

(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2005-331932

(P2005-331932A)

(43) 公開日 平成17年12月2日(2005.12.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/027	G03F 7/027 513	2H025
C08F 290/00	C08F 290/00	2H097
C08F 299/02	C08F 299/02	4J036
C08G 59/18	C08G 59/18	4J127
G03F 7/004	G03F 7/004 501	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2005-118098 (P2005-118098)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社
(22) 出願日	平成17年4月15日 (2005. 4. 15)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(31) 優先権主張番号	特願2004-127186 (P2004-127186)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成16年4月22日 (2004. 4. 22)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100108903 弁理士 中村 和広
		(74) 代理人	100082898 弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びその硬化物並びにそれらを使用するプリント配線基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 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に優れた絶縁保護被膜を与える新規感光性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 本発明に係る感光性樹脂組成物は、ウレタンアクリレート化合物(A)と当該ウレタンアクリレート化合物(A)を除くエチレン性不飽和基を有する化合物(B)とを含む光硬化成分と、熱硬化性樹脂(C)と、光重合開始剤(D)と、熱重合触媒(E)とを含有し、当該ウレタンアクリレート化合物(A)が下記一般式(1)：



(式中、Rは炭素数1~30の炭化水素基を表す。)

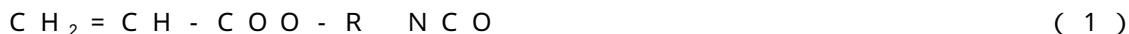
で示されるイソシアネート化合物(a-1)とポリヒドロキシ化合物(a-2)との反応産物であることを特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ウレタンアクリレート化合物 (A) と当該ウレタンアクリレート化合物 (A) を除くエチレン性不飽和基を有する化合物 (B) とを含む光硬化成分と、熱硬化性樹脂 (C) と、光重合開始剤 (D) と、熱重合触媒 (E) とを含有し、当該ウレタンアクリレート化合物 (A) が下記一般式 (1) :



(式中、R は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を表す。)

で示されるイソシアネート化合物 (a - 1) とポリヒドロキシ化合物 (a - 2) との反応産物であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

前記ポリヒドロキシ化合物 (a - 2) が、下記 (I) ~ (V) :

(I) ポリエステルポリオール化合物、

(II) ポリカーボネートポリオール化合物、

(III) ポリアルキレンオキサイド化合物、

(IV) ポリウレタンポリオール化合物、及び

(V) ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートの単独又は共重合体、

からなる群から選ばれる 1 種以上の化合物である、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記ウレタンアクリレート化合物 (A) が、カルボキシル基を有するものである、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項 4】

前記ウレタンアクリレート化合物 (A) が、1,000 ~ 40,000 の数平均分子量、かつ、5 ~ 150 mg KOH / g の酸価を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

有機溶媒をさらに含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記感光性樹脂組成物の 25 での粘度が 500 ~ 500,000 mPa · s である、請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項 7】

前記熱硬化性樹脂 (C) がエポキシ樹脂である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記感光性樹脂組成物をレジストとして使用する、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記感光性樹脂組成物をソルダーレジストとして使用することを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物から形成された感光層を支持体上に有するドライフィルムレジスト。

40

【請求項 11】

前記支持体がポリエステルフィルムである、請求項 10 に記載のドライフィルムレジスト。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布して乾燥する感光層形成工程を有するドライフィルムレジストの製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化物。

50

【請求項 14】

請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された絶縁保護被膜。

【請求項 15】

請求項 14 に記載の絶縁保護被膜を有するプリント配線基板。

【請求項 16】

フレキシブルプリント配線基板である、請求項 15 に記載のプリント配線基板。

【請求項 17】

請求項 10 又は 11 に記載のドライフィルムレジストの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光する露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程とを有するプリント配線基板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント配線基板用の絶縁保護被膜などに使用される組成物及びその硬化物、硬化方法、又は当該組成物の使用に関する。さらに詳細には、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、可撓性（屈曲性）、はんだ耐熱性、耐薬品性、無電解金メッキ耐性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びそれより得られるドライフィルムレジストに関する。

【背景技術】

20

【0002】

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、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に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、カバーコート又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。

【0003】

従来、かかる用途に使用されるソルダーレジストとしては、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、その耐熱性は良好であるものの可撓性が低いという問題があった（特許文献 1 を参照のこと）。従って、このようなソルダーレジストは、硬化膜の可撓性（屈曲性）が要求されないリジット板に、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。

30

【0004】

このような事情から、近時、可撓性を有するソルダーレジストとして数多くの提案がなされており、たとえば本出願人は、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を含有する組成物を FPC 基板等の配線基板の被覆材料として使用することを提案している（特許文献 2 を参照のこと）。

この組成物は可撓性に優れ FPC への適用が十分可能であるが、無電解金メッキ耐性については更なる性能の向上が望まれている。

【0005】

40

【特許文献 1】特開平 11 - 228688

【特許文献 2】特開 2002 - 229201

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、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に優れた絶縁保護被膜を与える組成物及びそれより得られるドライフィルムレジストの提供にある。また、特にフレキシブルプリント配線板用としてのドライフィルムレジストを目的とするものでもある。

【課題を解決するための手段】

50

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定のウレタンアクリレート化合物(A)を含有する組成物が、FPC基板等の配線基板の被覆材料として使用されると、従来にない極めて優れた特性の絶縁保護被膜となることを発見し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の1~17の事項を含むものである。

【0008】

(1)ウレタンアクリレート化合物(A)と当該ウレタンアクリレート化合物(A)を除くエチレン性不飽和基を有する化合物(B)とを含む光硬化成分と、熱硬化性樹脂(C)と、光重合開始剤(D)と、熱重合触媒(E)とを含有し、当該ウレタンアクリレート化合物(A)が下記一般式(1):



(式中、Rは炭素数1~30の炭化水素基を表す。)

で示されるイソシアネート化合物(a-1)とポリヒドロキシ化合物(a-2)との反応産物であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

