

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5356934号
(P5356934)

(45) 発行日 平成25年12月4日(2013.12.4)

(24) 登録日 平成25年9月6日(2013.9.6)

(51) Int.Cl.

F 1

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/038

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/004 512

H05K 3/28 (2006.01)

H05K 7/004 501

H05K 3/28 D

H05K 3/28 F

請求項の数 4 (全 33 頁)

(21) 出願番号

特願2009-157992 (P2009-157992)

(22) 出願日

平成21年7月2日(2009.7.2)

(65) 公開番号

特開2011-13486 (P2011-13486A)

(43) 公開日

平成23年1月20日(2011.1.20)

審査請求日

平成24年6月13日(2012.6.13)

(73) 特許権者 591021305

太陽ホールディングス株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(74) 代理人 100096714

弁理士 本多 一郎

(74) 代理人 100097135

弁理士 ▲吉▼田 繁喜

(72) 発明者 伊藤 信人

埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地

太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内

(72) 発明者 有馬 聖夫

埼玉県比企郡嵐山町大字大藏388番地

太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内

審査官 外川 敬之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光硬化性熱硬化性樹脂組成物、そのドライフィルム及び硬化物並びにそれらを用いたプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) カルボキシル基含有樹脂(但し、エポキシ樹脂を出発原料とするカルボキシル基含有樹脂を除く)、

(B) 光重合開始剤、及び

(C) 官能基として(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基の少なくとも何れか1種を含有するエラストマーを含有し、

前記カルボキシル基含有樹脂(A)の配合量が、全組成物中に、20~60質量%であることを特徴とするアルカリ水溶液により現像可能な光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

前記請求項1に記載の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を、キャリアフィルムに塗布・乾燥して得られる光硬化性熱硬化性のドライフィルム。

【請求項 3】

前記請求項1に記載の光硬化性熱硬化性樹脂組成物、又は前記請求項2記載のドライフィルムを、光硬化して得られる硬化物。

【請求項 4】

前記請求項1に記載の光硬化性熱硬化性樹脂組成物、又は前記請求項2記載のドライフィルムを、活性エネルギー線の照射によりパターン状に光硬化させた後、熱硬化して得られる硬化皮膜を有するプリント配線板。

20

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、アルカリ水溶液により現像可能な光硬化性熱硬化性樹脂組成物、特に紫外線露光又はレーザー露光により光硬化するソルダーレジスト用組成物、そのドライフィルム及び硬化物、並びにそれらを用いて形成された硬化皮膜を有するプリント配線板に関する。

【背景技術】**【0002】**

現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、紫外線照射後、現像することにより画像形成し、熱及び／又は光照射で仕上げ硬化（本硬化）する液状現像型ソルダーレジストが使用され、環境問題への配慮から、現像液としてアルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型のフォトソルダーレジストが主流になっており、実際のプリント配線板の製造において大量に使用されている。また、近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化に対応して、ソルダーレジストにも作業性や高性能化が要求されている。

【0003】

しかしながら、現行のアルカリ現像型のフォトソルダーレジストは、耐久性の点ではまだまだ問題がある。すなわち、従来の熱硬化型、溶剤現像型のものに比べて耐アルカリ性、耐水性、耐熱性等が劣る。これは、アルカリ現像型フォトソルダーレジストはアルカリ現像可能にするために親水性基を有するものが主成分となっており、薬液、水、水蒸気等が浸透し易く、耐薬品性の低下やレジスト皮膜と銅との密着性を低下させるためと考えられる。結果として、耐薬品性としてのアルカリ耐性が弱く、特にBGA（ボール・グリッド・アレイ）やCSP（チップ・スケール・パッケージ）等の半導体パッケージにおいては特に耐湿熱性ともいべきPCT耐性（プレッシャークッカーテスト耐性）が必要であるが、このような厳しい条件下においては数時間～十数時間程度しかもたないのが現状である。また、加湿条件下電圧を印加した状態でのHAST試験（高度加速寿命試験）では、ほとんどの場合、数時間でマイグレーションの発生による不良が確認されている。

【0004】

また近年では、表面実装への移行、また環境問題への配慮に伴う鉛フリーはんだの使用など、パッケージにかかる温度が非常に高くなる傾向がある。これに伴い、パッケージ内外部の到達温度は著しく高くなり、従来の液状感光性レジストでは、熱衝撃により塗膜にクラックが発生したり、基板や封止材から剥離してしまうという問題があり、その改良が求められている。

【0005】

一方、従来のソルダーレジストに用いられていたカルボキシル基含有樹脂は、エポキシ樹脂の変性により誘導されたエポキシアクリレート変性樹脂が一般的に用いられている。例えば、特開昭61-243869号公報（特許文献1）には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤及びエポキシ化合物からなるソルダーレジスト組成物が報告されている。また、特開平3-250012号公報（特許文献2）には、サリチルアルデヒドと一価フェノールとの反応生成物にエピクロロヒドリンを反応させて得られたエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加し、さらに多塩基性カルボン酸又はその無水物を反応させて得られる感光性樹脂、光重合開始剤、有機溶剤等からなるソルダーレジスト組成物が開示されている。

【0006】

しかしながら、従来のソルダーレジスト組成物に用いられていたカルボキシル基含有樹脂は電気特性が悪かった。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0007】**

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開昭61-243869号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平3-250012号公報（特許請求の範囲）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記したような従来技術の問題に鑑みなされたものであり、その主たる目的は、半導体パッケージ用ソルダーレジストとして重要なPCT耐性、HAST耐性、無電解金めっき耐性、冷熱衝撃耐性を有する硬化皮膜を形成できる光硬化性熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

さらに本発明の目的は、このような光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いることによって得られる上記のような諸特性に優れたドライフィルム及び硬化物、並びに該ドライフィルムや硬化物によりソルダーレジスト等の硬化皮膜が形成されてなるプリント配線板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記目的を達成するために、本発明によれば、(A)カルボキシル基含有樹脂（但し、エポキシ樹脂を出発原料とするカルボキシル基含有樹脂を除く）、(B)光重合開始剤、及び(C)官能基として(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基の少なくとも何れか1種を含有するエラストマーを含有し、前記カルボキシル基含有樹脂(A)の配合量が、全組成物中に、20～60質量%であることを特徴とするアルカリ水溶液により現像可能な光硬化性熱硬化性樹脂組成物が提供される。

上記カルボキシル基含有樹脂(A)は、水酸基を含まないことが好ましく、さらに感光性基を有することが好ましい。また、上記官能基として(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基の少なくとも何れか1種を含有するエラストマー(C)は、ブタジエン誘導体であることが好ましい。好適な態様においては、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、さらに(D)熱硬化性成分を含有し、好ましくはさらに着色剤(G)を含有するソルダーレジスト用である。

【0010】

さらに本発明によれば、前記光硬化性熱硬化性樹脂組成物を、キャリアフィルムに塗布・乾燥して得られる光硬化性熱硬化性のドライフィルム、及び、前記光硬化性熱硬化性樹脂組成物又はドライフィルムを光硬化、好ましくは波長350nm～410nmの光源にてパターン状に光硬化して得られる硬化物が提供される。

さらにまた、本発明によれば、前記光硬化性熱硬化性樹脂組成物又はドライフィルムを、活性エネルギー線の照射、好ましくは紫外線の直接描画によりパターン状に光硬化させた後、熱硬化して得られる硬化皮膜を有するプリント配線板も提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、アルカリ水溶液により現像可能とする成分として、エポキシ樹脂を出発原料としていないカルボキシル基含有樹脂(A)を用いているため、含まれる塩素イオン不純物が著しく低くなり、得られる硬化塗膜の電気特性が向上し、またこれと組み合わせて官能基として(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基の少なくとも何れか1種を含有するエラストマー(C)を含有しているため、硬化塗膜の柔軟性が向上し、冷熱サイクルに対するクラック耐性が向上するだけでなく、さらにはソルダーレジストの密着性、特にPCT耐性の向上に効果がある。従って、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いることにより、半導体パッケージ用ソルダーレジストとして重要なPCT耐性、HAST耐性、無電解金めっき耐性、冷熱衝撃耐性を有する硬化皮膜を形成できる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

前記したように、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物の特徴は、エポキシ樹脂を出発

10

20

30

40

50

原料としていないカルボキシル基含有樹脂(A)、光重合開始剤(B)及び官能基として(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基の少なくとも何れか1種を含有するエラストマー(C)を含有することを特徴としている。

上記カルボキシル基含有樹脂(A)としては、エポキシ樹脂を出発原料としていないカルボキシル基含有樹脂であれば従来公知の各種カルボキシル基含有樹脂使用できるが、その中でも、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有感光性樹脂が、光硬化性や耐現像性の面から好ましい。そして、その不飽和二重結合は、アクリル酸もしくはメタアクリル酸又はそれらの誘導体由来のものが好ましい。尚、エチレン性不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のみを用いる場合、組成物を光硬化性とするためには、後述するような分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物(感光性モノマー)を併用する必要がある。

【0013】

本発明に用いることができるカルボキシル基含有樹脂(A)の具体例としては、以下に列挙するような化合物(オリゴマー及びポリマーのいずれでもよい)が好ましい。

(1) ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ノボラック型フェノール樹脂、ポリ-p-ヒドロキシスチレン、ナフトールとアルデヒド類の縮合物、ジヒドロキシナフタレンとアルデヒド類との縮合物などの1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドとを反応させて得られる反応生成物に、(メタ)アクリル酸等の不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られる反応生成物に無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、アジピン酸等の多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂。

【0014】

(2) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンカーボネット、プロピレンカーボネットなどの環状カーボネット化合物とを反応させて得られる反応生成物に、不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られる反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂。

【0015】

(3) 脂肪族ジイソシアネート、分岐脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート等のジイソシアネート化合物と、ポリカーボネット系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、アクリル系ポリオール、ビスフェノールA系アルキレンオキシド付加体ジオール、フェノール性ヒドロキシル基及びアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物等のジオール化合物の重付加反応によるウレタン樹脂の末端に酸無水物を反応させてなる末端カルボキシル基含有ウレタン樹脂。

【0016】

(4) ジイソシアネートと、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸等のカルボキシル基含有ジアルコール化合物と、ジオール化合物との重付加反応によるカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合成中に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の分子中に1つの水酸基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を加え、末端(メタ)アクリル化したカルボキシル基含有ウレタン樹脂。

【0017】

(5) ジイソシアネートと、カルボキシル基含有ジアルコール化合物と、ジオール化合物との重付加反応によるカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合成中に、イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリアクリレートの等モル反応物など、分子中に1つのイソシアネート基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を加え、末端(メタ)アクリル化したカルボキシル基含有ウレタン樹脂。

【0018】

(6) (メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸と、スチレン、-メチルスチレン、低級アルキル(メタ)アクリレート、イソブチレン等の不飽和基含有化合物との共重合に

10

20

30

40

50

より得られるカルボキシル基含有樹脂。

【0019】

(7) 後述するような多官能オキセタン樹脂に、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸を反応させ、生じた1級の水酸基に、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等の2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有ポリエステル樹脂に、さらにグリシジル(メタ)アクリレート、-メチルグリシジル(メタ)アクリレート等の1分子中に1つのエポキシ基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂。

