

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4111663号
(P4111663)

(45) 発行日 平成20年7月2日(2008.7.2)

(24) 登録日 平成20年4月18日(2008.4.18)

(51) Int.Cl.

F 1

CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06	
CO8G 59/14	(2006.01)	CO8G 59/14	
GO3F 7/004	(2006.01)	GO3F 7/004	501
GO3F 7/027	(2006.01)	GO3F 7/027	515
GO3F 7/028	(2006.01)	GO3F 7/028	

請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-251896 (P2000-251896)
 (22) 出願日 平成12年8月23日 (2000. 8. 23)
 (65) 公開番号 特開2002-60443 (P2002-60443A)
 (43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)
 審査請求日 平成18年8月29日 (2006. 8. 29)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (72) 発明者 松尾 雄一郎
 埼玉県大宮市北袋町2-336
 (72) 発明者 小柳 敬夫
 東京都板橋区赤塚3-31-9
 (72) 発明者 横島 実
 茨城県取手市井野台4-6-32
 審査官 小野寺 務

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びこれらの硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と不飽和モノカルボン酸(b)の反応物(I)に - カプロラクトン(c)を反応させ、次いでテトラカルボン酸二無水物(d)及び任意成分としてジカルボン酸無水物(e)を反応させてなるオリゴマー(A)と希釈剤(B)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)と不飽和モノカルボン酸(g)とジカルボン酸無水物(h)との反応物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)を含有する請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】

1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)が式(1)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明の特定のオリゴマー（A）と希釈剤（B）を含有し、プリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細には、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が、密着性、可撓性（屈曲性）、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

基板上にスクリーン印刷などの方法によって形成した配線（回路）パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行われるはんだ付け工程において、不必要な部分にはんだが付着しないように保護するために、カバーコートもしくはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆することが行われている。従来、かかる用途に使用されるソルダーレジストインキとしては、主として多官能エポキシ樹脂系のものが使用されてきたが、得られる硬化膜は耐熱性は良好であるが可撓性が低いという問題があった。従って、このようなソルダーレジストインキは、硬化膜の可撓性（屈曲性）が要求されないリジット板のその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板（FPC）への使用は困難である。

【0003】

前記のような事情から、近時、可撓性を有するレジストインキとして数多くの提案がなされている。例えば、特開平2-269166号にはポリパラバン酸、エポキシ樹脂及び極性溶媒からなる熱硬化型のソルダーレジストインキが、また特開平6-41485号にはポリパラバン酸とフェノキシ樹脂を必須成分とする熱乾燥型のソルダーレジストインキが提案されている。しかしながら、これらのソルダーレジストは、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものであるため、スクリーンの線幅等が制限されるなど、今日の高密度化に伴う微細な画像形成への対応は困難である。このため近年においては、特開平2-173749号、特開平2-173750号、特開平2-173751号等に見られるような写真現像型のものの提案もみられるが、未だ十分な可撓性を付与するまでには至っていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、今日のプリント回路の高密度化に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、露光及び有機溶剤、水又は希アルカリ水溶液による現像により形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が可撓性に富み、はんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性、耐酸性及び耐水性等に優れた皮膜を形成するような有機溶剤、水又はアルカリ現像型の特にフレキシブルプリント配線板用レジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、前記のような課題を解決するために、特定のオリゴマー（A）と希釈剤（B）を含有した樹脂組成物を使用することにより前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明によれば、

（1）分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）と不飽和モノカルボン酸（b）の反応物（I）に ϵ -カプロラクトン（c）を反応させ、次いでテトラカルボン酸二無水物（d）及び任意成分としてジカルボン酸無水物（e）を反応させてなるオリゴマー（A）と希釈剤（B）を含有することを特徴とする樹脂組成物、

（2）1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（f）と不飽和モノカルボン酸（g）とジカルボン酸無水物（h）との反応物である不飽和含有ポリカルボン酸樹脂（C）を含有する（1）項記載の樹脂組成物、

10

20

30

40

50

されるオリゴマー（A）の分子量は、重量平均分子量としては、500～100,000が好ましく、又その酸価は30～200mg KOH/gが好ましい。

本発明で用いられるオリゴマー（A）は、前記したように、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）と不飽和モノカルボン酸（b）との反応物（I）であるエポキシ（メタ）アクリレート化合物の水酸基に - カプロラクトン（c）を反応させ、次いでテトラカルボン酸二無水物（d）を反応させ、更に任意成分として必要に応じて、ジカルボン酸無水物（C）を反応することにより得られる。

