

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298728
(P2005-298728A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷C09D 11/10
G03F 7/027

F 1

C09D 11/10
G03F 7/027 515

テーマコード(参考)

2H025
4J039

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号

特願2004-118913 (P2004-118913)

(22) 出願日

平成16年4月14日 (2004.4.14)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

(72) 発明者 山科 洋三

千葉県市原市若宮1-13-22

(72) 発明者 德田 博之

千葉県佐倉市鍋山町97-7

F ターム(参考) 2H025 AA10 AB15 AB17 AB20 AC01
AD01 BC32 BC42 BC74 CA01
CA23 CA27 CC17 CC20 FA03
FA17 FA29
4J039 AD20 AD21 AE05 BE27 EA04
EA37 EA48 GA17

(54) 【発明の名称】ソルダーレジストインキ用樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】可撓性や耐熱性に著しく優れ、特にフレキシブルプリント配線板用途において基板フィルムとの密着性に極めて良好で、優れた可撓性及び半田耐熱性を兼備したフレキシブルプリント配線板とし得る光硬化性樹脂組成物および可撓性ソルダーレジストインキ組成物、その硬化物を提供する。

【解決手段】多価フェノール類(a1)と多価ビニルエーテル類(a2)とをアセタール化反応させて得られる変性多価フェノール類(A)をグリシジルエーテル化してなるエポキシ樹脂(B)に、1分子中にエチレン性不飽和基と1つのカルボキシル基を有する化合物(c1)を反応させ、さらに多塩基酸無水物(c2)を反応させて得られる活性エネルギー線硬化型樹脂(C)と反応性希釈剤(D)、光重合開始剤(E)を含有することを特徴とするソルダーレジストインキ用樹脂組成物、これを硬化した硬化物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

多価フェノール類(a 1)と多価ビニルエーテル類(a 2)とをアセタール化反応させて得られる変性多価フェノール類(A)をグリシジルエーテル化してなるエポキシ樹脂(B)に、1分子中にエチレン性不飽和基と1つのカルボキシル基を有する化合物(c 1)を反応させ、さらに多塩基酸無水物(c 2)を反応させて得られる活性エネルギー線硬化型樹脂(C)と反応性希釈剤(D)、光重合開始剤(E)を含有することを特徴とするソルダーレジストインキ用樹脂組成物。

【請求項 2】

多価ビニルエーテル類(a 2)がジビニルエーテル類である請求項1記載のソルダーレジストインキ用樹脂組成物。 10

【請求項 3】

前記ジビニルエーテル類が、繰り返し単位数1～6のポリオキシアルキレンジビニルエーテル類(アルキレン基の炭素数2～6)、シクロオクチレンジビニルエーテル、シクロヘキシレンジビニルエーテル、テトラヒドロキシリレンジビニルエーテル、トリシクロデカニレンジビニルエーテル、及び、ペンタシクロペンタデカニレンジビニルエーテルからなる群から選ばれる1種以上のジビニルエーテル類である請求項2記載のソルダーレジストインキ用樹脂組成物。

【請求項 4】

前記多価フェノール類(a 1)が、ビスフェノール類、或いはフェノール類／ジエン類重付加物類中のフェノール類2モルにジエン類が1モル付加した2価フェノール類である請求項1記載のソルダーレジストインキ用樹脂組成物。 20

【請求項 5】

前記2価フェノール類がビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール／ジシクロペンタジエン付加物、またはフェノール／インデン付加物である請求項4記載のソルダーレジストインキ用樹脂組成物。

【請求項 6】

前記反応性希釈剤(D)が1個以上の(メタ)アクリレート基を有する化合物である請求項1～5のいずれか1つに記載のソルダーレジストインキ用樹脂組成物。

【請求項 7】

更に、熱硬化成分(F)含有する請求項1～6のいずれか1つに記載のソルダーレジストインキ用樹脂組成物。 30

【請求項 8】

前記熱硬化成分(F)が2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物である請求項7記載のソルダーレジストインキ用樹脂組成物。

【請求項 9】

前記活性エネルギー線硬化型樹脂(C)の酸価が10KOHmg/g～150KOHmg/gである請求項1～8記載のいずれか1つにソルダーレジストインキ用樹脂組成物。

【請求項 10】

前記活性エネルギー線硬化型樹脂(C)100部に対して、反応性希釈剤(D)を1～50部含有する請求項1～9記載のいずれか1つに記載のソルダーレジストインキ用樹脂組成物。 40

【請求項 11】

請求項1～10のいずれか1つに記載ソルダーレジストインキ用樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、各種コーティング材、表面処理材、光導波路用材料、積層板、接着剤、粘着材、印刷インキ、シール材、カラーレジスト(LCD、CCD用)、光学物品用材料等に

50

使用が可能で、特にソルダーレジストインキとして有用なソルダーレジストインキ用樹脂組成物およびその硬化物に関する。さらに詳しくは、プリント配線板のオーバーコート、アンダーコート、絶縁コートなどの永久保護膜、ビルドアップ基板の相關絶縁材料等、或いはプリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板の製造に適した希アルカリ溶液で現像可能なソルダーレジストインキに有用なソルダーレジストインキ用樹脂組成物およびその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

最近のプリント配線板の進歩はめざましく、特に表面実装技術の向上によりプリント配線板の高集積化は加速度的に進んでおり、さらに高密度、高信頼性に加え、量産性や経済性を兼ね備えたレジストパターンの形成方法が求められている。このため、ソルダーレジストインキの高密度化に対する要求も一層厳しく、従来用いられてきたスクリーン印刷によるプリント配線板のレジストパターン形成法では解像度が低く、この要求に対応できなくなってきており、そのため解像度の高い写真法を利用した写真現像に使用できる、アルカリ現像可能なソルダーレジストインキが使用されるようになっている。10

【0003】

また、近年フレキシブルプリント配線板が広く用いられており、その結果、フレキシブルプリント配線板に適用し得るような可撓性を有しており、かつ、解像度の高い写真現像に使用できる、アルカリ現像可能なソルダーレジストインキの要求が高まっている。この様な用途に適用し得る、可撓性を有し、かつ、アルカリ現像可能なソルダーレジストインキとしては、従来、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂にアクリル酸を反応せしめ、ついで該反応によって生ずる水酸基に酸無水物を反応させて得られる酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂を主剤として用い、これに希釀剤、光重合開始剤、エポキシ樹脂を配合したものが知られている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、上記のビスフェノール型エポキシ樹脂から誘導される酸ペンダント型エポキシビニルエステル樹脂を主剤として用いたソルダーレジストインキは、その硬化物自体の可撓性は有するものの、フレキシブルプリント配線板用途における基板である基板フィルムに対する密着性が悪く、その結果プリント配線板自体の可撓性も未だ充分なものでなく、更に硬化物の耐熱性に劣って、プリント配線板にした場合の半田耐熱性にも劣るという課題を有するものであった。20

【0004】

【特許文献1】特開平05-43654号公報（2-5頁）30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明が解決しようとする課題は、可撓性や耐熱性に著しく優れ、特にフレキシブルプリント配線板用途において基板フィルムとの密着性に極めて良好で、優れた可撓性及び半田耐熱性を兼備したフレキシブルプリント配線板とし得る光硬化性樹脂組成物および可撓性ソルダーレジストインキ組成物、その硬化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者等は上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、多価フェノール類（a1）と多価ビニルエーテル類（a2）とをアセタール化反応させて得られる変性多価フェノール類（A）をグリシジルエーテル化してなるエポキシ樹脂（B）に、1分子中に2つのエチレン性不飽和基と1つのカルボキシル基を有する化合物（c1）を反応させ、さらに多塩基酸無水物（c2）を反応させて得られる活性エネルギー線硬化型樹脂（C）と反応性希釀剤（D）、光重合開始剤（F）を含有することを特徴とするソルダーレジストインキ用樹脂組成物を配合することにより、可撓性、密着性、半田耐熱性を改善できることを見いだしして、本発明を完成するに至った。40

