラジカル重合性モノマーは光重合に関与するため、得られる硬化物の特性を改善する上に、感光性樹脂組成物の粘度を調整することもできる。ラジカル重合性モノマーを使用する場合の好ましい使用量は、本発明の樹脂（Ａ）と前記ラジカル重合性樹脂の総量１００質量部に対し、３００質量部以下（より好ましくは１００質量部以下）である。

【００７７】

ラジカル重合性モノマーの具体例としては、スチレン、α－メチルスチレン、α－クロロスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニル系モノマー；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のビニルエステルモノマー；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、β－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、（２－オキソ－１，３－ジオキソラン－４－イル）－メチル（メタ）アクリレート、（ジ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリス［２－（メタ）アクリロイルオキシエチル］トリアジン等の（メタ）アクリル系モノマー；（メタ）アクリル酸２－（ビニロキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸２－（イソプロペノキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸２－（イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸２－（イソプロペノキシエトキシエトキシエトキシエトキシエトキシ）エチル等のラジカル重合性二重結合を有するビニル（チオ）エーテル化合物；トリアリルシアヌレート等のラジカル重合可能な二重結合を２個以上有する多官能モノマー等が挙げられる。これらは、感光性樹脂組成物の用途や要求特性に応じて適宜選択され、１種または２種以上を混合して用いることができる。

【００７８】

本発明の感光性樹脂組成物には、光重合開始剤も必須的に含まれる。光照射によってラ

ジカル重合を開始させるためである。本発明の感光性樹脂組成物は公知の熱重合開始剤を使用することにより熱硬化も可能であるが、フォトリソグラフィーにより微細加工や画像形成を行うには、光重合開始剤を添加して光硬化させることが好ましい。

【００７９】

光重合開始剤としては公知のものが使用でき、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等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、１，１－ジクロロアセトフェノン、４－（１－ｔ－ブチルジオキシ－１－メチルエチル）アセトフェノン等のアセトフェノン類；２－メチルアントラキノン、２－アミルアントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、１－クロロアントラキノン等のアントラキノン類；２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、４－（１－ｔ－ブチルジオキシ－１－メチルエチル）ベンゾフェノン、３，３’，４，４’－テトラキス（ｔ－ブチルジオキシカルボニル）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノ－プロパン－１－オンや２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１；アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。

【００８０】

これらの光重合開始剤は１種または２種以上の混合物として使用され、樹脂（Ａ）とラジカル重合性化合物の合計１００質量部に対し、０．５～３０質量部含まれていることが好ましい。光重合開始剤の量が０．５質量部より少ない場合には、光照射時間を増やさなければならなかったり、光照射を行っても重合が起こりにくかったりするため、適切な表面硬度が得られなくなる。なお、光重合開始剤を３０質量部を超えて配合しても、多量に使用するメリットはない。

【００８１】

本発明の感光性樹脂組成物を基材に塗布する際の作業性等の観点から、組成物中に溶媒を配合してもよい。溶媒としては、酸化重合を行う際に使用できる溶媒がここでも使用可能であり、１種または２種以上を混合して用いることができる。溶媒は、塗布作業時に組成物が最適粘度となるように適当量使用するとよい。

【００８２】

本発明の感光性樹脂組成物には、カルボキシル基と反応し得る官能基を一分子中に２個以上有する化合物を配合してもよい。この化合物は、樹脂（Ａ）中のカルボキシル基に対して架橋反応を行う架橋剤である。この化合物を配合しておけば、光と熱とを併用して三次元硬化反応を起こさせることができ、より強固な硬化塗膜を得ることができる。画像形成に用いる場合は、光照射、アルカリ現像後に熱処理することで、硬化塗膜中のカルボキシル基を消費させつつ架橋度を上げることができ、耐久性等の物性を一層向上させることができる。

【００８３】

上記化合物としては、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、オキセタン化合物等が挙げられる。具体的には、エポキシ化合物としては、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート等が、オキサゾリン化合物としては１，３－フェニレンビスオキサゾリン等が、オキセタン化合物としては、１，４－ビス｛３－（３－エチルオキセタニル）メトキシ｝ベンゼンが挙げられる。

