



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 G03F 7/027, 7/038, C08L 61/20, 63/00, 55/00, 33/26</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/02091</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月13日(13.01.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03647</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月6日(06.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/191111 1998年7月7日(07.07.98)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 関西ペイント株式会社(KANSAI PAINT CO., LTD.)(JP/JP] 〒661-0964 兵庫県尼崎市神崎町33番1号 Hyogo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 吉武淳也(YOSHITAKE, Junya)(JP/JP] 〒254-0016 神奈川県平塚市東八幡4-13-12 Kanagawa, (JP) 小川哲夫(OGAWA, Tetsuo)(JP/JP] 〒259-1201 神奈川県平塚市南金目1412-16 Kanagawa, (JP) 瀬古健治(SEKO, Kenji)(JP/JP] 〒238-0052 神奈川県横須賀市佐野町3-16 Kanagawa, (JP) 阿久井潤(AKUI, Jun)(JP/JP] 〒254-0017 神奈川県平塚市真土580 Kanagawa, (JP) 古沢 智(FURUSAWA, Satoru)(JP/JP] 〒254-0002 神奈川県平塚市横内3722-17 Kanagawa, (JP)</p>		<p>吉川 裕(YOSHIKAWA, Yutaka)(JP/JP] 〒210-0924 神奈川県川崎市幸区塚越4-320-5 アルティフ・ガーデンズ川崎103 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 三枝英二, 外(SAEGUSA, Eiji et al.) 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: WATER-BASED SOLDER RESIST COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 水性ソルダーレジスト組成物</p> $\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \text{CH} \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{Y} \text{---} \quad (1)$ <p>(57) Abstract</p> <p>A water-based solder resist composition characterized by comprising: (a) a water-soluble or water-dispersible photopolymerizable resin containing polymerizable unsaturated groups and carboxyl groups which have been neutralized with an amine compound; (b) a photopolymerization initiator; (c) an amino resin; and (d) a lowly reactive epoxy compound containing no epoxy group represented by general formula (1) wherein Y represents an oxygen or nitrogen atom.</p>		

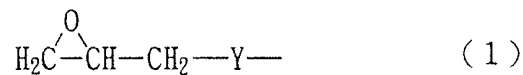
(57)要約

本発明は、(a) 重合性不飽和基及びカルボキシル基を含有し、該カルボキシル基がアミン化合物で中和されている水溶性又は水分散性の光重合性樹脂、

(b) 光重合開始剤、

(c) アミノ樹脂、並びに

(d) 一般式



[式中、Yは酸素原子又は窒素原子を示す。]で表されるエポキシ基を有しない低反応性エポキシ化合物を含有することを特徴とする水性ソルダーレジスト組成物を提供するものである。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スウェーデン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シェラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルキナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	ML モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MN モンゴリア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MR モリタニア	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MW マラウイ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	MX メキシコ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NE ニジェール	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NL オランダ	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NO ノールウェー	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	NZ ニュージーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PL ポーランド	
DK デンマーク	KR 韓国	PT ポルトガル	
		RO ルーマニア	

明 細 書

水性ソルダーレジスト組成物

技 術 分 野

- 5 本発明は、新規な水性ソルダーレジスト組成物に関する。

背 景 技 術

従来からプリント配線板の製造としては、写真法でパターンを形成する方法が広く用いられている。

- 10 この方法において、希アルカリ現像型や水現像型のソルダーレジストを用いる方法は、有機溶剤現像型ソルダーレジストを用いる方法に比べて人体に対する毒性、環境汚染性、火災の危険性等の問題が少ないという利点がある。そのため、例えばカルボキシル基含有樹脂を用い
- 15 て、希アルカリ現像できるソルダーレジストが提案されている。

- 例えば、特開昭61-243869号公報にノボラック型エポキシ化合物を不飽和モノカルボン酸と反応させ、生じた水酸基に多塩基酸無水物を付加して得られる活性
- 20 エネルギー線硬化性樹脂、光重合開始剤、希釈剤及びエポキシ化合物からなる光硬化性・熱硬化性レジストインキ組成物が開示されている。しかしながら、この組成物

には、スプレー塗装やカーテン塗装する場合に、水希釈できないために多量の有機溶剤で希釈しなければならず塗装作業性、環境汚染性、火災の危険性等があるという欠点が存在する。

- 5 また、特開平6-324490号公報には多価エポキシ化合物、不飽和モノカルボン酸及び多価水酸基含有モノカルボン酸化合物の反応物の水酸基に、多塩基酸無水物を付加して得られる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、
- 10 ラミン誘導体等）からなる光硬化性・熱硬化性レジストインキ組成物が開示されている。しかしながら、この組成物は、ソルダーレジストとしての性能は満足できるが、使用時に硬化成分を混合する二液型であり、混合後のポットライフも数時間から1日と短いという欠点があり、
- 15 加えて上記の多量の有機溶剤で希釈することに基づく欠点も存在する。

- 一方、水希釈可能なソルダーレジスト組成物としては、特開平5-202330号公報に、エチレン性不飽和基及びアミン化合物で中和したカルボキシル基を併せ持つ
- 20 感光性樹脂、光重合性モノマー、光重合開始剤、アミノ樹脂及び希釈剤からなる光硬化性・熱硬化性の水性ソルダーレジストインキ組成物が開示されている。

この水性組成物においては、エポキシ化合物を配合すると、その乾燥工程における加熱のためエポキシ化合物による架橋硬化が起こり、その後露光・現像したときに現像残りを生じてしまうという欠点、即ち現像性が低下するという欠点を生ずる。そのため、エポキシ化合物は、使用されておらず、アミノ樹脂のみで熱硬化反応させているため十分な架橋が得られず、又カルボキシル基が残存しており、高温アルカリ水溶液に曝される金メッキ工程に対してソルダーレジスト膜が耐えられないという欠点がある。

発 明 の 開 示

- 本発明の目的は、上記従来技術の諸欠点が解消された新規な水性ソルダーレジスト組成物を提供することにある。
- 15 本発明の他の目的は、貯蔵安定性に優れ、水希釈でき、水又は希アルカリ水で現像でき、現像性の低下が無く、形成されるレジスト膜の耐薬品性、耐熱性、耐電蝕性等に優れる、新規な水性ソルダーレジスト組成物を提供することにある。
- 20 本発明の更に他の目的及び特徴は、以下の記載により明らかにされるであろう。

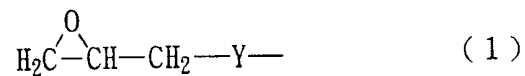
本発明は、(a) 重合性不飽和基及びカルボキシル基

を含有し、該カルボキシル基がアミン化合物で中和されている水溶性又は水分散性の光重合性樹脂、

(b) 光重合開始剤、

(c) アミノ樹脂、並びに

5 (d) 一般式



[式中、Yは酸素原子又は窒素原子を示す。]で表されるエポキシ基を有しない低反応性エポキシ化合物

10 を含有することを特徴とする水性ソルダーレジスト組成物を提供するものである。

本発明者は、前記従来技術の諸欠点のない、水性ソルダーレジスト組成物を得るために、鋭意研究を重ねた結果、上記光重合性樹脂、光重合開始剤、アミノ樹脂及び
15 上記特定の低反応性エポキシ化合物を含有する組成物によれば、貯蔵安定性に優れ、水で希釈でき、乾燥工程時の硬化による現像性の低下を起こしにくく、水又は希アルカリ水で現像可能で、更に現像後、加熱することによって、光重合性樹脂とアミノ樹脂及びエポキシ樹脂が反
20 応して高度に架橋した塗膜が得られ、この架橋塗膜が耐薬品性、耐熱性、耐電蝕性等の性能に優れていることを見出した。

上記本発明は、かかる新たな諸知見に基づいて完成されたものである。

以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

本発明の水溶性レジスト組成物は、光硬化性且つ熱硬化性であり、水希釈が可能で水又は希アルカリ水溶液現像ができ、例えばプリント配線板用として、好適に使用できる。

本発明の水溶性レジスト組成物において使用される光重合性樹脂（a）は、例えば、下記（1）～（6）の群から選ばれる重合性不飽和基及びカルボキシル基含有樹脂をアミン化合物で中和したものである。ここで、重合性不飽和基とは、活性エネルギー線によりラジカル重合反応を生じる基であり、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、スチリル基、ビニルエーテル基等が包含される。

