

(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2005-10318

(P2005-10318A)

(43) 公開日 平成17年1月13日(2005.1.13)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/027	G03F 7/027 502	2H025
H05K 3/28	H05K 3/28 D	5E314

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2003-172750 (P2003-172750)	(71) 出願人	000108823 タムラ化研株式会社 埼玉県入間市大字狭山ケ原16番地2
(22) 出願日	平成15年6月18日 (2003.6.18)	(74) 代理人	100081112 弁理士 佐野 忠
		(72) 発明者	谷口 裕亮 埼玉県入間市大字狭山ケ原16番地2 タムラ化研株式会社内
		(72) 発明者	清田 達也 埼玉県入間市大字狭山ケ原16番地2 タムラ化研株式会社内
		(72) 発明者	大野 隆生 埼玉県入間市大字狭山ケ原16番地2 タムラ化研株式会社内

最終頁に続く

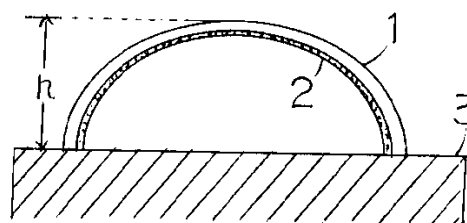
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及び電子部品搭載用回路基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】フレキシブル基板等の薄型基板に硬化樹脂膜を形成すると、その硬化時に基板が反るのを防止できるようなソルダーレジスト膜を形成することができる感光性樹脂組成物及びこれを用いた回路基板の製造方法を提供する。

【解決手段】感光性樹脂、1分子中に1個ないし2個のエチレン性不飽和結合を有する不飽和化合物、光重合開始剤及び希釈剤を含有する感光性樹脂組成物、さらに熱硬化性エポキシ化合物を含有する回路基板のソルダーレジスト用の感光性樹脂組成物、及びこれらを用いた回路基板の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) 1分子中に1個ないし2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性不飽和化合物、(C) 光重合開始剤、及び(D) 希釈剤を含有する回路基板のソルダーレジストに用いる感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

(A) 1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂、(B) 1分子中に1個ないし2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性不飽和化合物、(C) 光重合開始剤、(D) 希釈剤、及び(E) エポキシ系熱硬化性化合物を含有する回路基板のソルダーレジストに用いる感光性樹脂組成物。

10

【請求項 3】

(E) 成分が1分子中に1個ないし2個のエポキシ基を有するエポキシ系熱硬化性化合物を含有する請求項2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

(B) 成分はエチレン性不飽和基に結合する残基に置換基を有してもよく、該置換基にはエポキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基及びカルボキシル基の群から選ばれる少なくとも1種である請求項1ないし3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

(E) 成分はエポキシ基に結合する残基に置換基を有してもよく、該置換基にはメタクリル基及びヒドロキシル基の少なくとも1種である請求項3又は4に記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項 6】

(A) 成分が(A1) エポキシ(メタ)アクリレートに多塩基酸又はその無水物を反応させて得られる多塩基酸変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂及び(A2) ウレタン(メタ)アクリレートに多塩基酸又はその無水物を反応させて得られる多塩基酸変性ウレタン(メタ)アクリレートの少なくとも1種を含有する請求項1ないし5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

(A) 成分が(A1) 成分に1分子中に1つ以上のカルボキシル基と2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a1)、及び(A2) 成分に1分子中に1つ以上のカルボキシル基と2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a2)の少なくとも1種を含有する請求項1ないし5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項 8】

(A) 成分が(A1) 成分に1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られる未反応イソシアネート基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレートと1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物を反応して得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a1)'、及び(A2) 成分に1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られる未反応イソシアネート基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレートと1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物を反応して得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a2)'の少なくとも1種を含有する請求項1ないし5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

40

【請求項 9】

(D) 成分が1分子中に2個より多いエチレン性不飽和結合を有する反応性希釈剤を含有する請求項1ないし8のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

50

(E)成分が2個より多いエポキシ基を有するエポキシ系熱硬化性化合物を含有する請求項1ないし9いずれかに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項11】