【0020】

(8) 前記(1)～(7)のカルボキシル基含有樹脂に、1分子中に環状エーテル基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加させたカルボキシル基含有感光性樹脂。 10

なお、本明細書において、(メタ)アクリレートとは、アクリレート、メタクリレート及びそれらの混合物を総称する用語で、他の類似の表現についても同様である。

【0021】

本発明に用いられるカルボキシル基含有樹脂(A)は、エポキシ樹脂を出発原料として用いていないため、ハロゲン化物含有量が非常に少ないといった特徴がある。本発明に用いられるカルボキシル基含有樹脂の塩素イオン不純物含有量は0～100 ppm、より好ましくは0～50 ppm、さらに好ましくは0～30 ppmである。

【0022】

また、本発明に用いられるカルボキシル基含有樹脂(A)は、水酸基を含まない樹脂を容易に得ることができる。一般的に水酸基の存在は水素結合による密着性の向上など優れた特徴も有しているが、著しく耐湿性を低下させることができ。以下に、一般的なソルダーレジストに使用されているエポキシアクリレート変性樹脂と比較した本発明のカルボキシル基含有樹脂の優れた点を説明する。 20

【0023】

塩素分のないフェノールノボラック樹脂は、容易に入手することができる。これをアルキルオキシド変性したフェノール樹脂の部分的なアクリル化、及び酸無水物の導入により、二重結合等量300～550、酸価40～120 mg KOH/gの範囲で理論上水酸基を有さない樹脂を得ることが可能である。

一方、類似のフェノールノボラック樹脂より合成されたエポキシ樹脂のエポキシ基を全てアクリル化し、全ての水酸基に酸無水物を導入すると、二重結合等量400～500で酸価が非常に大きくなってしまい、露光後でも耐現像性を有する塗膜が得られなくなる。さらには、酸価が高いことから、耐水性に劣り、絶縁信頼性、PCT耐性を著しく低下させる。即ち、類似のフェノールノボラック型エポキシ樹脂より誘導されたエポキシアクリレート系樹脂から完全に水酸基を無くすことは非常に困難である。 30

【0024】

また、ウレタン樹脂も、水酸基とイソシアネート基の当量を合わせることにより、水酸基を含まない樹脂を容易に合成することができる。好ましい樹脂は、ホスゲンを出発原料として用いていないイソシアネート化合物、エピハロヒドリンを使用しない原料から合成される塩素イオン不純物量0～30 ppmのカルボキシル基含有樹脂であり、さらに好ましくは水酸基を理論上含まないように合成した樹脂である。 40

このような観点から、先に具体例として示したカルボキシル基含有樹脂(1)～(5)が特に好ましく用いることができる。

【0025】

また、先に示した不飽和基含有化合物との共重合により得られるカルボキシル基含有樹脂(6)に対し、一分子中に環状エーテル基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物として3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレートを反応させたカルボキシル基含有感光性樹脂も、脂環式エポキシを使用していることから塩素イオン不純物が少なく、好適に用いることができる。

【0026】

10

20

30

40

50

一方、カルボキシル基含有樹脂(6)に、1分子中に環状エーテル基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物としてグリシジルメタアクリレートを反応させたものや、不飽和基含有化合物としてグリシジルメタアクリレートを共重合させたものは、塩素イオン不純物量が多くなる懸念がある。また、ウレタン樹脂の合成の際にジオール化合物としてエポキシアクリレート変性原料を使用することもできる。塩素イオン不純物は入ってしまうが、塩素イオン不純物量をコントロールできるといった点から使用することは可能である。

【0027】

上記のようなカルボキシル基含有樹脂(A)は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数のカルボキシル基を有するため、アルカリ水溶液による現像が可能になる。

また、上記カルボキシル基含有樹脂(A)の酸価は、40～150mg KOH/gの範囲が望ましく、より好ましくは40～130mg KOH/gの範囲である。カルボキシル基含有樹脂の酸価が40mg KOH/g未満であるとアルカリ現像が困難となり、一方、150mg KOH/gを超えると現像液による露光部の溶解が進むために、必要以上にラインが痩せたり、場合によっては、露光部と未露光部の区別なく現像液で溶解剥離してしまい、正常なレジストパターンの描画が困難となるので好ましくない。

【0028】

また、上記カルボキシル基含有樹脂(A)の重量平均分子量は、樹脂骨格により異なるが、一般的に2,000～150,000、さらには5,000～100,000の範囲にあるものが好ましい。重量平均分子量が2,000未満であると、タックフリー性能が劣ることがあり、露光後の塗膜の耐湿性が悪く、現像時に膜減りが生じ、解像度が大きく劣ることがある。一方、重量平均分子量が150,000を超えると、現像性が著しく悪くなることがある、貯蔵安定性が劣ることがある。

【0029】

このようなカルボキシル基含有樹脂(A)の配合量は、全組成物中に、20～60質量%、好ましくは30～50質量%である。上記範囲より少ない場合、塗膜強度が低下したりするので好ましくない。一方、上記範囲より多い場合、粘性が高くなったり、塗布性等が低下するので好ましくない。

【0030】

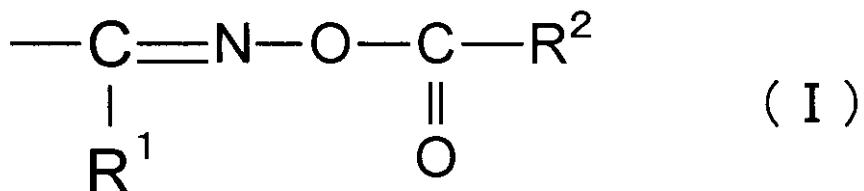
光重合開始剤(B)としては、下記一般式(I)で表される基を有するオキシムエステル系光重合開始剤(B1)、下記一般式(II)で表される基を有する-アミノアセトフェノン系光重合開始剤(B2)、及び下記式(III)で表される基を有するアシルホスフインオキサイド系光重合開始剤(B3)からなる群から選択される1種以上の光重合開始剤を使用することが好ましい

10

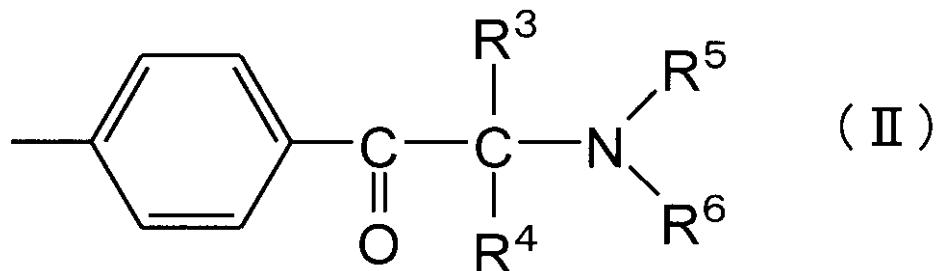
20

30

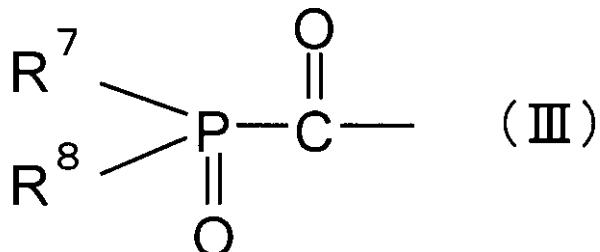
【化1】



10



20



(式中、

R¹は、水素原子、フェニル基（炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい）、炭素数1～20のアルキル基（1個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に1個以上の酸素原子を有していてもよい）、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルカノイル基又はベンゾイル基（炭素数が1～6のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい）を表し、

R²は、フェニル基（炭素数1～6のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい）、炭素数1～20のアルキル基（1個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に1個以上の酸素原子を有していてもよい）、炭素数5～8のシクロアルキル基、炭素数2～20のアルカノイル基又はベンゾイル基（炭素数が1～6のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい）を表し、

R³及びR⁴は、それぞれ独立に、炭素数1～12のアルキル基又はアリールアルキル基を表し、

R⁵及びR⁶は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、又は2つが結合した環状アルキルエーテル基を表し、

R⁷及びR⁸は、それぞれ独立に、炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アリール基、又はハロゲン原子、アルキル基若しくはアルコキシ基で置換されたアリール基を表し、但し、R⁷及びR⁸の一方は、R-C(=O)-基（ここでRは、炭素数1～20の炭化水素基）を表してもよい）。

【0031】

前記一般式(I)で表される基を有するオキシムエステル系光重合開始剤としては、好みしくは、下記式(IV)で表される2-(アセチルオキシミノメチル)チオキサンテン

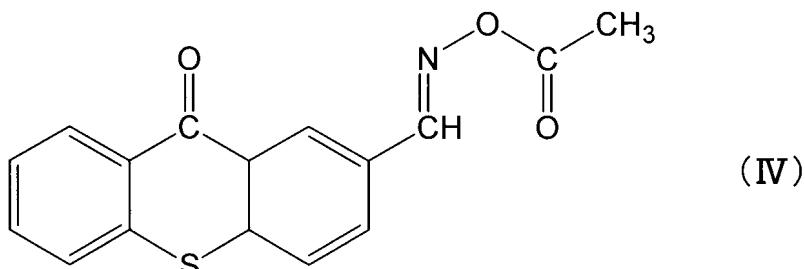
30

40

50

- 9 - オン、下記一般式 (V) で表される化合物、下記一般式 (VI) で表される化合物が挙げられる。中でも、下記式 (IV) で表される 2 - (アセチルオキシイミノメチル) チオキサンテン - 9 - オン、及び式 (V) で表される化合物がより好ましい。

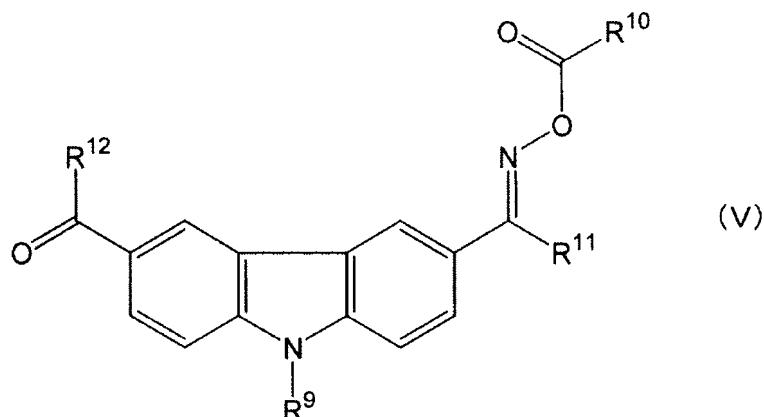
【化 2】



10

【0032】

【化 3】



20

(式中、

R⁹ は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2 ~ 12 のアルカノイル基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基 (アルコキシル基を構成するアルキル基の炭素数が 2 以上の場合、アルキル基は 1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、又はフェノキシカルボニル基を表し、

R¹⁰、R¹² は、それぞれ独立に、フェニル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基 (1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルカノイル基又はベンゾイル基 (炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい) を表し、

