(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
2012 年 11 月 1 日(01.11.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/147745 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *G03F 7/032* (2006.01)
C08K 5/49 (2006.01) *G03F 7/035* (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060978

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 24 日(24.04.2012)

(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 2011-097507 2011 年 4 月 25 日(25.04.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社カネカ(KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島３丁目２番４号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 関藤　由英 (SEKITO, Yoshihide).

(74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号　大和南森町ビル Osaka (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, 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, JP, 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, 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.

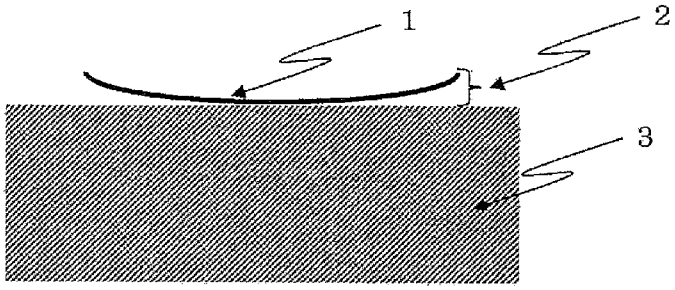
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

(54) **Title**: NOVEL PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND USE THEREOF

(54) 発明の名称 : 新規な感光性樹脂組成物及びその利用

［図1］



(57) **Abstract**: In order to provide a photosensitive resin composition having excellent tack-free properties after application and drying, micro-fabrication capability, excellent flexibility, flame retarding properties, and electrical insulation reliability in a cured film thereof, and minimal substrate bending after curing, this photosensitive resin composition comprises a binder polymer (A), cross-linked polymer particles (B), a thermosetting resin (C), a photopolymerization initiator (D), and a phosphorus-based flame retardant (E), wherein the content of the cross-linked polymer particles (B) is 30-100 parts by weight with respect to 100 parts by weight of the binder polymer (A), and the average particle diameter of the cross-linked polymer particles (B) is 1-10 μm.

(57) 要約: （Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）架橋ポリマー粒子、（Ｃ）熱硬化性樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、（Ｅ）リン系難燃剤を含有し、（Ｂ）架橋ポリマー粒子が（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して３０～１００重量部であり、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の平均粒子径が、１～１０μｍである感光性樹脂組成物により、塗膜乾燥後のタックフリー性に優れ、微細加工が可能であり、得られる硬化膜が柔軟性、難燃性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化後の基板の反りが小さい感光性樹脂組成物を実現する。

WO 2012/147745 A1

明　細　書

発明の名称 ： 新規な感光性樹脂組成物及びその利用

技術分野

[0001]　この発明は、塗膜乾燥後のタックフリー性に優れ、感光性を有するため微細加工が可能であり、得られる硬化膜が柔軟性、難燃性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化後の基板の反りが小さい感光性樹脂組成物、樹脂フィルム、絶縁膜、絶縁膜付きプリント配線板に関するものである。

背景技術

[0002]　ポリイミド樹脂は、耐熱性、電気絶縁信頼性や耐薬品性、機械特性に優れることから電気・電子用途に広く使用されている。例えば、半導体デバイス上への絶縁フィルムや保護コーティング剤、フレキシブル回路基板や集積回路等の基材材料や表面保護材料、更には、微細な回路の層間絶縁膜や保護膜を形成させる場合に用いられる。

[0003]　特に、フレキシブル回路基板用の表面保護材料として用いる場合には、ポリイミドフィルム等の成形体に接着剤を塗布して得られるカバーレイフィルムが用いられてきた。このカバーレイフィルムをフレキシブル回路基板上に接着する場合、回路の端子部や部品との接合部に予めパンチングなどの方法により開口部を設け、位置合わせをした後に熱プレス等で熱圧着する方法が一般的である。

[0004]　しかし、薄いカバーレイフィルムに高精度な開口部を設けることは困難であり、また、張り合わせ時の位置合わせは手作業で行われる場合が多いため、位置精度が悪く、張り合わせの作業性も悪く、コスト高となっていた。

[0005]　一方、回路基板用の表面保護材料としては、ソルダーレジストなどが用いられる場合もあり、特に感光性機能を有するソルダーレジストは、微細な加工が必要な場合には好ましく用いられている。この感光性ソルダーレジストとしては、酸変性エポキシアクリレートやエポキシ樹脂等を主体とした感光性樹脂組成物が用いられるが、この感光性ソルダーレジストは、絶縁材料と

しては電気絶縁信頼性に優れるが、屈曲性等の機械特性が悪く、硬化収縮が大きいためフレキシブル回路基板などの薄くて柔軟性に富む回路基板に積層した場合、基板の反りが大きくなり、フレキシブル回路基板用に用いるのは難しかった。また、難燃性にも乏しく、難燃性を付与する目的で難燃剤を添加した場合に、物性低下や硬化膜から難燃剤がしみ出すブリードアウトによる接点障害や工程汚染が問題であった。

[0006] この感光性ソルダーレジストとして、柔軟性や難燃性を発現することができる種々の提案がされている。

[0007] 例えば、可とう性、はんだ耐熱性が優れ、かつ感度及び解像度が良好であり、耐熱保護被膜の微細パターンを容易に形成できる感光性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献１参照。）。

[0008] 一方、感光性ソルダーレジスト加工を行う際の重要な特性の一つに、塗膜を塗布し溶媒を乾燥させた後の塗膜表面ベタツキの少なさ（タックフリー性）が挙げられる。これは微細パターン形成のために必要なフォトマスクを塗膜表面にのせて紫外線を照射する際、フォトマスクが塗膜に貼り付いて汚染されることを防ぎ、また紫外線照射前の塗膜付き回路基板を重ねた時に回路基板同士が貼り付く事を防ぐ為に重要な特性である。

[0009] この感光性ソルダーレジストの塗膜乾燥後のタックフリー性を向上させる方法として、無機フィラーを添加して塗膜表面に凹凸を設ける手法が用いられるが、無機フィラーが硬質であるため硬化膜が脆くなり、クラックの発生や基材からの剥離といった問題があった。

[0010] そこで、高感度で塗膜のタックフリー性や現像性に優れ、クラックの発生や体積収縮による密着性の低下あるいは剥離が起こり得ない高性能な光硬化性液状ソルダーレジスト用インキ組成物が提案されている（例えば、特許文献２参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：日本国公開特許公報「特開２０００－２４１９６９号公報（２０

００年９月８日公開）」

特許文献2：日本国公開特許公報「特開平９－１３７１０９号公報（１９９７年５月２７日公開）」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開２０１０－１３９５５９号公報（２０１０年６月２４日公開）」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 上記特許文献では、感光性ソルダーレジストの課題を解決する種々の方法が提案されている。

[0013] しかし、特許文献１に記載されている感光性樹脂組成物は、柔軟骨格を含有するエチレン性不飽和結合を有するウレタン化合物及び芳香族リン酸エステルを含有するため感度、解像度、耐折れ性、難燃性に優れるものの、電気絶縁信頼性、硬化膜からのブリードアウト、塗膜乾燥後のベタツキが大きくタックフリー性に劣るという問題があった。

[0014] 特許文献２に記載されているソルダーレジスト用インキ組成物は、ガラス転移温度が２０℃以下のポリマー微粒子が分散しているため、塗膜のタックフリー性に優れ、クラックの発生や体積収縮による密着性の低下あるいは剥離が抑制されているものの、フレキシブルプリント配線板の絶縁保護膜として利用した場合、耐折れ性、難燃性に乏しく反りが大きいという問題があった。

[0015] 特許文献３に記載されている感放射線性樹脂組成物は、カルボキシル基及び水酸基を有し、かつガラス転移温度が０℃以下の架橋ポリマー粒子及びリン含有重合性化合物を含有しているため、屈曲性および難燃性に優れるが、塗膜乾燥後のベタツキが大きくタックフリー性に劣るという問題があった。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、少なくとも（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）架橋ポリマー粒子、（Ｃ）熱硬化性樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、（Ｅ）リン系難燃剤を含有し、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒

子の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して３０～１００重量部であり、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の平均粒子径が、１～１０μｍであることを特徴とする感光性樹脂組成物から、塗膜乾燥後のタックフリー性に優れ、感光性を有するため微細加工が可能であり、得られる硬化膜が柔軟性、難燃性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化後の基板の反りが小さい感光性樹脂組成物、樹脂フィルム、絶縁膜、絶縁膜付きプリント配線板が得られる知見を得、これらの知見に基づいて、本発明に達したものである。本願発明は以下の新規な構成の感光性樹脂組成物により上記課題を解決しうる。

[0017] すなわち、本願発明は、少なくとも（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）架橋ポリマー粒子、（Ｃ）熱硬化性樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、（Ｅ）リン系難燃剤を含有し、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して３０～１００重量部であり、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の平均粒子径が、１～１０μｍであることを特徴とする感光性樹脂組成物である。

[0018] また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ１）分子内にウレタン結合を含有する樹脂を含有することが好ましい。

[0019] また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂を含有することが好ましい。

[0020] また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、前記（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂１００重量部に対して５０重量部より多く５００重量部以下であることが好ましい。

[0021] また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ３）分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない樹脂を含有することが好ましい。

[0022] また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、前記（Ｂ）架橋ポリマー

粒子が、分子内にウレタン結合を含有する架橋ポリマー粒子であることが好ましい。

[0023] また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、前記（Ｅ）リン系難燃剤が、ホスフィン酸塩であることが好ましい。

[0024] また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、前記（Ｅ）リン系難燃剤の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して５～１００重量部であることが好ましい。

[0025] また、本願発明にかかる感光性樹脂組成物では、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して５０重量部より多く１００重量部以下であることが好ましい。

[0026] また、本願発明にかかる樹脂フィルムは、上記感光性樹脂組成物を基材表面に塗布した後、乾燥して得られるものである。

[0027] また、本願発明にかかる絶縁膜は、上記樹脂フィルムを硬化させて得られるものである。

[0028] また、本願発明にかかる絶縁膜付きプリント配線板は、上記絶縁膜がプリント配線板に被覆されてなるものである。

[0029] 本発明にかかる感光性樹脂組成物は、以下のように構成することも可能である。

[0030] 本発明にかかる感光性樹脂組成物では前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ４）分子内にラジカル重合性基を実質的に含有せず、かつウレタン結合及びカルボキシル基を含有する樹脂、および、（Ａ５）分子内にラジカル重合性基を含有し、かつウレタン結合を含有する樹脂、を含有することが好ましい。

[0031] また、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、更に（Ｆ）有機溶媒を含有し、前記（Ｅ）リン系難燃剤が、有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤であることが好ましい。

[0032] また、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、更に（Ｇ）着色剤を含有することが好ましい。

[0033] 本発明の樹脂フィルムは、本発明の感光性樹脂組成物から得られるものであり得る。

[0034] 本発明の絶縁膜は、本発明の感光性樹脂組成物から得られるものであり得る。

[0035] 本発明の絶縁膜付きプリント配線板は、本発明の絶縁膜がプリント配線板に被覆されているものであり得る。

発明の効果

[0036] 本願発明の感光性樹脂組成物は、以上のように、少なくとも（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）架橋ポリマー粒子、（Ｃ）熱硬化性樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、（Ｅ）リン系難燃剤を含有し、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して３０～１００重量部であり、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の平均粒子径が、１～１０μｍである構成を備えているので、本願発明の感光性樹脂組成物は、塗膜乾燥後のタックフリー性に優れ、感光性を有するため微細加工が可能であり、得られる硬化膜が柔軟性、難燃性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化後の基板の反りが小さい。従って、本願発明の感光性樹脂組成物は、種々の回路基板の保護膜等に使用でき、優れた効果を奏するものである。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]フィルムの反り量を測定している模式図である。

発明を実施するための形態

[0038] 〔実施の形態Ａ〕

以下本願発明について、（Ｉ）感光性樹脂組成物、（ＩＩ）感光性樹脂組成物の使用方法の順に詳細に説明する。

[0039] （Ｉ）感光性樹脂組成物

本願発明の感光性樹脂組成物とは、少なくとも（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）架橋ポリマー粒子、（Ｃ）熱硬化性樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、（Ｅ）リン系難燃剤を含有し、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して３０～１００重量部であり、前

記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の平均粒子径が、１～１０μｍであればよい。

[0040] ここで、本願発明の感光性樹脂組成物は、各種特性に優れる事を、本発明者らは見出したが、これは、以下の理由によるのではないかと推測している。つまり、（Ｂ）成分である架橋ポリマー粒子は、塗膜表面に凹凸を設ける役割を果たすため塗膜乾燥後のタックフリー性に優れ、ポリマー粒子が軟質であるため硬化膜の柔軟性低下を招かない。更に、ポリマー粒子が架橋構造を有するため耐熱性や耐薬品性に優れる。更に、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を組み合わせることにより、塗膜が非常に柔らかく耐折れ性に優れるものになる。これは、（Ｂ）成分に硬化膜のマトリクスを構成する（Ａ）成分が内部に染み込むため、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との界面で強固な接着性が得られるためではないかと推測している。更に驚くべきことに、一般的にはフィラー成分を高充填すると、弾性率が高くなり伸びが小さくなるため得られる硬化膜が硬く、脆くなり柔軟性が低下するが、（Ｂ）成分が（Ａ）成分１００重量部に対して３０～１００重量部と高充填された場合、得られる硬化膜の弾性率が低下し伸びが向上するため、硬化膜をフレキシブルプリント配線板の絶縁保護膜として用いた場合、折り曲げた後のスプリングバックが抑制され、繰り返し折り曲げに耐える程の屈曲性を付与することができる。

[0041] 以下（Ａ）バインダーポリマー、（Ａ１）分子内にウレタン結合を含有する樹脂、（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂、（Ａ３）分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない樹脂、（Ｂ）架橋ポリマー粒子、（Ｃ）熱硬化性樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、（Ｅ）リン系難燃剤、その他の成分、及び、感光性樹脂組成物の混合方法について説明する。

[0042] ＜（Ａ）バインダーポリマー＞

本願発明の（Ａ）バインダーポリマーとは、有機溶媒に対して可溶性であり、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で１，０００以上、１，０００，０００以下のポリマーである。本願発明の（Ａ）バインダーポリマーは単一の樹脂の場合もあり、また複数の樹脂からなる場合もある。ここ

で言う（Ａ）バインダーポリマーとは、感光性樹脂組成物中に含まれる樹脂を含む総称である。

[0043] 上記有機溶媒とは、特に限定されないが、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ－ブチロラクトンなどを挙げることができる。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせて用いることもできる。

[0044] 更に、例えばメチルモノグライム（１，２－ジメトキシエタン）、メチルジグライム（ビス（２－メトキシエテル）エーテル）、メチルトリグライム（１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタン）、メチルテトラグライム（ビス［２－（２－メトキシエトキシエチル）］エーテル）、エチルモノグライム（１，２－ジエトキシエタン）、エチルジグライム（ビス（２－エトキシエチル）エーテル）、ブチルジグライム（ビス（２－ブトキシエチル）エーテル）等の対称グリコールジエーテル類、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、ｎ－プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（別名、カルビトールアセテート、酢酸２－（２－ブトキシエトキシ）エチル））、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、１，３－ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類や、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチ

ルエーテル、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、トリピレングリコールｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、１，３－ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールものエチルエーテル等のエーテル類の溶剤が挙げられる。

[0045] 有機溶媒に対する可溶性の指標である有機溶媒溶解性は、有機溶媒１００重量部に対して溶解するベースポリマーの重量部として測定することが可能であり、有機溶媒１００重量部に対して溶解するベースポリマーの重量部が５重量部以上であれば有機溶媒に対して可溶性とすることができる。有機溶媒溶解性測定方法は、特に限定されないが、例えば、有機溶媒１００重量部に対してベースポリマーを５重量部添加し、４０℃で１時間攪拌後、室温まで冷却して２４時間以上放置し、不溶解物や析出物の発生なく均一な溶液であることを確認する方法で測定することができる。

[0046] 本願発明の（Ａ）成分の重量平均分子量は、例えば、以下の方法で測定することができる。

[0047] （重量平均分子量測定）

使用装置：東ソーＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ相当品

カラム　：東ソー　ＴＳＫ　ｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＡＷＭ－Ｈ（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ）×２本

ガードカラム：東ソー　ＴＳＫ　ｇｕａｒｄ　ｃｏｌｕｍｎ　Ｓｕｐｅｒ　ＡＷ－Ｈ

溶離液　：３０ｍＭ　ＬｉＢｒ＋２０ｍＭ　H_3PO_4　ｉｎ　ＤＭＦ

流速　　：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

カラム温度：４０℃

検出条件：ＲＩ：ポラリティ（＋）、レスポンス（０．５ｓｅｃ）

試料濃度：約５ｍｇ／ｍＬ

標準品　：ＰＥＧ（ポリエチレングリコール）

上記範囲内に重量平均分子量を制御することにより、得られる硬化膜の柔軟性、耐薬品性が優れるため好ましい。重量平均分子量が１，０００以下の場合は、柔軟性や耐薬品性が低下する場合があり、重量平均分子量が１，０００，０００以上の場合は感光性樹脂組成物の粘度が高くなる場合がある。

