

(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
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/202080 A1

(51) 国際特許分類:

B05D 1/28 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B05D 1/34 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
B05D 3/00 (2006.01) *G03F 7/16* (2006.01)
B05D 7/00 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
B05D 7/14 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/007678

(22) 国際出願日: 2022年2月24日(24.02.2022)

(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 2021-050881 2021年3月25日(25.03.2021) JP
特願 2021-050882 2021年3月25日(25.03.2021) JP

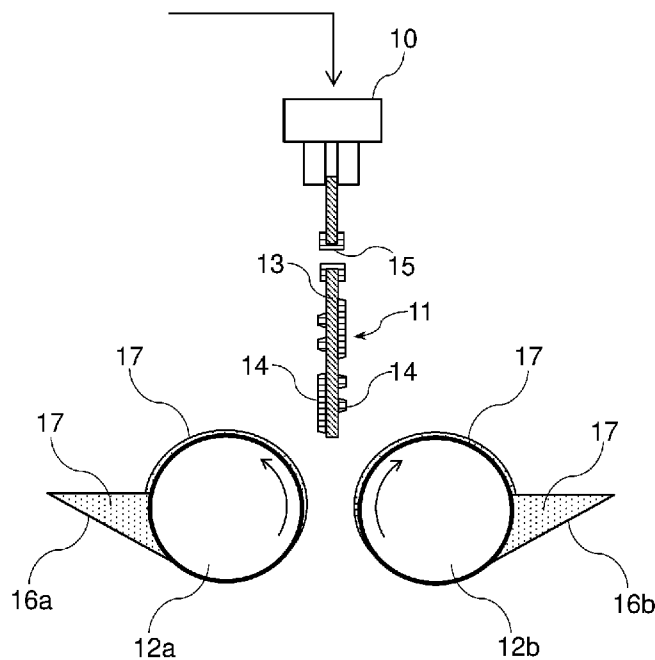
(71) 出願人: 株式会社カネカ (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島2-3-18 Osaka (JP).

(72) 発明者: 関 藤 由 英 (SEKITO, Yoshihide); 〒1076028 東京都港区赤坂1-12-3 株式会社カネカ内 Tokyo (JP). 朝比奈 勇志 (ASAHINA, Yuji); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP). 松井 はるか (MATSUI, Haruka); 〒5200104 滋賀県大津市比叡辻2-1-1 株式会社カネカ内 Shiga (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所 (HARUKA PATENT & TRADEMARK)

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: フレキシブルプリント基板の製造方法



(57) Abstract: This method for manufacturing a flexible printed circuit board comprises a step for applying, by utilizing a vertical-hoist roll coater, a liquid photosensitive polymer composition (17) to both sides of a substrate (11) having a membranous support element (13) and interconnects (14) provided on both sides of the membranous support element (13). The substrate (11) is provided with a hole (15). The viscosity of the liquid photosensitive polymer composition (17) after being rotated at a speed of 50 rpm for three minutes is at least 1.0 Pa · s and not greater than 15.0 Pa · s. The ratio of the viscosity of the liquid photosensitive polymer composition (17) after being rotated at a speed of 5 rpm for three minutes

ATTORNEYS); 〒1020085 東京都千代田区六番町 3 六番町 S Kビル 5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

to the viscosity after being rotated at a speed of 50 rpm for three minutes is at least 1.5 and not greater than 3.0. The elastic modulus of a cured film of the liquid photosensitive polymer composition (17) is at least 0.1 GPa and not greater than 1.5 GPa. When the liquid photosensitive polymer composition (17) is applied, the liquid photosensitive polymer composition (17) is simultaneously applied to both sides of the substrate (11).

(57) 要約: フレキシブルプリント基板の製造方法は、フィルム状支持体(13)と、フィルム状支持体(13)の両面に設けられた配線(14)とを有する基板(11)の両面に、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物(17)を塗布する工程を備える。基板(11)には、穴(15)が設けられている。液状感光性樹脂組成物(17)は、回転数50rpmで3分間回転させた後の粘度が1.0Pa・s以上15.0Pa・s以下である。液状感光性樹脂組成物(17)は、回転数50rpmで3分間回転させた後の粘度に対する回転数5rpmで3分間回転させた後の粘度の比が1.5以上3.0以下である。液状感光性樹脂組成物(17)の硬化膜の弾性率は、0.1GPa以上1.5GPa以下である。液状感光性樹脂組成物(17)を塗布する際、基板(11)の両面に液状感光性樹脂組成物(17)を同時に塗布する。

明 細 書

発明の名称：フレキシブルプリント基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フレキシブルプリント基板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 電子部品の小型化、軽量化、多機能化に伴い、電子機器の内部に組み込まれるフレキシブルプリント基板の開口には、小径化されたランド等に部品を実装可能な微細性（以下、「微細開口性」と記載することがある）が要求されている。フレキシブルプリント基板の微細開口を形成する方法として、保護膜が形成される前のフレキシブルプリント基板（以下、単に「基板」と記載することがある）の部品実装部分に液状感光性樹脂組成物からなる膜を形成し、この膜をフォトリソグラフィーによりパターンニングして微細開口が設けられた保護膜を形成する方法が知られている。

[0003] また、近年では、スマートフォンに代表される携帯機器の大画面化、薄型化に伴い、携帯機器に使用されるフレキシブルプリント基板には、狭い部分に折り畳んで組み込みやすくするために、折り曲げた形状を保持しやすい低反発性も要求されている。フレキシブルプリント基板の低反発性を高める方法として、基板の折り曲げ部分にベンディングインクとよばれる熱硬化性樹脂組成物を部分的に塗布する方法が知られている。

[0004] また、フレキシブルプリント基板には、通常、貫通穴（スルーホール）や非貫通穴（ブラインドビア）が設けられており、基板に液状感光性樹脂組成物を塗布する際、貫通穴や非貫通穴に液状感光性樹脂組成物を埋め込む必要がある。このため、フレキシブルプリント基板には、貫通穴や非貫通穴に液状感光性樹脂組成物が十分に埋め込まれていること（以下、「埋め込み性」と記載することがある）も要求されている。なお、以下において、貫通穴及び非貫通穴をまとめて「穴」と記載することがある。また、以下において、穴は、1個の穴又は複数個の穴を意味する。また、穴が設けられた基板には

、貫通穴のみが設けられた基板と、非貫通穴のみが設けられた基板と、貫通穴及び非貫通穴の双方が設けられた基板とが含まれる。

[0005] このような状況下、フレキシブルプリント基板の微細開口性、低反発性又は埋め込み性を高めるために、種々の保護膜用樹脂組成物（詳しくは、液状感光性樹脂組成物等）や保護膜用樹脂組成物の塗布装置が検討されている（例えば、特許文献１～４参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献１：特開２０１５－１６１７６４号公報
特許文献２：特開２０２０－１４８９７１号公報
特許文献３：国際公開第２０１８／０９２３３０号
特許文献４：特開２０１５－１１５６０２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献１～４に記載の技術だけでは、保護膜用樹脂組成物からなる塗膜（以下、単に「塗膜」と記載することがある）の外観不良、及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制することは難しい。塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良は、いずれも製品の歩留まり低下につながる。

[0008] 本発明はこれらの課題に鑑みてなされたものであって、その目的は、塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できるフレキシブルプリント基板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法は、フィルム状支持体と、前記フィルム状支持体の両面に設けられた配線とを有する基板の両面に、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物を塗布する工程を備える。前記基板には、穴が設けられている。前記垂直吊り上げ式ロ

ールコーターは、各々独立した複数個のリング状溝を有する一対の塗布ロールを備える。前記塗布ロールのロール径は、70 mm以上150 mm以下である。前記液状感光性樹脂組成物は、回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度が1.0 Pa・s以上15.0 Pa・s以下であり、かつ回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度に対する回転数5 rpmで3分間回転させた後の粘度の比が1.5以上3.0以下である。前記液状感光性樹脂組成物の硬化膜の弾性率は、0.1 GPa以上1.5 GPa以下である。前記液状感光性樹脂組成物を塗布する際、前記基板の両面に前記液状感光性樹脂組成物を同時に塗布する。

[0010] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記フィルム状支持体の横幅及び縦幅が、いずれも200 mm以上600 mm以下である。

[0011] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記フィルム状支持体の厚みが、8.0 μ m以上50.0 μ m以下である。

[0012] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記配線の厚みが、8 μ m以上50 μ m以下である。

[0013] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記穴の直径が、50 μ m以上250 μ m以下である。

[0014] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記フィルム状支持体が、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、及びエチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体からなる群より選ばれる一種以上のポリマーを含む。

[0015] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記液状感光性樹脂組成物が、回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度に対する回転数50 rpmで24時間回転させた後の粘度の比が1.20以

下である。

[0016] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記液状感光性樹脂組成物が、バインダーポリマー、光ラジカル重合開始剤、熱硬化性樹脂、平均粒子径 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の粒子、及び有機溶媒を含有する。

[0017] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記バインダーポリマーが、1分子中にウレタン結合を有するポリマー、1分子中にイミド基を有するポリマー、1分子中に（メタ）アクリロイル基を有するポリマー、及び1分子中にカルボキシ基を有するポリマーからなる群より選ばれる一種以上のポリマーである。

[0018] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記有機溶媒が、沸点 180°C 以上の水溶性有機溶媒である。

[0019] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記粒子の含有量が、前記バインダーポリマー100重量部に対して、5重量部以上100重量部以下である。

[0020] 本発明の一実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、前記粒子が、架橋ポリマー粒子である。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できるフレキシブルプリント基板の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法の一例を説明するための要部断面図である。

[図2]本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法の一例を説明するための他の要部断面図である。

[図3]本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法の一例を説明するための他の要部断面図である。

[図4]本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法の一例を説明するた

めの他の要部断面図である。

[図5]本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法の一例を説明するための他の要部断面図である。

[図6]本発明に係るフレキシブルプリント基板の製造方法の一例において使用される塗布ロールを、その軸心を含む平面で切断したときの断面図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の好適な実施形態について詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、本明細書中に記載された学術文献及び特許文献の全てが、本明細書中において参考として援用される。

[0024] まず、本明細書中で使用される用語について説明する。「ロールコーター」は、回転可能な一対の塗布ロールを有する塗布装置である。ロールコーターの塗布方式には、基板を垂直方向に吊り上げながら液状感光性樹脂組成物を基板に塗布する垂直吊り上げ式と、基板を水平方向に搬送しながら液状感光性樹脂組成物を基板に塗布する水平搬送式とがある。垂直吊り上げ式ロールコーターは、水平搬送式ロールコーターに比べ、塗布装置の簡素化及び省スペース化が可能である。また、垂直吊り上げ式ロールコーターは、液状感光性樹脂組成物が塗布された基板を吊り下げた状態で乾燥できるため、塗膜の乾燥工程での異物の付着を抑制できる。

[0025] フィルム状支持体の「厚み」は、フィルム状支持体を厚み方向に切断した断面の電子顕微鏡画像から無作為に測定箇所を10箇所選択し、選択した10箇所の測定箇所の厚みを測定して得られた10個の測定値の算術平均値である。配線の「厚み」は、配線を厚み方向に切断した断面の電子顕微鏡画像から無作為に測定箇所を10箇所選択し、選択した10箇所の測定箇所の厚みを測定して得られた10個の測定値の算術平均値である。「粘度」は、ブルックフィールド型回転粘度計を用いて、測定温度25℃において測定される粘度である。粘度の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0026] 「液状感光性樹脂組成物の硬化膜」は、硬化後の液状感光性樹脂組成物が

らなる塗膜である。以下、液状感光性樹脂組成物の硬化膜を、単に「硬化膜」と記載することがある。なお、本明細書において「硬化後」とは、更に加熱しても塗膜の弾性率の上昇が見られなくなった状態をいう。具体的には、塗膜に対して、更に、温度150℃で60分間加熱しても、塗膜の弾性率の上昇幅が0.01GPa未満に収まるようになった状態をいう。弾性率の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。

[0027] 「光ラジカル重合開始剤」とは、光照射により活性種としてラジカルを生じる化合物をさす。

[0028] 「平均粒子径」は、レーザー回折／散乱式粒度分布測定装置（例えば、堀場製作所社製「LA-950V2」）を用いて測定した、体積基準のメディアン径（積算分布値50％に対する粒子径）である。

[0029] 以下、化合物名の後に「系」を付けて、化合物及びその誘導体を包括的に総称する場合がある。化合物名の後に「系」を付けて重合体名を表す場合には、重合体の繰り返し単位が化合物又はその誘導体に由来することを意味する。また、アクリル及びメタクリルを包括的に「（メタ）アクリル」と総称する場合がある。また、アクリレート及びメタクリレートを包括的に「（メタ）アクリレート」と総称する場合がある。また、アクリロイル基及びメタクリロイル基を包括的に「（メタ）アクリロイル基」と総称する場合がある。本明細書に例示の成分や官能基等は、特記しない限り、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0030] 以下の説明において参照する図面は、理解しやすくするために、それぞれの構成要素を主体に模式的に示しており、図示された各構成要素の大きさ、個数、形状等は、図面作成の都合上から実際とは異なる場合がある。また、説明の都合上、後に説明する図面において、先に説明した図面と同一構成部分については、同一符号を付して、その説明を省略する場合がある。

[0031] <フレキシブルプリント基板の製造方法>

本実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法は、基板の両面に、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物を塗布する

工程を備える。基板は、フィルム状支持体と、フィルム状支持体の両面に設けられた配線とを有する。基板には、穴が設けられている。垂直吊り上げ式ロールコーターは、各々独立した複数個のリング状溝を有する一对の塗布ロールを備える。塗布ロールのロール径は、70 mm以上150 mm以下である。液状感光性樹脂組成物は、回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度が1.0 Pa・s以上15.0 Pa・s以下である。液状感光性樹脂組成物は、回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度に対する回転数5 rpmで3分間回転させた後の粘度の比が1.5以上3.0以下である。液状感光性樹脂組成物の硬化膜の弾性率は、0.1 GPa以上1.5 GPa以下である。液状感光性樹脂組成物を塗布する際、基板の両面に液状感光性樹脂組成物を同時に塗布する。

[0032] 本実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法では、液状感光性樹脂組成物を塗布する際、基板の両面に液状感光性樹脂組成物を同時に塗布するため、基板に設けられた穴に液状感光性樹脂組成物を埋め込みながら塗布できる。

[0033] 以下、液状感光性樹脂組成物を回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度Aに対する回転数5 rpmで3分間回転させた後の粘度Bの比（ B/A ）を、チクソトロピックインデックス値の略称である「TI値」と記載することがある。また、液状感光性樹脂組成物を回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度（回転開始から3分後にブルックフィールド型回転粘度計が示した粘度）を、単に「粘度」と記載することがある。粘度は、例えば、液状感光性樹脂組成物の固形分濃度を変更することにより調整できる。TI値は、例えば、液状感光性樹脂組成物中の粒子（例えば、後述する（D）成分）の量を変更することにより調整できる。

[0034] 本実施形態によれば、塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できるフレキシブルプリント基板の製造方法を提供できる。その理由は、以下のように推測される。

[0035] 本実施形態で使用される垂直吊り上げ式ロールコーターは、一对の塗布ロ

ールを備え、各々の塗布ロールがリング状溝を複数個有する。そして、複数個のリング状溝は、各々独立している。このため、本実施形態では、基板に液状感光性樹脂組成物を塗布する際、1本の螺旋状溝（以下、単に「螺旋状溝」と記載することがある）が設けられた塗布ロールで塗布する場合に比べ、フィルム状支持体を備える基板と溝とが均一に接する。また、本実施形態では、基板に液状感光性樹脂組成物を塗布する際、基板の両面に液状感光性樹脂組成物を同時に塗布する。これらのことから、本実施形態では、基板に液状感光性樹脂組成物を塗布する際、基板に均一にロール圧力を伝えることができるため、基板の変形を抑制できる。

[0036] また、本実施形態では、液状感光性樹脂組成物の硬化膜の弾性率が0.1 GPa以上1.5 GPa以下の範囲内であり、かつ塗布ロールのロール径が150 mm以下であるため、本実施形態によれば、基板に液状感光性樹脂組成物を塗布する際、ロール圧力に起因する基板の破損（詳しくは、破れ等）を抑制できる。