【００８４】

上記化合物の好ましい使用量は、樹脂（Ａ）とラジカル重合性化合物の合計１００質量部に対し、５～７０質量部、より好ましい使用量は１０～６０質量部である。このとき、ジシアンジアミド、イミダゾール化合物等の硬化剤を併用してもよい。

【００８５】

本発明の感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、タルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、着色用顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤、増感剤、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重合抑制剤、増粘剤等の公知の添加剤を添加してもよい。さらに、各種強化繊維を補強用繊維として用い、繊維強化複合材料とすることができる。

【００８６】

本発明の感光性樹脂組成物を画像形成用として使用する場合には、通常、基材に公知の方法で塗布・乾燥し、露光して硬化塗膜を得た後、未露光部分をアルカリ水溶液に溶解させてアルカリ現像を行う。現像に使用可能なアルカリの具体例としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物；水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属化合物；アンモニア；モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノプロピルアミン、ジメチルプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリエチレンイミン等の水溶性有機アミン類が挙げられ、これらの１種または２種以上を使用することができる。

【００８７】

本発明の感光性樹脂組成物は、液状のものを直接基材に塗布する方法以外にも、予めポリエチレンテレフタレート等のフィルムに塗布して乾燥させたドライフィルムの形態で使用することもできる。この場合、ドライフィルムを基材に積層し、露光前または露光後にフィルムを剥離すればよい。

【００８８】

また、印刷製版分野で最近多用されているＣＴＰ（Computer To Plate）システム、すなわち、露光時にパターン形成用フィルムを使用せず、デジタル化されたデータによってレーザー光を直接塗膜上に走査・露光して描画する方法を採用することができる。

【実施例】

【００８９】

以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施をすることは全て本発明の技術的範囲に包含される。なお、以下の説明では特に断らない限り、「部」は「質量部」を、「％」は「質量％」を表す。また、以下の実施例における各物性値の測定方法は次の通りである。

【００９０】

［現像性］

イルガキュアー９０７（イルガキュアは登録商標；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の光重合開始剤）を、樹脂（Ａ）の溶液とラジカル重合性化合物の溶液との混合物の固形分、またはラジカル重合性化合物溶液単独（比較例）の固形分に対し、５％添加して均一溶液とし、銅板上に乾燥後の膜厚が５０μｍとなるように塗布した後、８０℃で３０分間加熱した。その後、３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液中に浸漬し、現像性（アルカリ溶解性）を評価した。６０秒以内に塗膜が溶解除去されたものを○、６０秒経過しても塗膜が残存しているものを×とした。

【００９１】

［光硬化性］

現像性評価と同様にして得た乾燥塗膜に対し、紫外線露光装置を用いて２Ｊ／ｃｍ^{2}の露光を行った後、３０℃の１％炭酸ナトリウム水溶液中に９０秒浸漬し、塗膜の残存度合いによって光硬化性を評価した。塗膜に影響がない場合を○、塗膜が剥がれた場合を×とした。

【００９２】

［耐熱性：ガラス転移温度］

樹脂（Ａ）の溶液とラジカル重合性化合物の溶液との混合物の固形分、またはラジカル

重合性化合物溶液単独（比較例）の固形分に対し、カルボキシル基と反応し得る官能基を一分子中に２個以上有する化合物としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（商品名「ＥＯＣＮ－１０４Ｓ」；日本化薬社製；エポキシ当量２１９）を４０％、前記イルガキュアー９０７を５％、硬化剤としてジシアンジアミドを２％添加して均一溶液とした。これをポリエチレンテレフタレートフィルムに乾燥後の膜厚が１００μｍになるように塗布した後、８０℃で３０分間加熱した。次いで、紫外線露光装置を用いて２Ｊ／ｃｍ^{2}の露光を行った後、さらに、１６０℃で１時間加熱した。室温まで冷却した後、ポリエチレンテレフタレートフィルムから硬化塗膜を剥離して試験片を得た。耐熱性の尺度として、ガラス転移温度（Ｔｇ；℃）をＴＭＡ（島津製作所製ＴＭＡ－５０使用）により測定した。なお、ＴＭＡ測定用の試料は、縦、約２０ｍｍ、横、約５ｍｍの長方形とし、２３℃から２００℃まで昇温速度５℃／分で昇温しながら、縦方向の引張によってＴｇを測定した。