【0007】

即ち、本発明は、多価フェノール類（a1）と多価ビニルエーテル類（a2）とをアセ

50

タル化反応させて得られる変性多価フェノール類(A)をグリシジルエーテル化してなるエポキシ樹脂(B)に、1分子中にエチレン性不飽和基と1つのカルボキシル基を有する化合物(c 1)を反応させ、さらに多塩基酸無水物(c 2)を反応させて得られる活性エネルギー線硬化型樹脂(C)と反応性希釈剤(D)、光重合開始剤(E)を含有することを特徴とするソルダーレジストインキ用樹脂組成物、これを硬化した硬化物を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば可撓性や密着性、半田耐熱性に優れたレジストパターンの形成ができ、なお、希アルカリ水溶液で現像可能なフレキシブルプリント配線板に適したもののが得られる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

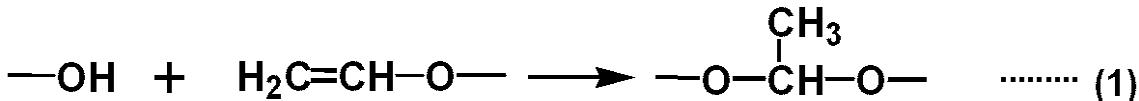
本発明のソルダーレジストインキ用樹脂組成物中に使用される、活性エネルギー線硬化型樹脂(C)は、多価フェノール類(a 1)と多価ビニルエーテル類(a 2)とをアセタール化反応させて得られる変性多価フェノール類(A)をグリシジルエーテル化してなるエポキシ樹脂(B)に、1分子中のエチレン性不飽和基と1つのカルボキシル基を有する化合物(c 1)を反応させ、さらに多塩基酸無水物(c 2)を反応させて得ることができ、前記エポキシ樹脂(B)は、多価フェノール類(a 1)の芳香族性水酸基と多価ビニルエーテル類(a 2)のビニルエーテル基を付加反応させて、多価フェノール類をアセタール基結合によって分子鎖延長し、得られる変性多価フェノール類(A)の水酸基をエピハロヒドリンによってグリシジルエーテル化してなる化学構造を有しているものである。

20

ここでいうアセタール化反応とは、化学反応式(1)

【0010】

【化1】



で表される反応であり、芳香族性水酸基とビニルエーテル基が付加反応して生成したアセタール基を介して結合する化学反応を示す。

30

【0011】

前記の多価フェノール類(a 1)としては、1分子中に1個より多い芳香族性水酸基を含有する芳香族系化合物であれば、特に限定されないが、例えば、ハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、それらの置換基含有体のようなジヒドロキシベンゼン類；1, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、それらの置換基含有体のようなジヒドロキシナフタレン類；ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノール F)、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A)、2, 2 - ビス(3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール C)、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノール Z)、1, 1 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1 - フェニルエタン(ビスフェノール AP)、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノール S)及びこれらの置換基含有体等のビスフェノール類；

40

【0012】

ビス(2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル)メタン、ビス(2 - ヒドロキシ - 1 - ナフチル)プロパン等のビスナフトール類、フェノール / ホルムアルデヒド重縮合物、オルソクレゾール / ホルムアルデヒド重縮合物、1 - ナフトール / ホルムアルデヒド重縮合物、2 - ナフトール / ホルムアルデヒド重縮合物、フェノール / アセトアルデヒド重縮合物、オルソクレゾール / アセトアルデヒド重縮合物、1 - ナフトール / アセトアルデヒド重縮合物、2 - ナフトール / アセトアルデヒド重縮合物、フェノール / サリチルアルデヒド重縮合物

50

、オルソクレゾール／サリチルアルデヒド重縮合物、1 - ナフトール／サリチルアルデヒド重縮合物、2 - ナフトール／サリチルアルデヒド重縮合物等とこれらの芳香環に置換基含有する化合物類；

【0013】

フェノール／ジシクロペニタジエン重付加物、フェノール／テトラヒドロインデン重付加物、フェノール／4 - ビニルシクロヘキセン重付加物、フェノール／5 - ビニルノボルナ - 2 - エン重付加物、フェノール／ - ピネン重付加物、フェノール／ - ピネン重付加物、フェノール／リモネン重付加物、オルソクレゾール／ジシクロペニタジエン重付加物、オルソクレゾール／テトラヒドロインデン重付加物、オルソクレゾール／4 - ビニルシクロヘキセン重付加物、オルソクレゾール／5 - ビニルノボルナ - 2 - エン重付加物、オルソクレゾール／ - ピネン重付加物、1 - ナフトール／ジシクロペニタジエン重付加物、1 - ナフトール／4 - ビニルシクロヘキセン重付加物、1 - ナフトール／5 - ビニルノボルナジエン重付加物、1 - ナフトール／ - ピネン重付加物、1 - ナフトール／ - ピネン重付加物、オルソクレゾール／リモネン重付加物等とこれらの置換基含有体等のフェノール類（ナフトール類）／ジエン類重付加物類、フェノール／p - キシレンジクロライド重縮合物、1 - ナフトール／p - キシレンジクロライド重縮合物、2 - ナフトール／p - キシレンジクロライド重縮合物、フェノール／ビスクロロメチルビフェニル重縮合物、オルトクレゾール／ビスクロロメチルビフェニル重縮合物、1 - ナフトール／ビスクロロメチルビフェニル重縮合物、2 - ナフトール／ビスクロロメチルビフェニル重縮合物とこれらの置換基含有体等のフェノール類／アラルキル樹脂類との重縮合物類が挙げられる。

【0014】

また、これらの置換基含有体の置換基例としては、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ハロゲン原子などが挙げられる。これらの多価フェノール類のなかでも、ビニルエーテル類変性率を高めても低粘度のエポキシ樹脂が得られることから、2価フェノール類が好ましい。

【0015】

前記2価フェノール類のなかでも、韌性等の性能に優れる点からは、ビスフェノールA、ビスフェノールF等のビスフェノール類、或いは耐湿性に優れることから、前記フェノール類／ジエン類重付加物類中のフェノール類2モルにジエン類が1モル付加している化合物が好ましい。

【0016】

これらの中でも、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール／ジシクロペニタジエン付加物、またはフェノール／インデン付加物が特に好ましい。

【0017】

また、前記多価ビニルエーテル類（a2）としては、1分子中に1個より多いビニルエーテル基を含有する化合物であれば、特に限定されないが、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレンレンジグリコールジビニルエーテル、ジプロピレンレンジグリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、テトラプロピレンレンジグリコールジビニルエーテル、ポリプロピレンレンジグリコールジビニルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジビニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン基を含有するジビニルエーテル類；グリセロールジビニルエーテル、トリグリセロールジビニルエーテル、1、3 - プチレングリコールジビニルエーテル、1，4 - ブタンジジオールジビニルエーテル、1，6 - ヘキサンジオールジビニルエーテル、1，9 - ノナンジオールジビニルエーテル、1，10 - デカンジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジビニルエーテル等のアルキレン基を有するジビニルエーテル類；

【0018】

10

20

30

40

50

1, 4 - シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、トリシクロデカンジオールジビニルエーテル、トリシクロデカンジメタノールジビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカンジメタノールジビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカンジオールジビニルエーテル等のシクロアルカン構造を含有するジビニルエーテル類；ビスフェノールAジビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジビニルエーテル、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールAジビニルエーテル、ビスフェノールFジビニルエーテル、エチレンオキサイド変性ビスフェノールFジビニルエーテル、プロピレンオキサイド変性ビスフェノールFジビニルエーテルのようなジビニルエーテル類；トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテルのような3価ビニルエーテル類、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ペンタエリスリトールエトキシテトラビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテルのような4価ビニルエーテル類；ジペンタエリスリトールヘキサ(ベンタ)ビニルエーテル多価ビニルエーテル類などが挙げられる。