（1）重合性不飽和基及びグリシジル基又は脂環式エポキシ基を有する化合物を、カルボキシル基含有アクリル樹脂に付加させてなる重合性樹脂。該カルボキシル基含有アクリル樹脂は、高酸価であることが望ましく、その酸価は、20～700 mgKOH/g程度、好ましくは30～600 mgKOH/g程度であるのが適当である。

この重合性樹脂の好ましいものとしては、例えば、ス

チレンと、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フ
マル酸、マレイン酸、「アロニックスM-5600」
(アクリル酸ダイマー、商品名、東亜合成(株)製)等
のカルボキシル基含有不飽和モノマーと、その他の共重
5 合性不飽和モノマーとを共重合させたカルボキシル基含
有アクリル樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート、
3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリ
レート等の重合性不飽和基及びグリシジル基含有化合物
を付加させてなるものを挙げるができる。

10 (2) 重合性不飽和基及びカルボキシル基含有化合物
をグリシジル基含有アクリル樹脂に付加させた後、生じ
た水酸基に無水二塩基酸を付加させてなる重合性樹脂。

この重合性樹脂の好ましいものとしては、例えば、グ
リシジル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有不
15 飽和モノマーとその他の共重合性不飽和モノマーとを共
重合させたアクリル樹脂に、(メタ)アクリル酸等の重
合性不飽和基及びカルボキシル基含有化合物を付加させ
た後、生じた水酸基に無水フタル酸、テトラヒドロ無水
フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸等
20 の無水二塩基酸をハーフエステル化させてなる樹脂を挙
げることができる。

(3) 重合性不飽和基及びカルボキシル基含有化合物

をエポキシ樹脂に付加させた後、生じた水酸基に無水二塩基酸を付加させてなる重合性樹脂。

この重合性樹脂の好ましいものとしては、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
5 ポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂、脂環式エポキシ基含有樹脂等のエポ
キシ樹脂に、(メタ)アクリル酸等の重合性不飽和基及びカルボキシル基含有化合物を付加させた後、生じた水
酸基に無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサ
10 サヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸等の無水二塩基酸をハーフエステル化させてなる樹脂を挙げることができ
る。

(4) 重合性不飽和基及びグリシジル基又は脂環式エ
ポキシ基を有する化合物をカルボキシル基含有ポリエス
15 テル樹脂に付加させてなる重合性樹脂。該カルボキシル
基含有ポリエステル樹脂は、高酸価であることが望まし
く、その酸価は、20～700 mgKOH/g 程度、好ましくは
30～600 mgKOH/g 程度であるのが適当である。

この重合性樹脂の好ましいものとしては、例えば、無
20 水マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸等の重合性不
飽和基を有する二塩基酸、無水フタル酸、テトラヒドロ
無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク

酸、アジピン酸、トリメリット酸等の多塩基酸とエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン等の多価アルコールとを縮合させてなるカルボキシル基含有ポリエステル樹脂に、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレート等のグリシジル基含有不飽和化合物を付加した樹脂を挙げることができる。

(5) 重合性不飽和基及び水酸基含有化合物を、カルボキシル基含有ポリイミドのカルボキシル基の一部に付加又は縮合させてなる重合性樹脂。

この重合性樹脂の好ましいものとしては、例えば、ピロメリット酸、ベンゾフェノン無水テトラカルボン酸等の無水テトラカルボン酸と、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ヘキサメチレンジアミン、ジアミノ安息香酸等のジアミンとの反応により得られるカルボキシル基含有ポリイミドの無水カルボン酸又はカルボキシル基の一部に、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)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを付加又は縮合させてなる樹脂を挙げることができる。

(6) 重合性不飽和基及び水酸基含有化合物を、カル

ボキシル基及びイソシアネート基含有ポリウレタンのイソシアネート基に付加させてなる重合性樹脂。

この重合性樹脂の好ましいものとしては、例えば、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等の水酸基及びカルボキシル基含有化合物の水酸基に、トリレ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等のイソシアネート化合物のイソシアネート基を付加させてなるカルボキシル基及びイソシアネート基含有ポリウレタンのイソシアネート基に、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)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを付加してなる樹脂を挙げることができる。

これらの(1)~(6)の樹脂の不飽和当量は、100~5,000、好ましくは200~2,000であるのが適当である。不飽和当量が100以下では、重合性不飽和基及びカルボキシル基含有樹脂の合成が困難であり、他方5,000より多くなると光硬化性が低下する。また、これら樹脂の酸価は20~300 mgKOH/g、好ましくは30~200 mgKOH/gであるのが適当である。酸価が20 mgKOH/gより低いと水希釈や現像することが困難になり、他方300 mgKOH/gより高いと光硬化膜の水溶性が高

くなり、耐現像性が劣ってくる。

上記した(1)～(6)の樹脂のカルボキシル基の一部又は全部を、アミン化合物で中和することにより、水溶性又は水分散性の樹脂となり、水で希釈することができる光重合性樹脂(a)が得られる。

中和に使用されるアミン化合物としては、従来から公知のものを使用できるが、第1級アミン化合物及び第2級アミン化合物は、不飽和基とマイケル付加反応を起こし易いため使用が困難である。このため本発明では、第3級アミン化合物を用いるのが好ましい。第3級アミン化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等が挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

中和剤のアミン化合物の使用量は、光重合性樹脂(a)の骨格中に含まれるカルボキシル基1当量に対して、通常、0.1～1.2当量の範囲、好ましくは0.2～1.0当量の範囲である。中和剤の使用量が0.1当量より少ないと光重合性樹脂(a)を水希釈し難くなり、他方

1. 2当量より多いとアミノ樹脂との熱硬化が阻害されるという問題が生じる。

本発明で使用する光重合性樹脂（a）は、重合性不飽和基及びカルボキシル基含有樹脂を有機溶剤中で合成し、アミン化合物で中和し、水で希釈した後、反応槽内を真空ポンプで減圧して有機溶剤の一部又は全部を除去することにより低溶剤濃度化又は無溶剤化することができる。

本発明組成物において使用される光重合開始剤（b）としては、従来から公知のものを使用でき、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ（4-チオメチルフェニル）プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン、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サイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルフェニルエトキシホスフィンオキシサイド、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、ヒドロキシベンゾフェノン、2

5 -イソプロピルチオキサントン、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、2, 4-ジクロロチオキサントン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロ)-S-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン等が挙げられる。

これらの光重合開始剤(b)は単独又は2種類以上を混合して使用できる。その配合量は、光重合性樹脂(a) 10 100重量部に対して0.1~10重量部の範囲が好ましい。

また、上記光重合開始剤(b)による光重合反応を促進させるため、光増感剤を光重合開始剤と併用してもよい。併用し得る光増感剤としては、例えば4-ジメチル 15 アミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等の芳香族3級アミン系光増感剤、トリフェニルホスフィン等のアルキル 20 ホスフィン系光増感剤、 β -チオジグリコール等のチオエーテル系光増感剤等が挙げられる。これらの光増感剤はそれぞれ単独又は2種類以上を混合して使用でき、そ

の配合量は光重合性樹脂（a）100重量部に対して0.1～10重量部の範囲が好ましい。

本発明組成物において用いられるアミノ樹脂（c）としては、例えば、メラミンホルムアルデヒド樹脂、グア
5 ナミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂、N-メチロール（メタ）アクリルアミド又はそのアルキルエーテル化物の重合体又は共重合体等を挙げる
ことができる。