10

【0009】

(2)前記ポリヒドロキシ化合物(a-2)が、下記(I)~(V):

(I)ポリエステルポリオール化合物、

(II)ポリカーボネートポリオール化合物、

(III)ポリアルキレンオキサイド化合物、

(IV)ポリウレタンポリオール化合物、及び

(V)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体、

からなる群から選ばれる1種以上の化合物である、前記(1)に記載の感光性樹脂組成物。

20

【0010】

(3)前記ウレタンアクリレート化合物(A)が、カルボキシル基を有するものである、前記(1)に記載の感光性樹脂組成物。

【0011】

(4)前記ウレタンアクリレート化合物(A)が、1,000~40,000の数平均分子量、かつ、5~150mg KOH/gの酸価を有することを特徴とする、前記(3)に記載の感光性樹脂組成物。

30

【0012】

(5)有機溶媒をさらに含む、前記(1)~(4)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【0013】

(6)前記感光性樹脂組成物の25℃での粘度が500~500,000mPa·sである、前記(5)に記載の感光性樹脂組成物。

【0014】

(7)前記熱硬化性樹脂(C)がエポキシ樹脂である、前記(1)~(6)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【0015】

(8)前記感光性樹脂組成物をレジストとして使用する、前記(1)~(7)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

40

【0016】

(9)前記感光性樹脂組成物をソルダーレジストとして使用することを特徴とする、前記(1)~(7)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【0017】

(10)前記(1)~(7)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物から形成された感光層を支持体上に有するドライフィルムレジスト。

【0018】

(11)前記支持体がポリエステルフィルムである、前記(10)に記載のドライフィルム

50

ムレジスト。

【0019】

(12) 前記(1)～(7)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を支持体上に塗布して乾燥する感光層形成工程を有するドライフィルムレジストの製造方法。

【0020】

(13) 前記(1)～(7)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化物。

【0021】

(14) 前記(1)～(7)のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて形成された絶縁保護被膜。

10

【0022】

(15) 前記(14)に記載の絶縁保護被膜を有するプリント配線基板。

【0023】

(16) フレキシブルプリント配線基板である、前記(15)に記載のプリント配線基板。

【0024】

(17) 前記(10)又は(11)に記載のドライフィルムレジストの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光する露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程とを有するプリント配線基板の製造方法。

【発明の効果】

20

【0025】

以上のように、本発明の組成物は、特定のウレタンアクリレート化合物(A)を含有するため、無電解金メッキ耐性に優れる。また、本発明の組成物は、可撓性を有し、光感度や現像性に優れ、さらに耐熱性、電気絶縁性、配線基板に対する密着性などの性能をも同時に満足させる硬化膜を形成することができるため、FPC等のプリント配線基板の絶縁保護被膜としての使用に適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明の感光性樹脂組成物は、下記一般式(1)：



30

(式中、Rは炭素数1～30の炭化水素基を表す。)

で示されるイソシアネート化合物(a-1)とポリヒドロキシ化合物(a-2)との反応物であるウレタンアクリレート化合物(A)を含有することを特徴とする。本発明において(A)の代わりにその他のウレタンアクリレートを用いた場合、又は(A)のアクリロイル基をメタクリロイル基とした場合には、無電解金メッキ耐性の向上はみられない。

【0027】

前記一般式(1)において、Rは炭素数1～30の炭化水素基を表し、具体的にはメチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,4-ブチレン基等である。

【0028】

40

前記一般式(1)であらわされるイソシアネート化合物(a-1)の具体例としては、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、4-アクリロイルオキシブチルイソシアネート等である。

【0029】

本発明で使用されるポリヒドロキシ化合物(a-2)は、1分子中に2以上のヒドロキシル基を有する化合物であり、好ましくは下記(I)～(V)からなる群から選ばれる1種以上の化合物である。

【0030】

(I) ポリエステルポリオール化合物

本発明で使用されるポリエステルポリオール化合物は、1分子中に2以上のヒドロキシ

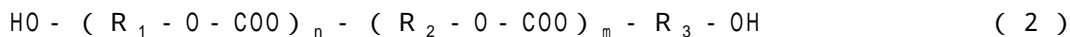
50

ル基と1以上のエステル結合を有する化合物であり、多価アルコールと多塩基酸のエステルから得られるポリエステル系ポリオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチロラクトンジオール等のポリラクトン系ジオールが挙げられる。これらとして、カルボキシル基が残存するように合成された化合物などを使用することもできる。

【0031】

(II) ポリカーボネートポリオール化合物

本発明で使用されるポリカーボネートポリオールは、1分子中に2以上のヒドロキシル基および1以上のカーボネート結合を有する化合物であり、下記一般式(2)：



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、ヒドロキシル基及び/又はカルボキシル基を有していてもよい炭素数2～30の直鎖状、分岐状または環状炭化水素基を表し、 m および n は、それぞれ独立に、0又は1～100の整数を表し、 m と n の合計は1以上である。)で示される化合物が好ましい。

10

【0032】

前記 R_1 、 R_2 及び R_3 は、好ましくは炭素数2～12のアルキレン基であり、具体的にはエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、プロピレン、2,2-ジメチル-1,3-プロピレン基、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基などである。

【0033】

これらポリカーボネートジオールは、例えばジフェニルカーボネート等のジアリールカーボネートとエチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン又はソルビトール等のポリオールとの反応により得ることができる。

20

【0034】

(III) ポリアルキレンオキサイド

本発明で使用されるポリアルキレンオキサイドは、アルキレングリコールが脱水して2以上縮合した構造を有する化合物であり、公知のものが使用できる。これらは、アルキレングリコールの縮合又はアルキレンオキサイドの開環重合等により製造される。アルキレングリコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが例示される。また、アルキレンオキサイドとしてはエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、テトラヒドロフラン、スチレンオキサイド、フェニルグリシジルエーテル等が例示される。ポリアルキレンオキサイドとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイド共重合体、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられる。