【００９３】

［耐屈曲性］

ＴＭＡ測定用試験片と同様にして得た試験片を用い、室温（２３℃）下、１０ｍｍφの心棒で、ＪＩＳ　Ｋ　５４００$^{-1990}$の８．１に準じて耐屈曲性の評価を行った。クラックの発生の有無は、目視で評価した。クラック発生なしの場合を○、クラックが発生した場合を×とした。

【００９４】

［密着性（寸法安定性）］

現像性評価と同様にして得た乾燥塗膜に対し、紫外線露光装置を用いて２Ｊ／ｃｍ^{2}の露光を行った後、高温条件として１８０℃で３０分加熱した。室温まで冷却した後、セロハンテープ（ニチバン社製；品番「ＣＴ－２４」）を、約２０ｍｍ四方の貼着面となるよう手で貼り付け、すぐにまた手で剥がしたときの塗膜を残存状態を目視で評価した。塗膜に影響がなかった場合を○、一部の塗膜が剥離した場合を△、塗膜の大部分が剥離した場合を×とした。

【００９５】

合成例１

［樹脂Ｂの合成；２，６－ジメチルフェノール／２－（２－ヒドロキシエトキシ）フェノール＝５０／５０（ｍｏｌ）］

撹拌機、ガス導入管、温度計、冷却管を備えた容器にニトロベンゼン１６１０部、ピリジン４８０部、塩化銅（Ｉ）６．７部、２，６－ジメチルフェノール４８．９部、２－（２－ヒドロキシエトキシ）フェノール６１．７部を加え、空気雰囲気下で６時間撹拌しながら酸化重合を行った。重合後、得られた溶液をクロロホルム９９０部で希釈し、塩酸２４部とメタノール５８００部の混合液中に投入した。析出した樹脂Ｂ（Ｂ－１とする）を濾別し、この樹脂Ｂ－１を、メタノール１３００部、塩酸７８部とメタノール１３００部の混合液、メタノール１３００部の順で洗浄した。洗浄後の樹脂Ｂ－１をクロロホルム５０００部に溶解し、塩酸２４部とメタノール６３００部の混合液中に投入して再沈させた。樹脂Ｂ－１を濾別し、メタノールで洗浄した後、１１０℃で減圧乾燥させた。収量７４．７部（収率６７．５％）であった。

【００９６】

合成例２

［樹脂Ａの合成；多塩基酸無水物の付加］

撹拌装置、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた容器に、上記樹脂Ｂ－１を５０部、テトラヒドロ無水フタル酸を２８部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１１７部、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロライドを０．０８部仕込み、空気雰囲気下、１１０℃で５時間反応させ、酸価が１３６ｍｇＫＯＨ／ｇの樹脂Ａ（Ａ－１とする）を４０．０％含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。

【００９７】

合成例３

［ラジカル重合性化合物の合成；カルボキシル基含有エポキシアクリレート］

撹拌装置、温度計、還流冷却器、ガス導入管を備えた容器に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（商品名「ＹＤＣＮ－７０３」；東都化成製；エポキシ当量２０７）４１４部、アクリル酸１４５部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを３１４部、エステル化触媒としてベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド１．７部、重合禁止剤としてメチルハイドロキノン０．５部を仕込み、窒素／空気＝１／１（ｖｏｌ．％）の混合ガス雰囲気下、１２０℃で２０時間反応させ、反応物の酸価が２ｍｇＫＯＨ／ｇになったことを確認した。次いで、テトラヒドロ無水フタル酸１０９部、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロライド０．３部を仕込み、窒素／空気＝１／１（ｖｏｌ．％）の混合ガス雰囲気下、１００℃で２時間反応させ、酸価が６３ｍｇＫＯＨ／ｇのラジカル重合性化合物を６８．０％含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。