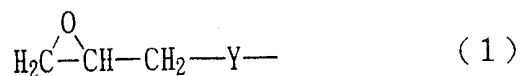
また、アミノ樹脂（c）の市販品（商品名）としては、
10 三和ケミカル（株）製の「ニカラックMW-30」、
「ニカラックMW-30M」、「ニカラックMW-22」、
「ニカラックMW-22A」、「ニカラックMW-11」、
「ニカラックMX-750」、三井サイアナミッド（株）
製の「サイメル300」、「サイメル301」、「サイ
15 メル303」、「サイメル350」等のメチル化メラミ
ン樹脂類；三和ケミカル（株）製の「ニカラックMX-
40」、「ニカラックMX-470」、三井サイアナミ
ッド社製の「サイメル232」、「サイメル235」、
「サイメル236」、「サイメル238」、「サイメル
20 266」等の混合アルキル化メラミン樹脂類；三井サイ
アナミッド（株）製の「サイメル325」、「サイメル
327」、「サイメル701」、「サイメルXV-51

4」等のイミノ基型メラミン樹脂類；三和ケミカル（株）製の「ニカラックBL-60」、「ニカラックBX-4000」等のベンゾグアナミン樹脂類；富士化成工業（株）製の「デラミンCTU-100」等のアルキル化スピログアナミン樹脂類；三和ケミカル（株）製の「ニカラックMX-302」等の不飽和基を有するアミノ樹脂類等を挙げることができる。

上記アミノ樹脂（c）は、単独又は2種類以上を混合して使用できる。その配合量は、光重合性樹脂（a）100重量部に対して5～40重量部、好ましくは10～30重量部が適当である。配合量が5重量部未満の場合、密着性、はんだ耐熱性等の性能が低下し、他方40重量部を越えた場合、未露光膜が粘着性を示し、露光の際、フォトマスクフィルムと接着する問題が発生するので好ましくない。

本発明組成物で使用される低反応性エポキシ化合物（d）は、レジスト組成物の露光前の乾燥工程における架橋反応を抑えて現像性の低下を防止し、又組成物の貯蔵安定性を向上させるために、選択された比較的反応性の低いエポキシ基を含有する化合物である。

また、当該低反応性エポキシ化合物（d）は、エポキシ基として、一般式



〔式中、Yは酸素原子又は窒素原子を示す〕で表される高い反応性を示すエポキシ基を含有していない。

- 5 上記低反応性エポキシ化合物（d）の具体例としては、例えば、以下のものを例示することができる。

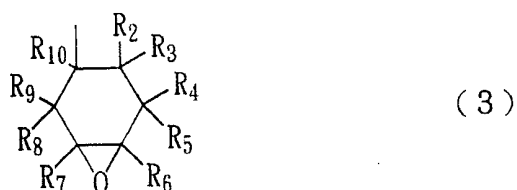
（1）メチルグリシジルメタクリレート、その重合体及びその共重合体のような一般式



10

〔式中、 R_1 は炭素数1～10のアルキル基を示す。〕で表されるアルキルグリシジル基を有する化合物。一般式（2）のアルキルグリシジル基としては、 R_1 がメチル基であるものが好ましい。

- 15 （2）一般式



- 20 〔式中、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。〕で表される脂環式エポキシ基を有する化合物。この一般式（3）の脂環式エポキシ基としては、 $\text{R}_2 \sim \text{R}_{10}$ が水素原子又はメチル

基であるものが好ましい。

上記脂環式エポキシ基含有化合物の市販品（商品名）
 としては、ダイセル化学工業（株）製の「セロキサイド
 2000」、「セロキサイド3000」、「セロキサイ
 5 ド2021」、「セロキサイド2021P」、「セロキ
 サイド2080」、「セロキサイド2081」、「セロ
 キサイド2083」、「セロキサイド2085」、「エ
 ポリードGT300」、「エポリードGT301」、
 「エポリードGT302」、「エポリードGT400」、
 10 「エポリードGT401」、「エポリードGT403」、
 「ETHB」、「エポリードHD302」、「サイクロ
 マーA200」及びその（共）重合体、「サイクロマー
 M100」及びその（共）重合体、「サイクロマーM1
 01」及びその（共）重合体、ユニオンカーバイド社製
 15 の「ERL4289」、「ERL4299」等を挙げる
 ことができる。

（3）式

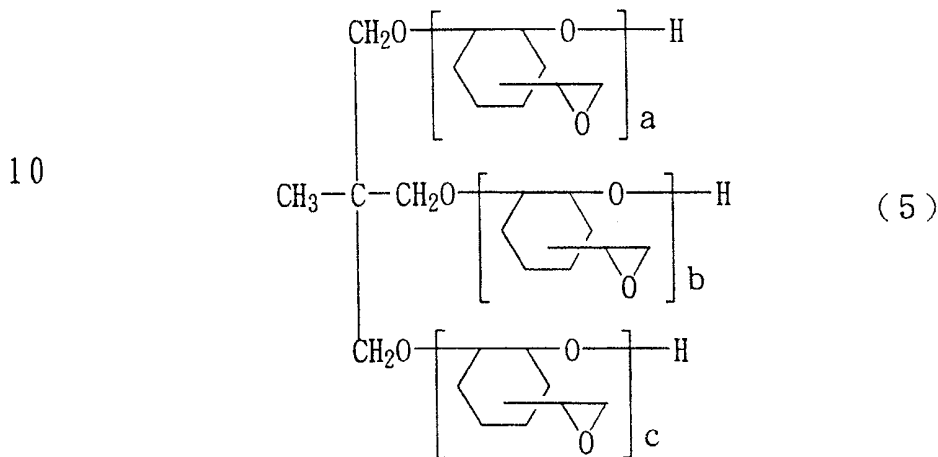


20 で表されるエポキシ基が、脂肪族炭化水素環の環を構成
 する炭素原子に直接結合した基を有する化合物。該脂肪
 族炭化水素環は、炭素数3～10、好ましくは5～6で

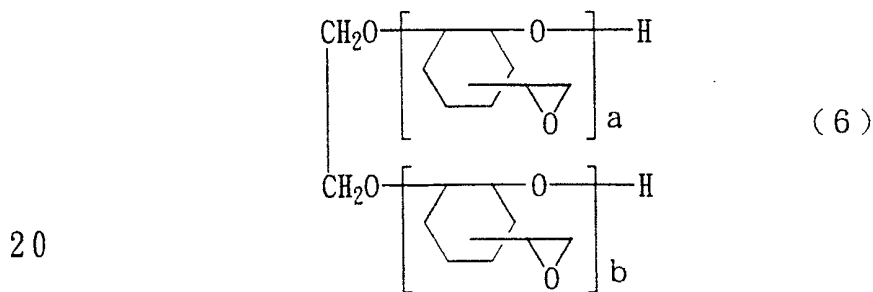
あるのが適当であり、又水酸基を有していても良い。

上記式(4)のエポキシ基が結合した脂肪族炭化水素環基を有する化合物としては、該炭化水素環基を2個以上含有し、重量平均分子量が340~15,000、好ましくは340~7,000より好ましくは360~3,000のポリエポキシドが好適である。

上記ポリエポキシドの具体例としては、一般式



15 [式中、 $a + b + c = 10 \sim 20$ を示す。]で表される化合物、一般式



[式中、 $a + b = 10 \sim 15$ を示す。]で表される化合

物等を挙げることができる。

上記一般式(5)の化合物の市販品(商品名)としては、例えばダイセル化学工業(株)製の「EHP E 3 1 5 0」が挙げられ、又一般式(6)の化合物の市販品
5 (商品名)としては、例えばダイセル化学工業(株)製の「EHP E 1 1 5 0」を挙げることができる。

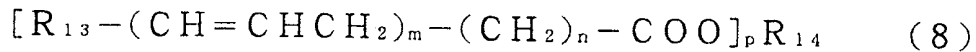
(4) 一般式



[式中、 R_{11} は水素原子又は炭素数1~10のアルキル
10 基を示し、 R_{12} は水素原子、炭素数1~10のアルキル基、アリール基、アルケニル基、(メタ)アクリロイル基又はアルコキシシリル基を示す。 x 及び y はそれぞれ1~20の整数を示し、 x 個及び y 個の各基の結合順序は任意である。]で表される不飽和脂肪酸又はその誘導
15 体をエポキシ化して得られるエポキシ化合物。この化合物の好ましいものとしては、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油等を挙げることができる。

上記エポキシ化合物の市販品(商品名)としては、ダイセル化学工業(株)製の「エポリードD-100」、
20 「EDHA70」、「ダイマックS-300K」、「ダイマックL-500」等を挙げることができる。

