(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5676889号
(P5676889)

(45)発行日　平成27年2月25日(2015.2.25)　(24)登録日　平成27年1月9日(2015.1.9)

(51)Int.Cl.　F I

G03F 7/038	(2006.01)	G03F	7/038	501
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
H05K 3/28	(2006.01)	G03F	7/004	505
		H05K	3/28	D

請求項の数 4　(全 19 頁)

(21)出願番号　特願2010-28856(P2010-28856)
(22)出願日　平成22年2月12日(2010.2.12)
(65)公開番号　特開2011-164460(P2011-164460A)
(43)公開日　平成23年8月25日(2011.8.25)
審査請求日　平成25年1月21日(2013.1.21)

前置審査

(73)特許権者　000166683
互応化学工業株式会社
京都府宇治市伊勢田町井尻５８番地
(74)代理人　100087767
弁理士　西川　惠清
(74)代理人　100155745
弁理士　水尻　勝久
(74)代理人　100143465
弁理士　竹尾　由重
(74)代理人　100155756
弁理士　坂口　武
(74)代理人　100161883
弁理士　北出　英敏
(74)代理人　100167830
弁理士　仲石　晴樹

最終頁に続く

(54)【発明の名称】感光性樹脂組成物、ソルダーレジスト用組成物及びプリント配線板

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記成分Ａ、下記成分Ｂ、及び下記成分Ｃからなる樹脂成分、
及び下記成分Ｄを含有し、
前記樹脂成分に対する芳香環の割合が０．１～５０質量％の範囲であり、
Ａ．１分子中に少なくとも２個のエチレン性不飽和基を有する感光性樹脂
Ｂ．１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物
Ｃ．光重合性を有するモノマー及びプレポリマーから選択される光重合性化合物
Ｄ．白色の着色材
前記成分Ａが、芳香環を有する感光性樹脂成分を含み、
前記成分Ａには、
エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物と、Ｎ－フェニルマレイミド、ベンジルアクリレート、及びＮ－ベンジルマレイミドからなる群から選択される一種以上の化合物を含む他のエチレン性不飽和化合物と、を重合させて得られるエポキシ化合物を含む１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物と、飽和或いは不飽和の酸無水物とを反応させることで得られる感光性樹脂成分、及び
カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物と、Ｎ－フェニルマレイミド、ベンジルアクリレート、及びＮ－ベンジルマレイミドからなる群から選択される一種以上の化合物を含む他のエチレン性不飽和化合物と、を重合させて得られる化合物に、エポキシ基を有

するエチレン性不飽和化合物を反応させることで得られる感光性樹脂成分
のうち少なくとも一方が含まれ、
白色に着色されていることを特徴とする
感光性樹脂組成物。
【請求項２】
前記Ｄ成分の配合量が、感光性樹脂組成物中の有機溶剤を除く成分全量に対して、１５～５０質量％であることを特徴とする請求項１に記載の感光性樹脂組成物。
【請求項３】
請求項１又は２に記載の感光性樹脂組成物からなることを特徴とするソルダーレジスト用組成物。
【請求項４】
請求項３に記載のソルダーレジスト用組成物から形成されたソルダーレジスト層を備えることを特徴とするプリント配線板。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、プリント配線板のソルダーレジスト層の形成に好適に用いられる感光性樹脂組成物、この感光性樹脂組成物を含有するソルダーレジスト用組成物、及びこのソルダーレジスト用組成物から形成されたソルダーレジスト層を備えるプリント配線板に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、民生用及び産業用の各種プリント回路基板のレジストパターン形成法としては、印刷配線板の高配線密度化に対応するため、スクリーン印刷法に代わって、解像性及び寸法精度等に優れたドライフィルムや液状の現像可能な感光性樹脂組成物を用いる方法が大きな位置を占めてきている。
【０００３】
また、近年、携帯端末、パーソナルコンピュータ、テレビジョン等の液晶ディスプレイのバックライト、照明器具の光源などに用いられる発光ダイオード等の光学素子を、ソルダーレジスト層が被覆形成されたプリント配線板に直接実装することが増えてきている。
【０００４】
このような光学素子が実装されるプリント配線板においては、ソルダーレジスト層が光によって劣化して変色などが生じるという問題がある。特に発光ダイオード等の光をソルダーレジスト層で効率よく反射するためにソルダーレジスト層に酸化チタンを含有させてソルダーレジスト層を白色化させている場合には、酸化チタンの光活性によってソルダーレジスト層が黄変しやすくなり、ソルダーレジスト層の光反射性能が低下するという問題がある。
【０００５】
そこで、特許文献１では芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂を含有する感光性樹脂組成物を用いてソルダーレジスト層を形成することで、ソルダーレジスト層の黄変を抑制することが提案されている。
【０００６】
しかし、上記のように感光性樹脂組成物中の樹脂成分が芳香環を有さない樹脂に制限されてしまうと、樹脂成分の選択の幅が狭くなってしまい、ソルダーレジスト層に要求される耐酸性、耐アルカリ性、現像性、基板との密着性、耐めっき性、はんだ耐熱性、耐電蝕性等の性能を充分に発揮させることが困難となる。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００７】
【特許文献１】特開２００７－３２２５４６号公報
【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、芳香環を有する樹脂成分を含有しながら、光による硬化物の劣化が抑制され、ソルダーレジスト層の形成に好適に用いられる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。
【０００９】
また本発明は、前記感光性樹脂組成物からなるソルダーレジスト用組成物、及びこのソルダーレジスト用組成物から形成されたソルダーレジスト層を備えるプリント配線板を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明に係る感光性樹脂組成物は、下記成分Ａを含む樹脂成分を含有し、前記樹脂成分全体に対する芳香環の割合を０．１～５０質量％の範囲であることを特徴とする；
Ａ．１分子中に少なくとも２個のエチレン性不飽和基を有する感光性樹脂。
【００１１】
前記「樹脂成分」は、感光性樹脂組成物に配合される重合反応性の化合物をいう。また、前記「芳香環」は炭化水素から構成される芳香環をいい、特にベンゼン環（縮合環を構成するベンゼン環を含む）をいう。複素環は芳香環に含まない。
【００１２】
このため、芳香環を有する樹脂成分を使用することで感光性樹脂組成物から形成される硬化物の良好な特性を維持しつつ、樹脂成分芳香環の量を前記特定の範囲とすることで硬化物の光による劣化を抑制し、この硬化物の黄変を抑制することができる。
【００１３】
本発明においては、前記成分Ａが、芳香環を有する感光性樹脂成分を含む。
【００１４】
この場合、感光性樹脂組成物に成分Ａを配合することにより、この感光性樹脂組成物中の樹脂成分の芳香環量を所定の値にすることができる。
【００１５】
また、本発明においては、前記樹脂成分が、下記成分Ｂを含む；
Ｂ．１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物。
【００１６】
この場合、この成分Ｂにより感光性樹脂組成物に熱硬化性をも付与することができる。
【００１７】
また、本発明においては、前記樹脂成分が、下記成分Ｃを含む；
Ｃ．光重合性を有するモノマー及びプレポリマーから選択される光重合性化合物。
【００１８】
この場合、成分Ｃの配合量を調整することで、感光性樹脂組成物の塗布性の向上、酸価の調整、及び光重合性の向上等を図ることができる。
【００１９】
また、本発明においては、感光性樹脂組成物が下記成分Ｄを含有する；
Ｄ．白色の着色剤。
【００２０】
この場合、感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の色を白色にすることができ、特に高反射性のソルダーレジスト層の形成のために好適となる。
【００２１】
本発明に係るソルダーレジスト用組成物は、前記感光性樹脂組成物からなることを特徴とする。
【００２２】
このため、芳香環を有する樹脂成分を使用することでソルダーレジスト用組成物から形成されるソルダーレジスト層の良好な特性を維持しつつ、樹脂成分芳香環の量を前記特定