【００９８】

実施例１

前記樹脂Ａ－１の溶液１０部と上記ラジカル重合性化合物の溶液８．７部とを混合し、前記した方法で現像性、光硬化性、耐熱性、耐屈曲性を評価した。現像性は良好であり、６０秒の浸漬によって塗膜は溶解除去されていた（評価○）。光硬化性も良好であり、露光後の塗膜は炭酸ナトリウム水溶液に９０秒浸漬した後も変化が認められなかった（評価○）。ガラス転移温度は１３５℃であり、耐屈曲性評価でクラックの発生は認められなかった（評価○）。また、密着性（寸法安定性）も良好であった（評価○）。

【００９９】

比較例

合成例３で合成したラジカル重合性化合物の溶液を用いて（樹脂Ａ－１は使用せず）、前記した方法で現像性、光硬化性、熱的特性、耐屈曲性を評価した。現像性は良好であり、６０秒の浸漬によって塗膜は溶解除去されていた（評価○）。光硬化性も良好であり、露光後の塗膜は炭酸ナトリウム水溶液に９０秒浸漬した後も変化が認められなかった（評価○）。ガラス転移温度は１３０℃であったが、耐屈曲性評価では、クラックが発生し、実施例に比べて耐屈曲性が劣っていることが確認できた（評価×）。また、密着性（寸法安定性）も×であった。

【０１００】

合成例４

［樹脂Ｂの合成；２，６－ジメチルフェノール／２－（２－ヒドロキシエトキシ）フェノール＝４０／６０（ｍｏｌ）］

合成例１において、２，６－ジメチルフェノールを３９．１部、２－（２－ヒドロキシエトキシ）フェノールを７４部とした以外は、合成例１と同様の処方により、樹脂Ｂ（Ｂ－２とする）を得た。収量７２．１部（収率６３．７％）であった。

【０１０１】

合成例５

［樹脂Ａの合成；多塩基酸無水物の付加およびラジカル重合性二重結合導入反応］

合成例２と同様の装置を用い、上記樹脂Ｂ－２を５０部、テトラヒドロ無水フタル酸を３２．８部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１３１．８部、触媒としてベンジルトリエチルアンモニウムクロライドを０．０８部仕込み、空気雰囲気下、１１０℃で５時間反応させた。次いで、ラジカル重合性二重結合導入のため、グリシジルメタクリレート５．１部を反応装置へ添加し、さらに１１０℃で５時間反応させて、酸価が１１９ｍｇＫＯＨ／ｇの樹脂Ａ（Ａ－２とする）を４０．０％含むプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を得た。

【０１０２】

実施例２

前記樹脂Ａ－２の溶液１０部と上記ラジカル重合性化合物の溶液８．７部とを混合し、前記した方法で現像性、光硬化性、耐熱性、耐屈曲性を評価した。現像性は良好であり、

６０秒の浸漬によって塗膜は溶解除去されていた（評価○）。光硬化性も良好であり、露光後の塗膜は炭酸ナトリウム水溶液に９０秒浸漬した後も変化が認められなかった（評価○）。ガラス転移温度は１３７℃であり、耐屈曲性評価でクラックの発生は認められなかった（評価○）。また、密着性（寸法安定性）も良好であった（評価○）。

【産業上の利用可能性】

【０１０３】

以上のように、本発明の感光性樹脂組成物は、現像性、光硬化性が良好であり、硬化塗膜については、ガラス転移温度が比較的高いレベルで維持されたまま、耐屈曲性が良好なものとなった。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、硬化物の耐熱性と、寸法安定性や脆さ軽減という相反する特性をバランス良く向上することができた。

【０１０４】

従って、本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ現像可能な画像形成用感光性樹脂組成物として、例えば、プリント配線基板用ソルダーレジスト、エッチングレジスト、無電解メッキレジスト、ビルドアップ法プリント配線板の絶縁層、液晶表示板製造用、印刷製版等の各種の用途に好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者　森田　武彦
大阪府吹田市西御旅町５番８号　株式会社日本触媒内

Ｆターム(参考) 2H025 AA01 AA04 AA10 AB03 AB15 AB17 AD01 BC13 BC42 BJ10
CA00 CB21 CB43 FA17
4J005 AA23 AA24 BA00