[0048] 本願発明の（Ａ）成分は、特に限定されないが、例えば、ポリウレタン系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。中でも（Ａ１）分子内にウレタン結合を含有する樹脂であるポリウレタン系樹脂を含有する場合、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜の柔軟性、耐折れ性が向上し、硬化膜の反りが小さくなるため好ましい。また、（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂を含有する場合、感光性樹脂組成物の感光性、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜の耐薬品性が向上するため好ましい。また、（Ａ３）分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない樹脂を含有する場合、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜の柔軟性、耐折れ性、基材との密着性が向上するため好ましい。これらの樹脂は（Ａ）成分として単独で用いられても良いし、複数用いられても良い。

[0049] ＜（Ａ１）分子内にウレタン結合を含有する樹脂＞

本願発明の分子内にウレタン結合を含有する樹脂とは、分子内に少なくとも１つのウレタン結合を含有する繰り返し単位を含有している、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で１，０００以上、１，０００，０００以下のポリマーである。

[0050] 本願発明の（Ａ１）分子内にウレタン結合を含有する樹脂は、任意の反応により得ることが可能であるが、例えば、下記一般式（１）

[0051] [化1]

$$HO-R_1-OH$$

一般式（１）

（式中、R_1は２価の有機基を示す）

で示されるジオール化合物と、下記一般式（２）

[0052] [化2]

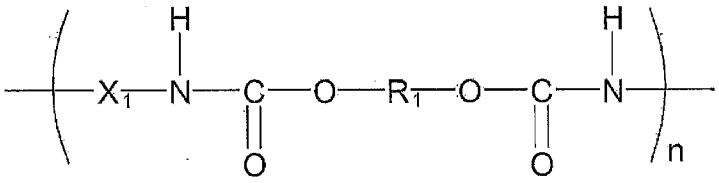
$$OCN-X_1-NCO$$

一般式（２）

（式中、X_1は２価の有機基を示す）

で示されるジイソシアネート化合物を反応させることにより、下記一般式（３）

[0053] [化3]



一般式（３）

（式中、R_1及びX_1はそれぞれ独立に２価の有機基を示し、ｎは１以上の整数を示す）

で示されるウレタン結合を含有する繰り返し単位を含有する構造として得られる。

[0054] 上記ジオール化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、２－メチル１，８－

オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等のアルキレンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、テトラメチレングリコールとネオペンチルグリコールとのランダム共重合体等のポリオキシアルキレンジオール、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール、カーボネート骨格を有するポリカーボネートジオール、γ－ブチルラクトン、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン等のラクトン類を開環付加反応させて得られるポリカプロラクトンジオール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0055] 特に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシアルキレンジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等の長鎖ジオールを用いた場合、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜の弾性率を低下させ、屈曲性、低反りに優れる点で好ましい。

[0056] 上記ジイソシアネート化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、ジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジメチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジエチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジメトキシジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，

３’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，４’－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－４，４’－ジイソシアネート、ベンゾフェノン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルホン－４，４’－ジイソシアネート、トリレン－２，４－ジイソシアネート、トリレン－２，６－ジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、ナフタレン－２，６－ジイソシアネート、４，４’－［２，２－ビス（４－フェノキシフェニル）プロパン］ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物、水添ジフェニ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、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0057] 特に、脂環族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネート化合物を用いた場合、感光
性樹脂組成物の感光性に優れる点で好ましい。

[0058] 本願発明の分子内にウレタン結合を含有する樹脂の合成方法は、例えばジオール化合物とジイソシアネート化合物との配合量を、水酸基数とイソシアネート基数との比率が、イソシアネート基／水酸基＝０．５以上２．０以下になるように配合し、無溶媒あるいは有機溶媒中で反応させることで得られる。

[0059] また、２種類以上のジオール化合物を用いる場合、ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応は、２種類以上のジオール化合物を混合した後に行ってもよいし、それぞれのジオール化合物とジイソシアネート化合物とを別個に反応させてもよい。また、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを反応させた後に、得られた末端イソシアネート化合物をさらに他のジオール化合物と反応させ、さらにこれをジイソシアネート化合物と反応させてもよい。また、２種類以上のジイソシアネート化合物を用いる場合も同様

である。このようにして、所望の分子内にウレタン結合を含有する樹脂を製造することができる。

[0060] ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応温度は、４０～１６０℃とすることが好ましく、６０～１５０℃とすることがより好ましい。４０℃未満では反応時間が長くなり過ぎ、１６０℃を超えると反応中に三次元化反応が生じてゲル化が起こり易い。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択することができる。また、必要に応じて、三級アミン類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、錫、亜鉛、チタニウム、コバルト等の金属又は半金属化合物等の触媒存在下に反応を行っても良い。

[0061] 上記反応は、無溶媒で反応させることもできるが、反応を制御する為には、有機溶媒系で反応させることが望ましい。ここで用いられる有機溶媒は、特に限定されないが、例えば、上記例示されたものを用いることができる。

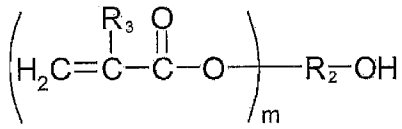
[0062] 反応の際に用いられる有機溶媒量は、反応溶液中の溶質重量濃度すなわち溶液濃度が５重量％以上９０重量％以下となるような量とすることが望ましい。反応溶液中の溶質重量濃度は、更に好ましくは、１０重量％以上８０重量％以下となることが望ましい。溶液濃度が５％以下の場合には、重合反応が起こりにくく反応速度が低下すると共に、所望の構造物質が得られない場合があるので好ましくない。

[0063] 本願発明の分子内にウレタン結合を含有する樹脂は、更に（ａ１）（メタ）アクリロイル基、（ａ２）カルボキシル基、（ａ３）イミド基からなる群から選ばれる少なくとも１種の有機基を含有することが好ましい。（ａ１）（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基のことであり、（ａ１）（メタ）アクリロイル基を含有する場合は感光性樹脂組成物の感光性が向上するため短時間での紫外線照射で硬化させることが可能となる。また、（ａ２）カルボキシル基を含有する場合は感光性樹脂組成物の希アルカリ水溶液の現像液への溶解性が向上するため短時間での現像で微細パターン形成が可能となる。また、（ａ３）イミド基を含有する場合は感光性樹脂組成物の耐熱性や高温高湿条件下での電気絶縁信頼性が向上す

るため、プリント配線板の被覆材として用いた場合、信頼性に優れるプリント配線板が得られる。

[0064] ここで、（ａ１）（メタ）アクリロイル基を含有する分子内にウレタン結合を含有する樹脂は、任意の反応により得ることが可能であるが、例えば、上記ジオール化合物、上記ジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式（４）

[0065] [化4]

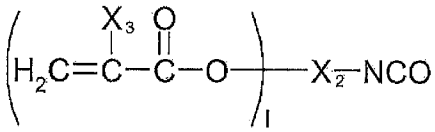


一般式（４）

（式中、R_2はｍ＋１価の有機基を示し、R_3は水素又はアルキル基を示す。ｍは１～３の整数を示す）

で示される水酸基及び少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物及び／又は下記一般式（５）

[0066] [化5]



一般式（５）

（式中、X_2はｌ＋１価の有機基を示し、X_3は水素又はアルキル基を示す。ｌは１～３の整数を示す）

で示されるイソシアネート基及び少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有する化

合物を反応させることにより得られる。

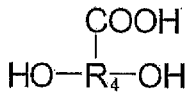
[0067] 上記水酸基及び少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート

、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－１－アクリロキシ－３－メタクリロキシプロパン、ｏ－フェニルフェノールグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、２－（４－ヒドロキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロールアクリルアミド、３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジルアクリルアミド等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0068] 上記イソシアネート基及び少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、１，１－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、２－（２－メタクリロイルオキシエチルオキシ）エチルイソシアネート等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0069] また、（ａ２）カルボキシル基を含有する分子内にウレタン結合を含有する樹脂は、任意の反応により得ることが可能であるが、例えば、上記ジオール化合物、上記ジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式（６）

[0070] [化6]



一般式（６）

（式中、R_4は３価の有機基を示す）

で示される２つの水酸基及び１つのカルボキシル基を含有する化合物を反応させることにより得られる。

[0071] 上記２つの水酸基及び１つのカルボキシル基を含有する化合物は、上記構

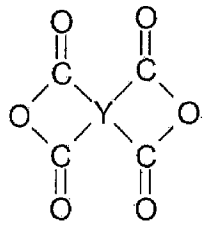
造であれば特に限定はされないが、例えば、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、２，２－ビス（２－ヒドロキシエチル）プロピオン酸、２，２－ビス（３－ヒドロキシメプロピル）プロピオン酸、２，３－ジヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸、２，２－ビス（２－ヒドロキシエチル）ブタン酸、２，２－ビス（３－ヒドロキシプロピル）ブタン酸、２，３－ジヒドロキシブタン酸、２，４－ジヒドロキシ－３，３－ジメチルブタン酸、２，３－ジヒドロキシヘキサデカン酸、２，３－ジヒドロキシ安息香酸、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、２，５－ジヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、３，４－ジヒドロキシ安息香酸、３，５－ジヒドロキシ安息香酸等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0072] 特に、脂肪族系の２つの水酸基及び１つのカルボキシル基を含有する化合物を用いた場

合、感光性樹脂組成物の感光性に優れる点で好ましい。

[0073] また、（ａ３）イミド基を含有する分子内にウレタン結合を含有する樹脂は、任意の反応により得ることが可能であるが、例えば、上記ジオール化合物、上記ジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式（７）

[0074] [化7]



一般式（７）

（式中、Ｙは４価の有機基を示す）

で示されるテトラカルボン酸二無水物を反応させることにより得られる。

[0075] 上記テトラカルボン酸二無水物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、３，３’，４，４’－オキシジフタル酸二無

水物、２，２－ビス［４－（３，４－ジカルボキシフェノキシ）フェニル］プロパン二無水物、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート－３，３’，４，４’－テトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、２，３，３’，４－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、５－（２，５－ジオキソテトラヒドロ－３－フラニル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物等のテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0076] ＜（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂＞

本願発明の分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂とは、分子内に少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有している、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で１，０００以上、１，０００，０００以下のポリマーである。ここで、（メタ）アクリロイル基とは、メタクリロイル基及び／又はアクリロイル基のことである。

[0077] 本願発明の（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂は、任意の反応により得ることが可能であるが、例えば、上記（ａ１）（メタ）アクリロイル基を含有する分子内にウレタン結合を含有する樹脂を得る方法と同様の方法により得られる。

[0078] また、上記方法以外にも、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸を反応させることにより得られる。

[0079] 本願発明のエポキシ樹脂は、特に限定されないが、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名ｊＥＲ８２８、ｊＥＲ１００１、ｊＥＲ１００２、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名アデカレジンＥＰ－４１００Ｅ、アデカレジンＥＰ－４３００Ｅ、日本化薬株式会社製の商品名ＲＥ－３１０Ｓ、ＲＥ－４１０Ｓ、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロン８４０Ｓ、エピクロン８５０Ｓ、エピクロン１０５０、エピクロン７０５０、東都化成株式会社製の商品名エポトートＹＤ－１

１５、エポトートＹＤ－１２７、エポトートＹＤ－１２８、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名ｊＥＲ８０６、ｊＥＲ８０７、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名アデカレジンＥＰ－４９０１Ｅ、アデカレジンＥＰ－４９３０、アデカレジンＥＰ－４９５０、日本化薬株式会社製の商品名ＲＥ－３０３Ｓ、ＲＥ－３０４Ｓ、ＲＥ－４０３Ｓ，ＲＥ－４０４Ｓ、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロン８３０、エピクロン８３５、東都化成株式会社製の商品名エポトートＹＤＦ－１７０、エポトートＹＤＦ－１７５Ｓ、エポトートＹＤＦ－２００１、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂としては、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロンＥＸＡ－１５１４、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名ｊＥＲＹＸ８０００、ｊＥＲＹＸ８０３４，ｊＥＲＹＬ７１７０、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名アデカレジンＥＰ－４０８０Ｅ、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロンＥＸＡ－７０１５、東都化成株式会社製の商品名エポトートＹＤ－３０００、エポトートＹＤ－４０００Ｄ、ビフェニル型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名ｊＥＲＹＸ４０００、ｊＥＲＹＬ６１２１Ｈ、ｊＥＲＹＬ６６４０、ｊＥＲＹＬ６６７７、日本化薬株式会社製の商品名ＮＣ－３０００、ＮＣ－３０００Ｈ、フェノキシ型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名ｊＥＲ１２５６、ｊＥＲ４２５０、ｊＥＲ４２７５、ナフタレン型エポキシ樹脂としては、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロンＨＰ－４０３２、エピクロンＨＰ－４７００、エピクロンＨＰ－４２００、日本化薬株式会社製の商品名ＮＣ－７０００Ｌ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名ｊＥＲ１５２、ｊＥＲ１５４、日本化薬株式会社製の商品名ＥＰＰＮ－２０１－Ｌ、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロンＮ－７４０、エピクロンＮ－７７０、東都化成株式会社製の商品名エポトートＹＤＰＮ－６３８、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名ＥＯＣＮ－１０２０、ＥＯＣＮ－１０２Ｓ、ＥＯＣＮ－１０３Ｓ、ＥＯＣＮ－１０

４Ｓ、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロンＮ－６６０、エピクロンＮ－６７０、エピクロンＮ－６８０、エピクロンＮ－６９５、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名ＥＰＰＮ－５０１Ｈ、ＥＰＰＮ－５０１ＨＹ、ＥＰＰＮ－５０２Ｈ、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂としては、日本化薬株式会社製の商品名ＸＤ－１０００、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロンＨＰ－７２００、アミン型エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名ｊＥＲ６０４、ｊＥＲ６３０、東都化成株式会社の商品名エポトートＹＨ－４３４、エポトートＹＨ－４３４Ｌ、三菱ガス化学株式会社製の商品名ＴＥＴＲＡＤ－Ｘ、ＴＥＲＲＡＤ－Ｃ、可とう性エポキシ樹脂としては、ジャパンエポキシレジン株式会社製の商品名ｊＥＲ８７１、ｊＥＲ８７２、ｊＥＲＹＬ７１７５、ｊＥＲＹＬ７２１７、ＤＩＣ株式会社製の商品名エピクロンＥＸＡ－４８５０、ウレタン変性エポキシ樹脂としては、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名アデカレジンＥＰＵ－６、アデカレジンＥＰＵ－７３、アデカレジンＥＰＵ－７８－１１、ゴム変性エポキシ樹脂としては、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名アデカレジンＥＰＲ－４０２３、アデカレジンＥＰＲ－４０２６、アデカレジンＥＰＲ－１３０９、キレート変性エポキシ樹脂としては、株式会社ＡＤＥＫＡ製の商品名アデカレジンＥＰ－４９－１０、アデカレジンＥＰ－４９－２０、複素環含有エポキシ樹脂としては、日産化学株式会社製の商品名ＴＥＰＩＣ等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0080] 上記、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応は、任意の方法により行うことが可能であるが、例えば、エポキシ樹脂を有機溶剤中に分散もしくは溶解させた溶液中に、（メタ）アクリル酸及びエステル化の触媒（好ましくは３級アミンであるトリメチルアミン、トリエチルアミン、リン化合物であるトリフェニルホスフィン、イミダゾール化合物である２－エチル－４－メチルイミダゾール等が用いられる）を添加して、４０℃以上１２０℃以下に加熱して反応させてエポキシ（メタ）アクリレート樹脂溶液を作製する。

この時の（メタ）アクリル酸の総添加量はエポキシ樹脂のエポキシ基１モルに対して、０．１～１．０モルの比率になるように添加する。

[0081] ＜（Ａ３）分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない樹脂＞

本願発明の分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない樹脂とは、分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で１，０００以上、１，０００，０００以下のポリマーである。ここで、分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しないとは、分子内に（メタ）アクリロイル基を全く含有しなくてもよいし、本願発明の効果の発現を損なわない範囲であれば含有していてもよい。本願発明の効果の発現を損なわない範囲とは、分子内の（メタ）アクリロイル基をヨウ素価として測定することにより定量した値が５未満である。ヨウ素価とは、試料１００ｇにハロゲンを反応させたとき、結合するハロゲンの量をヨウ素のｇ数に換算した値であり、ＪＩＳ　Ｋ００７０で規定された方法で測定することができる。