(5) 一般式

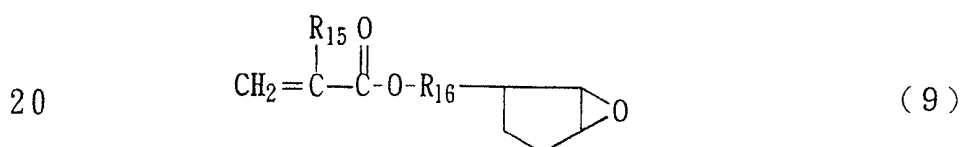


〔式中、 R_{13} は炭素数1～10のアルキル基を示し、 R_{14} はp個の多価アルコール残基を示す。pは2～100の整数を示す。m及びnはそれぞれ1～20の整数を示し、m個及びn個の各基の結合順序は任意である。〕で表される不飽和脂肪酸誘導体をエポキシ化して得られるエポキシ化合物。

上記エポキシ化合物の市販品（商品名）としては、ダイセル化学工業（株）製の「エポリードD-200HD」、
10 「エポリードD-202E」、「エポリードD-204P」、「エポリードD-210P」、「エポリードD-210L」等を挙げる事ができる。

（6）エポキシ化ポリブタジエン。これの市販品（商品名）としては、ダイセル化学工業（株）製の「エポリードPB3600」、「エポリードPB4700」、レジナス化成（株）製の「エポダインPB-2000」等を挙げる事ができる。

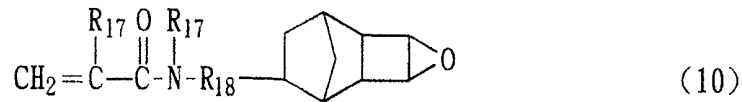
（7）一般式



〔式中、 R_{15} は水素原子又はメチル基を示し、 R_{16} は炭素数1～10のアルキレン基を示す。〕で表される化合

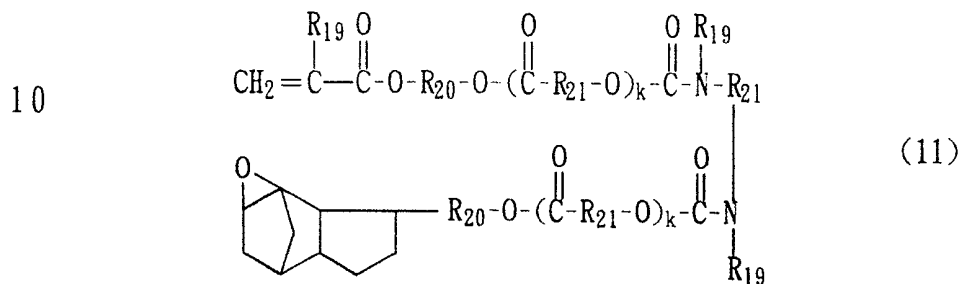
物、その重合体及びその共重合体。

(8) 一般式



5 [式中、R₁₇は水素原子又はメチル基を示し、R₁₈は炭素数1～10のアルキレン基を示す。]で表される化合物、その重合体及びその共重合体。

(9) 一般式



15 [式中、R₁₉は水素原子又はメチル基を示し、R₂₀は炭素数1～10のアルキレン基を示し、R₂₁は炭素数1～10の炭化水素基を示す。kは0又は1～10の整数を示す。]で表される化合物、その重合体及びその共重合体。

上記低反応性エポキシ化合物(d)は、単独又は2種類以上を混合して使用できる。その配合量は、光重合性樹脂(a)のカルボキシル基1当量に対して、エポキシ基0.3～3.0当量、好ましくは0.8～1.2当量となる量とするのが適当である。配合量が、エポキシ基

0. 3当量未満となる量の場合、レジスト膜の密着性、はんだ耐熱性、耐薬品性等の性能が低下し、又3. 0当量を越える量となった場合、タック（粘着性）が発生するので好ましくない。

5 上記（a）～（d）の各必須成分からなる本発明のソルダーレジスト組成物には、光硬化性や硬化膜の機械的強度等の性能を向上させるため、光重合性樹脂（a）以外の重合性不飽和基含有樹脂、重合性不飽和モノマー等を光重合性樹脂（a）100重量部に対して100重量部以下の範囲で配合して塗膜性能を適宜調整することも可能である。

15 該重合性不飽和基含有樹脂としては、例えばポリエステルに（メタ）アクリル酸を縮合させた樹脂、不飽和基含有ポリウレタン樹脂、不飽和基含有エポキシ樹脂、不飽和基含有含リンエポキシ樹脂、不飽和基含有アクリル樹脂、不飽和基含有シリコン樹脂、不飽和基含有メラミン樹脂等が挙げられる。

20 また、該重合性不飽和基含有モノマーとしては、1官能重合性モノマーとして、例えばスチレン、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、シクロ

ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキセニル（メ
タ）アクリレート、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、
テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、 ϵ -カ
5 プロラクトン変性テトラヒドロフルフリル（メタ）アク
リレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フ
ェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、
ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペ
ンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボル
10 ニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレ
ート、 ϵ -カプロラクトン変性ヒドロキシエチル（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、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）ア
クリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル
15 （メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシ
プロピル（メタ）アクリレート、フタル酸モノヒドロキ
シエチル（メタ）アクリレート、「アロニックスM11
0」（p-クミルフェノールエチレンオキサイド変性ア
クリレート、商品名、東亜合成（株）製）、N-メチロ
20 ール（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）
アクリルアミドブチルエーテル、アクリロイルモルホリ
ン、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-

ビニル-2-ピロリドン等が挙げられる。

また、2官能重合性モノマーとして、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAエチレンオキシド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAプロピレンオキシド変性ジ(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、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ジ(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等、又市販品(商品名)として日本化薬(株)製の「カヤラッドHX-220」、「カヤラッドHX-620」、「カヤラッド-R604」、「カヤラッド-MANDA」等が挙げられる。

また、3官能以上の重合性モノマーとして、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリ

メチロールプロパンエチレンオキサイド変性トリ（メタ）
アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキ
サイド変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ
（メタ）アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド
5 変性トリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロピレン
オキサイド変性トリ（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、ペンタエリスリ
トールテトラ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸エ
チレンオキサイド変性トリアクリレート、ジペンタエリ
10 スリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

その他の添加物としては、着色顔料、体質顔料、防錆
顔料、染料、熱可塑性樹脂、マイグレーション防止剤
（アセチルアセトン、ヒドロキシベンゾトリアゾール等
の金属への配位能をもつ化合物）、各種添加剤（重合禁
15 止剤、レベリング剤、消泡剤、タレ止剤、銅付着性付与
剤等）等が挙げられる。

着色顔料、体質顔料、防錆顔料及び染料としては、イ
ンキ、塗料の分野で通常用いられるものが使用でき、組
成物の樹脂固形分100重量部に対して300重量部以
20 下、好ましくは200重量部以下の範囲で配合すること
ができる。

更に、本発明のソルダーレジスト組成物には、必要に

応じて、次のような硬化触媒を配合してもよい。

熱硬化時の触媒としては、アルカリ金属（ナトリウム、リチウム等）、アルカリ土類金属（カルシウム、マグネシウム等）、及び、ニッケル、銅、モリブデン、鉛、鉄、
5 クロム、マンガン、スズ、コバルトから選ばれる金属の水酸化物、有機酸塩、キレート化合物、及びアルコキシド等が挙げられる。また、エポキシ基とカルボン酸の架橋反応促進の触媒として、アンモニウム塩、スルホニウム塩、オキソニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、
10 ニトロニウム塩、ニトロソニウム塩、ジアゾニウム塩等のオニウム塩を用いることもできる。また、アミノ樹脂と水酸基の反応促進のため硫酸スルホン酸等の有機酸又は無機酸を触媒として用いることもできる。これら硬化触媒の添加量は、光重合性樹脂（a）成分の100
15 重量部に対して10重量部以下、さらには0.01～5重量部の範囲が好ましい。