【0010】

分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）は、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ピキシレノールジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ピフェノールジグリシジルエーテル、フルオレンジフェニルジグリシジルエーテル等の芳香族系ジグリシジルエーテル類；ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、トリシクロデカンジメタノールジグリシジルエーテル等の脂肪族系ジグリシジルエーテル類等を挙げることができる。

10

【0011】

不飽和モノカルボン酸（b）としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ダイマー酸等があるが、特にアクリル酸が好ましい。

20

【0012】

前記、エポキシ化合物（a）と不飽和モノカルボン酸（b）を反応させ反応物（I）であるエポキシ（メタ）アクリレート化合物を得る。エポキシ化合物のエポキシ基の1当量に対して（b）成分の総量のカルボキシル基の0.3～1.2当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは0.9～1.05当量である。

【0013】

反応時又は反応後に、希釈溶剤類としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；ソルベントトナフサなどの1種又は2種以上を加えてもよい。

30

【0014】

又、反応時又は反応後に、後記の反応性希釈剤（B-2）の1種又は2種以上を使用することができる。

【0015】

更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.1～10重量%、特に好ましくは、0.3～5重量%である。

40

【0016】

反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えばメトキノン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェノチアジン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は、60～150、特に好ましくは80～120である。又、反応時間は好ましくは5～60時間である。

【0017】

次いで、前記の方法により得られたエポキシ（メタ）アクリレート化合物中の水酸基と - カプロラクトン（c）を反応させる。 - カプロラクトン（c）は、市販品を使用する

50

ことができる。前記、エポキシ(メタ)アクリレート化合物の水酸基の1当量に対して、 γ -カプロラクトン0.1~5モルを反応させるのが好ましく、特に好ましくは0.5~2モルである。

【0018】

更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、塩化第1スズ、チタネート化合物等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは0.01~5重量%、特に好ましくは0.03~1重量%である。

反応温度は80~150、特に好ましくは90~120である。又、反応時間は好ましくは5~60時間である。

【0019】

次いで、テトラカルボン酸二無水物(d)を反応させる。(d)成分の具体例としては、例えば、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビスフェノールSテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',3,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸、m-ter-フェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス[4'-(2,3-又は3,4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2,3,6,7-アントラセンテトラカルボン酸、1,2,7,8-フェナンスレンテトラカルボン酸、4,4'-ビス(2,3-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルメタンエチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)等の芳香族テトラカルボン酸の二無水物、シリコン変性テトラカルボン酸二無水物、シクロブテンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸、2,4,9,10-ペソレンテトラカルボン酸等の脂肪族テトラカルボン酸二無水物などが挙げられ、これらは単独又は2種以上の組み合わせで使用される。

【0020】

その使用量は、前記エポキシ(メタ)アクリレート化合物と γ -カプロラクトン(c)の反応物中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり、前記の(d)成分の無水物基0.5~0.99当量を反応させるのが好ましい。反応温度は、60~150、特に好ましくは80~100である。

【0021】

次に、本発明では、更に、任意成分として、必要に応じてジカルボン酸無水物(e)を反応させる。

【0022】

ジカルボン酸無水物(e)の具体例としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、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、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等を挙げるができる。

【0023】

その使用量は、(a)と(b)と(c)と(d)成分の反応物中の水酸基1当量あたり、(e)成分中の無水物基0~1当量を反応させるのが好ましい。反応温度は、60~150、特に好ましくは80~100である。

本発明では、希釈剤(B)を使用する。希釈剤(B)の具体例としては、例えば、前記の有機溶剤類やブタノール、オクチルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル、トリエチレングリコールモノメチル(又はモノエチル)エーテル等のアルコール類;コハク酸ジメチルとグルタル酸ジメチルとアジピン酸ジメチルの混合物等の有機溶剤(B-1)やカルピトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、トリメ

10

20

30

40

50

チロールプロパントリ(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、ジトリメチロールプロパントテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ(メタ)アクリレート等の反応性希釈剤(B-2)が挙げられる。

【0024】

本発明の樹脂組成物に含まれる(A)及び(B)成分の量は、(A)+(B)合計で組成物中10~90重量%が好ましく、特に20~80重量%が好ましく、又(A)と(B)の使用割合は、(A)が10~90重量%、(B)が10~90重量%が好ましい。