[0082] 本願発明の（Ａ３）分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない樹脂は、任意の反応により得ることが可能であるが、例えば、（メタ）アクリル酸及び／又は(メタ)アクリル酸エステル誘導体を溶媒中、ラジカル重合開始剤存在下で反応させることにより得られる。

[0083] 本願発明の（メタ）アクリル酸エステル誘導体は、特に限定はされないが、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ターシャリーブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸ベンジル等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。これら（メタ）アクリル酸エステル誘導体の中でも、特に（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチルを用いることが、感光性樹脂組成

物の硬化膜の柔軟性と耐薬品性の観点から好ましい。

[0084] 上記、ラジカル重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビス－２，４－ジメチルバレロニトリルなどのアゾ系化合物、ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイドなどの有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸価水素等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0085] 上記、ラジカル重合開始剤の使用量は、使用するモノマー１００重量部に対して０．００１～５重量部とすることが好ましく、０．０１～１重量部とすることがより好ましい。０．００１重量部より少ない場合では反応が進行しにくく、５重量部より多い場合では分子量が低下する場合がある。

[0086] 上記反応の際に用いられる溶媒量は、反応溶液中の溶質重量濃度すなわち溶液濃度が５重量％以上９０重量％以下となるような量とすることが好ましく、２０重量％以上７０重量％以下とすることがより好ましい。溶液濃度が５％より少ない場合では重合反応が起こりにくく反応速度が低下すると共に、所望の構造物質が得られない場合があり、また、溶液濃度が９０重量％より多い場合では反応溶液が高粘度となり反応が不均一となる場合がある。

[0087] 上記反応温度は、２０～１２０℃とすることが好ましく、５０～１００℃とすることがより好ましい。２０℃より低い温度の場合では反応時間が長くなり過ぎ、１２０℃を超えると急激な反応の進行や副反応に伴う三次元架橋によるゲル化を招く恐れがある。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択することができる。

[0088] ＜（Ｂ）架橋ポリマー粒子＞

本願発明の（Ｂ）架橋ポリマー粒子とは、分子内に架橋構造を有している、平均粒子径が１～１００μｍの球状ポリマーである。ここで、球状とは、真球状であってもよいし、楕円状であってもよい。平均粒子径が１μｍ以下

の場合は、感光性樹脂組成物の粘度やチクソ性が高くなり、塗工時の塗膜の発泡やレベリング不足による外観不良が発生する場合があり、更に表面凹凸形成効果が少なく塗膜乾燥後のベタツキが大きくタックフリー性に劣る場合がある。平均粒子径が１００μｍ以上の場合は、微細パターン形成時の開口部に粒子が露出し、解像性不良になる場合がある。

[0089] 本願発明の（Ｂ）成分の平均粒子径は、好ましくは１～５０μｍ、より好ましくは１～１０μｍとすることにより、微細パターンの解像性、得られる硬化膜の柔軟性、耐薬品性が優れるため好ましい。

[0090] 本願発明の（Ｂ）成分の平均粒子径は、例えば、以下の方法で体積基準のメジアン径（積算分布値５０％に対する粒子径）として測定することができる。

[0091] （平均粒子径測定）

使用装置：株式会社堀場製作所製ＬＡ－９５０Ｖ２相当品

測定方式：レーザー回折／散乱式

本願発明においては、（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して３０～１００重量部であることが必須である。より好ましくは５０重量部より多く１００重量部以下である。

[0092] 従来はフィラー成分を高充填すると、弾性率が高くなり伸びが小さくなるため得られる硬化膜が硬く、脆くなり柔軟性が低下するが、本願発明においては、ポリマー粒子が軟質であるため硬化膜の柔軟性低下を招かない。更に、ポリマー粒子が架橋構造を有するため耐熱性や耐薬品性に優れる。更に、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を組み合わせることにより、（Ｂ）成分に硬化膜のマトリクスを構成する（Ａ）成分が内部に染み込むため、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との界面で強固な接着性が得られるため塗膜が非常に柔らかく耐折れ性に優れるものになる。これにより、得られる硬化膜表面に効果的に凹凸を形成することが可能となりタックフリー性に優れ、（Ｂ）成分による充填効果が得られるため硬化膜の反りが低下し、硬化膜の弾性率が低下し伸びが向上するため、硬化膜をフレキシブルプリント配線板の絶縁保護膜として用

いた場合、折り曲げた後のスプリングバックが抑制され、繰り返し折り曲げに耐える程の屈曲性を付与することができる。（Ｂ）成分が３０重量部より少ない場合はタックフリー性や繰り返し折り曲げに耐え得る柔軟性に劣り、１００重量部より多い場合は難燃性や感光性樹脂組成物溶液を塗工する際の塗工性が悪化し、塗工時の塗膜の発泡やレベリング不足による外観不良が発生する。

[0093] また、（Ｂ）成分の配合量が、（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂１００重量部に対して５０重量部より多く５００重量部以下の場合、感光性基である（メタ）アクリロイル基が反応した時に発生する硬化収縮を内部応力緩和効果により抑制し、硬化膜の反りが低下するので好ましい。

[0094] 本願発明の（Ｂ）成分は、特に限定はされないが、例えば、ポリメタクリル酸メチル系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名ガンツパールＧＭ－０６００、ＧＭ－０６００Ｗ、架橋ポリメタクリル酸メチル系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名ガンツパールＧＭ－０１０５、ＧＭ－０２０５Ｓ、ＧＭ－０４０１Ｓ、ＧＭ－０４０７Ｓ、ＧＭ－０４４９Ｓ、ＧＭ－０６３０Ｈ、ＧＭ－０８０１Ｓ、ＧＭ－０８０７Ｓ、ＧＭ－０８４９ＳＧＭ－１００１、ＧＭ－１００１－Ｓ、ＧＭ－１００７Ｓ、ＧＭ－１４０７Ｓ、ＧＭ－１５０５Ｓ－Ｓ、ＧＭ－２００１、ＧＭ－２００３Ｓ－Ｓ、ＧＭ－２００７Ｓ、ＧＭ－２８０１、ＧＭ－４００３、ＧＭ－５００３、ＧＭ－９００５、ＧＭＸ－０６１０、ＧＭＸ－０８１０、ＧＭＰ－０８００、ＧＭＤＭ－０５０Ｍ、ＧＭＤＭ－０８０Ｍ、ＧＭＤＭ－１００Ｍ、ＧＭＤＭ－１５０Ｍ、積水化成品工業株式会社製の製品名テクポリマーＭＢＸ－５、ＭＢＸ－８、ＭＢＸ－１２、架橋ポリメタクリル酸ブチル系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名ガンツパールＧＢ－０５Ｓ、ＧＢ－０８Ｓ、ＧＢ－１０Ｓ、ＧＢ－１５Ｓ、積水化成品工業株式会社製の製品名テクポリマーＢＭ３０Ｘ－５、ＢＭ３０Ｘ－８、架橋アクリル系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名

ガンツパールＧＭＰ－０８２０、アクリルコポリマー系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名ガンツパールＧＢＭ－５５ＣＯＳ、架橋スチレン系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名ガンツパールＧＳ－０６０５、ＧＳ－１１０５、積水化成品工業株式会社製の製品名テクポリマーＳＢＸ－６、ＳＢＸ－８、架橋ポリアクリル酸エステル系架橋ポリマー粒子としては、積水化成品工業株式会社製の製品名テクポリマーＡＢＸ－８、ＡＦ１０Ｘ－８、ＡＦＸ－１５、ＡＲＸ－１５、ナイロン系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名ガンツパールＧＰＡ－５５０、シリコーン系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名ガンツパールＳＩ－０２０、ＳＩ－０３０、ＳＩ－０４５、架橋シリコーン系架橋ポリマー粒子としては、ガンツ化成株式会社製の製品名ガンツパールＳＩＧ－０７０、架橋ウレタン系架橋ポリマー粒子としては、大日精化工業株式会社製の商品名ダイミックビーズＵＣＮ－８０７０ＣＭクリヤー、ＵＣＮ－８１５０ＣＭクリヤー、ＵＣＮ－５０７０Ｄクリヤー、ＵＣＮ－５１５０Ｄクリヤー、根上工業株式会社製の商品名アートパールＣ－１００透明、Ｃ－２００透明、Ｃ－３００透明、Ｃ－３００ＷＡ、Ｃ－４００透明、Ｃ－４００ＷＡ、Ｃ－６００透明、Ｃ－８００透明、Ｃ－８００ＷＡ、Ｐ－４００Ｔ、Ｐ－８００Ｔ、Ｕ－６００Ｔ、ＣＦ－６００Ｔ、ＪＢ－４００Ｔ、ＪＢ－８００Ｔ、ＣＥ－４００Ｔ、ＣＥ－８００Ｔ等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0095] 本願発明の（Ｂ）成分は、上記架橋ポリマー粒子の中でも、特に分子内にウレタン結合を含有する架橋ポリマー粒子を用いることが、硬化膜の反り低下、繰り返し折り曲げに耐え得る柔軟性の向上のために好ましい。

[0096] ＜（Ｃ）熱硬化性樹脂＞

本願発明の（Ｃ）熱硬化性樹脂とは、分子内に少なくとも１つの熱硬化性の有機基を含有する化合物である。

[0097] 本願発明の（Ｃ）成分は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、フェノール樹脂、イソシアネート樹脂

、ブロックイソシアネート樹脂、ビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、ポリエステル樹脂（例えば不飽和ポリエステル樹脂等）、ジアリルフタレート樹脂、珪素樹脂、ビニルエステル樹脂、メラミン樹脂、ポリビスマレイミドトリアジン樹脂（ＢＴ樹脂）、シアネート樹脂（例えばシアネートエステル樹脂等）、ユリア樹脂、グアナミン樹脂、スルホアミド樹脂、アニリン樹脂、ポリウレア樹脂、チオウレタン樹脂、ポリアゾメチン樹脂、エピスルフィド樹脂、エンーチオール樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、これらの共重合体樹脂、これら樹脂を変性させた変性樹脂、又はこれらの樹脂同士もしくは他の樹脂類との混合物等が挙げられる。

[0098] 本願発明の（Ｃ）成分は、上記熱硬化性樹脂の中でも、特に多官能エポキシ樹脂を用いることが、感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜に対して耐熱性を付与できると共に、金属箔等の導体や回路基板に対する接着性を付与することができるため好ましい。

[0099] 上記多官能エポキシ樹脂とは、分子内に少なくとも２つのエポキシ基を含有する化合物であり、特に限定されないが、例えば、上記エポキシ樹脂として挙げられたものを使用することができる。

[0100] 本願発明の感光性樹脂組成物には、上記熱硬化性樹脂の硬化剤として、特に限定されないが、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ナフタレン型フェノール樹脂等のフェノール樹脂、アミノ樹脂、ユリア樹脂、メラミン、ジシアンジアミド等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0101] また、硬化促進剤としては、特に限定されないが、例えば、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物；３級アミン系、トリメタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラエタノールアミン等のアミン系化合物；１，８－ジアザービシクロ［５，４，０］－７－ウンデセニウムテトラフェニルボレート等のボレート系化合物等、イミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、２－

ヘプタデシルイミダゾール、２－イソプロピルイミダゾール、２，４－ジメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール類；２－メチルイミダゾリン、２－エチルイミダゾリン、２－イソプロピルイミダゾリン、２－フェニルイミダゾリン、２－ウンデシルイミダゾリン、２，４－ジメチルイミダゾリン、２－フェニル－４－メチルイミダゾリン等のイミダゾリン類；２，４－ジアミノ－６－［２’－メチルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２’－ウンデシルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジン、２，４－ジアミノ－６－［２’－エチル－４’－メチルイミダゾリル－（１’）］－エチル－ｓ－トリアジン等のアジン系イミダゾール類等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0102] ＜（Ｄ）光重合開始剤＞

本願発明の（Ｄ）光重合開始剤とは、ＵＶなどのエネルギーによって活性化し、ラジカル重合性基の反応を開始・促進させる化合物である。

[0103] 本願発明の（Ｄ）成分は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、ミヒラーズケトン、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、４，４’，４’’－トリス（ジメチルアミノ）トリフェニルメタン、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ジイミダゾール、アセトフェノン、ベンゾイン、２－メチルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、２－ｔ－ブチルアントラキノン、１，２－ベンゾ－９，１０－アントラキノン、メチルアントラキノン、チオキサントン、２，４－ジエチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ジアセチルベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、２（２’－フリルエチリデン）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－Ｓ－トリアジン、２［２’（５’’－メチルフリル）エチリデン］－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、２，６－ジ（ｐ－アジドベンザル）－４－メチルシクロヘキサノン、４，４’－ジアジドカルコン、ジ（テトラアルキルアンモニウム）－４，４’－ジアジドスチルベン－２，２’－ジスルフォネート、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、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、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１、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、ビス（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチル－ペンチルフォスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－ケトン、ビス（ｎ５－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－(１Ｈ－ピロール－１－イル)－フェニル）チタニウム、１，２－オクタンジオン，１－［４－（フェニルチオ）－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）］、ヨード二ウム，（４－メチルフェニル）［４－（２－メチルプロピル）フェニル］－ヘキサフルオロフォスフェート(１－)、エチル－４－ジメチルアミノベンゾエート、２－エチルヘキシル－４－ジメチルアミノベンゾエート、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－アセチルオキシオム）等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0104] ＜（Ｅ）リン系難燃剤＞

本願発明の（Ｅ）リン系難燃剤とは、分子内に少なくとも１つのリン元素を含有し、有機物の燃焼を抑制する効果を有する化合物である。なお、本願発明の（Ｅ）リン系難燃剤の形態は特に限定されず、フィラー型の難燃剤で

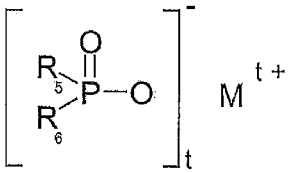
あってもよい。

[0105] 本願発明の（Ｅ）成分は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、赤リン、縮合リン酸エステル系化合物、環状有機リン系化合物、ホスファゼン系化合物、リン含有（メタ）アクリレート系化合物、リン含有エポキシ系化合物、リン含有ポリオール系化合物、リン含有アミン系化合物、ポリリン酸アンモニウム、メラミンリン酸塩、ホスフィン酸塩、等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0106] 本願発明の（Ｅ）成分は、上記リン系難燃剤の中でも、特にホスフィン酸塩を用いることが、感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜に対して優れた難燃性を付与できると共に、硬化膜からの難燃剤のブリードアウトが少ないため、接点障害や工程汚染を抑制することができるため好ましい。

[0107] 本願発明のホスフィン酸塩とは、下記一般式（８）で示される化合物である。

[0108] [化8]



一般式（８）

（式中、R_5及びR_6は、それぞれ独立に直鎖状または枝分かれした炭素数１～６のアルキル基またはアリール基を示し、Ｍは、Ｍｇ、Ｃａ、Ａｌ、Ｓｂ、Ｓｎ、Ｇｅ、Ｔｉ、Ｆｅ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｃｅ、Ｂｉ、Ｓｒ、Ｍｎ、Ｌｉ、Ｎａ及びＫからなる群の少なくとも１種より選択される金属類を示し、ｔは１～４の整数である。）。

[0109] 本願発明のホスフィン酸塩は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、ビスメチ

ルエチルホスフィン酸チタニル、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル等を挙げることができ、これらは単独であるいは２種類以上を組み合わせて用いることができる。中でも特にトリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチルエチルホスフィン酸アルミニウムを用いた場合、高い難燃性が得られるため好ましい。

[0110] 本願発明の（Ｅ）成分の含有量は、好ましくは（Ａ）成分１００重量部に対して５～１００重量部、より好ましくは１０～５０重量部とすることにより、得られる硬化膜の難燃性、電気絶縁信頼性に優れる。（Ｅ）成分が５重量部より少ない場合は難燃性に劣る場合があり、１００重量部より多い場合は耐折れ性が劣る場合や、感光性樹脂組成物溶液を塗工する際の塗工性が悪化し、塗工時の塗膜の発泡やレベリング不足による外観不良が発生する場合がある。

[0111] ＜その他成分＞

本願発明の感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じてラジカル重合性化合物、充填剤、接着助剤、消泡剤、レベリング剤、着色剤、重合禁止剤等の各種添加剤を加えることができる。

[0112] 上記ラジカル重合性化合物とは、ラジカル重合開始剤により重合反応が進行するラジカル重合性基を分子内に含有する化合物である。その中でも分子内に不飽和二重結合を少なくとも１つ有する樹脂であることが好ましい。さらには、上記不飽和二重結合は、（メタ）アクリロイル基、もしくはビニル基であることが好ましい。

[0113] 上記ラジカル重合性化合物は、（Ａ）成分が（メタ）アクリロイル基を含有していない場合は用いられることが好ましい。また、（Ａ）成分が（メタ）アクリロイル基を含有していたとしても用いてもよい。