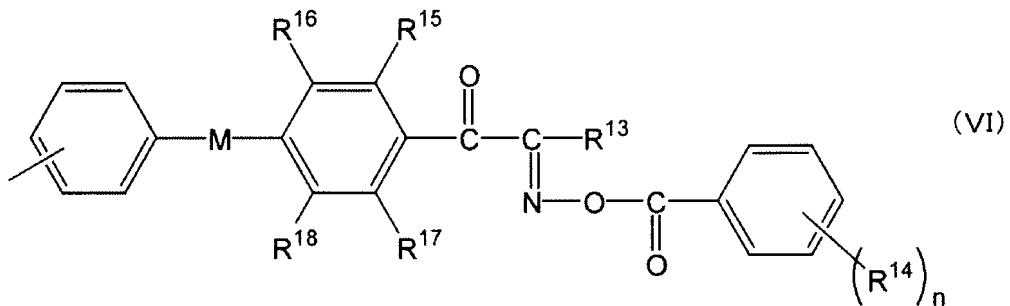
R¹¹ は、水素原子、フェニル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基 (1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルカノイル基又はベンゾイル基 (炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい) を表す。)

【0033】

30

40

【化4】



10

(式中、

R^{1~3} 及び R^{1~4} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基を表し、R^{1~5}、R^{1~6}、R^{1~7} 及び R^{1~8} は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表し、

n は 0 ~ 5 の整数を表す。)

【0034】

前記一般式 (I) で表される基を有するオキシムエステル系光重合開始剤の市販品としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製の CGI-325、イルガキュア OXE 01、イルガキュア OXE 02 等が挙げられる。これらのオキシムエステル系光重合開始剤は、単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

20

【0035】

前記一般式 (II) で表される基を有する - アミノアセトフェノン系光重合開始剤としては、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、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、N, N - ジメチルアミノアセトフェノンなどが挙げられる。市販品としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア-907、イルガキュア-369、イルガキュア-379 などが挙げられる。

30

【0036】

前記一般式 (III) で表される基を有するアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、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、ビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ペンチルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。市販品としては、BASF 社製のルシリント PO、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア-819 などが挙げられる。

30

【0037】

このような光重合開始剤 (B) の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂 (A) 100 質量部に対して、0.01 ~ 30 質量部、好ましくは 0.5 ~ 15 質量部の範囲が望ましい。0.01 質量部未満であると、銅上での光硬化性が不足し、塗膜が剥離したり、耐薬品性等の塗膜特性が低下するので好ましくない。一方、30 質量部を超えると、光重合開始剤 (B) のソルダーレジスト塗膜表面での光吸収が激しくなり、深部硬化性が低下する傾向があるために好ましくない。

40

なお、前記式 (I) で表される基を有するオキシムエステル系光重合開始剤の場合、その配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂 (A) 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 ~ 20 質量部、より好ましくは 0.01 ~ 5 質量部の範囲から選ぶことが望ましい。

【0038】

他に本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物に好適に用いることができる光重合開始剤、光開始助剤及び増感剤としては、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、アントラキ

50

ノン化合物、チオキサントン化合物、ケタール化合物、ベンゾフェノン化合物、キサントン化合物、及び3級アミン化合物等を挙げることができる。

【0039】

ベンゾイン化合物の具体例を挙げると、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、ベンゾインイソプロピルエーテルである。

【0040】

アセトフェノン化合物の具体例を挙げると、例えば、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、1,1-ジクロロアセトフェノンである。

【0041】

アントラキノン化合物の具体例を挙げると、例えば、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンである。

【0042】

チオキサントン化合物の具体例を挙げると、例えば、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-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンである。

【0043】

ケタール化合物の具体例を挙げると、例えば、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールである。

【0044】

ベンゾフェノン化合物の具体例を挙げると、例えば、ベンゾフェノン、4-ベンゾイルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-エチルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-プロピルジフェニルスルフィドである。

【0045】

3級アミン化合物の具体例を挙げると、例えば、エタノールアミン化合物、ジアルキルアミノベンゼン構造を有する化合物、例えば、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン(日本曹達社製ニッソキュア-MA BP)、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(保土ヶ谷化学社製EAB)などのジアルキルアミノベンゾフェノン、7-(ジエチルアミノ)-4-メチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(7-(ジエチルアミノ)-4-メチルクマリン)等のジアルキルアミノ基含有クマリン化合物、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル(日本化薬社製カヤキュア-EPA)、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル(インターナショナルバイオ-シンセエティックス社製Quantacure DMB)、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル(インターナショナルバイオ-シンセエティックス社製Quantacure BEA)、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエチルエステル(日本化薬社製カヤキュア-DMBI)、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル(Vank Dyk社製E solo 507)、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(保土ヶ谷化学社製EAB)である。

【0046】

上記した中でも、チオキサントン化合物及び3級アミン化合物が好ましい。本発明の組成物には、チオキサントン化合物が含まれることが深部硬化性の面から好ましく、中でも、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-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物が好ましい。

【0047】

このようなチオキサントン化合物の配合量としては、上記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下の割合である。チオキサントン化合物の配合量が多すぎると、厚膜硬化性が低下して、製品のコストアップに繋がるので、好ましくない。

10

20

30

40

50

【0048】

3級アミン化合物としては、ジアルキルアミノベンゼン構造を有する化合物が好ましく、中でも、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、最大吸収波長が350～410nmにあるジアルキルアミノ基含有クマリン化合物が特に好ましい。ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物としては、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンが、毒性も低く好ましい。最大吸収波長が350～410nmにあるジアルキルアミノ基含有クマリン化合物は、最大吸収波長が紫外線領域にあるため、着色が少なく、無色透明な感光性組成物はもとより、着色顔料を用い、着色顔料自体の色を反映した着色ソルダーレジスト膜を提供することが可能となる。特に、7-(ジエチルアミノ)-4-メチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オンが波長400～410nmのレーザー光に対して優れた増感効果を示すことから好ましい。10

【0049】

このような3級アミン化合物の配合量としては、上記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.1～10質量部の割合である。3級アミン化合物の配合量が0.1質量部以下であると、十分な増感効果を得ることができない傾向にある。20質量部を超えると、3級アミン化合物による乾燥ソルダーレジスト塗膜の表面での光吸収が激しくなり、深部硬化性が低下する傾向がある。

【0050】

これらの光重合開始剤、光開始助剤及び増感剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用することができる。20

このような光重合開始剤、光開始助剤、及び増感剤の総量は、前記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して35質量部以下となる範囲であることが好ましい。35質量部を超えると、これらの光吸収により深部硬化性が低下する傾向にある。

【0051】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物に用いられる官能基として(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基の少なくとも何れか1種を含有するエラストマー(C)は、得られる硬化塗膜の柔軟性を向上させ、冷熱サイクルに対するクラック耐性が向上するだけでなく、さらにはソルダーレジストの密着性、特にPCT耐性の向上に効果がある。さらに、エラストマーの骨格としては、ブタジエン誘導体が上記特性を付与するために好適である。30

【0052】

官能基として(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基の少なくとも何れか1種を含有するエラストマー(C)の具体例を示す。酸無水物基を含有するものとしては、Ricon130MA8、Ricon130MA13、Ricon130MA20、Ricon131MA5、Ricon131MA10、Ricon131MA17、Ricon131MA20、Ricon184MA6、Ricon156MA17(以上、サートマー社製の商品名)などが挙げられる。また、(メタ)アクリル基を有するものとしてはCN301、CN307(以上、サートマー社製の商品名)、BAC-45(大阪有機化学工業(株)製の商品名)などが挙げられる。更にカルボキシル基を有するものとしては、両末端カルボキシル基変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体などを用いることができる。また、エポキシ基、カルボキシル基を有するものとしては、種々の骨格を有するエポキシ樹脂の一部または全部のエポキシ基を両末端カルボン酸変性型ブタジエン-アクリロニトリル共重合体で変性したエラストマーなどを用いることができる。40

【0053】

このような官能基として(メタ)アクリロイル基、酸無水物基、カルボキシル基、エポキシ基の少なくとも何れか1種を含有するエラストマー(C)の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して、5質量部以上、60質量部以下が適当であり、さらに好ましくは10質量部以上、50質量部以下である。5質量部未満では上記50

官能基含有エラストマーの効果が確認されず、一方、60質量部を超えると塗膜のタック性の悪化、現像不良などを引き起こすおそれがあるので好ましくない。

【0054】

さらに本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物には、耐熱性を付与するために、熱硬化性成分(D)を加えることができる。本発明に用いられる熱硬化成分(D)としては、プロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂、マレイミド化合物、ベンゾオキサジン樹脂、カルボジイミド樹脂、シクロカーボネート化合物、多官能エポキシ化合物、多官能オキセタン化合物、エピスルフィド樹脂などの公知慣用の熱硬化性樹脂が使用できる。これらの中でも好ましい熱硬化成分(D)は、1分子中に2個以上の環状エーテル基及び/又は環状チオエーテル基(以下、環状(チオ)エーテル基と略称する)を有する熱硬化性成分である。これら環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分(D)は、市販されている種類が多く、その構造によって多様な特性を付与することができる。

10

【0055】

このような分子中に2つ以上の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分(D)は、分子中に3、4又は5員環の環状エーテル基、又は環状チオエーテル基のいずれか一方又は2種類の基を2個以上有する化合物であり、例えば、分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する化合物、すなわち多官能エポキシ化合物(D-1)、分子中に少なくとも2つ以上のオキセタニル基を有する化合物、すなわち多官能オキセタン化合物(D-2)、分子中に2個以上のチオエーテル基を有する化合物、すなわちエピスルフィド樹脂(D-3)などが挙げられる。

20

【0056】

前記多官能エポキシ化合物(D-1)としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製のjER828、jER834、jER1001、jER1004、大日本インキ化学工業社製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成社製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル社製のD.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社のアラルダイド6071、アラルダイド6084、アラルダイドGY250、アラルダイドGY260、住友化学工業社製のスミ-エポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128、旭化成工業社製のA.E.R.330、A.E.R.331、A.E.R.661、A.E.R.664等(何れも商品名)のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のjERYL903、大日本インキ化学工業社製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成社製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル社製のD.E.R.542、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド8011、住友化学工業社製のスミ-エポキシESB-400、ESB-700、旭化成工業社製のA.E.R.711、A.E.R.714等(何れも商品名)のプロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のjER152、jER154、ダウケミカル社製のD.E.N.431、D.E.N.438、大日本インキ化学工業社製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成社製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドECN1235、アラルダイドECN1273、アラルダイドECN1299、アラルダイドXPY307、日本化薬社製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、NC-3000H、住友化学工業社製のスミ-エポキシESCN-195X、ESCN-220、旭化成工業社製のA.E.R.ECN-235、ECN-299等(何れも商品名)のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業社製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン社製jER807、東都化成社製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドXPY306等(何れも商品名)のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成社製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000(商品名)等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジ

30

40

50

ヤパンエポキシレジン社製のj E R 6 0 4、東都化成社製のエポトートY H - 4 3 4、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドM Y 7 2 0、住友化学工業社製のスミ・エポキシE L M - 1 2 0等(何れも商品名)のグリシジルアミン型エポキシ樹脂;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドC Y - 3 5 0(商品名)等のヒダントイイン型エポキシ樹脂;ダイセル化学工業社製のセロキサイド2 0 2 1、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドC Y 1 7 5、C Y 1 7 9等(何れも商品名)の脂環式エポキシ樹脂;ジャパンエポキシレジン社製のY L - 9 3 3、ダウケミカル社製のT . E . N .、E P P N - 5 0 1、E P P N - 5 0 2等(何れも商品名)のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂;ジャパンエポキシレジン社製のY L - 6 0 5 6、Y X - 4 0 0 0、Y L - 6 1 2 1(何れも商品名)等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物;日本化薬社製E B P S - 2 0 0、旭電化工業社製E P X - 3 0、大日本インキ化学工業社製のE X A - 1 5 1 4(商品名)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂;ジャパンエポキシレジン社製のj E R 1 5 7 S(商品名)等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂;ジャパンエポキシレジン社製のj E R Y L - 9 3 1、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイド1 6 3等(何れも商品名)のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂;チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルダイドP T 8 1 0、日産化学工業社製のT E P I C等(何れも商品名)の複素環式エポキシ樹脂;日本油脂社製ブレンマーD G T等のジグリシジルフタレート樹脂;東都化成社製Z X - 1 0 6 3等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂;新日鐵化学社製E S N - 1 9 0、E S N - 3 6 0、大日本インキ化学工業社製H P - 4 0 3 2、E X A - 4 7 5 0、E X A - 4 7 0 0等のナフタレン基含有エポキシ樹脂;大日本インキ化学工業社製H P - 7 2 0 0、H P - 7 2 0 0 H等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、E X A - 4 8 1 6、E X A - 4 8 2 2、E X A - 4 8 5 0シリーズの柔軟強靭エポキシ樹脂;日本油脂社製C P - 5 0 S、C P - 5 0 M等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂;さらにシクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、特にノボラック型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物が好ましい。

【0057】

30

前記多官能オキセタン化合物(D-2)としては、ビス[(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、1,4-ビス[(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレートやそれらのオリゴマー又は共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタンアルコールとノボラック樹脂、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、又はシルセスキオキサンなどの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物などが挙げられる。その他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体なども挙げられる。

40

【0058】

前記分子中に2つ以上の環状チオエーテル基を有するエピスルフィド樹脂(D-3)としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製のY L 7 0 0 0(ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂)や、東都化成(株)製Y S L V - 1 2 0 T Eなどが挙げられる。また、同様の合成方法を用いて、ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の酸素原子を硫黄原子に置き換えたエピスルフィド樹脂なども用いることができる。

【0059】

前記分子中に2つ以上の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分(D)の配合量

50

は、前記カルボキシル基含有樹脂(A)のカルボキシル基 1 当量に対して、好ましくは 0 . 6 ~ 2 . 5 当量、より好ましくは、0 . 8 ~ 2 . 0 当量となる範囲である。分子中に 2 つ以上の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分(D)の配合量が 0 . 6 未満である場合、ソルダーレジスト膜にカルボキシル基が残り、耐熱性、耐アルカリ性、電気絶縁性などが低下するので、好ましくない。一方、2 . 5 当量を超える場合、低分子量の環状(チオ)エーテル基が乾燥塗膜に残存することにより、塗膜の強度などが低下するので、好ましくない。

【 0 0 6 0 】

また、好適に用いることができる熱硬化成分(D)として、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体などのアミノ樹脂が挙げられる。例えはメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物及びメチロール尿素化合物などがある。さらに、アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物及びアルコキシメチル化尿素化合物は、それぞれのメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物及びメチロール尿素化合物のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えはメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等とすることができる。特に人体や環境に優しいホルマリン濃度が 0 . 2 % 以下のメラミン誘導体が好ましい。

【 0 0 6 1 】

これらの市販品としては、例えはサイメル 3 0 0 、同 3 0 1 、同 3 0 3 、同 3 7 0 、同 3 2 5 、同 3 2 7 、同 7 0 1 、同 2 6 6 、同 2 6 7 、同 2 3 8 、同 1 1 4 1 、同 2 7 2 、同 2 0 2 、同 1 1 5 6 、同 1 1 5 8 、同 1 1 2 3 、同 1 1 7 0 、同 1 1 7 4 、同 U F R 6 5 、同 3 0 0 (以上、三井サイアナミッド(株)製) 、ニカラック M x - 7 5 0 、同 M x - 0 3 2 、同 M x - 2 7 0 、同 M x - 2 8 0 、同 M x - 2 9 0 、同 M x - 7 0 6 、同 M x - 7 0 8 、同 M x - 4 0 、同 M x - 3 1 、同 M s - 1 1 、同 M w - 3 0 、同 M w - 3 0 H M 、同 M w - 3 9 0 、同 M w - 1 0 0 L M 、同 M w - 7 5 0 L M 、(以上、(株)三和ケミカル製) 等を挙げることができる。

上記熱硬化成分は単独又は 2 種以上を併用することができる。

【 0 0 6 2 】

また、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物には、組成物の硬化性及び得られる硬化膜の強靭性を向上させるために 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を有する化合物(E)を加えることができる。このような 1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を有する化合物(E)は、1 分子中に 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物、すなわちポリイソシアネート化合物(E - 1)、又は 1 分子中に 2 個以上のブロック化イソシアネート基を有する化合物、すなわちブロックイソシアネート化合物(E - 2)などが挙げられる。

【 0 0 6 3 】

前記ポリイソシアネート化合物(E - 1)としては、例えは、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートが用いられる。芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、4 , 4 ' - デ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、2 , 6 - トリレンジイソシアネート、ナフタレン - 1 , 5 - デイソシアネート、o - キシリレンジイソシアネート、m - キシリレンジイソシアネート及び 2 , 4 - トリレンダイマーが挙げられる。脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、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、4 , 4 - メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート) 及びイソホロンジイソシアネートが挙げられる。脂環式ポリイソシアネートの具体例としてはビシクロヘプタントリイソシアネートが挙げられる。並びに先に挙げられたイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体及びイソシアヌレート体が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0064】

ブロックイソシアネート化合物(E - 2)に含まれるブロック化イソシアネート基は、イソシアネート基がブロック剤との反応により保護されて一時的に不活性化された基である。所定温度に加熱されたときにそのブロック剤が解離してイソシアネート基が生成する。

【0065】

ブロックイソシアネート化合物(E - 2)としては、イソシアネート化合物(c)とイソシアネートブロック剤(d)との付加反応生成物が用いられる。ブロック剤と反応し得るイソシアネート化合物(c)としては、イソシアヌレート型、ピウレット型、アダクト型等が挙げられる。このイソシアネート化合物(c)としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートが用いられる。芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート、脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、先に例示したような化合物が挙げられる。

【0066】

イソシアネートブロック剤(d)としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール及びエチルフェノール等のフェノール系ブロック剤； - カブロラクタム、 - パレロラクタム、 - ブチロラクタム及び - プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチル及びアセチルアセトンなどの活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、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メチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル及び乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤；ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、 t - ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド及びマレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアミン系ブロック剤；イミダゾール、2 - エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；メチレンイミン及びプロピレンイミン等のイミン系ブロック剤等が挙げられる。

【0067】

ブロックイソシアネート化合物(E - 2)は市販のものであってもよく、例えば、スミジュールBL - 3175、BL - 4165、BL - 1100、BL - 1265、デスマジュールTPLS - 2957、TPLS - 2062、TPLS - 2078、TPLS - 2117、デスマサークM2170、デスマサークM2265(以上、住友バイエルウレタン社製、商品名)、コロネット2512、コロネット2513、コロネット2520(以上、日本ポリウレタン工業社製、商品名)、B - 830、B - 815、B - 846、B - 870、B - 874、B - 882(以上、三井武田ケミカル社製、商品名)、TPA - B80E、17B - 60PX、E402 - B80T(以上、旭化成ケミカルズ社製、商品名)等が挙げられる。なお、スミジュールBL - 3175、BL - 4265はブロック剤としてメチルエチルオキシムを用いて得られるものである。

【0068】

上記の1分子中に2個以上のイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を有する化合物(E)は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

このような1分子中に2個以上のイソシアネート基又はブロック化イソシアネート基を有する化合物(E)の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して、1 ~ 100質量部、より好ましくは、2 ~ 70質量部の割合が適當である。前記配合量が、1質量部未満の場合、十分な塗膜の強靭性が得られず、好ましくない。一方、100質量部を超えた場合、保存安定性が低下するので好ましくない。

10

20

30

40

50

【0069】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物には、水酸基やカルボキシル基とイソシアネート基との硬化反応を促進させるためにウレタン化触媒(F)を加えることができる。ウレタン化触媒(F)としては錫系触媒(F-1)、金属塩化物(F-2)、金属アセチルアセトネート塩(F-3)、金属硫酸塩(F-4)、アミン化合物(F-5)、又は/及びアミン塩(F-6)よりなる群から選択される1種以上のウレタン化触媒を使用することが好ましい。

【0070】

前記錫系触媒(F-1)としては、例えばスタナスオクトエート、ジブチルすずジラウレートなどの有機すず化合物、無機すず化合物などが挙げられる。

10

【0071】

前記金属塩化物(F-2)としては、Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu又はAlからなる金属の塩化物で、例えば、塩化第二コバルト、塩化第一ニッケル、塩化第二鉄などが挙げられる。

【0072】

前記金属アセチルアセトネート塩(F-3)としては、Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu又はAlからなる金属のアセチルアセトネート塩であり、例えば、コバルトアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネートなどが挙げられる。

【0073】

前記金属硫酸塩(F-4)としては、Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu又はAlからなる金属の硫酸塩で、例えば、硫酸銅などが挙げられる。

20

【0074】

前記アミン化合物(F-5)としては、例えば、従来公知のトリエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N,N,N',N",N"-ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、N,N-ジメチルエタノールアミン、ジモルホリノジエチルエーテル、N-メチルイミダゾール、ジメチルアミノピリジン、トリアジン、N'--(2-ヒドロキシエチル)-N,N,N'-トリメチルービス(2-アミノエチル)エーテル、N,N-ジメチルヘキサノールアミン、N,N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N,N,N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)-N,N',N",N"-テトラメチルジエチレントリアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N',N",N"-テトラメチルジエチレントリアミン、N,N,N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)プロパンジアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ビス(N,N-ジメチルアミノプロピル)アミン、ビス(N,N-ジメチルアミノプロピル)イソプロパノールアミン、2-アミノキヌクリジン、3-アミノキヌクリジン、4-アミノキヌクリジン、2-キヌクリジオール、3-キヌクリジノール、4-キヌクリジノール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(3'-アミノプロピル)イミダゾール、1-(3'-アミノプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(3'-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、1-(3'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、N,N-ジメチルアミノプロピル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジメチルアミノプロピル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、N,N-ジメチルアミノエチル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジメチルアミノエチル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、メラミン又は/及びベンゾグアナミンなどが挙げられる。

30

40

50

【0075】

前記アミン塩（F-6）としては、例えば、DBU（1,8-ジアザ-ビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7）の有機酸塩系のアミン塩などが挙げられる。

【0076】

前記ウレタン化触媒（F）の配合量は、通常の量的割合で充分であり、例えばカルボキシル基含有樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～10.0質量部である。