の範囲とすることでソルダーレジスト層の光による劣化を抑制し、このソルダーレジスト層の黄変を抑制することができる。

【００２３】

本発明に係るプリント配線板は、前記ソルダーレジスト用組成物から形成されたソルダーレジスト層を備えることを特徴とする。

【００２４】

このため、ソルダーレジスト層の良好な特性を維持しつつ、樹脂成分芳香環の量を前記特定の範囲とすることでソルダーレジスト層の光による劣化を抑制し、このソルダーレジスト層の黄変を抑制することができる。

【発明の効果】

【００２５】

本発明によれば、芳香環を有する樹脂成分を含有しながら、光による硬化物の劣化が抑制され、ソルダーレジスト層の形成に好適に用いられる感光性樹脂組成物を得ることができる。

【００２６】

また、この感光性樹脂組成物からなるソルダーレジスト用組成物から形成されるソルダーレジスト層の良好な特性を維持すると共に、このソルダーレジスト層の光による劣化を抑制し、黄変を抑制することができる。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

【００２８】

感光性樹脂組成物は、１分子中に少なくとも２個のエチレン性不飽和基を有する感光性樹脂Ａを必須成分とする樹脂成分を含有する。この樹脂成分における芳香環量は、樹脂成分全体に対する芳香環の割合が０．１～５０質量％の範囲となるようにする必要がある。特にこの割合が１～３５質量％の範囲であることが好ましい。この芳香環量は樹脂成分全体を基準とする値であり、樹脂成分中に芳香環を有する成分と芳香環を有しない成分とが混在していてもよい。すなわち、例えば感光性樹脂組成物が樹脂成分として下記に示す感光性樹脂Ａ、エポキシ化合物Ｂ及び光重合性化合物Ｃを含有する場合に、感光性樹脂Ａのみが芳香環を有する化合物を含んでもよく、また感光性樹脂Ａが芳香環を有する化合物を含むと共にエポキシ化合物Ｂ及び光重合性化合物Ｃのうち一方又は双方が芳香環を有する化合物を含んでもよい。

【００２９】

〔感光性樹脂Ａ〕

感光性樹脂Ａは、１分子中に少なくとも２個のエチレン性不飽和基を有する樹脂である。

【００３０】

この感光性樹脂Ａの重量平均分子量は特に制限されないが、好ましい範囲は３０００～４００００００である。この範囲において、感光性樹脂組成物に特に優れた感度と解像性とが付与される。

【００３１】

また、感光性樹脂Ａの酸価は２５～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲であることが好ましい。この酸価が２５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上であれば感光性樹脂組成物に良好な現像性が付与される。またこの酸価が１５０ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であれば感光性樹脂組成物から形成される硬化膜中のカルボキシル基の残留量が低減し、硬化膜の良好な電気特性、耐電蝕性及び耐水性等が維持される。特に感光性樹脂Ａの酸価が４０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇである場合に最適な効果が得られる。

【００３２】

感光性樹脂組成物への感光性樹脂Ａの配合量は特に制限されないが、感光性樹脂組成物の成分全量（有機溶剤Ｆを含有する場合にはこの有機溶剤Ｆを除く）中で１０～８０質量

％の範囲であることが望ましい。この場合、感光性樹脂組成物の良好な感度及び作業特性並びに硬化膜の良好な物性を充分に確保することができる。

【００３３】

この感光性樹脂Ａは、一種類の感光性樹脂成分のみを含有してもよく、複数種の感光性樹脂成分を含有してもよい。

【００３４】

また、感光性樹脂Ａは、芳香環を有する感光性樹脂成分を含むことが好ましい。この場合、感光性樹脂Ａは芳香環を有する感光性樹脂成分のみを含んでもよく、芳香環を有する感光性樹脂成分と芳香環を有さない感光性樹脂成分とを含んでもよい。

【００３５】

感光性樹脂Ａには、例えば下記の感光性樹脂成分Ａ１及びＡ２のうち少なくとも一方が含まれ得る。

【００３６】

（感光性樹脂成分Ａ１）

感光性樹脂成分Ａ１は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物ａにカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物ｂと飽和或いは不飽和の酸無水物ｃとを反応させることで得られる。特に前記エポキシ化合物ａ、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物ｂ、及び酸無水物ｃのうち少なくとも一種が芳香環を有する化合物であれば、芳香環を有する感光性樹脂成分Ａ１が得られる。この感光性樹脂成分Ａ１は酸無水物ｃに由来するカルボキシル基を有するため、この感光性樹脂成分Ａ１が感光性樹脂組成物に配合されると、この感光性樹脂組成物にアルカリ性溶液による現像性が付与される。

【００３７】

前記エポキシ化合物ａが芳香環を有するエポキシ樹脂である場合、感光性樹脂成分Ａ１には、前記エポキシ化合物ａに由来する芳香環が付与される。芳香環を有するエポキシ樹脂としては、例えばノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。ノボラック型エポキシ樹脂は、各種フェノール類とホルムアルデヒドとを塩基性触媒の存在下で反応させて得られる各種フェノールノボラック樹脂に、エピハロヒドリンを反応させることで得られる。フェノール類としては例えばフェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、テトラブロムビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＤ、ビフェノール系化合物、ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。特に好ましいノボラック型エポキシ樹脂として、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、及びビスフェノールＡ－ノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

【００３８】

また、芳香環を有するエポキシ樹脂としては、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂等も挙げられる。

