

(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
2018年8月16日(16.08.2018)



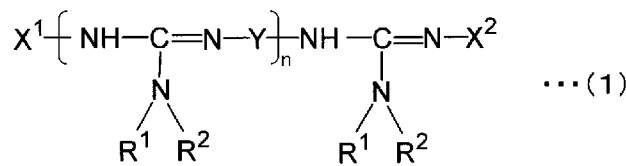
(10) 国際公開番号

WO 2018/147295 A1

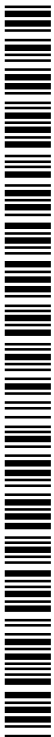
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004100
- (22) 国際出願日: 2018年2月6日(06.02.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2017-020628 2017年2月7日(07.02.2017) JP
特願 2017-216564 2017年11月9日(09.11.2017) JP
- (71) 出願人: 株式会社有沢製作所 (ARISAWA MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒9438610 新潟県上越市南本町1丁目5番5号 Niigata (JP).
- (72) 発明者: 権平 貴志 (GONDAIRA Takashi); 〒9438610 新潟県上越市南本町1丁目5番5号 株式会社有沢製作所内 Niigata (JP). 田井 誠 (TAI Makoto); 〒9438610 新潟県上越市南本町1丁目5番5号 株式会社有沢製作所内 Niigata (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, SOLDER RESIST FILM USING SAID PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, FLEXIBLE PRINTED WIRING BOARD, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いたソルダーレジストフィルム、フレキシブルプリント配線板及び画像表示装置



(57) Abstract: This photosensitive resin composition comprises: a photosensitive prepolymer having a carboxyl group and an ethylenically unsaturated group; a photopolymerization initiator; a thermosetting agent; and a pigment. The thermosetting agent is a polycarbodiimide compound represented by formula (1), in which a carbodiimide group is protected by an amino group that dissociates at temperatures of 80 °C or greater. The polycarbodiimide compound has a weight average molecular weight of 300-3000, and a carbodiimide equivalent weight of 150-600. When formed into a film having a dry film thickness of 10-40µm, the maximum value of the transmittance of the photosensitive resin composition is at least 7% for the transmission spectrum of at least some of the wavelength from 350-430nm. (In formula (1), R¹, R², X¹, X², and n are as defined in the description.)



WO 2018/147295 A1

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)）

(57) 要約：本発明の感光性樹脂組成物は、カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する感光性プレポリマー、光重合開始剤、熱硬化剤及び顔料を含有し、熱硬化剤が、カルボジイミド基が80℃以上の温度で解離するアミノ基により保護された、式(1)で表されるポリカルボジイミド化合物であって、ポリカルボジイミド化合物の重量平均分子量が300～3000、且つカルボジイミド当量が150～600であり、乾燥膜厚10～40 μ mに製膜した時の、波長350～430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値が7%以上である。（式(1)中、 R^1 、 R^2 、 X^1 、 X^2 及びnはそれぞれ、明細書に記載された定義と同様である。）

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いたソルダーレジストフィルム、フレキシブルプリント配線板及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物に関し、より詳しくは、フレキシブルプリント配線板に用いられるドライフィルムレジストに用いる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いたソルダーレジストフィルム、フレキシブルプリント配線板並びに該フレキシブルプリント配線板を備えた画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] フレキシブルプリント配線板（FPC；Flexible Printed Circuits）は、可撓性、屈曲性等の特長を有し、小型化、軽量化、薄型化等が急速に進む携帯電話、ビデオカメラ、ノートパソコン等の各種電子機器において、複雑な機構の中に回路を組み込むために多用されている。

[0003] FPCは、エッチング処理により回路を形成した銅張積層板（CCL）とカバーコート材から構成される。カバーコート材として用いられるソルダーレジストは、通常、配線板における導電性材料からなる配線パターンを見えにくくしたり、レジスト表面で光が乱反射することを防ぐために、可視光を吸収する黒色の着色がなされている。

[0004] ソルダーレジストを黒色化するための着色剤として、従来は、カーボンブラックや黒色系金属酸化物等の黒色無機顔料が使用されていた。しかしながら、カーボンブラックや黒色系金属酸化物は電気伝導度が高いため、ソルダーレジストの絶縁物としての機能が低下する場合がある。また、黒色無機顔料は紫外領域から赤外領域まで吸収波長を示すが、ソルダーレジストを形成する感光性樹脂組成物の光硬化のための露光光は黒色無機顔料によって吸収され、ソルダーレジスト層の表層は硬化されるが内層が十分に硬化しないこ

とがあり、その露光感度及び解像性（パターンニング性）が低いという問題があった。

[0005] そこで、ソルダーレジストを形成する感光性樹脂組成物を黒色化しつつ、光硬化性を維持して解像性を高める検討が種々なされ、例えば、特許文献1～3には、特定の着色剤を含有する感光性樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本国特許第5380034号公報
特許文献2：日本国特許第5352175号公報
特許文献3：日本国特許第5586729号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1～3に記載された感光性樹脂組成物は、配線パターン of 隠蔽性や解像性に優れるとされているものの、近年の技術進歩に伴って要求されるレベルからするとまだ十分ではなく、新たな感光性樹脂組成物の開発が望まれている。

[0008] そこで、本発明の解決しようとする課題は、配線パターン of 隠蔽性に優れるとともに、該配線パターン of 解像性（パターンニング性）を高めた、新たな感光性樹脂組成物、並びに、当該感光性樹脂組成物を用いたソルダーレジストフィルム、フレキシブルプリント配線板及び画像表示装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

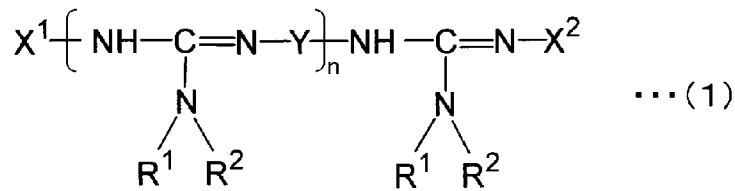
[0009] 本発明者らは、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、感光性プレポリマーと光重合開始剤と熱硬化剤と顔料を含有する感光性樹脂組成物であって、熱硬化剤として特定の物性を有するポリカルボジイミド化合物を用い、且つ、感光性樹脂組成物の特定波長（具体的に、波長350～430nmの少なくとも一部の波長）における透過率を一定値以上とすることに

より上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は以下の<1>~<12>である。

<1>カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する感光性プレポリマー、光重合開始剤、熱硬化剤及び顔料を含有する感光性樹脂組成物であって、前記熱硬化剤が、カルボジイミド基が80℃以上の温度で解離するアミノ基により保護された、下記式(1)で表されるポリカルボジイミド化合物であって、該ポリカルボジイミド化合物の重量平均分子量が300~3000、且つカルボジイミド当量が150~600であり、乾燥膜厚10~40μmに製膜した時の、波長350~430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値が7%以上である感光性樹脂組成物。

[0011] [化1]



[0012] (式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖又は分岐鎖の炭素数1~6のアルキル基又は炭素数3~6のシクロアルキル基であり、R¹とR²は互いに同一であっても異なってもよいが、共に水素原子になることはなく、X¹及びX²はそれぞれ-R³-NH-COOR⁴を示し、R³は少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基、R⁴は1つの水酸基を有する有機基から水酸基を除いた残基であり、X¹とX²は互いに同一であっても異なってもよく、Yは-R⁵-NHCOO-R⁶-OCOHN-R⁵-を示し、R⁵はそれぞれ独立して、少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基であり、R⁶は2価の有機基である。ただし、R⁶はエーテル結合ではない。nは1~5の整数を表す。)

<2>乾燥膜厚10~40μmに製膜した時の、L*a*b*表色系における明度L*が30以下である、前記<1>に記載の感光性樹脂組成物。

<3>銅箔の光沢面に感光性樹脂組成物の膜体を硬化膜厚10~40μmで

形成した積層体の、前記膜体表面のL*a*b*表色系における明度L*が30以下である、前記<1>又は<2>に記載の感光性樹脂組成物。

<4>前記顔料が、主顔料として、C. I. ピグメントバイオレット3、C. I. ピグメントバイオレット15、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントバイオレット37、C. I. ピグメントバイオレット50、アゾメチンアゾ系ブラック及びペリレンブラックからなる群から選択される少なくとも1種を含有する、前記<1>~<3>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物。

<5>前記顔料が、さらに、調色顔料として、黄色顔料、青色顔料及び緑色顔料からなる群から選択される少なくとも1種を含有する、前記<4>に記載の感光性樹脂組成物。

<6>前記顔料を、組成物の全固形分に対して、固形分にて1.0~7.0質量%含有する、前記<1>~<5>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物。

<7>前記ポリカルボジイミド化合物のカルボジイミド基の数が2~6である、前記<1>~<6>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物。

<8>前記ポリカルボジイミド化合物の前記カルボジイミド当量が、前記感光性プレポリマーの前記カルボキシル基に対して0.9~1.3当量である、前記<1>~<7>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物。

<9>ソルダーレジストフィルムに用いられる、前記<1>~<8>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物。

[0013] <10>前記<1>~<9>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物を含むソルダーレジストフィルム。

<11>絶縁層と、前記絶縁層の上に設けられた、導電性材料からなる配線パターンと、前記配線パターンの上に設けられたソルダーレジスト層とを有するフレキシブルプリント配線板であって、前記ソルダーレジスト層が、前記<1>~<9>のいずれか1つに記載の感光性樹脂組成物を含む、フレキ

シブルプリント配線板。

< 1 2 >前記< 1 1 >に記載のフレキシブルプリント配線板を備えた画像表示装置。

発明の効果

[0014] 本発明の感光性樹脂組成物によれば、顔料により配線パターンに積層した際の配線パターンの隠蔽性を確保でき、また、乾燥膜厚10～40 μ mに製膜した時の、波長350～430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値が7%以上であるので、光硬化時に優れた解像性を発揮することができる。