【0019】

前記の多価ビニルエーテル類のなかでも、ビニルエーテル類変性率を高めても低粘度のエポキシ樹脂が得られることから、ジビニルエーテル類が好ましい。ジビニルエーテル類は、得られるエポキシ樹脂の所望の特性を考慮して、適当なものを選択すればよい。これらの中でも、ポリオキシアルキレン基を含有するジビニルエーテル類、アルキレン基を有するジビニルエーテル類、シクロアルカン骨格を含有するジビニルエーテル類が好ましい。

【0020】

これらの中でも、低粘度、優れた柔軟性、屈曲性、韌性、密着性などを所望するならば、ポリオキシアルキレン骨格を含有するジビニルエーテル類が好ましく、また優れた耐湿性、誘電特性、耐熱性を所望するならば、シクロアルカン骨格含有型のジビニルエーテル類が好ましい。

【0021】

これらの好ましい化合物の例としては、繰り返し単位数1～6のポリオキシアルキレンジビニルエーテル類(アルキレン基の炭素数2～6)、シクロオクチレンジビニルエーテル、シクロヘキシレンジビニルエーテル、テトラヒドロキシリレンジビニルエーテル、トリシクロデカニレンジビニルエーテル、ペンタシクロペンタデカニレンジビニルエーテル等が挙げられる。

【0022】

前記の変性多価フェノール類(A)は前記の多価フェノール類(a1)と前記の多価ビニルエーテル類(a2)とを後述するアセタール化反応させて得ることができる。次いで、変性多価フェノール類(A)を、後述する方法によりエピクロルヒドリンと反応させて、エポキシ樹脂(B)を得ることができる。

【0023】

変性多価フェノール類の製造方法に関して説明する。反応方法としては、芳香族性水酸基とビニルエーテル基との反応条件にのっとればよく、特に限定されるものではなが、例えば、前記多価フェノール類(a1)と多価ビニルエーテル類(a2)とを仕込み、攪拌混合しながら加熱することによって目的の変性多価フェノールを得ることができる。この場合、必要に応じて、有機溶媒や触媒を使用することができる。使用できる有機溶媒としては、特に限定されるものではないが、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族性有機溶媒や、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンなどのケトン系有機溶媒、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノールなどのアルコール系有機溶媒等をもちいることができ、用いる原料や生成物の溶解度などの性状や反応条件や経済性等を考慮して適宜選択すればよい。有機溶媒の量としては、原料重量に対して、5～500重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0024】

また、前記触媒に関しては、通常、無触媒系においても、十分反応は進行するが、用いる原料の種類や得られる変性多価フェノール類の所望の特性、所望の反応速度等によっては、触媒を使用してもよい。その触媒の種類としては、通常、水酸基とビニルエーテル基の反応に用いられる触媒であれば特に限定されるものではないが、例えば、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸、トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、キシレンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、シュウ酸、ギ酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸など有機酸、塩化アルミニウム、塩化鉄、塩化スズ、塩化ガリウム、塩化チタン、臭化アルミニウム、臭化ガリウム、三弗化ホウ素エーテル錯体、三弗ホウフェノール錯などのルイス酸等が挙げられ、添加量としては、原料全重量に対して、10 ppm ~ 1重量%の範囲で用いることができる。但し、触媒添加系においては、芳香環に対するビニル基の核付加反応を起こさないように、その種類や添加量、及び反応条件を選択する必要がある。

【0025】

芳香族性水酸基とビニルエーテル基との反応条件としては、通常、室温から200、好ましくは、50 ~ 150 の温度で、0.5 ~ 30 時間程度、加熱攪拌すればよい。この際、ビニルエーテル類の自己重合を防止するため、酸素含有雰囲気下での反応の方が好みしい。反応の進行程度は、ガスクロマトグラフィーや液体クロマトグラフィー等を用いて、原料の残存量を測定することによって追跡できる。また有機溶媒を使用した場合は、蒸留等でそれを除去し、触媒を使用した場合は、必要によって失活剤等で失活させて、水洗や濾過操作によって除去する。但し、次工程のエポキシ化反応で悪影響がない有機溶媒や触媒（失活触媒残含む）の場合は、特に精製しなくてもよい。

【0026】

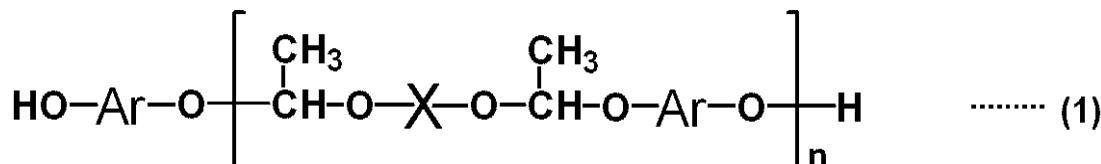
上記反応における多価フェノール類と多価ビニルエーテル類の反応比率は、反応生成物1分子中に少なくとも1個以上の芳香族性水酸基が残るような比率であれば、特に限定されないが、原料の多価フェノール類と多価ビニルエーテル類の種類と組み合わせや、得られる変性多価フェノール類の所望のビニルエーテル変性率、分子量、水酸基当量等の物性値、及び反応条件に因るアセタール転化率等に応じて決定すればよい。例えば、ビニルエーテル変性に因る柔軟性、耐湿性、誘電特性などの効果を際だって高めたい場合は、多価ビニルエーテル類の量を高めればよい。具体的には、多価フェノール類の芳香族性水酸基に対して、多価ビニルエーテル類のビニルエーテル基が、〔多価フェノール類の芳香族性水酸基〕 / 〔多価ビニルエーテル類のビニルエーテル基〕 = 80 / 20 ~ 50 / 50 (モル比)となるような割合が好みしい。また、副反応の影響等によって、ビニルエーテル転化率が低いような反応条件の場合は、前述の比率が〔多価フェノール類の芳香族性水酸基〕 / 〔多価ビニルエーテル類のビニルエーテル基〕 = 50 / 50 (モル比)を超えて、ビニルエーテル基過剰の仕込み量条件でも構わない。一方、硬化性、耐熱性等の他物性バランスを重視したい場合は、前述の比率が〔多価フェノール類の芳香族性水酸基〕 / 〔多価ビニルエーテル類のビニルエーテル基〕 = 95 / 5 ~ 80 / 20 (モル比)の範囲が好みしい。

【0027】

前述のようにして得られる変性多価フェノール類のうち、原料の多価フェノール類として2価フェノール類を、かつ、多価ビニルエーテル類としてジビニルエーテル類を用いた場合は、一般式(1)

【0028】

【化2】



(式中、nは1~20の整数を表す。)

10

20

30

40

50

で表される化学構造を有する変性ビスフェノール類が主成分として得られる。

【0029】

前記一般式(1)中のArとしては、例えば、前記多価フェノール類(a1)中のハイドロキノン、レゾルシン、カテコール、これらの置換基含有体等のジヒドロキシベンゼン類、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、これらの置換基含有体等のジヒドロキシナフタレン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールC)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(ビスフェノールAP)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)、これらの置換基含有体等のビスフェノール類、ビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタン、ビス(2-ヒドロキシ-ナフチル)プロパン等のビスナフトール類等のフェノール類(ナフトール類)/ジエン類付加物中のフェノール類(ナフトール類)2モルに対してジエン類1モルが付加している2価フェノール類から水酸基(-OH)を除いた残基が挙げられる。
10

【0030】

これらの中でも、Arとして、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、フェノール/ジシクロペンタジエン付加物、フェノール/インデン付加物から水酸基(-OH)を除いた残基で表される構造が、特に好ましい。
20