【0025】

本発明では、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)を使用しても良い。不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)は、前記したように1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(g)とジカルボン酸無水物(h)との反応生成物である。

【0026】

1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂(f)としては、例えば上記一般式(1)で示されるエポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ピキレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキササンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキササンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3,4-エポキシシクロヘキサンなどの樹環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジリアミノジフェニルメタンなどのグリシジリアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられるが、一般式(1)で示されるエポキシ樹脂が好ましい。なお、一般式(1)におけるnはエポキシ当量から計算される。

【0027】

一般式(1)で示されるエポキシ樹脂(d)は、一般式(1)において、Mが水素原子である原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基とエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンを反応させることにより得ることができる。原料エポキシ化合物は市販されており、例えばエピコートシリーズ(エピコート1009、1031：油化シェルエポキシ(株)製)、エピクロンシリーズ(エピクロンN-3050、N-7050：大日本インキ化学工業(株)製)、DERシリーズ(DER-642U、DER-673MF：ダウケミカル(株)製)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、YDFシリーズ(YDF-2004、2007：東都化成(株)製)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂等があげられる。

【0028】

原料エポキシ化合物とエピハロヒドリンの反応は、好ましくはジメチルスルホキシドの存在下に、行われる。エピハロヒドリンの使用量は、原料エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基1当量に対して1当量以上使用すれば良い。しかしながらアルコール性水酸基1当量に対して1.5当量を超えると増量した効果はほとんどなくなる一方、容積効率が悪くなる。

【0029】

反応を行う際に、アルカリ金属水酸化物を使用する。アルカリ金属水酸化物としては、例えば苛性ソーダ、苛性カリ、水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどが使用できるが苛性ソーダが好ましい。アルカリ金属水酸化物の使用量は、式(2)で表される化合物のMが水素原子である原料エポキシ化合物のエポキシ化したいアルコール水酸基1当量に対してほぼ1当量使用すれば良い。式(1)で表される化合物のMが水素原子である原料エポキシ化合物のアルコール性水酸基を全量エポキシ化する場合は過剰に使用しても構わないが、アルコール性水酸基1当量に対して2当量を超えると若干高分子化が起こる傾向にある

10

20

30

40

50

。

【0030】

反応温度は、30～100 が好ましい。反応温度が30 未満であると反応が遅くなり長時間の反応が必要となる。反応温度が100 を超えると副反応が多く起こり好ましくない。

【0031】

反応終了後、過剰のエピハロヒドリン及びジメチルスルホキシドを減圧下留去した後、有機溶剤に生成樹脂を溶解させアルカリ金属水酸化物で脱ハロゲン化水素反応を行うこともできる。

【0032】

エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (g) としては、例えば、(メタ)アクリル酸、アクリル酸ダイマー、などが挙げられ、なかでも(メタ)アクリル酸が好ましい。

【0033】

前記、エポキシ樹脂 (f) とエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸 (g) を反応させ、エポキシ(メタ)アクリレート化合物を得る。エポキシ樹脂のエポキシ基の1当量に対して (g) 成分の総量のカルボキシル基の0.3～1.2当量を反応させるのが好ましく、特に好ましくは、0.9～1.05当量である。

【0034】

反応時又は反応後に、希釈溶剤として、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類の1種又は2種以上を加えてもよい。

【0035】

又、反応時又は反応後に、前記反応性希釈剤 (B-2) の1種又は2種以上を使用することができる。

【0036】

更に、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチピン、トリフェニルホスフィン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.1～10重量%、特に好ましくは、0.3～5重量%である。

【0037】

反応中、エチレン性不飽和基の重合を防止するために、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えばメトキノン、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、フェノチアジン等があげられる。その使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは、0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。反応温度は、60～150、特に好ましくは80～120 である。又、反応時間は好ましくは5～60時間である。

【0038】

次いで、ジカルボン酸無水物 (h) を反応させる。ジカルボン酸無水物 (h) としては、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチル-テトラヒドロ無水フタル酸、4-メチル-ヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる。その使用量は、前記エポキシ(メタ)アクリレート中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり、前記の多塩基酸無水物の好ましくは0.05～1.00当量反応させる。反応温度は、60～150、特に好ましくは80～100 である。