【0077】

上記分子中に2つ以上の環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化性成分（D）を使用する場合、熱硬化触媒を含有することが好ましい。そのような熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、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、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物、アジピン酸ジヒドロジド、セバシン酸ジヒドロジド等のヒドロジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物などが挙げられる。また、市販されているものとしては、例えば四国化成工業社製の2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（いずれもイミダゾール系化合物の商品名）、サンアプロ社製のU-CAT（登録商標）3503N、U-CAT3502T（いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002（いずれも二環式アミジン化合物及びその塩）などが挙げられる。特に、これらに限られるものではなく、エポキシ樹脂やオキセタン化合物の熱硬化触媒、もしくはエポキシ基及び/又はオキセタニル基とカルボキシル基の反応を促進するものであればよく、単独で又は2種以上を混合して使用してもかまわない。また、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のS-トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれら密着性付与剤としても機能する化合物を前記熱硬化触媒と併用する。

【0078】

これら熱硬化触媒の配合量は、通常の量的割合で充分であり、例えばカルボキシル基含有樹脂（A）又は分子中に2つ以上の環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化性成分（D）100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～15.0質量部である。

【0079】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、着色剤（G）を配合することができる。着色剤としては、赤（G-1）、青（G-2）、緑（G-3）、黄（G-4）などの慣用公知の着色剤を使用することができ、顔料、染料、色素のいずれでもよい。但し、環境負荷低減並びに人体への影響の観点からハロゲンを含有しないことが好ましい。

【0080】

赤色着色剤（G-1）：

赤色着色剤としてはモノアゾ系、ジズアゾ系、アゾレーキ系、ベンズイミダゾロン系、ペリレン系、ジケトピロロピロール系、縮合アゾ系、アントラキノン系、キナクリドン系などがあり、具体的には以下のようないカラ-インデックス（C.I.；ザソサイエティオブダイヤーズアンドカラリスト（The Society of Dyers and Colourists）発行）番号が付されているものが挙げられる。

モノアゾ系：Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23

10

20

30

40

50

, 31, 32, 112, 114, 146, 147, 151, 170, 184, 187, 188, 193, 210, 245, 253, 258, 266, 267, 268, 269。

ジスアゾ系 : Pigment Red 37, 38, 41。

モノアゾレーキ系 : Pigment Red 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53:1, 53:2, 57:1, 58:4, 63:1, 63:2, 64:1, 68。

ベンズイミダゾロン系 : Pigment Red 171, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 185, Pigment Red 208。

ペリレン系 : Solvent Red 135, Solvent Red 179, Pigment Red 123, Pigment Red 149, Pigment Red 166, Pigment Red 178, Pigment Red 179, Pigment Red 190, Pigment Red 194, Pigment Red 224。

ジケトピロロピロール系 : Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 264, Pigment Red 270, Pigment Red 272。

縮合アゾ系 : Pigment Red 220, Pigment Red 144, Pigment Red 166, Pigment Red 214, Pigment Red 220, Pigment Red 221, Pigment Red 242。

アンスラキノン系 : Pigment Red 168, Pigment Red 177, Pigment Red 216, Solvent Red 149, Solvent Red 150, Solvent Red 52, Solvent Red 207。

キナクリドン系 : Pigment Red 122, Pigment Red 202, Pigment Red 206, Pigment Red 207, Pigment Red 209。

【0081】

青色着色剤 (G-2) :

青色着色剤としてはフタロシアニン系、アントラキノン系があり、顔料系はピグメント (Pigment) に分類されている化合物、具体的には、下記のようなものを挙げができる : Pigment Blue 15, Pigment Blue 15:1, Pigment Blue 15:2, Pigment Blue 15:3, Pigment Blue 15:4, Pigment Blue 15:6, Pigment Blue 16, Pigment Blue 60。

染料系としては、Solvent Blue 35, Solvent Blue 63, Solvent Blue 68, Solvent Blue 70, Solvent Blue 83, Solvent Blue 87, Solvent Blue 94, Solvent Blue 97, Solvent Blue 122, Solvent Blue 136, Solvent Blue 67, Solvent Blue 70等を使用することができる。上記以外にも、金属置換もしくは無置換のフタロシアニン化合物も使用することができる。

【0082】

緑色着色剤 (G-3) :

緑色着色剤としては、同様にフタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレン系があり、具体的にはPigment Green 7, Pigment Green 36, Solvent Green 3, Solvent Green 5, Solvent Green 20, Solvent Green 28等を使用することができる。上記以外にも、金属置換もしくは無置換のフタロシアニン化合物も使用することができる。

【0083】

黄色着色剤 (G-4) :

黄色着色剤としてはモノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、アントラキノン系等があり、具体的には以下のものが挙げられる。

アントラキノン系 : Solvent Yellow 163, Pigment Yellow 24, Pigment Yellow 108, Pigment Yellow 193, Pigment Yellow 147, Pigment Yellow 199, Pigment Yellow 202。

イソインドリノン系 : Pigment Yellow 110, Pigment Yellow 109, Pigment Yellow 139, Pigment Yellow 179, Pigment Yellow 185。

縮合アゾ系 : Pigment Yellow 93, Pigment Yellow 94, Pigment Yellow 95, Pigment Yellow 128, Pigment Yellow 155, Pigment Yellow 166, Pigment Yellow 180。

ベンズイミダゾロン系 : Pigment Yellow 120, Pigment Yellow 151, Pigment Yellow 154, Pigment Yellow 156, Pigment Yellow 175, Pigment Yellow 181。

モノアゾ系 : Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 61, 62, 62:1, 65, 73, 74, 75, 97, 100, 104, 105, 111, 116, 167, 168, 169, 182, 183。

ジスアゾ系 : Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 126, 127, 1

10

20

30

40

50

52, 170, 172, 174, 176, 188, 198。

【0084】

その他、色調を調整する目的で紫、オレンジ、茶色、黒などの着色剤を加えてもよい。具体的に例示すれば、Pigment Violet 19、23、29、32、36、38、42、Solvent Violet 13、36、C.I.ピグメントオレンジ1、C.I.ピグメントオレンジ5、C.I.ピグメントオレンジ13、C.I.ピグメントオレンジ14、C.I.ピグメントオレンジ16、C.I.ピグメントオレンジ17、C.I.ピグメントオレンジ24、C.I.ピグメントオレンジ34、C.I.ピグメントオレンジ36、C.I.ピグメントオレンジ38、C.I.ピグメントオレンジ40、C.I.ピグメントオレンジ43、C.I.ピグメントオレンジ46、C.I.ピグメントオレンジ49、C.I.ピグメントオレンジ51、C.I.ピグメントオレンジ61、C.I.ピグメントオレンジ63、C.I.ピグメントオレンジ64、C.I.ピグメントオレンジ71、C.I.ピグメントオレンジ73、C.I.ピグメントブラウン23、C.I.ピグメントブラウン25、C.I.ピグメントブラック1、C.I.ピグメントブラック7等がある。

【0085】

前記したような着色剤(G)の配合割合は、特に制限はないが、前記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0~10質量部、特に好ましくは0.1~5質量部の割合で充分である。

【0086】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物に用いられる分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物(H)は、活性エネルギー線照射により、光硬化して、前記カルボキシル基含有樹脂(A)を、アルカリ水溶液に不溶化、又は不溶化を助けるものである。このような化合物としては、慣用公知のポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、カーボネート(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートなどが使用でき、具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのジアクリレート類；N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類；ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、もしくは-カプロラクトン付加物などの多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、及びこれらのフェノール類のエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などの多価アクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの多価アクリレート類；上記に限らず、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端ポリブタジエン、ポリエステルポリオールなどのポリオールを直接アクリレート化、もしくは、ジイソシアネートを介してウレタンアクリレート化したアクリレート類及びメラミンアクリレート、及び/又は上記アクリレートに対応する各メタクリレート類などが挙げられる。

【0087】

さらに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂に、アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート樹脂や、さらにそのエポキシアクリレート樹脂の水酸基に、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのヒドロキシアクリレートとイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートのハーフウレタン化合物を反応させたエポキシウレタンアクリレート化合物などが、挙げられる。このようなエポキシアクリレート系樹脂は、指触乾燥性を低下させることなく、光硬化性を向上させることができる

【0088】

10

20

30

40

50

このような分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物(H)の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して、5~100質量部、より好ましくは、1~70質量部の割合である。前記配合量が、5質量部未満の場合、光硬化性が低下し、活性エネルギー線照射後のアルカリ現像により、パターン形成が困難となるので、好ましくない。一方、100質量部を超えた場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下して、塗膜が脆くなるので、好ましくない。

【 0089 】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、その塗膜の物理的強度等を上げるために、必要に応じて、フィラー(I)を配合することができる。このようなフィラー(I)としては、公知慣用の無機又は有機フィラーが使用できるが、特に硫酸バリウム、球状シリカ及びタルクが好ましく用いられる。さらに、白色の外観や難燃性を得るために酸化チタンや金属酸化物、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物を体质顔料フィラーとしても使用することができる。これらフィラー(I)の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは200質量部以下、より好ましくは0.1~150質量部、特に好ましくは、1~100質量部である。フィラーの配合量が、200質量部を超えた場合、組成物の粘度が高くなり、印刷性が低下したり、硬化物が脆くなるので好ましくない。

【 0090 】

さらに本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、指触乾燥性の改善、ハンドリング性の改善などを目的にバインダーポリマーを使用することができる。例えばポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ポリエステルウレタン系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリエステルアミド系ポリマー、アクリル系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリ乳酸系ポリマー、フェノキシ系ポリマーなどを用いることができる。これらのバインダーポリマーは、単独で又は2種類以上の混合物として使用することができる。

【 0091 】

さらに、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、上記カルボキシル基含有樹脂(A)の合成や組成物の調整のため、又は基板やキャリアフィルムに塗布するための粘度調整のため、有機溶剤を使用することができる。

【 0092 】

このような有機溶剤としては、ケトン類、芳香族炭化水素類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルアセテート類、エステル類、アルコール類、脂肪族炭化水素、石油系溶剤などが挙げることができる。より具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、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メチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのエステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などである。このような有機溶剤は、単独で又は2種以上の混合物として用いられる。

【 0093 】

一般に、高分子材料の多くは、一度酸化が始まると、次々と連鎖的に酸化劣化が起き、高分子素材の機能低下をもたらすことから、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物には、酸化を防ぐために(1)発生したラジカルを無効化するようなラジカル捕捉剤(J - 1)又は/及び(2)発生した過酸化物を無害な物質に分解し、新たなラジカルが発生しないようにする過酸化物分解剤(J - 2)などの酸化防止剤(J)を添加することができる。特に本発明に用いられるブタジエン系エラストマーを使用する組成物に、酸化防止剤を使

10

20

30

40

50

用すると、PCT耐性が向上し、HAST時の剥がれや変色が少なくなり、効果的である。

【0094】

ラジカル捕捉剤として働く酸化防止剤（J-1）としては、具体的な化合物としては、ヒドロキノン、4-t-ブチルカテコール、2-t-ブチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、2,2-メチレン-ビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)トリオン等のフェノール系、メタキノン、ベンゾキノン等のキノン系化合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、フェノチアジン等のアミン系化合物等などが挙げられる。