30

【0035】

(IV) ポリウレタンポリオール化合物

本発明で使用されるポリウレタンポリオール化合物は、1分子中に2以上のヒドロキシル基と1以上のウレタン結合を有するものである。これらは、ポリイソシアネートとポリオールを任意の方法で反応させることにより得られる。この反応の際、イソシアネート化合物(a-1)を同時に仕込んで、本発明のウレタンアクリレート化合物(A)を製造してもよい。ポリイソシアネートとしては公知の化合物を使用することができ、具体的に2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエ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、ジフェニルメチレンジイソシアネート、(o、m又はp)-キシレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジメチレンジイソシアネートおよび1,5-ナフタレンジイソシアネート等のジイソシアネートが挙げられる。これらのポ

40

50

リイソシアナートは1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0036】

ポリオールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどのジオール化合物、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール化合物、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールおよびジグリセリン等のポリオール化合物が使用できる。

【0037】

なお、ポリオール化合物としてはジヒドロキシ脂肪族カルボン酸等のカルボキシル基を有するポリオール化合物を使用することが可能であり、ウレタンアクリレート化合物(A)中にカルボキシル基を導入することでアルカリ現像性を付与できることから好ましい。このようなカルボキシル基を有するポリオール化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸などが挙げられる。これらは、1種又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0038】

さらにはポリオールとして、前記(I)ポリエステルポリオール化合物、前記(II)ポリカーボネートポリオール化合物、及び前記(III)ポリアルキレンオキサイド化合物を使用することも可能である。

【0039】

20

(V)ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの1種以上を任意の方法により重合させて得られる重合体である。ここで使用されるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジ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-酸化アルキレン付加物-モノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、6-

30

【0040】

共重合体を構成するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート以外の構成成分としては、これらと共重合性を有する不飽和化合物であり、具体的にはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシ(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート、；2-ジメチルアミノエチル(メタ)

40

50

) アクリレート、2 - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2 - t e r t - ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノ基を有する (メタ) アクリレート; メタクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロキシエチルフォスフェート、メタクリロオキシエチルフェニールアシッドホスフェート (フェニール - P) 等のリン原子を有するメタクリレート; グリシジル (メタ) アクリレート; アリル (メタ) アクリレート; フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0041】

さらには、(メタ) アクリル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ポリカプロラク톤 (メタ) アクリレート; (メタ) アクリロイルオキシエチルフタレート; (メタ) アクリロイルオキシエチルサクシネートなどのカルボキシル基又は酸無水物基を有する不飽和化合物も使用できる。

10

【0042】

また、N - ビニルピロリドン、N - ビニルホルミアミド、N - ビニルアセトアミド等のN - ビニル化合物やスチレン、ビニルトルエンなどのビニル芳香族化合物も好適に用いることができる。これらのうち好ましいものは、(メタ) アクリル酸等の不飽和カルボン酸、メチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等のアルキル又はアリーラルキル (メタ) アクリレートである。

【0043】

本発明で用いられるウレタンアクリレート化合物 (A) は、好ましくは数平均分子量が1,000~40,000であり、さらに好ましくは数平均分子量が8,000~30,000である。数平均分子量が1,000未満では、本発明の組成物からなる硬化膜の伸度と強度を損なうことがあり、40,000を超えると硬くなり可撓性を低下させるおそれがある。ここで、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。

20

【0044】

本発明で用いられるウレタンアクリレート化合物 (A) は、酸価が5~150 mg KOH / gであるものが好ましい。また、さらに好ましくは、酸価が30~120 mg KOH / gである。酸価が5 mg KOH / g未満ではアルカリ現像性が低下する場合があります、150 mg KOH / gを超えると硬化膜の耐アルカリ性・電気特性等を損なう場合がある。

【0045】

なお、ウレタンアクリレート化合物 (A) は、2種類の酸価が異なるカルボキシル基を有するウレタンアクリレート化合物 (A) を組み合わせることも可能であり、この場合、特に優れた可撓性と良好な現像性を両立させることができる。

30

【0046】

特に、酸価が5~60 mg KOH / gのカルボキシル基を有するウレタンアクリレート化合物及び酸価が60~150 mg KOH / gのカルボキシル基を有するウレタンアクリレート化合物を、それぞれ、少なくとも1種以上選ぶことが好ましい。また、組み合わせる場合の使用割合は、酸価が5~60 mg KOH / gのものが過剰であることが好ましく、より具体的には、ウレタンアクリレート化合物 (A) 100質量部中、酸価が5~60 mg KOH / gのカルボキシル基を有するウレタンアクリレート化合物と酸価が60~150 mg KOH / gのカルボキシル基を有するウレタンアクリレート化合物との質量比が60 / 40~90 / 10の範囲であることがより好ましい。

40

【0047】

組成物中の光硬化成分に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物 (B) は、ウレタンアクリレート化合物 (A) 以外のものであり、組成物の粘度を調整する目的で、及び / 又は組成物を硬化物としたときの耐熱性、可撓性などの物性を調整する目的で使用されるものである。好ましくは (メタ) アクリル酸エステルを使用する。具体的には、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、s e c - ブチル (メタ) アクリレート、t e r t - ブチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート

50

、オクチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート；シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート等の脂環式(メタ)アクリレート；ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェニル(メタ)アクリレート、ノニルフェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシ(メタ)アクリレート等の芳香族(メタ)アクリレート；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、又はグリセロールジ(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート；2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノ基を有する(メタ)アクリレート；メタクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロキシエチルフォスフェート、メタクリロオキシエチルフェニールアシッドホスフェート(フェニール-P)等のリン原子を有するメタクリレート；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ビス・グリシジル(メタ)アクリレート等のジアクリレート；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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のポリアクリレート；ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド3モル変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル変性トリアクリレート等の変性ポリオールポリアクリレート；ビス(アクリロイルオキシエチル)モノヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等のイソシアヌル酸骨格を有するポリアクリレート； ϵ -ジアクリロイル-(ビスエチレングリコール)-フタレート、 ϵ -テトラアクリロイル-(ビストリメチロールプロパン)-テトラヒドロフタレート等のポリエステルアクリレート；グリシジル(メタ)アクリレート；アリル(メタ)アクリレート； ϵ -ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル(メタ)アクリレート；ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート；(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート；(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート；フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0048】

