

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4426537号
(P4426537)

(45) 発行日 平成22年3月3日 (2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日 (2009.12.18)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 65/18 (2006.01)	C O 8 G 65/18
H O 1 L 21/027 (2006.01)	H O 1 L 21/30 5 O 2 R
H O 5 K 1/09 (2006.01)	H O 5 K 1/09 D
H O 5 K 3/12 (2006.01)	H O 5 K 3/12 6 I O B
C O 8 F 16/32 (2006.01)	C O 8 F 16/32

請求項の数 9 (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2006-31452 (P2006-31452)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成18年2月8日 (2006.2.8)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2007-211098 (P2007-211098A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成19年8月23日 (2007.8.23)	(73) 特許権者	000003562
審査請求日	平成18年12月28日 (2006.12.28)		東芝テック株式会社
前置審査			東京都品川区東五反田二丁目17番2号
		(74) 代理人	100058479
			弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100091351
			弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物、それを用いた複合部材および電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機系分散媒と、光カチオン重合開始剤とを含有する感光性組成物であって、
前記有機系分散媒は、3 - エチル - 3 - (フェノキシメチル) オキシタンからなる単官能オキシタン化合物を含むオキシタン化合物、下記一般式 (1) で表わされるビニルエーテル構造を含有する化合物、およびオキシラン化合物のそれぞれ少なくとも 1 種を含む重合性化合物であり、
前記オキシラン化合物、前記オキシタン化合物、前記ビニルエーテル構造を含有する化合物のうち少なくとも 1 つは単官能化合物を含み、
前記単官能化合物は前記有機系分散媒総量の 2 0 ~ 7 0 重量 % の割合で含有され、
前記オキシラン化合物の含有量は前記有機系分散媒総量の 3 0 重量 % 以下であり、
前記オキシタン化合物の含有量は前記有機系分散媒総量の 2 0 ~ 6 0 重量 % であり、
前記ビニルエーテル構造を含有する化合物は前記有機系分散媒総量の 3 0 重量 % 以上の割合で含有されることを特徴とする感光性組成物。

【化 1】



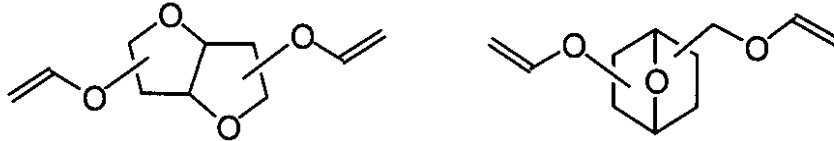
(前記一般式 (1) 中、 R^{11} は、ビニルエーテル基、ビニルエーテル骨格を有する基、アルコキシ基、水酸基置換体および水酸基からなる群から選択され、少なくとも 1 つはビニ

ルエーテル基またはビニルエーテル骨格を有する。R¹²は、置換または非置換の環式骨格を有するp + 1 価の基であり、p は0を含む正の整数である。)

【請求項 2】

前記ビニルエーテル構造を含有する化合物は、下記化学式で表わされる化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性組成物。

【化 2】



10

【請求項 3】

下記化学式で表わされる化合物を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性組成物。

【化 3】



【請求項 4】

粉体をさらに含有することを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物。

【請求項 5】

前記粉体は、導電性粉体、絶縁性粉体、磁性粉体、誘電性粉体、および電磁波発熱性粉体からなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする請求項 4 に記載の感光性組成物。

【請求項 6】

前記粉体の平均粒径は 300 nm 以下であり、粘度が 25 で 50 mPa・s 以下であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の感光性組成物。

【請求項 7】

樹脂部分を具備する複合部材であって、前記樹脂部分は、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物の硬化物からなることを特徴とする複合部材。

【請求項 8】

金属部分と、この金属部分に接触した樹脂部分とを具備し、前記樹脂部分は、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物の硬化物からなることを特徴とする複合部材。

【請求項 9】

絶縁部分と導電性部分とを具備し、その少なくとも一方は、請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物の硬化物からなることを特徴とする電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は感光性組成物、それを用いた複合部材および電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、電子機器の小型化に伴って、電子部品を印刷により製造する試みがなされている。特に回路基板は、高密度化のためにパターンの微細化や多層化などが求められている。このため回路基板をスクリーン印刷や、オフセット印刷、インクジェット印刷などの印刷法により導電層や絶縁層を形成する方法が提案されている（例えば、特許文献 1、2 参照）。従来の導電体の形成においては、インクにより配線パターンを印刷した後、加熱や放

50

置により溶剤を蒸発させ、さらに加熱焼成が行なわれていた。形成されたパターン層は、基板に対して十分な密着性を得られないことが多かった。

【 0 0 0 3 】

回路基板以外でも印刷による電子部品や複合部品の製造が提案されており、特に液晶ディスプレイ基板やＥＬディスプレイ基板などの製造などが試みられている。

【 0 0 0 4 】

印刷などにおいて感光性樹脂を用いることは多く提案されており、乾燥工程が必要なく迅速に固化することができるなどの利点がある。しかしながら、これまでの感光性インクは、金属に対する十分な密着性、耐溶剤性などを兼ね備えていない。回路基板などの電子部品を印刷により製造するために、樹脂上に導電性物質を印刷することが試みられている。金属に対する密着性と十分な強度とを備えた感光性樹脂を用いれば、絶縁材料および導電材料の両方を印刷により積層可能となるものの、そうした樹脂は未だ得られていない。

【 0 0 0 5 】

さらに、近年環境問題や製品の安全性への消費者の関心が高まってきており、感光性樹脂についても安全性への一段の配慮が不可欠となってきた。カチオン重合タイプの感光性樹脂を用いたインクなどにおいては、重合性モノマーとしてエポキシ化合物が用いられるのが一般的である。これらエポキシ化合物は、ＡＭＥＳ試験（細菌を用いる復帰突然変異試験）で陽性を示すものが多く変異原性などの観点から安全とはいいきれない。ＡＭＥＳ試験陰性であるエポキシ化合物は限られておりこれらを用いた場合、密着性が十分でないもしくは硬化性能が十分でない。

【 0 0 0 6 】

これまでに、ＡＭＥＳ試験陰性のエポキシ化合物を使用したインクも提案されているが（例えば、特許文献３参照）、脂環式エポキシを多く用いた場合対溶剤性が十分でないなどの難点があった。

【特許文献１】特開平５－２１５２２号公報

【特許文献２】特開平５－３４３８５２号公報

【特許文献３】特開２００２－３１７１３９号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明は、ＡＭＥＳ試験陰性の安全でありかつ金属および樹脂基材に対する密着性に優れ、特にＵＶ硬化による使用に好適な感光性組成物、これを用いた複合部材および電子部品を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の一態様にかかる感光性組成物は、有機系分散媒と、光カチオン重合開始剤とを含有する感光性組成物であって、

前記有機系分散媒は、３－エチル－３－（フェノキシメチル）オキシタンからなる単官能オキシタン化合物を含むオキシタン化合物、下記一般式（１）で表わされるビニルエーテル構造を含有する化合物、およびオキシラン化合物のそれぞれ少なくとも１種を含む重合性化合物であり、

前記オキシラン化合物、前記オキシタン化合物、前記ビニルエーテル構造を含有する化合物のうち少なくとも１つは単官能化合物を含み、

前記単官能化合物は前記有機系分散媒総量の２０～７０重量％の割合で含有され、

前記オキシラン化合物の含有量は前記有機系分散媒総量の３０重量％以下であり、

前記オキシタン化合物の含有量は前記有機系分散媒総量の２０～６０重量％であり、

前記ビニルエーテル構造を含有する化合物は前記有機系分散媒総量の３０重量％以上の割合で含有されることを特徴とする。

【化 4】



【 0 0 0 9 】

(前記一般式(1)中、 R^{11} は、ビニルエーテル基、ビニルエーテル骨格を有する基、アルコキシ基、水酸基置換体および水酸基からなる群から選択され、少なくとも1つはビニルエーテル基またはビニルエーテル骨格を有する。 R^{12} は、置換または非置換の環式骨格または脂肪族骨格を有する $p + 1$ 価の基であり、 p は 0 を含む正の整数である。)

【 0 0 1 1 】

本発明の他の態様にかかる複合部材は、金属部分と、この金属部分に接触した樹脂部分とを具備し、前記樹脂部分は前述の感光性組成物の硬化物からなることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

本発明の一態様にかかる電子部品は、絶縁部分と導電性部分とを具備し、その少なくとも一方は、前述の感光性組成物の硬化物からなることを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の一態様によれば、A M E S 試験陰性の安全でありかつ金属および樹脂基材に対する密着性に優れ、特にUV硬化による使用に好適な感光性組成物、これを用いた複合部材および電子部品が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 4 】

以下、本発明の実施形態を説明する。

【 0 0 1 5 】

本発明の実施態様にかかる感光性組成物は、特定の有機系分散媒と光カチオン重合開始剤とを含有する。具体的には、前記有機分散媒は、オキセタン化合物、および特定のビニルエーテル化合物から選択される少なくとも2種の重合性化合物を含む。

【 0 0 1 6 】

オキセタン化合物としては、例えば、オキセタン環を2つ有する化合物、およびオキセタン環を1つ有する化合物などを用いることができる。オキセタン環を2つ有する化合物としては、例えば、ジ[1-エチル(3-オキセタニル)]メチルエーテル、1,4-ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ベンゼン、1,3-ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ベンゼン、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビフェニル、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、ビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]シクロヘキサン、およびビス[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ノルボルナンなどが挙げられる。オキセタン環を1つ有する化合物としては、例えば、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、[(1-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]シクロヘキサン、およびオキセタニルシルセスキオキサンなどが挙げられる。また、オキセタン基を側鎖に有するアクリル化合物、およびオキセタン基を側鎖に有するメタクリル化合物なども用いることができる。こうした化合物が含有された場合には、粘度の上昇を抑えられるのに加えて、オキセタン化合物と同様の硬化加速効果を得ることができる。

【 0 0 1 7 】

S U S、銅、アルミなどの多様な金属やP E T (ポリエチレンテレフタレート)、P P (ポリプロピレン)、P C (ポリカーボネート)などのプラスチック部材、およびガラスなど各種材質からなる基材に対する密着性を高めるためには、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタンが好適に用いられる。