また、本発明の感光性樹脂組成物を用いて膜体を形成した際の、膜体の $L^* a^* b^*$ 表色系における明度 L^* が30以下であると、配線パターンの隠蔽性をより向上することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の実施の形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

なお、以下の実施形態において、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸又はメタクリル酸を意味し、(メタ)アクリレートについても同様である。

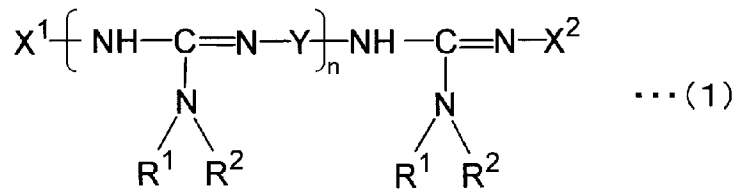
また、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[0016] また、以下、FPCを例にとって記載するが、本実施形態の感光性樹脂組成物は半導体パッケージ用途(半導体PKG用途)にも用いることができる。また、前述したエッチング処理により回路形成したCCL以外にも、銀粒子や銅粒子などの導電性微粒子を含むペースト状のナノインキを用いて、印刷により回路形成した基板もFPC用の基板として用いることができる。以下、CCLには、上述の導電性微粒子を含むペースト状のナノインキを用いて、印刷により回路形成した基板も含むものとする。

[0017] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する感光性プレポリマー、光重合開始剤、熱硬化剤及び顔料を含有す

る。熱硬化剤は、カルボジイミド基が80℃以上の温度で解離するアミノ基により保護された、下記式(1)で表されるポリカルボジイミド化合物であって、該ポリカルボジイミド化合物の重量平均分子量が300~3000、且つカルボジイミド当量が150~600である。そして、本実施形態の感光性樹脂組成物を乾燥膜厚10~40μmに製膜した時の、波長350~430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値が7%以上である。

[0018] [化2]



[0019] (式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖又は分岐鎖の炭素数1~6のアルキル基又は炭素数3~6のシクロアルキル基であり、R¹とR²は互いに同一であっても異なってもよいが、共に水素原子になることはなく、X¹及びX²はそれぞれ-R³-NH-COOR⁴を示し、R³は少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基、R⁴は1つの水酸基を有する有機基から水酸基を除いた残基であり、X¹とX²は互いに同一であっても異なってもよく、Yは-R⁵-NHCOO-R⁶-OCOHN-R⁵-を示し、R⁵はそれぞれ独立して、少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基であり、R⁶は2価の有機基である。ただし、R⁶はエーテル結合ではない。nは1~5の整数を表す。)

[0020] 以下、各成分について詳細に説明する。

[0021] (感光性プレポリマー)

本実施形態における感光性プレポリマーとしては、好ましくはアクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有するものが用いられる。ここでいうアクリル系モノマーは、アクリル酸若しくはメタクリル酸、またはこれらのアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル等の誘導体である

- 。
- [0022] かかる感光性プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、アクリル化アクリレート、ポリブタジエンアクリレート、シリコンアクリレート、メラミンアクリレート等が挙げられる。中でも、柔軟性、耐熱性、接着性のバランスに優れる点から、エポキシアクリレートおよびウレタンアクリレートが好ましい。
- [0023] 本実施形態の感光性プレポリマーとしては上記条件を満たすものであれば特に限定されないが、1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和基を併せ持つものを用いる。具体的には、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(EA)、またはカルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物(UA)が特に好ましいものとして挙げられる。
- [0024] <カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(EA)>
本実施形態におけるカルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物としては、特に限定されるものではないが、エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸との反応物を酸無水物と反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート化合物が適している。
- [0025] エポキシ化合物としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、または脂肪族エポキシ化合物などのエポキシ化合物が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせることもできる。中でも、柔軟性の観点から、ビスフェノールF型エポキシ化合物を用いることが好ましく、絶縁性の観点から、ビフェニル型エポキシ化合物を用いることが好ましい。
- [0026] 不飽和基含有モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等が挙げられる。また、水酸

基含有アクリレートと飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物との反応生成物、不飽和基含有モノグリシジルエーテルと飽和あるいは不飽和二塩基酸無水物との反応生成物も挙げられる。これら不飽和基含有モノカルボン酸は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせることもできる。

[0027] 酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基性酸無水物、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、エンドビスシクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせることもできる。

[0028] このようにして得られるカルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物の分子量は特に制限されないが、好ましくは重量平均分子量が5000~15000、より好ましくは8000~12000である。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。

[0029] また、前記エポキシ(メタ)アクリレート化合物の酸価(固形分酸価)は、現像性と硬化後の柔軟性のバランスの観点から、30~150mg KOH/gの範囲にあることが好ましく、40~100mg KOH/gの範囲がより好ましい。なお、固形分酸価はJIS K0070に従って測定された値である。

[0030] 前記カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物は、単独で感光性プレポリマーを構成していてもよいが、後述するカルボキシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物と併用してもよい。その場合

は、カルボキシル基を有するエポキシ（メタ）アクリレート化合物は、カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物100質量部に対して、100質量部以下の範囲で使用することが好ましい。

[0031] <カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物（UA）>

本実施形態におけるカルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物は、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の単位と、ポリオール由来の単位と、ポリイソシアネート由来の単位とを構成単位として含む化合物である。より詳しくは、両末端がヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレート由来の単位からなり、該両末端の間はウレタン結合により連結されたポリオール由来の単位とポリイソシアネート由来の単位とからなる繰り返し単位により構成され、この繰り返し単位中にカルボキシル基が存在する構造となっている。

[0032] すなわち、前記カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物は、下記式で表される。



[式中、nは1～200の整数であり、OR¹¹Oはポリオールの脱水素残基、R¹²はポリイソシアネートの脱イソシアネート残基を表す。]

[0033] カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物は、少なくとも、ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートと、ポリオールと、ポリイソシアネートとを反応させることにより製造できるが、ここで、ポリオールまたはポリイソシアネートの少なくともどちらか一方には、カルボキシル基を有する化合物を使用することが必要である。好ましくは、カルボキシル基を有するポリオールを使用する。このようにポリオールおよび／またはポリイソシアネートとして、カルボキシル基を有する化合物を使用することにより、R¹¹またはR¹²中にカルボキシル基が存在するウレタン（メタ）アクリレート化合物を製造することができる。なお、上記式中、nとしては1～200程度が好ましく、2～30がより好ましい。nがこのような範囲であると、感光性樹脂組成物からなる硬化膜の可撓性がより優れる。

[0034] また、ポリオールおよびポリイソシアネートの少なくとも一方が2種類以上用いられている場合には、繰り返し単位は複数の種類を表すが、その複数の単位の規則性は完全ランダム、ブロック、局在等、目的に応じて適宜選ぶことができる。

[0035] 本実施形態で用いられるヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、エタンジオールモノアクリレート、プロパンジオールモノアクリレート、1,3-プロパンジオールモノアクリレート、1,4-ブタンジオールモノアクリレート、1,6-ヘキサジオールモノアクリレート、1,9-ノナンジオールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、ジプロピレングリコールモノアクリレート、アクリル酸2,3-ジヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-(4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル、2-メチルプロペン酸2,3-ジヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、前記各(メタ)アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート-アクリル酸付加物、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールジ(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、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリルレート、トリメチロールプロパン-酸化アルキレン付加物-ジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらのヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0036] 本実施形態で用いられるポリオールとしては、ポリマーポリオールおよび/またはジヒドロキシル化合物を使用することができる。ポリマーポリオールとしては、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等のポリエーテル系ジオール、多価アルコールと多塩基酸のエステルから得られるポリエステル系ポリオール、ヘキサメチレンカーボネート、ペンタメチレンカーボネート等に由来の単位を構成単位として含むポリカーボネート系ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチロラクトンジオール等のポリラクトン系ジオールが挙げられる。

[0037] また、カルボキシル基を有するポリマーポリオールを使用する場合は、例えば、上記ポリマーポリオール合成時に（無水）トリメリット酸等の3価以上の多塩基酸を共存させ、カルボキシル基が残存するように合成した化合物などを使用することができる。

[0038] ポリマーポリオールは、これらの1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、これらのポリマーポリオールとしては、重量平均分子量が200～2000であるものを使用すると、感光性樹脂組成物からなる硬化膜の可撓性がより優れるため好ましい。また、これらのポリマーポリオールのうち、ポリカーボネートジオールを使用すると、感光性樹脂組成物からなる硬化膜の耐熱性が高く、プレッシャークッカー耐性に優れるため好ましい。さらに、ポリマーポリオールの構成単位が、単一の構成単位からのみではなく、複数の構成単位からなるものであると、感光性樹脂組成物からなる硬化膜の可撓性がさらに優れるためより好ましい。このような複数の構成単位からなるポリマーポリオールとしては、エチレングリコールおよびプロピレングリコールに由来の単位を構成単位として含むポリエーテル系ジオール、ヘキサメチレンカーボネートおよびペンタメチレンカーボネートに由来の単位を構成単位として含むポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

[0039] ジヒドロキシル化合物としては、2つのアルコール性ヒドロキシル基を有する分岐または直鎖状の化合物を使用できるが、特にカルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン酸を使用することが好ましい。このようなジヒドロキシル化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が挙げられる。カルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン

酸を使用することによって、ウレタン（メタ）アクリレート化合物中に容易にカルボキシル基を存在させることができる。

[0040] ジヒドロキシル化合物は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができ、ポリマーポリオールとともに使用してもよい。

[0041] また、カルボキシル基を有するポリマーポリオールを併用する場合や、後述するポリイソシアネートとしてカルボキシル基を有するものを使用する場合には、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、1，4-ブタンジオール、1，3-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-ヘキサジオール、1，4-シクロヘキサジメタノール、ハイドロキノンなどのカルボキシル基を持たないジヒドロキシル化合物を使用してもよい。