また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルミアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等も、エチレン性不飽和基を有する化合物(B)として好適に用いることができる。これらのうち好ましいものとしては、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート及びウレタンアクリレートであり、ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ウレタ

ンアクリレートが挙げられる。また、耐熱性が高くなることから、エチレン性不飽和基を3個以上有するものが好ましい。

【0049】

ウレタンアクリレート化合物(A)と当該ウレタンアクリレート化合物(A)を除くエチレン性不飽和基を有する化合物(B)との配合比は、質量比で95:5~50:50、好ましくは90:10~60:40、さらに好ましくは85:15~70:30である。ウレタンアクリレート化合物(A)成分の配合量が95質量%を超えると、組成物からなる硬化膜のはんだ耐熱性が低下することがあり、ウレタンアクリレート化合物(A)成分の配合量が50質量%未満になると組成物のアルカリ可溶性が低下する傾向にある。

【0050】

また、組成物の光硬化成分には、必要に応じてカルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(F)をさらに使用してもよい。カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(F)は、エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応生成物にさらに酸無水物を反応させることによって得られるものである。ここで使用されるエポキシ化合物としては、特に限定されるものではないが、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ビスフェノールS型エポキシ化合物、フェノールノボラック型エポキシ化合物、クレゾールノボラック型エポキシ化合物、又は脂肪族エポキシ化合物などのエポキシ化合物が挙げられる。酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の二塩基性酸無水物、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二無水物等の芳香族多価カルボン酸無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、エンドビスクロ-[2,2,1]-ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。

【0051】

また、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(F)の酸価は、10mg KOH/g以上であることが好ましく、好ましくは45~160mg KOH/gで、さらに好ましくは50~140mg KOH/gである。このような酸価のエポキシ(メタ)アクリレート化合物(F)を使用すると、組成物のアルカリ溶解性と硬化膜の耐アルカリ性のバランスを向上させることができる。酸価が10mg KOH/g未満では、アルカリ溶解性が悪くなり、逆に大きすぎると、組成物の構成成分によっては、硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等のレジストとしての特性が下がる場合がある。カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(F)を使用する場合には、カルボキシル基を有するウレタンアクリレート化合物(A)100質量部に対して、100質量部以下の範囲で使用することが好ましい。

【0052】

本発明に用いられる熱硬化性樹脂(C)は、熱硬化成分として組成物に含有されるものであり、熱硬化性樹脂(C)としてはそれ自身が熱によって硬化するものや、熱によりウレタンアクリレート化合物(A)のカルボキシル基と反応するものでもよい。具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、シリコーン樹脂、メラミン誘導体(例えば、ヘキサメトキシメラミン、ヘキサプトキシ化メラミン、縮合ヘキサメトキシメラミン等。)、尿素化合物(例えば、ジメチロール尿素等。)、ビスフェノールA系化合物(例えば、テトラメチロール・ビスフェノールA等。)、オキサゾリン化合物、オキセタン化合物等が挙げられる。これらの熱硬化性樹脂は、1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらのうちエポキシ樹脂が好ましく、エポキシ樹脂としては具体的に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、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、N-グリシジル型

10

20

30

40

50

エポキシ樹脂、ビスフェノール A のノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、
 - カプロラクトン変性エポキシ樹脂などの一分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物が挙げられる。また、難燃性付与のために、塩素、臭素等のハロゲンや燐等の原子が熱や水によって分解されにくい結合状態でその構造中に導入されたものを使用してもよい。さらに、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、ピキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂およびテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂等を使用してもよい。これらのエポキシ樹脂は、1 種又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

10

【0053】

本発明の組成物においては、熱硬化成分熱硬化性樹脂 (C) の配合量は、光硬化成分の合計 100 質量部に対して 10 ~ 150 質量部が好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 質量部である。熱硬化性樹脂 (C) の配合量が 10 質量部未満では、組成物からなる硬化膜のはんだ耐熱性が不十分となる場合がある。一方、150 質量部を超えると、硬化膜の収縮量が多くなり、硬化膜を FPC 基板の絶縁保護被膜に用いると、そり変形 (カール) が増大する傾向がある。

【0054】

本発明に用いられる光重合開始剤 (D) としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4 - フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンゾイン、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、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、4 - フェノキシジクロロアセトフェノン、4 - t - ブチル - ジクロロアセトフェノン、4 - t - ブチル - トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 等のアセトフェノン類、チオキサントエン、2 - クロルチオキサントエン、2 - メチルチオキサントエン、2, 4 - ジメチルチオキサントエン等のチオキサントエン類、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノン等のアルキルアントラキノン類、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シド等のアシルホスフィンオキシド類、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オンなどのベンジルジメチルケタール類、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、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 などの - アミノケトン類、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン、1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - プロパン - 1 - オンなどの - ヒドロキシケトン類、9, 10 - フェナンスレンキノン等を挙げることができる。これらは単独で、又は 2 種以上の混合物として用いることができる。また、必要に応じて光増感剤を併用することもできる。

20

30

【0055】

これらの光重合開始剤 (D) のうちでは、ベンゾフェノン類、アセトフェノン類、アシルホスフィンオキシド類、
 - アミノケトン類、
 - ヒドロキシケトン類が好ましく、特に、4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1、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、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、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシル - フェニルケトンが、波長吸収効率がよく、かつ、高活性であるため、好ましい。