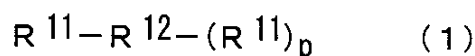
【 0 0 1 8 】

また、2官能のオキセタン化合物を用いることによって、硬化物の耐溶剤性がより向上する感光性組成物となる。オキセタン化合物は、単独で2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】

一方、ビニルエーテル化合物としては、下記一般式(1)で表わされるビニルエーテル化合物が用いられる。

【化7】



10

【0020】

(前記一般式(1)中、 R^{11} は、ビニルエーテル基、ビニルエーテル骨格を有する基、アルコキシ基、水酸基置換体および水酸基からなる群から選択され、少なくとも1つはビニルエーテル基またはビニルエーテル骨格を有する。 R^{12} は、置換または非置換の環式骨格または脂肪族骨格を有する $p+1$ 価の基であり、 p は0を含む正の整数である。)

p が0であって、 R^{12} としてシクロヘキサン環骨格が導入される場合には、揮発性の観点から、 R^{12} には酸素が含まれることがより好ましい。具体的には、環骨格に含まれる少なくとも一つの炭素原子はケトン構造を有する構造、酸素原子に置換されている構造、あるいは酸素含有置換基を有する構造などであることが望まれる。

【0021】

20

一般に、脂肪族グリコール誘導体やシクロヘキサジメタノールなどのメチレン基に結合したビニルエーテル化合物は、通常よく知られている。このようなビニルエーテル化合物の重合反応は、粉体によって顕著に阻害される。しかも、比較的粘度が高いため、このようなビニルエーテル化合物と粉体とを含有した感光性組成物を調製することは、これまで困難とされてきた。前記一般式(1)で表わされるビニルエーテル化合物は、脂環式骨格、環状エーテル化合物、テルペノイド骨格あるいは芳香族骨格に、少なくとも1つのビニルエーテル基が直接結合している。このため、粉体と同時に含有されても硬化性能に優れる。

【0022】

前記一般式(1)において($p+1$)価の有機基 R^{12} としては、例えば、ベンゼン環やナフタレン環、ピフェニル環を含む($p+1$)価の基、シクロアルカン骨格や、ノルボルナン骨格、アダマンタン骨格、トリシクロデカン骨格、テトラシクロドデカン骨格、テルペノイド骨格、および、コレステロール骨格などの橋かけ脂環化合物から誘導される($p+1$)価の基などが挙げられる。

30

【0023】

より具体的には、シクロヘキサン(ポリ)オール、ノルボルナン(ポリ)オール、トリシクロデカン(ポリ)オール、アダマンタン(ポリ)オール、ベンゼン(ポリ)オール、ナフタレン(ポリ)オール、アントラセン(ポリ)オール、ピフェニル(ポリ)オールなどの脂環ポリオールやフェノール誘導体における水酸基の水素原子が、ビニル基に置換された化合物などが挙げられる。また、ポリビニルフェノールやフェノールノボラックなどのポリフェノール化合物における水酸基の水素原子が、ビニル基に置換された化合物などを用いることもできる。上述したような化合物は、水酸基の一部が残留していてもよい。あるいは、脂環式骨格の一部のメチレン原子がケトン基やラクトン、酸素原子などに酸化あるいは置換されていても問題ない。こうした場合には、揮発性が低減するため望ましいものとなる。

40

【0024】

特に、シクロヘキシルモノビニルエーテル化合物は揮発性に富む。このため、シクロヘキシルモノビニルエーテル化合物が用いられる場合は、シクロヘキサン環は少なくともシクロヘキサノン環等に酸化されていることが望ましい。

【0025】

50

かかる化合物のなかでも、ビニルエーテル構造を含む置換基を有する環状エーテル化合物がより好ましい。硬化性や安全性の面では、酸素原子を含む5員環骨格を含み、橋かけ構造やスピロ構造を同時に有する環状エーテル骨格が最も好適である。こうしたビニルエーテル化合物は、相当するアルコール化合物と酢酸ビニルやプロペニルエーテルのようなビニルエーテル源を出発原料として、例えば、塩化イリジウムのような触媒を用いてアルコールをビニルエーテルに置換するような方法（J. Am. Chem. Soc. Vol. 124, No. 8, 1590-1591 (2002)）により、好適に合成することができる。

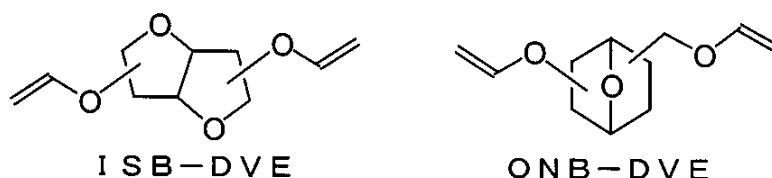
【0026】

また、上述した化合物のなかでも、テルペノイド骨格やノルボルナン骨格のような天然に多く存在する骨格を有するエポキシ化合物、オキセタン化合物、ビニルエーテル化合物は、コストの面で良好である。

【0027】

このような環状エーテル化合物の例としては、例えば、下記化学式で表される化合物が挙げられる。

【化8】



【0028】

上述したような環構造を有しないビニルエーテル化合物としては、具体的には比較的揮発性の低いポリ（アルキレングリコール）骨格を有するビニルエーテル化合物が、一般によく知られている。こうしたビニルエーテル化合物としては、例えばトリエチレングリコールジビニルエーテルが安価でよく用いられている。環構造をもたないビニルエーテル化合物を配合した場合には、基材に対する塗膜の密着性が大幅に低下してしまう。しかも、到達硬度も低下してしまう傾向がある。このため、ビニルエーテル化合物は、上述したような環構造を有するものが好ましい。

【0029】

上述したビニルエーテル構造を含む置換基を有する環状化合物は、分散媒中の含有量として30重量%以上に規定される。30重量%未満の場合には、硬化塗膜の硬度が低下してしまうほか、溶剤耐性も十分に得られなくなってしまう。

ビニルエーテル化合物は、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0030】

上述したようなオキセタン化合物および特定のビニルエーテル化合物の少なくとも一方の重合性化合物は、単官能化合物であることが必要である。単官能化合物が含有されることによって、得られる硬化物の収縮性を制御することができる。すなわち、適切に単官能化合物を加えることにより、酸重合性化合物の硬化過程において生じる収縮が抑えられ、結果的に硬化物の密着性が高められる。単官能化合物の含有量は、有機系分散媒総量の20～70重量%に規定される。20重量%未満の場合には、基材に対して高い密着性を有する硬化物を形成することが困難となる。一方、70重量%を越えると、得られる硬化物の硬度が十分でないといった不都合が生じる。単官能化合物の含有量は、30～50重量%であることが好ましい。

【0031】

本発明の実施形態にかかる感光性組成物における有機系分散媒には、オキセタン化合物およびビニルエーテル化合物に加えて、オキシラン化合物がさらに含有されてもよい。オキシラン化合物としては、通常エポキシ樹脂として用いられているものであれば使用することができる。具体的には芳香族エポキシド、脂環式エポキシド、脂肪族エポキシドなど

のモノマー、オリゴマー、およびポリマーが挙げられる。

【0032】

より具体的には、例えば、ダイセル化学社製のセロキサイド2021、セロキサイド2021A、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、セロキサイド2000、セロキサイド3000に例示される脂環式エポキシ、エポキシ基を有する(メタ)アクリレート化合物であるサイクロマーA200、サイクロマーM100、MGMAのようなメチルグリシジル基を有するメタクリレート、低分子エポキシ化合物であるグリシドール、
-メチルエピコロールヒドリン、
-ピネンオキサイド、C12~C14の
-オレフィンモノエポキシド、C16~C18の
-オレフィンモノエポキシド、ダイマックス-300Kのようなエポキシ化大豆油、ダイマックス-500のようなエポキシ化亜麻仁油、エポリッドGT301、エポリッドGT401のような多官能エポキシなどを挙げることができる。さらに、サイラキュアのような米国ダウケミカル社の脂環式エポキシや、水素添加し且つ脂肪族化した低分子フェノール化合物の水酸基末端をエポキシを有する基で置換した化合物、エチレングリコールやグリセリン、ネオペンチルアルコールやヘキサジオール、トリメチロールプロパンなどの多価脂肪族アルコール/脂環アルコールなどのグリシジリエーテル化合物、ヘキサヒドロフタル酸や、水添芳香族の多価カルボン酸のグリシジリエステルなどを使用することができる。

10

【0033】

特に脂環式骨格を有するエポキシ化合物は、反応性に加えてある程度の高沸点と低粘度とを両立することができるため好適に用いられる。

20

【0034】

また、AMES試験による変異原性の高くないものとしては、比較的分子量の小さいもののほうが好ましく、セロキサイド3000などの脂環式エポキシ化合物が好適に用いられる。なお、分子量は150以上300以下であることが好ましい。150未満の場合には、変異原性が高くなってしまい、一方、300を越えると保存安定性が悪くなってしまう傾向がある。

【0035】

オキシラン化合物の含有量は、分散媒中の30重量%以下であることが望ましい。より好ましくは3~20重量%であるとよい。こうした範囲内でオキシラン化合物が含有された場合には、基材に対して十分な密着性および耐溶剤性を有する硬化物を形成できる感光性組成物を得られる。

30

【0036】

有機系分散媒総量の30重量%以下のオキシラン化合物が含有される場合には、オキセタン化合物の含有量は、有機系分散媒の総量の20~60重量%とすることが好ましい。こうした割合でオキシラン化合物およびオキセタン化合物が有機系分散媒に含有された感光性組成物を用いることによって、密着性を損なわず、しかも膜強度がよりいっそう向上した硬化物を形成することができる。

【0037】

また、オキシラン化合物が含有される場合には、オキシラン化合物またはオキセタン化合物は、単官能化合物であることが好ましい。こうした化合物が単官能であることによって、得られる硬化物の密着性をさらに高めることができる。

40

【0038】

例えば、単官能オキセタン化合物20~40重量%、2官能のオキセタン化合物10~30重量%、オキシラン化合物3~20重量%、ビニルエーテル化合物30~50重量%という処方で配合された感光性組成物は、硬化物の強度が高められ、特に耐溶剤性の点でより好ましいものとなる。