【００３９】

また、前記エポキシ化合物ａが芳香環を有さないエポキシ樹脂であってもよい。このようなエポキシ樹脂としては、トリグリシジルイソシアヌレート、脂環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

【００４０】

また、エポキシ化合物ａが、エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物ｄ１と、必要に応じて使用される他のエチレン性不飽和化合物ｄ２とを重合させて得られるエポキシ化合物を含んでもよい。この場合、特に前記エチレン性不飽和化合物ｄ１とエチレン性不飽和化合物ｄ２の少なくとも一方が芳香環を有する化合物であれば、エポキシ化合物が芳香環を有することとなり、このエポキシ化合物から芳香環を有する感光性樹脂成分Ａ１が得られる。また、エチレン性不飽和化合物ｄ１とエチレン性不飽和化合物ｄ２とを併用すると共に、そのうち一方のみ（例えばエチレン性不飽和化合物ｄ２のみ）が芳香環を有する場合には、エチレン性不飽和化合物ｄ１とエチレン性不飽和化合物ｄ２との配合比を調整することで、感光性樹脂成分Ａ１の芳香環量を容易に調整することができ、ひいては感光

性樹脂組成物中の樹脂成分の芳香環量を容易に調整することができる。

【００４１】

エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物ｄ１としては、適宜のポリマー又はプレポリマーが挙げられる。このエチレン性不飽和化合物ｄ１の具体例として、アクリル酸又はメタクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類；アクリレート又はメタクリレートの脂環エポキシ誘導体；β－メチルグリシジルアクリレート、β－メチルグリシジルメタクリレート等が挙げられる。これらの化合物は一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。特に、汎用されて入手が容易なグリシジル（メタ）アクリレートが用いられることが好ましい。

【００４２】

他のエチレン性不飽和化合物ｄ２は、前記エチレン性不飽和化合物ｄ１と共重合可能なエチレン性不飽和単量体であればよい。特に芳香環を有するエチレン性不飽和化合物ｄ２の具体例としては、２－（メタ）アクリロイロキシエチルフタレート、２－（メタ）アクリロイロキシエチル－２－ヒドロキシエチルフタレート、２－（メタ）アクリロイロキシプロピルフタレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールベンゾエート（メタ）アクリレート、パラクミルフェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、ＥＯ変性クレゾール（メタ）アクリレート、エトキシ化フェニル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート（ｎ＝２～１７）、ＥＣＨ変性フェノキシ（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、ＥＯ変性トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ＰＯ変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、変性ビスフェノールＡジ（メタ）アクリレート、ＥＯ変性ビスフェノールＦジ（メタ）アクリレート、ＥＣＨ変性フタル酸ジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンベンゾエート（メタ）アクリレート、ＥＯ変性フタル酸（メタ）アクリレート、ＥＯ，ＰＯ変性フタル酸（メタ）アクリレート、ビニルカルバゾール、スチレン、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、３－マレイミド安息香酸Ｎ－スクシンイミジル等が挙げられる。

【００４３】

また、芳香環を有さないエチレン性不飽和化合物ｄ２の具体例としては、直鎖又は分岐の脂肪族、或いは脂環族（但し、環中に一部不飽和結合を有してもよい）の（メタ）アクリル酸エステル、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアルキル（メタ）アクリレート等；Ｎ－シクロヘキシルマレイミド等のＮ－置換マレイミド類等が挙げられる。またこれらの化合物と共に、必要に応じて、ポリエチレングリコールジ（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、トリメ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）アクリレート等の、１分子中にエチレン性不飽和基を２個以上有する化合物を併用してもよい。これらの化合物は一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。これらの化合物は硬化膜の硬度及び油性の調節が容易である等の点で好ましい。

【００４４】

上記エチレン性不飽和化合物ｄ１と必要に応じて使用されるエチレン性不飽和化合物ｄ２とは、公知の重合方法、例えば溶液重合、エマルション重合等により反応させることができる。溶液重合の方法としては、上記エチレン性不飽和化合物ｄ１とエチレン性不飽和化合物ｄ２からなるエチレン性不飽和化合物の混合物を適当な有機溶剤中で、重合開始剤の存在下、窒素雰囲気下で加熱撹拌する方法や、共沸重合法等が挙げられる。

【００４５】

前記有機溶剤としては、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、及び酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチ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酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられる。これらは一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。

【００４６】

前記重合のための重合開始剤としては、例えばジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド等のハイドロパーオキサイド類、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ－（ｔ－ブチルパーオキシ）－ヘキサン等のジアルキルパーオキサイド類、イソブチリルパーオキサイド等のジアシルパーオキサイド類、メチルエチルケトンパーオキサイド等のケトンパーオキサイド類、ｔ－ブチルパーオキシビバレート等のアルキルパーエステル類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物類が挙げられる。これらは一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。また、前記重合開始剤としてレドックス系の開始剤が使用されてもよい。

【００４７】

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物ｂとしては、適宜のポリマー又はプレポリマーが挙げられる。このエチレン性不飽和化合物ｂの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、２－アクリロイルオキシエチルコハク酸、２－メタクリロイルオキシエチルコハク酸、２－アクリロイルオキシエチルフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチルフタル酸、β－カルボキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、メタクリロイルオキシエチルサクシネート、２－プロペノイックアシッド，３－（２－カルボキシエトキシ）－３－オキシプロピルエステル、２－アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸、２－アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等の、エチレン性不飽和基を１個のみ有する化合物が挙げられる。このエチレン性不飽和化合物ｂとして、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート等のヒドロキシル基を有する多官能アクリレートや多官能メタクリレートに二塩基酸無水物を反応させて得られる化合物などといった、エチレン性不飽和基を複数有する化合物も挙げられる。これらの化合物は一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。特にエチレン性不飽和化合物ｂがアクリル酸及びメタクリル酸のうちの少なくとも一方を含有することが好ましい。この場合、アクリル酸及びメタクリル酸により感光性樹脂成分Ａ１に導入されるエチレン性不飽和基は特に光反応性に優れるため、感光性樹脂成分Ａ１の光反応性が高くなる。

【００４８】

感光性樹脂成分Ａ１の合成時のエチレン性不飽和化合物ｂの使用量は、芳香環含有エポキシ樹脂ａのエポキシ基１モルに対してエチレン性不飽和化合物ｂのカルボキシル基が０．７～１．２モルの範囲となる量であることが好ましく、特に前記カルボキシル基が０．９～１．１モルの範囲となる量であることが好ましい。この場合、感光性樹脂成分Ａ１中におけるエポキシ基の残存量を特に低減して、感光性樹脂組成物が予備乾燥程度の弱い熱乾燥条件下に置かれた場合での感光性樹脂成分Ａ１の熱硬化反応が抑制され、感光性樹脂組成物の露光後の現像性の低下が抑制される。また、感光性樹脂組成物中における未反応のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物ｂの残存を抑制することもできる。