10

20

30

40

50

【0039】

その使用量は、前記(A) + (B)成分100重量部に対して20 ~ 300重量部、好ましくは30 ~ 200重量部となる割合が適当である。

【0040】

本発明では、光重合開始剤(D)を使用しても良い。光重合開始剤(D)としては、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、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；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、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、ジエトキシアセトフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルホリノープロパン - 1 - オンなどのアセトフェノン類；2 - エチルアントラキノン、2 - ターシャリーブチルアントラキノン、2 - クロロアントラキノン、2 - アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2, 4 - ジエチルチオキサントキン、2 - イソプロピルチオキサントン、2 - クロロチオキサントンなどのチオキサントン類；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などのケタール類；ベンゾフェノン、4, 4 - ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、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等が挙げられる。

10

【0041】

これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N - ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

20

【0042】

光重合開始剤(D)の使用量は、(A)成分と(B)成分と(C)成分の総重量100重量部に対して0.5 ~ 20重量部、好ましくは2 ~ 15重量部となる割合が好ましい。

【0043】

本発明は、上述した各成分に更に硬化系成分として、熱硬化成分(E)を用いることが好ましく、これを用いることにより、半田耐熱性や電気特性に優れたプリント配線板用材料とすることができる。本発明で用いる熱硬化成分(E)としては、オリゴマー(A)、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)と熱硬化する官能基を分子中に有するものであればよく、特に特定されるものではないが、例えば、エポキシ樹脂、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール化合物などを挙げる事ができる。エポキシ樹脂としては、具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ピクレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル類；3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシ - 6 - メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4 - エポキシシクロヘキシルメチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1 - エポキシエチル - 3, 4 - エポキシシクロヘキサンなどの脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタンなどのグリシジルアミン類；トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。なかでも、融点が50以上のエポキシ樹脂が乾燥後タックのない光重合体皮膜を形成することができ好ましい。

30

40

【0044】

メラミン化合物としては、メラミン、メラミンとホルマリンとの重縮合物であるメラミン樹脂が挙げられる。尿素化合物としては、尿素、尿素とホルマリンの重縮合物である尿素樹脂などが挙げられる。

【0045】

50

オキサゾリン化合物としては、2 - オキサゾリン、2 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - フェニル - 2 - オキサゾリン、2 , 5 - ジメチル - 2 - オキサゾリン、5 - メチル - 2 - フェニル - 2 - オキサゾリン、2 , 4 - ジフェニルオキサゾリン等が挙げられる。

【0046】

フェノール化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キレノール、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノン、ピロガロール、レゾールなどが挙げられる。

【0047】

これらの熱硬化成分 (E) の中でも特に (A) 及び (C) 成分中のカルボキシル基との反応性に優れ、かつ銅との密着性も良好である点からエポキシ樹脂が好ましい。

【0048】

上記熱硬化成分 (E) の使用量の好適な範囲は、通常、前記 (A) 及び (D) 成分中のカルボキシル基 1 個当り、該熱硬化成分 (E) の官能基が 0 . 2 ~ 3 . 0 当量となる割合である。なかでもプリント配線板にした際の半田耐熱性や電気特性に優れる点から 1 . 0 ~ 1 . 5 当量となる割合が好ましい。

【0049】

また、上記熱硬化成分 (E) としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記 (A) 及び (C) 成分中のカルボキシル基との反応を促進するためにエポキシ樹脂の硬化促進剤を用いることが好ましい。エポキシ樹脂の硬化促進剤としては具体的には、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 3 - メチルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾール、等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2 , 4 - ジアミノトリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - トリルトリアジン、2 , 4 - ジアミノ - 6 - キシリルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N , N - ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m - アミノフェノール等の三級アミン類；ポリフェノール類などが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

【0050】

さらに、本発明では、前記したオリゴマー (A) 、希釈剤 (B) 、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 (C) 、光重合開始剤 (D) 及び熱硬化成分 (E) に、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0051】

なお、前記のような (E) 成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント回路板への塗布前に混合して用いるのが好ましい。すなわち、前記、 (A) 及び (C) 成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、前記 (E) 成分を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。

【0052】

本発明の樹脂組成物は、支持体として例えば重合体フィルム (例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルム) 上に希釈剤 (B) として使用している有機溶剤類 (B - 1) を蒸発させ積層して感光性フィルムとして用いることもできる。