【0039】

2官能のオキセタン化合物を含有する場合には、硬化膜の架橋度が増すために耐溶剤性が非常に高められる。2官能のオキセタン化合物の含有量が18重量%以上であって、単官能のオキセタン化合物の含有量が30重量%以下の場合には、光照射後の加熱条件が1

50

20 以下であれば、光照射後の加熱直後には密着しない。数日放置することによって密着性が発現する。例えばマイクロレンズなどの立体構造物を、金型などを使用して作製する場合には離型性が良好となり、作製が容易になる。しかも、硬化収縮による応力が緩和され硬化物の反りや変形が抑えられるといった利点も得られる。

【0040】

上述したような有機分散媒の成分としては、安全性の観点からAMES試験陰性の結果を示すものが主に用いられるが、少量であればAMES試験微陽性の成分も用いることは可能であり、感光性組成物としてAMES試験陰性を保つことができる。

【0041】

本発明の実施形態にかかる感光性組成物は、上述した有機分散媒に加えて、光カチオン重合開始剤を必須成分として含有する。光カチオン重合開始剤は、光照射により酸を発生する化合物であり、通常、光酸発生剤とも称される。光カチオン重合開始剤としては、オニウム塩化合物が最も好適に用いられる。使用し得るオニウム塩としては、例えば、フルオロホウ酸アニオン、ヘキサフルオロアンチモン酸アニオン、ヘキサフルオロヒ素酸アニオン、トリフルオロメタンスルホネートアニオン、パラトルエンスルホネートアニオン、およびパラニトロトルエンスルホネートアニオン、ハロゲン系アニオン、スルホン酸系アニオン、カルボン酸系アニオン、硫酸アニオンを対イオンとするジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、およびイオドニウム塩などを挙げることができる。なかでも、感光性組成物の安定性と環境配慮の観点から、アニオン種は、ボロン、アンチモンあるいはヒ素などを含まないことが望ましい。なかでもフルオロホウ酸アニオンが最も望ましい。

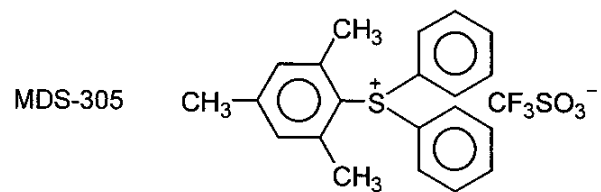
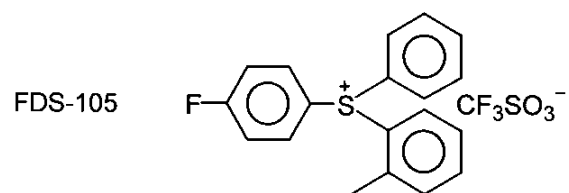
【0042】

かかるオニウム塩のより詳細な具体例としては、例えば、下記化学式で表わされる化合物が挙げられる。

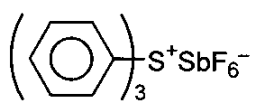
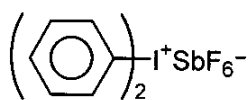
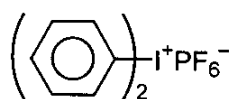
10

20

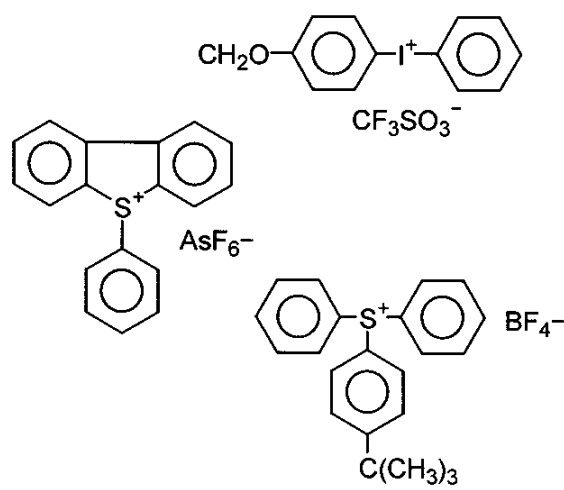
【化 9】



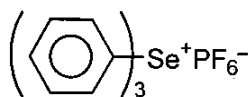
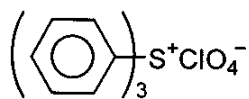
10



20



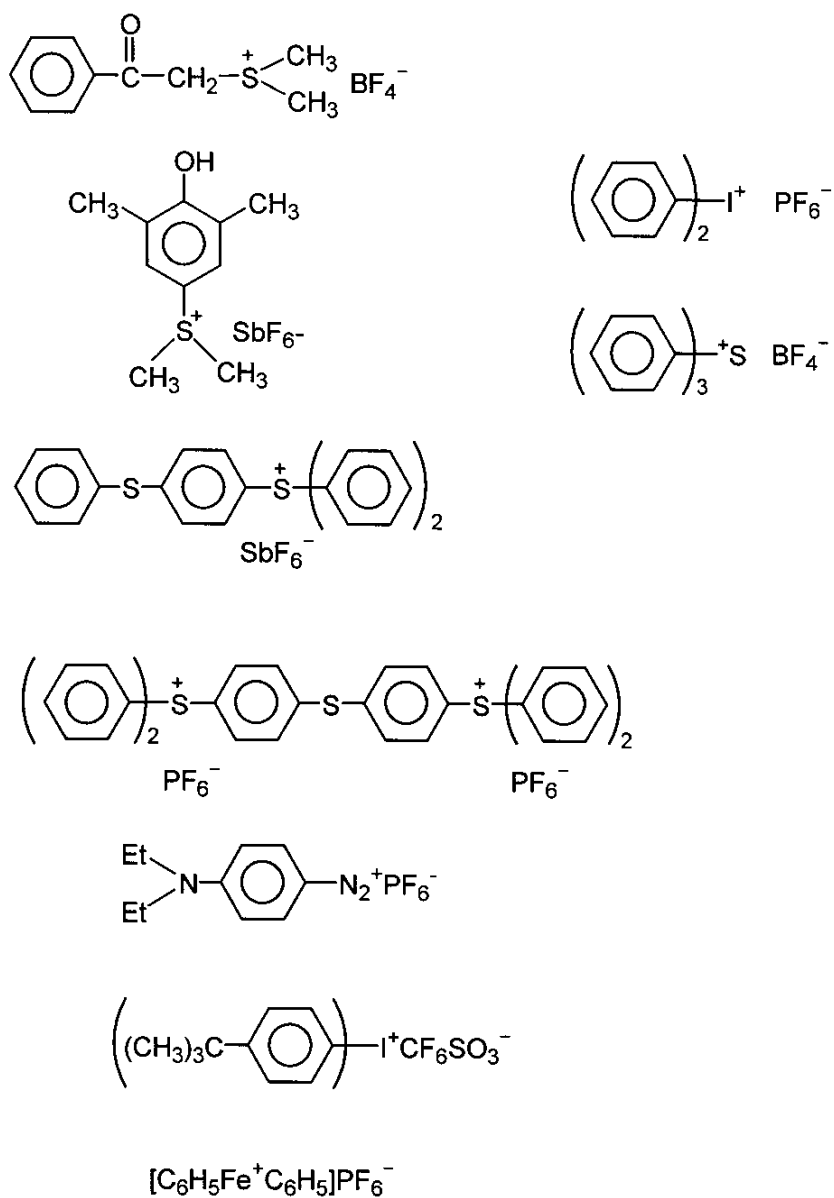
30



40

【 0 0 4 3 】

【化 1 0】



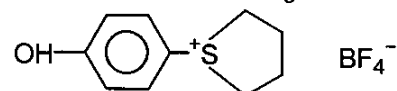
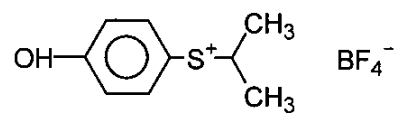
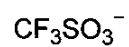
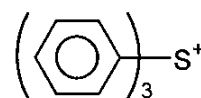
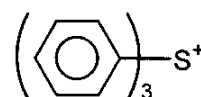
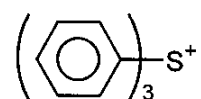
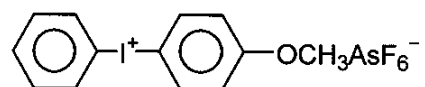
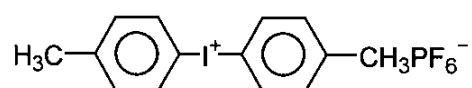
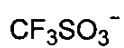
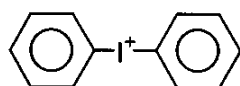
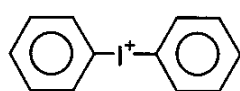
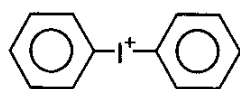
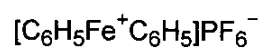
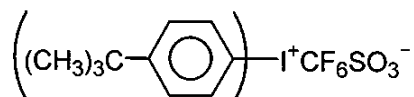
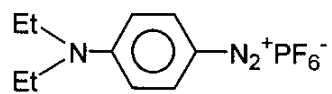
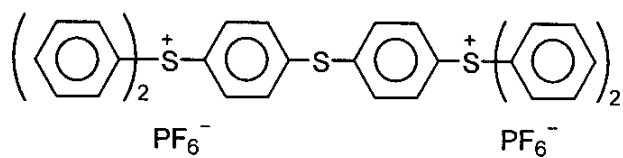
10