[0114] 上記ラジカル重合性化合物としては、例えばビスフェノールＦ　ＥＯ変性（ｎ＝２～５０）ジアクリレート、ビスフェノールＡ　ＥＯ変性（ｎ＝２～５０）ジアクリレート、ビスフェノールＳ　ＥＯ変性（ｎ＝２～５０）ジアクリレート、ビスフェノールＦ　ＥＯ変性（ｎ＝２～５０）ジメタクリレー

ト、ビスフェノールＡ　ＥＯ変性（ｎ＝２～５０）ジメタクリレート、ビスフェノールＳ　ＥＯ変性（ｎ＝２～５０）ジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、β－メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、β－メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、β－アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、１，３－ブチレングリコールジメタクリレート、１，６－ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、２－ヒドロキシ－１，３－ジメタクリロキシプロパン、２，２－ビス［４－（メタクリロキシエトキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（メタクリロキシ・ジエトキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（メタクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル］プロパン、ポリエ

チレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、２，２－ビス［４－（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（アクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル］プロパン、２－ヒドロキシ－１－アクリロキシ－３－メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、１－アクリロイルオキシプロピル－２－フタレート、イソステアリルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、１，４－ブタンジオールジメタクリレート、３－メチル－１，５－ペンタンジオールジメタクリレート、１，６－メキサンジオールジメタクリレート、１，９－ノナンジオールメタクリレート、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオールジメタクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、２，２－水添ビス［４－（アクリロキシ・ポリエトキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス［４－（アクリロキシ・ポリプロポキシ）フェニル］プロパン、２，４－ジエチル－１，５－ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ（エタンアクリレート）、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアリルエーテル、１，３，５－トリアクリロイルヘキサヒドロ－ｓ－トリアジン、

トリアリル１，３，５－ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロバービタル、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ザリルシアルレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、１，３－ジアリロキシ－２－プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、４，４’－イソプロピリデンジフェノールジメタクリレート、４，４’－イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等を挙げることができ、これらは単独であるいは２種類以上を組み合わせて用いることができる。特に、ジアクリレートあるいはジメタクリレートの一分子中に含まれるＥＯ（エチレンオキサイド）の繰り返し単位が２～５０モル含有されるものを用いた場合、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液に代表される水系現像液への溶解性が向上し、現像時間が短縮されるので好ましい。

[0115] 上記充填剤としては、シリカ、マイカ、タルク、硫酸バリウム、ワラストナイト、炭酸
カルシウムなどの微細な無機充填剤が挙げられる。

[0116] 上記消泡剤としては、例えば、アクリル系化合物、ビニル系化合物、ブタジエン系化合物等が挙げられる。

[0117] 上記レベリング剤としては、例えば、アクリル系化合物、ビニル系化合物等が挙げられる。

[0118] 上記着色剤としては、例えば、フタロシアニン系化合物、アゾ系化合物、カーボンブラック等が挙げられる。

[0119] 上記接着助剤（密着性付与剤ともいう。）としては、シランカップリング剤、トリアゾール系化合物、テトラゾール系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。

[0120] 上記重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等が挙げられる。

[0121] 本願発明の感光性樹脂組成物は、（Ｅ）成分を含むため難燃性に優れているが、より高い難燃効果を得るために他の難燃剤を加えてもよい。難燃剤と

しては、例えば、含ハロゲン系化合物、金属水酸化物、メラミン系化合物等を添加することができる。上記各種添加剤は、単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0122] ＜感光性樹脂組成物の混合方法＞

本願発明の感光性樹脂組成物は、上記（Ａ）～（Ｅ）成分及びその他成分を粉砕・分散させて混合し、得られることができる。粉砕・分散方法としては、特に限定されるものではないが、例えばビーズミル、ボールミル、３本ロール等の一般的な混練装置を用いて行われる。感光性樹脂組成物に含まれる粒子の粒子径はＪＩＳ　Ｋ　５６００－２－５で規定されたゲージを用いる方法で測定することができる。また粒度分布測定装置を使用すれば、平均粒子径、粒子径、粒度分布を測定することができる。

[0123] （ＩＩ）感光性樹脂組成物の使用方法

本願発明の感光性樹脂組成物を直接に用いて、又は、感光性樹脂組成物溶液を調製した後に、以下のようにして硬化膜又はレリーフパターンを形成することができる。先ず、上記感光性樹脂組成物、又は、感光性樹脂組成物溶液を基板に塗布し、乾燥して有機溶媒を除去する。基板への塗布はスクリーン印刷、カーテンロール、リバースロール、スプレーコーティング、スピンナーを利用した回転塗布等により行うことができる。塗布膜（好ましくは厚み：５～１００μｍ、特に１０～１００μｍ）の乾燥は１２０℃以下、好ましくは４０～１００℃で行う。

[0124] 次いで、乾燥後、乾燥塗布膜にネガ型のフォトマスクを置き、紫外線、可視光線、電子線などの活性光線を照射する。次いで、未露光部分をシャワー、パドル、浸漬または超音波等の各種方式を用い、現像液で洗い出すことによりレリーフパターンを得ることができる。なお、現像装置の噴霧圧力や流速、エッチング液の温度によりパターンが露出するまでの時間が異なる為、適宜最適な装置条件を見出すことが望ましい。

[0125] 上記現像液としては、アルカリ水溶液を使用することが好ましい。この現像液には、メタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール

、Ｎ－メチル－２－ピロリドン等の水溶性有機溶媒が含有されていてもよい。上記のアルカリ水溶液を与えるアルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や炭酸水素塩、アミン化合物などが挙げられ、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、Ｎ－メチルジエタノールアミン、Ｎ－エチルジエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリイソプロピルアミンなどを挙げることができ、水溶液が塩基性を呈するものであればこれ以外の化合物も当然使用することができる。本願発明の感光性樹脂組成物の現像工程に好適に用いることのできる、アルカリ性化合物の濃度は、０．０１～２０重量％、特に好ましくは、０．０２～１０重量％とすることが好ましい。また、現像液の温度は感光性樹脂組成物の組成や、アルカリ現像液の組成に依存しており、一般的には０℃以上８０℃以下、より一般的には、１０℃以上６０℃以下で使用することが好ましい。

[0126] 上記現像工程によって形成したレリーフパターンは、リンスして不用な残分を除去する。リンス液としては、水、酸性水溶液などが挙げられる。

[0127] 次いで、上記得られたレリーフパターンの加熱処理を行う。加熱処理を行って、分子構造中に残存する反応性基を反応させることにより、耐熱性に富む硬化膜を得ることができる。硬化膜の厚みは、配線厚み等を考慮して決定されるが、２～５０μｍ程度であることが好ましい。このときの最終硬化温度は配線等の酸化を防ぎ、配線と基材との密着性を低下させないことを目的として低温で加熱して硬化できることが望まれている。

[0128] この時の硬化温度は１００℃以上２５０℃以下であることが好ましく、更に好ましくは１２０℃以上２００℃以下であり、特に好ましくは１３０℃以

上１８０℃以下である。最終加熱温度が高くなると配線の酸化劣化が進むので望ましくない。

[0129] 本願発明の感光性樹脂組成物から形成した硬化膜は、柔軟性、難燃性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化後の基板の反りが小さい。

[0130] また、例えば、感光性樹脂組成物から得られる絶縁膜は、好適には厚さ２～５０μｍ程度の膜厚で光硬化後少なくとも１０μｍまでの解像力、特に１０～１０００μｍ程度の解像力のものである。このため感光性樹脂組成物から得られる絶縁膜は、フレキシブル基板の絶縁材料として特に適しているのである。また更には、光硬化型の各種配線被覆保護剤、感光性の耐熱性接着剤、電線・ケーブル絶縁被膜、等に用いられる。

[0131] 尚、本願発明は上記感光性樹脂組成物、又は、感光性樹脂組成物溶液を基材表面に塗布

し乾燥して得られた樹脂フィルムを用いても同様の絶縁材料を提供することができる。

[0132] 〔実施の形態Ｂ〕

本発明の感光性樹脂組成物は、以下のように構成することも可能である。

[0133] 本実施の形態の感光性樹脂組成物では、（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ４）分子内にラジカル重合性基を実質的に含有せず、かつウレタン結合及びカルボキシル基を含有する樹脂、および、（Ａ５）分子内にラジカル重合性基を含有し、かつウレタン結合を含有する樹脂、を含有することも可能である。

[0134] 本実施の形態の感光性樹脂組成物は、各種特性に優れる事を、本発明者らは見出したが、これは、以下の理由によるのではないかと推測している。つまり、（Ａ４）成分である分子内にラジカル重合性基を実質的に含有せず、かつウレタン結合及びカルボキシル基を含有する樹脂は、ラジカル重合性基を実質的に含有しないためこれを含有する感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の架橋点間距離が長くなり、更に柔軟性に優れるウレタン結合を含有するため柔軟性に優れ、硬化後の基板の反りが小さく、更に分子内にカルボキ

シル基を含有するためこれを含有する感光性樹脂組成物は微細パターン形成時の現像液であるアルカリ水溶液への溶解性に優れる。また、（Ａ４）成分と（Ａ５）成分である分子内にラジカル重合性基を含有するウレタン結合含有樹脂とを組み合わせることにより、柔軟性と感光性とを高いレベルで両立することが可能となる。また、（Ｂ）架橋ポリマー粒子は、塗膜表面に凹凸を設ける役割を果たすため、これを含有する感光性樹脂組成物から得られる塗膜乾燥後のタックフリー性に優れ、ポリマー粒子が軟質であるため塗膜の柔軟性低下を招かない。更に、ポリマー粒子が架橋構造を有するため耐熱性や耐薬品性に優れる。更に、驚くべきことに、一般的にはフィラー成分を高充填すると繰り返し折り曲げに耐える柔軟性が低下するが、（Ａ４）成分、（Ａ５）成分、及び（Ｂ）成分を組み合わせることにより、感光性に優れているにも拘らず、これらを含有する感光性樹脂組成物から得られる硬化膜が非常に柔らかく耐折れ性に優れるものになる。これは、架橋ポリマー粒子と硬化膜のマトリックスを構成する（Ａ４）成分及び（Ａ５）成分との親和性が、架橋ポリマー粒子が有機フィラーであるため無機フィラーと比べて良好であり、架橋ポリマー粒子表面から（Ａ４）成分及び（Ａ５）成分が内部に染み込むため、（Ａ４）成分及び（Ａ５）成分と（Ｂ）成分との界面で強固な接着性が得られるためではないかと推測している。

[0135] 本実施の形態の感光性樹脂組成物では（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が非常に多いので、上述した優れた特性が、更に優れたものになっている。

[0136] ＜（Ａ４）分子内にラジカル重合性基を実質的に含有せず、かつウレタン結合及びカルボキシル基を含有する樹脂＞

（Ａ４）分子内にラジカル重合性基を実質的に含有せず、かつウレタン結合及びカルボキシル基を含有する樹脂とは、分子内にラジカル重合性基を実質的に含有せず、少なくとも１つのウレタン結合を含有する繰り返し単位及び少なくとも１つのカルボキシル基を含有する繰り返し単位を含有している、重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で、１，０００以上１，０００，０００以下のポリマーである。

[0137] ここで、分子内にラジカル重合性基を実質的に含有しないとは、分子内に（メタ）アクリロイル基やビニル基等のラジカル重合性基を全く含有しなくてもよいし、本願発明の効果の発現を損なわない範囲であれば含有していてもよい。本願発明の効果の発現を損なわない範囲とは、（Ａ４）成分の分子内のラジカル重合性基をヨウ素価として測定することにより定量した値が５未満である。ヨウ素価とは、試料１００ｇにハロゲンを反応させたとき、結合するハロゲンの量をヨウ素のｇ数に換算した値であり、ＪＩＳ　Ｋ００７０で規定された方法で測定することができる。

[0138] （Ａ４）成分の分子量は、例えば、以下の方法で測定することができる。

使用装置　：東ソーＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ相当品

カラム　　：東ソー　ＴＳＫ ｇｅｌ Ｓｕｐｅｒ ＡＷＭ－Ｈ（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ）×２本

ガードカラム：東ソー　ＴＳＫ　ｇｕａｒｄ　ｃｏｌｕｍｎ　Ｓｕｐｅｒ ＡＷ－Ｈ

溶離液：３０ｍＭ　ＬｉＢｒ＋２０ｍＭ　Ｈ３ＰＯ４　ｉｎ　ＤＭＦ

流速：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

カラム温度：４０℃

検出条件　：ＲＩ：ポラリティ（＋）、レスポンス（０．５ｓｅｃ）

試料濃度　：約５ｍｇ／ｍＬ

標準品　　：ＰＥＧ（ポリエチレングリコール）

上記範囲内に重量平均分子量を制御することにより、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性、得られる硬化膜の柔軟性、耐薬品性が優れるため好ましい。重量平均分子量が１，０００以下の場合は、柔軟性や耐薬品性が低下する場合があり、重量平均分子量が１，０００，０００以上の場合は感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が低下し、粘度が高くなる場合がある。

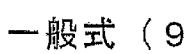
[0139] （Ａ４）成分のカルボキシル基含有量は、酸価として測定できる。（Ａ４）成分の酸価は、５０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇとすることが好ましく、５０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇとすることがより好ましい。酸価が５０ｍｇＫＯＨ

／ｇより小さい場合では感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が低下する場合があり、２００ｍｇＫＯＨ／ｇより大きい場合では硬化膜の吸湿性が高くなり電気絶縁信頼性が低下する場合がある。

[0140] （Ａ４）成分は、任意の反応により得ることが可能であるが、例えば、下記

一般式（９）

[0141] [化9]

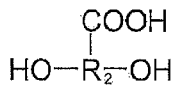


一般式（９）

（式中、R_1は２価の有機基を示す）

で示されるジオール化合物、下記一般式（１０）

[0142] [化10]

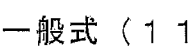


一般式（１０）

（式中、R_2は３価の有機基を示す）

で示される２つの水酸基及び１つのカルボキシル基を含有する化合物、及び下記一般式（１１）

[0143] [化11]



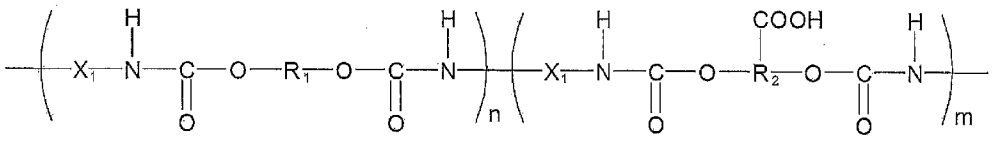
一般式（１１）

（式中、X_1は２価の有機基を示す）

で示されるジイソシアネート化合物を反応させることにより、下記一般式（１２）

[0144]

[化12]



一般式（１２）

（式中、R_1は２価の有機基、R_2は３価の有機基、X_1は２価の有機基を示し、ｎは１

以上の整数、ｍは１以上の整数を示す）

で示されるウレタン結合を含有する繰り返し単位を含有する構造として得られる。

[0145] 上記ジオール化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、２－メチル１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等のアルキレンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、テトラメチレングリコールとネオペンチルグリコールとのランダム共重合体等のポリオキシアルキレンジオール、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール、カーボネート骨格を有するポリカーボネートジオール、γ－ブチルラクトン、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン等のラクトン類を開環付加反応させて得られるポリカプロラクトンジオール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0146] 特に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシアルキレンジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等の長鎖ジオールを用いた場合、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜の弾性率を低下させ、屈曲性、低反りに優れる点で好ましい。

[0147] 上記２つの水酸基及び１つのカルボキシル基を含有する化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、２，２－ビス（２－ヒドロキシエチル）プロピオン酸、２，２－ビス（３－ヒドロキシメプロピル）プロピオン酸、２，３－ジヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸、２，２－ビス（２－ヒドロキシエチル）ブタン酸、２，２－ビス（３－ヒドロキシプロピル）ブタン酸、２，３－ジヒドロキシブタン酸、２，４－ジヒドロキシ－３，３－ジメチルブタン酸、２，３－ジヒドロキシヘキサデカン酸、２，３－ジヒドロキシ安息香酸、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、２，５－ジヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、３，４－ジヒドロキシ安息香酸、３，５－ジヒドロキシ安息香酸等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0148] 特に、脂肪族系の２つの水酸基及び１つのカルボキシル基を含有する化合物を用いた場合、感光性樹脂組成物の感光性に優れる点で好ましい。

[0149] 上記ジイソシアネート化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、ジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジメチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジエチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジメトキシジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、

ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，３’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，４’－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－４，４’－ジイソシアネート、ベンゾフェノン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルホン－４，４’－ジイソシアネート、トリレン－２，４－ジイソシアネート、トリレン－２，６－ジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、ナフタレン－２，６－ジイソシアネート、４，４’－［２，２－ビス（４－フェノキシフェニル）プロパン］ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物、水添ジフェニ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、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0150] 特に、脂環族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネート化合物を用いた場合、感光
性樹脂組成物の感光性に優れる点で好ましい。

[0151] （Ａ４）成分の合成方法は、ジオール化合物とジイソシアネート化合物との配合量を、水酸基数とイソシアネート基数との比率が、イソシアネート基／水酸基＝０．５以上２．０以下になるように配合し、無溶媒あるいは有機溶媒中で反応させることで得られる。

[0152] また、２種類以上のジオール化合物を用いる場合、ジイソシアネート化合物との反応は、２種類以上のジオール化合物を混合した後に行ってもよいし、それぞれのジオール化合物とジイソシアネート化合物とを別個に反応させてもよい。また、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを反応させた後に、得られた末端イソシアネート化合物をさらに他のジオール化合物と反応させ、さらにこれをジイソシアネート化合物と反応させてもよい。また、２種類以上のジイソシアネート化合物を用いる場合も同様である。このよう

にして、所望の（Ａ４）成分を製造することができる。

[0153] ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応温度は、４０～１６０℃とすることが好ましく、６０～１５０℃とすることがより好ましい。４０℃未満では反応時間が長くなり過ぎ、１６０℃を超えると反応中に三次元化反応が生じてゲル化が起こり易い。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択することができる。また、必要に応じて、三級アミン類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、錫、亜鉛、チタニウム、コバルト等の金属又は半金属化合物等の触媒存在下に反応を行っても良い。

[0154] 上記反応は、無溶媒で反応させることもできるが、反応を制御する為には、有機溶媒系で反応させることが望ましく、例えば有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ－ブチロラクトンなどを挙げることができる。さらに必要に応じて、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせて用いることもできる。

[0155] 更に、例えばメチルモノグライム（１，２－ジメトキシエタン）、メチルジグライム（ビス（２－メトキシエテル）エーテル）、メチルトリグライム（１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタン）、メチルテトラグライム（ビス［２－（２－メトキシエトキシエチル）］エーテル）、エチルモノグライム（１，２－ジエトキシエタン）、エチルジグライム（ビス（２－エトキシエチル）エーテル）、ブチルジグライム（ビス（２－ブトキシエチル）エーテル）等の対称グリコールジエーテル類、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、ｎ－プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチル

エーテルアセテート（別名、カルビトールアセテート、酢酸２－（２－ブトキシエトキシ）エチル））、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、１，３－ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類や、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、トリピレングリコールｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、１，３－ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールものエチルエーテル等のエーテル類の溶剤を用いることもできる。中でも、副反応が生じにくいことから、対称グリコールジエーテル類を用いることが好ましい。

[0156] 反応の際に用いられる溶剤量は、反応溶液中の溶質重量濃度すなわち溶液濃度が５重量％以上９０重量％以下となるような量とすることが望ましい。反応溶液中の溶質重量濃度は、更に好ましくは、１０重量％以上８０重量％以下となることが望ましい。溶液濃度が５％以下の場合には、重合反応が起こりにくく反応速度が低下すると共に、所望の構造物質が得られない場合があるので好ましくない。

[0157] ＜（Ａ５）分子内にラジカル重合性基を含有し、かつウレタン結合を含有する樹脂＞

（Ａ５）分子内にラジカル重合性基を含有し、かつウレタン結合を含有する樹脂とは、少なくとも１つのラジカル重合開始剤により重合反応が進行するラジカル重合性基及びウレタン結合を含有している重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で、１，０００以上１００，０００以下のポリマ

一である。

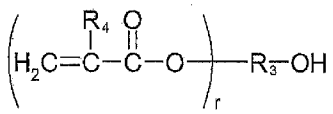
[0158] 上記範囲内に重量平均分子量を制御することにより、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性、得られる硬化膜の柔軟性、耐薬品性が優れるため好ましい。重量平均分子量が１，０００以下の場合は、柔軟性や耐薬品性が低下する場合があり、重量平均分子量が１００，０００以上の場合はアルカリ現像性が低下し、感光性樹脂組成物の粘度が高くなる場合がある。

[0159] （Ａ５）成分のラジカル重合性基は、不飽和二重結合であることが好ましい。さらには、上記不飽和二重結合は、（メタ）アクリロイル基、もしくはビニル基であることが好ましい。上記ラジカル重合性基含有量は、上記（Ａ４）成分と同様にヨウ素価として測定できる。（Ａ５）成分のヨウ素価は、１０～２００とすることが好ましく、５０～１５０とすることがより好ましい。ヨウ素価が１０より小さい場合では感光性樹脂組成物の感光性が低下する場合があり、２００より大きい場合では感光性基が多すぎるために架橋密度が高くなり、得られる硬化膜の柔軟性が悪化し、反りが大きくなる場合がある。

[0160] （Ａ５）成分は、分子内にラジカル重合性基を含有するウレタン結合含有樹脂であれば特に限定されないが、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、ウレタン変性エポキシ（メタ）アクリレート樹脂の場合、得られる硬化膜の耐折れ性に優れ、反りが小さいため好ましい。

[0161] 本願発明の（Ａ５）成分は、任意の反応により得ることが可能であるが、例えば、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、上記一般式（９）で示されるジオール化合物、及び上記一般式（１１）で示されるジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式（１３）

[0162] [化13]

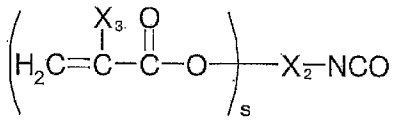


一般式（１３）

（式中、R_3はｒ＋１価の有機基を示し、R_4は水素又はアルキル基を示す。

ｒは１～３の整数を示す）で示される水酸基及び少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物及び／又は下記一般式（１４）

[0163] [化14]



一般式（１４）

（式中、X_2はｓ＋１価の有機基を示し、X_3は水素又はアルキル基を示す。ｓは１～３の整数を示す）で示されるイソシアネート基及び少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物を反応させることにより得られる。

[0164] 上記ジオール化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，８－オクタンジオール、２－メチル１，８－オクタンジオール、１，９－ノナンジオール、１，１０－デカンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等のアルキレンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、テトラメチレングリコールとネオペンチルグリコールとのランダム共重合体等のポリオキシアルキレンジオール、多価アルコールと多塩基酸とを反応させて得られるポリエステルジオール、カーボネート骨格を有するポリカーボネートジオール、γ－ブチルラクトン、ε－カプロラクトン、δ－バレロラクトン等のラクトン類を開環付加反応させて得られるポリカプロラクトンジオール、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールＡ、水添ビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物、水添ビスフェノールＡのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0165] 特に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリオキシアルキレンジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等の長鎖ジオールを用いた場合、感光性樹脂組成物を硬化させることにより得られる硬化膜の弾性率を低下させ、屈曲性、低反りに優れる点で好ましい。

[0166] 上記ジイソシアネート化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、ジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジメチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジエチルジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、３，２’－又は３，３’－又は４，２’－又は４，３’－又は５，２’－又は５，３’－又は６，２’－又は６，３’－ジメトキシジフェニルメタン－２，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，３’－ジイソシアネート、ジフェニルメタン－３，４’－ジイソシアネート、ジフェニルエーテル－４，４’－ジイソシアネート、ベンゾフェノン－４，４’－ジイソシアネート、ジフェニルスルホン－４，４’－ジイソシアネート、トリレン－２，４－ジイソシアネート、トリレン－２，６－ジイソシアネート、ｍ－キシリレンジイソシアネート、ｐ－キシリレンジイソシアネート、ナフタレン－２，６－ジイソシアネート、４，４’－［２，２－ビス（４－フェノキシフェニル）プロパン］ジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート化合物、水添ジフェニ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、イソホロンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート化合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0167] 特に、脂環族ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネート化合物を用いた場合、感光性樹脂組成物の感光性に優れる点で好ましい。

[0168] 上記水酸基及び少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－１－アクリロキシ－３－メタクリロキシプロパン、ｏ－フェニルフェノールグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、２－（４－ヒドロキシフェニル）エチル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロールアクリルアミド、３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジルアクリルアミド等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0169] 上記イソシアネート基及び少なくとも一つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物は、上記構造であれば特に限定はされないが、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、１，１－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、２－（２－メタクリロイルオキシエチルオキシ）エチルイソシアネート等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0170] （Ａ５）成分の合成方法は、ジオール化合物、ジイソシアネート化合物、及び水酸基及び少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物及び／又はイソシアネート基及び少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物との配合量を、水酸基数とイソシアネート基数との比率が、イソシアネート基／水酸基＝０．５以上２．０以下になるように配合し、無溶媒あるいは有機溶媒中で反応させることで得られる。

[0171] また、２種類以上のジオール化合物を用いる場合、ジイソシアネート化合物との反応は、２種類以上のジオール化合物を混合した後に行ってもよいし、それぞれのジオール化合物とジイソシアネート化合物とを別個に反応させてもよい。また、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを反応させた後に、得られた末端イソシアネート化合物をさらに水酸基及び少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物と反応させてもよい。また、２種類以上のジイソシアネート化合物を用いる場合、ジオール化合物との反応は、２種類以上のジイソシアネート化合物を混合した後に行ってもよいし、それぞれのジイソシアネート化合物とジオール化合物とを別個に反応させてもよい。また、ジイソシアネート化合物とジオール化合物とを反応させた後に、得られた末端水酸基化合物をさらにイソシアネート及び少なくとも１つの（メタ）アクリロイル基を含有する化合物と反応させてもよい。このようにして、所望の（Ａ５）成分を製造することができる。

[0172] ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応温度は、４０～１６０℃とすることが好ましく、６０～１５０℃とすることがより好ましい。４０℃未満では反応時間が長くなり過ぎ、１６０℃を超えると反応中に三次元化反応が生じてゲル化が起こり易い。反応時間は、バッチの規模、採用される反応条件により適宜選択することができる。また、必要に応じて、三級アミン類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、錫、亜鉛、チタニウム、コバルト等の金属又は半金属化合物等の触媒存在下に反応を行っても良い。

[0173] 上記反応は、無溶媒で反応させることもできるが、反応を制御する為には、有機溶媒系で反応させることが望ましく、例えば有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニル－２－ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ－ブチロラクトンなどを挙げることができる。さらに必要に応じて

、これらの有機極性溶媒とキシレンあるいはトルエンなどの芳香族炭化水素とを組み合わせて用いることもできる。

[0174] 更に、例えばメチルモノグライム（１，２－ジメトキシエタン）、メチルジグライム（ビス（２－メトキシエテル）エーテル）、メチルトリグライム（１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタン）、メチルテトラグライム（ビス［２－（２－メトキシエトキシエチル）］エーテル）、エチルモノグライム（１，２－ジエトキシエタン）、エチルジグライム（ビス（２－エトキシエチル）エーテル）、ブチルジグライム（ビス（２－ブトキシエチル）エーテル）等の対称グリコールジエーテル類、メチルアセテート、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、ｎ－プロピルアセテート、ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（別名、カルビトールアセテート、酢酸２－（２－ブトキシエトキシ）エチル））、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールジアセテート、１，３－ブチレングリコールジアセテート等のアセテート類や、ジプロピレングリコールメチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、ジプロピレングリコールｎ－ブチルエーテル、トリピレングリコールｎ－プロピルエーテル、プロピレングリコールフェニルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、１，３－ジオキソラン、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールものエチルエーテル等のエーテル類の溶剤を用いることもできる。中でも、副反応が生じにくいことから、対称グリコールジエーテル類を用いることが好ましい。

[0175] 反応の際に用いられる溶剤量は、反応溶液中の溶質重量濃度すなわち溶液濃度が５重量％以上９０重量％以下となるような量とすることが望ましい。反応溶液中の溶質重量濃度は、更に好ましくは、１０重量％以上８０重量％以下となることが望ましい。溶液濃度が５％以下の場合には、重合反応が起こりにくく反応速度が低下すると共に、所望の構造物質が得られない場合があるので好ましくない。

[0176] また、上記ウレタン変性エポキシ（メタ）アクリレート樹脂としては、例えば、日本化薬株式会社製の商品名ＫＡＹＡＲＡＤ　ＵＸＥ－３０００、ＵＸＥ－３０２４が挙げられる。

[0177] 上記（Ａ５）成分はこれらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0178] （Ａ５）成分の含有量は、好ましくは（Ａ４）成分１００重量部に対して（Ａ５）成分１０～２００重量部、より好ましくは１０～１００重量部とすることにより、感光性樹脂組成物から得られる微細パターンの解像性、得られる硬化膜の柔軟性、耐薬品性が優れるため好ましい。

[0179] 本実施の形態の感光性樹脂組成物から形成した硬化膜は、柔軟性、難燃性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化後の基板の反りが小さい。

[0180] 〔実施の形態Ｃ〕

本実施の形態の感光性樹脂組成物では、（Ｅ）リン系難燃剤が有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤であり、かつ、当該感光性樹脂組成物が、更に（Ｆ）有機溶媒を含有することも可能である。

[0181] 本実施の形態の感光性樹脂組成物は、各種特性に優れる事を、本発明者らは見出したが、これは、以下の理由によるのではないかと推測している。つまり、（Ｂ）架橋ポリマー粒子は、塗膜表面に凹凸を設ける役割を果たすため塗膜乾燥後のタックフリー性に優れ、ポリマー粒子が軟質であるため硬化膜の柔軟性低下を招かない。更に、ポリマー粒子が架橋構造を有するため耐熱性や耐薬品性に優れる。更に、驚くべきことに、一般的にはフィラー成分を高充填すると繰り返し折り曲げに耐える柔軟性が低下するが、（Ａ）バイ

ンダーポリマー及び（Ｂ）架橋ポリマー粒子を組み合わせることにより、塗膜が非常に柔らかく耐折れ性に優れるものになる。これは、（Ｂ）架橋ポリマー粒子が吸油性を持つことにより、（Ｂ）架橋ポリマー粒子に硬化膜のマトリクスを構成する（Ａ）バインダーポリマーが内部に染み込むため、（Ａ）バインダーポリマーと（Ｂ）架橋ポリマーとの界面で強固な接着性が得られるため、（Ｅ）リン系難燃剤（有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤）を組み合わせた場合でも柔らかさや耐折れ性が損なわれないのではないかと推測している。また、（Ｅ）リン系難燃剤は、感光性樹脂組成物中に例えばフィラーとして存在するため、得られる硬化膜は、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化膜からの難燃剤成分のブリードアウトが発生しない。

[0182] 本実施の形態の感光性樹脂組成物では（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が非常に多いので、上述した優れた特性が、更に優れたものになっている。

[0183] 有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤とは、有機溶媒中に溶解せず固体として存在し、有機物の燃焼を抑制する効果を有する室温で固体の化合物である。

[0184] ここで、実質的に溶解しないとは、有機溶媒に全く溶解しなくてもよいし、本願発明の効果の発現を損なわない範囲であれば溶解していてもよい。本願発明の効果の発現を損なわない範囲とは、室温で有機溶媒１００重量部に対して溶解する難燃剤の重量が０．１重量部未満である。

[0185] 上記室温で有機溶媒１００重量部に対して溶解する難燃剤の重量部測定方法は、特に限定されないが、例えば、有機溶媒１００重量部に対して難燃剤を１重量部添加し、４０℃で１時間攪拌後、室温まで冷却して２４時間以上放置し、孔径０．４５μｍのＰＴＦＥメンブレンフィルターを用いて減圧濾過を行い、更に用いた有機溶媒で３回フィルターの洗浄を行い、フィルターを６０℃、減圧下で８時間乾燥を行い、フィルターの重量変化を計量することにより測定することができる。

[0186] 有機溶媒に実質的に溶解しない（Ｅ）リン系難燃剤としては特に限定されないが、例えば、トリスジエチルホスフィン酸アルミニウム、トリスメチル

エチルホスフィン酸アルミニウム、トリスジフェニルホスフィン酸アルミニウム、ビスジエチルホスフィン酸亜鉛、ビスメチルエチルホスフィン酸亜鉛、ビスジフェニルホスフィン酸亜鉛、ビスジエチルホスフィン酸チタニル、ビスメチルエチルホスフィン酸チタニル、ビスジフェニルホスフィン酸チタニル、ポリリン酸メラミン等が挙げられ、これらを単独で又は２種類以上を組み合わせて使用できる。

[0187] （Ｆ）有機溶媒としては特に限定されないが、実施の形態Ａの＜（Ａ）バインダーポリマー＞に記載した有機溶媒が挙げられる。

[0188] （Ｆ）有機溶媒を含有する本実施の形態の感光性樹脂組成物から形成した硬化膜は、柔軟性、難燃性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化後の反りが小さい。