【００４９】

飽和或いは不飽和の酸無水物ｃの具体例としては、芳香環を有する化合物として、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の二塩基酸無水物、及び無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の三塩基酸以上の酸無水物が挙げられる。また芳香環を有さない化合物として、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸

、無水イタコン酸等の二塩基酸無水物、及びメチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の三塩基酸以上の酸無水物が挙げられる。これらの化合物は一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。

【００５０】

この酸無水物ｃは、感光性樹脂成分Ａ１に酸価を与え、感光性樹脂組成物に希アルカリ水溶液による再分散、再溶解性を付与することを主たる目的として使用される。酸無水物ｃの使用量は、感光性樹脂成分Ａ１の酸価が好ましくは２５～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲、特に好ましくは４０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲となるようにする。

【００５１】

芳香環含有エポキシ樹脂ａと、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物ｂ及び飽和又は不飽和の酸無水物ｃとの付加反応を進行させるにあたっては、公知の方法が採用され得る。例えば芳香環含有エポキシ樹脂ａとカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物ｂとの付加反応にあたっては、芳香環含有エポキシ樹脂ａの溶剤溶液にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物ｂを加え、更に必要に応じて熱重合禁止剤及び触媒を加えて撹拌混合し、常法により、好ましくは６０～１５０℃、特に好ましくは８０～１２０℃の反応温度で反応させることで、付加反応生成物を得ることができる。前記熱重合禁止剤としてはハイドロキノンもしくはハイドロキノンモノメチルエーテル等が挙げられる。また、前記触媒としてベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン等の第３級アミン類、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド等の第４級アンモニウム塩類、トリフェニルスチビンなどが挙げられる。

【００５２】

また、前記付加反応生成物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物ｃとの付加反応を進行させるにあたっては、前記付加反応生成物の溶剤溶液に飽和又は不飽和多塩基酸無水物ｃを加え、更に必要に応じて熱重合禁止剤及び触媒を加えて撹拌混合し、常法により反応させることができる。反応条件は上記芳香環含有エポキシ樹脂ａとエチレン性不飽和化合物ｂとの付加反応と同様とすることができ、また前記熱重合禁止剤及び触媒は、上記芳香環含有エポキシ樹脂ａとエチレン性不飽和化合物ｂとの付加反応に使用したものをそのまま使用することができる。

【００５３】

（感光性樹脂成分Ａ２）

感光性樹脂成分Ａ２は、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和化合物ｂと、必要に応じて使用される他のエチレン性不飽和化合物ｄ２とを重合させて得られる化合物に、エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物ｄ１を反応させて得られる。この場合、前記エチレン性不飽和化合物ｂ、エチレン性不飽和化合物ｄ２及びエチレン性不飽和化合物ｄ１のうち少なくとも一種が芳香環を有する化合物であれば、芳香環を有する感光性樹脂成分Ａ２が得られる。特にエチレン性不飽和化合物ｂとエチレン性不飽和化合物ｄ２とを併用すると共に、そのうち一方のみ（例えばエチレン性不飽和化合物ｄ２のみ）が芳香環を有する場合には、エチレン性不飽和化合物ｂとエチレン性不飽和化合物ｄ２との配合比を調整することで、感光性樹脂成分Ａ２の芳香環量を容易に調整することができ、ひいては感光性樹脂組成物中の樹脂成分の芳香環量を容易に調整することができる。

【００５４】

また、この感光性樹脂成分Ａ２はエチレン性不飽和化合物ｂに由来する残留カルボキシル基を有するため、感光性樹脂成分Ａ２を感光性樹脂組成物に配合すると、この感光性樹脂組成物にアルカリ性溶液による現像性が付与される。

【００５５】

感光性樹脂成分Ａ２の合成に使用される前記エチレン性不飽和化合物ｂ、エチレン性不飽和化合物ｄ２及びエチレン性不飽和化合物ｄ１の具体例としては、前記感光性樹脂成分Ａ１の合成に使用されるエチレン性不飽和化合物ｂ、エチレン性不飽和化合物ｄ２及びエチレン性不飽和化合物ｄ１と同じものが挙げられる。

【００５６】

エチレン性不飽和化合物ｂ及び必要に応じて使用されるエチレン性不飽和化合物ｄ２とは、公知の重合方法、例えば感光性樹脂成分Ａ１の合成時に適用されるエチレン性不飽和化合物ｄ１とエチレン性不飽和化合物ｄ２との反応の場合と同様な方法で反応（重合反応）させることができる。

【００５７】

また、この反応により得られた化合物とエチレン性不飽和化合物ｄ１とは、公知の方法、例えば感光性樹脂成分Ａ１の合成時に適用されるエチレン性不飽和化合物ｂや酸無水物ｃの付加反応と同様の方法により反応させることができる。

【００５８】

エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物ｄ１の使用量は、感光性樹脂成分Ａ２に未反応のカルボキシル基を残存させて、感光性樹脂成分Ａ２が充分な酸価を有するようになる量であることが好ましい。この場合、感光性樹脂成分Ａ２の酸価が好ましくは２５～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲、特に好ましくは４０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲となるようにする。

【００５９】

〔エポキシ化合物Ｂ〕

感光性樹脂組成物中の樹脂成分は、１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有するエポキシ化合物Ｂを含むことが好ましい。このエポキシ化合物Ｂは、溶剤難溶性エポキシ化合物であってもよく、汎用の溶剤可溶性エポキシ化合物等であってもよい。エポキシ化合物Ｂの種類は特に限定されないが、特にトリグリシジルイソシアヌレート、ＹＸ４０００（ジャパンエポキシレジン株式会社製）、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、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ－ノボラック型エポキシ樹脂等が望ましい。また、このうちトリグリシジルイソシアヌレートを用いる場合には、このトリグリシジルイソシアヌレートが、特にＳ－トリアジン環骨格面に対し３個のエポキシ基が同一方向に結合した構造をもつβ体、又はこのβ体と、Ｓ－トリアジン環骨格面に対し１個のエポキシ基が他の２個のエポキシ基と異なる方向に結合した構造をもつα体との混合物であることが好ましい。