本発明の水性レジスト組成物は、水溶性又は水分散性であり、その固形分含量は、通常、10～60重量％程度、好ましくは15～50重量％程度である。また、本
20 発明組成物は、水を媒体とするが、その流動性をさらに向上させるために、必要に応じて、親水性溶剤を併用することができる。親水性溶剤としては、例えば、イソプ

ロパノール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、メトキシエタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコール、メチルエーテル、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、メトキシプロパノール、ブチルセロソルフ等を挙げることができる。親水性溶剤の使用量は、光重合性樹脂(a) 100重量部に対し100重量部以下の範囲内が望ましい。

かくして得られる本発明のレジスト組成物は、プリント配線基板等の基材上に、スプレー塗装、ロール塗装、浸漬塗装、シルクスクリーン印刷、カーテン塗装等の通常の方法に従い塗布される。塗装膜厚は、通常、硬化膜厚で5~50 μ m程度好ましくは10~30 μ m程度である。また、塗布された未硬化塗膜は50~100 $^{\circ}$ Cの温度で溶媒を除去した後、該塗膜にパターンを描いたフィルム(フォトマスク)を介して紫外線等の活性エネルギー線を10~2,000 mJ/cm^2 、好ましくは50~1,000 mJ/cm^2 照射することによって光硬化せしめられる。

露光機としては、従来から紫外線等の活性エネルギー線用に使用されているものを用いることができ、例えば高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。

現像処理は、レジスト塗膜面上に水又は希アルカリ水

を吹きつけて、塗膜の未硬化部分を洗い流すことによっ
て行うことができる。希アルカリ水は、通常、炭酸ソー
ダ、カセイソーダ、カセイカリ水等塗膜中に存在する遊
離のカルボキシル基を中和して、水溶性にすることので
5 きるものが使用可能である。例えば炭酸ソーダ水溶液の
場合は、0.1～5重量%の濃度が適当である。0.1
重量%以下では現像が困難であり、5重量%以上では画
像部を侵す恐れがあるので好ましくない。

光硬化後、現像処理した塗板を120～180℃で1
10 0～60分熱処理を行うことで、塗膜中のアミンが脱離
すると同時に、樹脂中のカルボキシル基とエポキシ基の
反応、水酸基とアミノ樹脂の反応、残存する不飽和基の
重合、不飽和基と水酸基の付加反応等が起こり、高い架
橋密度の塗膜（レジスト膜）が形成される。従って、レ
15 ジスト膜の耐熱性、耐薬品性、耐電蝕性等が優れている。

本発明の水性ソルダーレジスト組成物は、貯蔵安定性
に優れ、未硬化塗膜は無害な水又は希アルカリ水溶液で
現像可能であるために安全衛生上の問題が解決できるも
のである。また、硬化膜は基材に対する付着性、耐熱性、
20 耐薬品性、耐電蝕性、耐衝撃性に優れているためにプリ
ント配線板用レジスト組成物として好適に使用できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、製造例、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。各例において、「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

光重合性樹脂の製造

5 製造例 1

温度計、サーモスタット、攪拌機、還流冷却器及び滴下装置を備えた反応槽にプロピレングリコールモノメチルエーテル 700 部を仕込み、窒素ガスを吹き込みながら 115℃ に加熱した後、*n*-ブチルメタクリレート 110 部、メチルメタクリレート 300 部、スチレン 158 部、アクリル酸 432 部及び α , α' -アゾビスイソブチロニトリル 30 部からなる混合液を滴下装置から 3 時間要し滴下した。滴下後、115℃ で 3 時間攪拌して樹脂酸価 327 mgKOH/g とした。次に、窒素ガスを止め、この樹脂液に、テトラメチルアンモニウムブロマイド 4 部、グリシジルメタクリレート 497 部、ヒドロキノ ン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 115℃ で 5 時間反応させて、不飽和当量 436、樹脂酸価 92 mgKOH/g のメタクリロイル基及びカルボキシル基含有樹脂を得た。

20 この樹脂液を室温まで冷却し、トリエチルアミン 253 部を添加し脱イオン水 1,400 部を添加した後、反応槽内を真空ポンプで 1 時間減圧して、プロピレングリ

コールモノメチルエーテルを除去し、中和当量 1.0、固形分 48% の樹脂液 A を得た。

製造例 2

製造例 1 と同様の反応装置を用い、*n*-ブチルメタクリレート 150 部、メチルメタクリレート 150 部、スチレン 188 部、グリシジルアクリレート 512 部及び α , α' -アゾビスイソブチロニトリル 30 部からなる混合液を窒素ガス雰囲気下で 115 °C に保持したカルビトールアセテート 700 部に 3 時間を要し滴下した。滴下後、115 °C で 3 時間攪拌した。次に、テトラメチルアンモニウムブロマイド 4 部、アクリル酸 288 部、ハイドロキノン 1 部を加え、空気を吹き込みながら 5 時間反応させた。この反応溶液に、更にテトラヒドロ無水フタル酸 608 部を加え、5 時間反応させて、不飽和当量 482、樹脂酸価 117 mgKOH/g のアクリロイル基及びカルボキシル基含有樹脂を得た。

この樹脂液を室温まで冷却し、*N*-メチルモルホリン 404 部を添加し脱イオン水 1,400 部を添加した後、反応槽内を真空ポンプで 1 時間減圧して、カルビトールアセテートを除去し、中和当量 1.0、固形分 52% の樹脂液 B を得た。

製造例 3

- 温度計、サーモスタット、攪拌機及び水分離器付き還流冷却管を取り付けた反応槽中で、無水トリメリット酸 192部、無水フタル酸888部、アジピン酸730部、ネオペンチルグリコール416部、エチレングリコール 248部及びジブチルチンオキシド0.5部からなる混合液を4時間かけて室温から240℃まで昇温した。次に、キシレン150部を加え、キシレン還流下で240℃に保持したまま縮合反応を3時間行い樹脂酸価231 mgKOH/gのポリエステルを得た。室温まで冷却してからプロピレングリコールモノメチルエーテル1,000部、グリシジルメタクリレート426部、ヒドロキノン1部を加え、空気を吹き込みながら60℃で5時間反応させて、不飽和当量967、樹脂酸価129 mgKOH/gのメタクリロイル基及びカルボキシル基含有樹脂を得た。
- この樹脂液を室温まで冷却し、ジメチルエタノールアミン534部を添加し脱イオン水2,000部を添加した後、反応槽内を真空ポンプで1時間減圧して、キシレン及びプロピレングリコールモノメチルエーテルを除去し、中和当量0.9、固形分53%の樹脂液Cを得た。
- 製造例 4

温度計、サーモスタット、攪拌機及び還流冷却器を備え付けた反応槽に「エピコート190S80」（クレゾ

ールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量200、
商品名、油化シェル（株）製）1,000部、ハイドロ
キノン2.5部及びテトラエチルアンモニウムブロマイ
ド10部をカルビトールアセテート1,000部に溶解
5 させ、100℃に加熱して空気を吹き込みながらアクリ
ル酸360部を3時間を要し滴下した。滴下後、100
℃で5時間攪拌した。この反応溶液にヘキサヒドロ無水
フタル酸770部を加え、5時間反応させて、不飽和当
量426、樹脂酸価132 mgKOH/gのアクリロイル基及び
10 カルボキシル基含有樹脂を得た。

この樹脂液を室温まで冷却し、ジメチルアミノエチル
アクリレート715部を添加し脱イオン水2,000部
を添加した後、反応槽内を真空ポンプで1時間減圧して、
カルビトールアセテートを除去し、中和当量1.0、固
15 形分44%の樹脂液Dを得た。

製造例5

温度計、サーモスタット、攪拌機及び水分離器付き還
流冷却管を取り付けたフラスコ中で、N-メチルピロリ
ドン646部及びトリメチルヘキサメチレンジアミン1
20 42部を混合し、続いてピロメリット酸230部を加え、
160℃まで3時間を要し昇温した。トルエンを70g
加え、160℃で還流させ脱水反応を5時間行った。そ

の後、200℃に昇温してトルエンを脱溶剤した。

60℃まで冷却し、ヒドロキノン1部、グリシジル
メタクリレート42部を加え、空気を吹き込みながら5
時間反応させて、不飽和当量1,400、樹脂酸価41
5 mgKOH/gのメタクリロイル基及びカルボキシル基含有樹脂
を得た。