【0053】

本発明の樹脂組成物 (液状又はフィルム状) は、電子部品の層間の絶縁材として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、卦止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

10

20

30

40

50

本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射による硬化は常法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマーレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は通常0.5～160μm程度で、1～60μm程度が好ましい。

【0054】

本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160μmの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常60～110℃、好ましくは60～100℃の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ（又は接触しない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を通常10～2000mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100～200℃、好ましくは140～180℃の温度で加熱処理をすることにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0055】

上記、現像に使用される有機溶剤としては、例えばトリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類； ϵ -ブチロラクトンなどのラクトン類；ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体；シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、水、アルカリ水溶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。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

【0056】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に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ないことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0057】

（オリゴマー（A）の合成例）

合成例1

ビスフェノールAジグリシジルエーテル（油化シェルエポキシ（株）製、エピコート828、エポキシ当量180）360g、アクリル酸144g、メチルヒドロキノン0.4g、トリフェニルホスフィン2.3gを加え80℃で加熱溶解し、98℃で35時間反応させ、酸価が0.5mgKOH/gのエポキシアクリレートを得た。

次いで、エポキシアクリレート506.7g、 ϵ -カプロラクトン114g、塩化第1スズ0.3gを仕込み100℃で約10時間反応し、 ϵ -カプロラクトンの残量が0.5以下になるまで反応させ、エポキシアクリレートと ϵ -カプロラクトンの反応物を得た。

次いで、このエポキシアクリレートと ϵ -カプロラクトンの反応物1863g（水酸基6

10

20

30

40

50

当量)、ピロメリット酸436g(無水物基4当量)、カルビトールアセテート1238gを仕込み95で約10時間反応し、固形分酸価が97.6mg KOH/g、生成分の重量平均分子量約5000(GPCによる)、固形分が65%のオリゴマー(A)を得た。

【0058】

(不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C)の合成例)

合成例2

前記、一般式(1)においてXが-CH₂-、Mが水素原子、平均の重合度nが6.2であるビスフェノールF型エポキシ化合物(エポキシ当量950g/eq、軟化点85)380部とエピクロルヒドリン925部をジメチルスルホキシド462.5部に溶解させた後、攪拌下で70で98.5%NaOH60.9部(1.5モル)を100分かけて添加した。添加後さらに70で3時間反応を行った。反応終了後、水250部を加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロルヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩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、更に30%NaOH10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310g/eq、軟化点69のエポキシ樹脂(f)を得た。得られたエポキシ樹脂(f)は、エポキシ当量から計算すると、前記出発物質ビスフェノールF型エポキシ化合物におけるアルコール性水酸基6.2個のうち約5個がエポキシ化されたものであった。このエポキシ樹脂(f)310部及びカルビトールアセテート251部を仕込み、90に加熱攪拌し、溶解した。得られた溶液を60まで冷却し、アクリル酸60部、ダイマー酸(酸価(mg KOH/g)=196)97部、メチルヒドロキノン0.8部、トリフェニルホスフィン2.5部を加え、80で加温溶解し、98で35時間反応させ、酸価が0.5mg KOH/g、固形分が65%であるエポキシアクリレートを得た。

次いで、このエポキシアクリレート718.5部、無水コハク酸100部、カルビトールアセテート54部を仕込み、90で6時間反応し、固形分酸価が99mg KOH/g、固形分が65%である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂(C-1)を得た。

【0059】

実施例1~12、比較例1~4

前記合成例1、2樹脂で得られた(A-1)、(C-1)を表1に示す配合割合で混合し、次いで、光重合開始剤(D)(チバ・ガイギー社製、イルガキュア-907:2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン10部、及びジエチルチオキサントン1.2部)、反応性希釈剤(B)(日本化薬(株)製、KAYARADDPHA;ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物)16部、充填剤(微粉シリカ)10部、エポキシ硬化促進剤(メラミン)1.2部、シリコーン系消泡剤(信越化学工業社製、KS-66)1.0部を表1に示す組み合わせで配合し、三本ロールミルを用いて混練して主剤(配合成分((XA-1)~(XA-3)、及び(XX-1))を調製した。

【0060】

一方、表2に示す割合で熱硬化成分(E)(エポキシ樹脂)を硬化剤として用いた(配合成分(H-1)~(H-4))。使用に際しては、上記主剤と硬化剤を表3に示す組合せで混合してソルダーレジスト組成物を調製した。