[0042] 本実施形態で用いられるポリイソシアネートとしては、具体的に2，4-トルエンジイソシアネート、2，6-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、(o, mまたはp)-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1，3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1，4-ジメチレンジイソシアネートおよび1，5-ナフタレンジイソシアネート等のジイソシアネートが挙げられる。これらのポリイソシアネートは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、カルボキシル基を有するポリイソシアネートを使用することもできる。

[0043] 本実施形態で用いられるカルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物の分子量は特に限定されないが、好ましくは重量平均分子量（Mw）が1000～30000、より好ましくは8000～20000である。カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物の重量平均分子量が1000以上では、感光性樹脂組成物からなる硬化膜の伸度と強

度が良好であり、30000以下であれば可撓性が良好となる。

[0044] また、前記ウレタン（メタ）アクリレートの酸価は、30～80 mg KOH/g が好ましく、さらに好ましくは40～60 mg KOH/g である。酸価が30 mg KOH/g 以上では感光性樹脂組成物のアルカリ溶解性が良好となり、80 mg KOH/g 以下では硬化膜の柔軟性等が良好となる。

[0045] カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物の酸価は30～80 mg KOH/g であれば好ましいが、その範囲でも酸価を高くすれば現像性は改善されるものの、可撓性が低下する傾向があり、酸価を低くすれば、可撓性は高くなるもの、現像性が低下し現像残りが生じやすくなる傾向がある。その場合、少なくとも2種類の酸価が異なるカルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物を組み合わせて使用することで、優れた可撓性を有しかつ良好な現像性を有する感光性樹脂組成物を容易に得ることができる場合がある。

[0046] カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物は、（1）ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートと、ポリオールと、ポリイソシアネートを一括混合して反応させる方法、（2）ポリオールとポリイソシアネートを反応させて、1分子あたり1個以上のイソシアネート基を含有するウレタンイソシアネートプレポリマーを製造した後、このウレタンイソシアネートプレポリマーとヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートを反応させる方法、（3）ヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとポリイソシアネートを反応させて、1分子あたり1個以上のイソシアネート基を含有するウレタンイソシアネートプレポリマーを製造した後、このプレポリマーとポリオールとを反応させる方法などで製造することができる。

[0047] （光重合開始剤）

光重合開始剤としては、特に制限はなく、従来知られているものはいずれも使用できる。具体的には、代表的なものとしては例えば、ビス（2，4，6トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド、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サイド、1，2-オクタ

ンジオン、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]、2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-、1-(O-アセチルオキシム)、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、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、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-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-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、4-(2-ヒドロキエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロルベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ターシャリーブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、ベンジルジメチルケタール、アセトフェノンジメチルケタール、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等が挙げられる。これらは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

中でも、厚膜硬化性の観点から、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、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サイド、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、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル

) フェニル] -1-ブタノン、チオキサントン類を用いることが好ましい。

[0048] 光重合開始剤の使用量は、上記感光性プレポリマー100質量部に対して、2質量部以上であることが好ましく、より好ましくは6質量部以上、更に好ましくは10質量部以上であり、また、20質量部以下であることが好ましく、より好ましくは16質量部以下、更に好ましくは14質量部以下である。感光性プレポリマー100質量部に対して、光重合開始剤の含有量が2質量部以上であると、感光性プレポリマーの光硬化反応が進行しやすく、また、20質量部以下であると、硬化膜の脆弱化を招いたり、密着性を損なうことなく硬化反応を行うことができる。

[0049] (熱硬化剤)

本実施形態で用いる熱硬化剤は、感光性プレポリマーのカルボキシル基と反応し得るカルボジイミド基を含有するポリカルボジイミド化合物である。本実施形態のポリカルボジイミド化合物は、その構造中のカルボジイミド基が80℃以上の温度で解離するアミノ基により保護されていることを特徴とする。なお、「保護される」とは、カルボジイミド基とアミノ基が共有結合しているが、熱によって解離する程度の結合であることを意味する。

[0050] カルボジイミド基 ($-N=C=N$) はカルボキシル基との反応性が高く、カルボキシル基を有する感光性プレポリマーと混ぜられた瞬間に反応が始まってしまうため、組成物の保存安定性に劣り、80℃未満の温度でフィルム化させるドライレジストフィルムには適しておらず、従来の感光性樹脂組成物にポリカルボジイミドは使用されていなかった。すなわち、ポリカルボジイミドをそのままの状態で感光性樹脂組成物中で存在させることができないため、本実施形態では、カルボジイミド基をアミノ基で保護したカルボジイミド化合物を用いる。

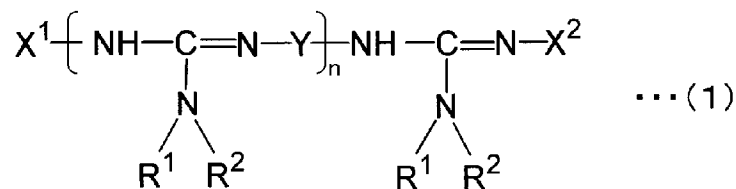
より詳しくは80℃未満の温度で加熱してフィルム化し、同じく80℃未満の温度で熱ラミネート処理などの熱圧着処理を行っているため、カルボジイミド基からアミノ基が解離しておらず、この時点でも精度良く現像することができると考えられる。さらに本実施形態の感光性樹脂組成物は、熱圧着

処理の際に適度な流動性を持つことから、FPCのパターン回路の埋め込みを好適に行うことができる。この後に現像処理を行い、所定の位置に開口部を形成する。この後、アミノ基が解離する80℃以上の温度で加熱することで、アミノ基が解離し、カルボジイミド基がカルボキシル基と反応し、感光性樹脂組成物を完全に硬化させること（Cステージ）ができる。なお、カルボジイミド基とカルボキシル基との反応により、アシルウレアという構造が形成される。このような構造が形成されることにより、硬化後の樹脂組成物中の未反応のカルボキシル基が減少し、耐マイグレーション特性も有することができる。

[0051] アミノ基としては、80℃以上の温度でカルボジイミド基から解離可能であれば特に限定はされず、1級～3級のいずれも使用できる。中でも、カルボジイミド基と結合した後の安定性向上の観点から、活性水素を有する1級アミノ基と2級アミノ基（すなわち、反応により水素を放出し得る1級アミノ基又は2級アミノ基）を用いることが好ましい。活性水素を有するアミノ基を用いることで、カルボジイミド基との結合力が高くなる。

[0052] 本実施形態のポリカルボジイミド化合物は、下記式（1）で表される化合物である。

[0053] [化3]



[0054] (式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～6のシクロアルキル基であり、R¹とR²は互いに同一であっても異なってもよいが、共に水素原子になることはなく、X¹及びX²はそれぞれ-R³-NH-COOR⁴を示し、R³は少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基、R⁴は1つの水酸基を有する有機基から水酸基を除いた残基であり、X¹とX²は互いに同一であって

も異なってもよく、Yは $-R^5-NHCOO-R^6-OCOHN-R^5-$ を示し、 R^5 はそれぞれ独立して、少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基であり、 R^6 は2価の有機基である。ただし、 R^6 はエーテル結合ではない。 n は1～5の整数を表す。)

[0055] 式(1)において、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～6のシクロアルキル基である。なお、同じ窒素原子に連結する R^1 と R^2 は互いに同一であっても異なってもよいが、共に水素原子になることはない。

直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、炭素数3～6のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

[0056] ポリカルボジイミド化合物のアミノ基が2つの活性水素を有する1級アミンである場合、他のカルボジイミド基と反応してしまいポリカルボジイミドが3次元網目構造を構成しゲル化してしまう。この結果、感光性樹脂組成物に含有される他の成分との相溶性が低下する場合がある。よって、活性水素を1つ有する2級アミノ基を用いることが好ましい。具体的に、 R^1 及び R^2 が、それぞれ独立して、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～6のシクロアルキル基であることがより好ましく、エチル基、メチル基、プロピル基、イソプロピル基が更に好ましい。中でも、 R^1 及び R^2 が共にプロピル基又はイソプロピル基であることが特に好ましく、共にイソプロピル基であることが最も好ましい。

[0057] なお、本実施形態においては、ポリカルボジイミド化合物はカルボジイミド基がアミンで保護された構造を有する。カルボジイミド基を保護するアミンとしては、上記したように、他の成分との相溶性の観点から、架橋反応が起こりにくい2級アミンが好ましい。2級アミンとしては、例えば、ジメチ

ルアミン、N-エチルメチルアミン、N-メチルプロピルアミン、N-メチルブチルアミン、N-メチルペンチルアミン、N-ヘキシルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、ジエチルアミン、N-エチルプロピルアミン、N-エチルブチルアミン、N-エチルペンチルアミン、N-エチルヘキシルアミン、ジイソプロピルアミン、N-プロピルブチルアミン、N-プロピルペンチルアミン、N-プロピルヘキシルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジ-n-ブチルアミン、ジイソブチルアミン等が挙げられる。

[0058] 本実施形態で使用するアミンとしては、沸点が160℃以下のものが好適に使用できる。沸点が160℃以下のアミンでカルボジイミド基を保護することで、室温でのカルボキシル基との反応を抑制でき、80~200℃の温度範囲で解離させることができる。使用するアミンは、沸点が50~140℃のものがより好ましく、沸点が80~110℃のものが更に好ましい。沸点が80~110℃の場合は、100~160℃の加熱処理によりアミンを解離させることができる。

沸点が160℃以下のアミンとしては、例えば、ジエチルアミン、N-メチルヘキシルアミン、N-メチルシクロヘキシルアミン、ジ-n-ブチルアミン、N-プロピルブチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジイソプロピルアミン、N-メチルペンチルアミン、N-メチルブチルアミン、N-エチルブチルアミン、N-メチルプロピルアミン、N-エチルプロピルアミン等が挙げられる。これらの中で沸点が50~140℃のアミンとしては、ジエチルアミン、N-メチルプロピルアミン、N-メチルブチルアミン、N-メチルペンチルアミン、ジ-sec-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、N-エチルプロピルアミン、N-エチルブチルアミン、ジイソプロピルアミン、N-プロピルブチルアミンが挙げられる。これらの中で沸点が80~110℃のアミンとしては、N-エチルプロピルアミン、N-エチルブチルアミン、N-メチルブチルアミン、ジイソプロピルアミンが挙げられる。