40

【0056】

これらの光重合開始剤 (D) の配合量は、ウレタンアクリレート化合物 (A) と、当該ウレタンアクリレート化合物 (A) を除くエチレン性不飽和基を有する化合物 (B) と、

50

必要に応じて配合されるカルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(F)との合計100質量部に対して、0.1~20質量部が好ましく、0.2~10質量部がより好ましい。光重合開始剤(D)の配合量が0.1質量部未満であると、組成物の硬化が不十分となる場合がある。

【0057】

本発明に用いられる熱重合触媒(E)は、熱硬化性樹脂(C)を熱硬化させる作用を示すものであり、アミン類、該アミン類の塩化物等のアミン塩類や第四級アンモニウム塩類、環状脂肪族酸無水物、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物等の酸無水物類、ポリアミド類、イミダゾール類、トリアジン化合物等の窒素含有複素環化合物類、有機金属化合物等を使用できる。これらは1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0058】

アミン類としては、脂肪族又は芳香族の第一、第二、第三アミンが挙げられる。脂肪族アミンの例としてはポリメチレンジアミン、ポリエーテルジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メンセンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、1,3,6-トリスアミノメチルヘキサン、トリブチルアミン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7-エン等が挙げられる。芳香族アミンの例としてはメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

20

【0059】

酸無水物類としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス(アンヒドロトリメリテート)、グリセロールトリス(アンヒドロトリメリテート)等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ポリアジピン酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラブロム無水フタル酸等が挙げられる。

【0060】

ポリアミド類としては、ダイマー酸にジエチレントリアミンやトリエチレンテトラアミン等のポリアミンを縮合反応させて得られる第一又は第二アミノ基を有するポリアミノアミドが挙げられる。

30

【0061】

イミダゾール類としては、具体的には、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアムレート等が挙げられる。

【0062】

トリアジン化合物は、窒素原子3個を含む6員環を有する化合物であって、例えばメラミン化合物、シアヌル酸化合物、シアヌル酸メラミン化合物等が挙げられる。具体的には、メラミン化合物としてメラミン、N-エチレンメラミン、N,N',N''-トリフェニルメラミン等が挙げられる。シアヌル酸化合物としては、シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリスメチルイソシアヌレート、トリエチルシアヌレート、トリスエチルイソシアヌレート、トリ(n-プロピル)シアヌレート、トリス(n-プロピル)イソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、N,N'-ジエチルイソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレート等が挙げられる。シアヌル酸メラミン化合物は、メラミン化合物とシアヌル酸化合物との等モル反応産物が挙げられる。

40

【0063】

有機金属化合物としては、有機酸金属塩、1,3-ジケトン金属錯塩、金属アルコキシド等が挙げられる。具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、2-エチルヘキサン酸亜鉛等の有機酸金属塩、ニッケルアセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等の1,3-ジケトン金属錯塩、チタンテトラブトキシド、ジルコニウムテ

50

トラプトキシド、アルミニウムプトキシド等の金属アルコキシドが挙げられる。

【0064】

熱重合触媒(E)の使用量は、熱硬化性樹脂(C)100質量部に対して0.5~20質量部、好ましくは1~10質量部である。熱重合触媒(E)の使用量が0.5質量部より少ないと硬化反応が十分に進まず、耐熱性が低下することがある。また、長時間、高温での硬化が必要となるため、作業効率低下の原因となることがある。20質量部以上になると、組成物中のカルボキシル基と反応し、ゲル化が起こりやすくなり、保存安定性の低下などの問題を生じることがある。

【0065】

本発明の組成物は、上記の各成分を通常の方法で混合することによって製造できる。混合の方法には特に制限はなく、一部の成分を混合してから残りの成分を混合してもよく、または、すべての成分を一括で混合してもよい。また、組成物には、粘度調節などのために必要に応じて有機溶媒を添加して使用してもよい。このようにして粘度を調節することによって、ローラーコート、スピンコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物上に塗布したり、印刷したりしやすくなる。有機溶媒としては、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；アセト酢酸エチル、
-ブチロラクトン、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；カルピトールアセテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系、カルピトール系およびそれらのエステル、エーテル誘導体の溶媒；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N
-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；ニトロ化合物系溶媒；トルエン、キシレン、ヘキサメチルベンゼン、クメン芳香族系溶媒；テトラリン、デカリン、ジペンテン等の炭化水素からなる芳香族系又は脂環族系等の溶媒等が挙げられる。1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0066】

有機溶媒の使用量は、組成物の粘度が500~500,000 mPa·s〔B型粘度計(Brookfield Viscometer)にて25 で測定〕になるよう調節するのが好ましい。さらに好ましくは1,000~500,000 mPa·sである。このような粘度であると対象物への塗布や印刷により適し、使用しやすくなる。また、このような粘度とするために好ましい有機溶媒の使用量は、有機溶媒以外の固形分の1.5質量倍以下である。1.5質量倍を超えると固形分濃度が低くなるため、この組成物を基板などに印刷する場合、一回の印刷で十分な膜厚が得られず、多数回の印刷が必要になる場合がある。また、このような組成物にさらに着色剤を加えて、インクとして使用することもできる。着色剤としては、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックが挙げられる。インクとして使用する場合も、その粘度は500~500,000 mPa·s〔B型粘度計により25 で測定〕であることが好ましい。

【0067】

本発明の組成物には、流動性の調整のため、さらに流動調整剤を添加することができる。流動性調整剤は、例えば、組成物をローラーコート、スピンコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物に塗布する場合などに、組成物の流動性を適宜調整することができるので、好ましい。流動調整剤としては、例えば、無機又は有機充填剤、ワックス、界面活性剤等が挙げられる。無機充填剤の具体例としては、タルク、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、珪酸塩化合物等が挙げられる。有機充填剤の具体例としては、シリコーン樹脂、シリコーンゴム、弗素樹脂等が挙げられる。ワックスの具体例としては、ポリアミドワックス、酸化ポリエチレンワックス等が挙げられる。界面活性剤の具体例としては、シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル、アミド等が挙げられる。これらの流動性調整剤は、1種又は2種以上を組み合わせ用いることができる。また、これらのうちでは