20

30

【 0 0 4 4】

【化 1 1】



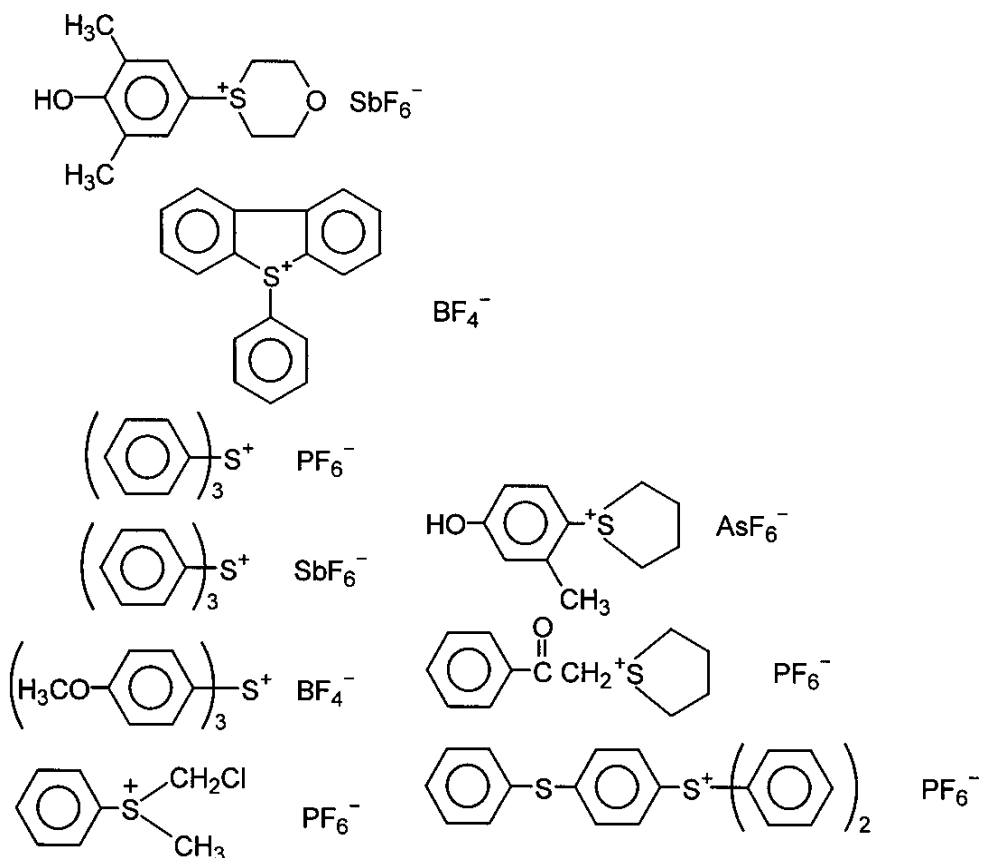
【 0 0 4 5】

10

20

30

【化 1 2】



10

20

【0046】

市販のオニウム塩化合物としては、例えば、みどり化学社製MPI-103(CAS. NO. (87709-41-9))、みどり化学社製BDS-105(CAS. NO. (145612-66-4))、みどり化学社製NDS-103(CAS. NO. (110098-97-0))、みどり化学社製MDS-203(CAS. NO. (127855-15-5))、みどり化学社製DTS-102(CAS. NO. (75482-18-7))、みどり化学社製DTS-103(CAS. NO. (71449-78-0))、みどり化学社製MDS-103(CAS. NO. (127279-74-7))、みどり化学社製MDS-105(CAS. NO. (116808-67-4))、みどり化学社製MDS-205(CAS. NO. (81416-37-7))、みどり化学社製BMS-105(CAS. NO. (149934-68-9))、みどり化学社製TMS-105(CAS. NO. (127820-38-6))、ダイセルUCB社製UVACURE 1591、1590、ダウケミカル社製UVI-6992や6976、ランバーティ社ESACURE-1064、およびチバガイギー社のIRGACURE 250などを挙げる

30

40

【0047】

上述したオニウム塩のなかでも、スルホニウム塩やイオドニウム塩は、安定性に優れている。しかしながら、その製造過程に起因して、通常、不可避に1価の塩(1価のカチオンと1個のアニオンとの塩)と、75%程度まで2価以上の塩(例えば2価のカチオンと2個のアニオンとの塩)との混合物が含まれる。一般的には、市販品もこうした混合物の状態であり、特にスルホニウム塩では、この傾向が顕著である。多価の塩が感光性組成物中に含有されると、感光波長が長波長側にシフトして、一般に高感度となることが知られている。こうした利点を確保するために、2価以上の塩が意図的に混入される場合もある。例えば、ダイセルUCB社製UVACURE 1591、1590、ダウケミカル社製UVI-6992や6976、およびランバーティ社ESACURE-1064等などの市

50

販品がそれらに該当する。しかしながら多価の塩は、感光性組成物に含有される粉体の凝集安定性に大きく影響を及ぼす。具体的には、多価の塩は、粉体粒子と分散剤との間に弱い結合を生じさせて、ゲルまたは凝集体の発生を引き起こすといった欠点も有する。このため通常、これら多価の塩の存在を極力抑えることが、粉体粒子の分散安定性の向上に繋がる。

【 0 0 4 8 】

多価のオニウム塩の含有率は、通常、全オニウム塩総量の 20 重量部以下であることが望ましい。多価のオニウム塩の含有率は、より好ましくは 5 重量部以下であり、含まれないことが最も好ましい。

【 0 0 4 9 】

上述したオニウム塩化合物の中でも、粉体の凝集安定性に格段に優れることから、アリールスルフォニウムのフルオロフォスフェート塩、あるいはアリールイオドニウムのフルオロフォスフェート塩が望ましい。また、1 価のオニウム塩であっても、分散剤が不足した場合には、分散剤である末端アミン樹脂を経時的に徐々に置換する作用を有する。そのため、オニウム塩は、粉体表面と分散剤末端との結合部分に極力近づきにくい構造をとることが望ましい。比較的大きな置換基を構造内に有するオニウム塩化合物を用いることによって、これが可能となる。さらに、粉体表面へのイオン吸着が立体障害により低減されるために、オニウム塩中のベンゼン環は、炭素数 1 以上 20 以下の有機基を有することが好ましい。ベンゼン環の 50 モル% 以上が、炭素数 4 以上 20 以下の有機基を有することがより好ましい。この場合には、分散安定性に加えて、光反応時の空気中への分解物の飛散が抑制されるために安全性が高められる。しかも、かかる化合物は、溶媒に対する溶解性が高いことから、感光性組成物中における塩の析出といった現象も抑えることができる。

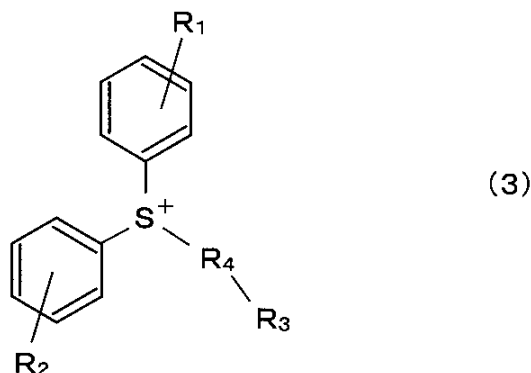
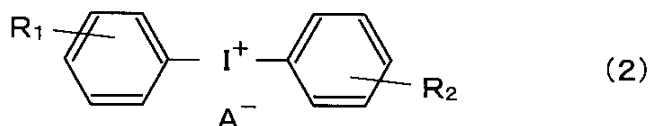
【 0 0 5 0 】

1 価のオニウム塩が用いられると、その感光波長が短波長側にシフトするため、感度が低下する傾向がある。VI 元素である硫黄や酸素を複素環内や連結基として有する芳香族置換基が構造内に含まれると、こうした不都合を回避することができるため望ましいものとなる。

【 0 0 5 1 】

さらに、下記一般式 (2) または (3) に示されるように、比較的大きな有機基を構造内に含むオニウム塩の場合には、溶解安定性が高く、分散安定性も良好であるという利点を有する。

【 化 1 3 】



【 0 0 5 2 】

ここで、 A^- はフルオロフォスフェートアニオンであり、 R_1 、 R_2 、および R_3 は少なくとも1つは炭素数4乃至20の有機基であり、残りは水素原子を含む炭素数1乃至20の有機基であり、 R_4 は2価の芳香族置換基あるいはVI原子を構造内に含む2価の芳香族置換基を示す。

【0053】

R_1 ないし R_3 として導入されうる有機基としては、例えば、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デカニル基などの炭素数4 - 20のアルキル基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、ノニルオキシ基、およびデカニルオキシ基などの炭素数4乃至20のアルキルオキシ基；エチレングリコールが脱水縮合したポリエチレンオキシド骨格を有する炭素数4乃至20の置換基等が挙げられる。また、 R_4 として導入され得る2価の芳香族置換基としては、例えば、フェニレンやビフェニレンなどフェニレンを有する基；フェニレンサルファイド、フェニレンジサルファイドなどのフェニレンサルファイド骨格を有する基；ベンゾチオフェニレン、チオフェニレンおよびピチオフェニレン基などチオフェン骨格を有する基；フラニレン、ベンゾフラニレンなどのフラン骨格を有する基等が挙げられる。

【0054】

さらに上述したオニウム塩は、光反応の過程で、有害なベンゼンなどの副生成物の生成が抑えられることも知られている。こうしたオニウム塩を光酸発生剤として用いることによって、環境面・安全面でも望ましい特性を備えた感光性組成物が得られる。

【0055】

感光性組成物における光酸発生剤の含有量は、その酸発生効率や添加する粉体成分の量などに応じて設定することができる。本発明の実施形態においては、通常、感度の観点から、感光性組成物中の酸で重合する分散媒100重量%に対して1重量%乃至10重量%である。光酸発生剤の含有量は、2重量%乃至8重量%が好ましく、2重量%乃至6重量%がより好ましい。しかしながら、特に、粉体の分散安定性や、印刷に使用される部材の腐食性も低減するために、増感剤を同時に含有することによって、光酸発生剤の添加量を2重量%乃至4重量%程度にまで低減することができるため、より望ましいものとなる。

【0056】

かかる増感剤としては、例えば、アクリジン化合物、ベンゾフラビン類、ペリレン類、アントラセン類、チオキサントン化合物類、およびレーザ色素類などを挙げることができる。なかでもジヒドロキシアントラセンの水素原子を有機基で置換した化合物やチオキサントン誘導体などは、含有されて効果が高いため望ましいものとなる。かかる増感剤の添加量は、光酸発生剤に対して通常20重量%乃至100重量%であり、より好ましくは30重量%乃至60重量%である。