[0059] 式(1)において、 X^1 及び X^2 はそれぞれ $-R^3-NH-COOR^4$ である

。ここで、 R^3 は少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基であり、 R^4 は1つの水酸基を有する有機基から水酸基を除いた残基であり、 X^1 と X^2 は互いに同一であっても異なってもよい。

[0060] R^3 の少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基としては、例えば、少なくとも1つの芳香族基を有する芳香族ジイソシアネートから2つの-O-CN基を除いた2価の残基が挙げられる。芳香族ジイソシアネートとしては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニルジイソシアネート、o-トリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも、工業的原料の汎用性の高さの観点から、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、または2, 6-トリレンジイソシアネートから2つの-O-CN基を除いた2価の残基が好ましい。

[0061] R^4 の1つの水酸基を有する有機基から水酸基を除いた残基としては、該1つの水酸基を有する有機基の水酸基がイソシアネート基と反応するのを阻害しない、水酸基以外にイソシアネート基との反応性を持たない有機基から水酸基を除いた残基であれば特に限定されない。水酸基以外にイソシアネート基との反応性を持たない有機基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基等のヒドロキシアルキル基、ヒドロキシエステル基、ヒドロキシエーテル基、ヒドロキシアルキレンオキサイド基等が挙げられる。水酸基以外にイソシアネート基との反応性を持たない有機基から水酸基を除いた残基としては、例えば、ア

ルキル基、エステル基、エーテル基、アルキレンオキサイド基等が挙げられる。具体的に、1つの水酸基を有する有機基がヒドロキシメチル基の場合、ヒドロキシメチル基から水酸基を除いた残基はメチル基になり、ヒドロキシエチル基の場合、ヒドロキシエチル基から水酸基を除いた残基はエチル基になる。

本実施形態においては、 R^4 はヒドロキシアルキル基から水酸基を除いた残基であるアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基がより好ましい。

[0062] 式(1)において、 Y は $-R^5-NHCOO-R^6-OCOHN-R^5-$ である。ここで、 R^5 はそれぞれ独立して、少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基であり、 R^6 は2価の有機基である。ただし、 R^6 はエーテル結合ではない。

[0063] R^5 の少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基としては、上記した R^3 と同様に、少なくとも1つの芳香族基を有する芳香族ジイソシアネートから2つの $-OCN$ 基を除いた2価の残基が挙げられ、その具体例、好ましい例も同様である。

[0064] R^6 の2価の有機基としては、例えば、エステル結合、カーボネート基、共役ジエン構造等を有する基が挙げられる。なお、 R^6 がエーテル結合の場合は、エーテル結合は親水性であるため、耐マイグレーション特性が十分に得られない虞があるので、 R^6 がエーテル結合になることはない。

[0065] R^6 の2価の有機基の具体例としては、ジオール化合物から2つの水酸基を除いた2価の残基が挙げられる。ジオール化合物としては、例えば、低分子ジオール又はポリアルキレンジオール、ポリカーボネートジオール、ヒマシ油系ジオール、ポリエステルジオール等が挙げられる。

[0066] 低分子ジオールまたはポリアルキレンジオールとしては、1分子中に2個の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエ

チル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ベンチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、1, 2-ブタンジオール、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、1, 5-ヘキサジオール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、及び2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール等が挙げられる。

[0067] ポリカーボネートジオールとしては、ジオールと炭酸エステル反応物が挙げられ、ポリカーボネートジオールを製造する際の炭酸エステルとして、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートなどのジアルキルカーボネート；ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート；エチレンカーボネート、トリメチレンカーボネート、1, 2-プロピレンカーボネート、1, 2-ブチレンカーボネート、1, 3-ブチレンカーボネート、1, 2-ペンチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート等が挙げられる。

[0068] ヒマシ油系ジオールとしては、例えば、ヒマシ油脂肪酸エステル系ジオールが挙げられ、具体的に、ヒマシ油、上記低分子ジオールまたはジエーテルポリオールとヒマシ油とのエステル交換反応あるいはヒマシ油脂肪酸とのエステル化反応により得られるヒマシ油脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0069] ポリエステルジオールとしては、例えば、ポリカルボン酸〔脂肪族飽和または不飽和ポリカルボン酸（アジピン酸、アゼライン酸、ドデカン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、二量化リノール酸等）及び／又は芳香族ジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸等）〕と、ジオール（前記の低分子ジオール）とからの線状または分岐状ポリエステルジオール、ポリラクトンジオール〔例えば、前記低分子ジオールの1種以上を開始剤としてこれに（置換）カプロラクトン（ ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- ϵ -カプロラクトン、 ϵ -メチル- ϵ -カプロラクトン等）を触媒（有機金属化合物、金属キレート化合物、脂肪酸金属アシル化物等）の存在下に付加重合させたポリオ

ール（例えば、ポリカプロラクトンジオール）]、末端にカルボキシル基及び／又はOH基を有するポリエステルにアルキレンオキサイド（エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等）を付加重合させて得られるポリカーボネートポリオール等が挙げられる。

[0070] 中でも、 R^6 の2価の有機基は、耐マイグレーション特性向上の観点から、ヒマシ油系ジオール残基（ヒマシ油系構造から2つの水酸基を除いた残基）、低分子ジオール残基、ポリアルキレンジオール残基、ポリカーボネートジオール残基であることが好ましく、ヒマシ油系ジオール残基、プロパンジオール残基（ $-(CH_2)_3-$ ）、ブタンジオール残基（ $-(CH_2)_4-$ ）、ポリカーボネートジオール残基（具体的に、 $-O-C(=O)-O-(CH_2)_m-$ 、 $m=3, 4$ ）であることがより好ましい。

[0071] 式（1）において、 n は1～5の整数である。本実施形態において、ポリカルボジイミド化合物のカルボジイミド基の数は、架橋物を得るという点で2つ以上であることが好ましいため、 n が1以上であることで、上記効果を奏することができる。

言い換えれば、カルボジイミド基の数は2～6であり、感光性樹脂組成物の硬化時の反りを生じ難くするという観点から、カルボジイミド基の数は2～5であることが好ましい。

[0072] 本実施形態において、好ましいポリカルボジイミド化合物としては、式（1）中、 R^1 及び R^2 が共にイソプロピル基であり、 X^1 及び X^2 はそれぞれ $-R^3-NH-COOR^4$ を示し、 R^3 は4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート又は2, 6-トリレンジイソシアネートから2つの $-OCN$ 基を除いた2価の残基、 R^4 はヒドロキシメチル基又はヒドロキシエチル基から水酸基を除いた残基であり、 X^1 と X^2 は互いに同一であっても異なってもよく、 Y は $-R^5-NHCOO-R^6-OCOHN-R^5-$ を示し、 R^5 はそれぞれ独立して、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート又は2, 6-トリレンジイソシアネートから2つの $-OCN$ 基を除いた2価の残基であり、 R^6

はヒマシ油系ジオール残基、プロパンジオール残基、ブタンジオール残基、又はポリカーボネートジオール残基であり、 n は1～5の整数である。

[0073] 本実施形態において、ポリカルボジイミド化合物の重量平均分子量は、300～3000である。ポリカルボジイミド化合物の重量平均分子量が300以上であると、感光性樹脂組成物の硬化時に反りが生じにくいため好ましく、3000以下であると現像時間が短縮出来るため好ましい。さらにポリカルボジイミド化合物の重量平均分子量は、耐マイグレーション特性の観点から、300～1200の範囲であることが好ましい。

なお、本実施形態において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、ポリスチレン換算により測定される値である。

[0074] また、本実施形態において、ポリカルボジイミド化合物のカルボジイミド基の当量数は、150～600である。カルボジイミド基の当量数が150以上であると、硬化物の反りを低減出来る。また、カルボジイミド基の当量数が600以下であると、所望の架橋密度が得られるため耐マイグレーション特性を維持することができる。カルボジイミド基の当量数は、より優れた耐マイグレーション性を得るために、400以下が好ましく、300以下がより好ましい。

[0075] 本実施形態のポリカルボジイミド化合物の製造方法としては、例えば、1分子中にイソシアネート基を少なくとも2個含有するカルボジイミドモノマーと分子末端に水酸基を有するポリオールとを反応させてポリカルボジイミドを得て、得られたポリカルボジイミドを水酸基含有モノマーと反応させてポリカルボジイミドの末端イソシアネート基を封止し、末端封止ポリカルボジイミドをアミンと反応させてカルボジイミド基をアミノ基により保護する方法により作製することができる。

[0076] ポリカルボジイミドは公知の方法により得られ、例えば、日本国特開2007-138080号公報等に記載されている方法により作製することができる。

[0077] 上記方法により、カルボジイミド基がアミノ基で保護されたポリカルボジ

イミド化合物を得ることができる。

[0078] ポリカルボジイミド化合物の使用量は、ポリカルボジイミド化合物のカルボジイミド基の当量が、感光性プレポリマーのカルボキシル基に対して0.9～1.3当量となるように使用することが好ましい。カルボジイミド基の当量が、カルボキシル基の当量1に対して0.9以上であると、耐マイグレーション特性を十分に高めることができると共にドライフィルムの保存安定性を向上させることができる。また、カルボジイミド基の当量が、カルボキシル基の当量1に対して1.3以下であると、ドライフィルムの保存安定性を維持することができる。カルボジイミド基の当量は、1.0以上がより好ましく、また、1.2以下がより好ましい。

[0079] (顔料)