[0037] このように、本実施形態によれば、基板に液状感光性樹脂組成物を塗布する際、基板の変形及び基板の破損を抑制できるため、塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できる。

[0038] なお、一般的に、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて基板の両面に液状感光性樹脂組成物を同時に塗布する場合、支持体がフィルム状ではない基板（硬質基板、多層基板等）では、支持体が塗工中のロール圧力に耐えられるため、基板の変形、破れ等が発生しにくい。一方、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて、フィルム状支持体を有する基板の両面に液状感光性樹脂組成物を同時に塗布する場合、通常、フィルム状支持体が塗工中のロール圧力に耐えられず、基板の変形、破れ等が発生しやすい。しかし、本実施形態では、上記のとおり、基板に液状感光性樹脂組成物を塗布する際、基板の変形及び基板の破損を抑制できるため、塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できる。

[0039] また、本実施形態では、塗布ロールのロール径が70 mm以上であるため

、塗布ロールと基板との間において液状感光性樹脂組成物が過剰に滞留する現象（液だまり）が生じにくくなる傾向がある。よって、本実施形態では、液状感光性樹脂組成物の塗布により形成される塗膜において、塗布ロールの溝の跡やスジ引きの発生が抑制される傾向がある。また、本実施形態では、液状感光性樹脂組成物の粘度が $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $15.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であり、かつ液状感光性樹脂組成物の $T \mid$ 値が 1.5 以上 3.0 以下であるため、液状感光性樹脂組成物の塗布により形成される塗膜において、ピンホールや被覆ムラの発生が抑制される傾向がある。これらのことから、本実施形態によれば、塗膜の外観不良の発生を抑制できる。

[0040] 本実施形態において、塗膜の外観不良の発生をより抑制するためには、液状感光性樹脂組成物の粘度が、 $1.5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $13.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $2.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $12.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましい。

[0041] 本実施形態において、塗膜の外観不良の発生をより抑制するためには、液状感光性樹脂組成物の $T \mid$ 値が、 1.6 以上 2.7 以下であることが好ましく、 1.7 以上 2.5 以下であることがより好ましい。

[0042] 本実施形態において、塗膜が形成された基板の外観不良の発生をより抑制するためには、液状感光性樹脂組成物の硬化膜の弾性率が、 0.2 GPa 以上 1.4 GPa 以下であることが好ましく、 0.3 GPa 以上 1.3 GPa 以下であることがより好ましい。液状感光性樹脂組成物の硬化膜の弾性率は、例えば、液状感光性樹脂組成物中のバインダーポリマーの種類及びその量、並びに液状感光性樹脂組成物中の粒子（例えば、後述する（D）成分）の種類及びその量のうち、少なくとも1つを変更することにより調整できる。

[0043] 本実施形態において、塗膜が形成された基板の外観不良の発生をより抑制するためには、フィルム状支持体の横幅及び縦幅が、いずれも 150 mm 以上 650 mm 以下であることが好ましく、いずれも 200 mm 以上 600 mm 以下であることがより好ましく、いずれも 250 mm 以上 550 mm 以下であることが更に好ましい。なお、「フィルム状支持体の横幅」とは、基板

に液状感光性樹脂組成物を塗布する際において、塗布ロールの軸心方向と平行な方向のフィルム状支持体の幅を意味する。また、「フィルム状支持体の縦幅」とは、基板に液状感光性樹脂組成物を塗布する際において、塗布ロールの軸心方向と直交する方向のフィルム状支持体の幅を意味する。

[0044] 本実施形態において、塗膜が形成された基板の外観不良の発生をより抑制するためには、フィルム状支持体の厚みが、 $8.0\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $10.0\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $12.0\mu\text{m}$ 以上であることが更に好ましい。また、本実施形態において、塗膜の外観不良の発生をより抑制するためには、フィルム状支持体の厚みが、 $50.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0045] 本実施形態において、塗膜の外観不良の発生をより抑制するためには、配線の厚みが、 $8\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが更に好ましい。

[0046] 本実施形態において、フィルム状支持体の両面に設けられた配線間の導通を確保しつつ、埋め込み性に優れるフレキシブルプリント基板を得るためには、基板に設けられた穴の直径（開口直径）が、 $50\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0047] 本実施形態において、垂直吊り上げ式ロールコーターを長時間連続で運転し、液状感光性樹脂組成物の塗布工程を長時間連続で行った際に、基板の塗布ロールへの貼り付きを抑制するためには、液状感光性樹脂組成物が、回転数 50rpm で3分間回転させた後の粘度Aに対する回転数 50rpm で24時間回転させた後の粘度Cの比（ C/A ）が 1.20 以下であることが好ましく、 1.15 以下であることがより好ましい。以下、液状感光性樹脂組成物を回転数 50rpm で3分間回転させた後の粘度Aに対する回転数 50rpm で24時間回転させた後の粘度Cの比（ C/A ）を、「経時粘度比」と記載することがある。経時粘度比の下限は、特に限定されず、例えば $1.$

00であってもよい。なお、基板の塗布ロールへの貼り付きは、製品の歩留まり低下につながる。経時粘度比は、例えば、液状感光性樹脂組成物に含まれる有機溶媒の種類を変更することにより調整できる。沸点が高い有機溶媒を使用すると、経時粘度比が小さくなる。

[0048] 本実施形態において、塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生を更に抑制するためには、下記条件1を満たすことが好ましく、下記条件1及び2を満たすことがより好ましい。また、本実施形態において、塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生を更に抑制するとともに、垂直吊り上げ式ロールコーターを長時間連続で運転し、液状感光性樹脂組成物の塗布工程を長時間連続で行った際に、基板の塗布ロールへの貼り付きを抑制するためには、下記条件1及び3を満たすことが好ましく、下記条件1、2及び3を満たすことがより好ましい。

条件1：フィルム状支持体の横幅及び縦幅が、いずれも200mm以上600mm以下であり、かつフィルム状支持体の厚みが、8.0 μ m以上50.0 μ m以下である。

条件2：配線の厚みが、8 μ m以上50 μ m以下である。

条件3：液状感光性樹脂組成物の経時粘度比が、1.20以下である。

[0049] 以下、本実施形態について、適宜図面を参照しながら説明する。参照する図1～図5は、本実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法の一例（特に、塗布工程）を説明するための要部断面図である。なお、図1～図5において、いずれも、図面の左側を製造工程の上流側とし、図面の右側を製造工程の下流側として説明する。

[0050] 本実施形態の塗布工程では、まず、吊り下げ治具10により吊り下げられた基板11が、製造工程上流側から、一对の塗布ロール12a及び12bの上側に移送される（図1）。図1において、塗布ロール12aは、製造工程上流側に位置する塗布ロールであり、塗布ロール12bは、製造工程下流側に位置する塗布ロールである。塗布ロール12a及び塗布ロール12bは、いずれもロール径が70mm以上150mm以下である。また、基板11は

、フィルム状支持体 1 3 と、フィルム状支持体 1 3 の両面に設けられた配線 1 4 とを有する。基板 1 1 には、穴 1 5 が設けられている。配線 1 4 の幅は、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下である。配線 1 4 の間隔（ピッチ）は、例えば $10\ \mu\text{m}$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0051] 図 1 の状態において、塗布ロール 1 2 a と塗布ロール 1 2 b との間には、基板 1 1 を通すことができる程度の間隔が設けられている。塗布ロール 1 2 a は、製造工程上流側のドクターバー 1 6 a と接しており、かつドクターバー 1 6 a から所定の圧力（例えば、 $0.5\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $3.0\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下）がかけられている。塗布ロール 1 2 b は、製造工程下流側のドクターバー 1 6 b と接しており、かつドクターバー 1 6 b から所定の圧力（例えば、 $0.5\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 以上 $3.0\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ 以下）がかけられている。

[0052] また、塗布ロール 1 2 a 及び塗布ロール 1 2 b は、それぞれ所定の回転速度（例えば、 $1\ \text{m}/\text{分}$ 以上 $10\ \text{m}/\text{分}$ 以下）で回転している。塗布ロール 1 2 a とドクターバー 1 6 a との間、及び塗布ロール 1 2 b とドクターバー 1 6 b との間には、液状感光性樹脂組成物 1 7 が貯えられている。塗布ロール 1 2 a の表面及び塗布ロール 1 2 b の表面には、液状感光性樹脂組成物 1 7 が転写されている。

[0053] 図 1 に示す状態から吊り下げ治具 1 0 が下降し、吊り下げられた基板 1 1 が、塗布ロール 1 2 a と塗布ロール 1 2 b との間を通過して、基板 1 1 の上端部が塗布ロール 1 2 a と塗布ロール 1 2 b との間に位置する場所（図 2 参照）まで移送される。そして、図 2 に示すように、吊り下げ治具 1 0 が基板 1 1 を離すと同時に、基板 1 1 の下端部を固定治具 1 8 が掴む。

[0054] 次いで、各々回転する塗布ロール 1 2 a と塗布ロール 1 2 b とが、基板 1 1 を挟んで基板 1 1 に圧力がかかるように基板 1 1 を押し込むとともに、固定治具 1 8 が基板 1 1 の下端部を離す（図 3）。基板 1 1 が固定治具 1 8 から離れると、塗布ロール 1 2 a 及び塗布ロール 1 2 b が回転しているため、基板 1 1 の両面に、同時に液状感光性樹脂組成物 1 7 が塗布されながら、基

板 1 1 が上方へ持ち上げられる。なお、図 3 の状態において、塗布ロール 1 2 a 及び塗布ロール 1 2 b の押し込み量は、例えば 1 0 0 μ m 以上 2 0 0 μ m 以下の範囲である。

[0055] 次いで、両面同時に液状感光性樹脂組成物 1 7 が塗布されながら上方へ持ち上げられた基板 1 1 の上端部が、吊り下げ治具 1 0 により掴まれる（図 4）。基板 1 1 が持ち上げられる際に、基板 1 1 に設けられた穴 1 5 に液状感光性樹脂組成物 1 7 が埋め込まれ、かつ基板 1 1 の両面に液状感光性樹脂組成物 1 7 からなる塗膜 1 9 が形成される。吊り下げ治具 1 0 を可能な限り塗布ロール 1 2 a 及び塗布ロール 1 2 b に近づけた状態で、吊り下げ治具 1 0 により基板 1 1 の上端部を掴むことにより、基板 1 1 の塗布ロール 1 2 a 又は塗布ロール 1 2 b への巻き付きを防ぐことができる。

[0056] 次いで、両面に塗膜 1 9 が形成された基板 1 1 が、吊り下げ治具 1 0 により吊り下げられた状態で、製造工程下流側へ移送される（図 5）。そして、製造工程下流側へ移送された基板 1 1 は、図示しない乾燥炉に投入されて乾燥される。例えば、基板 1 1 は、吊り下げられた状態で乾燥炉へ搬送される。そして、基板 1 1 が乾燥炉内部を通過する際に、基板 1 1 が乾燥される。

[0057] 乾燥炉内部では、例えば、基板 1 1 に形成された塗膜 1 9 に、フィルターにより環境異物が除去された熱風が当てられる。基板 1 1 は支持体がフィルム状であるため、複数枚の基板 1 1 を同時に乾燥させる際は、基板 1 1 同士の間隔が狭いと、乾燥炉内の熱風循環により基板 1 1 が煽られて、基板 1 1 同士が貼り付きやすくなる。よって、複数枚の基板 1 1 を同時に乾燥させる際は、基板 1 1 同士の間隔を、基板 1 1 の縦幅よりも大きくすることが好ましい。

[0058] 基板 1 1 の乾燥温度は、6 0 °C 以上 1 3 0 °C 以下であることが好ましく、7 0 °C 以上 1 2 0 °C 以下であることがより好ましい。基板 1 1 の乾燥温度を 6 0 °C 以上とすることにより、液状感光性樹脂組成物 1 7 に含まれる有機溶媒を十分に除去することができるため、乾燥後の塗膜 1 9 への異物付着等を抑制できる。また、基板 1 1 の乾燥温度を 1 3 0 °C 以下とすることにより、

液状感光性樹脂組成物 17 の硬化反応を抑制できるため、後工程のフォトリソグラフィ工程において、現像時間の増大等を抑制できる。なお、乾燥温度は、乾燥炉への基板 11 の投入枚数や塗工速度により適宜設定することができる。

[0059] 基板 11 の乾燥時間は、1 分以上 60 分以下であることが好ましく、3 分以上 40 分以下であることがより好ましい。乾燥時間を 1 分以上とすることにより、液状感光性樹脂組成物 17 に含まれる有機溶媒を十分に除去することができるため、乾燥後の塗膜 19 への異物付着等を抑制できる。また、乾燥時間を 60 分以下とすることにより、液状感光性樹脂組成物 17 の硬化反応を抑制できるため、後工程のフォトリソグラフィ工程において、現像時間の増大等を抑制できる。なお、乾燥時間は、乾燥炉への基板 11 の投入枚数や塗工速度により適宜設定することができる。

[0060] 次に、塗布ロール 12a 及び塗布ロール 12b の一例について説明する。図 6 は、塗布ロール 12a 及び塗布ロール 12b の一例である塗布ロール 100 を、その軸心を含む平面で切断したときの断面図である。図 6 に示す塗布ロール 100 は、円筒状の中空部を有する金属製の芯 110 と、芯 110 の外周面に配置された表層ロール 120 とを有する。

[0061] 表層ロール 120 は、液状感光性樹脂組成物 17（図 1 参照）が転写されるロールであり、例えば温度 25℃ の雰囲気下で弾力性を有するゴムから構成される。表層ロール 120 を構成するゴムとしては、特に限定されないが、ブチルゴム、エチレンプロピレンゴム、ウレタンゴム、ニトリルゴム等の耐薬品性と耐摩耗性とを有するものが好ましい。

[0062] また、表層ロール 120 は、リング状溝 120a を複数個有する。複数個のリング状溝 120a は、各々独立している。リング状溝 120a の断面形状は、特に限定されず、V 字状、U 字状等の形状を採用できる。塗膜 19（図 5 参照）の外観不良及び塗膜 19 が形成された基板 11（図 5 参照）の外観不良をより抑制するためには、リング状溝 120a の断面形状が V 字状であることが好ましい。リング状溝 120a のピッチ P は、例えば 500 μm

以上 $1000\mu\text{m}$ 以下である。リング状溝120aの開口幅は、例えば $500\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下である。リング状溝120aの深さは、例えば $200\mu\text{m}$ 以上 $900\mu\text{m}$ 以下である。

[0063] 表層ロール120の幅Wは、基板11（図1参照）を吊り下げる方式により適宜選択すればよい。例えば、図1に示すように、基板11の上端部のみを吊り下げ治具10で掴む場合は、基板11の横幅よりも表層ロール120の幅Wを広くしたほうが、基板11への液状感光性樹脂組成物17の塗工面積を広くすることができるため好ましい。一方、基板11の左右両端部を吊り下げ治具で掴む場合（図示せず）は、基板11の横幅よりも表層ロール120の幅Wを狭くしたほうが、基板11の掴みしろを容易に設けることができるため好ましい。

[0064] 塗布ロール100のロール径Dは、 70mm 以上 150mm 以下である。塗膜19の外観不良及び塗膜19が形成された基板11の外観不良をより抑制するためには、塗布ロール100のロール径Dは、 80mm 以上 140mm 以下であることが好ましく、 90mm 以上 130mm 以下であることがより好ましく、 100mm 以上 120mm 以下であることが更に好ましい。

[0065] 次に、本実施形態に係るフレキシブルプリント基板の製造方法の要素について、詳述する。

[0066] [フィルム状支持体]

フィルム状支持体としては、特に限定されないが、耐熱性、耐薬品性及び寸法安定性の観点から、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、及びエチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体からなる群より選ばれる一種以上のポリマーを含むフィルム状支持体が好ましく、ポリイミドを含むフィルム状支持体がより好ましい。フィルム状支持体は、ポリマー以外の成分として、例えばフィラー等の

添加剤を含んでもよい。ただし、柔軟性に優れるフィルム状支持体とするためには、フィルム状支持体中のポリマーの含有率が、フィルム状支持体全量に対して、70重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることが更に好ましく、100重量%であってもよい。