【0057】

光酸発生剤の含有量が溶媒100重量%に対して2重量%未満である場合には、感光反応の感度が低くなる。一方、10重量%を越えると、分散の劣化や分散媒の暗重合のため感光性組成物の経時間的増粘が激しくなり塗膜性や光硬化後の膜の硬度が低下する。また、印刷装置の部材の腐食が生じることもある。

【0058】

上述したオニウム塩化合物は、比較的強力な他の酸を発生する非極性光酸発生物と同時に用いることができる。この場合には、オニウム塩の添加量を減じ、経時的な凝集をさらに抑えることが可能となる。このような化合物は、スルフォニル化合物、スルフォネート化合物、スルファミド化合物、および有機ハロゲン化合物から選択することができる。なかでも、強力なフルオロメタンスルホン酸や、塩酸、臭素酸を発生するような化合物がかかる光酸発生剤として望ましい。

【0059】

より具体的には、N-ヒドロキシナフタルイミドのトリフルオロメタンスルホン酸イ

10

20

30

40

50

ミドのようなスルファミド化合物、ハロゲン化トリアジン化合物などの有機ハロゲン化合物などが挙げられる。オニウム塩化合物の含有量が、酸重合性溶媒 100 重量部に対して 0.3 乃至 2 重量%の場合、非極性光酸発生剤の含有量は、溶媒 100 重量%に対して 2 乃至 10 重量%とすることが望ましい。

【0060】

本発明の実施形態にかかる感光性組成物は、印刷品質などの硬化物の品質を保つために粘度の安定性が高いことが望まれるが、一般に、経時的粘度増加が高い傾向にあり、長期間にわたって性能を維持できない場合がある。こうした場合には、塩基性化合物および塩基性を発現する化合物の少なくとも一方を、粘度安定化剤としてさらに配合することが望ましい。塩基性化合物は、印刷装置の金属部材の酸からの腐食を著しく低減させる効果も同時に有する。このため、塩基性化合物は、本発明の実施形態にかかる感光性組成物全般に添加することが好ましい。

10

【0061】

塩基性化合物としては、上述したような酸重合性化合物に溶解可能な任意の無機塩基および有機塩基を使用することができるが、溶解性を考慮すると有機塩基がより望ましい。有機塩基としては、例えば、アンモニアやアンモニウム化合物、置換または非置換アルキルアミン、置換または非置換の芳香族アミン、ピリジン、ピリミジン、およびイミダゾールなどのヘテロ環骨格を有する有機アミンが挙げられる。より具体的には、*n*-ヘキシルアミン、ドデシルアミン、アニリン、ジメチルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ジアザビシクロオクタン、ジアザビシクロウンデカン、3-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、ルチジン、2,6-ジ-*t*-ブチルピリジン、4-メチルベンゼンスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、および1,3-ベンゼンジスルホニルヒドラジドのようなスルホニルヒドラジドなどが挙げられる。

20

【0062】

また、塩基性化合物としてアンモニウム化合物を用いることもできる。好ましいアンモニウム化合物としては、第四級アンモニウム塩が挙げられる。例えば、アンモニウム原子の置換基として、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ドデシル、フェニル、ベンジルなどであり、対イオンが水酸イオン、 ^-OR であって(*R*は炭素数1乃至4のアルキル基)、 ^-OCOR (*R*'はアルキル、アリール、アルキルアリール)、 $OCOO^-$ 、 $OSOO^-$ で表わされるアニオンが好ましく用いられる。特に好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウム、および水酸化テトラブチルアンモニウム塩などが挙げられる。これらの塩基性化合物は、単独であるいは2種以上の混合物として用いることができる。

30

【0063】

イミダゾールなどの極めて強力な塩基性化合物が配合された場合には、例えば逆に経時重合を生じたり、あるいは光酸発生剤の分解などの副反応を生じやすくなるおそれがある。一方、塩基性の低すぎる化合物では、添加による粘度安定化の効果を十分に得ることが困難になる。例えば、好適な水溶液の状態での温度25℃における塩基解離定数 pK_b が4以上の塩基性化合物が望ましく、 pK_b が11を越える化合物では殆ど効果がみられない。そのような条件を満たす化合物としては、例えば、ピリジン誘導体、アニリン誘導体、アミノナフタレン誘導体、その他の含窒素ヘテロ環化合物およびその誘導体が好適である。

40

【0064】

これらの中でも、塩基性化合物がアニリン誘導体である場合には、粘度安定性、揮発性、塩基性、さらに低副反応性の点で特に望ましいものとなる。

ただし、アニリン化合物は、塩基性が低いために、一般に化合物自体が塩基性を有しているオキセタン化合物との組み合わせでは望ましくない。オキセタン化合物としては、より塩基性の高い化合物が望ましく、例えば25℃での pK_b が7以下3以上の化合物である。より具体的には、脂肪族骨格を有するアミンや脂環骨格を有するアミンのような塩基

50

性化合物を、好適に用いることができる。

【0065】

また、上述したような塩基性化合物がアニオンと塩を形成し、しかもアニオンの酸性度が低い場合には、化合物自体が弱い塩基としての作用があるので、同様に用いることができる。

【0066】

本発明の実施形態にかかる感光性組成物には、種々の機能を付与するための粉体が含有されてもよい。

【0067】

粉体としては、上述した感光性組成物の分散媒に分散可能であり、感光性組成物に機能を付加するものであれば特に制限されない。主として、磁性、蛍光性、導電性、絶縁性、誘電性あるいは電磁波発熱性の粉体が挙げられる。また、耐熱性、機械的強度を向上させる粉体等を用いることができる。具体的には、金属または金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属炭酸化物、金属硫化物、無機および有機蛍光体、カーボン繊維などが用いられる。

【0068】

導電性を付与するための粉体としては、主に金属が用いられる。例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、ニッケル、インジウム、チタン、アンチモン、錫、ロジウム、ルテニウムあるいはこれらの金属の合金などが挙げられる。これらの金属の酸化物などであってもよく、ITO膜などを作製したり、塗布後あるいは感光後に還元処理をすることにより金属膜を作製することが可能である。金属以外にも導電性炭素粉体、またはカーボン繊維などを用いることも可能である。

【0069】

蛍光性を示す粉体としては、無機蛍光体および有機蛍光体の何れを使用してもよい。無機蛍光体の材料としては、例えば、 $MgWO_4$ 、 $CaWO_4$ 、 $(Ca, Zn)(PO_4)_2$ ： Ti^{3+} 、 $Ba_2P_2O_7$ ： Ti^{3+} 、 $BaSi_2O_5$ ： Pb^{2+} 、 $Sr_2P_2O_7$ ： Sn^{2+} 、 $SrFB_2O_{3.5}$ ： Eu^{2+} 、 $MgAl_{16}O_{27}$ ： Eu^{2+} 、タングステン酸塩、イオウ酸塩のような無機酸塩類を挙げることができる。また、有機蛍光体の材料としては、例えば、アクリジンオレンジ、アミノアクリジン、キナクリン、アニリノナフタレンスルホン酸誘導体、アンスロイルオキシステアリン酸、オーラミンO、クロロテトラサイクリン、メロシアニン、1, 1'-ジヘキシル-2, 2'-オキサカルボシアニンのようなシアニン系色素、ダンシルスルホアミド、ダンシルコリン、ダンシルガラクシド、ダンシルトリジン、ダンシルクロリドのようなダンシルクロライド誘導体、ジフェニルヘキサトリエン、エオシン、-アデノシン、エチジウムブロミド、フルオレセイン、フォーマイシン、4-ベンゾイルアミド-4'-アミノスチルベン-2, 2'-スルホン酸、-ナフチル3リン酸、オキソノール色素、パリナリン酸誘導体、ペリレン、N-フェニルナフチルアミン、ピレン、サフラニンO、フルオレスカミン、フルオレセインイソシアネート、7-クロロニトロベンゾ-2-オキサ-1, 3-ジアゾル、ダンシルアジリジン、5-(ヨードアセトアミドエチル)アミノナフタレン-1-スルホン酸、5-ヨードアセトアミドフルオレセイン、N-(1-アニリノナフチル4)マレイミド、N-(7-ジメチル-4-メチルクマニル)マレイミド、N-(3-ピレン)マレイミド、エオシン-5-ヨードアセトアミド、フルオレセインマーキュリーアセテート、2-(4'-(2''-ヨードアセトアミド))アミノナフタレン-6-スルホン酸、エオシン、ローダミン誘導体、有機EL色素、有機ELポリマーや結晶、 dendrimer等を挙げることができる。

【0070】

絶縁性を向上させ得る粉体としては、例えばグリーンシートに含有されるような絶縁性セラミック粉体や結晶化ガラスの粉体、その他絶縁性の粉体であれば使用することができる。

【0071】

耐熱性や物理的強度を向上させ得る粉体としては、例えば、アルミニウムやシリコンの

10

20

30

40

50

酸化物もしくは窒化物、シリコンカーバイド、タルク、マイカなどのフィラーなどを挙げることができる。また、酸化鉄や強磁性粉は磁性の付与に適しており、高誘電率なタンタル、チタン等の金属酸化粉なども配合することができる。

【0072】

上述した粉体は単独で、あるいは2種以上を混合して使用することが可能である。

【0073】

粉体成分の含有量は特に制限されないが、例えば導電性を付与する場合には含有量は多いことが望ましく、50重量%以上98重量%以下であることが望ましい。

【0074】

粉体の粒径は、所望の膜厚を形成できる粒径であれば特に制限されず、印刷方法に応じて最適な粒径を選択すればよい。例えば、スクリーン印刷などを用いる場合には、粉体の粒径は100nm乃至10μm程度であることが好ましい。インクジェットによる印刷を行なう場合にはさらに粒子が小さいことが求められる。インクジェットノズルから安定して吐出をするためには、粉体の粒径は300nm以下であることが望ましい。