本実施形態において、顔料としては、紫色顔料、黒色顔料、黄色顔料、青色顔料、緑色顔料、赤色顔料、オレンジ顔料等各種の色の顔料を使用することができる。また、その構造としては、ジオキサジン系、アゾメチンアゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、インダンスレン系、ペリレン系、アゾ系、キノフタロン系、アントラキノ系、アニリン系、シアニン系等の有機顔料が挙げられる。

感光性樹脂組成物中に有機顔料を含有することで、感光性樹脂組成物を乾燥膜厚10～40 μm に製膜した時の、波長350～430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値が7%以上とすることができ、よって配線パターンの隠蔽性と該配線パターンの解像性を両立させ、さらに絶縁性を向上させることができる。顔料は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0080] 以下、本実施形態で使用できる顔料の具体例を示す。なお、「C. 1.」はカラーインデックスを意味する。

[0081] <紫色顔料>

紫色顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントバイオレット1、1:1、2、2:2、3、3:1、3:3、5、5:1、14、15、16、19

、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50等を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントバイオレット3、15、19、23、29、37を挙げることができる。

[0082] <黒色顔料>

黒色顔料としては、例えば、ペリレンブラック、アゾメチンアゾ系ブラック、シアニンブラック、アニリンブラック、ラクタムブラック等を挙げることができる。この中でも、好ましくは、ペリレンブラック、アゾメチンアゾ系ブラックを挙げることができる。

[0083] <黄色顔料>

黄色顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントイエロー1、1:1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35:1、36、36:1、37、37:1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62:1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、117、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208等を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントイエロー139、185を挙げることができる。

[0084] <青色顔料>

青色顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントブルー1、1:2、9、

14、15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56：1、60、61、61：1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79等を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントブルー15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16を挙げることができる。

[0085] <緑色顔料>

緑色顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントグリーン1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55等を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントグリーン7を挙げることができる。

[0086] <赤色顔料>

赤色顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48：1、48：2、48：3、48：4、49、49：1、49：2、50：1、52：1、52：2、53、53：1、53：2、53：3、57、57：1、57：2、58：4、60、63、63：1、63：2、64、64：1、68、69、81、81：1、81：2、81：3、81：4、83、88、90：1、101、101：1、104、108、108：1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265

、266、267、268、269、270、271、272、273、274、275、276等を挙げることができる。この中でも、好ましくはC. 1. ピグメントレッド122を挙げることができる。

[0087] <オレンジ顔料>

オレンジ顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントオレンジ1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79等を挙げることができる。

[0088] 本実施形態においては、上記した顔料を適宜組合わせて所望の色味を呈する感光性樹脂組成物を作製すればよいが、紫色顔料及び黒色顔料からなる群から選択される少なくとも1種の顔料を主顔料として含有することが好ましい。紫色顔料及び黒色顔料からなる群から選択される少なくとも1種の顔料が感光性樹脂組成物中に含有されることで、感光性樹脂組成物から形成される膜体の黒色度の調整が容易である。なお、主顔料とは、感光性樹脂組成物中に含まれる顔料の総質量に対して最も比率の多い顔料をいう。

[0089] 紫色顔料及び黒色顔料の中でも、C. 1. ピグメントバイオレット3、C. 1. ピグメントバイオレット15、C. 1. ピグメントバイオレット19、C. 1. ピグメントバイオレット23、C. 1. ピグメントバイオレット29、C. 1. ピグメントバイオレット37、C. 1. ピグメントバイオレット50、アゾメチンアゾ系ブラック及びペリレンブラックからなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。

[0090] 上記した主顔料を含有したうえで、感光性樹脂組成物の色味が十分ではない場合は、調色顔料として、さらに黄色顔料、青色顔料及び緑色顔料からなる群から選択される少なくとも1種の顔料を含有させることが好ましい。調色顔料は、固形分にて主顔料1に対し、0.1以上1.0未満、好ましくは0.3~0.8の割合で使用することが好ましい。

[0091] 本実施形態で用いる顔料は、分散安定性の観点から、0.001~0.1

μm の数平均粒径を有することが好ましく、更に $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$ の数平均粒径を有することが好ましい。尚、ここでいう「粒径」とは粒子の電子顕微鏡写真画像を同面積の円とした時の直径をいい、また「数平均粒径」とは100個の粒子について求めた上記の粒径の平均値をいう。

[0092] 本実施形態においては、顔料は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、固形分にて1.0～7.0質量%の範囲で含有することが好ましい。当該組成物の全固形分に対して、固形分で0.1質量%以上の含有量であると、組成物中の分散安定性に優れるとともに、所望の透過率を有する膜体を得ることができ、また、7.0質量%以下であると、硬化不良や解像性の低下を招くことなく膜体を形成することができる。

[0093] なお、顔料は分散液として使用することが好ましい。この分散液は、顔料と分散剤とを予め混合して得られる組成物を、有機溶媒（又はビヒクル）に添加して分散させることによって調製することができる。前記ビヒクルとは、塗料が液体状態にある時に顔料を分散させている媒質の部分をいい、液状であって前記顔料と結合して塗膜を固める部分（バインダー）と、これを溶解希釈する成分（有機溶媒）とを含む。

[0094] （その他の着色剤）

本実施形態の感光性樹脂組成物には、本実施形態の効果を損なわない限りにおいて、上記した顔料以外の着色剤を含有してもよい。

本実施形態に用いるその他の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、チタンブラック、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、チタン酸ストロンチウム、酸化クロム、酸化セリウム、ウルトラマリン青、プロシア青、黄鉛、亜鉛黄、鉛丹、酸化鉄赤、亜鉛華、鉛白、リトポン、二酸化チタン等の無機顔料；ニトロソ染料、ニトロ染料、アゾ染料、スチルベンアゾ染料、ケトイミン染料、トリフェニルメタン染料、キサントゲン染料、アクリジン染料、キノリン染料、メチン／ポリメチン染料、チアゾール染料、インダミン染料、インドフェノール染料、アジン染料、オキサジン染料、チアジン染料、硫化染料、アミノケトン染料、オキシケトン染料、アントラキノン染

料、インジゴイド染料、フタロシアニン染料等の染料を挙げることができる。

[0095] (光重合性化合物)

本実施形態において、感光性樹脂組成物中に光重合性化合物を含有してもよい。

本実施形態における本成分の光重合性化合物の例としては、光架橋が可能なものであれば特に制限はないが、エチレン性不飽和結合を有する化合物を用いることが好ましい。分子内にエチレン性不飽和結合を有する化合物としては、(メタ)アクリレート化合物、ビスフェノールA系ジ(メタ)アクリレート化合物、エポキシアクリレート化合物、変性エポキシアクリレート化合物、脂肪酸変性エポキシアクリレート化合物、アミン変性ビスフェノールA型エポキシアクリレート化合物、水添ビスフェノールA系ジ(メタ)アクリレート化合物、分子内にウレタン結合を有するジ(メタ)アクリレート化合物、分子内に疎水性骨格を有する(メタ)アクリレート化合物、分子内に(ポリ)オキシエチレン鎖及び(ポリ)オキシプロピレン鎖の双方を有するポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート化合物、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート化合物、ポリエステルアクリレート化合物等が挙げられる。これらは単独で、又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0096] 本実施形態で好ましく使用される光重合性化合物としては、市販されているものとして、例えば、「EBECRYL-3708」、「EBECRYL-1039」(いずれも商品名、ダイセル・オルネクス株式会社製)、「R-684」、「HX-220」、「HX-620」(いずれも商品名、日本化薬株式会社製)等が例示される。

[0097] 光重合性化合物の使用量は、感光性プレポリマー100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、より好ましくは20質量部以上、更に好ましくは30質量部以上であり、また、60質量部以下であることが好ましく、より好ましくは50質量部以下、更に好ましくは40質量部以下で

ある。感光性プレポリマー100質量部に対して、光重合性化合物の含有量が10質量部以上であると、FPCを作製する際の解像度を向上させることができるため、細かい回路パターンを描くことができ、また、60質量部以下であると、硬化膜が難燃性、耐熱性を有するため好ましい。

[0098] (その他の成分)

本実施形態の感光性樹脂組成物には、本実施形態の所望の効果を妨げない範囲においてその他の成分を含有することができる。その他の成分としては、例えば、難燃剤、可塑剤、充填剤等を含有することができる。

難燃剤としては、例えば、有機ホスフィン酸系難燃剤、金属酸化物、リン酸エステル、ホスファゼン化合物、メラミンとその熱縮合物とポリリン酸の塩、メラミンとイソシアヌル酸の化合物等が挙げられる。

可塑剤としては、例えば、p-トルエンスルホンアミド等が挙げられる。

充填剤としては、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。

これらの成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0099] これらの成分の使用量は、感光性プレポリマー100質量部に対して、5～60質量部であることが好ましく、20～40質量部がより好ましい。

[0100] (感光性樹脂組成物の作製)

本実施形態の感光性樹脂組成物の作製方法は、従来公知の方法に従って作製することができ、特に限定されない。例えば、感光性プレポリマーに、光重合開始剤、熱硬化剤、顔料及びその他の任意成分を順次混合することにより作製することができる。

混合工程は、ビーズミルやロールミル等のミキサーを用いて混合することができる。

[0101] なお、本実施形態の感光性樹脂組成物は、液状であってもフィルム状（膜体）であってもよい。フィルム状感光性樹脂組成物は、例えば、離型処理がされたフィルム上に本実施形態の感光性樹脂組成物を塗布し、所定の温度に

より当該樹脂組成物に含まれる溶剤を除去することにより形成することができる。塗布の方法は、コンマコーター（登録商標）、グラビアコーター、ダイコーターなど所望とする厚みに応じて適宜選択することができる。

[0102] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、乾燥膜厚10～40 μm に製膜した時、光重合開始剤の反応領域である波長350～430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値が7%以上である。前記透過率の最大値が7%以上であると、光硬化の際に膜の底部まで露光光を届かせることができるので、光硬化時に優れた解像性を発揮することができる。波長350～430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値は、解像性の安定化の観点から、8%以上であることが好ましく、10%以上がより好ましい。波長350～430nmの少なくとも一部の波長の透過率は、高ければ高いほど好ましい。