[0189] 〔実施の形態Ｄ〕

本実施の形態の感光性樹脂組成物は、（Ｇ）着色剤を含有することも可能である。

[0190] （Ｇ）着色剤を含有する本実施の形態の感光性樹脂組成物は、各種特性に優れる事を、本発明者らは見出したが、これは、以下の理由によるのではないかと推測している。つまり、（Ｂ）架橋ポリマー粒子は、塗膜表面に凹凸を設ける役割を果たすため塗膜乾燥後のタックフリー性に優れ、塗膜を艶消しにすることができ、架橋ポリマー粒子が軟質であるため硬化膜の柔軟性低下を招かない。更に、ポリマー粒子が架橋構造を有するため耐熱性や耐薬品性に優れる。更に、驚くべきことに、一般的にはフィラー成分を高充填すると繰り返し折り曲げに耐える柔軟性が低下するが、（Ａ）バインダーポリマー及び（Ｂ）架橋ポリマー粒子を組み合わせることにより、塗膜が非常に柔らかく耐折れ性に優れるものになる。これは、（Ｂ）成分に硬化膜のマトリクスを構成する（Ａ）成分が内部に染み込むため、（Ａ）成分と（Ｂ）成分との界面で強固な接着性が得られるためではないかと推測している。更に、（Ｇ）着色剤を用いた場合でも、（Ｂ）成分と組み合わされることで（Ｂ）成分が硬化膜中で応力緩和効果を発揮し、硬化膜が繰り返し折り曲げに耐え

うる耐折れ性を発現することが可能となる。

[0191] 本実施の形態の感光性樹脂組成物では（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が非常に多いので、上述した優れた特性が、更に優れたものになっている。

[0192] （Ｇ）着色剤の具体的な色としては特に限定されず、例えば、（Ｇ１）黒色着色剤であってもよいし、（Ｇ２）白色着色剤であってもよし、その他の着色剤であってもよい。

[0193] 本願発明の（Ｇ１）黒色着色剤とは、黒色染料、黒色顔料などの他の物質を黒色に着色する効果を有する物質であり、着色性、耐熱性の観点より黒色顔料が好ましい。上記黒色顔料は、特に限定はされないが、例えば、カーボンブラック、ランプブラック、チタンブラック、グラファイト、酸化鉄、酸化銅、酸化コバルト、酸化ニッケル、鉄・マンガン複合酸化物、鉄・コバルト・クロム複合酸化物、鉄・クロム・マンガン複合酸化物、銅・クロム複合酸化物、銅・クロム・マンガン複合酸化物、アニリン系化合物、アンスラキノン系化合物、ペリレン系化合等を挙げることができ、これらは単独であるいは２種類以上を組み合わせて用いることができる。中でも特にカーボンブラックを用いた場合、高い着色性、隠蔽性が得られるため好ましい。

[0194] 本発明の（Ｇ２）白色着色剤としては特に限定されないが、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、シリカ、タルク、マイカ、水酸化アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、中空樹脂粒子挙げることができ、これらを単独で、あるいは２種類以上を組み合わせて用いることができる。中でも特に酸化チタンを用いた場合、高い着色性、反射率が得られるため好ましく、更にルチル型酸化チタンを用いた場合、着色性、隠蔽性、安定性に優れるため好ましい。

[0195] 本願発明におけるルチル型酸化チタンとは、正方晶系の結晶構造を持つチタンの酸化物であり組成式TiO_2で表される無機化合物である。製造方法は、特に限定はされないが、例えば、硫酸チタン溶液を加水分解し、得られた含水酸化チタンを焼成するいわゆる硫酸法や、ハロゲン化チタンを気相酸化

するいわゆる塩素法で製造することができる。

[0196] 硫酸法にて作製される酸化チタンにあっては、その製造工程で、たとえば亜鉛、カリウム、アルミニウム、リチウム、ニオブ、マグネシウムなどの金属またはリンなどの化合物を焼成処理剤として添加してもよい。また塩素法にて作製される酸化チタンにあっては、その製造工程における四塩化チタンの酸化過程で、たとえばアルミニウム、カリウムなどの化合物を処理剤として添加してもよい。

[0197] 特に、塩素法で製造された酸化チタンの場合、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の反射率、隠蔽性が良好であり、高温時又は光照射時の変色、反射率の低下が起こり難い点で好ましい。

[0198] 前記ルチル型酸化チタンとしては、具体的には、石原産業株式会社製の商品名タイペークＲ－５５０、Ｒ－５８０、Ｒ－６３０、Ｒ－６７０、Ｒ－６８０、Ｒ－７８０、Ｒ－７８０－２、Ｒ－８２０、Ｒ－８３０、Ｒ－８５０、Ｒ－８５５、Ｒ－９３０、Ｒ－９８０、ＣＲ－５０、ＣＲ－５０－２、ＣＲ－５７、ＣＲ－５８、ＣＲ－５８－２、ＣＲ－６０、ＣＲ－６０－２、ＣＲ－６３、ＣＲ－６７、ＣＲ－Ｓｕｐｅｒ７０、ＣＲ－８０、ＣＲ－８５、ＣＲ－９０、ＣＲ－９０－２、ＣＲ－９３、ＣＲ－９５、ＣＲ－９５３、ＣＲ－９７、ＰＦ－７３６、ＰＦ－７３７、ＰＦ－７４２、ＰＦ－６９０、ＰＦ－６９１、ＰＦ－７１１、ＰＦ－７３９、ＰＦ－７４０、ＰＣ－３、Ｓ－３０５、ＣＲ－ＥＬ、ＰＴ－３０１、ＰＴ－４０１Ｍ、ＰＴ－５０１Ａ、ＰＴ－５０１Ｒ、堺化学工業株式会社製の商品名Ｒ－３Ｌ、Ｒ－５Ｎ、Ｒ－７Ｅ、Ｒ－１１Ｐ、Ｒ－２１、Ｒ－２５、Ｒ－３２、Ｒ－４２、Ｒ－４４、Ｒ－４５Ｍ、Ｒ－６２Ｎ、Ｒ－３１０、Ｒ－６５０、ＳＲ－１、Ｄ－９１８、ＧＴＲ－１００、ＦＴＲ－７００、ＴＣＲ－５２、テイカ株式会社製の商品名ＪＲ、ＪＲＮＣ、ＪＲ－３０１、ＪＲ－４０３、ＪＲ－４０５、ＪＲ－６００Ａ、ＪＲ－６００Ｅ、ＪＲ－６０３、ＪＲ－６０５、ＪＲ－７０１、ＪＲ－８００、ＪＲ－８０５、ＪＲ－８０６、ＪＲ－１０００、ＭＴ－０１、ＭＴ－０５、ＭＴ－１０ＥＸ、ＭＴ－１００Ｓ、ＭＴ－１００ＴＶ、ＭＴ－

１００Ｚ、ＭＴ－１００ＡＱ、ＭＴ－１００ＷＰ、ＭＴ－１００ＳＡ、ＭＴ－１００ＨＤ、ＭＴ－１５０ＥＸ、ＭＴ－１５０Ｗ、ＭＴ－３００ＨＤ、ＭＴ－５００Ｂ、ＭＴ－５００ＳＡ、ＭＴ－５００ＨＤ、ＭＴ－６００Ｂ、ＭＴ－６００ＳＡ、ＭＴ－７００Ｂ、ＭＴ－７００ＨＤ、チタン工業株式会社製の商品名ＫＲ－３１０、ＫＲ－３８０、ＫＲ－３８０Ｎ、富士チタン工業株式会社製の商品名ＴＲ－６００、ＴＲ－７００、ＴＲ－７５０、ＴＲ－８４０、ＴＲ－９００等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0199] （Ｇ）着色剤を含有する本実施の形態の感光性樹脂組成物から形成した硬化膜は、隠蔽性に優れるとともに、柔軟性、難燃性、電気絶縁信頼性に優れ、硬化後の基板の反りが小さい。

実施例

[0200] 〔実施例Ａ〕

以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0201] （合成例１）

＜（Ａ）バインダーポリマー１＞

攪拌機、温度計、滴下漏斗、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてメチルトリグライム（＝１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタン）１００．０ｇを仕込み、窒素気流下で攪拌しながら８０℃まで昇温した。これに、室温で予め混合しておいた、メタクリル酸１２．０ｇ（０．１４モル）、メタクリル酸ベンジル２８．０ｇ（０．１６モル）、メタクリル酸ブチル６０．０ｇ（０．４２モル）、ラジカル重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル０．５ｇを８０℃に保温した状態で３時間かけて滴下漏斗から滴下した。滴下終了後、反応溶液を攪拌しながら９０℃まで昇温し、反応溶液の温度を９０℃に保ちながら更に２時間攪拌を行い反応させた。上記反応を行うことで分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は５０％、重量平均分子量は４８，０００、固形分の酸価は７８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。尚、固形

分濃度、重量平均分子量、酸価は下記の方法で測定した。

[0202] ＜固形分濃度＞

ＪＩＳ　Ｋ　５６０１－１－２に従って測定を行った。尚、乾燥条件は１７０℃×１時間の条件を選択した。

[0203] ＜重量平均分子量＞

下記条件で測定を行った。

使用装置　：東ソーＨＬＣ－８２２０ＧＰＣ相当品

カラム　：東ソー　ＴＳＫ　ｇｅｌ　Ｓｕｐｅｒ　ＡＷＭ－Ｈ（６．０ｍｍＩ．Ｄ．×１５ｃｍ）×２本

ガードカラム：東ソー　ＴＳＫ　ｇｕａｒｄ　ｃｏｌｕｍｎ　Ｓｕｐｅｒ　ＡＷ－Ｈ

溶離液　：３０ｍＭ　ＬｉＢｒ＋２０ｍＭ　H_3PO_4　ｉｎ　ＤＭＦ

流速　：０．６ｍＬ／ｍｉｎ

カラム温度　：４０℃

検出条件　：ＲＩ：ポラリティ（＋）、レスポンス（０．５ｓｅｃ）

試料濃度　：約５ｍｇ／ｍＬ

標準品　：ＰＥＧ（ポリエチレングリコール）

＜酸価＞

ＪＩＳ　Ｋ　５６０１－２－１に従って測定を行った。

[0204] （合成例２）

＜（Ａ）バインダーポリマー２＞

攪拌機、温度計、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてメチルトリグライム（＝１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタン）３０．００ｇを仕込み、これに、ノルボルネンジイソシアネート１０．３１ｇ（０．０５０モル）を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら８０℃に加温して溶解させた。この溶液に、ポリカーボネートジオール５０．００ｇ（０．０２５モル）（旭化成株式会社製、製品名ＰＣＤＬ　Ｔ５６５２、重量平均分子量２０００）及び２－ヒドロキシエチルメタクリレート６．５１ｇ（０．

０５０モル）をメチルトリグライム３０．００ｇに溶解した溶液を１時間かけて添加した。この溶液を５時間８０℃で加熱攪拌を行い反応させた。上記反応を行うことで分子内にウレタン結合及びメタクリロイル基を含有する樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は５３％、重量平均分子量は５，２００であった。尚、固形分濃度、重量平均分子量は合成例１と同様の方法で測定した。

[0205] （合成例３）

＜（Ａ）バインダーポリマー３＞

攪拌機、温度計、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてメチルトリグライム（＝１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタン）３０．００ｇを仕込み、これに、ノルボルネンジイソシアネート１０．３１ｇ（０．０５０モル）を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら８０℃に加温して溶解させた。この溶液に、ポリカーボネートジオール５０．００ｇ（０．０２５モル）（旭化成株式会社製、製品名ＰＣＤＬ　Ｔ５６５２、重量平均分子量２０００）及び２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸３．７０ｇ（０．０２５モル）をメチルトリグライム３０．００ｇに溶解した溶液を１時間かけて添加した。この溶液を５時間８０℃で加熱攪拌を行い反応させた。上記反応を行うことで分子内にウレタン結合及びカルボキシル基を含有する樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は５２％、重量平均分子量は５，６００、固形分の酸価は２２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。尚、固形分濃度、重量平均分子量、酸価は合成例１と同様の方法で測定した。

[0206] （合成例４）

＜（Ａ）バインダーポリマー４＞

攪拌機、温度計、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてメチルトリグライム（＝１，２-ビス（２-メトキシエトキシ）エタン）４０．００ｇを仕込み、これに、ノルボルネンジイソシアネート２０．６２ｇ（０．１００モル）を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら８０℃に加温して溶解させた。この溶液に、ポリカーボネートジオール５０．００ｇ（０．０２

５モル）（旭化成株式会社製、製品名ＰＣＤＬ　Ｔ５６５２、重量平均分子量２０００）、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸３．７０ｇ（０．０２５モル）及び２－ヒドロキシエチルメタクリレート１３．０２ｇ（０．１００モル）をメチルトリグライム４０．００ｇに溶解した溶液を１時間かけて添加した。この溶液を５時間８０℃で加熱攪拌を行い反応させた。上記反応を行うことで分子内にウレタン結合、カルボキシル基及び（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は５２％、重量平均分子量は８，６００、固形分の酸価は１８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。尚、固形分濃度、重量平均分子量、酸価は合成例１と同様の方法で測定した。

[0207]　（合成例５）

＜（Ａ）バインダーポリマー５＞

攪拌機、温度計、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてメチルトリグライム（＝１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタン）３５．００ｇを仕込み、これに、ノルボルネンジイソシアネート１０．３１ｇ（０．０５０モル）を仕込み、窒素気流下で攪拌しながら８０℃に加温して溶解させた。この溶液に、ポリカーボネートジオール５０．００ｇ（０．０２５モル）（旭化成株式会社製、製品名ＰＣＤＬ　Ｔ５６５２、重量平均分子量２０００）をメチルトリグライム３５．００ｇに溶解した溶液を１時間かけて添加した。この溶液を２時間８０℃で加熱攪拌を行った。反応終了後、３，３’，４，４’－オキシジフタル酸二無水物（以下、ＯＤＰＡ）１５．５１ｇ（０．０５０モル）を前述の反応溶液に添加した。添加後に１９０℃に加温して１時間反応させた。この溶液を８０℃まで冷却し純水３．６０ｇ（０．２００モル）を添加した。添加後に１１０℃まで昇温し５時間加熱還流した。上記反応を行うことで分子内にウレタン結合、カルボキシル基及びイミド基を含有する樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は５３％、重量平均分子量は９，２００、固形分の酸価は８６ｍｇＫＯＨ／ｇであった。尚、固形分濃度、重量平均分子量、酸価は合成例１と同様の方法で

測定した。

[0208] （実施例１～６）

＜感光性樹脂組成物の調製＞

合成例で得られた（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）架橋ポリマー粒子、（Ｃ）熱硬化性樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、（Ｅ）リン系難燃剤、その他成分、及び有機溶媒を添加して感光性樹脂組成物を作製した。それぞれの構成原料の樹脂固形分での配合量及び原料の種類を表１に記載する。なお、表中の溶媒である１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタンは上記合成した樹脂溶液に含まれる溶剤も含めた全溶剤量である。感光性樹脂組成物ははじめに一般的な攪拌翼のついた攪拌装置で混合し、その後３本ロールミルで２回パスし均一な溶液とした。グラインドメーターにて粒子径を測定したところ、いずれも１０μｍ以下であった。混合溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して下記評価を実施した。

[0209] [表1]

単位：重量部

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(A)成分	バインダーポリマー１	42.0	-	-	-	-	-
	バインダーポリマー２	-	18.0	-	-	-	-
	バインダーポリマー３	-		42.0	42.0	42.0	42.0
	バインダーポリマー４	18.0	-	18.0	18.0	18.0	18.0
	バインダーポリマー５	-	42.0	-	-	-	-
(B)成分	ﾀﾞｲﾐｯｸﾋﾞｰｽﾞ UCN-8070CM ｸﾘｱｰ <1>	35.0	35.0	35.0	18.0	60.0	-
	ｶﾞﾝﾂﾊﾟｰﾙ GB-05S <2>	-	-	-	-	-	30.0
(C)成分	TEPIC-SP <3>	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(D)成分	IRUGACURE369 <4>	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
(E)成分	Exolit OP-935 <5>	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
その他成分	FANCRYL FA-321M <6>	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	ﾌﾛｰﾚﾝ AC-2000 <7>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
溶媒	1,2-ﾋﾞｽ(2-ﾒﾄｷｼｴﾄｷｼ)ｴﾀﾝ	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A)成分 100 重量部に対する(B)成分の配合量（重量部）		58.3	58.3	58.3	30	100	58.3
(A2)成分100重量部に対する(B)成分の配合量（重量部）		194.4	194.4	194.4	100.0	333.3	194.4