【0031】

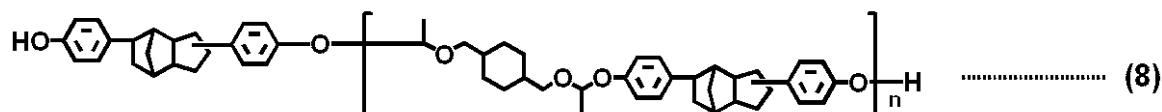
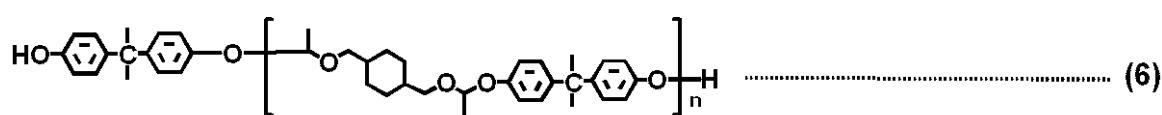
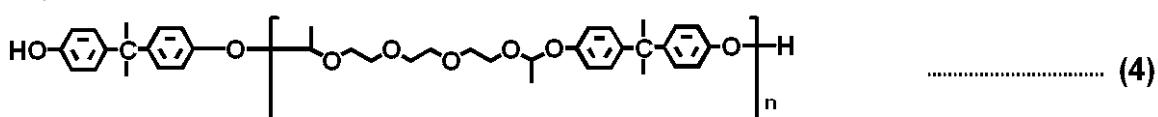
また、一般式(1)中のXの具体例としては、前記の多価ビニルエーテル類(a2)中のジビニルエーテル類からビニルオキシ基(-OCH=CH₂)を除いた残基が挙げられる。

【0032】

前記変性多価フェノール類(A)の具体例としては、例えば下記構造式(4)、(6)或いは(8)
30

【0033】

【化3】



で表されるものが挙げられる。(式中、nは1~20の整数を表す。)

【0034】

上記のようにして得られた変性多価フェノール類(A)を用いて、例えば、エピハロヒドリン類と反応させる方法、或いは、アリルエーテル化などして、そのビニル基を過酢酸や過酸化水素を用いるなどしてエポキシ化する酸化法などによりエポキシ樹脂(B)を得ることができる。中でも、工業的な一般的なエピハロヒドリン類と反応させる方法が工程の容易さ等の理由により好ましい。
40

【0035】

次いで、前記エピハロヒドリン類と反応させる方法(グリシジルエーテル化)に関して
50

説明する。例えば、前記変性多価フェノール類（A）とエピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン等のエピハロヒドリンの溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を添加し、または添加しながら20～120で1～10時間反応させることにより本発明のエポキシ樹脂を得ることが出来る。エピハロヒドリンの添加量は、原料の変性多価フェノール類中の水酸基1当量に対して、通常、0.3～2.0当量の範囲が用いられる。エピハロヒドリンが2.5当量よりも少ない場合、エポキシ基と未反応水酸基が反応しやすくなるため、エポキシ基と未反応水酸基が付加反応して生成する基（-CH₂CR(OH)CH₂-、R：水素原子又は有機炭素基）を含んだ高分子量物が得られる。一方、2.5当量よりも多い場合、理論構造物の含有量が高くなる。所望の特性によってエピハロヒドリンの量を適宜調節すればよい。

10

【0036】

前記アルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、または常圧下連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液し水は除去しエピハロヒドリンは反応系内に連続的に戻す方法でもよい。また、変性多価フェノール類とエピハロヒドリンの溶解混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムプロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加し50～150で1～5時間反応させて得られる該フェノール樹脂のハロヒドリンエーテル化物にアルカリ金属水酸化物の固体または水溶液を加え、再び20～120で1～10時間反応させ脱ハロゲン化水素（閉環）させる方法でもよい。

20

【0037】

更に、反応を円滑に進行させるためにメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサンなどのエーテル類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが好ましい。溶媒を使用する場合のその使用量は、エピハロヒドリンの量に対し通常5～50重量%、好ましくは10～30重量%である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合はエピハロヒドリンの量に対し通常5～100重量%、好ましくは10～60重量%である。

【0038】

これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、または水洗無しに加熱減圧下、110～250、圧力10mmHg以下でエピハロヒドリンや他の添加溶媒などを除去する。また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ樹脂とするために、エピハロヒドリン等を回収した後に得られる粗エポキシ樹脂を再びトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えて更に反応させて閉環を確実なものにすることもできる。この場合、アルカリ金属水酸化物の使用量は粗エポキシ樹脂中に残存する加水分解性塩素1モルに対して、通常0.5～1.0モル、好ましくは1.2～5.0モルである。反応温度は通常50～120、反応時間は通常0.5～3時間である。反応速度の向上を目的として、4級アンモニウム塩やクラウンエーテル等の相關移動触媒を存在させてもよい。相關移動触媒を使用する場合のその使用量は、粗エポキシ樹脂に対して0.1～3.0重量%の範囲が好ましい。

30

【0039】

反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することによりエポキシ樹脂が得られる。もちろん、変性多価フェノール類を製造して、反応器から取り出すことなくして、そのままエピハロヒドリン類等の原料を仕込み、連続してグリシジルエーテル化するような合理的手段も用いることができる。

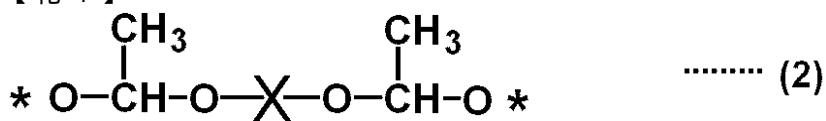
40

【0040】

このようにして得られたエポキシ樹脂は、一般式(2)

【0041】

【化4】



(式中、Xは2価の有機基を示し、両末端の酸素原子(*)は芳香族環と直接結合している。)で表されるジアセタール構造を分子内に含有するエポキシ樹脂であれば特に限定されるものではない。官能基濃度(エポキシ当量)や官能基数(1分子中のエポキシ基の平均個数)に関しても、特に限定されるものではないが、なかでもエポキシ当量に関しては、150~2000g/eq.の範囲が粘度、硬化性、韌性、柔軟性、耐湿性、誘電特性等のバランスに優れることから好ましく、官能基濃度に関しては、1<官能基数(個)20の範囲が同様な特性バランスに優れることから好ましい。

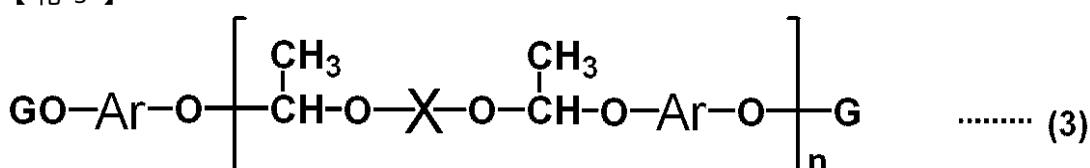
10

【0042】

さらに、原料の変性多価フェノール類として、前述のビスフェノール類型を用いた場合は、一般式(3)

【0043】

【化5】



20

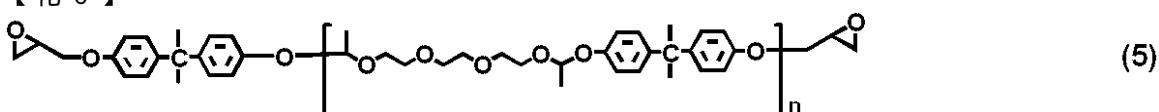
(式中、Gは置換基を有していてもよいグリシジル基を示し、nは1~20の整数を表す。)で表される2官能型構造を主成分とするエポキシ樹脂が得られる。また、前記一般式(3)中の各基の具体例は、前記一般式(1)中のものと同一である。