[0103] また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、乾燥膜厚10～40 μm に製膜した時、波長405nmの透過率は6%以上であることが好ましい。光重合反応が開始する波長の一つである波長405nmの透過率が6%以上であると、露光感度が良好となる。

[0104] なお、本実施形態における透過スペクトルは、例えば、感光性樹脂組成物を用いて厚み10～40 μm の範囲で任意の膜厚を有する膜体を作製し、得られた膜体について分光光度計（例えば、「U-4100 Spectrophotometer」（株式会社日立製作所製））を用いて透過スペクトルを測定することにより確認することができる。

[0105] また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、乾燥膜厚10～40 μm に製膜した時の、L*a*b*表色系における明度L*が30以下であることが好ましい。乾燥膜厚10～40 μm の膜体の明度L*が30以下であると、隠蔽性を維持することができる。乾燥膜厚10～40 μm の膜体の明度L*は、隠蔽性の観点から、25以下であることがより好ましく、22以下が更に好ましい。

[0106] そして、本実施形態の感光性樹脂組成物は、光沢面と粗面とを有する銅箔

の光沢面に感光性樹脂組成物の膜体を硬化膜厚 10～40 μm で形成した積層体の、前記膜体表面の $L^* a^* b^*$ 表色系における明度 L^* が 30 以下であることが好ましい。銅箔上に感光性樹脂組成物の膜体を形成した積層体の、感光性樹脂組成物の膜体表面における明度 L^* が 30 以下であると、実際に配線板のソルダーレジストとして用いた際に導電性材料からなる配線パターンを十分に隠蔽でき、該配線パターンが視認されるのを抑制できるため好ましい。積層体の膜体表面の明度 L^* は、隠蔽性の観点から、28 以下であることがより好ましく、25 以下が更に好ましい。

[0107] 銅箔の光沢面に感光性樹脂組成物の膜体を硬化膜厚 10～40 μm で形成した積層体の $L^* a^* b^*$ 表色系で規定される色度 a^* 、 b^* は、特に限定されないが、それぞれ $-5 \sim 5$ の範囲であることが好ましく、 $-3 \sim 3$ の範囲がより好ましい。

[0108] なお、本実施形態において、 $L^* a^* b^*$ 表色系は、国際照明委員会が 1976 年に推奨した規定または JIS Z 8729 の規定に準拠するものとする。具体的には、 $L^* a^* b^*$ は、色差計（商品名「CR-400」コニカミノルタ社製；色彩色差計）を用いて、感光性樹脂組成物から形成された膜体又は積層体の膜体側の表面につき複数箇所（例えば 3 点以上）で測定を行い、その平均値を採用すればよい。

[0109] （感光性フィルム）

本実施形態の感光性フィルムは、支持体と、該支持体上に形成された感光性樹脂組成物層とを備え、感光性樹脂組成物層は上記感光性樹脂組成物を含有している。感光性フィルムは、感光性樹脂組成物層の支持体とは反対側の面に保護フィルム層を有していてもよい。

本実施形態に係る感光性フィルムによれば、可撓性に優れるとともに当該感光性フィルムを硬化した後、ソルダーレジストフィルムを容易に形成することができる。

[0110] 以下、感光性フィルムの作製方法について説明する。

感光性樹脂組成物層は、本実施形態の感光性樹脂組成物を、メタノール、

エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、トルエン、N，N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤又はこれらの混合溶剤に溶解し、固形分30～70質量%程度の溶液とした後に、かかる溶液を支持体上に塗布して形成することが好ましい。

[0111] 支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムが挙げられる。支持体において樹脂組成物が塗布される面には離型処理が施されているものが好ましい。

支持体の厚みは、用途、当該樹脂組成物の厚みより適宜選択することができる。

[0112] 感光性樹脂組成物層の厚みは、用途により異なるが、加熱及び／又は熱風吹き付けにより溶剤を除去した乾燥後の厚みで、5～100 μm が好ましく、10～50 μm がより好ましい。

[0113] 保護フィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

[0114] 本実施形態の感光性フィルムは、そのまま保存することができ、常温（23 $^{\circ}\text{C}$ ）で約2週間以上の保存安定性を有する。

[0115] 本実施形態の感光性フィルムは、レジストパターンの形成に用いることができる。レジストパターンは、例えば、感光性フィルムを回路形成用基板上に積層する積層工程と、活性光線を感光性樹脂組成物層の所定部分に照射して、感光性樹脂組成物層に硬化部を形成させる露光工程と、該硬化部以外の感光性樹脂組成物層を除去する現像工程と、硬化部の感光性樹脂組成物層を加熱により硬化させる熱硬化工程とを備える製造方法により製造することができる。

なお、感光性フィルムが保護フィルムを有する場合は、感光性フィルムから保護フィルムを除去する工程を有する。

[0116] 回路形成用基板は、絶縁層と、絶縁層上にエッチング法または印刷法によ

り形成された導電体層（銅、銅系合金、銀、銀系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金などの導電性材料からなる層。好ましくは銅又は銅系合金からなる。）とを備え、積層工程では、回路形成用基板の導電体層側に感光性フィルムの感光性樹脂組成物層が積層されるように積層する。

[0117] 積層工程における感光性フィルムの積層方法としては、例えば、感光性樹脂組成物層を加熱しながら回路形成用基板に圧着することにより積層する方法が挙げられる。このようにして積層する場合、密着性及び追従性等の見地から減圧下で積層することが好ましい。

積層工程において、感光性樹脂組成物層の加熱は、30℃以上80℃未満の温度で行うことが好ましく、圧着圧力は0.1～2.0MPa程度とすることが好ましく、周囲の気圧は3hPa以下とすることが好ましい。加熱温度が80℃以上になると、感光性樹脂組成物中のポリカルボジイミド化合物のアミノ基がカルボキシル基から解離するため、解離温度よりも低い温度で積層工程を行う。

[0118] 露光工程では感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射して硬化部を形成させる。硬化部の形成方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法が挙げられる。また、LDI（Laser Direct Imaging）方式、DLP（Digital Light Processing）（登録商標）露光法等のマスクパターンを有さない直接描画法による露光も可能である。この際、感光性樹脂組成物層上に存在する支持体が透明の場合には、そのまま活性光線を照射することができる。支持体が不透明の場合には、支持体を除去した後に感光性樹脂組成物層に活性光線を照射する。

[0119] 活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、半導体レーザー等の紫外線を有効に放射する光源を使用することができる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射する光源を使用することもできる。

[0120] 次いで、感光性樹脂組成物層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去した後、現像工程において、ウエット現像、ドライ現像等で硬化部以外の感光性樹脂組成物層を除去して現像し、レジストパターンを形成させる。

[0121] ウエット現像の場合は、アルカリ性水溶液等の現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法により現像することができる。現像液としては、安全かつ安定であり、操作性が良好なものが好ましく、例えば、20～50℃の炭酸ナトリウムの希薄溶液（1～5質量%水溶液）等が用いられる。

[0122] 上述の形成方法により得られたレジストパターンは、例えば、フレキシブルプリント配線板のソルダーレジストフィルムとして使用する場合は、現像工程後に加熱硬化工程を行う。加熱硬化工程により、感光性樹脂組成物層の感光性樹脂組成物中のポリカルボジイミド化合物のアミノ基が解離し、硬化膜を形成することができる。

[0123] 加熱方法としては、オープンによる加熱を挙げることができる。加熱の条件としては、80℃以上の温度で20～120分間行われることが好ましい。ポリカルボジイミド化合物のアミノ基は80℃以上で解離するものであるため、80℃以上で加熱することでアミノ基をカルボジイミド基から解離させて感光性プレポリマーのカルボキシル基と反応させて硬化させることができる。加熱温度の上限としては特に制限はないが、例えば、200℃以下で行うことが作業効率の観点から好ましい。

[0124] (フレキシブルプリント配線板)

上記の方法により、絶縁層と、絶縁層の上に設けられ、導電性材料からなる配線パターンと、配線パターンの上に設けられたソルダーレジスト層とを有するフレキシブルプリント配線板（FPC）が得られ、カルボジイミド基とカルボキシル基との反応により、アシルウレアという構造がソルダーレジスト層内に形成される。本実施形態においては、FPCはソルダーレジスト層の上にさらに、導電性材料を含むシールド層を備えてもよい。

[0125] シールド層は、例えば、絶縁層／金属層／導電性接着剤層の3層構造からなるものが挙げられ、市販のシールドフィルムを用いることができる。

シールド層を構成する導電性材料としては、金属が挙げられる。金属としては、例えば、金、銀、銅、アルミニウム、ニッケル、これらの合金等が挙げられる。

[0126] なお、シールド層とソルダーレジスト層との接着性を高めるために、例えば3層構造からなるシールド層であれば、導電性接着剤層がソルダーレジスト層と接するようにして設けられる。

[0127] 本実施形態において、ソルダーレジスト層を本実施形態の感光性樹脂組成物で形成しているので、配線パターンが隠蔽されて、かつ解像性も優れたFPCを得ることができる。

[0128] 本実施形態において、硬化後の膜厚で配線パターンとシールド層との層間距離が $10\mu\text{m}$ となるようにソルダーレジスト層を設けてフレキシブルプリント配線板を作製し、該フレキシブルプリント配線板を、温度 85°C 、相対湿度 $85\%RH$ の雰囲気下で、電圧 50V を印加しながら抵抗値の連続測定を行った際に、 $1.0 \times 10^7\Omega$ 以上の抵抗値を 500 時間以上継続することが好ましい。

上記の耐環境試験を行った際に、フレキシブルプリント配線板の電気絶縁特性が、 $1.0 \times 10^7\Omega$ 以上の抵抗値を 500 時間以上、好ましくは抵抗値の持続時間が 1000 時間以上であれば、実用上極めて優れた耐マイグレーション特性を有するソルダーレジストであると言える。