【００６０】

感光性樹脂組成物へのエポキシ化合物Ｂの配合量は特に制限されないが、感光性樹脂組成物の成分全量（有機溶剤Ｆを含有する場合にはこの有機溶剤Ｆを除く）中で０．１質量％以上であることが好ましく、この場合、硬化膜の耐はんだ性、耐めっき性等を更に向上することができる。またこの配合量を５０重量％以下とすることで感光性樹脂組成物の現像性を更に向上することができる。

【００６１】

〔光重合性化合物Ｃ〕

感光性樹脂組成物中の樹脂成分は、光重合性化合物及Ｃを含むことも好ましい。光重合性化合物Ｃは、光重合性を有するモノマー及びプレポリマーから選択される。この光重合性化合物Ｃは、例えば感光性樹脂組成物を希釈して塗布し易い状態に調整したり、感光性樹脂組成物全体の酸価を調整したり、感光性樹脂組成物の光重合性を向上したりする目的で使用される。この光重合性化合物Ｃとしては、光重合性を有する適宜のポリマー或いはプレポリマーが挙げられる。この光重合性化合物Ｃの具体例としては、２－ヒドロキシエチルアクリレート等の単官能アクリレート；ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメ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、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレートなどが挙げられる。このような化合物は一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。

【００６２】

光重合性化合物Ｃを使用する場合、感光性樹脂組成物中への光重合性化合物Ｃの配合量

は感光性樹脂組成物の成分全量（有機溶剤Ｆを含有する場合にはこの有機溶剤Ｆを含む）中で０．０５～４０質量％の範囲であることが好ましい。また、感光性樹脂組成物が有機溶剤Ｆを含有する場合には、前記配合量は特に有機溶剤Ｆを除外した感光性樹脂組成物の成分全量中で５０質量％以下であることが望ましい。この場合、感光性樹脂組成物から形成される乾燥膜の表面粘着性が強くなり過ぎることを抑制し、パターンを描いたネガマスクを前記乾燥膜の表面に直接当てがって露光するときのネガマスクの汚損等を防止することができる。

【００６３】

〔白色の着色剤Ｄ〕

感光性樹脂組成物は、白色の着色剤Ｄが含有されることで白色に着色されていてもよい。この場合、感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の色を白色にすることができる。特に感光性樹脂組成物から高反射性のソルダーレジスト層を形成する場合に、感光性樹脂組成物に白色の着色剤Ｄを含有させることが好ましい。白色の着色剤Ｄとしては、例えば酸化チタン、硫酸バリウム、酸化マグネシウム等が挙げられる。

【００６４】

酸化チタンは、ルチル型、アナターゼ型、ラムスデライト型のいずれの構造の酸化チタンであってもよい。特にラムスデライト型酸化チタンは短波長光の吸収性が低いため、感光性樹脂組成物にラムスデライト型酸化チタンを含有させると、この感光性樹脂組成物からから、紫外光や青色光等の短波長光の反射率が高い高反射性のソルダーレジスト層を形成することができる。このラムスデライト型酸化チタンは、ラムスデライト型$Li_{0.5}TiO_2$に化学酸化によるリチウム脱離処理を施すことで得られる。尚、ラムスデライト型酸化チタンが用いられる場合には、樹脂成分の芳香環量が０．１～５０質量％の範囲にあるか否かにかかわらず、感光性樹脂組成物の硬化物の短波長光の反射性が向上し、この感光性樹脂組成物から短波長光の反射性が高いソルダーレジスト層を形成することができる。

【００６５】

感光性樹脂組成物中への白色の着色剤Ｄの配合量は、感光性樹脂組成物中の成分全量（有機溶剤Ｆを含有する場合にはこの有機溶剤Ｆを除く）に対して好ましくは５～８０質量％の範囲、より好ましくは１５～５０質量％の範囲とする。この配合量が５質量％以上であれば感光性樹脂組成物から形成される硬化膜が高い隠蔽性、白色性を発揮することができるようになり、またこの使用量が８０質量％以下であれば前記硬化膜の耐熱性、鉛筆硬度等のレジストに必要な物性が高い水準で維持されるようになる。

【００６６】

〔光重合開始剤Ｅ〕

感光性樹脂組成物は光重合開始剤Ｅを含有することが好ましい。この光重合開始剤Ｅとしては、例えば、ベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、ベンジルジメチルケタール等のアセトフェノン類；２－メチルアントラキノン等のアントラキノン類；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－イソプロピルチオキサントン、４－イソプロピルチオキサントン、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類；ベンゾフェノン、４－ベンゾイル－４’－メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類；２，４－ジイソプロピルキサントン等のキサントン類；２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン等のα－ヒドロキシケトン類；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノ－１－プロパノン等の窒素原子を含む化合物；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。また、光重合開始剤Ｅと共に、ｐ－ジメチル安息香酸エチルエステル、ｐ－ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、２－ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤や増感剤等が併用されてもよい。また、可視光露光用や近赤外線露光用等の光重合開始剤Ｅも必要に応じて使用される。これらの光重合開始剤Ｅは一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。また、光重合開始剤Ｅと共に、レーザ露光法用増感剤として７－ジエチルアミノ－４－メチル

クマリン等のクマリン誘導体、その他カルボシアニン色素系、キサンテン色素系等が併用されてもよい。

【００６７】

感光性樹脂組成物中における光重合開始剤Ｅの配合量は、感光性樹脂組成物の光硬化性と、この感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の物性とのバランスを考慮して適宜設定されることが好ましく、特に感光性樹脂組成物の成分全量（有機溶剤Ｆを含有する場合はこの有機溶剤Ｆを除く）中で０．１～３０質量％の範囲であることが望ましい。

【００６８】

〔有機溶剤Ｆ〕

感光性樹脂組成物は必要に応じて有機溶剤Ｆを含有してもよい。有機溶剤Ｆは、例えば樹脂成分を溶解させ或いは感光性樹脂組成物を希釈することで、感光性樹脂組成物を液状にすると共にその粘度を調整し、この感光性樹脂組成物の塗布性を向上する目的で使用される。またこの有機溶剤Ｆは、感光性樹脂組成物の乾燥時の造膜性を向上する目的でも使用される。この有機溶剤Ｆの具体例としては、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ヘキサノール、エチレングリコール等の直鎖、分岐、２級或いは多価のアルコール類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；スワゾールシリーズ（丸善石油化学社製）、ソルベッソシリーズ（エクソン・ケミカル社製）等の石油系芳香族系混合溶剤；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；プロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類；ジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート等の酢酸エステル類；ジアルキルグリコールエーテル類などが挙げられる。これらの有機溶剤Ｆを一種単独で使用され、或いは複数種が併用される。