【0044】

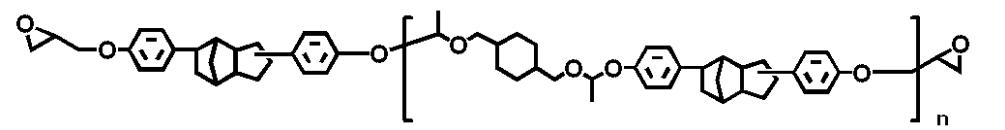
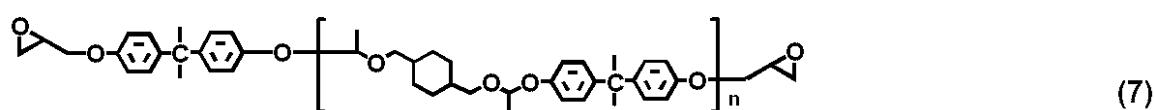
前記一般式(3)で表されるエポキシ樹脂の具体例としては、例えば、例えば下記構造式(5)、(7)或いは(9)

【0045】

【化6】



30



40

で表されるものが挙げられる。(式中、nは1~20の整数を表す。)

【0046】

本発明に用いる活性エネルギー線硬化型樹脂(C)は、前記のエポキシ樹脂(B)と1分子中にエチレン性不飽和基と1つのカルボキシル基を有する化合物(c1)を反応させ、さらに多塩基酸無水物(c2)を反応させた構造のものであり、この樹脂構造中には、エポキシ樹脂(B)と1分子中のエチレン性不飽和基と1つのカルボキシル基を有する化合物(c1)、さらに多塩基酸無水物(c2)との反応によって生成するエステル結合とカルボキシル基が存在しているものである。ここで1分子中にエチレン性不飽和基と1つのカルボキシル基を有する化合物(c1)の具体例としては、アクリル酸、メタクリ

50

ル酸、アクリル酸メチルエステル、アクリル酸エチルエステル、アクリル酸プロピルエステル、メタクリル酸メチルエステル、メタクリル酸エチルエステル、メタクリル酸プロピルエステル等の低級アルキルエステルなどが挙げられ、反応性や経済性の点からアクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

【0047】

さらに、無水(メタ)アクリル酸等の不飽和一塩基酸の無水物を併用することができる。無水(メタ)アクリル酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸のアシルハライドと(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩との反応、あるいは塩化チオニル、塩化ホスホリル等の脱水剤存在下により(メタ)アクリル酸から調製することができる。また、(メタ)アクリル酸のダイマー酸、トリマー酸、不飽和一塩基酸、飽和一塩基酸等を併用して調製してもよい。10

【0048】

また、無水(メタ)アクリル酸として、エチレン性不飽和二重結合と水酸基とを有する化合物と酸無水物との反応により得られたものも使用することができる。

エチレン性不飽和二重結合と水酸基とを有する化合物としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類；トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペントエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペントエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペントエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペントエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペントエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、等のポリオールと(メタ)アクリル酸とエステル化して得られる化合物で水酸基を分子中に持っている化合物；分子内にエポキシ基を有するエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート、上記水酸基と(メタ)アクリレート基を有する化合物にカブロラクトン等の環状ラクトンを反応させたもの、上記水酸基と(メタ)アクリレート基を有する化合物にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等環状エーテル化合物を反応させて得られる化合物等が挙げられる。20

酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、4-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、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、無水メチルナジック酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等が挙げられ、2種以上を混合して用いても良い。30

【0049】

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、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチビン等が挙げられる。その使用量は、反応原料混合物に対して、好ましくは、0.05~10重量%、特に好ましくは、0.2~5重量%である。40

【0050】

また反応中、重合を防止するために、重合防止剤や酸価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、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、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、0.005~1重量%、特に好ましくは0.01~0.5重量%である。

【0051】

酸化防止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、トリメチルハイドロキノン、ターシャリブチルハイドロキノン、2,6-ジターシャリブチル-4-メトキシフェノール、銅塩、フェノチアジン；トリエチレングリコール-ビス{3-(3-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート}、1,6-ヘキサ

50

ンジオール - ビス { 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート } 、 2 , 4 - ビス - (n - オクチルチオ) - 6 - (4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ - t - ブチルアニリノ) - 1 , 3 , 5 - トリアジン、 ペンタエリスリチル - テトラキス { 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート } 、 2 , 2 - チオ - ジエチレンビス { 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート } 、 オクタデシル - 3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、 N , N へキサメチレンビス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシ - ヒドロキシシンナマミド) 、 3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルfos フォネート - ジエチルエステル、 1 , 3 , 5 - トリメチル - 2 , 4 , 6 - トリス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) ベンゼン、 ビス (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニルホスホン酸エチル) カルシウム、 トリス - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) - イソシアヌレート、 等のヒンダードフェノール系酸化防止剤； クレゾール、 フェノール系酸化防止剤； ヒンダードアミン系安定剤； 亜リン酸、 亜リン酸エステル類、 亜リン酸ジエステル類等が挙げられる。 このうち、 フェノール性水酸基を含有する酸化防止剤が好ましい。

10

【 0 0 5 2 】

酸化防止剤の使用量は、 重合防止効果が十分に得られ、 また活性エネルギー線硬化における硬化障害を防止するため、 反応系の仕込み重量に対し 0 . 0 5 ppm ~ 2 重量 %までの範囲であることが好ましい。

20

【 0 0 5 3 】

反応温度は、 60 ~ 160 、 特に好ましくは 90 ~ 150 である。 又、 反応時間は好ましくは 1 ~ 40 時間である。

【 0 0 5 4 】

また、 反応時の攪拌効率を向上し、 またハンドリング性、 塗工性や印刷性等のアプリケーション適性を改良するために、 有機溶媒を使用して反応してもよい。 有機溶媒としては、 例えば、 メチルエチルケトン、 シクロヘキサンなどのケトン類； トルエン、 キシレンなどの芳香族炭化水素類； セロソルブ、 ブチルセロソルブなどのセロソルブ類； カルビトール、 ブチルカルビトールなどのブチルカルビトールなどのカルビトール類； 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、 カルビトールアセテート、 エチルカルビトールアセテート、 ブチルカルビトールアセテートなどの酢酸エステル類、 さらにその他アルキレンオキサイドから製造されるアルキレンアルコールやアルキレングリコール、 アルキレンポリオール（ 例えはプロピレングルコール ） やこれらアルキレンポリオールのアルキルエステルやアルキルエーテルのエーテル、 エステル類等が挙げられる。

30

【 0 0 5 5 】

エポキシ樹脂（ B ）と 1 分子中にエチレン性不飽和基と 1 つのカルボキシル基を有する化合物（ c 1 ）との反応比率は、 特に制限されるものではないが、 エポキシ樹脂（ B ）のエポキシ基 1 当量当たり、 1 分子中にエチレン性不飽和基と 1 つのカルボキシル基を有する化合物（ c 1 ）のカルボキシル基が 0 . 8 ~ 1 . 2 当量となる範囲であることが好ましく、 なかでも光硬化性及び貯蔵安定性に優れる樹脂が得られる点で 0 . 9 ~ 1 . 1 モルとなる範囲が好ましい。

40

【 0 0 5 6 】

次に多塩基酸無水物（ c 2 ）としては、 特に限定されるものではないが、 例えは無水マレイン酸、 無水コハク酸、 無水イタコン酸、 ドデシル無水コハク酸、 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 - メチルテトラヒドロ無水フタル酸、 3 - メチルヘキサ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、 3 , 4 - ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸、 4 - (4 - メチル - 3 - ペンテニル) テトラヒドロ無水フタル酸、 3 - プテニル - 5 , 6 - ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸、 3 , 6 - エンドメチレン - テトラヒドロ無水フタル酸、 7 - メチル - 3 , 6 - エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、 無水フタル酸、 テトラクロロ無水フタ

50

ル酸、テトラブロモ無水フタル酸、無水クロレンド酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などが挙げられるが、なかでも電食性に優れる点からテトラヒドロ無水フタル酸およびヘキサヒドロ無水フタル酸、無水コハク酸が好ましい。