[0129] (画像表示装置)

また、本実施形態の画像表示装置は、本実施形態のフレキシブルプリント配線板(FPC)を備える。本実施形態の画像表示装置は、例えば、液晶パネルディスプレイにおいて表面に液晶表示部を有する液晶表示基板と、液晶表示基板の駆動回路が設けられたプリント基板と、液晶表示基板とプリント基板とを電氣的に接続するためのフレキシブルプリント配線板(FPC)を備え、当該FPCとして本実施形態のフレキシブルプリント配線板を用いる

。

[0130] 液晶表示基板は、ガラスを基本とする絶縁性の二枚の基板の間に多数の画素アレイからなる表示領域を形成するための液晶を封入してなり、一方の面が液晶表示部を成している。プリント基板は、タッチセンサモジュールを駆動制御する制御ICを搭載した所謂制御基板である。

[0131] 本実施形態のフレキシブルプリント配線板（FPC）は、その一端が液晶表示基板に接着され、他端がプリント基板に接着され、液晶表示基板とプリント基板は本実施形態のFPCにより電氣的に接続される。

実施例

[0132] 以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0133] （実施例1～14、比較例1～2）

（i）感光性樹脂組成物の作製

表1及び表2に示す配合割合にて各成分を配合し、ミキサーにて混合させて、実施例1～14、比較例1～2の感光性樹脂組成物を得た。

[0134] （ii）ドライフィルムの作製

上記（i）で得た感光性樹脂組成物を、乾燥後の厚さが表に示すような厚みとなるように25 μ m厚のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に塗布し、80 $^{\circ}$ Cで5分間乾燥させた後、塗布面側にポリエチレンフィルムを貼り合わせてドライフィルムを得た。

[0135] <硬化前ドライフィルムの透過率及びL*値の測定>

（1）試験検体の作製

上記（ii）で作製したドライフィルムのポリエチレンフィルムを剥離し、25 μ m厚のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムへ真空ラミネートにより貼り合わせ試験検体を作製した。真空ラミネートは、熱板温度50～70 $^{\circ}$ C、プレス圧力0.5～1.0MPa、プレス時間10～20秒、真空度3hPa以下にて実施した。

[0136] （2）測定方法

試験検体について、60φ積分球を装着した分光光度計「U-4100 Spectro Photometer」（株式会社日立製作所製）を用いて、波長350～430nmの範囲の透過率の最大値、波長405nmの透過率、及び明度L*を測定した。

[0137] <硬化後ドライフィルムのL*の値測定>

(1) 試験検体の作製

上記(i i)で作製したドライフィルムのポリエチレンフィルムを剥離し、35μm厚の圧延銅箔へ真空ラミネートにより貼り合わせた。真空ラミネートは、熱板温度50～70℃、プレス圧力0.5～1.0MPa、プレス時間10～20秒、真空度3hPa以下にて実施した。真空ラミネート後、超高圧水銀ランプにて300mJ/cm²の紫外線を照射した。照射後、PETフィルムを剥離し、30℃の1wt%炭酸ナトリウム水溶液を、スプレー圧0.18MPaで噴霧し、60秒間現像を行った。現像後、高圧水銀ランプにて1,000mJ/cm²の紫外線を照射した。照射後、熱風循環式乾燥機にて、150℃、90分硬化させ、試験検体を得た。

[0138] (2) 測定方法

試験検体について、色彩色差計「CR-400」（コニカミノルタ株式会社製）を用いて、明度L*及び色度a*、b*を測定した。

[0139] <隠蔽性>

(1) 試験検体の作製

25μm厚のポリイミド製基材の片側に、厚さ12μm、ライン幅30μm、スペース幅30μmの銅のストレート回路パターンを設けたフレキシブル銅張積層板（株式会社有沢製作所製「PNS H1012RAH」）を準備した。上記(i i)で作製したドライフィルムのポリエチレンフィルムを剥離し、フレキシブル銅張積層板へ真空ラミネートにより貼り合わせた。真空ラミネートは、熱板温度50～70℃、プレス圧力0.5～1.0MPa、プレス時間10～20秒、真空度3hPa以下にて実施した。真空ラミネート後、超高圧水銀ランプにて300mJ/cm²の紫外線を照射した。照

射後、PETフィルムを剥離し、30℃の1wt%炭酸ナトリウム水溶液を、スプレー圧0.18MPaで噴霧し、60秒間現像を行った。現像後、高圧水銀ランプにて1,000mJ/cm²の紫外線を照射した。照射後、熱風循環式乾燥機にて、150℃、90分硬化させた。

[0140] (2) 測定方法及び判定基準

作製した試験検体を目視及び光学顕微鏡（50倍）で観察し、ドライフィルム越しに銅回路パターンが確認出来るかで隠蔽性を評価した。

〔評価基準〕

◎：光学顕微鏡でも、銅回路パターンの確認が困難。

○：光学顕微鏡では銅回路パターンを確認出来るが、目視では確認が困難。

×：目視でも銅回路パターンの有無が確認出来る。

[0141] <解像性（パターンニング性）>

(1) 試験検体の作製

上記(i i)で作製したドライフィルムのポリエチレンフィルムを剥離し、35μm厚の圧延銅箔へ真空ラミネートにより貼り合わせ試験検体を作製した。真空ラミネートは、熱板温度50~60℃、プレス圧力0.5~1.0MPa、プレス時間10~20秒、真空度3hPa以下にて実施した。

[0142] (2) 測定方法及び判定基準

所定のパターン(L/S=30/300μm、40/300μm、50/300μm、60/300μm、70/300μm、80/300μm、90/300μm、100/300μm)が形成されたフォトマスクを介し、超高圧水銀ランプにて300mJ/cm²の紫外線を照射した。照射後、PETフィルムを剥離し、ドライフィルムに30℃、1wt%炭酸ナトリウム水溶液を、スプレー圧0.18MPaで噴霧し、60秒間現像を行った。解像性について、下記基準により評価した。

〔評価基準〕

解像性は、ラインの剥がれ、揺らぎの有無で判断した。

◎ : $L/S = 30/300 \sim 100/300 \mu\text{m}$ でラインの剥がれ、揺らぎ無し。

○ : $L/S = 60/300 \sim 100/300 \mu\text{m}$ でラインの剥がれ、揺らぎ無し。

△ : $L/S = 80/300 \sim 100/300 \mu\text{m}$ ラインの剥がれ、揺らぎ無し。

× : $L/S = 100/300 \mu\text{m}$ でもラインの剥がれ、揺らぎ発生。

[0143] 上記の結果を表1及び表2に示す。

[0144]

[表1]

(単位:質量部)

表1		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	
組成	感光性プレポリマー(A)	100	100	100	100	100	100	100	100	
	ホリカルボジイミド①(B) (下段は感光性プレポリマーのカルボキシル基に対する当量数)	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	—	—	
	ホリカルボジイミド②(C) (下段は感光性プレポリマーのカルボキシル基に対する当量数)	—	—	—	—	—	—	107.1 1.0eq	—	
	ホリカルボジイミド③(D) (下段は感光性プレポリマーのカルボキシル基に対する当量数)	—	—	—	—	—	—	—	53.6 1.0eq	
	光重合開始剤(E)	6	6	6	6	6	6	6	6	
	変性エポキシアクリレート(F)	20	20	20	20	20	20	20	20	
	紫色顔料(G)	7.0	4.3	4.0	4.0	3.9	3.4	3.4	2.6	
	黒色顔料(H)	—	—	—	—	—	—	—	—	
	黒色顔料(I)	—	—	—	—	—	—	—	—	
	黒色顔料(J)	—	—	—	—	—	—	—	—	
	黄色顔料(K)	—	1.5	1.5	1.9	2.0	1.6	1.6	1.2	
	青色顔料(L)	—	1.2	1.5	1.1	1.1	0.9	0.9	0.7	
	全固形分に対する主顔料比率(%)	2.92	1.79	1.67	1.67	1.62	1.42	1.42	1.42	
	全固形分に対する調色顔料比率(%)	0	1.12	1.25	1.25	1.29	1.06	1.06	1.06	
全固形分に対する顔料比率(%)	2.92	2.91	2.91	2.91	2.92	2.48	2.48	2.48		
ドライフィルム厚さ(μm)		25	25	25	25	25	25	25	25	
評価	硬化前	350~430nmの範囲の透過率の最大値(%)	37.6	13.3	11.3	8.5	7.3	12.9	12.8	12.9
		405nmの透過率(%)	28.0	9.5	8.6	6.5	6.0	9.2	9.2	9.2
		L*	12.6	15.9	13.5	13.5	12.5	21.0	21.0	20.9
	硬化後	L*	26.3	26.2	25.8	26.2	26.1	22.1	22.0	22.1
		a*	7.6	1.7	1.4	1.6	1.5	1.5	1.5	1.5
		b*	-3.1	-0.3	-0.7	0.3	0.5	-0.3	-0.3	-0.3
		隠蔽性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		解像性	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎

- (A): カルボン酸変性ビスフェノール型エポキシアクリレート: Mw=12,000、酸価=100mg KOH/g
- (B): ひまし油系ジオールベースのホリカルボジイミドを110℃解離のアミンでブロック(当量600g/eq、2官能、重量平均分子量1200)
- (C): カarbonate系ジオールベースのホリカルボジイミドを110℃解離のアミンでブロック(当量600g/eq、2官能、重量平均分子量1200)
- (D): ひまし油系ジオールベースのホリカルボジイミドを110℃解離のアミンでブロック(当量300g/eq、2官能、重量平均分子量600)
- (E): 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サイド
- (F): ダイセル・オルネクス製「EBECRYL-3708」(商品名)(Mw=1,500、2官能)
- (G): ジオキサジンバイオレット(ピグメントバイオレット37)
- (H): アゾメチンアゾ
- (I): ペリレンブラック(FK-4280) カラーインデックスなし
- (J): ペリレンブラック(FK-4281) カラーインデックスなし
- (K): イノイトリン
- (L): フタロシアニブルー