この樹脂液を室温まで冷却し、トリエタノールアミン
45部を添加して攪拌し、中和当量1.0、固形分37
%の樹脂液Eを得た。

10 実施例 1

製造例 1 の光重合性樹脂液 A	208部
「Irgacure 907」	5部
「ニカラック MW-30M」	20部
「エポリード GT300」	20部
15 フタロシアニングリーン	0.5部
タルク	50部

上記各成分を配合し、脱イオン水で希釈して、40%
溶液にして、本発明のソルダーレジスト組成物を得た。

上記各成分の内、「Irgacure 907」（商品名）は、チ
20 バガイギー社製の固形分100%のアミノアルキルフェ
ノン系光重合開始剤である。「ニカラック MW-30M」
（商品名）は、三和ケミカル（株）製の固形分100%

のメチル化メラミン樹脂である。また、「エポリード G T 3 0 0」（商品名）は、ダイセル化学工業（株）製の固形分 1 0 0 % の脂環式エポキシ樹脂である。

上記組成物を、静電スプレー塗装機を用いて、銅厚 3
5 5 μm のプリント配線されたガラスエポキシ基板（1.6 mm 厚）上に塗装し、8 0 $^{\circ}\text{C}$ の温風乾燥機で 1 5 分間乾燥し、3 0 μm 厚の平滑な感光膜を得た。次に、ネガ型フォトマスクフィルムを真空装置でこの塗板に密着させ、1 0 kw の超高压水銀灯を用いて 3 0 0 mJ/cm^2 露光した後、
10 2 5 $^{\circ}\text{C}$ 、1 % の炭酸ソーダ水溶液で現像した塗板を 1 5 0 $^{\circ}\text{C}$ の温風乾燥機で 3 0 分間焼き付け、ソルダーレジスト膜を得た。

実施例 2

	製造例 2 の光重合性樹脂液 B	1 0 0 部
15	「Irgacure 907」	5 部
	「サイメル 2 3 8」	3 0 部
	メチルグリシジルメタクリレートの分子量約 1 万の単 独重合体（固形分 8 0 %）	1 0 部
	フタロシアニングリーン	0. 5 部
20	タルク	5 0 部

上記各成分を配合し、脱イオン水で希釈して、4 0 % 溶液にして、本発明のソルダーレジスト組成物を得た。

上記各成分の内、「Irgacure 907」（商品名）は前記の通りである。また、「サイメル 238」（商品名）は、三井サイアナミッド（株）製の固形分 100% のメチル化メラミン樹脂である。

- 5 上記組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、ソルダーレジスト膜を得た。

実施例 3

	製造例 3 の光重合性樹脂液 C	100 部
	「Irgacure 907」	5 部
10	「ニカラック BX-4000」	20 部
	「EHP E 1150」	20 部
	フタロシアニングリーン	0.5 部
	タルク	50 部

- 上記各成分を配合し、脱イオン水で希釈して、40% 溶液にして、本発明のソルダーレジスト組成物を得た。

上記各成分の内、「Irgacure 907」（商品名）は前記の通りである。「ニカラック BX-4000」（商品名）は、三和ケミカル（株）製の固形分 100% のベンゾグアナミン樹脂である。また、「EHP E 1150」（商
20 品名）は、ダイセル化学工業（株）製の固形分 100% の前記一般式（6）で表されるポリエポキシドである。

上記組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、ソルダ

ーレジスト膜を得た。

実施例 4

	製造例 4 の光重合性樹脂液 D	1 0 0 部
	「Irgacure 907」	5 部
5	N - n - ブトキシメチルアクリルアミドの分子量約 1 万の単独重合体（固形分 8 0 %）	2 0 部
	「エポリード D - 2 0 0 H D」	2 0 部
	フタロシアニングリーン	0. 5 部
	タルク	5 0 部

10 上記各成分を配合し、脱イオン水で希釈して、4 0 %
溶液にして、本発明のソルダーレジスト組成物を得た。

上記各成分の内、「Irgacure 907」（商品名）は前記
の通りである。また、「エポリード D - 2 0 0 H D」
（商品名）は、ダイセル化学工業（株）製の固形分 1 0
15 0 % の不飽和脂肪酸をエポキシ化して得られた化合物で
ある。

上記組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、ソルダ
ーレジスト膜を得た。

実施例 5

20	製造例 5 の光重合性樹脂液 E	1 0 0 部
	「Irgacure 907」	5 部
	「デラミン C T U - 1 0 0」	2 0 部

「エポリード P B 3 6 0 0」	2 0 部
フタロシアニンググリーン	0. 5 部
タルク	5 0 部

上記各成分を配合し、脱イオン水で希釈して、40%
5 溶液にして、本発明のソルダーレジスト組成物を得た。

上記各成分の内、「Irgacure 907」（商品名）は前記
の通りである。「デラミン C T U - 1 0 0」（商品名）
は、富士化成工業（株）製の固形分80%のスピログア
ナミン樹脂である。また、「エポリード P B 3 6 0 0」
10 （商品名）は、ダイセル化学工業（株）製の固形分10
0%のエポキシ化ポリブタジエンである。

上記組成物を用いて、実施例1と同様にして、ソルダ
ーレジスト膜を得た。

実施例 6

15 実施例3において、「E H P E 1 1 5 0」に代えて、
「E H P E 3 1 5 0」を同量用いた以外は、実施例3と
同様にして、本発明のソルダーレジスト組成物を得た。

「E H P E 3 1 5 0」（商品名）は、ダイセル化学工
業（株）製の固形分100%の前記一般式（5）で表さ
20 れるポリエポキシドである。

上記組成物を用いて、実施例1と同様にして、ソルダ
ーレジスト膜を得た。

比較例 1

実施例 1 において「エポリド G T 3 0 0」を配合しないこと以外は、実施例 1 と同様にして、比較用のソルダーレジスト組成物を得た。

- 5 上記組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、ソルダーレジスト膜を得た。

比較例 2

実施例 2 において「サイメル 2 3 8」を配合しないこと以外は、実施例 2 と同様にして、比較用のソルダーレ

- 10 ジスト組成物を得た。

上記組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、ソルダーレジスト膜を得た。

比較例 3

- 実施例 3 において「E H P E 1 1 5 0」に代えて、
15 「エピコート 1 0 0 9」を同量用いた以外は、実施例 3 と同様にして、比較用のソルダーレジスト組成物を得た。

「エピコート 1 0 0 9」（商品名）は、油化シェル（株）製の固形分 1 0 0 % のビスフェノール A 型エポキシ樹脂である。

- 20 上記組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、ソルダーレジスト膜を得た。

実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 3 のソルダーレジスト膜

の性能試験を、次の方法により行った。

性能試験方法

5 現像性：露光後のレジスト膜上に、現像液として1%炭酸ソーダ水溶液を用いて、25℃でスプレー圧25kg/cm²の条件で60秒間スプレーして現像を行った。評価基準は、Aが膜残りなしを、Bが若干の膜残りありを、Cが現像不可を、それぞれ示す。

10 はんだ耐熱性：テストピースを、「フラックスCF330VH」（ロジン系樹脂溶液、固形分12%、商品名、タムラ化研（株）製）で処理し、80℃で5分間熱風乾燥し、次いで260℃のはんだ浴に10秒間浸漬させる。このフラックス処理－乾燥－浸漬の工程を1サイクルとして、これを3サイクル行い、レジスト膜の付着性によって、評価した。付着性は、JIS K5400 8. 15 5. 2（1990）の試験法に従い、テストピースのレジスト膜に1mm間隔で100個の碁盤目状のカットを入れ、この部分にセロハン粘着テープを密着させ瞬時に剥がした際に剥離していない残存柵目の数によって評価した。評価基準は、Aが残存柵目数100個を、Bが残存 20 柵目数99～95個を、Cが残存柵目数94～50個を、Dが残存柵目数50個未満を、それぞれ示す。