[0067] [配線]

フィルム状支持体に設けられる配線としては、特に限定されないが、配線形状安定性及び配線微細化の観点から、電解銅箔若しくは圧延銅箔をサブトラクティブ法でエッチングすることにより形成された配線、又は、銅ペースト若しくは銀ペーストをフィルム状支持体上にスクリーン印刷することにより形成された配線が好ましい。

[0068] [穴]

基板に設けられる穴としては、特に限定されないが、穴形状安定性及び層間接続信頼性の観点から、レーザー加工機（より具体的には、炭酸ガスレーザー、UVレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー等を用いた加工機）やNCドリル加工機等を用いて、フィルム状支持体を有するフレキシブル銅張積層板に穴を形成し、穴内を、クリーニング処理（デスミア処理）及びカーボン処理した後、銅めっき処理（無電解銅めっき処理、電解銅めっき処理等）したものが好ましい。

[0069] [液状感光性樹脂組成物]

液状感光性樹脂組成物としては、特に限定されないが、塗布性、パターンニング性及び硬化性の観点から、バインダーポリマー（以下、「（A）成分」と記載することがある）、光ラジカル重合開始剤（以下、「（B）成分」と記載することがある）、熱硬化性樹脂（以下、「（C）成分」と記載することがある）、平均粒子径0.01 μm 以上100 μm 以下の粒子（以下、「（D）成分」と記載することがある）、及び有機溶媒（以下、「（E）成分」と記載することがある）を含有する液状感光性樹脂組成物が好ましい。

[0070] {（A）成分}

(A) 成分としては、例えば、(E) 成分に対して可溶性であり、かつポリエチレングリコール換算の重量平均分子量が 1, 000 以上 1, 000, 000 以下のポリマーを使用できる。ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量の測定方法は、後述する実施例と同じ方法又はそれに準ずる方法である。なお、「(A) 成分が (E) 成分に対して可溶性である」とは、(E) 成分 100 重量部に対して (A) 成分を 5 重量部添加し、温度 40℃で 1 時間攪拌した後、温度 25℃まで冷却して 24 時間放置した溶液が、不溶解物及び析出物がない溶液であることを意味する。

[0071] (A) 成分の重量平均分子量を 1, 000 以上とすることにより、得られる硬化膜の柔軟性や耐薬品性を向上させることができる。また、(A) 成分の重量平均分子量を 1, 000, 000 以下とすることにより、液状感光性樹脂組成物の粘度が過度に大きくなることを抑制できる。

[0072] (A) 成分の具体例としては、ポリウレタン系樹脂、(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使用できる。

[0073] 中でも、1 分子中にウレタン結合を有するポリマー、1 分子中にイミド基を有するポリマー、1 分子中に(メタ) アクリロイル基を有するポリマー、及び 1 分子中にカルボキシ基を有するポリマーからなる群より選ばれる一種以上のポリマーを、(A) 成分として使用することが好ましい。

[0074] 1 分子中にウレタン結合を有するポリマーを (A) 成分として使用すると、得られる硬化膜の低反発性及び耐折れ性が向上するとともに、硬化膜の反りが小さくなる傾向がある。また、1 分子中にイミド基を有するポリマーを (A) 成分として使用すると、得られる硬化膜の耐熱性、難燃性及び電気絶縁信頼性が向上する傾向がある。また、1 分子中に(メタ) アクリロイル基

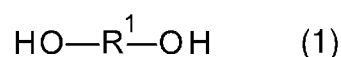
を有するポリマーを（Ａ）成分として使用すると、液状感光性樹脂組成物の感光性が向上するとともに、得られる硬化膜の耐薬品性が向上する傾向がある。また、１分子中にカルボキシ基を有するポリマーを（Ａ）成分として使用すると、液状感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が向上するとともに、得られる硬化膜と基板との密着性が向上する傾向がある。

[0075] なお、（Ａ）成分は、１分子中に複数種の官能基を有するポリマーであってもよい。例えば、（Ａ）成分として、１分子中にウレタン結合とイミド基とを有するポリマーを使用すると、得られる硬化膜の低反発性、耐折れ性、耐熱性、難燃性及び電気絶縁信頼性が向上するとともに、硬化膜の反りが小さくなる傾向がある。また、（Ａ）成分として、１分子中にウレタン結合とカルボキシ基と（メタ）アクリロイル基とを有するポリマーを使用すると、液状感光性樹脂組成物の感光性及びアルカリ現像性、得られる硬化膜の低反発性、耐折れ性及び耐薬品性、並びに得られる硬化膜と基板との密着性が向上するとともに、硬化膜の反りが小さくなる傾向がある。よって、１分子中にウレタン結合を有するポリマーは、イミド基、カルボキシ基及び（メタ）アクリロイル基からなる群より選択される一種以上の官能基を更に有することが好ましい。

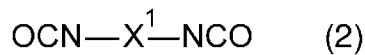
[0076] （１分子中にウレタン結合を有するポリマー）

「１分子中にウレタン結合を有するポリマー」とは、１分子中に少なくとも１つのウレタン結合を有するポリマーを意味する。１分子中にウレタン結合を有するポリマーとしては、例えば、下記一般式（１）で表されるジオール化合物と、下記一般式（２）で表されるジイソシアネート化合物との反応物である、下記一般式（３）で表される繰り返し単位を有するポリマーが挙げられる。

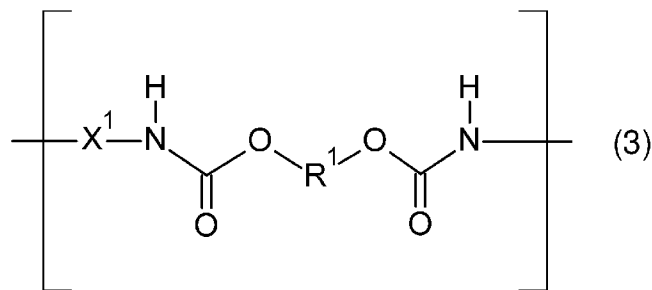
[0077] [化1]



[0078] [化2]



[0079] [化3]



[0080] 一般式(1)、一般式(2)及び一般式(3)中、 R^1 及び X^1 は、各々独立に、2価の有機基を表す。

[0081] 一般式(1)で表されるジオール化合物としては、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 -ブチロラクトン、 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のエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、水

添ビスフェノールA、水添ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、水添ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物等のビスフェノールA系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使用できる。

[0082] 塗工中のロール圧力分散性に優れる液状感光性樹脂組成物を得るため、並びに得られる硬化膜の低反発性及び耐折れ性を高めるためには、一般式(1)で表されるジオール化合物としては、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が好ましい。

[0083] 一般式(2)で表されるジイソシアネート化合物としては、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、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等の芳香族ジイソシアネート化合物；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使用できる。

[0084] 特に、脂環族ジイソシアネート化合物及び脂肪族ジイソシアネート化合物からなる群より選択される一種以上は、一般式(2)で表されるジイソシアネート化合物として用いた場合、感光性に優れる液状感光性樹脂組成物が得られるため好ましい。

[0085] 1分子中にウレタン結合を有するポリマーを合成する際は、ジオール化合物とジイソシアネート化合物とを、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することが好ましい。

[0086] 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更に他のジオール化合物と反応させ、その反応物を、更に他の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、1分子中にウレタン結合を有する所望のポリマーを合成することができる。

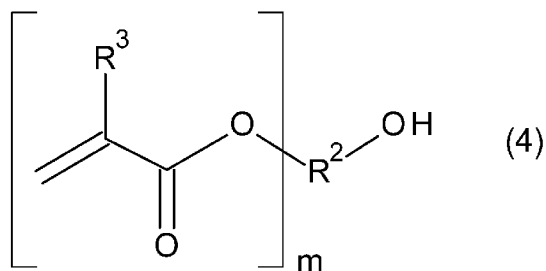
[0087] ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応温度は、反応時間の短縮化及びゲル化抑制の観点から、40℃以上160℃以下であることが好ましく、60℃以上150℃以下であることがより好ましい。ジオール化合物とジイソシアネート化合物との反応時間は、出発物質の量や、採用される反応条件により適宜選択することができる。また、必要に応じて、アルカリ金属、アルカリ土類金属、錫、亜鉛、チタン、コバルト等の金属や半金属を含む化合物；第三級アミン類等の触媒存在下で反応を行ってもよい。

[0088] ジオール化合物とジイソシアネート化合物とは、溶媒を使用せずに反応させることもできるが、反応を制御するためには、有機溶媒中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、後述する（E）成分の具体例で挙げられた有機溶媒を使用できる。

[0089] 重合反応の反応性を高めるためには、反応の際に用いられる有機溶媒の量が、反応溶液中の溶質の重量濃度、即ち溶液濃度が5重量%以上90重量%以下となるような量であることが好ましい。反応溶液中の溶質の重量濃度は、より好ましくは、10重量%以上80重量%以下である。

[0090] 1分子中にウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを有するポリマーは、例えば、ジオール化合物及びジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式（4）で表される化合物（以下、「化合物（4）」と記載することがある）、及び下記一般式（5）で表される化合物（以下、「化合物（5）」と記載することがある）からなる群より選択される一種以上をモノマーとして用いて、重合反応を行うことで得られる。

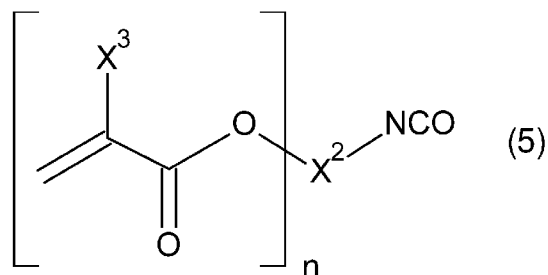
[0091] [化4]



[0092] 一般式（4）中、 m は、1以上3以下の整数を表し、 R^2 は、 $m+1$ 価の有機基を表し、 R^3 は、水素原子又はメチル基を表す。

[0093]

[化5]



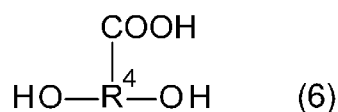
[0094] 一般式(5)中、 n は、1以上3以下の整数を表し、 X^2 は、 $n+1$ 価の有機基を表し、 X^3 は、水素原子又はメチル基を表す。

[0095] 化合物(4)としては、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、 α -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使用できる。

[0096] 化合物(5)としては、例えば、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタ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使用できる。

[0097] 1分子中にウレタン結合とカルボキシ基とを有するポリマーは、例えば、ジオール化合物及びジイソシアネート化合物に加えて、下記一般式(6)で表される化合物(以下、「化合物(6)」と記載することがある)をモノマーとして用いて、重合反応を行うことで得られる。

[0098] [化6]



[0099] 一般式(6)中、 R^4 は、3価の有機基を表す。

[0100] 化合物(6)としては、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使用できる。

[0101] 液状感光性樹脂組成物の感光性を高めるためには、脂肪族系の化合物(6)を使用することが好ましい。

[0102] 1分子中にウレタン結合とイミド基とを有するポリマーは、例えば、ジオール化合物及びジイソシアネート化合物に加えて、テトラカルボン酸二無水物をモノマーとして用いて、重合反応を行うことで得られる。

[0103] テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p-フェニレンビス(トリメリテート無水物)、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン

二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン) ジフタル酸無水物、ジシクロヘキシル-3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、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使用できる。

[0104] (1分子中にイミド基を有するポリマー)

「1分子中にイミド基を有するポリマー」とは、1分子中に少なくとも1つのイミド基を有するポリマーを意味する。1分子中にイミド基を有するポリマーとしては、例えば、上述した1分子中にウレタン結合とイミド基とを有するポリマーが挙げられる。また、例えば、テトラカルボン酸二無水物（より具体的には、上述した1分子中にウレタン結合とイミド基とを有するポリマーを合成するためのテトラカルボン酸二無水物として挙げられた化合物等）と、ジアミンとを反応させることにより、1分子中にイミド基を有するポリマーを得ることもできる。

[0105] 1分子中にイミド基を有するポリマーを得るための原料となるジアミンとしては、例えば、p - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノベンズアニリド、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) ベンジジン、9, 9 - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン、4 - アミノフェニル-4 - アミノベンゾエート、1, 4 - ジアミノシクロヘキサン、m - フェニレンジアミン、4, 4' - オキシジアニリン、3, 4' - オキシジアニリン、2, 2' - ビス (トリフルオロメチル) - 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、N, N' - ビス (4 - アミノフェニル) テレフタルアミド、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、m - トリジン、o - トリジン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾール、3, 5 - ジアミノ安息香酸、4, 4' - ジアミノ-3, 3' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - メチレンビス (シクロヘキサンアミン)、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン等

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使用できる。

[0106] テトラカルボン酸無水物とジアミンとを反応させる方法としては、特に限定されないが、例えば、下記方法1～3に示す方法が挙げられる。

[0107] 方法1：テトラカルボン酸二無水物を有機溶剤中に分散又は溶解させた溶液中に、ジアミンを添加して反応させてポリアミド酸溶液を調製する。ジアミンの総添加量は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対して、0.50モル以上1.50モル以下の比率になるように調整することが好ましい。テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応が終了した後、得られたポリアミド酸溶液を、100℃以上300℃以下、より好ましくは、150℃以上250℃以下に加熱してイミド化を行う。

[0108] 方法2：上記方法1と同じ方法でポリアミド酸溶液を調製する。調製したポリアミド酸溶液中にイミド化触媒（好ましくは、ピリジン、ピコリン、イソキノリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第三級アミン）及び脱水剤（無水酢酸等）を添加して、60℃以上180℃以下に加熱して、イミド化を行う。

[0109] 方法3：上記方法1と同じ方法でポリアミド酸溶液を調製する。調製したポリアミド酸溶液を、100℃以上250℃以下に設定した真空オーブン中に入れて、減圧下で加熱してイミド化を行う。

[0110] （1分子中に（メタ）アクリロイル基を有するポリマー）

「1分子中に（メタ）アクリロイル基を有するポリマー」とは、1分子中に少なくとも1つの（メタ）アクリロイル基を有するポリマーを意味する。

1分子中に（メタ）アクリロイル基を有するポリマーとしては、例えば、上述した1分子中にウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを有するポリマーが挙げられる。また、例えば、エポキシ樹脂と、（メタ）アクリル酸とを反応させることにより、1分子中に（メタ）アクリロイル基を有するポリマーを得ることもできる。

[0111] 1分子中に（メタ）アクリロイル基を有するポリマーを得るための原料となるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビ

スフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノキシ型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、アミン型エポキシ樹脂、可とう性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、キレート変性エポキシ樹脂、複素環含有エポキシ樹脂等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

[0112] ビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例としては、三菱ケミカル社製の商品名j E R（登録商標）828、j E R（登録商標）1001、j E R（登録商標）1002、ADEKA社製の商品名アデカレジン（登録商標）EP-4100E、アデカレジン（登録商標）EP-4300E、日本化薬社製の商品名RE-310S、RE-410S、DIC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、日鉄エポキシ製造社製の商品名エポトート（登録商標）YD-115、エポトート（登録商標）YD-127、エポトート（登録商標）YD-128等が挙げられる。

[0113] ビスフェノールF型エポキシ樹脂の具体例としては、三菱ケミカル社製の商品名j E R（登録商標）806、j E R（登録商標）807、ADEKA社製の商品名アデカレジン（登録商標）EP-4901E、アデカレジン（登録商標）EP-4930、アデカレジン（登録商標）EP-4950、日本化薬社製の商品名RE-303S、RE-304S、RE-403S、RE-404S、DIC社製の商品名エピクロン830、エピクロン835、日鉄エポキシ製造社製の商品名エポトート（登録商標）YDF-170、エポトート（登録商標）YDF-175S、エポトート（登録商標）YDF-2001等が挙げられる。