【００６９】

感光性樹脂組成物中への有機溶剤Ｆの配合量は適宜設定される。この配合量は、感光性樹脂組成物から形成される塗膜の仮乾燥時に有機溶剤Ｆが速やかに揮散するように、すなわち有機溶剤Ｆが乾燥膜に残存しないように、調整されることが好ましい。この有機溶剤Ｆの配合量は、特に感光性樹脂組成物の成分全量中で５～９９．５重量％の範囲であることが好ましく、この場合、感光性樹脂組成物の良好な塗布性を維持することができる。尚、有機溶剤Ｆの好適な配合量は塗布方法により異なるので、塗布方法に応じて配合量を適宜調節することが好ましい。

【００７０】

〔他の成分〕

感光性樹脂組成物中には、上記各成分の他に、例えばカプロラクタム、オキシム、マロン酸エステル等でブロックされたトリレンジイソシアネート、モルホリ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系のブロックドイソシアネート、及びメラミン、ｎ－ブチル化メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂、ブチル化尿素樹脂、ブチル化メラミン尿素共縮合樹脂、ベンゾグアナミン系共縮合樹脂等のアミノ樹脂等の熱硬化成分；紫外線硬化性エポキシ（メタ）アクリレート；ビスフェノールＡ型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、脂環型エポキシ樹脂等に（メタ）アクリル酸を付加したもの；ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の高分子化合物などを、適宜加えてもよい。

【００７１】

また感光性樹脂組成物には、必要に応じて、エポキシ樹脂を硬化させる硬化剤；硬化促進剤；白色以外の着色剤；シリコーン、アクリレート等の共重合体；レベリング剤；シランカップリング剤等の密着性付与剤；チクソトロピー剤；重合禁止剤；ハレーション防止剤；難燃剤；消泡剤；酸化防止剤界面活性剤；高分子分散剤などを配合してもよい。

【００７２】

〔感光性樹脂組成物の調製〕

感光性樹脂組成物は、上記のような原料成分を配合し、例えば三本ロール、ボールミル、サンドミル等を用いる公知の混練方法によって混練することにより調製することができる。その場合に、上記各成分のうち一部、例えば光重合性化合物Ｃ及び有機溶剤Ｆの一部及びエポキシ化合物Ｂを予め混合して分散させておき、これとは別に残りの成分を予め混合して分散させておき、使用時に両者を混合して感光性樹脂組成物を調製してもよい。

【００７３】

〔プリント配線板に対するソルダーレジスト層の形成〕

上記感光性樹脂組成物をソルダーレジスト用組成物として使用し、プリント配線板上に前記ソルダーレジスト用組成物でソルダーレジスト層を形成することで、ソルダーレジスト層を有するプリント配線板を作製することができる。ソルダーレジスト層の形成方法は特に限定されない。ソルダーレジスト層の最も一般的な形成方法の一例を下記に示す。

【００７４】

プリント配線板に対して、ソルダーレジスト用組成物を浸漬法、スプレー、スピンコート、ロールコート、カーテンコート、スクリーン印刷等の適宜の手法により塗布した後、ソルダーレジスト用組成物中の有機溶剤Ｆを揮発させるために例えば６０～１２０℃で予備乾燥を行ない、乾燥膜を形成する。

【００７５】

この乾燥膜に対し、パターンが描かれたネガマスクを乾燥膜の表面に直接又は間接的に当てがい、活性エネルギー線を照射することにより、ネガマスクを介して乾燥膜を露光する。ネガマスクとしては、ソルダーレジスト層のパターン形状が活性エネルギー線を透過させる露光部として描画されると共に他の部分が活性エネルギー線を遮蔽する非露光部として形成された、マスクフィルムや乾板等のフォトツールなどが用いられる。また活性エネルギー線としては、ソルダーレジスト用組成物の組成に応じ、紫外線、可視光、近赤外線等などの適宜の活性エネルギー線が挙げられる。例えばケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等の光源から紫外線等を照射する。

【００７６】

尚、露光の手法は、上記のようなネガマスクを用いる方法に限られるものではなく、適宜の手法を採用することができ、例えばレーザ露光等による直接描画法等を採用することもできる。

【００７７】

露光後のプリント配線板からネガマスクを取り外し、現像処理することにより、乾燥膜の非露光部分を除去し、残存する乾燥膜の露光部分にてソルダーレジスト層を形成する。

【００７８】

現像処理では、感光性樹脂層を形成するソルダーレジスト用組成物の種類に応じた適宜の現像液を使用することができる。現像液の具体例としては例えば炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶、炭酸水素カリウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などのアルカリ溶液を例示することができる。また、前記アルカリ溶液以外でもモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等の有機アミンを使用することができ、これらは、単独でも組み合わせても用いることができる。このアルカリ溶液の溶媒としては、水単独のみならず、例えば水と低級アルコール類等の親水性のある有機溶媒の混合物を用いることも可能である。

【００７９】

更に、必要に応じてソルダーレジスト層を例えば１２０～１８０℃で３０～９０分程度の条件で加熱処理を施すことでエポキシ化合物Ｂを熱硬化させ、ソルダーレジスト層の膜強度、硬度、耐薬品性等を向上させてもよい。

【実施例】

【００８０】
以下、本発明の具体的な実施例を提示することで、本発明を更に詳述する。尚、特に断りのない限り、「部」及び「％」は全て質量基準の値である。
【００８１】
〔合成例１〕
還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び撹拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸４２部、メチルメタクリレート４３部、スチレン１５部、カルビトールアセテート１００部、ラウリルメルカプタン０．５部、アゾビスイソブチロニトリル４部を加えた。この四ツ口フラスコ内の液を窒素気流下で７５℃で５時間加熱して重合反応を進行させ、５０％共重合体溶液を得た。
【００８２】
この５０％共重合体溶液に、ハイドロキノン０．０５部、グリシジルメタクリレート３５部、ジメチルベンジルアミン２．０部を加え、８０℃で２４時間付加反応を行なった後、カルビトールアセテート３５部を加えることで、感光性樹脂の５０％溶液（Ａ－１）を得た。
【００８３】
〔合成例２〕
合成例１において、スチレン１５部に代えてＮ－フェニルマレイミド１５部を使用した。それ以外は合成例１と同一の条件で、感光性樹脂の５０％溶液（Ａ－２）を得た。
【００８４】
〔合成例３〕
合成例１において、スチレン１５部に代えてベンジルアクリレート１５部を使用した。それ以外は合成例１と同一の条件で、感光性樹脂の５０％溶液（Ａ－３）を得た。
【００８５】
〔合成例４〕
合成例１において、スチレン１５部に代えてＮ－ベンジルマレイミド１５部を使用した。それ以外は合成例１と同一の条件で、感光性樹脂の５０％溶液（Ａ－４）を得た。
【００８６】
〔合成例５〕
合成例１において、スチレン１５部に代えてスチレン７．５部及びベンジルアクリレート７．５部を使用した。それ以外は合成例１と同一の条件で、感光性樹脂の５０％溶液（Ａ－５）を得た。
【００８７】
〔合成例６〕
合成例１において、スチレン１５部に代えてスチレン２０部、Ｎ－フェニルマレイミド５部及びベンジルアクリレート１５部を使用した。それ以外は合成例１と同一の条件で、感光性樹脂の５０％溶液（Ａ－６）を得た。
【００８８】
〔合成例７〕
合成例１において、スチレン１５部に代えてスチレン２５部及びベンジルアクリレート２５部を使用すると共に、グリシジルメタクリレートの使用量を２９部とした。それ以外は合成例１と同一の条件で、感光性樹脂の５０％溶液（Ａ－７）を得た。
【００８９】
〔合成例８〕
合成例１において、スチレン１５部に代えてスチレン３５部及びベンジルアクリレート３５部を使用すると共に、グリシジルメタクリレートの使用量を２３部とした。それ以外は合成例１と同一の条件で、感光性樹脂の５０％溶液（Ａ－８）を得た。
【００９０】
〔合成例９〕
合成例１において、スチレン１５部に代えてブチルメタクリレートを使用した。それ以