＜１＞大日精化工業株式会社製　分子内にウレタン結合を含有する架橋ポリ

マー粒子の製

品名、平均粒子径７μｍ

＜２＞ガンツ化成株式会社製　架橋ポリメタクリル酸ブチル系架橋ポリマー粒子の製品名、平均粒子径５μｍ

＜３＞日産化学株式会社製　多官能エポキシ樹脂（トリグリシジルイソシアヌレート）の製品名

＜４＞ＢＡＳＦジャパン株式会社製　光重合開始剤の製品名

＜５＞クラリアントジャパン株式会社製　ホスフィン酸塩の製品名

＜６＞日立化成工業株式会社製　ＥＯ変性ビスフェノールＡジメタクリレートの製品名

＜７＞共栄社化学株式会社製　ブタジエン系消泡剤の製品名

＜ポリイミドフィルム上への塗膜の作製＞

上記感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリケーターを用いて、２５μｍのポリイミドフィルム（株式会社カネカ製：商品名２５ＮＰＩ）に最終乾燥厚みが２０μｍになるように１００ｍｍ×１００ｍｍの面積に流延・塗布し、８０℃で２０分乾燥した後、３００ｍＪ／ｃｍ^{2}の積算露光量の紫外線を照射して露光した。次いで、１．０重量％の炭酸ナトリウム水溶液を３０℃に加熱した溶液を用いて、１．０ｋｇｆ／ｍｍ^{2}の吐出圧で９０秒スプレー現像を行った。現像後、純水で十分洗浄した後、１５０℃のオーブン中で３０分加熱硬化させてポリイミドフィルム上に感光性樹脂組成物の硬化膜を作製した。

[0210]　＜硬化膜の評価＞

以下の項目につき評価を行った。評価結果を表２に記載する。

[0211]　（ｉ）感光性

上記＜ポリイミドフィルム上への塗膜の作製＞の項目と同様の方法で得られた硬化膜の表面観察を行い判定した。ただし、露光は、ライン幅／スペース幅＝１００μｍ／１００μｍのネガ型フォトマスクを置いて露光した。

○：ポリイミドフィルム表面に顕著な線太りや現像残渣無くライン幅／スペ

ース幅＝１００／１００μｍの感光パターンが描けているもの。

×：ポリイミドフィルム表面にライン幅／スペース幅＝１００／１００μｍの感光パターンが描けていないもの。

[0212] （ｉｉ）タックフリー性

上記感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリケーターを用いて、２５μｍのポリイミドフィルム（株式会社カネカ製：商品名２５ＮＰＩ）に最終乾燥厚みが２０μｍになるように１００ｍｍ×１００ｍｍの面積に流延・塗布し、８０℃で２０分乾燥して溶媒乾燥後の塗膜を作製した。塗膜のタックフリー性の評価方法は、作製した溶媒乾燥後の塗膜付きフィルムを５０ｍｍ×３０ｍｍの短冊に切り出して、塗膜を内側にして塗膜面同士を重ね合わせ、重ね合わせた部分に３００ｇの荷重を３秒間のせた後、荷重を取り除き、塗膜面を引き剥がした時の状態を観察した。

○：塗膜同士の貼り付きがなく、塗膜に貼り付き跡も残っていない。

△：塗膜同士が少し貼り付き、塗膜に貼り付き跡が残っている。

×：塗膜同士が完全に貼り付いて引き剥がせない。

[0213] （ｉｉｉ）耐折れ性

上記＜ポリイミドフィルム上への塗膜の作製＞の項目と同様の方法で、２５μｍ厚みのポリイミドフィルム（株式会社カネカ製アピカル２５ＮＰＩ）表面に２０μｍ厚みの感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。硬化膜積層フィルムの耐折れ性の評価方法は、硬化膜積層フィルムを５０ｍｍ×１０ｍｍの短冊に切り出して、硬化膜を外側にして２５ｍｍのところで１８０°に折り曲げ、折り曲げ部に５ｋｇの荷重を３秒間のせた後、荷重を取り除き、折り曲げ部の頂点を顕微鏡で観察した。顕微鏡観察後、折り曲げ部を開いて、再度５ｋｇの荷重を３秒間乗せた後、荷重を取り除き完全に硬化膜積層フィルムを開いた。上記操作を繰り返し、折り曲げ部にクラックが発生する回数を折り曲げ回数とした。

○：折り曲げ回数５回で硬化膜にクラックが無いもの。

△：折り曲げ回数３回で硬化膜にクラックが無いもの。

×：折り曲げ１回目に硬化膜にクラックが発生するもの。

[0214] （ｉｖ）電気絶縁信頼性

フレキシブル銅貼り積層版（電解銅箔の厚み１２μｍ、ポリイミドフィルムは株式会社カネカ製アピカル２５ＮＰＩ、ポリイミド系接着剤で銅箔を接着している）上にライン幅／スペース幅＝１００μｍ／１００μｍの櫛形パターンを作製し、１０容量％の硫酸水溶液中に１分間浸漬した後、純水で洗浄し銅箔の表面処理を行った。その後、上記＜ポリイミドフィルム上への塗膜の作製＞の項目と同様の方法で櫛形パターン上に２０μｍ厚みの感光性樹脂組成物の硬化膜を作製し試験片の作製を行った。８５℃、８５％ＲＨの環境試験機中で試験片の両端子部分に１００Ｖの直流電流を印加し、絶縁抵抗値の変化やマイグレーションの発生などを観察した。

○：試験開始後、１０００時間で１０の８乗以上の抵抗値を示し、マイグレーション、デンドライトなどの発生が無いもの。

×：試験開始後、１０００時間でマイグレーション、デンドライトなどの発生があるもの。

[0215] （ｖ）半田耐熱性

上記＜ポリイミドフィルム上への塗膜の作製＞の項目と同様の方法で、７５μｍ厚みのポリイミドフィルム（株式会社カネカ製アピカル７５ＮＰＩ）表面に２０μｍ厚みの感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。得られた硬化膜積層フィルムを２６０℃で完全に溶解してある半田浴に感光性樹脂組成物

の硬化膜が塗工してある面が接する様に浮かべて１０秒後に引き上げた。その操作を３回

行い、フィルム表面の状態を観察した。

○：塗膜に異常がない。

×：塗膜に膨れや剥がれなどの異常が発生する。

[0216] （ｖｉ）反り

上記＜ポリイミドフィルム上への塗膜の作製＞の項目と同様の方法で、２

５μm厚みのポリイミドフィルム（株式会社カネカ製アピカル２５ＮＰＩ）表面に２０μm厚みの感光性樹脂組成物の硬化膜積層フィルムを作製した。得られた硬化膜積層フィルムを５０ｍｍ×５０ｍｍの面積に切り出して平滑な台の上に塗布膜が上面になるように置き、フィルム端部の反り高さを測定した。測定部位の模式図を図１に示す。ポリイミドフィルム表面での反り量が少ない程、プリント配線板表面での応力が小さくなり、プリント配線板の反り量も低下することになる。反り量は５ｍｍ以下であることが好ましい。尚、筒状に丸まる場合は×とした。

[0217] （ｖｉｉ）難燃性

プラスチック材料の燃焼性試験規格ＵＬ９４ＶＴＭに従い、以下のように燃焼性試験を行った。上記＜ポリイミドフィルム上への塗膜の作製＞の項目と同様の方法で、２５μm厚みのポリイミドフィルム（株式会社カネカ製：商品名アピカル２５ＮＰＩ）両面に２０μm厚みの感光性樹脂組成物硬化膜積層フィルムを作製した。上記作製したサンプルを寸法：５０ｍｍ幅×２００ｍｍ長さ×７５μm厚み（ポリイミドフィルムの厚みを含む）に切り出し、１２５ｍｍの部分に標線を入れ、直径約１３ｍｍの筒状に丸め、標線よりも上の重ね合わせ部分（７５ｍｍの箇所）、及び、上部に隙間がないようにＰＩテープを貼り、燃焼性試験用の筒を２０本用意した。そのうち１０本は（１）２３℃／５０％相対湿度／４８時間で処理し、残りの１０本は（２）７０℃で１６８時間処理後無水塩化カルシウム入りデシケーターで４時間以上冷却した。これらのサンプルの上部をクランプで止めて垂直に固定し、サンプル下部にバーナーの炎を３秒間近づけて着火する。３秒間経過したらバーナーの炎を遠ざけて、サンプルの炎や燃焼が何秒後に消えるか測定する。

○：各条件（（１）、（２））につき、サンプルからバーナーの炎を遠ざけてから平均（１０本の平均）で１０秒以内、最高で１０秒以内に炎や燃焼が停止し自己消火し、かつ、評線まで燃焼が達していないもの。

×：１本でも１０秒以内に消火しないサンプルがあったり、炎が評線以上のところまで上昇して燃焼するもの。

[0218] （ｖｉｉｉ）伸び

上記<ポリイミドフィルム上への塗膜の作製>の項目と同様の方法で、１２．５μｍ厚みの電解銅箔表面に４０μｍ厚みの感光性樹脂組成物の硬化膜積層銅箔を作製した。得られた感光性樹脂組成物の硬化膜積層銅箔の銅箔を塩化第二鉄４０％水溶液を用いてエッチアウトし、単層の感光性樹脂組成物硬化膜を作製した。得られた硬化膜を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　７１２７に従って引張り試験を行い伸びの測定を行った。

[0219] （ｉｘ）弾性率

上記（ｖｉｉｉ）伸びの項目と同様の方法で単層の感光性樹脂組成物硬化膜を作製した。得られた硬化膜を用いて、ＪＩＳ　Ｋ　７１２７に従って引張り試験を行い弾性率の測定を行った。

[0220] [表2]

評価項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
感光性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ﾀｯｸﾌﾘｰ性	○	○	○	○	○	○	×	○	×
耐折れ性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
電気絶縁信頼性	○	○	○	○	○	○	×	○	○
半田耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
反り(mm)	2.0	2.0	1.0	2.5	0.5	1.0	2.0	×	1.0
難燃性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
伸び(%)	24	42	54	23	64	28	21	3	36
弾性率(GPa)	0.8	0.8	0.5	1.0	0.3	0.7	1.0	2.6	1.2

（比較例１）

攪拌機、温度計、冷却管及び空気導入管付き反応容器に空気を導入させた後、ポリカーボネートジオール（ダイセル化学工業株式会社製、製品名プラクセルＣＤ２０５ＰＬ、数平均分子量：５００）１９６．８０ｇ（０．３９ｍｏｌ）、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸５８．３０（０．３９ｍｏｌ）ｇ、ジエチレングリコール３７．６０ｇ（０．３５ｍｏｌ）、１，４－シクロヘキサンジメタノールモノアクリレート１４８．１０ｇ（０．７５ｍｏｌ）ｇ、ｐ－メトキシフェノール０．５５ｇ、ジブチル錫ジラウレート０．５５ｇ、メチルエチルケトン１１０．２０ｇを仕込み、空気気流下

で６５℃まで均一撹拌しながら昇温した。滴下容器にトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート３０５．９０ｇ（１．４６ｍｏｌ）を仕込み、６５℃で均一撹拌しながら３時間かけて反応容器に滴下した。滴下終了後、滴下容器をメチルエチルケトン７６．５０ｇを用いて洗浄し、洗浄後の溶液は反応容器にそのまま投入した。さらに均一撹拌しながら２時間保温した後、７５℃に昇温し、５時間均一撹拌を行った。次いで、反応容器内にメタノール９．３０ｇを添加し、６０℃で３０分均一撹拌を行った。その後メチルエチルケトンを５６．４０ｇ添加し、透明な樹脂溶液を得た。上記反応を行うことで分子内にウレタン結合及びメタクリロイル基を含有する樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は７５％、重量平均分子量は１４，８００であった。尚、固形分濃度、重量平均分子量は合成例１と同様の方法で測定した。得られた樹脂溶液を６６．７ｇ（固形分として５０ｇ）、ラジカル重合性化合物として２，２’－ビス（４－メタクリロキシペンタエトキシフェニル）プロパン３０ｇ、バインダー樹脂としてメタクリル酸、メタクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルを重量比２２：７１：７の割合で共重合させた樹脂溶液（重量平均分子量８０，０００、固形分の酸価１４３ｍｇＫＯＨ／ｇ、メチルセルソルブ／トルエン＝６／４（重量比）に固形分濃度４０％になるように溶解させた溶液）を１６２．５ｇ（固形分として６５ｇ）、光重合開始剤としてベンゾフェノン３．５ｇ及びＮ，Ｎ’－テトラエチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン０．１ｇ、熱硬化性樹脂としてイソシアヌレート型ヘキサメチレンジイソシアネート系イソシアネート化合物とブロック剤としてメチルエチルケトンオキシムを反応させて得られるブロック化イソシアネート化合物の７５％メチルエチルケトン溶液２０ｇ（固形分として１５ｇ）、リン系難燃剤としてＣＲ－７４７（大八化学工業株式会社製の製品名）４０ｇ、希釈剤としてアセトン８５ｇを配合・撹拌して３本ロールミルにて分散させて感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物を実施例１と同様の方法で物性評価を行った。その結果を表２に記載する。尚、上記感光性樹脂組成物には、（Ｂ）成分が含まれない。

[0221] （比較例２）

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂ＹＤＣＮ－７０３（東都化成株式会社製、エポキシ当量２００）１００．００ｇに、カルビトールアセテート８０．００ｇを加え、撹拌下１２０℃で加熱溶解させた。６０℃まで冷却した後、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子のエマルション（ガラス転移温度－８℃、固形分４６．０％）４３．４８ｇ（固形分として２０．００ｇ）を加え、撹拌下で１３０℃まで昇温し、水を完全に除去した。次いで、アクリル酸３６．９０ｇ、塩化第二クロム六水和物０．１４ｇおよびメチルハイドロキノン０．１１ｇを加え、１１０℃で３時間反応させた。反応物の酸価が３．０ｍｇＫＯＨ／ｇになり、アクリロイル基の導入が確認された。次に、テトラヒドロ無水フタル酸４５．６０ｇ、エチルカルビトールアセテート２９．００ｇおよび無水塩化リチウム０．１４ｇを加え、１００℃で３時間反応させて、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子を６．４％と、酸価９０ｍｇＫＯＨ／ｇの光硬化性樹脂を５８．６％含むエチルカルビトールアセテートとの混合樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を９０ｇ（固形分としてポリマー微粒子５．８ｇ、光硬化性樹脂５２．７ｇ）、多官能モノマーとしてペンタエリスリトールテトラアクリレート１５．０ｇ、希釈剤としてエチルカルビトールアセテート２０．０ｇ、光重合開始剤としてイルガキュア９０７（ＢＡＳＦジャパン株式会社製の製品名）を８．０ｇ、熱硬化性樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂２０．０ｇ、エポキシ硬化剤としてジシアンジアミド２．０ｇ、充填剤として硫酸バリウム３０．０ｇ、消泡剤として共栄社化学株式会社製の製品名フローレンＡＣ３００を１．２ｇ、顔料としてフタロシアニングリーン０．６ｇを配合・撹拌して３本ロールにて分散させて感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物を実施例１と同様の方法で物性評価を行った。その結果を表２に記載する。尚、上記感光性樹脂組成物には、（Ｅ）成分が含まれない。また、（Ｂ）成分の配合量は、分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する光硬化性樹脂１００重量部に対して１１．０重量部である。

[0222] （比較例３）

実施例３で用いたダイミックビーズＵＣＮ－８０７０ＣＭクリヤーに代えて、コアシェル多層構造を持つ架橋ポリマー微粒子（ガンツ化成株式会社製、商品名スタフィロイドＡＣ－３８１６、平均粒子径０．５μｍ）を用いて実施例１と同様の方法で物性評価を行った。その結果を表２に記載する。

[0223] 〔実施例Ｂ〕

＜（Ａ）バインダーポリマー１～５＞

本実施例Ｂでは、実施例１で用いた（Ａ）バインダーポリマー１～５と同じバインダーポリマーを用いた。（Ａ）バインダーポリマー１～５の合成方法については既に説明したので、ここではその説明を省略する。

[0224] （実施例７～１２）

＜感光性樹脂組成物（黒色）の調製＞

（Ａ）バインダーポリマー、（Ｂ）架橋ポリマー粒子、（Ｃ）熱硬化性樹脂、（Ｄ）光重合開始剤、（Ｅ）リン系難燃剤、（Ｇ）着色剤（黒色）、その他成分、及び有機溶媒を添加して黒色感光性樹脂組成物を作製した。それぞれの構成原料の樹脂固形分での配合量及び原料の種類を表３に記載する。なお、表中の溶媒である１，２－ビス（２－メトキシエトキシ）エタンは上記合成した樹脂溶液に含まれる溶剤も含めた全溶剤量である。黒色感光性樹脂組成物は、はじめに一般的な攪拌翼のついた攪拌装置で混合し、その後３本ロールミルで２回パスし均一な溶液とした。グラインドメーターにて粒子径を測定したところ、いずれも１０μｍ以下であった。混合溶液を脱泡装置で溶液中の泡を完全に脱泡して下記評価を実施した。

[0225]