【0057】

前記活性エネルギー線硬化型樹脂(C)中の酸価は、特に限定されるものではないが、ソルダレジストインキとしてのパターン形成が容易であることから 10 mg KOH / g 以上が好ましく、レジスト硬化物の耐水性が良好となることから 150 mg KOH / g いかが好ましい。なかでもアルカリ水溶液に対する溶解性が良好で現像性に優れ、レジスト塗膜の特性にも優れる点で酸価が 30 ~ 130 mg KOH / g の範囲のものが特に好ましい。この活性エネルギー線硬化型樹脂(C)を得るには、上述した通り、エポキシ樹脂(B)と 1 分子中に 1 のエチレン性不飽和基と 1 つのカルボキシル基を有する化合物(c 1)を反応させて得られる樹脂の水酸基と多塩基酸無水物とを反応して得られるが、それらの水酸基と無水酸基の反応割合は特に限定されず得られる活性エネルギー線硬化型樹脂(C)の酸価が 10 ~ 150 mg KOH / g の範囲になる割合が挙げられる。その際の反応温度は、50 ~ 140 、特に好ましくは 70 ~ 120 である。又、反応時間は好ましくは 2 ~ 30 時間である。

10

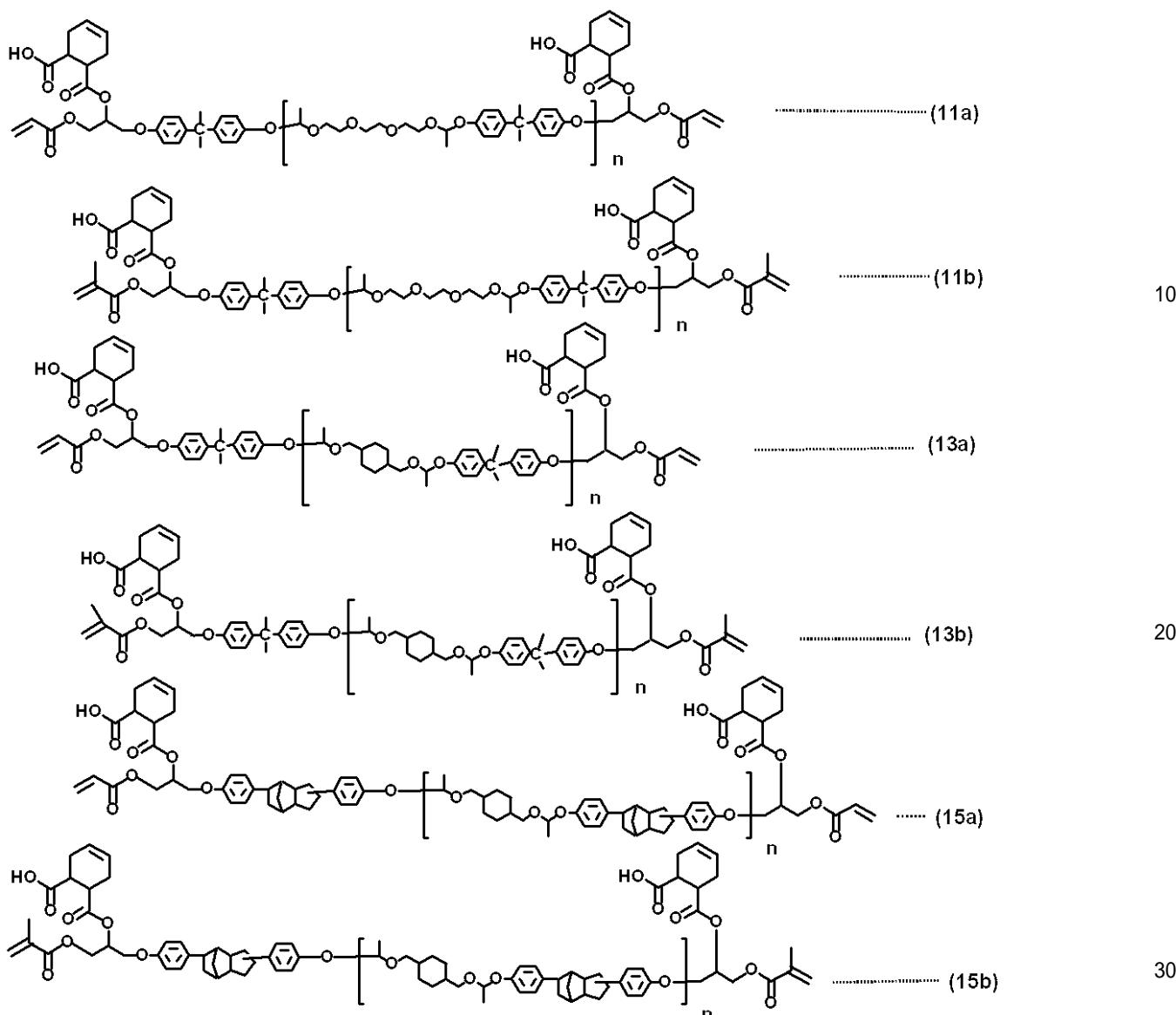
20

【0058】

前記活性エネルギー線硬化型樹脂(C)の具体例としては、下記構造式(1 1)、(1 3)或いは(1 5)

【0059】

【化7】



で表されるものが挙げられる。（式中、nは1～20の整数を表す。）

【0060】

本発明のソルダーレジストインキ用樹脂組成物に関して説明する。本発明のソルダーレジストインキ用樹脂組成物は、前記の活性エネルギー線硬化型樹脂（C）と反応性希釈剤（D）と光重合開始剤（E）、更に必要に応じて、熱硬化成分（F）を含有する組成物である。

【0061】

前記反応性希釈剤（D）としては、特に制限はなく、各種の1個以上の（メタ）アクリレート基を有する化合物やビニル基を有する化合物を用いること反応性の面から好ましい。代表的な例としては、-ヒドロキシエチルアクリレート、-ヒドロキシプロピルアクリレート、グリシジルアクリレート、-ヒドロキシエチルアクリロイルフオスフェート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート；エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、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トリアクリレート、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テトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリ

リレート、ジベンタエリスリトールベンタアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、もしくは、トリス(2-アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、または、上記アクリレートに対する各メタクリレート類；多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-またはそれ以上のポリエステル；ビスフェノールA型エポキシアクリレート、ノボラック型エポキシアクリレート、ウレタンアクリレートのごとき、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマー類、オリゴマー類等が挙げられる。

【0062】

上記のような反応性希釈剤は単独又は2種以上の混合物として用いられ、使用量の好ましい範囲は、活性化エネルギー線硬化型樹脂100重量部に対して、十分な光反応性が得られることから、反応性希釈剤1重量部以上、乾燥後にタックが生じネガフィルムがソルダーレジストインキ塗膜に付着しにくいことから反応性希釈剤50重量部であることが好ましく、更に好ましくは1～30重量部である。

【0063】

本発明のソルダーレジストインキ組成物では、光重合開始剤(E)を使用する。この光重合開始剤(E)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、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタールなどのベンゾインとそのアルキルエーテル類；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-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、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、1-ヒドロキシシクロヘキシリフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-タシャリーブチルアントラキノン、1-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；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-ジクロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類；アセトフェン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-ル類；ベンゾフェノン、4,4-ビスマチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類及びアゾ化合物などが挙げられる。

【0064】

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；2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの安息香酸誘導体などの光開始助剤などと組み合わせて使用することができる。その使用量は、前記の活性エネルギー線硬化型樹脂(C)0.1～20重量部、好ましくは0.5～15重量部となる割合が好ましい。