、無機充填剤を使用すると、組成物の流動性だけではなく、密着性、硬度などの特性も改良できるため好ましい。

【0068】

また、組成物には必要に応じて、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、密着性付与剤等の添加剤を添加することができる。熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等が挙げられる。増粘剤としては、アスベスト、オルベン、ベントン、モンモリロナイト等が挙げられる。消泡剤は、印刷、塗工時又は硬化時に生じる泡を消すために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。レベリング剤は、印刷、塗工時に生じる皮膜表面の凹凸を失くすために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。密着性付与剤としては、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等が挙げられる。また、他の添加剤として、例えば保存安定性のために紫外線防止剤、可塑剤などを、本発明の作用・効果を奏する範囲で添加することができる。

10

【0069】

本発明の組成物を、基板上などに適当な厚みで塗布し、熱処理して乾燥し、その後、露光、現像、熱硬化して硬化させることにより、硬化物とすることができる。本発明の組成物は、様々な用途に使用できるが、特に、光感度、現像性に優れ、かつ、硬化させて薄膜とした場合の基板との密着性、絶縁性、耐熱性、そり変形性、可撓性、外観の点でも優れるため、プリント配線基板の絶縁保護被膜としての使用に適している。絶縁保護被膜を形成する場合には、組成物やインクを回路が形成された基板上に10 μ m~100 μ mの厚さで塗布した後、60~100の温度範囲で、5~30分間程度で熱処理して乾燥し、5~70 μ mの厚さとした後、所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光し、未露光部分を現像液で除去して現像し、100~180の温度範囲で、10~40分間程度熱硬化して硬化させる方法が挙げられる。この組成物は、硬化物とした場合の可撓性にとりわけ優れ、柔軟性に優れるため、FPC基板の絶縁保護被膜に用いるのに特に適していて、カールが少なく、取り扱い性にも優れたFPC基板とすることができる。また、例えば、多層プリント配線基板の層間の絶縁樹脂層として使用してもよい。

20

【0070】

露光に用いられる活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク等から発生する活性光が用いられる。感光層に含まれる光重合開始剤(D)の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、活性光源としては紫外線を有効に放射するものが好ましい。もちろん、光重合開始剤(D)が可視光線に感受するもの、例えば、9,10-フェナンスレンキノン等である場合には、活性光としては可視光が用いられ、その光源としては前記活性光源以外に写真用フラッド電球、太陽ランプなども用いられる。また、現像液には、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を使用することができる。

30

【0071】

また、本発明の組成物は、ドライフィルムレジストの感光層に使用することもできる。ドライフィルムレジストは、重合体フィルムなどからなる支持体上に、組成物からなる感光層を有するものである。感光層の厚さは10~70 μ mが好ましい。支持体に使用される重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなるフィルム等を例示でき、これらのうち、ポリエステルおよび低密度ポリエチレンからなるフィルムが好ましい。また、これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去する必要があるため、感光層から容易に除去可能であることが好ましい。これらの重合体フィルムの厚さは、通常5~100 μ m、好ましくは10~30 μ mである。

40

【0072】

ドライフィルムレジストは、組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程により

50

製造できる。また、形成された感光層上に、カバーフィルムを設けることにより、支持体、感光層、カバーフィルムが順次積層され、感光層の両面にフィルムを有するドライフィルムレジストを製造することもできる。カバーフィルムはドライフィルムレジストの使用時には剥がされるが、使用時までの間に感光層上にカバーフィルムが設けられることにより、感光層を保護でき、ポットライフに優れたドライフィルムレジストとなる。カバーフィルムとしては、上述した支持体に使用される重合体フィルムと同様のものを使用でき、カバーフィルムと支持体とは、同じ材料であっても異なる材料であってもよく、また、厚みも同じであっても異なってもよい。

【0073】

ドライフィルムレジストを使用して、プリント配線基板に絶縁保護被膜を形成するためには、まず、ドライフィルムレジストの感光層と基板とを貼合する貼合工程を行う。ここで、カバーフィルムが設けられているドライフィルムレジストを使用する場合には、カバーフィルムを剥がして感光層を露出させてから基板に接触させる。そして、感光層と基板とを加圧ローラなどを用いて40～120程度で熱圧着して、基板上に感光層を積層する。そして、感光層を所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光する露光工程と、感光層から支持体を剥離する工程と、現像液で未露光部分を除去し現像する現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を行うことによって、基板の表面に絶縁保護被膜が設けられたプリント配線基板を製造できる。また、このようなドライフィルムレジストを使用して、多層プリント配線基板の層間に絶縁樹脂層を形成してもよい。なお、露光に用いられる活性光および現像液には、上述したものを同様に使用できる。

【0074】

このような組成物を使用すると、外観が美しく可撓性を有し、光感度や現像性に優れ、さらに耐熱性、電気絶縁性、配線基板に対する密着性などの性能をも満足する硬化膜を形成することができる。そして、この硬化膜は、特に、可撓性、電気絶縁性、外観に優れる。よって、FPC基板のような薄い配線基板に使用した場合でも、カールが生じず、電気的性能や取り扱い性にも優れた可撓性の良好な絶縁保護被膜を形成することができる。

【実施例】

【0075】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。以下の製造例1～6において、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成分(A)として、UA-1～UA-6を合成した。

【0076】

[製造例1：UA-1の合成]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリエステル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式会社製、PLACCEL 212、分子量1,250)625g(0.5mol)及び2-アクリロイルオキシエチルイソシアナート142g(1.0mol)、p-メトキシフェノール及びジ-t-ブチル-ヒドロキシルエンを各々1.0gずつ投入した。攪拌しながら60まで加熱した後、加熱を停止してジブチル錫ジラウレート0.2g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を始め、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(2,280 cm^{-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。得られたウレタンアクリレート(UA-1)の平均分子量は1,600であった。