【0095】

ラジカル捕捉剤は市販のものであってもよく、例えば、アデカスタブAO-30、アデカスタブAO-330、アデカスタブAO-20、アデカスタブLA-77、アデカスタブLA-57、アデカスタブLA-67、アデカスタブLA-68、アデカスタブLA-87(以上、旭電化社製、商品名)、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、TINUVIN 111FDL、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 292、TINUVIN 5100(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)などが挙げられる。

【0096】

過酸化物分解剤として働く酸化防止剤（J-2）としては、具体的な化合物としてトリフェニルフォスファイト等のリン系化合物、ペンタエリスリトールテトララウリルチオブロピオネート、ジラウリルチオジブロピオネート、ジステアリル3,3'-チオジブロピオネート等の硫黄系化合物などが挙げられる。

【0097】

過酸化物分解剤は市販のものであってもよく、例えば、アデカスタブTPP(旭電化社製、商品名)、マークAO-412S(アデカ・アーガス化学社製、商品名)、スミライザ-TPS(住友化学社製、商品名)などが挙げられる。

上記の酸化防止剤（J）は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0098】

また一般に、高分子材料は光を吸収し、それにより分解・劣化を起こすことから、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物には、紫外線に対する安定化対策を行うために、上記酸化防止剤の他に、紫外線吸収剤（K）を使用することができる。

【0099】

紫外線吸収剤（K）としては、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、シンナメート誘導体、アントラニレート誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体などが挙げられる。ベンゾフェノン誘導体の具体的な例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン及び2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。ベンゾエート誘導体の具体的な例としては、2-エチルヘキシルサリチレート、フェニルサリチレート、p-t-ブチルフェニルサリチレート、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート及びヘキサデシル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどが挙げられる。ベンゾトリアゾール誘導体の具体的な例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-

ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール及び2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。トリアジン誘導体の具体的な例としては、ヒドロキシフェニルトリアジン、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジンなどが挙げられる。

【0100】

紫外線吸収剤(Ｋ)としては市販のものであってもよく、例えば、TINUVIN P S、TINUVIN 99-2、TINUVIN 109、TINUVIN 384-2、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130、TINUVIN 400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 479(以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名)などが挙げられる。

上記の紫外線吸収剤(Ｋ)は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができ、前記酸化防止剤(Ｊ)と併用することで本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物より得られる成形物の安定化が図れる。

【0101】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物には、感度を向上するために連鎖移動剤として公知慣用のNフェニルグリシン類、フェノキシ酢酸類、チオフェノキシ酢酸類、メルカプトニアゾール等を用いることができる。連鎖移動剤の具体例を挙げると例えば、メルカプト琥珀酸、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メチオニン、システイン、チオサリチル酸及びその誘導体等のカルボキシル基を有する連鎖移動剤；メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプトプロパンジオール、メルカプトブタンジオール、ヒドロキシベンゼンチオール及びその誘導体等の水酸基を有する連鎖移動剤；1-ブタンチオール、ブチル-3-メルカプトプロピオネート、メチル-3-メルカプトプロピオネート、2,2-(エチレンジオキシ)ジエタンチオール、エタンチオール、4-メチルベンゼンチオール、ドデシルメルカプタン、プロパンチオール、ブタンチオール、ペンタンチオール、1-オクタンチオール、シクロヘキサンチオール、シクロヘキサンチオール、チオグリセロール、4,4-チオビスベンゼンチオール等である。

【0102】

また、多官能性メルカプタン系化合物を用いることができ、特に限定されるものではないが、例えば、ヘキサン-1,6-ジチオール、デカン-1,10-ジチオール、ジメルカプトジエチルエーテル、ジメルカプトジエチルスルフィド等の脂肪族チオール類、キシリレンジメルカプタン、4,4-ジメルカプトジフェニルスルフィド、1,4-ベンゼンジチオール等の芳香族チオール類；エチレングリコールビス(メルカプトアセテート)、ポリエチレングリコールビス(メルカプトアセテート)、プロピレングリコールビス(メルカプトアセテート)、グリセリントリス(メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトアセテート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(メルカプトアセテート)等の多価アルコールのポリ(メルカプトアセテート)類；エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ポリエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、グリセリントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)類；1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、

10

20

30

40

50

ペンタエリリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)等のポリ(メルカプトブチレート)類を用いることができる。

これらの市販品としては、例えばBMPA、MPM、EHMP、NOMP、MBMP、STMP、TMMP、PEMP、DPMP、及びTEMPIC(以上、堺化学工業(株)製)、カレンズMT-PE1、カレンズMT-BD1、及びカレンズ-NR1(以上、昭和電工(株)製)等を挙げることができる。

【0103】

さらに、連鎖移動剤として働くメルカプト基を有する複素環化合物として、例えば、メルカプト-4-ブチロラクトン(別名: 2-メルカプト-4-ブタノリド)、2-メルカプト-4-メチル-4-ブチロラクトン、2-メルカプト-4-エチル-4-ブチロラクトン、2-メルカプト-4-ブチロチオラクトン、2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-メトキシ-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-エトキシ-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-メチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-(2-メトキシ)エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-(2-エトキシ)エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、2-メルカプト-5-バレロラクトン、2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-メチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-(2-メトキシ)エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルチオ-チアジアゾール、2-メルカプト-6-ヘキサノラクタム、2,4,6-トリメルカプト-s-トリアジン(三協化成株式会社製:商品名ジスネットF)、2-ジブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン(三協化成株式会社製:商品名ジスネットDB)、及び2-アニリノ-4,6-ジメルカプト-s-トリアジン(三協化成株式会社製:商品名ジスネットAF)等が挙げられる。

【0104】

特に、光硬化性熱硬化性樹脂組成物の現像性を損なうことがない連鎖移動剤であるメルカプト基を有する複素環化合物として、メルカプトベンゾチアゾール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1,2,4-トリアゾール、5-メチル-1,3,4-チアジアゾール-2-チオール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾールが好ましい。これらの連鎖移動剤は、単独又は2種以上を併用することができる。

【0105】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物には、層間の密着性、又は感光性樹脂層と基材との密着性を向上させるために密着促進剤を用いることができる。具体的に例を挙げると例えば、ベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール(商品名:川口化学工業(株)製アクセルM)、3-モルホリノメチル-1-フェニル-トリアゾール-2-チオン、5-アミノ-3-モルホリノメチル-チアゾール-2-チオン、2-メルカプト-5-メチルチオ-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ基含有ベンゾトリアゾール、シランカップリング剤などがある。

【0106】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイト、ハイドロタルサイトなどのチキソ化剤を添加することができる。チキソ化剤としての経時安定性は有機ベントナイト、ハイドロタルサイトが好ましく、特にハイドロタルサイトは電気特性に優れている。また、熱重合禁止剤や、シリコン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び/又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤、防錆剤、更にはビスフェノール系、トリアジンチオール系などの銅害防止剤などのような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

【0107】

前記熱重合禁止剤は、前記重合性化合物の熱的な重合又は経時的な重合を防止するため 10 に用いることができる。熱重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル又はアリール置換ハイドロキノン、*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、塩化第一銅、フェノチアジン、クロラニル、ナフチルアミン、*t*-ナフトール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ピクリン酸、4-トルイジン、メチレンブルー、銅と有機キレート剤反応物、サリチル酸メチル、及びフェノチアジン、ニトロソ化合物、ニトロソ化合物とA1とのキレートなどが挙げられる。

【0108】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、例えば前記有機溶剤で塗布方法に適した粘度に調整し、基材上に、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、バーコーター法、スクリーン印刷法、カーテンコート法等の方法により塗布し、約60~100の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥(仮乾燥)させることにより、タックフリーの塗膜を形成できる。その後、接触式(又は非接触方式)により、パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光し、もしくはレーザーダイレクト露光機により直接パターン露光し、未露光部をアルカリ水溶液(例えば0.3~3%炭酸ソーダ水溶液)により現像してレジストパターンが形成される。さらに、熱硬化性成分(D)を含有している組成物の場合、例えば約140~180の温度に加熱して熱硬化させることにより、前記カルボキシル基含有樹脂(A)のカルボキシル基と、分子中に2個以上の環状エーテル基及び/又は環状チオエーテル基を有する熱硬化性成分(D)が反応し、耐熱性、耐薬品性、耐吸湿性、密着性、電気特性などの諸特性に優れた硬化塗膜を形成することができる。尚、熱硬化性成分(D)を含有していない場合でも、熱処理することにより、露光時に未反応の状態で残った光硬化性成分のエチレン性不飽和結合が熱ラジカル重合し、塗膜特性が向上するため、目的・用途により、熱処理(熱硬化)してもよい。

【0109】

上記基材としては、予め回路形成されたプリント配線板やフレキシブルプリント配線板の他、紙-フェノール樹脂、紙-エポキシ樹脂、ガラス布-エポキシ樹脂、ガラス-ポリイミド、ガラス布/不織布-エポキシ樹脂、ガラス布/紙-エポキシ樹脂、合成繊維-エポキシ樹脂、フッ素樹脂・ポリエチレン・PPO・シアネットエステル等の複合材を用いた全てのグレード(FR-4等)の銅張積層板、ポリイミドフィルム、PETフィルム、ガラス基板、セラミック基板、ウエハ板等を用いることができる。

【0110】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を塗布した後に行う揮発乾燥は、熱風循環式乾燥炉、IR炉、ホットプレート、コンベクションオーブンなど(蒸気による空気加熱方式の熱源を備えたものを用いて乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方法及びノズルより支持体に吹き付ける方式)を用いて行うことができる。

【0111】

以下のように本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を塗布し、揮発乾燥した後、得られた塗膜に対し、露光(活性エネルギー線の照射)を行う。塗膜は、露光部(活性エネルギー線により照射された部分)が硬化する。

上記活性エネルギー線照射に用いられる露光機としては、直接描画装置(例えばコンピューターからのCADデータにより直接レーザーで画像を描くレーザーダイレクトイメージング装置)、メタルハライドランプを搭載した露光機、(超)高圧水銀ランプを搭載した露光機、水銀ショートアークランプを搭載した露光機、もしくは(超)高圧水銀ランプなどの紫外線ランプを使用した直接描画装置を用いることができる。活性エネルギー線としては、最大波長が350~410nmの範囲にあるレーザー光を用いていればガスレーザー、固体レーザーどちらでもよい。また、その露光量は膜厚等によって異なるが、一般

10

20

30

40

50

には $5 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ 、好ましくは $5 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ 、さらに好ましくは $5 \sim 50 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内とすることができます。上記直接描画装置としては、例えば日本オルボテック社製、ペンタックス社製等のものを使用することができ、最大波長が $350 \sim 410 \text{ nm}$ のレーザー光を発振する装置であればいずれの装置を用いてもよい。

【0112】

前記現像方法としては、ディッピング法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法等によることができ、現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

【0113】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、液状で直接基材に塗布する方法以外にも、予めポリエチレンテレフタレート等のフィルムにソルダーレジストを塗布・乾燥して形成したソルダーレジスト層を有するドライフィルムの形態で使用することもできる。本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物をドライフィルムとして使用する場合を以下に示す。