【0065】

本発明のソルダーレジストインキ組成物では、必要に応じて、更に、熱硬化成分(F)を使用してもよい。前記熱硬化成分(F)としては、熱硬化を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、エポキシ化合物、メラミン化合物、尿素化合物、オキサゾリン化合物、フェノール樹脂などを挙げることができる。中でも、エポキシ化合物は、活性エネルギー線硬化型樹脂(C)のカルボキシル基との反応性に優れる事から、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が好ましい。エポキシ化合物の具体例としてビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂(例、日本化薬(株)製、NC-3000p等)、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、臭素化工エポキシ樹脂、ビキレノール型エポキシ樹脂、ビ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

10

20

30

40

50

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。

【0066】

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。

【0067】

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。

【0068】

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、キシレノール、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。

これらの熱硬化成分(E)の中でも特に(C)成分中の水酸基や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。

上記熱硬化成分(F)の使用量の好適な範囲は、通常、前記(C)成分中の水酸基又はカルボキシル基1個当たり、該熱硬化成分(F)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前記(C)成分中のカルボキシル基1個当たり0.8~2.0当量となる割合が好ましい。

【0069】

また、前記熱硬化成分(F)としてエポキシ樹脂を使用する場合は、前記(A)成分中の水酸基あるいは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、エチルシアミノトリアジン、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-アミノフェニ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。

【0070】

また該硬化性樹脂組成物には、上記の成分に加えて、更に反応性希釈剤(D)以外の希釈剤を用いてもよい。希釈剤は前記活性エネルギー線硬化型樹脂(C)に溶解し、静電塗装法やロールコーティング法などの各種塗装方法に適した粘度となるようにして塗布し、ついで乾燥を行い、光重合性皮膜を形成する場合には、必須の構成要件であり、通常、有機溶剤及び光重合性ビニルモノマーが挙げられるが、その使用に際してはそれぞれ単独で使用してもよいし、また、両者を併用してもよい。ここで用いる有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；メタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類；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；セロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトールや、その他アルキレングリコール、アルキレンポリオール（例えばプロピレングルコール）やこれらアルキレンポリオールのアルキルエステルやアルキルエーテルのエーテル、エステル類などのグリコール誘導体；シクロヘキサン、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などが挙げられる。これらのなかでも作業性に優れる点からグリコール誘導体と石油系

10

20

30

40

50

溶剤を併用することが好ましい。

【0071】

また、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、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；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤；シリコーン系、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ソルダーレジストインキの諸性能を高める目的で添加することが出来る。

【0072】

なお、前記のような(F)成分は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線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、(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(F)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。

【0073】

本発明のソルダーレジストインキ樹脂組成物は、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)上に有機溶剤類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。

【0074】

本発明のソルダーレジスト用樹脂組成物(液状又はフィルム状)は、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、電子部品の層間の絶縁材として、また印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。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ソルダーレジストインキ用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り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、超高压水銀灯、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・電子部品にも利用される。この硬化物層の膜厚は0.5~160μm程度で、1~60μm程度が好ましい。

【0075】

この様にして得られる本発明のソルダーレジスト用樹脂組成物は、プリント配線板上にスクリーン印刷法や、静電塗装法、ロールコーティング法、カーテンコーティング法などにより塗布し、乾燥して得た光重合性皮膜に紫外線などの活性エネルギー線を照射後、希アルカリ水溶液で未露光部分を除去することによりレジストパターンを形成、さらに熱によりポストキュアすることにより目的とするレジスト皮膜とすることができる。

【0076】

活性エネルギー線とは、電子線、 γ 線、X線、中性子線、紫外線等の電離放射線や光などを総称するものである。活性エネルギー線樹脂組成物を硬化させるための照射光源として紫外線を使用する場合は、例えば、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等が適当であり、その他レーザー光線なども硬化用の活性エネルギー線として利用できる。

【実施例】

【0077】

以下に、本発明を実施例及び比較例によって説明するが、これはあくまで一態様でしかなく、本発明はこれらに限定されるものではない。また例中の部及び%はすべて重量基準である。

【0078】

合成例1「変性多価フェノール類(A-1)の合成」

温度計、攪拌機を取り付けたフラスコにビスフェノールA 2,28g(1.00モル)とトリエチレングリコールジビニルエーテル(I S P社製：商品名R a p i - C u r e D V E - 3) 184g(0.91モル)を仕込み、120まで1時間要して昇温した後に、さらに120で6時間反応させて、透明半固体の樹脂412gを得た。その樹脂は

10

20

30

40

50

、マススペクトルで $n = 1$ 、 $n = 2$ の理論構造に相当する $M^+ = 658$ 、 $M^+ = 1088$ のピークが得られたことから上記一般式(4)で表される構造をもつ目的の変性多価フェノール類(A-1)であることが確認された。この水酸基当量は 353 g / eq. 、粘度は 40 mPa · s (150 、 I C I 粘度計) であった。

【0079】

合成例2「エポキシ樹脂(B-1)の合成」

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌機を取り付けたフラスコに、実施例1で得られる変性多価フェノール類(P-1)412 g (水酸基当量 353 g / eq.) 、エピクロルヒドリン 925 g (10モル) 、 n -ブタノール 185 g を仕込み溶解させた。その後、窒素ガスパージを施しながら、65 に昇温した後に、共沸する圧力までに減圧して、49 % 水酸化ナトリウム水溶液 12 , 2 g (1.5モル) を 5 時間かけて滴下した、次いでこの条件下で 0.5 時間攪拌を続けた。この間、共沸で留出してきた留出分をディーンスタークトラップで分離して、水層を除去し、有機層を反応系内に戻しながら反応した。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留して留去させた。それで得られた粗エポキシ樹脂にメチルイソブチルケトン 1000 g と n -ブタノール 100 g を加え溶解した。更にこの溶液に 10 % 水酸化ナトリウム水溶液 20 g を添加して 80 で 2 時間反応させた後に洗浄液の PH が中性となるまで水 300 g で水洗を 3 回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去して、透明液体の樹脂 473 g を得た。その樹脂は、マススペクトルで $n = 1$ と $n = 2$ の理論構造に相当する $M^+ = 770$ と $M^+ = 1200$ のピークが得られたことから上記一般式(5)で表される構造をもつ目的のエポキシ樹脂(B-1)であることが確認された。またこのエポキシ当量は 450 g / eq. 、粘度は 15000 mPa · s (25 、キャノンフェンスケ法) であった。

【0080】

合成例3「活性エネルギー線硬化型樹脂(C-1)の合成」

温度計、攪拌機、および環流冷却器を備えたフラスコに、合成例2より得られたエポキシ樹脂(B-1)450部、重合禁止剤としてハイドロキノン 0.4 部を加えた後、アクリル酸 72 部、トリフェニルホスフィン 2.6 部を添加し、空気を吹き込みながら、130 で 4 時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、1.0 mg KOH / g 、エポキシ当量は、10000 g / eq であった。その後、エチルカルビトールアセテート 157.1 部、テトラヒドロ無水フタル酸 106.4 部を加え 100 で 10 時間反応を行った。IR にて酸無水基が残存していない事を確認し、淡黄色の活性エネルギー線硬化型樹脂樹脂溶液(C-1)を得た。この時、系の酸価は、43.4 mg KOH / g (固体分値 54.3 mg KOH / g) であった。

【0081】

合成例4「変性多価フェノール類(A-2)の合成」

トリエチレングリコールジビニルエーテル(DVE-3)の量を 101 g に変更した以外は、合成例1と同様にして、変性多価フェノール類(A-2)を得た。この変性多価フェノール類の水酸基当量は 262 g / eq. 、粘度は 60 mPa · s (150 、 I C I 粘度計) であった。

【0082】

合成例5「エポキシ樹脂(B-2)の合成」

原料の変性多価フェノール類を A-1 から A-2 、 329 g に変更する以外は、合成例2と同様にして、目的のエポキシ樹脂(B-2)395 g を得た。またこのエポキシ当量は 350 g / eq. 、粘度は 90000 mPa · s (25 、 E型粘度計) であった。