[表3]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
(A)成分	バインダーポリマー１	42.0	－	－	－	－	－
	バインダーポリマー２	－	18.0	－	－	－	－
	バインダーポリマー３	－		42.0	42.0	42.0	42.0
	バインダーポリマー４	18.0	－	18.0	18.0	18.0	18.0
	バインダーポリマー５	－	42.0	－	－	－	－
(B)成分	ﾀﾞｲﾐｯｸﾋﾞｰｽﾞ UCN-8070CM ｸﾘﾔｰ <1>	30.0	30.0	30.0	18.0	60.0	－
	ｶﾞﾝﾂﾊﾟｰﾙ GB-05S <2>	－	－	－	－	－	30.0
(C)成分	TEPIC-SP <3>	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
(D)成分	IRUGACURE OXE-02 <4>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
(E)成分	Exolit OP-935 <5>	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
(G)成分	#2600 <6>	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
その他成分	FANCRYL FA-321M <7>	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
	ﾌﾛｰﾚﾝ AC-2000 <8>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
溶媒	1,2-ﾋﾞｽ(2-ﾒﾄｷｼｴﾄｷｼ)ｴﾀﾝ	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A)成100重量部に対する(B)成分の配合量（重量部）		50	50	50	30	100	50

＜１＞大日精化工業株式会社製　分子内にウレタン結合を含有する架橋ポリマー粒子の製品名、平均粒子径７μｍ

＜２＞ガンツ化成株式会社製　架橋ポリメタクリル酸ブチル系架橋ポリマー粒子の製品名、平均粒子径５μｍ

＜３＞日産化学株式会社製　多官能エポキシ樹脂（トリグリシジルイソシアヌレート）の製品名

＜４＞ＢＡＳＦジャパン株式会社製　オキシムエステル系光重合開始剤の製品名

＜５＞クラリアントジャパン株式会社製　リン系難燃剤（ジエチルホスフィン酸アルミニ

ウム塩）の製品名、平均粒子径２．５μｍ

＜６＞三菱化学株式会社製　黒色着色剤（カーボンブラック）の製品名

＜７＞日立化成工業株式会社製　ＥＯ変性ビスフェノールＡジメタクリレートの製品名

＜８＞共栄社化学株式会社製　ブタジエン系消泡剤の製品名

＜ポリイミドフィルム上への塗膜の作製＞

上記黒色感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリケーターを用いて、２５μｍのポリイミドフィルム（株式会社カネカ製：商品名２５ＮＰＩ）に最終乾燥厚みが２０μｍになるように１００ｍｍ×１００ｍｍの面積に流延・塗布し、８０℃で２０分乾燥した後、３００ｍＪ／ｃｍ２の積算露光量の紫外線を照射して露光した。次いで、１．０重量％の炭酸ナトリウム水溶液を３０℃に加熱した溶液を用いて、１．０ｋｇｆ／ｍｍ^{2}の吐出圧で９０秒スプレー現像を行った。現像後、純水で十分洗浄した後、１５０℃のオーブン中で３０分加熱硬化させてポリイミドフィルム上に黒色感光性樹脂組成物の硬化膜を作製した。

[0226] ＜硬化膜の評価＞

（ｉ）感光性、（ｉｉ）タックフリー性、（ｉｉｉ）耐折れ性、（ｉｖ）電気絶縁信頼性、（ｖ）半田耐熱性、（ｖｉ）反り、（ｖｉｉ）難燃性、および、（ｖｉｉｉ）隠蔽性につき評価を行った。評価結果を表４に記載する。

[0227] （ｖｉｉｉ）隠蔽性以外の評価方法については、既に〔実施例１〕にて説明したので、ここではその説明を省略する。以下に、（ｖｉｉｉ）隠蔽性の評価方法について説明する。

[0228] （ｖｉｉｉ）隠蔽性

１ｍｍ角のマス目を有する方眼紙の上に上記（ｖｉ）反りの項目で得られた試験片を置き、目視にて試験片の上からマス目を確認する方法で隠蔽性の評価を行った。

○：マス目が見えないもの。

×：マス目が見えるもの。

[0229]

［表4］

評価項目	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例4	比較例5	比較例6
感光性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
タックフリー性	○	○	○	○	○	○	×	×	○
耐折れ性	○	○	○	○	○	○	×	○	×
電気絶縁信頼性	○	○	○	○	○	○	○	×	○
半田耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
反り(mm)	1.0	1.0	0.5	1.3	0.2	0.5	×	2.0	×
難燃性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
遮蔽性	○	○	○	○	○	○	○	○	×

（比較例４）

攪拌機、温度計、冷却管及び空気導入管付き反応容器に空気を導入させた後、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（ＤＩＣ株式会社製、製品名エピクロンＮ－６８０、エポキシ当量２１０）２１０．０ｇ、カルビトールアセテート９６．４ｇを仕込み、加熱溶解した。次いで、重合禁止剤としてハイドロキノン０．４６ｇ、反応触媒としてトリフェニルホスフィン１．３８ｇを仕込み、空気気流下で９５℃まで均一撹拌しながら昇温した。次いで、滴下容器にアクリル酸７２．０ｇを仕込み、９５～１０５℃に加熱しながら反応容器にアクリル酸を滴下し、滴下終了後、酸価が３．０ＫＯＨｍｇ／ｇ以下になるまで約１６時間反応させた。次いで、反応溶液を８０～９０℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物７６．０ｇを仕込み、８時間反応させ樹脂溶液を得た。上記反応を行うことで光硬化性樹脂を含有する樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は６５％、酸価は７８ＫＯＨｍｇ／ｇであった。尚、固形分濃度、酸価は合成例１と同様の方法で測定した。得られた樹脂溶液を１５４ｇ（固形分として１００ｇ）、ラジカル重合性化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート１８ｇ、光重合開始剤として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（ＢＡＳＦジャパン株式会社製、製品名イルガキュア９０７）１５ｇ、２，４－ジエチルチオキサントン１ｇ、及び４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン０．１ｇ、多官能エポキシ樹脂として

ビスフェノールＡジグリシジルエーテル２５ｇ及びトリグリシジルイソシアヌレート１５ｇ、カーボンブラック（三菱化学株式会社製、製品名カーボンブラックＭ－５０）２．２ｇ、硬化触媒としてメラミン５ｇ、シリコーン系消泡剤３ｇ、有機ベントナイト３ｇ、硫酸バリウム１４０ｇ、及びジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート１８ｇを配合・攪拌して３本ロールミルにて分散させて黒色感光性樹脂組成物とした。この黒色感光性樹脂組成物を実施例７と同様の方法で物性評価を行った。その結果を表４に記載する。尚、上記黒色感光性樹脂組成物には、（Ｂ）成分、（Ｅ）成分が含まれない。

[0230] （比較例５）

バインダーポリマーとしてメタクリル酸、メタクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルを重量比１７：６２：２１の割合で共重合させた樹脂溶液（重量平均分子量１１０，０００、固形分の酸価１１０ｍｇＫＯＨ／ｇ、メチルセルソルブ／トルエン＝６／４（重量比）に固形分濃度４０％になるように溶解させた溶液）を１５０ｇ（固形分として６０ｇ）、ウレタン結合を含有する樹脂としてウレタン変性エポキシアクリレート樹脂（日本化薬株式会社製、製品名ＫＡＹＡＲＡＤ　ＵＸＥ－３０２４、固形分濃度６５％、重量平均分子量１０，０００、固形分の酸価６０ｍｇＫＯＨ／ｇ）を１５．４ｇ（固形分として１０ｇ）及びウレタン・不飽和オリゴマー（末端にヒドロキシル基を有するポリカーボネート化合物３モルと、イソホロンジイソシアネート４モルと、２－ヒドロキシエチルアクリレート２モルを反応させて得られた光重合化合物）を固形分として４５ｇ、黒色顔料としてカーボンブラックを１．５ｇ、ラジカル重合性化合物としてビスフェノールＡ骨格エチレンオキサイド変性ジメタクリレートを３０ｇ、光重合開始剤として２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１（ＢＡＳＦジャパン株式会社製、製品名イルガキュア３６９）を２．５ｇ、熱硬化性樹脂としてメラミン誘導体を１７ｇ、その他成分としてメチルエチルケトン４５ｇ、トルエン２０ｇを配合・攪拌して３本ロールミルにて分散さ

せて黒色感光性樹脂組成物とした。この黒色感光性樹脂組成物を実施例７と同様の方法で物性評価を行った。その結果を表４に記載する。尚、上記黒色感光性樹脂組成物には、（Ｂ）成分、（Ｅ）成分が含まれない。

[0231] （比較例６）

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂ＹＤＣＮ－７０３（東都化成株式会社製、エポキシ当量２００）１００．００ｇに、カルビトールアセテート８０．００ｇを加え、撹拌下１２０℃で加熱溶解させた。６０℃まで冷却した後、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子のエマルション（ガラス転移温度－８℃、固形分４６．０％）４３．４８ｇ（固形分として２０．００ｇ）を加え、撹拌下で１３０℃まで昇温し、水を完全に除去した。次いで、アクリル酸３６．９０ｇ、塩化第二クロム六水和物０．１４ｇおよびメチルハイドロキノン０．１１ｇを加え、１１０℃で３時間反応させた。反応物の酸価が３．０ｍｇＫＯＨ／ｇになり、アクリロイル基の導入が確認された。次に、テトラヒドロ無水フタル酸４５．６０ｇ、エチルカルビトールアセテート２９．００ｇおよび無水塩化リチウム０．１４ｇを加え、１００℃で３時間反応させて、（メタ）アクリル酸エステル系ポリマー微粒子を６．４％と、酸価９０ｍｇＫＯＨ／ｇの光硬化性樹脂を５８．６％含むエチルカルビトールアセテートとの混合樹脂溶液を得た。得られた樹脂溶液を９０ｇ（固形分としてポリマー微粒子５．８ｇ、光硬化性樹脂５２．７ｇ）、多官能モノマーとしてペンタエリスリトールテトラアクリレート１５．０ｇ、希釈剤としてエチルカルビトールアセテート２０．０ｇ、光重合開始剤としてイルガキュア９０７（ＢＡＳＦジャパン株式会社製の製品名）を８．０ｇ、熱硬化性樹脂としてフェノールノボラック型エポキシ樹脂２０．０ｇ、エポキシ硬化剤としてジシアンジアミド２．０ｇ、充填剤として硫酸バリウム３０．０ｇ、消泡剤として共栄社化学株式会社製の製品名フローレンＡＣ３００を１．２ｇ、顔料としてフタロシアニングリーン０．６ｇを配合・撹拌して３本ロールにて分散させて感光性樹脂組成物とした。この感光性樹脂組成物を実施例７と同様の方法で物性評価を行った。その結果を表４に記載する。

尚、上記感光性樹脂組成物には、（Ｅ）成分、（Ｇ）成分が含まれない。

[0232] 本発明は、以上説示した各構成に限定されるものではなく、請求の範囲に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態や実施例にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態や実施例についても本発明の技術的範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0233] 本発明は、樹脂フィルム、絶縁膜、および、絶縁膜付きプリント配線板などに利用することができる。

符号の説明

[0234] 1 感光性樹脂組成物を積層したポリイミドフィルム

2 反り量

3 平滑な台

請求の範囲

［請求項1］　少なくとも

（Ａ）バインダーポリマー、

（Ｂ）架橋ポリマー粒子、

（Ｃ）熱硬化性樹脂、

（Ｄ）光重合開始剤、

（Ｅ）リン系難燃剤

を含有し、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して３０～１００重量部であり、前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の平均粒子径が、１～１０μｍであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

［請求項2］　前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ１）分子内にウレタン結合を含有する樹脂を含有することを特徴とする請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項3］　前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂を含有することを特徴とする請求項１または２に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項4］　前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、前記（Ａ２）分子内に（メタ）アクリロイル基を含有する樹脂１００重量部に対して５０重量部より多く５００重量部以下であることを特徴とする請求項３に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項5］　前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ３）分子内に（メタ）アクリロイル基を実質的に含有しない樹脂を含有することを特徴とする請求項１～４のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項6］　前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子が、分子内にウレタン結合を含有する架橋ポリマー粒子であることを特徴とする請求項１～５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項7］　前記（Ｅ）リン系難燃剤が、ホスフィン酸塩であることを特徴とす

る請求項１～６のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項8］　前記（Ｅ）リン系難燃剤の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して５～１００重量部であることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項9］　前記（Ｂ）架橋ポリマー粒子の配合量が、（Ａ）バインダーポリマー１００重量部に対して５０重量部より多く１００重量部以下であることを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項10］　前記（Ａ）バインダーポリマーが、（Ａ４）分子内にラジカル重合性基を実質的に含有せず、かつウレタン結合及びカルボキシル基を含有する樹脂、および、（Ａ５）分子内にラジカル重合性基を含有し、かつウレタン結合を含有する樹脂、を含有することを特徴とする請求項１～９のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項11］　更に（Ｆ）有機溶媒を含有し、

前記（Ｅ）リン系難燃剤が、有機溶媒に実質的に溶解しない難燃剤であることを特徴とする請求項１～１０のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項12］　更に（Ｇ）着色剤を含有することを特徴とする請求項１～１１のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

［請求項13］　少なくとも請求項１～１２のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を基材表面に塗布した後、乾燥して得られた樹脂フィルム。

［請求項14］　請求項１３に記載の樹脂フィルムを硬化させて得られる絶縁膜。

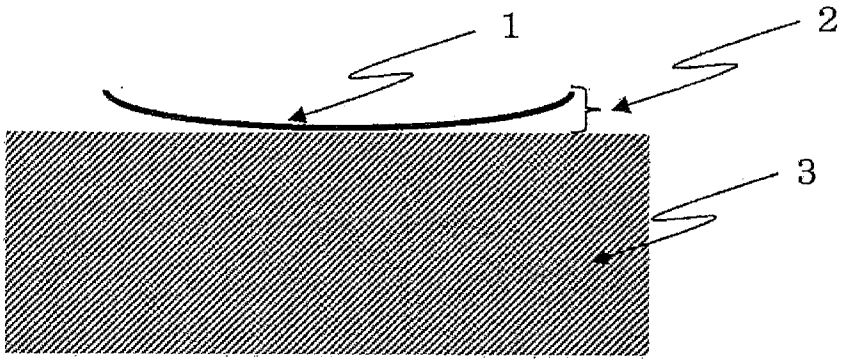
［請求項15］　請求項１４に記載の絶縁膜がプリント配線板に被覆された絶縁膜付きプリント配線板。

［請求項16］　請求項１～１２のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物から得られることを特徴とする樹脂フィルム。

［請求項17］　請求項１～１２のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物から得られることを特徴とする絶縁膜。

［請求項18］　請求項１７に記載の絶縁膜がプリント配線板に被覆されている、絶縁膜付きプリント配線板。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/060978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *C08F290/06*(2006.01)i, *C08K5/49*(2006.01)i, *C08L63/00*(2006.01)i, *C08L101/00*(2006.01)i, *G03F7/027*(2006.01)i, *G03F7/032*(2006.01)i, *G03F7/035*(2006.01)i, *H05K3/28*(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)
G03F7/004, C08F290/06, C08K5/49, C08L63/00, C08L101/00, G03F7/027, G03F7/032, G03F7/035, H05K3/28

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 2010-191215 A (KYOCERA Chemical Corp.), 02 September 2010 (02.09.2010), (Family: none)	1-18
A	JP 2010-204590 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), (Family: none)	1-18
A	JP 2010-282001 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 December 2010 (16.12.2010), (Family: none)	1-18
A	JP 2010-197996 A (JSR Corp.), 09 September 2010 (09.09.2010), & US 2010/0196822 A1	1-18

☒ 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 18 May, 2012 (18.05.12)	Date of mailing of the international search report 29 May, 2012 (29.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/060978

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-268782 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 18 October 2007 (18.10.2007), (Family: none)	1-18

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０６０９７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08K5/49(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/032(2006.01)i, G03F7/035(2006.01)i, H05K3/28(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.　G03F7/004, C08F290/06, C08K5/49, C08L63/00, C08L101/00, G03F7/027, G03F7/032, G03F7/035, H05K3/28

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
A	JP 2010-191215 A (京セラケミカル株式会社) 2010.09.02, (ファミリーなし)	１－１８
A	JP 2010-204590 A (新日鐵化学株式会社) 2010.09.16, (ファミリーなし)	１－１８
A	JP 2010-282001 A (日立化成工業株式会社) 2010.12.16, (ファミリーなし)	１－１８

☑　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
１８．０５．２０１２	２９．０５．２０１２

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	2H	3718
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	外川　敬之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１		

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
A	JP 2010-197996 A（ＪＳＲ株式会社）2010.09.09, & US 2010/0196822 A1	１－１８
A	JP 2007-268782 A（新日鐵化学株式会社）2007.10.18, （ファミリーなし）	１－１８