[0114] ビスフェノールS型エポキシ樹脂の具体例としては、DIC社製の商品名エピクロンEXA-1514等が挙げられる。

- [0115] 水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂の具体例としては、三菱ケミカル社製の商品名j E R（登録商標）Y X 8 0 0 0、j E R（登録商標）Y X 8 0 3 4、j E R（登録商標）Y L 7 1 7 0、A D E K A社製の商品名アデカレジ（登録商標）E P - 4 0 8 0 E、D I C社製の商品名エピクロンE X A - 7 0 1 5、日鉄エポキシ製造社製の商品名エポトート（登録商標）Y D - 3 0 0 0、エポトート（登録商標）Y D - 4 0 0 0 D等が挙げられる。
- [0116] ビフェニル型エポキシ樹脂の具体例としては、三菱ケミカル社製の商品名j E R（登録商標）Y X 4 0 0 0、j E R（登録商標）Y L 6 1 2 1 H、j E R（登録商標）Y L 6 6 4 0、j E R（登録商標）Y L 6 6 7 7、日本化薬社製の商品名N C - 3 0 0 0、N C - 3 0 0 0 H等が挙げられる。
- [0117] フェノキシ型エポキシ樹脂の具体例としては、三菱ケミカル社製の商品名j E R（登録商標）1 2 5 6、j E R（登録商標）4 2 5 0、j E R（登録商標）4 2 7 5等が挙げられる。
- [0118] ナフタレン型エポキシ樹脂の具体例としては、D I C社製の商品名エピクロンH P - 4 0 3 2、エピクロンH P - 4 7 0 0、エピクロンH P - 4 2 0 0、日本化薬社製の商品名N C - 7 0 0 0 L等が挙げられる。
- [0119] フェノールノボラック型エポキシ樹脂の具体例としては、三菱ケミカル社製の商品名j E R（登録商標）1 5 2、j E R（登録商標）1 5 4、日本化薬社製の商品名E P P N（登録商標）- 2 0 1 - L、D I C社製の商品名エピクロンN - 7 4 0、エピクロンN - 7 7 0、日鉄エポキシ製造社製の商品名エポトート（登録商標）Y D P N - 6 3 8等が挙げられる。
- [0120] クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の具体例としては、日本化薬社製の商品名E O C N（登録商標）- 1 0 2 0、E O C N（登録商標）- 1 0 2 S、E O C N（登録商標）- 1 0 3 S、E O C N（登録商標）- 1 0 4 S、D I C社製の商品名エピクロンN - 6 6 0、エピクロンN - 6 7 0、エピクロンN - 6 8 0、エピクロンN - 6 9 5等が挙げられる。
- [0121] トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂の具体例としては、日本化薬社製の商品名E P P N（登録商標）- 5 0 1 H、E P P N（登録商標）- 5 0 1

H Y、E P P N（登録商標）－5 0 2 H等が挙げられる。

[0122] ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂の具体例としては、日本化薬社製の商品名X D－1 0 0 0、D I C社製の商品名エピクロンH P－7 2 0 0等が挙げられる。

[0123] アミン型エポキシ樹脂の具体例としては、三菱ケミカル社製の商品名j E R（登録商標）6 0 4、j E R（登録商標）6 3 0、日鉄エポキシ製造社製の商品名エポトート（登録商標）Y H－4 3 4、エポトート（登録商標）Y H－4 3 4 L、三菱ガス化学社製の商品名T E T R A D（登録商標）－X、T E R R A D（登録商標）－C等が挙げられる。

[0124] 可とう性エポキシ樹脂の具体例としては、三菱ケミカル社製の商品名j E R（登録商標）8 7 1、j E R（登録商標）8 7 2、j E R（登録商標）Y L 7 1 7 5、j E R（登録商標）Y L 7 2 1 7、D I C社製の商品名エピクロンE X A－4 8 5 0等が挙げられる。

[0125] ウレタン変性エポキシ樹脂の具体例としては、A D E K A社製の商品名アダカレジン（登録商標）E P U－6、アダカレジン（登録商標）E P U－7 3、アダカレジン（登録商標）E P U－7 8－1 1等が挙げられる。

[0126] ゴム変性エポキシ樹脂の具体例としては、A D E K A社製の商品名アダカレジン（登録商標）E P R－4 0 2 3、アダカレジン（登録商標）E P R－4 0 2 6、アダカレジン（登録商標）E P R－1 3 0 9等が挙げられる。

[0127] キレート変性エポキシ樹脂の具体例としては、A D E K A社製の商品名アダカレジン（登録商標）E P－4 9－1 0、アダカレジン（登録商標）E P－4 9－2 0等が挙げられる。

[0128] 複素環含有エポキシ樹脂の具体例としては、日産化学社製の商品名T E P I C（登録商標）等が挙げられる。

[0129] エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸とを反応させる方法としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂を有機溶剤中に分散又は溶解させた溶液中に、（メタ）アクリル酸及びエステル化触媒（例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン等の第三級アミン；トリフェニルホスフィン等のリン

化合物；2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等)を添加して、40℃以上120℃以下に加熱することにより反応させる方法が挙げられる。(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モル以上1.0モル以下の比率になるように調整することが好ましい。

[0130] (1分子中にカルボキシ基を有するポリマー)

「1分子中にカルボキシ基を有するポリマー」とは、1分子中に少なくとも1つのカルボキシ基を有するポリマーを意味する。1分子中にカルボキシ基を有するポリマーとしては、例えば、上述した1分子中にウレタン結合とカルボキシ基とを有するポリマーが挙げられる。また、例えば、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させた後に、更に多塩基酸無水物を反応させることにより、1分子中にカルボキシ基を有するポリマーを得ることもできる。

[0131] エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを反応させた後に、更に多塩基酸無水物を反応させることにより、1分子中にカルボキシ基を有するポリマーを得る方法としては、例えば、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを上述の方法で反応させた後に、多塩基酸無水物を添加して、60℃以上150℃以下に加熱することにより反応させる方法が挙げられる。多塩基酸無水物の総添加量は、得られる固形分の酸価が10mg KOH/g以上160mg KOH/g以下となるように調整することが好ましい。

[0132] また、上記方法以外にも、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとを反応させることにより、1分子中にカルボキシ基を有するポリマーを得ることもできる。(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとを反応させる方法としては、特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸エステルとを、溶媒中、ラジカル重合開始剤存在下でラジカル重合反応させる方法が挙げられる。

[0133] (メタ)アクリル酸エステルとしては、特に限定されないが、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 *n*-ブチル）、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸 *t*-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）アクリル酸ステアシル、（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使用できる。液状感光性樹脂組成物の硬化膜の柔軟性及び耐薬品性を向上させるためには、（メタ）アクリル酸エステルとしては、（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、及び（メタ）アクリル酸ベンジルからなる群より選択される一種以上が好ましい。

[0134] 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等のアゾ系化合物；*t*-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等の有機過酸化物；過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素等が挙げられ、これらを単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用できる。

[0135] 重合反応の反応性を高めつつ、得られるポリマーの分子量の低下を抑制するためには、ラジカル重合開始剤の使用量が、使用するモノマー 100 重量部に対して、0.001 重量部以上 5 重量部以下であることが好ましく、0.01 重量部以上 1 重量部以下であることがより好ましい。

[0136] 重合反応の反応性を高めるためには、上記ラジカル重合反応の際に用いられる溶媒の量が、反応溶液中の溶質の重量濃度、即ち溶液濃度が 5 重量%以上 90 重量%以下となるような量であることが好ましい。反応溶液中の溶質の重量濃度は、より好ましくは、20 重量%以上 70 重量%以下である。

[0137] 上記ラジカル重合反応の反応温度は、反応時間の短縮化及びゲル化抑制の観点から、20℃以上 120℃以下であることが好ましく、50℃以上 100℃以下であることがより好ましい。上記ラジカル重合反応の反応時間は、

出発物質の量や、採用される反応条件により適宜選択することができる。

[0138] 塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生をより抑制するためには、(A)成分の含有率は、液状感光性樹脂組成物全量に対して、10重量%以上50重量%以下であることが好ましく、20重量%以上40重量%以下であることがより好ましい。

[0139] {(B)成分}

(B)成分としては、特に限定されないが、例えば、ミヒラズケトン、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-tert-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、4,4'-ジアジドカルコン、2,2'-ジメトキシ-1,2'-ジフェニルエタン-1-オン、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)-ブタノン-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シド、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シド、(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド、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使用できる。

[0140] 光ラジカル重合の反応性及び解像性を高めるためには、(B)成分の含有率は、液状感光性樹脂組成物全量に対して、0.5重量%以上5重量%以下であることが好ましく、0.8重量%以上4重量%以下であることがより好ましい。

[0141] {(C)成分}

(C)成分としては、特に限定されないが、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、ベンゾオキサジン樹脂、これらの共重合体樹脂、これらの樹脂を変性させた変性樹脂、これらの樹脂同士又は他の樹脂との混合物等が挙げられる。

[0142] 得られる硬化膜に対して耐熱性を付与しつつ、金属箔等の導体や回路基板に対する接着性を付与するためには、(C)成分としては、エポキシ樹脂が好ましく、多官能エポキシ樹脂がより好ましい。「多官能エポキシ樹脂」とは、1分子中に少なくとも2つのエポキシ基を含有する化合物をさす。多官能エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、例えば、上記「1分子中に(メタ)アクリロイル基を有するポリマーを得るための原料となるエポキシ樹脂」の具体例として挙げられたものを使用することができる。

[0143] 液状感光性樹脂組成物には、(C)成分の硬化剤が含まれていてもよい。

(C)成分の硬化剤としては、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使用できる。

[0144] 液状感光性樹脂組成物には、(C)成分の硬化促進剤が含まれていてもよい。(C)成分の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；第三級アミン；トリメタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン系化合物；1，8-ジアザビシクロ[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；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系化合物；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系化合物；2，4-ジアミノ-6-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]-1，3，5-トリアジン、2，4-ジアミノ-6-[2-(2-ウンデシル-1-イミダゾリル)エチル]-1，3，5-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)エチル-1，3，5-トリアジン等のトリアジン系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使用できる。

[0145] なお、(A)成分として、例えば酸価10mg KOH/g以上のポリマー（好ましくは、酸価10mg KOH/g以上160mg KOH/g以下のポリマー）を使用する場合は、(C)成分の硬化剤及び硬化促進剤を液状感光性樹脂組成物に配合しなくてもよい。(A)成分の酸価は、例えば、(A)成分を合成する際に、カルボキシ基及びカルボン酸無水物基からなる群より選択される一種以上の基を有するモノマーの仕込み量を変更することにより調整できる。

[0146] 得られる硬化膜の柔軟性及び耐薬品性を向上させるためには、(C)成分の含有率は、液状感光性樹脂組成物全量に対して、1重量%以上10重量%

以下であることが好ましく、3重量%以上8重量%以下であることがより好ましい。

[0147] { (D) 成分 }

(D) 成分としては、平均粒子径 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の粒子である限り、特に限定されず、例えば、無機粒子及び有機粒子からなる群より選択される一種以上の粒子を使用できる。(D) 成分を液状感光性樹脂組成物に配合することにより、液状感光性樹脂組成物の粘度やチクソ性を調整できる。

[0148] 液状感光性樹脂組成物の解像性を高めつつ、得られる硬化膜の柔軟性及び耐薬品性を向上させるためには、(D) 成分の平均粒子径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0149] (D) 成分の具体例としては、シリカ、マイカ、タルク、クレー、チタン酸バリウム、硫酸バリウム、ワラストナイト、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化アルミニウム等の無機物の粒子；コアシェルゴム、架橋ポリマー等の有機物の粒子が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

[0150] 無機粒子としては、得られる硬化膜の硬化収縮を抑制しつつ、得られる硬化膜の硬度及び密着性を高める観点から、シリカ粒子が好ましい。シリカ粒子としては、熔融シリカ粒子、破碎シリカ粒子、球状シリカ粒子、結晶性シリカ粒子、フュームドシリカ粒子等が挙げられる。

[0151] 有機粒子としては、塗工中のロール圧力の分散性を高めつつ、得られる硬化膜の柔軟性及び耐薬品性を高める観点から、架橋ポリマー粒子が好ましく、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下の架橋ポリマー粒子がより好ましく、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下の架橋ポリマー粒子が更に好ましい。架橋ポリマー粒子の具体例としては、大日精化工業社製の商品名ダイミックビーズ（登録商標）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

業社製の商品名アートパール（登録商標）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、C-1000T、P-400T、P-800T、U-600T、CF-600T、JB-400T、JB-800T、CE-400T、CE-800T、MM-120T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使用できる。

[0152] 得られる硬化膜の柔軟性をより高めるためには、(D)成分として、ポリウレタン粒子を使用することが好ましい。また、塗工中のロール圧力の分散性を高めつつ、得られる硬化膜の柔軟性をより高めるためには、(D)成分として、架橋ポリマー粒子である架橋ポリウレタン粒子を使用することが好ましい。

[0153] 塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生をより抑制するためには、(D)成分の含有量は、(A)成分100重量部に対して、5重量部以上100重量部以下であることが好ましく、5重量部以上80重量部以下であることがより好ましく、10重量部以上80重量部以下であることが更に好ましく、20重量部以上80重量部以下であることが更に好ましい。

[0154] {(E)成分}

(E)成分は、液状感光性樹脂組成物の粘度を調整するために使用される成分である。(E)成分としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等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等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等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-ピロリドン等のピロリドン系溶媒；ヘキサメチルホスホルアミド； γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。更に、必要に応じて、これらの有機溶媒と、芳香族炭化水素（より具体的には、キシレン、トルエン等）とを組み合わせ用いることもできる。

[0155] また、(E)成分としては、1, 2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス[2-(2-メトキシエトキシエチル)]エーテル、1, 2-ジエトキシエタン、ビス(2-エトキシエチル)エーテル、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系溶媒；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、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系溶媒；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ジエチルエーテル、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モノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒等も使用できる。

[0156] 液状感光性樹脂組成物の経時粘度比を1.20以下に容易に調整するためには、(E)成分としては、沸点180℃以上の水溶性有機溶媒を使用することが好ましい。沸点180℃以上の水溶性有機溶媒は、揮発しにくい上、吸湿に起因する粘度変化が比較的小さいため、(E)成分として沸点180℃以上の水溶性有機溶媒を使用すると、垂直吊り上げ式ロールコーターを長

時間連続で運転しても、液状感光性樹脂組成物の粘度変化が比較的小さくなる。塗膜の乾燥時間を短縮するためには、(E)成分の沸点は、250℃以下であることが好ましい。

[0157] なお、「沸点180℃以上の水溶性有機溶媒」とは、1気圧において沸点が180℃以上であり、かつ1気圧において温度20℃で同体積の純水と緩やかにかき混ぜた後、流動がおさまった際に当該混合液が均一な外観を維持している有機溶媒をさす。

[0158] 沸点180℃以上の水溶性有機溶媒としては、例えば、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が挙げられ、これらを単独で又は2種類以上を組み合わせ使用できる。

[0159] 液状感光性樹脂組成物の粘度を塗工に適した範囲に容易に調整するためには、(E)成分の含有率は、液状感光性樹脂組成物全量に対して、10重量%以上80重量%以下であることが好ましく、20重量%以上70重量%以下であることがより好ましい。

[0160] {その他の成分}

液状感光性樹脂組成物は、必要に応じて、その他の成分((A)成分～(E)成分と異なる成分)として、ラジカル重合性化合物、難燃剤、消泡剤、レベリング剤、着色剤、接着助剤、重合禁止剤等の各種添加剤を含んでもよい。その他の成分の合計含有率は、液状感光性樹脂組成物全量に対して、例えば、20重量%以下であり、10重量%以下であることが好ましい。

[0161] 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1分子中に含有する化合物をさす。ラジカル重合性化合物としては、分子量（ポリマーの場合は、重量平均分子量）が1,000未満の化合物が好ましい。中でも、1分子中に不飽和二重結合を少なくとも1つ有する化合物が好ましく、（メタ）アクリロイル基及びビニル基からなる群より選択される1つ以上の基を有する化合物がより好ましい。

[0162] （A）成分が（メタ）アクリロイル基を有していない場合、液状感光性樹脂組成物が、光ラジカル重合可能な成分としてラジカル重合性化合物を含むことが好ましい。つまり、液状感光性樹脂組成物は、（メタ）アクリロイル基を有する（A）成分を含有するか、又は、その他の成分としてラジカル重合性化合物を含有することが好ましい。また、（A）成分が（メタ）アクリロイル基を有していても、光ラジカル重合の反応性を高めるために、液状感光性樹脂組成物がラジカル重合性化合物を含むことが好ましい。