耐酸性：テストピースを、10%硫酸中に20℃で1

時間浸漬させた後、テストピースのレジスト膜に碁盤目状にクロスカットを入れ、セロハン粘着テープを密着させ瞬時に剥がし、レジスト膜の剥がれによって評価した。評価基準は、Aが膜の剥がれなしを、Bがわずかに膜の剥がれありを、Cが膜の剥がれありを、それぞれ示す。

耐アルカリ性：テストピースを、10%水酸化ナトリウム水溶液中に20℃で1時間浸漬させた後、テストピースのレジスト膜に碁盤目状にクロスカットを入れ、セロハン粘着テープを密着させ瞬時に剥がし、レジスト膜の剥がれによって評価した。評価基準は、Aが膜の剥がれなしを、Bがわずかに膜の剥がれありを、Cが膜の剥がれありを、それぞれ示す。

密着性：JIS D-0202の試験法に従い、テストピースのレジスト膜に碁盤目状にクロスカットを入れ、セロハン粘着テープを密着させ瞬時に剥がし、レジスト膜の剥がれによって評価した。評価基準は、Aが膜の剥がれなしを、Bがわずかに膜の剥がれありを、Cが膜の剥がれありを、それぞれ示す。

絶縁抵抗(Ω)：JIS Z 3197、2型のG-10型楕形テストパターンを用いて評価基板を作成し、100V、1分間印加後の絶縁抵抗を測定した。

耐電蝕性：JIS Z 3197、2型のG-10型

本発明の水溶性ソルダーレジスト組成物は、貯蔵安定性に優れ水で容易に希釈することができ、塗装後露光されたレジスト膜は現像性に優れており水又は希アルカリ水溶液で容易に現像することができ、しかも現像後加熱処理することによって優れた耐薬品性、耐熱性、耐電蝕性等を有するレジスト膜を形成することができる。

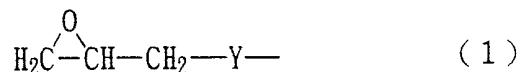
10

15

20

請 求 の 範 囲

1. (a) 重合性不飽和基及びカルボキシル基を含有し、
該カルボキシル基がアミン化合物で中和されている水
溶性又は水分散性の光重合性樹脂、
- 5 (b) 光重合開始剤、
(c) アミノ樹脂、並びに
(d) 一般式



- 10 [式中、Yは酸素原子又は窒素原子を示す。]で表さ
れるエポキシ基を有しない低反応性エポキシ化合物
を含有することを特徴とする水性ソルダーレジスト組
成物。

- 15 2. 光重合性樹脂(a)が、カルボキシル基含有アクリ
ル樹脂に、重合性不飽和基及びグリシジル基又は脂環
式エポキシ基を有する化合物を付加させてなる重合性
不飽和基及びカルボキシル基含有樹脂を、アミン化合
物で中和した樹脂である請求項1に記載の組成物。

20

3. 光重合性樹脂(a)が、エポキシ樹脂に重合性不飽
和基及びカルボキシル基含有化合物を付加させ、生じ

た水酸基に無水二塩基酸を付加させてなる重合性不飽和基及びカルボキシル基含有樹脂を、アミン化合物で中和した樹脂である請求項 1 に記載の組成物。

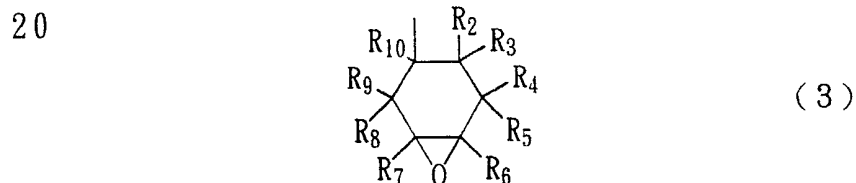
- 5 4. アミノ樹脂 (c) が、メラミンホルムアルデヒド樹脂、グアミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂及び N-メチロール (メタ) アクリルアミド又はそのアルキルエーテル化物の (共) 重合体から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の組成物。
- 10

5. 低反応性エポキシ化合物 (d) が、一般式



- 15 [式中、R₁は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。]
で表されるアルキルグリシジル基を有する化合物である請求項 1 に記載の組成物。

6. 低反応性エポキシ化合物 (d) が、一般式



[式中、 $R_2 \sim R_{10}$ は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。] で表される脂環式エポキシ基を有する化合物である請求項 1 に記載の組成物。

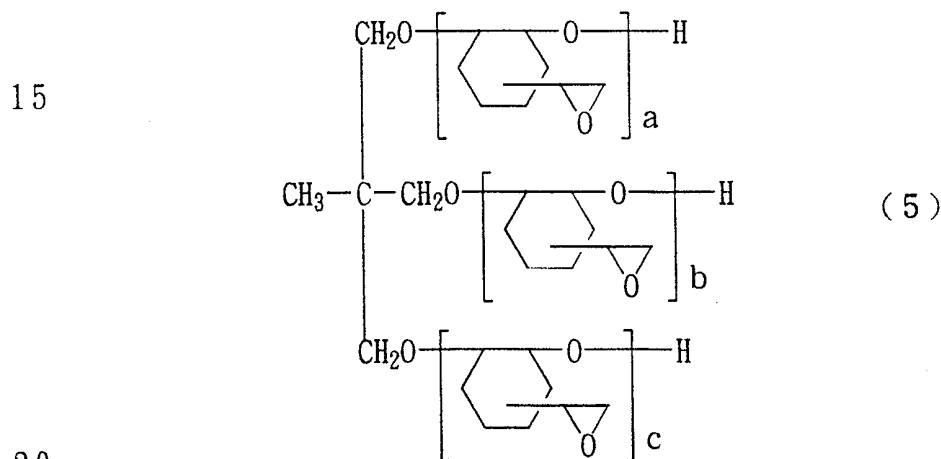
5

7. 低反応性エポキシ化合物 (d) が、式



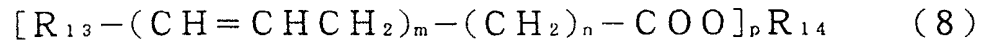
10 で表されるエポキシ基が、脂肪族炭化水素環の環を構成する炭素原子に直接結合した基を有する化合物である請求項 1 に記載の組成物。

8. 低反応性エポキシ化合物 (d) が、一般式



[式中、 $a + b + c = 10 \sim 20$ を示す。] で表される化合物である請求項 7 に記載の組成物。

1 1. 低反応性エポキシ化合物 (d) が、一般式

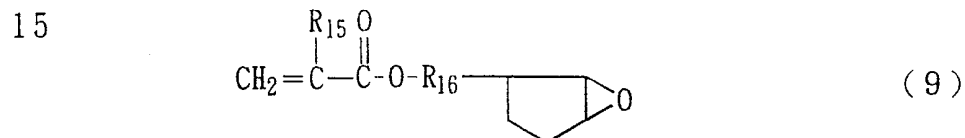


〔式中、 R_{13} は炭素数1～10のアルキル基を示し、 R_{14} はp価の多価アルコール残基を示す。pは2～100の整数を示す。m及びnはそれぞれ1～20の整数を示し、m個及びn個の各基の結合順序は任意である。〕で表される不飽和脂肪酸誘導体をエポキシ化して得られるエポキシ化合物である請求項1に記載の組成物。

10

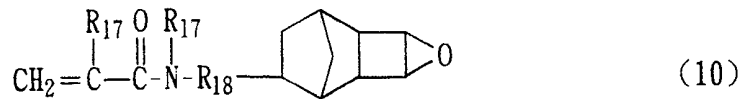
1 2. 低反応性エポキシ化合物 (d) が、エポキシ化ポリブタジエンである請求項1に記載の組成物。