回路パターンを有する回路基板に感光性樹脂組成物を塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜について該回路基板の回路パターンの露出部分以外を硬化させる露光をした後該露出部分の未硬化の塗布膜を除去する現像を行ってソルダーレジスト膜のパターンを形成し、該現像により露出した上記回路パターンの露出部分に電子部品をはんだ付けする、該電子部品をはんだ付けする前の電子部品搭載用回路基板の製造方法において、上記感光性樹脂組成物として請求項1ないし10のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を使用し、上記未硬化の塗布膜を除去する現像はアルカリ溶液を用いて現像する電子部品搭載用回路基板の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、例えば紫外線露光及びアルカリ水溶液により現像可能であるソルダーレジストであって、その硬化物が優れた可撓性、耐折り曲げ性及び低収縮性を示す、特にBGA(Ball Grid Array)(ボールグリッドアレイ)用基板、CSP(Chip size package、Chip scale package)(チップサイズパッケージ、チップスケールパッケージ)用基板に好適なソルダーレジスト膜を形成できる感光性樹脂組成物及びこれを用いた回路基板の製造方法に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

回路基板は、基板の上に導体回路のパターンを形成し、そのパターンのはんだ付ランドやボンディング用ランドあるいはリードに電子部品を接合するためのものであり、その部品搭載用ランドあるいはリードを除く回路部分は永久保護皮膜としてのソルダーレジスト膜で被覆される。これにより、上記ランドあるいはリード(回路パターンの露出部分)に電子部品を接合する際にはんだやその他の接合材料が不必要な部分に付着するのを防止すると共に、回路の導体が空気に直接曝されて酸化や湿度により腐食されるのを防止する。

このような単層もしくは多層回路基板にソルダーレジスト膜のパターンを形成するには、ソルダーレジスト組成物を塗布し、露光、現像、ポストキュアを順次行って絶縁膜のパターンを形成する。

30

【0003】

ところで、携帯電話器等に使用されるフレキシブル基板においては、基材にはポリイミド等のフィルムが使用される。また、最近製品はますます軽薄短小化が図られ、そのフィルム自体についても薄膜化が図られている。フィルムが薄膜化されればされるほど、上記したようにこれにソルダーレジスト組成物を塗布し、露光、現像、ポストキュアを順次行って絶縁膜を形成すると、その塗工膜の伸縮とフィルムの伸縮の相違があらわれ、このフィルムからなるフレキシブル基板に反りや歪みが生じ易くなり、その対策が重要になってくる。特に、COF(chip on Film、chip on Flexible)(チップオンフィルム、チップオンフレキシブル)用基板においては、電子部品チップのボンディング接合を行うために僅かなフレキシブル基板の反りがそのチップの接合位置に影響する。

40

一般的には、この用途には熱硬化型のソルダーレジスト組成物が使用されている。しかし、熱硬化型のソルダーレジスト組成物を用いてフレキシブル基板上にパターンを形成するには、メタルマスク等を用いたスクリーン印刷等の印刷を行う必要があり、そのため印刷時にメタルマスクの開口部の寸法よりはみ出して塗布膜が形成される、いわゆる滲みや、そのソルダーレジスト組成物が均一に塗布されず部分的に塗布量が不足した塗布膜が形成される、いわゆるかすれが生じ、十分な解像性を得ることが困難である。

そこで、高解像性を必要とするフレキシブル基板に対しては、写真現像型のソルダーレジスト組成物をその基板に塗布し、その塗布膜に紫外線を照射して光反応により硬化させる

50

部分と光を照射しない未硬化部分を形成する、いわゆる露光を行い、その後、その未硬化部分をアルカリ溶液で溶解除去するアルカリ現像を行って、ソルダーレジストのパターンを形成することも行われている。

また、BGA用基板やCSP用基板においても、PKG（パッケージ）の薄型化に伴い、それに用いる基板の薄板化が図られており、そのような基板においても上記の写真現像型のソルダーレジスト組成物が用いられている。

このような高解像性を得るために、写真現像型ソルダーレジスト組成物として、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応せしめて得られる活性エネルギー線硬化性樹脂と、光重合開始剤を含有する光硬化性の液状レジストインキ組成物（例えば特公平1-54390号公報）が知られている。

10

【0004】

【特許文献1】

特公平1-54390号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、写真現像型ソルダーレジスト組成物のような感光性樹脂組成物は、特にマザーボード等で使用されるソルダーレジスト組成物においては、一般的には、露光時の光反応性を高くする、いわゆる感度を高くするために、例えば6官能の多官能の反応性希釈剤を用いたり、また、塗膜の耐熱性等を向上させるために加熱して硬化性を高める、いわゆるポストキュア時の反応性を高めるために、例えば3官能以上の多官能のエポキシ系熱硬化性化合物を用いたりすることが行われている。このような反応性希釈剤やエポキシ系熱硬化性化合物を用いた感光性樹脂組成物では、露光時の光反応による塗膜の硬化時の硬化収縮が大きくなり過ぎたり、ポストキュア時の熱硬化反応による塗膜の硬化時の硬化収縮が大きくなり過ぎ、特に上記したように薄型化されたフレキシブル基板には、その反りや歪みが大きくなり、その用途に適さず、その改善が求められていた。