[0163] 以下、ラジカル重合性化合物の具体例を挙げる。なお、以下において、エチレンオキシドを「EO」と記載する。また、EOの平均付加モル数を「n」と記載する。ラジカル重合性化合物の具体例としては、EO変性ビスフェノールFジアクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールAジアクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールSジアクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールFジメタクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールSジメタクリレート（n：2以上50以下）、1,6-ヘキサ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、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、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、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、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、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、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、イソステアリルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、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, 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、ジプロピレングリコールジアクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、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、グリシジリアリルエーテル、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、トリアリルフォスフェート、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、ジアリルイソフタ

レート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリルオキシ-2-プロパノール、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る用いることができる。

[0164] 液状感光性樹脂組成物の水系現像液への溶解性を高めて、現像時間を短縮するためには、ラジカル重合性化合物としては、EO変性ビスフェノールFジアクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールAジアクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールSジアクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールFジメタクリレート（n：2以上50以下）、EO変性ビスフェノールAジメタクリレート（n：2以上50以下）、及びEO変性ビスフェノールSジメタクリレート（n：2以上50以下）からなる群より選択される一種以上が好ましい。

[0165] 液状感光性樹脂組成物のラジカル重合反応性を高めつつ、液状感光性樹脂組成物の水系現像液への溶解性を高めるためには、ラジカル重合性化合物の含有率は、液状感光性樹脂組成物全量に対して、1重量%以上10重量%以下であることが好ましい。

[0166] 難燃剤としては、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、金属水酸化物、アンチモン系難燃剤等が挙げられる。

[0167] ハロゲン系難燃剤とは、1分子中に少なくとも1つのハロゲン原子を含有し、有機物の燃焼を抑制する化合物をさす。ハロゲン系難燃剤としては、例えば、臭素系化合物、塩素系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使用できる。

[0168] リン系難燃剤とは、1分子中に少なくとも1つのリン原子を含有し、有機物の燃焼を抑制する化合物をさす。リン系難燃剤としては、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使用できる。

[0169] 難燃剤として機能する金属水酸化物としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられ、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。

[0170] アンチモン系難燃剤とは、1分子中に少なくとも1つのアンチモン原子を含有し、有機物の燃焼を抑制する化合物をさす。アンチモン系難燃剤としては、例えば、三酸化アンチモンが挙げられる。

[0171] 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。

[0172] 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。

[0173] 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、カーボンプラック等が挙げられる。

[0174] 接着助剤（密着性付与剤ともいう）としては、例えば、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。

[0175] 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。

[0176] [液状感光性樹脂組成物の調製方法]

液状感光性樹脂組成物は、例えば、上記（A）～（E）成分、及び必要に応じて使用するその他の成分を粉砕・分散させて混合することにより、調製することができる。粉砕・分散方法としては、特に限定されないが、例えば、ビーズミル、ボールミル、3本ロールミル等の混練装置を用いる方法が挙げられる。中でも、3本ロールミルを用いて粉砕・分散させて混合する方法は、粒度分布が均一になるため好ましい。

[0177] [任意の工程]

本実施形態では、液状感光性樹脂組成物を塗布する工程以外は、上述した基板を乾燥する工程（乾燥工程）を含めて任意の工程である。任意の工程としては、乾燥工程以外に、例えば、以下に示す微細開口形成工程及び硬化工

程が挙げられる。

[0178] (微細開口形成工程)

乾燥工程の後の塗膜に、ネガ型のフォトリソマスクを通して、活性エネルギー線（より具体的には、紫外線、可視光線、電子線等）を照射し、塗膜の一部を露光する。これにより、塗膜の露光部において光ラジカル重合可能な成分が重合する。次いで、未露光部を、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の現像方式を用いて、現像液で洗い流すことにより、塗膜をパターニングし、微細開口を形成する。なお、現像装置の噴霧圧力や流速、現像液の温度により、開口するまでの時間が異なるため、適宜最適な装置条件を見出すことが望ましい。

[0179] 現像液としては、アルカリ性水溶液が好ましい。現像液には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-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。アルカリ性水溶液に含まれるアルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属又はアンモニウムイオンの、水酸化物、炭酸塩又は炭酸水素塩や、アミン化合物等が挙げられ、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、トリイソプロピルアミン等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、これら以外の化合物も使用することができる。アルカリ性水溶液中のアルカリ性化合物の濃度は、好ましくは0.01重量%以上20重量%以下、より好ましくは、0.02重量%以上10重量%以下である。また、現像液の温度は、液状感光性樹脂組成物の組成や、アルカリ現像液の組成によるが、一般的には0℃以上80℃以下であり、好ましくは、10℃以上60

℃以下である。

[0180] 現像によって形成した微細開口は、その内部を洗浄して、不要な残分を除去することが好ましい。洗浄液としては、水、酸性水溶液等が挙げられる。

[0181] (硬化工程)

次いで、微細開口が形成された塗膜（パターンニングされた塗膜）の加熱処理を行う。加熱処理を行って、塗膜を構成する分子構造中に残存する反応性基（例えば、(C)成分の反応性基等）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。以上の工程を経て、フレキシブルプリント基板が得られる。硬化膜の厚みは、配線の厚み等を考慮して決定されるが、 $2\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。硬化工程における最終硬化温度は、配線等の酸化を防ぎ、配線とフィルム状支持体との密着性を低下させないことを目的として、低温であることが好ましい。最終硬化温度は、 100°C 以上 250°C 以下であることが好ましく、より好ましくは 120°C 以上 200°C 以下であり、更に好ましくは 130°C 以上 180°C 以下である。最終硬化温度における硬化時間は、例えば、1分以上120分以下である。本実施形態により形成された硬化膜は、柔軟性、難燃性、及び電気絶縁信頼性に優れつつ、硬化工程後の反りが小さい傾向がある。そのため、本実施形態により形成された硬化膜は、フレキシブルプリント基板の絶縁材料として特に適している。

実施例

[0182] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0183] まず、後述するバインダーポリマーP1～P4の重量平均分子量及び酸価、並びにバインダーポリマーP1～P4をそれぞれ含む樹脂溶液SP1～SP4の固形分濃度の測定方法について説明する。

[0184] <重量平均分子量の測定方法>

バインダーポリマーP1～P4の重量平均分子量は、下記条件で測定した。

- ・使用装置：東ソー社製「HLC-8220GPC」
- ・カラム：東ソー社製「TSK gel Super AWM-H」（6.0 mm I.D. × 15 cm）× 2本
- ・ガードカラム：東ソー社製「TSK guard column Super AW-H」× 1本
- ・溶離液：LiBr（濃度：30 mmol/L）及びH₃PO₄（濃度：20 mmol/L）を溶解したN，N-ジメチルホルムアミド溶液
- ・流速：0.6 mL/分
- ・カラム温度：40℃
- ・検出器：RI（示差屈折計）
- ・RIの検出条件：ポラリティ（+）、レスポンス（0.5秒）
- ・試料濃度：5 mg/mL
- ・標準品：PEG（ポリエチレングリコール）

[0185] ＜酸価の測定方法＞

バインダーポリマーP1～P4の酸価は、JIS K 5601-2-1（1999年）に記載の方法で測定した。

[0186] ＜樹脂溶液の固形分濃度の測定方法＞

樹脂溶液SP1～SP4の固形分濃度は、JIS K 5601-1-2（2008年）に記載の方法で測定した。測定する際の乾燥条件は、170℃×1時間であった。

[0187] ＜樹脂溶液の調製＞

以下、（A）成分としてのバインダーポリマーP1～P4をそれぞれ含む樹脂溶液SP1～SP4の調製方法について説明する。なお、以下において、特記しない限り、窒素気流下で反応（攪拌）を行った。

[0188] [バインダーポリマーP1を含む樹脂溶液SP1の調製]

攪拌機、温度計、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてのトリエチレングリコールジメチルエーテル（以下、「TEGDM」と記載することがある）35.00gと、ノルボルネンジイソシアネート10.3

1 g (0.050 mol) とを仕込み、容器内容物を窒素気流下で攪拌しながら 80℃ に加温して、ノルボルネンジイソシアネートを TEGDM に溶解させた。次いで、容器内容物に、ポリカーボネートジオール（旭化成社製「PCDL T5652」、重量平均分子量：2,000）の TEGDM 溶液を 1 時間かけて添加した後、得られた溶液を、80℃ に加温しつつ 2 時間攪拌した。なお、上記ポリカーボネートジオールの TEGDM 溶液は、ポリカーボネートジオール 50.00 g (0.025 mol) を TEGDM 35.00 g に溶解した溶液であった。次いで、容器内容物に 4,4'-オキシジフタル酸無水物 15.51 g (0.050 mol) を添加し、容器内容物を 190℃ に加温しつつ 1 時間攪拌した。次いで、容器内容物を 80℃ まで冷却した後、容器内容物に純水 3.60 g (0.200 mol) を添加した。次いで、容器内容物を 110℃ に加温しつつ 5 時間還流し、1 分子中にウレタン結合とイミド基とを有するバインダーポリマー P1 を含む樹脂溶液 SP1 を得た。得られた樹脂溶液 SP1 の固形分濃度は 53 重量% であった。また、バインダーポリマー P1 の重量平均分子量及び酸価は、それぞれ 9,200 及び 86 mg KOH/g であった。

[0189] [バインダーポリマー P2 を含む樹脂溶液 SP2 の調製]

攪拌機、温度計、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としての TEGDM 40.00 g と、ノルボルネンジイソシアネート 20.62 g (0.100 mol) とを仕込み、容器内容物を窒素気流下で攪拌しながら 80℃ に加温して、ノルボルネンジイソシアネートを TEGDM に溶解させた。次いで、容器内容物に、ポリカーボネートジオール（旭化成社製「PCDL T5652」、重量平均分子量：2,000）、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸及び 2-ヒドロキシエチルメタクリレートの TEGDM 溶液を 1 時間かけて添加した。得られた溶液を 80℃ に加温しつつ 5 時間攪拌し、1 分子中にウレタン結合とカルボキシ基とメタクリロイル基とを有するバインダーポリマー P2 を含む樹脂溶液 SP2 を得た。なお、上記ポリカーボネートジオール、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）ブタン酸及び 2

ーヒドロキシエチルメタクリレートのTEGDM溶液は、ポリカーボネートジオール50.00g(0.025モル)と2,2-ビス(ヒドロキシメチル)ブタン酸3.70g(0.025モル)と2-ヒドロキシエチルメタクリレート13.02g(0.100モル)とをTEGDM40.00gに溶解した溶液であった。得られた樹脂溶液SP2の固形分濃度は52重量%であった。また、バインダーポリマーP2の重量平均分子量及び酸価は、それぞれ8,600及び18mg KOH/gであった。

[0190] [バインダーポリマーP3を含む樹脂溶液SP3の調製]

攪拌機、温度計、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてのTEGDM100.00gを仕込み、容器内容物を窒素気流下で攪拌しながら80℃まで昇温した。次いで、容器内容物の温度を80℃に保持した状態で、滴下漏斗を用いて反応容器にメタクリル酸系化合物を含む混合物を3時間かけて滴下した。なお、上記メタクリル酸系化合物を含む混合物は、温度25℃の雰囲気下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)、及びラジカル重合開始剤としてのアゾビスイソブチロニトリル0.5gの混合物であった。滴下終了後、容器内容物を攪拌しながら90℃まで昇温した。次いで、容器内容物の温度を90℃に保持した状態で、容器内容物を2時間攪拌し、1分子中にカルボキシ基を有するバインダーポリマーP3を含む樹脂溶液SP3を得た。得られた樹脂溶液SP3の固形分濃度は50重量%であった。また、バインダーポリマーP3の重量平均分子量及び酸価は、それぞれ48,000及び78mg KOH/gであった。

[0191] [バインダーポリマーP4を含む樹脂溶液SP4の調製]

攪拌機、温度計、及び窒素導入管を備えた反応容器に、重合用溶媒としてのジエチレングリコールジエチルエーテル(以下、「DEGDE」と記載することがある)35.00gと、ノルボルネンジイソシアネート10.31g(0.050モル)とを仕込み、容器内容物を窒素気流下で攪拌しながら

80℃に加温して、ノルボルネンジイソシアネートをDEGDEに溶解させた。次いで、容器内容物にポリカーボネートジオール（旭化成社製「PCDL T5652」、重量平均分子量：2,000）のDEGDE溶液を1時間かけて添加した後、得られた溶液を80℃に加温しつつ2時間攪拌した。なお、上記ポリカーボネートジオールのDEGDE溶液は、ポリカーボネートジオール50.00g（0.025モル）をDEGDE35.00gに溶解した溶液であった。次いで、容器内容物に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26.02g（0.050モル）を添加し、容器内容物を190℃に加温しつつ1時間攪拌した。次いで、容器内容物を80℃まで冷却した後、容器内容物に純水3.60g（0.200モル）を添加した。次いで、容器内容物を110℃に加温しつつ5時間還流し、1分子中にウレタン結合とイミド基とを有するバインダーポリマーP4を含む樹脂溶液SP4を得た。得られた樹脂溶液SP4の固形分濃度は55重量%であった。また、バインダーポリマーP4の重量平均分子量及び酸価は、それぞれ5,500及び90mg KOH/gであった。

[0192] <液状感光性樹脂組成物の調製>

上述した調製方法で得られた樹脂溶液SP1～SP4のいずれかと、後述する表1～表7に記載の各成分（詳しくは、（A）成分以外の成分）とを、攪拌翼を備えた攪拌装置で混合した。次いで、得られた混合物を、3本ロールミルに2回通した後、脱泡装置で脱泡し、実施例1～25及び比較例1～8で使用する液状感光性樹脂組成物をそれぞれ得た。なお、得られた液状感光性樹脂組成物中の粒子の平均粒子径を測定したところ、実施例1～25及び比較例1～8のいずれについても10μm以下であった。

[0193] <液状感光性樹脂組成物の物性の測定方法、及び液状感光性樹脂組成物の評価方法>

[粘度の測定方法]

各液状感光性樹脂組成物の粘度（後述する表1～表7に記載の粘度）は、ブルックフィールド型回転粘度計（ブルックフィールド社製「HBDV-1

」)を用いて以下の条件で測定を開始し、測定(回転)開始から3分後にブルックフィールド型回転粘度計が示した粘度とした。以下、ここで測定された粘度を「 V_{50} 」と記載することがある。

- ・スピンドル：No. 3
- ・測定温度：25℃
- ・回転数：50 rpm

[0194] [T I 値の測定方法]

各液状感光性樹脂組成物について、回転数を5 rpmに変更したこと以外は、上記[粘度の測定方法]と同じ条件で測定を開始し、測定(回転)開始から3分後にブルックフィールド型回転粘度計が示した粘度と、上記 V_{50} とからT I 値を算出した。

[0195] [経時粘度比の測定方法]

各液状感光性樹脂組成物について、上記[粘度の測定方法]と同じ条件で測定を開始し、測定(回転)開始から24時間後にブルックフィールド型回転粘度計が示した粘度と、上記 V_{50} とから経時粘度比を算出した。

[0196] [硬化膜の弾性率の測定方法]

各液状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、厚み25 μm のポリテトラフルオロエチレン製シート上の一部(面積200 mm×200 mmの領域)に塗布した。この際、硬化膜の厚みが20 μm となるように、液状感光性樹脂組成物の塗布量を調整した。次いで、液状感光性樹脂組成物からなる塗膜を、乾燥温度80℃かつ乾燥時間20分の条件で乾燥した後、積算露光量300 mJ/cm²の条件で塗膜全面に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(温度：30℃)を現像液として用いて、露光後の塗膜に対し、吐出圧1.0 kgf/mm²の条件で90秒間スプレー現像を行った。次いで、現像後の塗膜を、純水で洗浄した後、温度150℃のオーブン中で60分間加熱して、ポリテトラフルオロエチレン製シート上に液状感光性樹脂組成物の硬化膜を形成した。そして、形成した硬化膜を、ポリテトラフルオロエチレン製シートから剥がして、