【0077】

[製造例2：UA-2の合成]

ポリカプロラクトンジオールの代わりにポリカーボネートジオール(ダイセル化学(株)製商品名プラクセルCD210PL、平均分子量1,000)500g(0.5mol)を使用した以外は製造例1と同様に合成した。得られたウレタンアクリレート(UA-2)の数平均分子量は1,300であった。

【0078】

10

20

30

40

50

[製造例 3 : U A - 3 の合成]

ポリテトラメチレングリコールの代わりにポリテトラメチレングリコール (保土ヶ谷化学工業社製、PTMG - 850、分子量 850) 425 g (0.5 mol) を使用した以外は製造例 1 と同様にして合成した。得られたウレタンアクリレート (U A - 3) の数平均分子量は 1,200 であった。

【 0079 】

[製造例 4 : U A - 4 の合成]

ポリテトラメチレングリコール (保土ヶ谷化学工業社製、PTMG - 850、分子量 850) 255 g (= 0.3 mol)、ジメチロールプロピオン酸 67 g (= 0.5 mol)、イソホロンジイソシアナート 133 g (= 0.6 mol)、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアナート 56.8 g (0.4 mol)、p - メトキシフェノール及びジ - t - ブチル - ヒドロキシルエンを各々 0.1 g ずつ投入した。攪拌しながら 60 まで加熱した後、加熱を停止してジブチル錫ジラウレート 0.1 g 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を始め、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 (2,280 cm^{-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。得られたウレタンアクリレート (U A - 4) の数平均分子量は 22,000、酸価は 46 mg KOH / g であった。

【 0080 】

[製造例 5 : U A - 5 の合成]

ポリカーボネートジオール (ダイセル化学 (株) 製商品名プラクセル CD 210 PL、平均分子量 1,000) 1000 g (1 mol)、ジメチロールプロピオン酸 938 g (7 mol)、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 1,332 g (6 mol) 及び 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアナート 142 g (1.0 mol) を各々使用した以外は製造例 1 と同様にして合成した。得られたウレタンアクリレート (U A - 5) の数平均分子量は 16,000、酸価は 120 mg KOH / g であった。

【 0081 】

[製造例 6 : U A - 6 の合成]

滴下漏斗、温度計、冷却管、攪拌機を付した 4 つ口フラスコにメタクリル酸 12.0 重量部、メチルメタクリレート 14.0 重量部、ブチルメタクリレート 43.0 重量部、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 6.0 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 225.0 重量部を仕込み、1 時間 4 つ口フラスコ内を窒素置換した。さらにオイルバスで 90 まで加温した後、メタクリル酸 12.0 重量部、メチルメタクリレート 14.0 重量部、ブチルメタクリレート 43.0 重量部、2 - ヒドロキシエチルアクリレート 6.0 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 225.0 重量部、アゾビスイソブチロニトリル 3.2 重量部の混合液を 1 時間かけて滴下した。3 時間重合を行った後、アゾビスイソブチロニトリル 1.0 重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 15.0 重量部の混合液を加え、さらに 100 に昇温して 1.5 時間重合を行った後放冷した。

【 0082 】

この溶液に 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアナート 12.0 重量部を徐々に加え、80 で 4 時間攪拌した。得られたウレタンアクリレート共重合体 (U A - 6) の酸価は、92 mg KOH / g であり、GPC により測定したポリスチレン換算の重量平均分子量は、23,000 であった。

【 0083 】

[比較製造例 1 : U A - 7 の合成]

ポリテトラメチレングリコール (保土ヶ谷化学工業社製 PTG - 850 SN、分子量 850) 850 g (= 1 mol)、ジメチロールプロピオン酸 938 g (= 7 mol)、イソホロンジイソシアナート 1,998 g (= 9 mol) を投入した。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 1.4 g 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 にし、75 ~ 85 に保ちながら攪拌を続け、残存 N C

10

20

30

40

50

Oの濃度が理論値になったところで反応を停止させウレタンオリゴマーを合成した。さらにp-メトキシフェノールおよびジ-t-ブチル-ヒドロキシトルエンを各々0.9gずつ反応容器に導入してから、2-ヒドロキシエチルアクリレート238g(=2.05mol)を加え、反応を再開した。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(2,280cm⁻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。得られたウレタンアクリレート(UA-7)の平均分子量は16,000、酸価は90mg KOH/gであった。

【0084】

[比較製造例2:UA-8の合成]

製造例1において、2-アクリロイルオキシエチルイソシアナートの代わりに同一モル数の2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナートを使用した以外は同様に製造しウレタンアクリレート(UA-8)を得た。

10

【0085】

実施例1~9、及び比較例1~2

以下の表1に示す配合割合(質量部)で、上記のように製造したウレタンアクリレート化合物(A)、エチレン性不飽和基を有する化合物(B)、熱硬化性樹脂(C)、光重合開始剤(D)、及び熱重合触媒(E)を混合して、組成物を調製した。熱硬化性樹脂(C)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂EPICON 860(大日本インキ化学工業株式会社製)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂EPICON N660(大日本インキ化学工業株式会社製)、及びビフェニル型エポキシ樹脂YL6121H(油化シェルエポキシ株式会社製)を使用した。光重合開始剤(D)としては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TPO(BASF社製)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンEAB-F(保土谷化学工業株式会社製)を使用した。熱重合触媒(E)としては、メラミンPC-1(日産化学工業株式会社製)を使用した。

20

【0086】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2
UA-1	質量部 65	—	—	—	—	—	—	—	40	—	—
UA-2	質量部 —	65	—	—	—	—	—	—	—	—	—
UA-3	質量部 —	—	65	—	—	—	—	—	—	—	—
UA-4	質量部 —	—	—	65	—	—	—	—	—	—	—
UA-5	質量部 —	—	—	—	65	—	—	—	—	—	—
UA-6	質量部 —	—	—	—	—	65	65	65	—	—	—
UA-7	質量部 22	22	22	22	22	22	22	22	47	87	65
UA-8	質量部 —	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22
EP1CON860	質量部 25	25	25	25	25	25	—	—	25	25	25
EP1CON660	質量部 —	—	—	—	—	—	25	—	—	—	—
YL6121H	質量部 —	—	—	—	—	—	—	25	—	—	—
TP0	質量部 2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
EAB-F	質量部 2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
PC-1	質量部 2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
無電解金メッキ耐性											
	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C