【0075】

粉体を分散媒中に均一に分散させるためには、粉体に分散剤による被覆処理を施すことが有効である。通常この被覆処理には、樹脂分散剤が用いられる。樹脂分散剤は、粒子と分散媒との間に入り込んで粒子の凝集を妨げるのに加え、分散媒への親和力を高めて顔料が沈降することを阻害する。基本的には、分散媒に対する親和性が良好で、粒子同士の凝集を阻止する立体的分離性を有する任意の樹脂を使用することができる。例えば、ビニル系ポリマーおよびコポリマー、アクリル系ポリマーおよびコポリマー、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、アミノ系ポリマー、含珪素ポリマー、含硫黄ポリマー、含フッ素ポリマー、およびエポキシ樹脂等の一種以上を主成分とするものを、分散剤として用いることができる。

【0076】

分散剤として作用するために、こうしたポリマーにおいては、ポリマー末端は、粉体粒子に対する結合性や親和力を有することが好ましく、一方のポリマー-主鎖は、分散媒への親和性、さらには他の粉体粒子との再凝縮を阻害する物理的斥力または静電的斥力を備えていることが望ましい。例えば、分散媒と同等の(±5MPa^{1/2}程度)溶解度パラメーターを有し、分子量数百~数万、重合度10~200程度であって、摂氏10以上200以下のT_gを有するポリマーが好ましく用いられる。さらに、末端が比較的強い化学結合(共有結合、静電力等)によって、粉体粒子に対する親和力を有するポリマーが望ましい。通常、2種ないし数種のモノマーの共重合体とすることによって、このような複合機能を付与することができる。かかるポリマーとしては、ブロック共重合体も好適に用いられる。

【0077】

ポリマーの末端は、必ずしも単一である必要はないが、一般にグラフト共重合した先端部や、櫛形ポリマーの先端部などに導入されうる。こうしたポリマーは、結合が強固なうえに、粒子どうしの再凝集が抑えられる立体障害を形成しやすい。

【0078】

このようなポリマーを合成するためのモノマーとしては、より具体的には、スチレンおよび置換スチレン、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アミド類、マレイン酸、マレイン酸無水物、マレイン酸エステル、イタコン酸およびそのエステル化合物、ヒドロキシスチレンおよびその水素原子置換誘導体などが挙げられる。また、長鎖のアルキルや、ポリエーテル、ポリカーボネート、ポリエステル鎖などを側鎖に有するエステル化合物は、上述したような櫛形ポリマーの合成に有利に用いられる。

【0079】

また、ポリマーとしては次のものを用いることも可能である。すなわち、poly(oxyphthaloyloxymethylene-1,4-phenylenemethylene)、poly(1,4-cyclohexylenedimethylene suc

10

20

30

40

50

ciate) のようなジヒドロキシ化合物とジカルボン酸の脱水縮合によるポリエステル化合物、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンのようなジアミンとジカルボン酸との縮合や - カプロラクタムのような環状ラクTONの開環によって得られるポリアミド類、ピロメリット酸などのようなテトラカルボン酸と脂肪族ジアミンとが縮合してなるポリアミド類のうち比較的 T g の低いポリマー、イソフォロンジシアネートのような脂肪族ジイソシアネートとジヒドロキシ化合物が反応したポリウレタン系樹脂、ポリビニルピリジン系化合物、ポリジメチルシロキサンおよびそのラダー形ポリマー、ポリビニルアルコールやビニルエーテル化合物、および比較的にリジッドな骨格を有するオキシラン化合物が重合したポリエーテル系重合体等である。これらのポリマーの末端は、顔料に対して親和力のある官能基を有する化合物でキャップされていてもよい。なお、例えばアミノ基およびリン酸基などが、そうした官能基に該当する。

10

【0080】

さらに、重合性基および両親媒性を有する重合性界面活性剤と、架橋性モノマーおよび/または単官能モノマーとを重合させて得られる高分子化合物もまた、好ましく用いられる。重合性界面活性剤における重合性基としては、不飽和炭化水素基が好ましく、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロペニル基、ビニリデン基、およびビニレン基等が挙げられる。これらは、単独でも2種以上を用いてもよい。重合性界面活性剤における親水性基は、分散媒に応じて選択することができる。分散媒が水系の場合には、スルホン基、スルホン酸基、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基およびこれらの塩等の一種以上が好ましく用いられる。一方、分散媒が油性の場合には、カルボキシル基やそのエステル、ラクTON系化合物、カルボニル基、およびヒドロキシル基などが挙げられる。

20

【0081】

粉体が金属である場合には、上述した分散剤に加えて、金属元素と配位結合が可能な化合物を分散剤として用いることができる。このような化合物としては、例えばアミン、アルコール、フェノール、チオール化合物などが挙げられる。具体的には、2-メチルアミノエタノール、ジエタノールアミン、ジエチルメチルアミン、2-ジメチルアミノエタノール、メチルジエタノールアミン、エチレンジアミン、アルキルアミン、エチレングリコール、プロピレングリコール、アルキルチオール、エタンジチオール、およびアルキルアルコールなどである。さらに、たんぱく質などを用いることも可能であり、Mr g Aたんぱく質、Dps Aたんぱく質およびこれらのアミノ酸配列を改変したものや、アデノウィルス、ロタウィルス、ポリオウィルスなどのウィルスおよびこれらを改変したものなどが挙げられる。

30

【0082】

本発明の実施形態にかかる感光性組成物には、表面張力等を調整するために、少量のノニオン系またはイオン系界面活性剤や帯電剤のような低分子添加剤を添加することができる。低分子添加剤としてカチオン系添加剤を使用する場合には、酸性度がカルボン酸より低い化合物を選択することが望ましい。カチオン系添加剤のなかには、感光性組成物の硬化暗反応を促進するものもあるからである。また、強い塩基性を有する低分子添加剤や色素なども、感光反応の感度を低下させるのみならず、同様に硬化暗反応を促進することがある。こうした不都合を避けるため、低分子添加剤は中性に近いものやノニオン系が望ましい。

40

【0083】

本発明の実施形態にかかる感光性組成物を、基材(基板)上に印刷することによって、本発明の実施形態にかかる複合部材あるいは電子部品を製造することができる。印刷方法としては、例えば、スクリーン印刷、オフセット印刷、インクジェット印刷、およびパッド印刷などが挙げられる。印刷後に露光することにより光カチオン重合開始剤から酸が発生し、重合性化合物の連鎖反応の開始剤や架橋反応の触媒として機能する。こうして、感光性組成物を硬化させることができる。

【0084】

50

光照射で発生した酸は、印刷塗膜層内を拡散して触媒として機能する。酸の拡散および酸を触媒とした架橋反応は、加熱することにより加速することができ、ここで生じる架橋反応はラジカル重合とは異なって、酸素の存在によって阻害されることがない。そのため、1つの光子で複数の架橋反応を生じさせることが可能であり、高い感度を得られる。しかも、印刷塗膜層の深部や吸収性の基材内部でも、酸を触媒とした架橋反応は速やかに進行することから、得られる印刷塗膜層は、ラジカル重合系の場合と比較して密着性にも格段に優れる。

【0085】

したがって、このような感光性組成物を被印刷面に塗布した後、光照射および若干の加熱を行なうことによって、印刷塗膜層を速やかに非流動化することができる。すなわち、本発明の実施形態にかかる感光性組成物を用いることによって、大規模な露光システムを必要とすることなく、高品質な印刷塗膜が得られる。

10

【0086】

本発明の実施形態にかかる複合部材は、樹脂部分および金属部分を具備し、その樹脂部分は本発明の実施形態にかかる感光性組成物の硬化物からなる。樹脂部分および金属部分は、例えば基板上に積層することができる。樹脂部分は、本発明の実施形態にかかる感光性組成物を印刷し感光硬化させることによって形成することができる。金属部分は、蒸着やめっき・エッチングにより形成することもできる。あるいは、基板として金属板を用いてもよい。このとき、金属に対する密着性が十分でないと積層部分で剥がれが生じることになるため、十分な金属密着性を有することが感光性組成物に求められる。このようにしてなる積層構造の複合部材は、回路基板や表示パネルなどの電子部品やDVDなどの記録メディアなどとして使用することが可能である。

20

【0087】

回路基板や表示パネルなどの電子部品として複合部材を用いる場合は、絶縁部分および導電性部分を具備し、その少なくとも一方を本発明の実施形態にかかる感光性組成物の硬化物として形成することが可能である。本発明の実施形態にかかる感光性組成物は、絶縁性もしくは導電性を付与することができる。こうした感光性組成物を印刷・感光硬化し、積層することによって絶縁層と導電層とを積層することが可能である。具体的には、前述したように絶縁性粉体が分散された絶縁性の感光性組成物、および導電性粉末が分散された導電性の感光性組成物をいることによって、絶縁層と導電層とを積層することが可能である。

30

【0088】

積層の方法は特に限定はされないが、例えば印刷により可能であり、スクリーン印刷やインクジェット印刷などの方法を採用することができる。特にインクジェット印刷では、オンデマンドで多品種の製造が可能となり簡便である。また、積層回数は特に制限はない。なお、インクジェットでの印刷を行なう場合には、感光性組成物は常温で流動性を有する必要がある。具体的には、25における粘度が50 mPa・s以下、より好ましくは30 mPa・sec以下であることが適している。また、インクジェットのヘッドが温度調節可能な場合、ヘッドの温調温度におけるインクの粘度が5乃至20 mPa・secの範囲にあることがより望ましい。

40

【0089】

本発明の実施形態にかかる感光性組成物は、AMES試験陰性で安全であり、しかも金増および樹脂基材に対する密着性に優れている。特に、UV照射により硬化させることができ、複合部材および電子部品の製造に好適に用いることができる。

【0090】

本発明の実施例および比較例を以下に示す。

【0091】

下記表1に示す処方により、実施例1～8の感光性組成物を調製した。

【表 1】

表 1

成分	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C3000	10	10	10	10	10	10	10	5	10	10
OXT221						5	20	20	20	30
OXT211	40	40	40	40	40	35	30	40	35	30
ONB-DVE	50	50	50	50	50	50	40	35	35	
ISB-DVE										30
UVACURE1590	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
ジブトキシ アントラセン	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
媒体	SUS	銅	アルミ	PET	PP	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS

10

【0092】

表中の各成分は以下の化合物である。

C3000：セロキサイド3000（リモンジオキサイド：ダイセル化学）

OXT-221（ジ[1-エチル（3-オキセタニル）]メチルエーテル）

OXT-211（3-エチル-3-（フェノキシメチル）オキセタン）

20

これらのオキセタン化合物は、いずれも東亜合成（株）製である。

【0093】

ONB-DVE（ヒドロキシメチル-ヒドロキシオキサノルボルナンジオールジビニルエーテル）

ISB-DVE（イソソルバインドジビニルエーテル）

これらのビニルエーテル化合物は、いずれもダイセル化学製である。

【0094】

重合開始剤：UVACURE1590（ダイセルUCB）

増感剤：ジブトキシアントラセン（川崎化成）

表中の数字は、分散媒中での重量％である。ただし重合開始剤については全分散媒に対する重量％、また増感剤については重合開始剤に対する重量％で表わしている。

30

【0095】

上述した化合物のうち、ONB-DVEおよびISB-DVEは、すでに説明した一般式（1）で表わされるビニルエーテル化合物である。C3000およびOXT-211は、単官能化合物である。

【0096】

また、下記表2に示す処方で、比較例1～5の感光性組成物を調製した。

【表 2】

表 2

成分	比較例				
	1	2	3	4	5
C3000	20	10		40	20
OXT221		90	50		70
OXT211				40	
ONB-DVE	80		50	20	10
ISB-DVE					
UVACURE1590	8	8	8	8	8
ジブトキシ アントラセン	30	30	30	30	30
媒体	SUS	SUS	SUS	SUS	SUS

10

【0097】

比較例 1 はオキセタン化合物を含まず、比較例 2 はビニルエーテル化合物を含有しない。また、比較例 3 は単官能化合物を含まず、比較例 4 は単官能化合物の含有量が溶媒総量の 70 重量%を越えている。比較例 5 は、ビニルエーテル化合物の含有量が溶媒総量の 30 重量%未満である。

20

【0098】

上述したように調製された実施例 1 ~ 8、および比較例 1 ~ 5 の感光性組成物を用いて、所定の基材上に硬化物を形成した。基材としては、SUS 板、銅板、アルミ板、PP フィルムおよび PET フィルムを用意し、こうした基材上にバーコーターを用いて感光性組成物を塗布して、約 10 μm の膜厚の塗膜を形成した。得られた塗膜に対し、Light Hammer 6 (Fusion 社製) を用いて積算光量 140 mJ / cm² の照射を行なった。

【0099】

照射後の塗膜は、直ちに 120 °C で 5 分間加熱することにより硬化物を形成した。なお PP および PET フィルムについては 100 °C で 5 分間の加熱とした。得られた硬化物について、硬化硬度、耐溶剤性および密着性を調べた。

30

【0100】

硬化硬度は、鉛筆硬度試験 (JIS K 5600 - 5 - 4、ISO / DIS 15184) に準拠して評価した。耐溶剤性の評価に当たっては、エタノールを含浸させた綿棒で硬化物の表面を擦り、硬化物が剥がれるまでの回数を調べた。100 回以上の場合を “B” とし、300 回以上の場合を “A”、100 回以下の場合を “C” とした。

【0101】

密着性は、クロスカット剥離試験 (JIS K 5600 - 5 - 6、ISO 2409) に準拠して評価した。表中には JIS K 5600 - 5 - 6 に基づく密着性の分類を示した。なお、硬化物の密着性は、硬化直後および 10 日経過後について調べた。

40

【0102】

さらに、サルモネラ菌 (TA100、TA1535、TA98、TA1537 株) および大腸菌 (WP2 uvrA 株) を用いて、AMES 試験を行なった。陰性は “-” とし、陽性は “+” とした。

【0103】

得られた結果を、下記表 3 および表 4 にまとめる。

【表 3】

表 3

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
鉛筆硬度	3H	4H	2H	H	H	3H	3H	2H	3H	H
耐アルコール	B	B	B	B	B	A	A	B	B	B
密着性	0	0	0	0	0	0	5	0	0	0
10 日後の密着性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
AMES 試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

【0104】

【表 4】

表 4

	比較例				
	1	2	3	4	5
鉛筆硬度	HB	B	H	HB	B
耐アルコール	C	C	A	C	A
密着性	5	3	5	0	5
10 日後の密着性	5	1	5	0	5
AMES 試験	×	○	○	×	×

20

【0105】

上記表 3 に示されるように、分散媒として O X T 2 2 1 あるいは O X T 2 1 1 といったオキセタン化合物と、ビニルエーテル化合物としての O N B - D V E とを含有する実施例 1 乃至 7 の感光性組成物は、いずれも、硬化硬度、耐溶剤性、および密着性ともに優れていた。密着性についてはステンレス (S U S)、銅、およびアルミニウムなどの金属に対して良好な密着結果が得られ、また P P や P E T などの樹脂に対しても良好であった。

【0106】

30

また、ビニルエーテル化合物として I S B - D V E を含有する実施例 8 の感光性組成物も同様に、硬化硬度、耐溶剤性、および密着性ともに優れた硬化物を形成することができた。

【0107】

しかも、実施例 1 乃至 8 の感光性組成物は、いずれも A M E S 試験陰性であり、安全性が確認された。

【0108】

なお、溶媒の一部として O X T 2 2 1 を含有する感光性組成物は、アセトンに対する耐溶剤性も非常に良好であった。

【0109】

40

実施例 7 に関しては、金属に対する密着性の発現を意図的に遅くすることができることが示されている。これによって、硬化収縮の応力緩和や金型からの離型性などが良好になるといった利点がある。

【0110】

これに対して、比較例の感光性組成物は、硬化硬度、耐溶剤性、密着性、および A M E S 試験陰性という全ての条件を満たすことができない。オキセタン化合物を含有しない比較例 1 では、硬化硬度は良いが、耐溶剤性、密着性とも十分ではなく、また A M E S 試験結果は陽性であった。ビニルエーテル化合物を含有しない比較例 2 では、硬化硬度、耐溶剤性、密着性とも十分ではなく、A M E S 試験のみ陰性である。単官能化合物を含まない比較例 3 では、硬化硬度および耐溶剤性は十分であったが、密着性が不十分であり、単官

50

能化合物の含有量が多すぎる比較例 4 では、硬化硬度および密着性は問題ないが、十分な耐溶剤性は得られず、また A M E S 試験も陽性である。ビニルエーテル化合物の含有量が少なすぎる比較例 5 では、耐溶剤性のみ問題なかったが、硬化硬度および密着性は十分ではない。しかも、A M E S 試験も陽性である。

【 0 1 1 1 】

(実施例 9)

前述の実施例 5 と同様の組成で調製された感光性組成物を用いて、P M M A (ポリメチルメタクリレート) 製透明基板上にマイクロレンズアレイを作製した。作製に当たっては、マイクロレンズアレイの形状の凹部を有する金型を準備し、流動性を有する感光性組成物をその凹部に塗布して塗膜を形成した。塗膜の上には、P M M A 透明基板を接着させた

10

【 0 1 1 2 】

最後に、金型 2 を剥離してマイクロレンズアレイを得た。このとき金型からの離型性は良好であった。

【 0 1 1 3 】

(実施例 1 0)

球状銀粉 (C u L o x 0 0 1 0、C u L o x 社製) を前述の実施例 1 に示した感光性組成物に重量比 7 0 / 3 0 で混合し、分散剤 (ディスパロン 1 8 6 0、楠本化成) を銀粉に対して 1 重量 % 加えた。さらに、ロッキングミルで 3 0 分の分散処理を行なって、導電の感光性組成物 (導電ペースト) を得た。

20

【 0 1 1 4 】

得られた導電ペーストを、塩化ビニル基材上にスクリーン印刷により塗布して、線幅 1 m m 長さ 1 m のペーストパターンを形成した。塗布には、1 8 0 メッシュ乳剤厚 5 0 μ m のスクリーン版を用いた。ペーストパターンは、紫外線を照射した後、1 5 0 $^{\circ}$ C で 3 0 分加熱することにより導電パターンを得た。導電パターンの状態を図 2 に示す。図示するように、基材 5 上に導電パターン 4 が形成されている。

【 0 1 1 5 】

導電パターン 4 の末端間の表面抵抗は 0 . 1 Ω / \square 以下であり導通を確認できた。またこのパターン 4 は、基材 5 としての塩化ビニル基材に対する密着性が良好であった。

30

【 0 1 1 6 】

(実施例 1 1)

T h i n S o l i d F i l m s , 3 2 7 (1 9 9 8) 5 2 4 - 5 2 7 に示されている方法により、銀ナノ粒子を作製した。得られた銀ナノ粒子の平均粒子径は 5 n m であり、表面には C ₁₇ H ₃₅ C O ₂ 基が配位して分散可能となっている。この銀ナノ粒子は、トルエン分散液として調製した。

【 0 1 1 7 】

また、前述の実施例 1 に示した組成のうち分散溶媒のみの組成物を準備した。

40

【 0 1 1 8 】

銀ナノ粒子のトルエン溶液と分散溶媒組成物とを重量比 7 0 / 3 0 で混合して、ロータリーエバポレーターでトルエンのみを蒸発除去した。さらに、前述の実施例 1 に示した組成にしたがって、重合開始剤および増感剤を加えて、インクジェット用銀ナノインクを調製した。

【 0 1 1 9 】

このインクを用いて、東芝テック製インクジェットヘッドによりライン幅 5 0 μ m の導電パターンをポリイミドシート上に印刷した。紫外線を照射した後、2 0 0 $^{\circ}$ C 6 0 分の加熱することにより導電パターンを得た。

【 0 1 2 0 】

50

得られた導電パターンの末端間の表面抵抗は0.1 / 以下であり、導通を確認できた。また、このパターンは、基材としてのポリイミドシートに対する密着性が良好であった。

【0121】

(実施例12)

実施例11で用いたインクを用いて多層配線基板を作製した。図3を参照して、本実施例を説明する。

【0122】

まず、図3(a)に示すように、絶縁基材6としてガラスエポキシ基板を用意した。

【0123】

絶縁基材6上には、実施例11と同様の方法でインクジェット印刷法によりインクを塗布し、図3(b)に示すように導電パターン7を形成した。具体的には、インクジェットヘッドにより導電インクを基板上に塗布し、紫外線を照射した後、200 で60分の加熱を行なった。