長さ200mmかつ幅15mmの大きさに裁断し、厚み20 μ mの試験片を得た。得られた試験片を用いて、硬化膜の弾性率を下記条件で測定した。

- ・使用装置：引張試験機（島津製作所社製「オートグラフS型」）
- ・測定温度：23℃
- ・引っ張り速度：50mm／分

[0197] [微細開口性の評価方法]

各液状感光性樹脂組成物を、ベーカー式アPLICエーターを用いて、厚み25 μ mのポリイミドフィルム（カネカ社製「アピカル（登録商標）25NPI」）の一部（面積200mm×200mmの領域）上に塗布した。この際、硬化膜の厚みが20 μ mとなるように、液状感光性樹脂組成物の塗布量を調整した。次いで、液状感光性樹脂組成物からなる塗膜を、乾燥温度80℃かつ乾燥時間20分の条件で乾燥した後、直径30 μ m、50 μ m、80 μ m、100 μ m、120 μ m、150 μ m及び200 μ mの円形状の遮光領域を有するネガ型フォトリソマスクを介して、積算露光量300mJ／cm²の条件で塗膜に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（温度：30℃）を現像液として用いて、露光後の塗膜に対し、吐出圧1.0kgf／mm²の条件で90秒間スプレー現像を行った。次いで、現像後の塗膜を、純水で洗浄した後、温度150℃のオーブン中で60分間加熱して、ポリイミドフィルム上に液状感光性樹脂組成物の硬化膜を形成した。得られた硬化膜を光学顕微鏡で観察し、形成された穴のうち最小の直径を、微細開口性の評価値とした。

[0198] [反発力の測定方法]

まず、フィルム状支持体としてのポリイミドフィルム（カネカ社製「ピクシオ（登録商標）BPFRS-522#SW」、厚み：12.5 μ m）の両面に電解銅箔（厚み：12 μ m）を貼り合わせたフレキシブル銅張積層板を準備した。このフレキシブル銅張積層板の片面の銅箔をパターンニングし、フィルム状支持体上にライン幅／スペース幅＝100 μ m／100 μ mの楕円パターンを形成した。次いで、楕円パターンが形成された積層板を、10

体積%の硫酸水溶液中に1分間浸漬した後、純水で洗浄した。次いで、各液状感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリーケーターを用いて、楕形パターン上に塗布した。この際、楕形パターン上における硬化膜の厚みが $20\mu\text{m}$ となるように、液状感光性樹脂組成物の塗布量を調整した。次いで、液状感光性樹脂組成物からなる塗膜を、乾燥温度 80°C かつ乾燥時間20分の条件で乾燥した後、積算露光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で塗膜全面に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（温度： 30°C ）を現像液として用いて、露光後の塗膜に対し、吐出圧 $1.0\text{kgf}/\text{mm}^2$ の条件で90秒間スプレー現像を行った。次いで、現像後の塗膜を、純水で洗浄した後、温度 150°C のオーブン中で60分間加熱して、楕形パターン上に液状感光性樹脂組成物の硬化膜を形成した。次いで、得られた硬化膜を含む積層体を、幅 15mm ×長さ 200mm の大きさに裁断し、試験片を得た。この試験片を、外周 50mm のループ状に丸めて反発力測定装置（東洋精機製作所社製「ループステフネスタ（登録商標）」）に固定し、ループ状に丸めた試験片を、最短ループ径が 10mm になるまで押し込み、ループ状に丸めた試験片からの反発力を測定した。反発力が小さいほど、低反発性に優れる硬化膜であると評価できる。

[0199] [半田耐熱性の評価方法]

各液状感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリーケーターを用いて、厚み $35\mu\text{m}$ の電解銅箔上に塗布した。この際、硬化膜の厚みが $20\mu\text{m}$ となるように、液状感光性樹脂組成物の塗布量を調整した。次いで、液状感光性樹脂組成物からなる塗膜を、乾燥温度 80°C かつ乾燥時間20分の条件で乾燥した後、積算露光量 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で塗膜全面に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（温度： 30°C ）を現像液として用いて、露光後の塗膜に対し、吐出圧 $1.0\text{kgf}/\text{mm}^2$ の条件で90秒間スプレー現像を行った。次いで、現像後の塗膜を、純水で洗浄した後、温度 150°C のオーブン中で60分間加熱して、電解銅箔上に液状感光性樹脂組成物の硬化膜を形成し、試験片を得た。得られた試験片を温度

260℃の半田浴に浸漬した後、10秒後に引き上げる操作を1回の操作として、この操作を3回連続で行った。次いで、硬化膜表面の状態を目視で観察し、硬化膜表面において膨れや剥がれが確認されなかった場合を「A（半田耐熱性に優れている）」と評価した。一方、硬化膜表面において膨れや剥がれが確認された場合を「B（半田耐熱性に優れていない）」と評価した。

[0200] [電気絶縁信頼性の評価方法]

まず、フィルム状支持体としてのポリイミドフィルム（カネカ社製「ピクシオ（登録商標）BP FRS-142#SW」、厚み：25 μm ）の両面に電解銅箔（厚み：12 μm ）を貼り合わせたフレキシブル銅張積層板を準備した。このフレキシブル銅張積層板の片面の銅箔をパターンニングし、フィルム状支持体上にライン幅／スペース幅＝100 μm ／100 μm の楕形パターンを形成した。次いで、楕形パターンが形成された積層板を、10体積％の硫酸水溶液中に1分間浸漬した後、純水で洗浄した。次いで、各液状感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリーケーターを用いて、楕形パターン上に塗布した。この際、楕形パターン上における硬化膜の厚みが20 μm となるように、液状感光性樹脂組成物の塗布量を調整した。次いで、液状感光性樹脂組成物からなる塗膜を、乾燥温度80℃かつ乾燥時間20分の条件で乾燥した後、積算露光量300 mJ/cm^2 の条件で塗膜全面に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（温度：30℃）を現像液として用いて、露光後の塗膜に対し、吐出圧1.0 kgf/mm^2 の条件で90秒間スプレー現像を行った。次いで、現像後の塗膜を、純水で洗浄した後、温度150℃のオーブン中で60分間加熱して、楕形パターン上に液状感光性樹脂組成物の硬化膜を形成し、試験片を得た。次いで、温度85℃かつ相対湿度85％の環境下、試験片の両端子部分に100Vの直流電圧を印加し、両端子間の抵抗値の変化を観察した。そして、印加開始から1000時間経過した際に1.0 $\times 10^8 \Omega$ 以上の抵抗値を示した場合を「A（電気絶縁信頼性に優れている）」と評価した。一方、印加開始から1000時間経過した際に1.0 $\times 10^8 \Omega$ 未満の抵抗値を示した場合を「B（電気絶

縁信頼性に優れていない)」と評価した。

[0201] [塗膜表面の粘着性の評価方法]

各液状感光性樹脂組成物を、ベーカー式アプリーケーターを用いて、厚み $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルム（カネカ社製「アピカル（登録商標）25NP1」）の一部（面積 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の領域）上に塗布した。この際、乾燥後の液状感光性樹脂組成物からなる塗膜の厚みが $20\ \mu\text{m}$ となるように、液状感光性樹脂組成物の塗布量を調整した。次いで、塗膜を、乾燥温度 80°C かつ乾燥時間 20 分の条件で乾燥し、塗膜付きフィルムを得た。次いで、塗膜付きフィルムを $50\text{mm} \times 30\text{mm}$ の短冊状に切り出して、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 の重りを 3 秒間置いた後、重りを取り除き、重ね合わせた部分を引き剥がした。そして、引き剥がした後の塗膜面を目視観察し、塗膜面に貼り付いた跡が残っていなかった場合を「A（良い）」と評価し、塗膜面に貼り付いた跡が残っていた場合を「B（良くない）」と評価した。

[0202] <基板の作製>

まず、フィルム状支持体としてのポリイミドフィルム（カネカ社製「ピクシオ（登録商標）BP FRS #SW」）の両面に電解銅箔を貼り合わせたフレキシブル銅張積層板を準備した。このフレキシブル銅張積層板に、直径（開口直径） $30\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ 、 $80\ \mu\text{m}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ 、 $130\ \mu\text{m}$ 、 $190\ \mu\text{m}$ 、 $240\ \mu\text{m}$ 及び $290\ \mu\text{m}$ の貫通穴を各 600 個設けた。次いで、貫通穴内のクリーニング処理（デスマア処理）及びカーボン処理を行った。次いで、貫通穴内を電解銅めっき処理した後、両面の電解銅箔をパターンニングすることにより配線を形成し、フィルム状支持体と、フィルム状支持体の両面に設けられた配線とを有し、かつ貫通穴が設けられた基板を得た。実施例 1～25 及び比較例 1～8 のそれぞれについて、後述する表 1～表 7 に、使用した基板の縦幅及び横幅、使用したフィルム状支持体の厚み、並びに使用した基板の配線の厚みを示す。

[0203] <液状感光性樹脂組成物の基板への塗布及び塗膜の形成>

上記手順で作製した基板の両面に、一對の塗布ロールを備える垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物（後述する表1～表7に記載の液状感光性樹脂組成物のいずれか）を塗布した。この際、基板の両面に液状感光性樹脂組成物を同時に塗布した。塗布条件は以下の通りであった。なお、以下の塗布条件において、「塗布ロール」は、「一對の塗布ロールのそれぞれ」を意味する。

- ・塗布ロールの表層（表層ロール）の材質：エチレンプロピレンゴム
- ・表層ロールの幅：680 mm
- ・塗布ロールのロール径：後述する表1～表7に記載のとおり
- ・塗布ロールの溝の種類：後述する表1～表7に記載のとおり
- ・塗布ロールの溝のピッチ：700 μ m
- ・塗布ロールの溝の開口幅：700 μ m
- ・塗布ロールの溝の断面形状：V字状
- ・塗布ロールの溝の深さ：350 μ m
- ・ドクターバーの圧力：1.5 kgf / cm^2
- ・塗布ロールの押し込み量：150 μ m
- ・塗布ロールの回転速度：5 m / 分

[0204] 次いで、液状感光性樹脂組成物が塗布された基板を、吊り下げた状態で、乾燥温度80℃かつ乾燥時間20分の条件で乾燥した。乾燥後の液状感光性樹脂組成物からなる塗膜の厚み（配線上における塗膜の厚み）は、両面共に20 μ mであった。

[0205] <基板の評価方法>

[埋め込み性]

乾燥後の各基板の貫通穴（詳しくは、直径30 μ m、50 μ m、80 μ m、100 μ m、130 μ m、190 μ m、240 μ m及び290 μ mの各600個の貫通穴）を光学顕微鏡で観察し、充填率が100%である場合（600個の貫通穴が全て充填されている場合）の貫通穴の最大の直径を、埋め込み性の評価値とした。例えば、「埋め込み性の評価値が50 μ mである」

とは、直径30 μ m及び50 μ mの貫通穴については各600個の貫通穴が全て充填されているが、直径80 μ mの貫通穴については600個の貫通穴の一部又は全部が充填されていないことを意味する。よって、この評価値が大きいほど、埋め込み性に優れると評価できる。

[0206] [基板の塗布ロールへの貼り付き]

上記<液状感光性樹脂組成物の基板への塗布及び塗膜の形成>で説明した条件で、垂直吊り上げ式ロールコーターを24時間連続で運転し、液状感光性樹脂組成物を基板へ塗布する際、基板の塗布ロールへの貼り付きの有無を目視で確認した。そして、基板の塗布ロールへの貼り付きについて、以下の基準で判定した。

[0207] (基板の塗布ロールへの貼り付きの判定基準)

A：運転開始から24時間後まで、基板のロールへの貼り付きが確認されなかった。

B：運転開始から3分後までは基板のロールへの貼り付きが確認されなかったが、3分後から24時間後までの間に基板のロールへの貼り付きが確認された。

C：運転開始から3分後までに基板のロールへの貼り付きが確認された。

[0208] [塗膜の外観]

乾燥後の各基板の塗膜を目視観察し、ピンホール、配線を覆う塗膜の被覆ムラ、塗布ロールの溝の跡、及びスジ引きについて、それぞれ有無を確認した。そして、塗膜の外観について、以下の基準で判定した。判定がA又はBの場合、「塗膜の外観不良の発生を抑制できている」と評価した。一方、判定がCの場合、「塗膜の外観不良の発生を抑制できていない」と評価した。

[0209] (塗膜の外観の判定基準)

A：ピンホール、被覆ムラ、溝の跡及びスジ引きのいずれも確認されなかった。

B：ピンホール、被覆ムラ、溝の跡及びスジ引きのうち少なくとも1つの欠陥箇所が合計1箇所又は2箇所確認された。

C：ピンホール、被覆ムラ、溝の跡及びスジ引きのうち少なくとも1つの欠陥箇所が合計3箇所以上確認された。

[0210] [塗膜が形成された基板の外観]

乾燥後の各基板の外観を目視観察し、基板の破れ及び基板の変形について、それぞれ有無を確認した。そして、塗膜が形成された基板の外観について、以下の基準で判定した。判定がA又はBの場合、「塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できている」と評価した。一方、判定がCの場合、「塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できていない」と評価した。

[0211] (塗膜が形成された基板の外観の判定基準)

A：基板の破れ及び基板の変形のいずれも確認されなかった。

B：基板の破れは確認されなかったが、基板の変形が確認された。

C：基板の破れ及び基板の変形のいずれも確認された。

[0212] <評価結果>

実施例1～25及び比較例1～8について、使用した液状感光性樹脂組成物の成分及びその配合量、使用した基板の縦幅及び横幅、使用したフィルム状支持体の厚み、使用した基板の配線の厚み、使用した塗布ロールのロール径、使用した塗布ロールの溝の種類、使用した液状感光性樹脂組成物の物性及び評価結果、並びに基板の評価結果を、表1～表7に示す。なお、表1～表7において、液状感光性樹脂組成物の組成の欄の数値は、当該成分の配合量（単位：重量部）である。表1～表7において、（E）成分（有機溶媒）の配合量には、樹脂溶液SP1、樹脂溶液SP2、樹脂溶液SP3又は樹脂溶液SP4中の有機溶媒の量も含まれる。表1～表7において、「－」は、当該成分を配合しなかったことを意味する。表1～表7において、「リング状溝」は、各々独立した複数個のリング状溝である。

[0213] また、表1～表7において、「369」、「828」、「8070」、「972」、「1000」、「TEGDM」、「DEGDE」、「321」、及び「2000」は、それぞれ以下のとおりである。

- ・ 369 : 光ラジカル重合開始剤としての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 (IGM Resins社製「Omni rad (登録商標) 369」)
- ・ 828 : エポキシ樹脂 (三菱ケミカル社製「JER (登録商標) 828」)
- ・ 8070 : 架橋ポリウレタン粒子 (大日精化工業社製「ダイミックビーズ (登録商標) UCN-8070CMクリヤー」、平均粒子径 : $7\text{ }\mu\text{m}$)
- ・ 972 : シリカ粒子 (日本アエロジル社製「アエロジル (登録商標) R-972」、平均粒子径 : $0.016\text{ }\mu\text{m}$)
- ・ 1000 : 架橋ポリウレタン粒子 (根上工業社製「アートパール (登録商標) C-1000T」、平均粒子径 : $3\text{ }\mu\text{m}$)
- ・ TEGDM : トリエチレングリコールジメチルエーテル (沸点 216°C の水溶性有機溶媒)
- ・ DEGDE : ジエチレングリコールジエチルエーテル (沸点 189°C の水溶性有機溶媒)
- ・ 321 : EO変性ビスフェノールAジメタクリレート (昭和電工マテリアルズ社製「ファンクリル (登録商標) FA-321M」、EOの平均付加モル数 : 10)
- ・ 2000 : ブタジエン系消泡剤 (共栄社化学社製「フローレン AC-2000」)

[0214]

[表1]