【0114】

ドライフィルムは、キャリアフィルムと、ソルダーレジスト層と、必要に応じて用いられる剥離可能なカバーフィルムとが、この順序に積層された構造を有するものである。ソルダーレジスト層は、アルカリ現像性の光硬化性熱硬化性樹脂組成物をキャリアフィルム又はカバーフィルムに塗布・乾燥して得られる層である。キャリアフィルムにソルダーレジスト層を形成した後に、カバーフィルムをその上に積層するか、カバーフィルムにソルダーレジスト層を形成し、この積層体をキャリアフィルムに積層すればドライフィルムが得られる。

【0115】

キャリアフィルムとしては、 $2 \sim 150 \mu\text{m}$ の厚みのポリエチレンフィルム等の熱可塑性フィルムが用いられる。

ソルダーレジスト層は、アルカリ現像性光硬化性熱硬化性樹脂組成物をブレードコーテー、リップコーテー、コンマコーテー、フィルムコーテー等でキャリアフィルム又はカバーフィルムに $10 \sim 150 \mu\text{m}$ の厚さで均一に塗布し乾燥して形成される。

カバーフィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等を使用することができるが、ソルダーレジスト層との接着力が、キャリアフィルムよりも小さいものが良い。

【0116】

ドライフィルムを用いてプリント配線板上に保護膜（永久保護膜）を作製するには、カバーフィルムを剥がし、ソルダーレジスト層と回路形成された基材を重ね、ラミネーター等を用いて張り合わせ、回路形成された基材上にソルダーレジスト層を形成する。形成されたソルダーレジスト層に対し、前記と同様に露光、現像、加熱硬化すれば、硬化塗膜を形成することができる。キャリアフィルムは、露光前又は露光後のいずれかに剥離すればよい。

【実施例】

【0117】

以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。尚、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て質量基準である。

【0118】

合成例 1

温度計、窒素導入装置兼アルキレンオキシド導入装置及び搅拌装置を備えたオートクレーブに、ノボラック型クレゾール樹脂（昭和高分子（株）製、商品名「ショーノールCR G 951」、OH当量：119.4）119.4 g、水酸化カリウム1.19 g及びトルエン119.4 gを仕込み、搅拌しつつ系内を窒素置換し、加熱昇温した。次に、プロピレンオキシド63.8 gを徐々に滴下し、 $125 \sim 132^\circ\text{C}$ 、 $0 \sim 4.8 \text{ kg/cm}^2$ で

10

20

30

40

50

16時間反応させた。その後、室温まで冷却し、この反応溶液に8.9%リン酸1.56gを添加混合して水酸化カリウムを中和し、不揮発分62.1%、水酸基価が182.2g/eq.であるノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液を得た。これは、フェノール性水酸基1当量当りアルキレンオキシドが平均1.08モル付加しているものであった。

次いで、得られたノボラック型クレゾール樹脂のアルキレンオキシド反応溶液293.0g、アクリル酸43.2g、メタンスルホン酸11.53g、メチルハイドロキノン0.18g及びトルエン252.9gを、攪拌機、温度計及び空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を10ml/分の速度で吹き込み、攪拌しながら、110で12時間反応させた。反応により生成した水は、トルエンとの共沸混合物として、12.6gの水が留出した。その後、室温まで冷却し、得られた反応溶液を15%水酸化ナトリウム水溶液35.35gで中和し、次いで水洗した。その後、エバポレーターにてトルエンをジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート118.1gで置換しつつ留去し、ノボラック型アクリレート樹脂溶液を得た。次に、得られたノボラック型アクリレート樹脂溶液332.5g及びトリフェニルホスフィン1.22gを、攪拌器、温度計及び空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を10ml/分の速度で吹き込み、攪拌しながら、テトラヒドロフタル酸無水物60.8gを徐々に加え、95~101で6時間反応させた。固体物の酸価88mgKOH/g、不揮発分71%のカルボキシル基含有感光性樹脂の樹脂溶液を得た。以下、これをワニスA-1と称す。

【0119】

合成例2

温度計、攪拌機及び環流冷却器を備えた5リットルのセパラブルフラスコに、ポリマー・ポリオールとしてポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業（株）製PLACCE-L208、分子量830）1,245g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物としてジメチロールプロピオン酸201g、ポリイソシアナートとしてイソホロンジイソシアナート777g及びヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート119g、さらにp-メトキシフェノール及びジ-t-ブチル-ヒドロキシトルエンを各々0.5gずつ投入した。攪拌しながら60まで加熱して停止し、ジブチル錫ジラウレート0.8gを添加した。反応容器内の温度が低下し始めたら再度加熱して、80で攪拌を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアナート基の吸収スペクトル（2280cm⁻¹）が消失したことを確認して反応を終了し、粘稠液体のウレタンアクリレート化合物を得た。カルビトールアセテートを用いて不揮発分=50質量%に調整した。固体物の酸価47mgKOH/g、不揮発分50%の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樹脂溶液を得た。以下、これをワニスA-2と称す。

【0120】

合成例3

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルのセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル900g、及び重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（日本油脂（株）製、商品名；パープチルO）21.4gを加えて90に加熱した。加熱後、ここに、メタクリル酸309.9g、メタクリル酸メチル116.4g、及びラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート（プラクセルFM1：ダイセル化学工業（株）製）109.8gを、重合開始剤であるビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート（日本油脂（株）製、商品名；パーロイルTCP）21.4gと共に3時間かけて滴下して加え、さらに6時間熟成することにより、カルボキシル基含有共重合樹脂を得た。なお、反応は、窒素雰囲気下で行った。

次に、得られたカルボキシル基含有共重合樹脂に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダイセル化学工業（株）製、商品名；サイクロマーA200）363.9g、開環触媒としてジメチルベンジルアミン3.6g、重合抑制剤としてハイドロキ

10

20

30

40

50

ノンモノメチルエーテル 1.80 g を加え、100 に加熱し、攪拌することによりエポキシの開環付加反応を行った。16 時間後、固体分酸価が 108.9 mg KOH / g、重量平均分子量が 25,000、固体分 54% の樹脂溶液を得た。以下、これをワニス A-3 と称す。

【0121】

比較合成例 1

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 600 g にオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製、EPICLON N-695、軟化点 95、エポキシ当量 214、平均官能基数 7.6）1070 g（グリシジル基数（芳香環総数）：5.0 モル）、アクリル酸 360 g（5.0 モル）、及びハイドロキノン 1.5 g を仕込み、100 に加熱攪拌し、均一溶解した。次いで、トリフェニルホスフィン 4.3 g を仕込み、110 に加熱して 2 時間反応後、120 に昇温してさらに 12 時間反応を行った。得られた反応液に芳香族系炭化水素（ソルベッソ 150）415 g、テトラヒドロ無水フタル酸 456.0 g（3.0 モル）を仕込み、110 で 4 時間反応を行い、冷却後、固体分酸価 89 mg KOH / g、固体分 65% の樹脂溶液を得た。以下、これをワニス R-1 と称す。

【0122】

比較合成例 2

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、EOCN-104S、軟化点 92、エポキシ当量 220）2200 部、ジメチロールプロピオン酸 134 部、アクリル酸 648.5 部、メチルハイドロキノン 4.6 部、カルビトールアセテート 1131 部及びソルベントナフサ 484.9 部を仕込み、90 に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を 60 まで冷却し、トリフェニルfosfin 13.8 部を仕込み、100 に加熱し、約 32 時間反応させ、酸価が 0.5 mg KOH / g の反応物を得た。次に、これにテトラヒドロ無水フタル酸 364.7 部、カルビトールアセテート 137.5 部及びソルベントナフサ 58.8 部を仕込み、95 に加熱し、約 6 時間反応させ、冷却し、固体分酸価 40 mg KOH / g、不揮発分 65% のカルボキシル基含有感光性樹脂の樹脂溶液を得た。以下、これをワニス R-2 と称す。

【0123】

比較合成例 3

エポキシ当量 800、軟化点 79 のビスフェノール F 型固型エポキシ樹脂 400 部をエピクロルヒドリン 925 部とジメチルスルホキシド 462.5 部を溶解させた後、攪拌下 70 で 98.5% NaOH 81.2 部を 100 分かけて添加した。添加後さらに 70 で 3 時間反応を行なった。次いで、過剰の未反応エピクロルヒドリン及びジメチルスルホキシドの大半を減圧下に留去し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物をメチルイソブチルケトン 750 部に溶解させ、さらに 30% NaOH 10 部を加え、70 で 1 時間反応させた。反応終了後、水 200 部で 2 回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 290、軟化点 62 のエポキシ樹脂（a-1）370 部を得た。得られたエポキシ樹脂（a-1）2900 部（10 当量）、アクリル酸 720 部（10 当量）、メチルハイドロキノン 2.8 部、カルビトールアセテート 1950 部を仕込み、90 に加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を 60 に冷却し、トリフェニルfosfin 16.7 部を仕込み、100 に加熱し、約 32 時間反応し、酸価が 1.0 mg KOH / g の反応物を得た。次に、これに無水コハク酸 786 部（7.86 モル）、カルビトールアセテート 423 部を仕込み、95 に加熱し、約 6 時間反応を行い、固体分酸価 100 mg KOH / g、固体分 65% の樹脂溶液を得た。以下、これをワニス R-3 と称す。

【0124】

実施例 1、2 及び比較例 1 ~ 3

上記各合成例で得られた樹脂溶液を用い、下記表 1 に示す種々の成分と共に表 1 に示す割合（質量部）にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3 本ロールミルで混練し、光硬

10

20

30

40

50

化性熱硬化性樹脂組成物を調製した。得られた光硬化性熱硬化性樹脂組成物を J P C A 規格に基づくフラスコ燃焼処理イオンクロマトグラフ法を用いることにより、ハロゲン化物含有量（塩素物と臭素物の合計）を定量した。その結果を表 1 に併せて示す。

【 0 1 2 5 】

【表 1】

組成 (質量部)	実施例		比較例		
	1	2	1	2	3
ワニスA-1	141				
ワニスA-2		200			
ワニスR-1			154		
ワニスR-2				154	
ワニスR-3					154
光重合開始剤 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]-,1,1-(O-アセチルオキシム) (イルガキュア OXE 02: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社 製)	1	1	1	1	1
マレイン酸変性ポリブタジエン Ricon130MA8(サートマー社 製)	5	5	5	5	5
ハロゲン化物含有量(ppm)	8	21	256	298	332

10

20

30

上記表 1 に示す結果から明らかなように、エポキシ樹脂を出発原料としないカルボキシル基含有樹脂（A - 1, A - 2）を用いた実施例 1, 2 の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を出発原料としたカルボキシル基含有感光性樹脂（R - 1, R - 2, R - 3）を用いた比較例 1 ~ 3 の光硬化性熱硬化性樹脂組成物と比較して、著しくハロゲン量が少ないことが明らかとなった。

【 0 1 2 6 】

実施例 3 ~ 13 及び比較例 4 ~ 6

上記合成例の樹脂溶液を用い、下記表 2 に示す種々の成分と共に表 2 に示す割合（質量部）にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3 本ロールミルで混練し、ソルダーレジスト用感光性樹脂組成物を調製した。ここで、得られた感光性樹脂組成物の分散度をエリクセン社製グラインドメータによる粒度測定にて評価したところ、15 μm 以下であった。