外は合成例１と同一の条件で、感光性樹脂の５０％溶液（Ｂ－１）を得た。

【００９１】

各合成例における原料組成を下記表１に示す。併せて、表１中の「芳香環含有率」の欄に、各合成例で得られた感光性樹脂中の芳香環の質量割合を示す。

【００９２】

【表１】

		合成例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
		(A-1)	(A-2)	(A-3)	(A-4)	(A-5)	(A-6)	(A-7)	(A-8)	(B-1)
原料組成（質量部）	メタクリル酸	42	42	42	42	42	42	35	28	42
	メチルメタクリレート	43	43	43	43	43	18	15	12	43
	スチレン	15				7.5	20	25	35	
	Ｎ－フェニルマレイミド		15				5			
	ベンジルアクリレート			15		7.5	15	25	35	
	Ｎ-ベンジルマレイミド				15					
	ブチルメタクリレート									15
	グリシジルメタクリレート	35	35	35	35	35	35	29	23	35
	計	135	135	135	135	135	135	129	133	135
芳香環含有率(質量%)		8.2	4.9	5.3	4.6	6.7	17.9	23.5	31.9	0.0

【００９３】

〔参考例１、実施例２乃至８、参考例９乃至１２、及び比較例１，２〕

上記各合成例で生成された感光性樹脂の溶液に、表１に示す各配合組成の配合成分を加

え、これを３本ロールで混練し、感光性樹脂組成物を得た。

【００９４】

表１中に示される原料成分の詳細は次の通りである。

・エポキシ化合物１：トリグリシジルイソシアヌレート（Ｓ－トリアジン環骨格面に対し３個のエポキシ基が同一方向に結合した構造を有するβ体）
・エポキシ化合物２：水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（エポキシ当量２３０）
・エポキシ化合物３：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量２１４）
・ＤＰＨＡ：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
・酸化チタン：テイカ株式会社、品番ＣＲ－５８
・硫酸バリウム：堺化学工業株式会社製、品番ＢＭ－２００
・ルシリンＴＰＯ：２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド
・メラミン：日産化学工業株式会社製、微粉メラミン
・微粉シリカ：株式会社トクヤマ製、品名レオロシールＭＴ－１０
・シリコーン：信越シリコーン株式会社製の品番ＫＳ－６６

また、表２の「芳香環量」の欄に、各実施例及び比較例における感光性樹脂組成物中の樹脂成分全量に対する芳香環の質量割合を示す。

【００９５】

〔評価試験〕

各感光性樹脂組成物を、厚み３５μｍの銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板及びこれを予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷により塗布し、基板表面に湿潤塗膜を形成した。

【００９６】

この湿潤塗膜を８０℃で２０分加熱して予備乾燥し、膜厚２０μｍの乾燥塗膜を得た。

【００９７】

この乾燥塗膜の表面にネガマスクを直接当てがうとともに各感光性樹脂組成物における最適露光量の紫外線を照射し、基板表面上の乾燥塗膜を選択的に露光した。

【００９８】

露光後の乾燥塗膜に炭酸ナトリウム水溶液で現像処理を施して、基板上に乾燥塗膜の露光硬化部分を残存させた

この乾燥塗膜の露光硬化部分を１５０℃で６０分間加熱して熱硬化させることでソルダーレジスト層を形成し、ソルダーレジスト層を備えるテストピースを得た。

【００９９】

（タック性）

露光時においてネガマスクを取り外すときの乾燥塗膜の粘着の状態及び乾燥塗膜の指触粘着性を、下記の評価基準により評価した。

◎：ネガマスクを取り外した際に全く剥離抵抗を感じず、貼付痕もなかった。また、指触によっても全く粘着を感じなかった。
○：ネガマスクを取り外した際には粘着を感じなかったが、乾燥膜上にマスクのかすかな貼付痕が認められた。また、指触によってもかすかに粘着を感じた。
△：ネガマスクを取り外す際にわずかに剥離抵抗を感じると共に、乾燥膜上にマスクの貼付痕が認められた。また、指触によってもわずかな粘着を感じた。
×：ネガマスクを取り外すことが困難で、無理に剥すとマスクパターンが毀損した。指触によっても顕著な粘着を感じた。