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
液状感光性樹脂組成物の組成	(A)成分	P1	60	－	－	60	60
		P2	－	60	－	－	－
		P3	－	－	60	－	－
		P4	－	－	－	－	－
	(B)成分	369	3	3	3	3	3
	(C)成分	828	10	10	10	10	10
	(D)成分	8070	30	30	30	30	－
		972	－	－	－	－	3
		1000	－	－	－	－	－
	(E)成分	TEGDM	100	100	100	60	100
		DEGDE	－	－	－	－	－
	その他の成分	321	15	15	15	15	15
2000		1	1	1	1	1	
基板の縦幅[mm]			500	500	500	500	500
基板の横幅[mm]			300	300	300	300	300
フィルム状支持体の厚み[μm]			12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
配線の厚み[μm]			30	30	30	30	30
塗布ロールのロール径[mm]			110	110	110	110	110
塗布ロールの溝の種類			リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝
粘度[Pa・s]			2.5	2.0	8.0	12.0	2.5
TI 値			2.5	2.5	2.5	2.5	1.7
経時粘度比			1.03	1.05	1.03	1.15	1.06
硬化膜の弾性率[GPa]			0.8	0.3	0.6	0.8	1.3
微細開口性[μm]			80	60	100	80	30
反発力[N/cm]			1.5	1.2	1.4	1.5	2.0
半田耐熱性			A	A	A	A	A
電気絶縁信頼性			A	A	A	A	A
塗膜表面の粘着性			A	A	A	A	B
埋め込み性[μm]			130	190	100	80	240
基板の塗布ロールへの貼り付き			A	A	A	A	A
塗膜の外観			A	A	A	A	A
塗膜が形成された基板の外観			A	A	A	A	A

[0215]

[表2]

			実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
液状感光性樹脂組成物の組成	(A)成分	P1	60	60	60	60	60
		P2	－	－	－	－	－
		P3	－	－	－	－	－
		P4	－	－	－	－	－
	(B)成分	369	3	3	3	3	3
	(C)成分	828	10	10	10	10	10
	(D)成分	8070	30	30	30	30	30
		972	－	－	－	－	－
		1000	－	－	－	－	－
	(E)成分	TEGDM	100	100	100	100	100
		DEGDE	－	－	－	－	－
	その他の成分	321	15	15	15	15	15
2000		1	1	1	1	1	
基板の縦幅[mm]			500	500	500	500	650
基板の横幅[mm]			300	300	300	300	650
フィルム状支持体の厚み[μm]			25.0	50.0	12.5	12.5	12.5
配線の厚み[μm]			30	30	15	50	30
塗布ロールのロール径[mm]			110	110	110	110	110
塗布ロールの溝の種類			リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝
粘度[Pa・s]			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
TI 値			2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
経時粘度比			1.03	1.03	1.03	1.03	1.03
硬化膜の弾性率[GPa]			0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
微細開口性[μm]			80	80	80	80	80
反発力[N/cm]			1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
半田耐熱性			A	A	A	A	A
電気絶縁信頼性			A	A	A	A	A
塗膜表面の粘着性			A	A	A	A	A
埋め込み性[μm]			100	80	190	130	130
基板の塗布ロールへの貼り付き			A	A	A	A	A
塗膜の外観			A	A	A	A	A
塗膜が形成された基板の外観			A	A	A	A	B

[0216]

[表3]

			実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15
液状感光性樹脂組成物の組成	(A)成分	P1	60	60	60	60	60
		P2	－	－	－	－	－
		P3	－	－	－	－	－
		P4	－	－	－	－	－
	(B)成分	369	3	3	3	3	3
	(C)成分	828	10	10	10	10	10
	(D)成分	8070	30	30	30	30	－
		972	－	－	－	－	－
		1000	－	－	－	－	30
	(E)成分	TEGDM	100	100	100	100	100
		DEGDE	－	－	－	－	－
	その他の成分	321	15	15	15	15	15
2000		1	1	1	1	1	
基板の縦幅[mm]			500	500	500	500	500
基板の横幅[mm]			300	300	300	300	300
フィルム状支持体の厚み[μm]			7.5	75.0	12.5	12.5	12.5
配線の厚み[μm]			60	70	30	30	30
塗布ロールのロール径[mm]			110	110	70	150	110
塗布ロールの溝の種類			リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝
粘度[Pa・s]			2.5	2.5	2.5	2.5	2.2
TI 値			2.5	2.5	2.5	2.5	2.3
経時粘度比			1.03	1.03	1.03	1.03	1.06
硬化膜の弾性率[GPa]			0.8	0.8	0.8	0.8	0.6
微細開口性[μm]			80	80	80	80	80
反発力[N/cm]			1.5	1.5	1.5	1.5	1.4
半田耐熱性			A	A	A	A	A
電気絶縁信頼性			A	A	A	A	A
塗膜表面の粘着性			A	A	A	A	A
埋め込み性[μm]			190	30	130	130	190
基板の塗布ロールへの貼り付き			A	A	A	A	A
塗膜の外観			B	B	A	A	A
塗膜が形成された基板の外観			B	A	A	A	A

[0217]

[表4]

			実施例 16	実施例 17	実施例 18	実施例 19	実施例 20
液状感光性樹脂組成物の組成	(A)成分	P1	60	－	－	60	60
		P2	－	60	－	－	－
		P3	－	－	－	－	－
		P4	－	－	60	－	－
	(B)成分	369	3	3	3	3	3
	(C)成分	828	10	10	10	10	10
	(D)成分	8070	－	－	－	－	－
		972	－	－	－	－	－
		1000	30	30	30	30	30
	(E)成分	TEGDM	100	100	－	100	100
		DEGDE	－	－	100	－	－
	その他の成分	321	15	15	15	15	15
2000		1	1	1	1	1	
基板の縦幅[mm]			500	500	500	500	500
基板の横幅[mm]			300	300	300	300	300
フィルム状支持体の厚み[μm]			12.5	12.5	12.5	25.0	50.0
配線の厚み[μm]			30	30	30	30	30
塗布ロールのロール径[mm]			110	110	110	110	110
塗布ロールの溝の種類			リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝
粘度[Pa・s]			2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
TI 値			2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
経時粘度比			1.10	1.05	1.08	1.10	1.10
硬化膜の弾性率[GPa]			0.6	0.3	0.8	0.6	0.6
微細開口性[μm]			80	50	80	80	80
反発力[N/cm]			1.4	1.2	1.5	1.4	1.4
半田耐熱性			A	A	A	A	A
電気絶縁信頼性			A	A	A	A	A
塗膜表面の粘着性			A	A	A	A	A
埋め込み性[μm]			190	190	190	100	80
基板の塗布ロールへの貼り付き			B	A	A	A	A
塗膜の外観			A	A	A	A	A
塗膜が形成された基板の外観			A	A	A	A	A

[0218]

[表5]

			実施例 21	実施例 22	実施例 23	実施例 24	実施例 25
液状感光性樹脂組成物の組成	(A)成分	P1	60	60	60	60	60
		P2	－	－	－	－	－
		P3	－	－	－	－	－
		P4	－	－	－	－	－
	(B)成分	369	3	3	3	3	3
	(C)成分	828	10	10	10	10	10
	(D)成分	8070	－	－	－	－	－
		972	－	－	－	－	－
		1000	30	30	30	30	30
	(E)成分	TEGDM	100	100	100	100	100
		DEGDE	－	－	－	－	－
	その他の成分	321	15	15	15	15	15
	2000	1	1	1	1	1	
基板の縦幅[mm]			500	500	650	500	500
基板の横幅[mm]			300	300	650	300	300
フィルム状支持体の厚み[μm]			12.5	12.5	12.5	7.5	75.0
配線の厚み[μm]			15	50	30	60	70
塗布ロールのロール径[mm]			110	110	110	110	110
塗布ロールの溝の種類			リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝
粘度[Pa・s]			2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
TI 値			2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
経時粘度比			1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
硬化膜の弾性率[GPa]			0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
微細開口性[μm]			80	80	80	80	80
反発力[N/cm]			1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
半田耐熱性			A	A	A	A	A
電気絶縁信頼性			A	A	A	A	A
塗膜表面の粘着性			A	A	A	A	A
埋め込み性[μm]			190	130	190	190	30
基板の塗布ロールへの貼り付き			B	A	B	A	A
塗膜の外観			A	A	A	B	B
塗膜が形成された基板の外観			A	A	B	B	A

[0219]

[表6]

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
液状感光性樹脂組成物の組成	(A)成分	P1	60	60	60	60	60
		P2	－	－	－	－	－
		P3	－	－	－	－	－
		P4	－	－	－	－	－
	(B)成分	369	3	3	3	3	3
	(C)成分	828	10	10	10	10	10
	(D)成分	8070	50	－	30	50	5
		972	－	10	－	－	－
		1000	－	－	－	－	－
	(E)成分	TEGDM	60	100	40	100	100
		DEGDE	－	－	－	－	－
	その他の成分	321	15	15	15	15	15
2000		1	1	1	1	1	
基板の縦幅[mm]			500	500	500	500	500
基板の横幅[mm]			300	300	300	300	300
フィルム状支持体の厚み[μm]			12.5	12.5	12.5	12.5	12.5
配線の厚み[μm]			30	30	30	30	30
塗布ロールのロール径[mm]			110	110	110	110	110
塗布ロールの溝の種類			リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝	リング状溝
粘度[Pa・s]			17.0	8.0	19.0	6.0	2.5
TI 値			3.2	2.8	2.5	3.2	1.2
経時粘度比			1.17	1.12	1.20	1.08	1.01
硬化膜の弾性率[GPa]			0.3	1.7	0.8	0.8	0.8
微細開口性[μm]			150	80	80	80	80
反発力[N/cm]			1.2	3.2	1.5	1.5	1.5
半田耐熱性			A	A	A	A	A
電気絶縁信頼性			A	A	A	A	A
塗膜表面の粘着性			A	B	A	A	B
埋め込み性[μm]			30	130	50	100	50
基板の塗布ロールへの貼り付き			C	B	C	B	A
塗膜の外観			C	A	C	C	C
塗膜が形成された基板の外観			A	C	A	A	A

[0220]

[表7]

			比較例 6	比較例 7	比較例 8
液状感光性樹脂組成物の組成	(A)成分	P1	60	60	60
		P2	－	－	－
		P3	－	－	－
		P4	－	－	－
	(B)成分	369	3	3	3
	(C)成分	828	10	10	10
	(D)成分	8070	30	30	30
		972	－	－	－
		1000	－	－	－
	(E)成分	TEGDM	100	100	100
		DEGDE	－	－	－
	その他の成分	321	15	15	15
2000		1	1	1	
基板の縦幅[mm]			500	500	500
基板の横幅[mm]			300	300	300
フィルム状支持体の厚み[μm]			12.5	12.5	12.5
配線の厚み[μm]			30	30	30
塗布ロールのロール径[mm]			200	50	110
塗布ロールの溝の種類			リング状溝	リング状溝	螺旋状溝
粘度[Pa・s]			2.5	2.5	2.5
TI 値			2.5	2.5	2.5
経時粘度比			1.03	1.03	1.03
硬化膜の弾性率[GPa]			0.8	0.8	0.8
微細開口性[μm]			80	80	80
反発力[N/cm]			1.5	1.5	1.5
半田耐熱性			A	A	A
電気絶縁信頼性			A	A	A
塗膜表面の粘着性			A	A	A
埋め込み性[μm]			30	130	130
基板の塗布ロールへの貼り付き			A	A	A
塗膜の外観			A	C	A
塗膜が形成された基板の外観			C	A	C

[0221] 実施例1～25では、使用した一对の塗布ロールが、いずれも、複数個の

リング状溝を有していた。実施例 1～25 では、複数個のリング状溝が、各々独立していた。実施例 1～25 では、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物を塗布する際に使用した塗布ロールのロール径が、70 mm 以上 150 mm 以下であった。実施例 1～25 では、使用した液状感光性樹脂組成物の粘度が 1.0 Pa・s 以上 15.0 Pa・s 以下であった。実施例 1～25 では、使用した液状感光性樹脂組成物の T₁ 値が 1.5 以上 3.0 以下であった。実施例 1～25 では、使用した液状感光性樹脂組成物の硬化膜の弾性率が、0.1 GPa 以上 1.5 GPa 以下であった。

[0222] 実施例 1～25 では、塗膜の外観の判定が A 又は B であった。よって、実施例 1～25 の製造方法は、塗膜の外観不良の発生を抑制できていた。実施例 1～25 では、塗膜が形成された基板の外観の判定が A 又は B であった。よって、実施例 1～25 の製造方法は、塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できていた。

[0223] 比較例 1 では、使用した液状感光性樹脂組成物の粘度が 15.0 Pa・s を超えていた。比較例 1 では、使用した液状感光性樹脂組成物の T₁ 値が 3.0 を超えていた。比較例 2 では、使用した液状感光性樹脂組成物の硬化膜の弾性率が 1.5 GPa を超えていた。比較例 3 では、使用した液状感光性樹脂組成物の粘度が 15.0 Pa・s を超えていた。比較例 4 では、使用した液状感光性樹脂組成物の T₁ 値が 3.0 を超えていた。比較例 5 では、使用した液状感光性樹脂組成物の T₁ 値が 1.5 未満であった。比較例 6 では、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物を塗布する際に使用した塗布ロールのロール径が 150 mm を超えていた。比較例 7 では、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物を塗布する際に使用した塗布ロールのロール径が 70 mm 未満であった。比較例 8 では、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物を塗布する際に使用した塗布ロールの溝が螺旋状溝であった。

[0224] 比較例 1、3～5 及び 7 では、塗膜の外観の判定が C であった。よって、比較例 1、3～5 及び 7 の製造方法は、塗膜の外観不良の発生を抑制できて

いなかった。比較例 2、6 及び 8 では、塗膜が形成された基板の外観の判定が C であった。よって、比較例 2、6 及び 8 の製造方法は、塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できていなかった。

[0225] 以上の結果から、本発明によれば、塗膜の外観不良及び塗膜が形成された基板の外観不良の発生を抑制できるフレキシブルプリント基板の製造方法を提供できることが示された。

符号の説明

- [0226] 1 1 基板
1 2 a、1 2 b、1 0 0 塗布ロール
1 3 フィルム状支持体
1 4 配線
1 5 穴
1 7 液状感光性樹脂組成物
1 2 0 a リング状溝

請求の範囲

- [請求項1] フィルム状支持体と、前記フィルム状支持体の両面に設けられた配線とを有する基板の両面に、垂直吊り上げ式ロールコーターを用いて液状感光性樹脂組成物を塗布するフレキシブルプリント基板の製造方法であって、
- 前記基板には、穴が設けられており、
- 前記垂直吊り上げ式ロールコーターは、各々独立した複数個のリング状溝を有する一対の塗布ロールを備え、
- 前記塗布ロールのロール径が、70 mm以上150 mm以下であり、
- 、
- 前記液状感光性樹脂組成物は、回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度が1.0 Pa・s以上15.0 Pa・s以下であり、かつ回転数50 rpmで3分間回転させた後の粘度に対する回転数5 rpmで3分間回転させた後の粘度の比が1.5以上3.0以下であり、
- 前記液状感光性樹脂組成物の硬化膜の弾性率が、0.1 GPa以上1.5 GPa以下であり、
- 前記液状感光性樹脂組成物を塗布する際、前記基板の両面に前記液状感光性樹脂組成物を同時に塗布する、フレキシブルプリント基板の製造方法。
- [請求項2] 前記フィルム状支持体の横幅及び縦幅が、いずれも200 mm以上600 mm以下である、請求項1に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。
- [請求項3] 前記フィルム状支持体の厚みが、8.0 μ m以上50.0 μ m以下である、請求項1又は2に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。
- [請求項4] 前記配線の厚みが、8 μ m以上50 μ m以下である、請求項1～3のいずれか一項に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。
- [請求項5] 前記穴の直径が、50 μ m以上250 μ m以下である、請求項1～

4のいずれか一項に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

[請求項6] 前記フィルム状支持体は、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ペルフルオロアルコキシフッ素樹脂、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、及びエチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体からなる群より選ばれる一種以上のポリマーを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

[請求項7] 前記液状感光性樹脂組成物は、回転数50rpmで3分間回転させた後の粘度に対する回転数50rpmで24時間回転させた後の粘度の比が1.20以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

[請求項8] 前記液状感光性樹脂組成物は、バインダーポリマー、光ラジカル重合開始剤、熱硬化性樹脂、平均粒子径0.01 μ m以上100 μ m以下の粒子、及び有機溶媒を含有する、請求項1～7のいずれか一項に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