【 0 1 2 7 】

【表2】

組成 (質量部)	実施例												比較例			
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6		
ワニス	A-1 141	141	141	141	141	141	141	141	99	99	85	141				
	A-2								60							
	A-3									56						
	R-1										62		77			
	R-2											77				
	R-3												154			
光重合 開始剤	(B-1)* ¹ 15															
	(B-2)* ² 1															
	(B-3)* ³ 1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
熱硬化 性成分	(D-1)* ⁴ 10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	15	15		
	(D-2)* ⁵ Ricon130MA8* ⁶ 7.5	10	10	22			10	15	15	15	15	15	20	15		
Ricon131MA5* ⁷ CN301* ⁸ CN307* ⁹ Poly bd* ¹⁰ PB3600* ¹¹ ベンゾグアナミン メラミン 着色剤(G-1)* ¹² 着色剤(G-2)* ¹³ フェノチアジン アクセルM* ¹⁴ IRGANOX1010* ¹⁵ 硫酸バリウム* ¹⁶ DHT-4A* ¹⁷ シリコーン系消泡剤 有機溶剤* ¹⁸ DPHA* ¹⁹ TPA-B80E* ²⁰ Mw-100LM* ²¹			22													
				22												
					15											
						10										
	20	20							17	17	17	17			15	
	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	80	80	80	80	80	80	80	80	50	80	80	80	80	80	80	
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	15	15	15	15	7.5	10	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	12.5	12.5	12.5				12.5		12.5	12.5	12.5				12.5	
備 考	* 1: 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-オノン (イルガキヤア 907: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社 製) * 2: 2,4-ジエチルチオキサントン(KAYACURE DETX-S: 日本化薬(株) 製) * 3: 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]-1,1-(O-アセチルオキシム) (イルガキュア OXE 02: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社 製) * 4: フェノールノボラック型エポキシ樹脂(RE306CA90: 日本化薬(株) 製) * 5: ピキシレノール型エポキシ樹脂(YX-4000: ジヤパンエポキシレジン(株) 製) * 6: マレイン酸変性ポリブタジエン(サートマー社 製) * 7: マレイン酸変性ポリブタジエン(サートマー社 製) * 8: ポリブタジエンジメタクリレート(サートマー社 製) * 9: ポリブタジエンジアクリレート(サートマー社 製) * 10: 水酸基末端液状ポリブタジエン(出光興産(株) 製) * 11: エポキシ化ポリブタジエン(ダイセル化学工業(株) 製) * 12: C.I.Pigment Blue 15:3 * 13: C.I.Pigment Yellow147 * 14: 2-メルカトベンゾチアゾール * 15: 酸化防止剤(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社 製) * 16: B-30 (堺化学(株) 製) * 17: ハイドロタルサイト(協和化学工業(株) 製) * 18: ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート * 19: ジペンタエリスリトールペンタアクリレート * 20: ブロックイソシアネート(旭化成ケミカルズ(株) 製) * 21: メチル化メラミン樹脂(株)三和ケミカル 製)															

【0128】

性能評価:

<最適露光量>

銅厚18 μmの回路パターン基板を銅表面粗化処理(メック(株)製メックエッチボンドCZ-8100)後、水洗し、乾燥した後、前記実施例及び比較例の光硬化性熱硬化性樹脂組成物をスクリーン印刷法により全面に塗布し、80 の熱風循環式乾燥炉で60分間乾燥させた。乾燥後、高圧水銀灯搭載の露光装置を用いてステップタブレット(Kodak No. 2)を介して露光し、現像(30、0.2 MPa、1 wt %炭酸ナトリウム水溶液)を60秒で行った際残存するステップタブレットのパターンが7段の時を最適露光量とした。

10

20

30

40

50

【0129】

<現像性>

前記実施例及び比較例の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を、銅ベタ基板上にスクリーン印刷法により乾燥後の膜厚が約 $25\mu\text{m}$ になるように塗布し、80で熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥させた。乾燥後、1wt%炭酸ナトリウム水溶液によって現像を行い、乾燥塗膜が除去されるまでの時間をストップウォッチにより計測した。

【0130】

<最大現像ライフ>

前記実施例及び比較例の組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80で乾燥し20分から80分まで10分おきに基板を取り出し、室温まで放冷した。この基板に30の1wt%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧0.2MPaの条件で60秒間現像を行い、残渣が残らない最大許容乾燥時間を最大現像ライフとした。

10

【0131】

<タック性>

前記実施例及び比較例の組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥させ、室温まで放冷した。この基板にPET製ネガフィルムを当て、ORC社製HMW-GW20で1分間減圧条件下で圧着させ、その後、ネガフィルムを剥がしたときのフィルムの張り付き状態を、以下の基準で評価した。

20

：フィルムを剥がすときに、全く抵抗が無く、塗膜に跡が残らない。

：フィルムを剥がす時に、僅かに抵抗があり、塗膜に跡が少しついている。

×：フィルムを剥がす時に、抵抗があり、塗膜にはっきり跡がついている。

【0132】

特性試験：

前記実施例及び比較例の組成物を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80で30分乾燥し、室温まで放冷した。この基板に高圧水銀灯を搭載した露光装置を用いて最適露光量でソルダーレジストパターンを露光し、30の1wt%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧0.2MPaの条件で90秒間現像を行い、レジストパターンを得た。この基板を、UVコンベア炉にて積算露光量1000mJ/cm²の条件で紫外線照射した後、160で60分加熱して硬化した。得られたプリント基板（評価基板）に対して以下のように特性を評価した。

30

【0133】

<耐酸性>

評価基板を10v01%H₂SO₄水溶液に室温で30分間浸漬し、染み込みや塗膜の溶け出しを目視にて確認し、さらにテープピールによる剥がれを確認した。

：変化が認められないもの

：ほんの僅か変化しているもの

×：塗膜に膨れあるいは膨潤脱落があるもの

【0134】

40

<耐アルカリ性>

評価基板を10v01%NaOH水溶液に室温で30分間浸漬し、染み込みや塗膜の溶け出しを目視にて確認し、さらにテープピールによる剥がれを確認した。

：変化が認められないもの

：ほんの僅か変化しているもの

×：塗膜に膨れあるいは膨潤脱落があるもの

【0135】

<はんだ耐熱性>

ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め260に設定したはんだ槽に浸漬し、変性アルコールでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥がれにつ

50

いて評価した。判定基準は以下のとおりである。

：10秒間浸漬を3回以上繰り返しても剥がれが認められない。

：10秒間浸漬を3回以上繰り返すと少し剥がれる。

×：10秒間浸漬を3回以内にレジスト層に膨れ、剥がれがある。

【0136】

<耐無電解金めっき性>

市販品の無電解ニッケルめっき浴及び無電解金めっき浴を用いて、ニッケル5μm、金0.05μmの条件でめっきを行い、テープピーリングにより、レジスト層の剥がれの有無やめっきの染み込みの有無を評価した後、テープピーリングによりレジスト層の剥がれの有無を評価した。判定基準は以下のとおりである。

10

：染み込み、剥がれが見られない。

：めっき後に少し染み込みが確認されるが、テープピール後に剥がれはない。

：めっき後に僅かな染み込みが見られ、テープピール後に剥がれも見られる。

×：めっき後に剥がれがある。

【0137】

<PCT耐性>

ソルダーレジスト硬化塗膜を形成した評価基板を、PCT装置（エスペック（株）製HAST SYSTEM TPC-412MD）を用いて、121、飽和、0.2MPaの条件で168時間処理し、塗膜の状態を評価した。判定基準は以下のとおりである。

20

：膨れ、剥がれ、変色、溶出のないもの

：若干の膨れ、剥がれ、変色、溶出があるもの

×：膨れ、剥がれ、変色、溶出が多く見られるもの

【0138】

<冷熱衝撃耐性>

抜き、抜きパターンを形成したソルダーレジスト硬化塗膜を有する評価基板を作製した。得られた評価基板を冷熱衝撃試験器（エタック（株）製）で-55/-30分～150/30分を1サイクルとして1000サイクルの耐性試験を行った。試験後、処理後の硬化膜を目視により観察し、クラックの発生状況を下記の基準にて判断した。

30

：クラック発生率30%未満

：クラック発生率30～50%

×：クラック発生率50%以上

【0139】

<HAST特性>

クシ型電極（ライン/スペース=30ミクロン/30ミクロン）が形成されたBT基板に、ソルダーレジスト硬化塗膜を形成し、評価基板を作製した。この評価基板を、130、湿度85%の雰囲気下の高温高湿槽に入れ、電圧5Vを荷電し、168時間、槽内HAST試験を行った。168時間経過時の槽内絶縁抵抗値を下記の判断基準に従い評価した。

40

：10⁸以上

：10⁶～10⁸

×：10⁶以下

【0140】

【表3】

特 性	実 施 例												比 較 例		
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6	
最適露光量 (mJ/cm ²)	400	150	150	150	150	150	150	150	120	120	150	150	150	100	
現像性(秒)	33	35	33	32	30	31	27	37	35	33	36	33	35	48	
最大現像 ライフ(分)	70	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	40	
タック性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	○	×	
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐無電解 金めっき性	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	
PCT耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	
冷熱衝撃耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	
HAST特性	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	×	×	

【0141】

実施例14～21及び比較例7～9

表2に示す配合割合で調製した実施例3、4、6、8、10、11、12、13及び比較例4、5、6の各組成物をメチルエチルケトンにて希釈し、PETフィルム上に塗布して80℃で30分乾燥し、厚さ20μmの感光性樹脂組成物層を形成した。さらにその上にカバーフィルムを貼り合わせてドライフィルムを作製し、それぞれを実施例14～21及び比較例7～9とした。

【0142】

<ドライフィルム評価>

上記のようにして得られたドライフィルムからカバーフィルムを剥がし、パターン形成された銅箔基板に、フィルムを熱ラミネートし、次いで、前記実施例の塗膜特性評価に用いた基板と同様の条件で露光した。露光後、キャリアフィルムを剥がし、30℃の1wt%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧0.2MPaの条件で90秒間現像を行い、レジストパターンを得た。この基板を、UVコンベア炉にて積算露光量1000mJ/cm²の条件で紫外線照射した後、160℃で60分加熱して硬化した。得られた硬化皮膜を有する試験基板について、前述した試験方法及び評価方法にて、各特性の評価試験を行った。結果を表4に示す。

【0143】

【表4】

特 性	実 施 例									比 較 例		
	14	15	16	17	18	19	20	21	7	8	9	
最適露光量 (mJ/cm ²)	400	150	150	150	150	120	120	150	150	150	100	
現像性(秒)	35	37	35	33	39	38	35	38	35	38	51	
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐無電解 金めっき性	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	△	
PCT耐性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×	
冷熱衝撃耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○	
HAST特性	○	○	○	△	○	○	○	△	○	×	×	

前記表3及び表4に示す結果から明らかなように、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は半導体パッケージ用ソルダーレジストに必要とされるPCT耐性、冷熱衝撃耐性、HAST特性(電気特性)を兼ね備えた光硬化性熱硬化性樹脂組成物として有用であることが認められた。

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/034147 (WO, A1)

特開2009-063873 (JP, A)

特開2008-250055 (JP, A)

特開2006-003570 (JP, A)

特開2004-138752 (JP, A)

国際公開第2006/095494 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 038

G 03 F 7 / 004

H 05 K 3 / 28