10

20

30

40

【0087】

(ドライフィルムの製造)

表 1 に示す配合割合で調製した感光性組成物に、メチルセロソルブアセテートを添加し

50

て粘度 5,000 mPa・s としたものを、厚さ 23 μm のポリエチレンテレフタレート製フィルム上にドクターブレードを使用して塗工し、80℃、5分で乾燥して感光層を形成した。その後、この感光層上に 30 μm ポリエチレンフィルムを貼合して、カバーフィルムを有する感光性ドライフィルムを製造した。乾燥後の感光層の膜厚は 30 ± 1 μm であった。

【0088】

(積層物試験片の作製)

厚さ 35 μm の銅箔を厚さ 50 μm のポリイミドフィルムの片面に積層したプリント基板(宇部興産株式会社製ユピセル(登録商標)Nを1%硫酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したものを。)を 60℃ に加温した。ついで上記で製造した感光性ドライフィルムのカバーフィルムを剥がして感光層を 70℃ に加熱したものを、加圧ロールを具備したラミネーターで前記プリント基板に貼合した。

10

【0089】

(積層物試験片の露光、現像、熱硬化)

上記で得られた各積層物試験片を、メタルハライドランプを有する露光機〔オーク(株)製〕HMW-680GWにより、4cm×6cmの範囲に1cm×1cmの正方形を有するネガパターンを用いて 500 mJ/cm² で露光した。次に、30℃ で 1 質量%炭酸ナトリウム水溶液を 60 秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去し現像後、150℃、30分で加熱処理して、1cm×1cmの正方形の銅箔が露出した銅張り積層板を得た。

20

【0090】

(無電解金メッキ耐性)

上記で得た銅張り積層板を用いて下記の工程のように無電解金メッキを行ない、その試験片について外観の変化及びゼロテープ(登録商標)を用いたピーリング試験を行ないレジストの剥離状態を判定した。結果を上記表1中に示す。

【0091】

A...外観変化もなく、レジストの剥離も全くない。

B...外観の変化はないが、レジストにわずかに剥れがある。

C...レジストの浮きが見られ、レジストと銅箔の間へのメッキ潜りが認められ、ピーリング試験でレジストの剥れが大きい。

30

【0092】

(無電解金メッキ工程)

脱脂：試験片を 30℃ の酸性脱脂液((株)日本マクダーミッド製、Metex L-5Bの20vol%水溶液)に3分間、浸漬。

水洗：流水中に試験片を浸漬、3分間。

ソフトエッチ：14.3wt%、過硫酸アンモン水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬。

水洗：流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0093】

酸浸漬：10vol%硫酸水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬。

40

水洗：流水中に試験片を浸漬、30秒~1分間。

触媒付与：試験片を 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。

水洗：流水中に試験片を浸漬、3分間。

【0094】

無電解ニッケルメッキ(金メッキ下地層)：試験片を 85℃、PH=4.6のニッケルメッキ液((株)メルテックス製、メルプレートNi-865M、20vol%水溶液)に20分間、浸漬。

酸浸漬：10vol%硫酸水溶液に室温で試験片を1分間、浸漬。

水洗：流水中に試験片を浸漬、30秒~1分間。

50

【 0 0 9 5 】

無電解金メッキ：試験片を 9 5 、 P H = 6 の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレス U P 1 5 v o l % シアン化金カリウム 3 v o l % 水溶液）に 1 0 分間、浸漬。

水洗：流水中に試験片を浸漬、3 分間。

湯洗：6 0 の温水に試験片を浸漬、3 分間十分に水洗後、水を良くきり乾燥し無電解金メッキした試験片を得る。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
G 0 3 F 7/20	G 0 3 F 7/004 5 1 2	
H 0 5 K 3/00	G 0 3 F 7/20 5 0 1	
	H 0 5 K 3/00 F	

(72)発明者 石垣 聡
神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社研究開発センター(川崎)内

(72)発明者 内田 博
神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社研究開発センター(川崎)内

(72)発明者 宮島 芳生
神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社研究開発センター(川崎)内

(72)発明者 森中 克利
福島県河沼郡河東町大字東長原字長谷地111番地 昭和電工株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA06 AA10 AA13 AB11 AB15 AC01 AD01 BC13 BC66 BC67
BC81 BC85 BJ06 CA00 CB30 CC03 CC17 CC20 DA19 FA29
2H097 FA02 LA09
4J036 AB07 AD08 AD09 AF06 AF08 AH00 DA05 DB15 DC06 DC11
DC14 DC22 DC41 DC45 DC46 GA11 GA17 JA10
4J127 AA03 AA04 AA06 BA041 BA061 BB031 BB032 BB041 BB081 BB111
BB112 BB221 BB222 BC021 BC022 BC151 BC152 BD061 BD111 BD141
BD221 BD441 BD442 BD461 BD471 BD472 BE11X BE111 BE24X BE24Y
BE241 BE242 BE34X BE341 BE51Y BE511 BE512 BF14Y BF141 BF20X
BF20Y BF201 BF202 BF33X BF331 BF46X BF46Y BF461 BF462 BF47X
BF471 BF60X BF601 BF602 BF62X BF62Y BF621 BF622 BG04X BG04Y
BG041 BG042 BG09Y BG091 BG14X BG14Y BG141 BG142 BG16X BG16Y
BG161 BG162 BG17X BG17Y BG171 BG18X BG181 BG27Y BG271 BG272
BG28X BG28Y BG281 BG282 DA52 FA18