[請求項9] 前記バインダーポリマーは、1分子中にウレタン結合を有するポリマー、1分子中にイミド基を有するポリマー、1分子中に(メタ)アクリロイル基を有するポリマー、及び1分子中にカルボキシ基を有するポリマーからなる群より選ばれる一種以上のポリマーである、請求項8に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

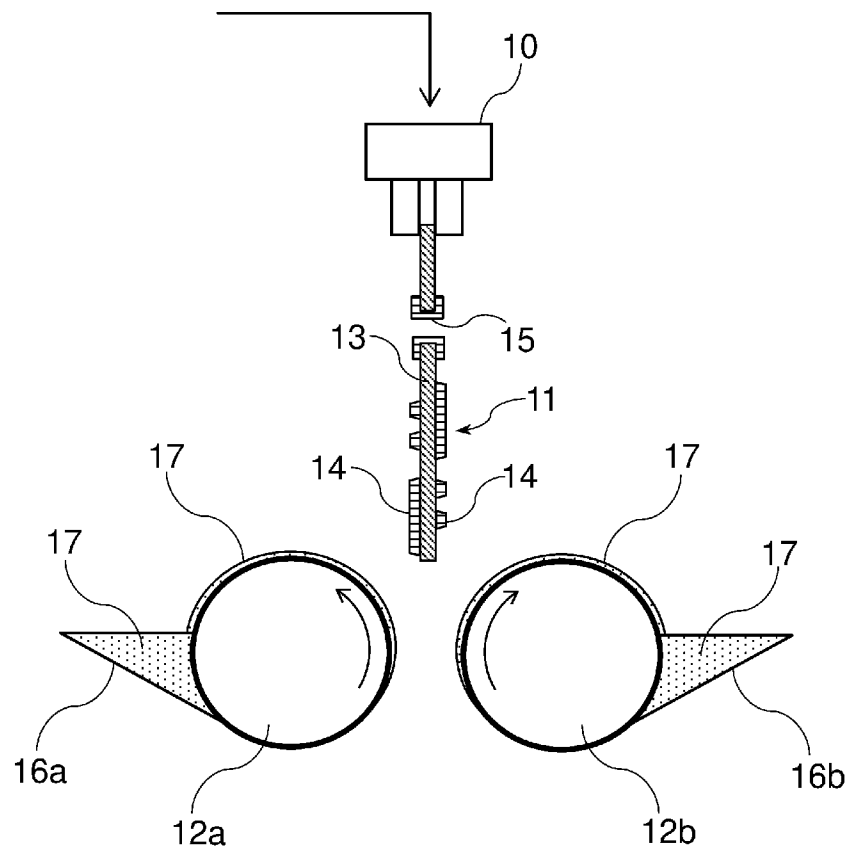
[請求項10] 前記有機溶媒は、沸点180℃以上の水溶性有機溶媒である、請求項8又は9に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

[請求項11] 前記粒子の含有量が、前記バインダーポリマー100重量部に対して、5重量部以上100重量部以下である、請求項8～10のいずれか一項に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

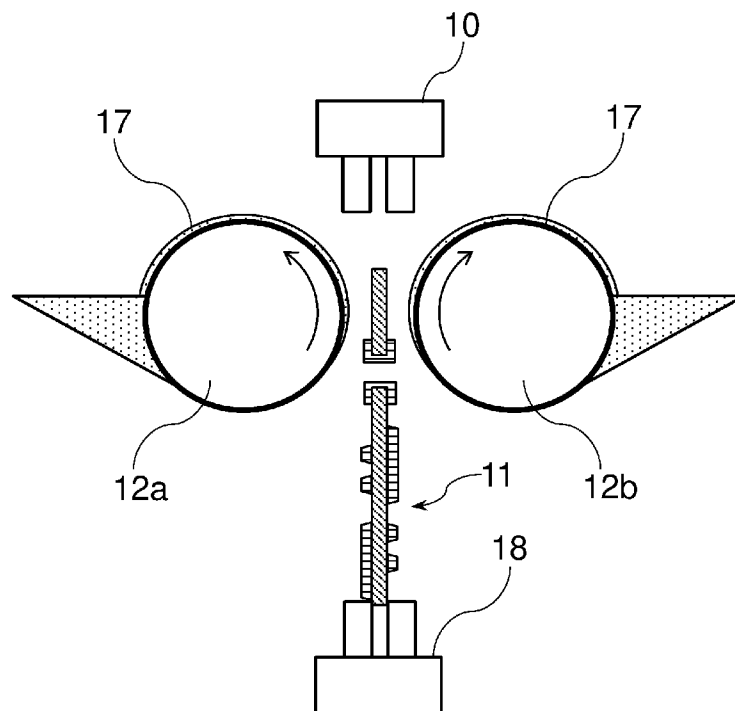
[請求項12] 前記粒子は、架橋ポリマー粒子である、請求項8～11のいずれか

一項に記載のフレキシブルプリント基板の製造方法。

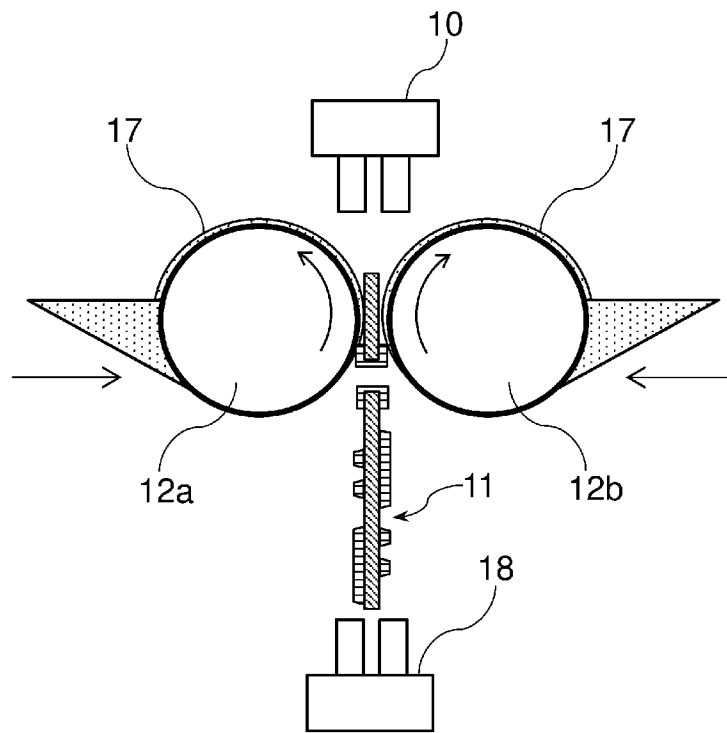
[図1]



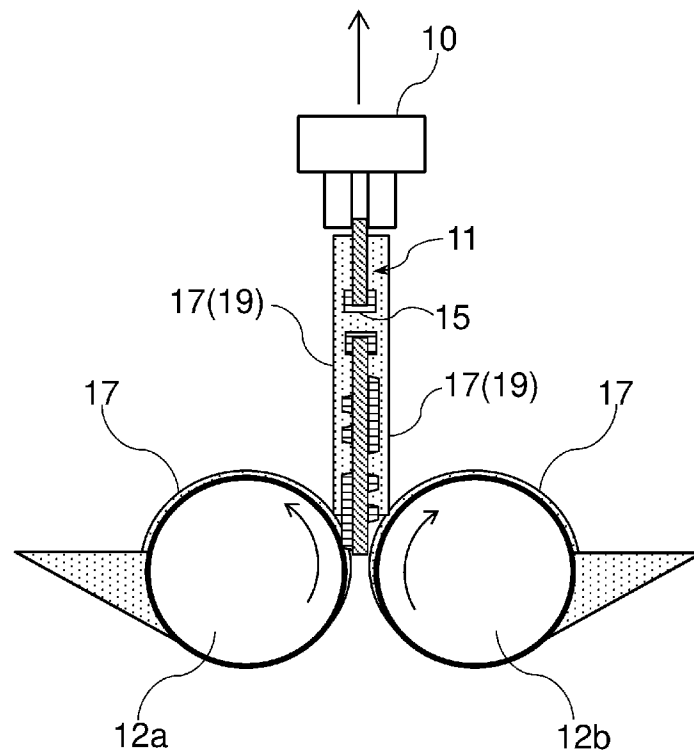
[図2]



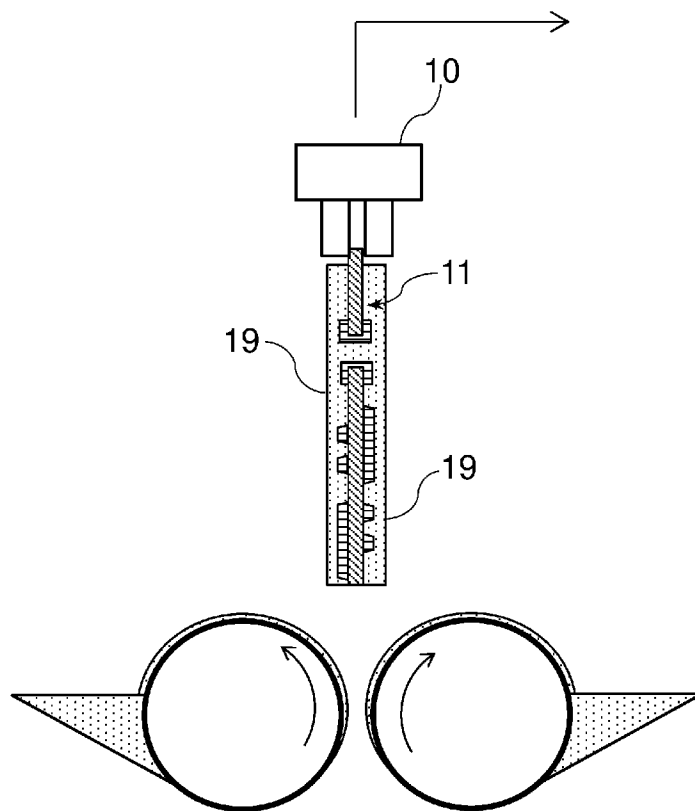
[図3]



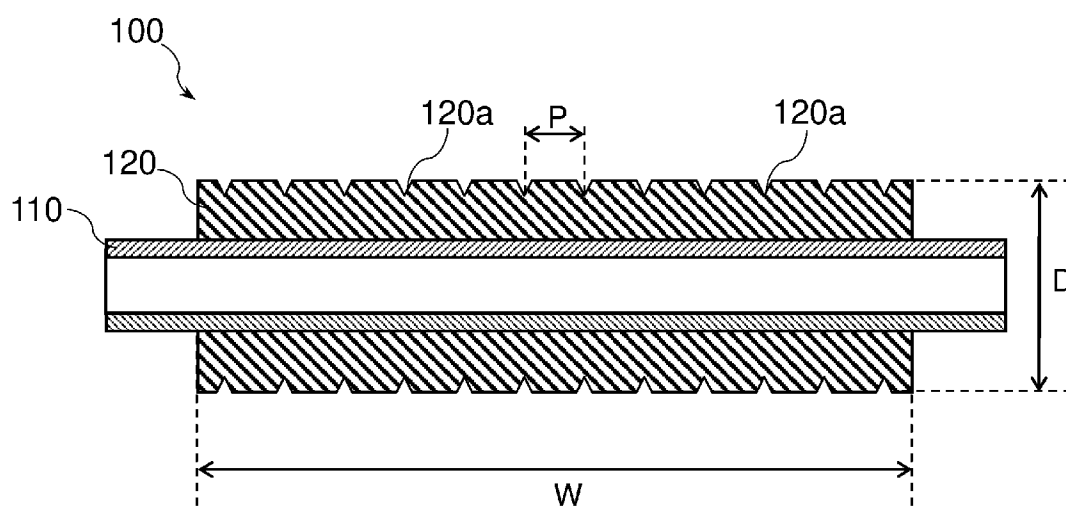
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/007678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B05D 1/28(2006.01)i; **B05D 1/34**(2006.01)i; **B05D 3/00**(2006.01)i; **B05D 7/00**(2006.01)i; **B05D 7/14**(2006.01)i;
B05D 7/24(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/16**(2006.01)i; **H05K 3/28**(2006.01)i

FI: H05K3/28 D; B05D7/00 A; B05D1/28; B05D7/14 P; B05D7/24 301T; B05D3/00 C; G03F7/16 501; H05K3/28 B;
 B05D7/24 301R; B05D7/24 303B; B05D7/24 303E; B05D3/00 D; G03F7/004 501; B05D1/34

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)

B05D 1/00 - 7/26, G03F 7/00 - 7/42, H05K 1/00 - 3/46

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-156556 A (KANSAI PAINT CO., LTD.) 06 June 2000 (2000-06-06) paragraphs [0010]-[0052], fig. 1, 2	1-12
Y	JP 2004-71825 A (TAIYO INK MFG. LTD.) 04 March 2004 (2004-03-04) paragraphs [0011], [0012], [0015], [0031]	1-12
Y	WO 2012/081295 A1 (KANEKA CORP.) 21 June 2012 (2012-06-21) paragraphs [0019]-[0151]	8-12

☐ 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

11 May 2022

Date of mailing of the international search report

24 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/007678

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2000-156556	A	06 June 2000	(Family: none)			
JP	2004-71825	A	04 March 2004	CN	1496215	A	
				KR	10-2004-0014272	A	
				TW	200405786	A	
WO	2012/081295	A1	21 June 2012	CN	103282830	A	
				KR	10-2014-0005910	A	
				TW	201224055	A	
				US	2013/0264099	A1	
				paragraphs [0022]-[0153]			

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>B05D 1/28(2006.01)i; B05D 1/34(2006.01)i; B05D 3/00(2006.01)i; B05D 7/00(2006.01)i; B05D 7/14(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/16(2006.01)i; H05K 3/28(2006.01)i FI: H05K3/28 D; B05D7/00 A; B05D1/28; B05D7/14 P; B05D7/24 301T; B05D3/00 C; G03F7/16 501; H05K3/28 B; B05D7/24 301R; B05D7/24 303B; B05D7/24 303E; B05D3/00 D; G03F7/004 501; B05D1/34</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>B05D 1/00 - 7/26, G03F 7/00 - 7/42, H05K 1/00 - 3/46</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022年													
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2000-156556 A（関西ペイント株式会社）06.06.2000（2000-06-06） 段落0010-0052, 図1, 図2</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2004-71825 A（太陽インキ製造株式会社）04.03.2004（2004-03-04） 段落0011, 段落0012, 段落0015, 段落0031</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2012/081295 A1（株式会社カネカ）21.06.2012（2012-06-21） 段落0019-0151</td> <td>8-12</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	JP 2000-156556 A（関西ペイント株式会社）06.06.2000（2000-06-06） 段落0010-0052, 図1, 図2	1-12	Y	JP 2004-71825 A（太陽インキ製造株式会社）04.03.2004（2004-03-04） 段落0011, 段落0012, 段落0015, 段落0031	1-12	Y	WO 2012/081295 A1（株式会社カネカ）21.06.2012（2012-06-21） 段落0019-0151	8-12
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2000-156556 A（関西ペイント株式会社）06.06.2000（2000-06-06） 段落0010-0052, 図1, 図2	1-12												
Y	JP 2004-71825 A（太陽インキ製造株式会社）04.03.2004（2004-03-04） 段落0011, 段落0012, 段落0015, 段落0031	1-12												
Y	WO 2012/081295 A1（株式会社カネカ）21.06.2012（2012-06-21） 段落0019-0151	8-12												
☐ 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。														
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“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</p> <p>“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）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“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</p> <p>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>11.05.2022</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>24.05.2022</p>												
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>齊藤 健一 5D 9742</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3551</p>												

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/007678

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2000-156556	A	06.06.2000	(ファミリーなし)			
JP	2004-71825	A	04.03.2004	CN	1496215	A	
				KR	10-2004-0014272	A	
				TW	200405786	A	
WO	2012/081295	A1	21.06.2012	CN	103282830	A	
				KR	10-2014-0005910	A	
				TW	201224055	A	
				US	2013/0264099	A1	
				段落 0 0 2 2 — 0 1 5 3			