【0061】

表1 配合成分

主剤	XA-1	XA-2	XA-3	XX-1
A-1	108.3	72.2	54.1	
C-1	108	123	130.8	154

【0062】

10

20

30

40

表2	配合成分 (重量部)			
	H-1	H-2	H-3	H-4
エピコート1001 *1	66	30		
YR-528 *2		20		
YX-4000 *3			30	
DEN-438 *4				30

【0063】

10

注)

*1 ; エピコート1001 : 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノールAエポキシ樹脂 (カルピトールアセテート含有、固形分濃度75%)

*2 ; YR-528 : 東都化成(株)製、ゴム変性エポキシ樹脂

*3 ; YX-4000 : 油化シェルエポキシ社製、ビスフェノール型エポキシ樹脂

*4 ; DEN-438 : ダウケミカル社製、フェノールノボラックエポキシ樹脂

【0064】

評価方法 : 得られた各レジスト組成物の評価は、次のようにして行った。即ち、表3に示す各実施例及び比較例のレジスト組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板 (イミドフィルムに銅箔を積層したもの) に塗布し、80 で20分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて500mJ/cm²の積算露光量で紫外線を照射し、有機溶剤又は1wt%Na₂CO₃水溶液で現像を行い、さらに150 で50分熱硬化して試験基板を作製した。得られた試験基板について、アルカリ現像性、はんだ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性、及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。その結果を表3に示す。なお、評価方法及び評価基準は、次の通りである。

20

【0065】

(1) 現像性 : 80 で60分間塗膜の乾燥を行い、30 の1%炭酸ナトリウム水溶液でのスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・目視により残留物無し。

×・・・目視により残留物有り。

30

【0066】

(2) はんだ耐熱性 : 試験基板にロジン系フラックスを塗布して260 の溶融はんだに10秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態を判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離あり。

【0067】

(3) 可撓性 : 試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

40

【0068】

(4) 耐熱劣化性 : 試験基板を125 で5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0069】

(5) 無電解金メッキ耐性 : 以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロハン粘着テープで剥離したときの状態で判断した。

○・・・異常無し。

50

・・・若干剥離あり。

x・・・剥離なし。

【0070】

無電解金メッキ方法：試験基板を30の酸性脱脂液（（株）日本マクダーミッド製、MetexL-5Bの20Vol%水溶液）に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。10Vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30の触媒液（（株）メルテックス製、メタルプレートアクチベーター350の10Vol%水溶液）に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85のニッケルメッキ液の20Vol%水溶液、pH4.6）に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10Vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレスUP15Vol%とシアン化金カリウム3Vol%の水溶液、pH6）に10分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をよく切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。

10

【0071】

表3-1

20

実施例

	1	2	3	4
(X) 成分	XA-1	XA-1	XA-1	XA-1
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

30

【0072】

表3-2

実施例

	5	6	7	8
(X) 成分	XA-2	XA-2	XA-2	XA-2
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

40

50

【 0 0 7 3 】

表 3-3

実施例

	9	10	11	12
(X) 成分	XA-3	XA-3	XA-3	XA-3
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	○	○	○	○
耐熱劣化性	○	○	○	○
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

10

【 0 0 7 4 】

表 3-4

比較例

	1	2	3	4
(X) 成分	XX-1	XX-1	XX-1	XX-1
(H) 成分	H-1	H-2	H-3	H-4
現像性	○	○	○	○
ハンダ耐熱性	○	○	○	○
可撓性	△	△	×	×
耐熱劣化性	△	△	×	×
無電解金メッキ耐性	○	○	○	○

20

30

【 0 0 7 5 】

表 3 に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は良好なアルカリ現像性を示し、又ハンダ耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れた硬化膜を与える。

【 0 0 7 6 】

【発明の効果】

本発明により、硬化物の可撓性や半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、有機溶剤又は希アルカリ溶液で現像ができ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/28</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>3/28</i>	<i>D</i>
<i>H 0 5 K</i>	<i>3/46</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 5 K</i>	<i>3/46</i>	<i>T</i>

(56)参考文献 特開2001-294635(JP,A)
特開2001-302740(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 290/06

C08G 59/14

G03F 7/004

G03F 7/027

G03F 7/028

H05K 3/28

H05K 3/46