[0145]

[表2]

(単位:質量部)

表2		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例2	
組成	感光性プレポリマー(A)	100	100	100	100	100	100	100	100	
	ポリカルボジイミド①(B) (下段は感光性プレポリマーのカルボキシル基に対する当量数)	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	107.1 1.0eq	
	ポリカルボジイミド②(C) (下段は感光性プレポリマーのカルボキシル基に対する当量数)	—	—	—	—	—	—	—	—	
	ポリカルボジイミド③(D) (下段は感光性プレポリマーのカルボキシル基に対する当量数)	—	—	—	—	—	—	—	—	
	光重合開始剤(E)	6	6	6	6	6	6	6	6	
	変性エポキシアクリレート(F)	20	20	20	20	20	20	20	20	
	紫色顔料(G)	8.5	2.1	4.0	—	—	—	4.0	—	
	黒色顔料(H)	—	—	—	7.0	—	—	—	—	
	黒色顔料(I)	—	—	—	—	7.0	—	—	—	
	黒色顔料(J)	—	—	—	—	—	7.0	—	—	
	黄色顔料(K)	4.0	1.0	—	—	—	—	3.0	7.0	
	青色顔料(L)	2.3	0.6	3.0	—	—	—	—	—	
	全固形分に対する主顔料比率(%)	3.43	0.89	1.67	2.92	2.92	2.92	1.67	0.00	
	全固形分に対する調色顔料比率(%)	2.55	0.68	1.25	0.00	0.00	0.00	1.25	2.92	
全固形分に対する顔料比率(%)	5.98	1.56	2.92	2.92	2.92	2.92	2.92	2.92		
ドライフィルム厚さ(μm)		10	40	25	25	25	25	25	25	
評価	硬化前	350~430nmの範囲の透過率の最大値(%)	12.8	12.9	34.7	9.1	23.9	15.5	6.6	1.7
		405nmの透過率(%)	9.2	9.2	19.8	8.7	13.5	12.6	5.6	0.6
		L*	21.1	21.0	20.5	28.7	22.0	27.4	22.5	73.7
	硬化後	L*	22.0	22.1	22.0	23.0	25.7	25.6	24.1	69.6
		a*	1.5	1.5	8.7	3.8	1.8	0.9	14.0	29.7
		b*	-0.4	-0.3	-16.0	0.4	-1.1	0.2	2.7	82.4
		隠蔽性	◎	◎	◎	○	◎	○	○	×
		解像性	◎	◎	◎	○	◎	◎	△	×

- (A): カルボン酸変性ビスフェノール型エポキシアクリレート: Mw=12,000、酸価=100mg KOH/g
- (B): ひまし油系シオールベースのポリカルボジイミドを110°C解離のアミンでブロッグ(当量600g/eq、2官能、重量平均分子量1200)
- (C): カーボネート系シオールベースのポリカルボジイミドを110°C解離のアミンでブロッグ(当量600g/eq、2官能、重量平均分子量1200)
- (D): ひまし油系シオールベースのポリカルボジイミドを110°C解離のアミンでブロッグ(当量300g/eq、2官能、重量平均分子量600)
- (E): 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サイド*
- (F): ダイセル・オルネクス製「EBECRYL-3708」(商品名)(Mw=1,500、2官能)
- (G): ジオキサジンバイオレット(ピグメントバイオレット37)
- (H): アゾメチンアゾ
- (I): ペリレンブラック(FK-4280) カラーインデックスなし
- (J): ペリレンブラック(FK-4281) カラーインデックスなし
- (K): イソインドリン
- (L): フタロシアニブルー

[0146] 表1及び表2から分かるとおり、実施例1~14は乾燥膜厚10~40μmに製膜した時の、波長350~430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値が7%以上であるので、光硬化時に優れた解像性を発揮できることがわかった。また、感光性樹脂組成物の乾燥膜厚10~40μmの膜体及び硬化後ドライフィルムのいずれもL*値が30以下

であるので、隠蔽性に優れるフィルムであることがわかった。

[0147] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、2017年2月7日出願の日本特許出願（特願2017-020628）及び2017年11月9日出願の日本特許出願（特願2017-216564）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0148] 本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成されたソルダーレジスト層を備えたフレキシブルプリント配線板は、小型化や薄型化が求められる電子機器に用いる電子材料部品として好適に用いることができる。

請求の範囲

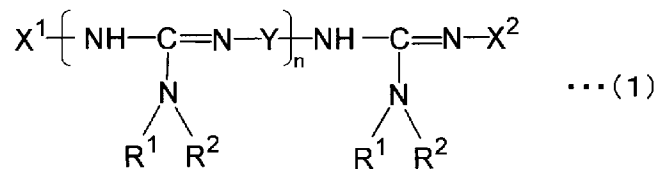
[請求項1]

カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有する感光性プレポリマー、光重合開始剤、熱硬化剤及び顔料を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記熱硬化剤が、カルボジイミド基が80℃以上の温度で解離するアミノ基により保護された、下記式(1)で表されるポリカルボジイミド化合物であって、該ポリカルボジイミド化合物の重量平均分子量が300～3000、且つカルボジイミド当量が150～600であり、

乾燥膜厚10～40μmに製膜した時の、波長350～430nmの少なくとも一部の波長における透過スペクトルの透過率の最大値が7%以上である感光性樹脂組成物。

[化1]



(式(1)中、R¹及びR²は、それぞれ独立して、水素原子、直鎖又は分岐鎖の炭素数1～6のアルキル基又は炭素数3～6のシクロアルキル基であり、R¹とR²は互いに同一であっても異なってもよいが、共に水素原子になることはなく、X¹及びX²はそれぞれ—R³—NH—COOR⁴を示し、R³は少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基、R⁴は1つの水酸基を有する有機基から水酸基を除いた残基であり、X¹とX²は互いに同一であっても異なってもよく、Yは—R⁵—NHCOO—R⁶—OCOHN—R⁵—を示し、R⁵はそれぞれ独立して、少なくとも1つの芳香族基を有する2価の有機基であり、R⁶は2価の有機基である。ただし、R⁶はエーテル結合ではない。nは1～5の整数を表す。)

- [請求項2] 乾燥膜厚10～40 μm に製膜した時の、 $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* が30以下である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 銅箔の光沢面に感光性樹脂組成物の膜体を硬化膜厚10～40 μm で形成した積層体の、前記膜体表面の $L^*a^*b^*$ 表色系における明度 L^* が30以下である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記顔料が、主顔料として、C. I. ピグメントバイオレット3、C. I. ピグメントバイオレット15、C. I. ピグメントバイオレット19、C. I. ピグメントバイオレット23、C. I. ピグメントバイオレット29、C. I. ピグメントバイオレット37、C. I. ピグメントバイオレット50、アゾメチンアゾ系ブラック及びペリレンブラックからなる群から選択される少なくとも1種を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記顔料が、さらに、調色顔料として、黄色顔料、青色顔料及び緑色顔料からなる群から選択される少なくとも1種を含有する、請求項4に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記顔料を、組成物の全固形分に対して、固形分にて1.0～7.0質量%含有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記ポリカルボジイミド化合物のカルボジイミド基の数が2～6である、請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記ポリカルボジイミド化合物の前記カルボジイミド当量が、前記感光性プレポリマーの前記カルボキシル基に対して0.9～1.3当量である、請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] ソルダーレジストフィルムに用いられる、請求項1～8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を含むソルダーレジストフィルム。
- [請求項11] 絶縁層と、前記絶縁層の上に設けられた、導電性材料からなる配線

パターンと、前記配線パターンの上に設けられたソルダーレジスト層とを有するフレキシブルプリント配線板であって、

前記ソルダーレジスト層が、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を含む、フレキシブルプリント配線板。

[請求項12] 請求項 1 1 に記載のフレキシブルプリント配線板を備えた画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004100

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G03F7/004 (2006.01) i, H05K3/28 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G03F7/004, H05K3/28

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-44954 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 16 February 1999, claim 1, paragraphs [0034]-[0041], examples 1, 2, (Family: none)	1-12
A	JP 11-95428 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 09 April 1999, claim 1, paragraphs [0023]-[0033], examples 1, 2, (Family: none)	1-12
A	JP 11-80294 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 26 March 1999, claim 1, paragraphs [0025]-[0035], examples 1, 2, (Family: none)	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" 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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 09.04.2018	Date of mailing of the international search report 24.04.2018
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2018/004100

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2016/163285 A1 (NISSHINBO CHEMICAL INC.) 13 October 2016, claim 1, paragraphs [0028]-[0040], examples 1-7 & JP 2016-196612 A & TW 201700537 A	1-12
A	WO 2012/029468 A1 (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) 08 March 2012, claims 1, 4, paragraphs [0135]-[0157], examples 1-6 & JP 2012-46691 A & CN 103080236 A & KR 10-2013-0048792 A	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/004, H05K3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 11-44954 A（日本化薬株式会社）1999.02.16, [請求項1][0034]～[0041]実施例1、2（ファミリーなし）	1-12
A	JP 11-95428 A（日本化薬株式会社）1999.04.09, [請求項1][0023]～[0033]実施例1、2（ファミリーなし）	1-12
A	JP 11-80294 A（日本化薬株式会社）1999.03.26, [請求項1][0025]～[0035]実施例1、2（ファミリーなし）	1-12

☑ 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。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.04.2018

国際調査報告の発送日

24.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

川口 真隆

2H

3809

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2016/163285 A1 (日清紡ケミカル株式会社) 2016. 10. 13, [請求項 1][0028]~[0040]実施例 1~7 & JP 2016-196612 A & TW 201700537 A	1-12
A	WO 2012/029468 A1 (太陽ホールディングス株式会社) 2012. 03. 08, [請求項 1][請求項 4][0135]~[0157]実施例 1~6 & JP 2012-46691 A & CN 103080236 A & KR 10-2013-0048792 A	1-12