【０１００】

（耐酸性）

室温においてテストピースを１時間、１０％の塩酸に浸漬した後、ソルダーレジスト層の外観を観察して評価した。評価方法は次の通りである。

◎：異常を生じない。
○：極僅かに変化が見られる。
△：少し変化が見られる。

×：塗膜に剥がれ等の大きな変化が見られる。
【０１０１】
（耐アルカリ性・現像性）
露光工程において線幅及び線間が共に４０μｍの同心円状のソルダーレジスト層が形成されるようなネガマスクを用い、形成されたソルダーレジスト層のパターン形状を観察し、次のように評価した。
◎：シャープな同心円状のパターンが形成された。
○：同心円状のパターンは形成されるが、線間、線幅の一定性にわずかにむらがあった。
△：同心円状のパターンは形成されているが、その一部にわずかに樹脂残り又は欠落があった。
【０１０２】
（密着性）
ＪＩＳ　Ｄ０２０２の試験方法に従って、テストピースのソルダーレジスト層に碁盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリング試験後の剥がれの状態を目視により次の基準に従い判定した。
◎：１００個のクロスカット部分のうちの全てに全く変化が見られない。
○：１００個のクロスカット部分のうち１箇所に僅かに浮きを生じた。
△：１００個のクロスカット部分のうち２～１０箇所に剥がれを生じた。
×：１００個のクロスカット部分のうち１１～１００箇所に剥がれを生じた。
【０１０３】
（ＰＣＴ特性）
テストピースを温度１２１℃の飽和水蒸気中に５０時間放置した後、このテストピースのソルダーレジスト層の外観を観察し、その結果を次の基準に従って判定した。
◎：ふくれ、剥がれ、変色等の変化が全く見られない。
○：ふくれ、剥がれ、変色等の変化が極僅かに見られる。
△：ふくれ、剥がれ、変色等の変化が若干認められる。
×：ふくれ、剥がれ、変色等の変化が認められる。
【０１０４】
（耐めっき性）
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、テストピースのめっきを行い、めっきの状態を観察した。またソルダーレジスト層に対してセロハン粘着テープ剥離試験をおこなうことでめっき後のソルダーレジスト層の密着状態を観察した。評価方法は次の通りである。
◎：外観の変化、テープ剥離時の剥離、めっきの潜り込みのいずれについても全くなかった。
○：外観変化はなく、テープ剥離時においても剥離も生じなかったが、レジストの末端部分において、極めてわずかながら、めっきの潜り込みがみられた。
△：外観変化はないが、テープ剥離時に一部剥離が見られるもの。
×：ソルダーレジスト層の浮きが見られ、テープ剥離時に剥離が見られるもの。
【０１０５】
（はんだ耐熱性）
フラックスとしてＬＯＮＣＯ　３３５５－１１（ロンドンケミカル社製の水溶性フラックス）を用い、まずテストピースにフラックスを塗布し、次いでこれを２６０℃の溶融はんだ浴に１５秒間浸漬し、その後水洗した。このサイクルを３回おこなった後の表面白化の程度を観察した。
【０１０６】
表面白化の評価方法は次の通りである。
◎：異常を生じなかった。
○：僅かに白化が認められた。
△：白化が認められた。

×：著しく白化した。
【０１０７】
（耐紫外線黄変）
露光工程における露光光量を１００Ｊ／ｃｍ^{2}とし、露光前後における乾燥膜の外観を比較して、黄変の程度を確認し、下記のように評価した。
◎：外観の変化無し。
○：殆ど外観の変化無し。
△：若干の黄変が認められる。
×：著しい黄変が認められる。
【０１０８】
（耐熱黄変）
ソルダーレジスト用組成物を塗布した直後の基板と、これを１５０℃、１００時間の条件で保存したものとを比較し、塗膜の黄変の程度を下記のように評価した。
◎：外観の変化無し。
○：殆ど外観の変化無し。
△：若干の黄変が認められる。
×：著しい黄変が認められる。
【０１０９】
（反射率）
テストピースにおけるソルダーレジスト層の、波長４７０ｎｍの光の反射率を、コニカミノルタセンシング株式会社製の分光測色計（型番ＣＭ－６００ｄ）により測定した。
【０１１０】
前記測定は、ソルダーレジスト形成後、何らの追加的な処理を施していない場合（初期）、ソルダーレジスト層にアイグラフィックス社製のメタルハライドランプ（１２０Ｗ／ｃｍ；一灯）からの照射光を積算光量が５０Ｊになるまで照射した場合（照射後）、及びソルダーレジスト層に追加的に１５０℃で１００時間加熱処理を施した場合（加熱後）の、それぞれについておこなった。
【０１１１】
（鉛筆硬度）
ソルダーレジスト層の鉛筆硬度を、三菱ハイユニ（三菱鉛筆社製）を用いて、ＪＩＳＫ５４００に準拠して測定して評価した。
【０１１２】
（試験結果）
以上の評価試験の結果を下記表２に示す。
【０１１３】

【表２】

		参考例	実施例								参考例				比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
組成／質量部	感光性樹脂溶液 A-1	80								80	80	60	100		
	感光性樹脂溶液 A-2		80												
	感光性樹脂溶液 A-3			80											
	感光性樹脂溶液 A-4				80										
	感光性樹脂溶液 A-5					80									
	感光性樹脂溶液 A-6						80								
	感光性樹脂溶液 A-7							80							
	感光性樹脂溶液 A-8								80						
	感光性樹脂溶液 B-1													80	80
	エポキシ化合物 エポキシ化合物1	7	7	7	7	7	7	7	7			7	7	7	
	エポキシ化合物 エポキシ化合物2									7					7
	エポキシ化合物 エポキシ化合物3										7				
	光重合性化合物 DPHA	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	白色の着色剤 酸化チタン	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
	白色の着色剤 硫酸バリウム	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	光重合開始剤 ルシリンTPO	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	他の成分 メラミン樹脂	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	他の成分 微紛シリカ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	他の成分 シリコーン	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
芳香環量（質量%）		6.0	3.6	3.8	3.3	4.9	13.0	17.1	23.2	8.9	14.5	8.1	9.4	0.0	0.0
評価	タック性	○	○	○	○	○	○	◎	◎	△	○	○	○	○	×
	耐酸性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	◎	△	○	△
	耐アルカリ性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎
	PCT特性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○
	耐めっき性	○	◎	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	△	○	×	×
	はんだ耐熱性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	△	×
	耐紫外線変色	○	○	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	○	○
	耐熱変色	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	○
	反射率 初期	85	84	85	85	83	84	85	85	82	84	85	81	84	83
	反射率 照射後	81	81	82	82	80	81	81	81	81	82	83	80	81	81
	反射率 加熱後	83	83	84	82	82	83	84	83	82	83	83	80	82	82
	鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H	6H

フロントページの続き

(74)代理人 100136696
弁理士 時岡 恭平
(74)代理人 100162248
弁理士 木村 豊
(72)発明者 林 弘子
京都府宇治市伊勢田町井尻５８番地 互応化学工業株式会社内
(72)発明者 樋口 倫也
京都府宇治市伊勢田町井尻５８番地 互応化学工業株式会社内
(72)発明者 乾 稚英子
京都府宇治市伊勢田町井尻５８番地 互応化学工業株式会社内
(72)発明者 西川 哲平
京都府宇治市伊勢田町井尻５８番地 互応化学工業株式会社内
(72)発明者 濱田 亘人
京都府宇治市伊勢田町井尻５８番地 互応化学工業株式会社内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開２００６－２４３５６４（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－３２２５４６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１３８０３７（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－０５９６１３（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１３４６２１（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－２４８８４６（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－２７０７８６（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１６０４７１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０３Ｆ ７／００４－７／１８