【0083】

合成例6「活性エネルギー線硬化型樹脂(C-2)の合成」

温度計、攪拌機、および環流冷却器を備えたフラスコに、合成例5より得られたエポキシ樹脂(B-2)395部、重合禁止剤としてハイドロキノン 0.3 部、BHT 2.3 部を加えた後、アクリル酸 72 部、トリフェニルホスフィン 2.6 部を添加し、空気を吹

10

20

30

40

50

き込みながら、130で4時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.9 mg KOH / g、エポキシ当量は、1100.0 g / eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート151.0部、テトラヒドロ無水フタル酸136.8部を加え100で12時間反応を行った。IRにて酸無水基が残存していない事を確認し、淡黄色の活性エネルギー線硬化型樹脂樹脂溶液(C-2)を得た。この時、系の酸価は、67.2 mg KOH / g(固体分値83.6 mg KOH / g)であった。

【0084】

合成例7「活性エネルギー線硬化型樹脂(C-3)の合成」

温度計、攪拌機、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート136.8部に、重合禁止剤としてハイドロキノン0.2部、BHT2.7部を溶解させ、さらに、ビスフェノールA型エポキシ樹脂EPICLON1050(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量475)475部を溶解し、アクリル酸72部、トリフェニルホスフィン2.7部を添加し、空気を吹き込みながら、120で8時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.4 mg KOH / g、エポキシ当量は、2230.0 g / eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート319.1部、テトラヒドロ無水フタル酸136.8部を加え100で4時間反応を行った。IRにて酸無水基が残存していない事を確認し、淡黄色の活性エネルギー線硬化型樹脂樹脂溶液(C-3)を得た。この時、系の酸価は、44.1 mg KOH / g(固体分値73.5 mg KOH / g)であった。

【0085】

合成例8「活性エネルギー線硬化型樹脂(C-4)の合成」

温度計、攪拌機、および環流冷却器を備えたフラスコに、エチルカルビトールアセテート75.7部に、重合禁止剤としてハイドロキノン0.2部、BHT1.5部を溶解させ、さらに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂EPICLON N-680(大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量212)212部を溶解し、アクリル酸71.3部、ハイカーチターン1300×13(ビー・エフ・グッドリッチ社製、末端にカルボン酸が結合したブタジエン/アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル含有27%、カルボン酸等量1900)19.0部、トリフェニルホスフィン1.5部を添加し、空気を吹き込みながら、120で10時間エステル化反応を行った。この時、系の酸価は、0.6 mg KOH / g、エポキシ当量は、980.0 g / eqであった。その後、エチルカルビトールアセテート196.8部、テトラヒドロ無水フタル酸106.4部を加え100で7時間反応を行った。IRにて酸無水基が残存していない事を確認し、淡黄色の活性エネルギー線硬化型樹脂樹脂溶液(C-4)を得た。この時、系の酸価は、57.4 mg KOH / g(固体分値95.7 mg KOH / g)であった。

【0086】

実施例1~4、比較例1、2

前記合成例1~8で得られた活性エネルギー線硬化型樹脂樹脂溶液(C-1)、(C-2)、(C-3)、(C-4)を第1表に示したソルダーレジストインキ用樹脂組成物配合成分で、3本ロールミルを用い混練し、ソルダーレジスト用樹脂組成物を得た。

【0087】

10

20

30

40

【表1】

第1表		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
樹脂溶液	C-1	70.9	55.9				
	C-2			63.4	46.1		
	C-3					56.3	
	C-4						50.3
EPICLON N-680		20.0		27.6			
EPICLON 1050			35.2		45.0	36.1	42.0
ペンタエリスリトール トリアクリレート		5.32	5.22	5.27	5.15	4.44	4.48
イルガキュア907		3.80	3.73	3.76	3.68	3.17	3.20
ジシアンジアミド		0.76	0.74	0.76	0.74	0.64	0.64
フタロシアニン グリーン		0.38	0.37	0.38	0.37	0.32	0.32
エチルカルビトール アセテート		33.0	30.5	31.7	28.8	11.0	12.2

10

20

【0088】

なお、第1表中に記載された物質は、下記のものを表す。

EPICLON N-680：大日本インキ化学工業株式会社製 オルソクレゾールノボラックエポキシ樹脂

EPICLON 1050：大日本インキ化学工業株式会社製 ビスフェノールAエポキシ樹脂

イルガキュア907：チバ・スペシャリティーケミカル社製 光重合開始剤。

【0089】

次に、前記ソルダーレジストインキ用樹脂組成物を予め回路の形成されたフレキシブルプリント配線板（カプトン25μm / 銅箔35μm、）上に20～30μmの厚みになるようにスクリーン印刷法により全面に塗布し、80℃で30分間乾燥させた後、レジストパターンフィルムを塗布面に密着させ、オーク製作所製メタルハライドランプ露光装置を用いて400mJ/cm²露光し、次に液温30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて60秒間現像を行い、その後熱風乾燥器を用い150℃で60分間加熱処理してレジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を得た。次いで、以下に示す評価試験方法に従って測定した結果を第2表に示す。

【0090】

[評価試験方法]

現像性

ソルダーレジストインキ用樹脂組成物を予め回路の形成されたフレキシブルプリント配線板（カプトン25μm / 銅箔35μm）上に20～30μmの厚みになるようにスクリーン印刷法により全面に塗布し、80℃で30分間乾燥させた後、レジストパターンフィルムを塗布面に密着させ、オーク製作所製メタルハライドランプ露光装置を用いて400mJ/cm²露光し、次に液温30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて60秒間現像を行い塗膜表面を目視観察した。

：レジストパターンどおりに現像できているもの。

：部分的に現像不良部があるもの。

×：現像できていないもの。

【0091】

30

40

50

感度：ソルダーレジストインキ用樹脂組成物を予め回路の形成されたフレキシブルプリント配線板（カプトン $25\text{ }\mu\text{m}$ / 銅箔 $35\text{ }\mu\text{m}$ ）上に $20\sim30\text{ }\mu\text{m}$ の厚みになるようスクリーン印刷法により全面に塗布し、80で30分間乾燥させた後、ステップタブレットNo.2（コダック株式会社製）を塗布面に密着させ、オーク製作所製メタルハライドランプ露光装置を用いて 400 mJ/cm^2 露光し、次に液温30の1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて120秒間現像を行い、ステップタブレット法で評価を行った。評価数値は差段残存段数を示し、数値が大きいほど硬化性（感度）が優れている事を示す。

【0092】

ソリ：レジストパターンが形成されていないフレキシブルプリント配線板を熱風乾燥器を用い24030分間熱処理を行い、フレキシブルプリント配線板を $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ に切とり、レジストインキ面を下に向け、カール弧の高さを測定して基板のカール性を評価した。

：全くカールを生じていないもの。

：カール弧の高さが 10 mm 未満のもの。

×：カール弧の高さが 10 mm 以上のもの。

【0093】

密着性：レジストパターンが形成されたフレキシブルプリント配線板を用い、JIS D-2020の試験方法に従って碁盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハンテープで剥離試験を行った。

：100の測定点中全く剥がれが認められないもの。

：100の測定点中1~50の点で剥がれが認められたもの。

×：100の測定点中で51~100の点で剥がれが認められたもの。

【0094】

可撓性： 135° の外折り内折り試験（MIT試験JIS P-8115）によるクラック発生までの折り曲げ回数で判定した。

【0095】

【表2】

第2表	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
現像性	○	○	○	○	×	○
感度	5	6	6	7	—	7
ソリ	○	○	○	○	×	×
密着性	○	○	○	○	○	×
可撓性(回)	80	>100	80	>100	10	40

【産業上の利用可能性】

【0096】

可撓性ソルダーレジストインキのみならず、プリント配線板のオーバーコート、アンダーコート、絶縁コート、及びビルドアップ基板の相關絶縁材料や光導波路、カラーレジスト用材料等の光学物品材料などの永久保護膜として使用できる。

10

20

30

40