【0124】

この導電パターン7に重ねて、絶縁インク(ELECTRODAG 452SS、モリテックス)をスクリーン印刷により塗布した後、120 で30分加熱して、絶縁層8を形成した。なお、絶縁層8は、インクジェット印刷により形成することもできる。この場合には、2回のインクジェット印刷と、表面の平坦化とを行なえばよい。絶縁層8には、図3(c)に示すようにスルーホール9を形成した。

【0125】

スルーホール9内には、図3(d)に示すように導電層10を形成した。導電層10の形成に当たっては、インクジェット印刷によりスルーホール9内に導電インクを打ち込んだ後、紫外線を照射した。さらに、250 で60分の加熱を行なった。

【0126】

絶縁層8上には、インクジェット印刷により導電インクを印刷し、紫外線照射および過熱を行なった。これにより、図3(e)に示すような導電パターン11からなる電極層を形成した。

【0127】

こうして作製された多層配線基板の両端の電極間 x y で導通テストを行なったところ、導通が確認された。

【0128】

(実施例13)

実施例10で用いた導電ペーストを用いて多層配線基板を作製した。図3および図4を参照して、本実施例を説明する。

【0129】

まず、図3(b)に示すように導電パターン7を形成するところまでは実施例12と同様に行なった。この導電パターン7に重ねて、絶縁インクをスクリーン印刷により塗布した。ここで使用した絶縁インクは、前述の実施例1に示した組成の感光性組成物をそのまま使用した。印刷後、紫外線照射を行ない、120 で30分間加熱して絶縁層8を形成した。絶縁層8には、図3(c)に示すようにスルーホール9を形成した。

【0130】

その後、実施例12と同様に、スルーホール9内には、図3(d)に示すように導電層10を形成した。導電層10の形成に当たっては、インクジェット印刷によりスルーホール9内に導電インクを打ち込んだ後、紫外線を照射した。さらに、250 で60分の加熱を行なった。

【0131】

絶縁層8上には、インクジェット印刷により導電インクを印刷し、紫外線照射および過熱を行なった。これにより、図3(e)に示すような導電パターン11からなる電極層を形成した。得られた多層配線基板の平面図を図4に示す。図示するように、導電パターン

11は、絶縁層8上に二列に形成した。

【0132】

こうして作製された多層配線基板の両端の電極間 x y で導通テストを行なったところ、導通が確認された。また2列の導電パターン間の絶縁についても、表面抵抗が $1 \times 10^{11} /$ 以上であることが確認された。

【0133】

(実施例14)

平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ のバリウムフェライト磁性粉を、前述の実施例1に示した感光性組成物に重量比 $40/60$ で混合し、分散剤(エスレックA、積水化学)を磁性粉に対して5重量%加えた。さらに、サンドミルで30分の分散処理を行なって、磁性インキを得た。

10

【0134】

この磁性インキを、PET基材上にスクリーン印刷により塗布して、幅 10mm 長さ 5cm のバーコードパターンの塗膜を形成した。塗布には、 180 メッシュ乳剤厚 $15 \mu\text{m}$ のスクリーン版を用いた。バーコードパターンの塗膜は、紫外線を照射した後、 120 5分の加熱を行なった。さらに、NN対向磁石間でバーコードパターンの塗膜を磁化させて、磁気記録層を得た。

【0135】

この磁気記録層に磁気センサーを接して磁気出力を検出したところ、バーコードの識別をすることができた。また、得られたバーコードは、PET基材に対する密着性が良好であった。

20

【0136】

(実施例15)

平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ のバリウムフェライト磁性粉を、前述の実施例1に示した感光性組成物に重量比 $40/60$ で混合し、分散剤(エスレックA、積水化学)を磁性粉に対して5重量%加えた。さらに、サンドミルで30分の分散処理を行なって、磁性インキを得た。

【0137】

この磁性インキを、PET基材上にインクジェット印刷により塗布して、幅 10mm 長さ 5cm のバーコードパターンの塗膜を印刷した。得られた塗膜の膜厚は $10 \mu\text{m}$ であった。塗布には、東芝テック製インクジェットヘッドを備えた印刷装置を用いた。この印刷装置の構成を表わす概略図を、図5に示す。

30

【0138】

図5に示すように、基材12は、基材供給部14から基材搬送部13に供給される。基材搬送部13は、駆動ローラ18、従動ローラ19、および搬送ベルト20から構成され、搬送ベルト20の下方には永久磁石23が配置されている。

【0139】

基材12には、インクジェットヘッド16からインクが供給されて、バーコードパターンの塗膜が形成される。このバーコードパターンは、硬化する前に永久磁石23によって着磁、配向処理が行なわれる。

40

【0140】

配向処理後のバーコードパターンの塗膜には、紫外線照射装置17から紫外線が照射される。さらに、反射板22を備えたバルブ21により 120 で5分加熱して、磁気記録層15が形成された。

【0141】

この磁気記録層15に磁気センサーを接して磁気出力を検出したところ、バーコードの識別をすることができた。また、バーコードは、PET基材に対する密着性が良好であった。

【0142】

(実施例16)

50

図 6 を参照して、本実施例を説明する。

まず、ポリカーボネート基板 24 上にアルミニウム蒸着膜 27 による記録層 28 を設けて、光ディスク 29 を用意した。アルミニウム蒸着膜 27 上には、実施例 7 に示した組成の感光性組成物を、膜厚が 5 μm となるようにスピンコートにより塗布して塗膜を形成した。

【0143】

得られた塗膜に紫外線照射を行なった後に、120 で 10 分間加熱して、硬化させることによって、保護膜 26 を形成した。

【0144】

こうして作製された光ディスク 29 の保護膜 26 は、鉛筆硬度 3 H であり十分な硬度であった。硬化から 1 日後の密着性は良好であり、硬化収縮による反りなどの変形も問題なかった。

【図面の簡単な説明】

【0145】

【図 1】本発明の一実施形態にかかる複合部材の製造方法の一工程を表わす断面図。

【図 2】本発明の他の実施形態にかかる複合部材の平面図。

【図 3】本発明の他の実施形態にかかる複合部材の製造方法を表わす工程断面図。

【図 4】本発明の他の実施形態にかかる複合部材の平面図。

【図 5】本発明の他の実施形態にかかる複合部材の製造に用いられる印刷装置の構成を表わす概略図。

【図 6】本発明の他の実施形態にかかる複合部材の製造方法の一工程を表わす断面図。

【符号の説明】

【0146】

1 ... マイクロレンズ； 2 ... 金型； 3 ... 透明基板； 4 ... 導電パターン； 5 : 基材
6 ... 絶縁基材； 7 ... 導電パターン； 8 ... 絶縁層； 9 ... スルーホール
10 ... 導電層； 11 ... 導電パターン； 12 : 基材； 13 ... 基材搬送部
14 ... 基材供給部； 15 ... 磁気記録層； 16 : インクジェットヘッド
17 ... 紫外線照射装置； 18 ... 駆動ローラ； 19 ... 従動ローラ
20 ... 搬送ベルト； 21 ... パルプ； 22 ... 反射板； 23 : 永久磁石
24 ... 基材； 25 ... 保護層； 26 ... 保護層； 27 ... 反射膜；
28 ... 記録パターン； 29 ... 光ディスク。

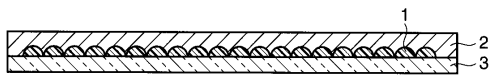
10

20

30

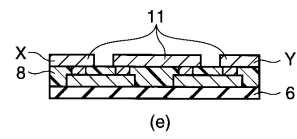
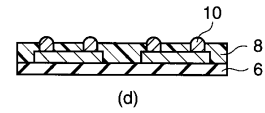
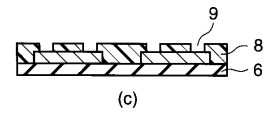
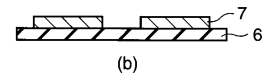
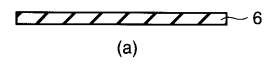
【図 1】

図 1



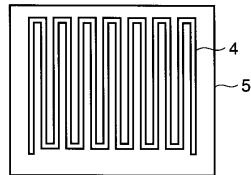
【図 3】

図 3



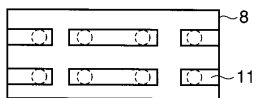
【図 2】

図 2



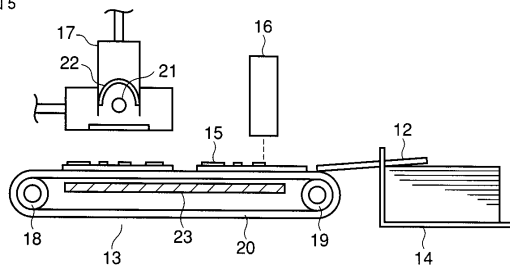
【図 4】

図 4



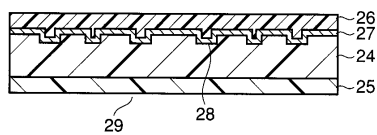
【図 5】

図 5



【図 6】

図 6



フロントページの続き

- (74)代理人 100109830
弁理士 福原 淑弘
- (74)代理人 100075672
弁理士 峰 隆司
- (74)代理人 100084618
弁理士 村松 貞男
- (72)発明者 石橋 充
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 後河内 透
神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株式会社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 清本 博史
静岡県三島市南町 6 番 7 8 号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 秋山 良造
静岡県三島市南町 6 番 7 8 号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 川上 由紀子
静岡県三島市南町 6 番 7 8 号 東芝テック株式会社三島事業所内
- (72)発明者 大津 和彦
静岡県三島市南町 6 番 7 8 号 東芝テック株式会社三島事業所内

審査官 井津 健太郎

- (56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 1 5 4 7 3 4 (J P , A)
国際公開第 2 0 0 5 / 0 6 1 5 8 3 (W O , A 1)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------------------|
| C 0 8 G | 6 5 / 0 0 - 6 5 / 4 8 |
| C 0 8 C | 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4 |
| C 0 8 F | 6 / 0 0 - 3 0 1 / 0 0 |