1 3. 低反応性エポキシ化合物 (d) が、一般式



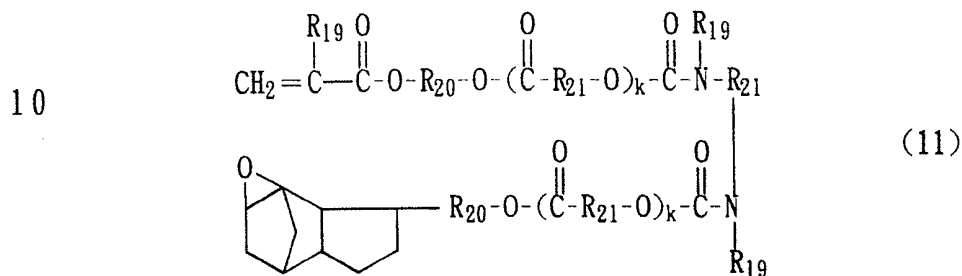
〔式中、 R_{15} は水素原子又はメチル基を示し、 R_{16} は炭素数1～10のアルキレン基を示す。〕で表される化合物、その重合体又はその共重合体である請求項1
20 に記載の組成物。

1 4. 低反応性エポキシ化合物 (d) が、一般式



〔式中、 R_{17} は水素原子又はメチル基を示し、 R_{18} は炭素数1～10のアルキレン基を示す。〕で表される化合物、その重合体又はその共重合体である請求項1に記載の組成物。

15. 低反応性エポキシ化合物（d）が、一般式



〔式中、 R_{19} は水素原子又はメチル基を示し、 R_{20} は炭素数1～10のアルキレン基を示し、 R_{21} は炭素数1～10の炭化水素基を示す。 k は0又は1～10の整数を示す。〕で表される化合物、その重合体又はその共重合体である請求項1に記載の組成物。

16. 光重合開始剤（b）の配合量が、光重合性樹脂

（a）100重量部に対して0.1～10重量部である請求項1に記載の組成物。

1 7. アミノ樹脂 (c) の配合量が、光重合性樹脂 (a) 100重量部に対して5～40重量部である請求項1に記載の組成物。

5 1 8. 低反応性エポキシ化合物 (d) の配合量が、光重合性樹脂 (a) のカルボキシ基1当量に対して、エポキシ基0.3～3.0当量となる量である請求項1に記載の組成物。

10

15

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/03647

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁶ G03F7/027, G03F7/038, C08L61/20, C08L63/00, C08L55/00, C08L33/26</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁶ G03F7/027, G03F7/038, C08L61/20, C08L63/00, C08L55/00, C08L33/26</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP, 7-56337, A (CIBA-Geigy AG.), 3 March, 1995 (03. 03. 95), Par. Nos. [0022] to [0028] & EP, 633503, A</td> <td align="center">1-18</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP, 6-93221, A (Goou Kagaku Kogyo K.K.), 5 April, 1994 (05. 04. 94), Par. Nos. [0024] to [0028] (Family: none)</td> <td align="center">1-18</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP, 5-140251, A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 8 June, 1993 (08. 06. 93), Par. Nos. [0010] to [0018] (Family: none)</td> <td align="center">1-18</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP, 4-294352, A (Tamura Kaken K.K.), 19 October, 1992 (19. 10. 92), Par. Nos. [0006] to [0010] (Family: none)</td> <td align="center">1-18</td> </tr> <tr> <td align="center">Y</td> <td>JP, 8-335768, A (Taiyo Ink Mfg. Co., Ltd.), 17 December, 1996 (17. 12. 96), Par. Nos. [0012], [0017] to [0028] (Family: none)</td> <td align="center">1-18</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	JP, 7-56337, A (CIBA-Geigy AG.), 3 March, 1995 (03. 03. 95), Par. Nos. [0022] to [0028] & EP, 633503, A	1-18	Y	JP, 6-93221, A (Goou Kagaku Kogyo K.K.), 5 April, 1994 (05. 04. 94), Par. Nos. [0024] to [0028] (Family: none)	1-18	Y	JP, 5-140251, A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 8 June, 1993 (08. 06. 93), Par. Nos. [0010] to [0018] (Family: none)	1-18	Y	JP, 4-294352, A (Tamura Kaken K.K.), 19 October, 1992 (19. 10. 92), Par. Nos. [0006] to [0010] (Family: none)	1-18	Y	JP, 8-335768, A (Taiyo Ink Mfg. Co., Ltd.), 17 December, 1996 (17. 12. 96), Par. Nos. [0012], [0017] to [0028] (Family: none)	1-18
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
Y	JP, 7-56337, A (CIBA-Geigy AG.), 3 March, 1995 (03. 03. 95), Par. Nos. [0022] to [0028] & EP, 633503, A	1-18																		
Y	JP, 6-93221, A (Goou Kagaku Kogyo K.K.), 5 April, 1994 (05. 04. 94), Par. Nos. [0024] to [0028] (Family: none)	1-18																		
Y	JP, 5-140251, A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 8 June, 1993 (08. 06. 93), Par. Nos. [0010] to [0018] (Family: none)	1-18																		
Y	JP, 4-294352, A (Tamura Kaken K.K.), 19 October, 1992 (19. 10. 92), Par. Nos. [0006] to [0010] (Family: none)	1-18																		
Y	JP, 8-335768, A (Taiyo Ink Mfg. Co., Ltd.), 17 December, 1996 (17. 12. 96), Par. Nos. [0012], [0017] to [0028] (Family: none)	1-18																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%;"> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																
<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>																			
<p>Date of the actual completion of the international search 6 October, 1999 (06. 10. 99)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 19 October, 1999 (19. 10. 99)</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>																		
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03647

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 7-261385, A (Ajinomoto Co., Inc.), 13 October, 1995 (13. 10. 95), Par. Nos. [0008] to [0023] (Family: none)	1-18
Y	JP, 64-88538, A (CIBA-Geigy AG.), 3 April, 1989 (03. 04. 89), Page 9, upper right column to lower left column & EP, 302019, A & US, 4994346, A	1-18
Y	JP, 63-251416, A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 18 October, 1988 (18. 10. 88), Examples 1 to 3 (Family: none)	1-18
Y	JP, 60-79079, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 4 May, 1985 (04. 05. 85), Page 2 (Family: none)	1-18
Y	JP, 59-91171, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 25 May, 1984 (25. 05. 84), Pages 2 to 4 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁶ G03F7/027、G03F7/038、C08L61/20、C08L63/00、
 C08L55/00、C08L33/26

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. Cl⁶ G03F7/027、G03F7/038、C08L61/20、C08L63/00、
 C08L55/00、C08L33/26

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

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 請求の範囲の番号
Y	J P, 7-56337, A (チバガイギー アクチエンゲゼルシャフト)、3. 3月. 1995 (03. 03. 95)、段落番号【0022】～【0028】、&EP, 633503, A	1-18
Y	J P, 6-93221, A (互応化学工業株式会社)、5. 4月. 1994 (05. 04. 94)、段落番号【0024】～【0028】、(ファミリーなし)	1-18
Y	J P, 5-140251, A (昭和高分子株式会社)、8. 6月. 1993 (08. 06. 93)、段落番号【0010】～【0018】、(ファミリーなし)	1-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 06. 10. 99 国際調査報告の発送日 19.10.99

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) 前田 佳与子	2M 9019
	電話番号 03-3581-1101 内線 3273	

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 請求の範囲の番号
Y	J P, 4-294352, A (タムラ化研株式会社)、19. 10月. 1992 (19. 10. 92)、段落番号【0006】～【0010】、(ファミリーなし)	1-18
Y	J P, 8-335768, A (太陽インキ製造株式会社)、17. 12月. 1996 (17. 12. 96)、段落番号【0012】、【0017】～【0028】、(ファミリーなし)	1-18
Y	J P, 7-261385, A (味の素株式会社)、13. 10月. 1995 (13. 10. 95)、段落番号【0008】～【0023】、(ファミリーなし)	1-18
Y	J P, 64-88538, A (チバガイギー アクチエンゲゼルシャフト)、3. 4月. 1989 (03. 04. 89)、第9頁右上欄～左下欄、&EP, 302019, A&US, 4994346, A	1-18
Y	J P, 63-251416, A (日本化薬株式会社)、18. 10月. 1988 (18. 10. 88)、実施例1～3、(ファミリーなし)	1-18
Y	J P, 60-79079, A (三井石油化学工業株式会社)、4. 5月. 1985 (04. 05. 85)、第2頁、(ファミリーなし)	1-18
Y	J P, 59-91171, A (三井石油化学工業株式会社)、25. 5月. 1984 (25. 05. 84)、第2～4頁、(ファミリーなし)	1-18