20

【0006】

本発明の第1の目的は、例えばフレキシブル基板や、BGA用基板、CSP基板等において、塗膜の光硬化や熱硬化により基板が反るような硬化収縮を起こし難いソルダーレジスト膜を形成できる感光性樹脂組成物及び電子部品搭載用回路基板の製造方法を提供することにある。

30

本発明の第2の目的は、ソルダーレジスト膜を形成した回路基板に必要な特性を低下させたりすることがない感光性樹脂組成物及び電子部品搭載用回路基板の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、1~2官能の反応性希釈剤やエポキシ系熱硬化性化合物を含有する感光性樹脂組成物を用いると、硬化収縮を起こし難いソルダーレジスト膜を形成できることを見出し、本発明をするに至った。

すなわち、本発明は、(1)、(A)1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂、(B)1分子中に1個ないし2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性不飽和化合物、(C)光重合開始剤、及び(D)希釈剤を含有する回路基板のソルダーレジストに用いる感光性樹脂組成物を提供するものである。

40

また、本発明は、(2)、(A)1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂、(B)1分子中に1個ないし2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性不飽和化合物、(C)光重合開始剤、(D)希釈剤、及び(E)エポキシ系熱硬化性化合物を含有する回路基板のソルダーレジストに用いる感光性樹脂組成物、(3)、(E)成分が1分子中に1個ないし2個のエポキシ基を有するエポキシ系熱硬化性化合物を含有する上記(2)の感光性樹脂組成物、(4)、(B)成分はエチレン性不飽和基に結合する残基に置換基を有してもよく、該

50

置換基にはエポキシ基、ヒドロキシル基、アミノ基及びカルボキシル基の群から選ばれる少なくとも1種である上記(1)ないし(3)のいずれかの感光性樹脂組成物、(5)、(E)成分はエポキシ基に結合する残基に置換基を有してもよく、該置換基にはメタクリル基及びヒドロキシル基の少なくとも1種である上記(3)又は(4)の感光性樹脂組成物、(6)、(A)成分が(A1)エポキシ(メタ)アクリレートに多塩基酸又はその無水物を反応させて得られる多塩基酸変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂及び(A2)ウレタン(メタ)アクリレートに多塩基酸又はその無水物を反応させて得られる多塩基酸変性ウレタン(メタ)アクリレートの少なくとも1種を含有する上記(1)ないし(5)のいずれかの感光性樹脂組成物、(7)、(A)成分が(A1)成分に1分子中に1つ以上のカルボキシル基と2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a1)、及び(A2)成分に1分子中に1つ以上のカルボキシル基と2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a2)の少なくとも1種を含有する上記(1)ないし(5)のいずれかの感光性樹脂組成物、(8)、(A)成分が(A1)成分に1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られる未反応イソシアネート基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレートと1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物を反応して得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a1)、及び(A2)成分に1分子中に2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られる未反応イソシアネート基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレートと1分子中に2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物を反応して得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a2)の少なくとも1種を含有する上記(1)ないし(5)のいずれかの感光性樹脂組成物、(9)、(D)成分が1分子中に2個より多いエチレン性不飽和結合を有する反応性希釈剤を含有する上記(1)ないし(8)のいずれかの感光性樹脂組成物、(10)、(E)成分が2個より多いエポキシ基を有するエポキシ系熱硬化性化合物を含有する上記(1)ないし(9)の感光性樹脂組成物、(11)、回路パターンを有する回路基板に感光性樹脂組成物を塗布して塗布膜を形成し、該塗布膜について該回路基板の回路パターンの露出部分以外を硬化させる露光をした後該露出部分の未硬化の塗布膜を除去する現像を行ってソルダーレジスト膜のパターンを形成し、該現像により露出した上記回路パターンの露出部分に電子部品をはんだ付けする、該電子部品をはんだ付けする前の電子部品搭載用回路基板の製造方法において、上記感光性樹脂組成物として上記(1)ないし(10)のいずれかの感光性樹脂組成物を使用し、上記未硬化の塗布膜を除去する現像はアルカリ溶液を用いて現像する電子部品搭載用回路基板の製造方法を提供するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本発明において、「(A)1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂」(「(A)1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線で硬化可能な不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂」としてもよい)には、(A1)例えば分子中にエポキシ基を2個以上有する多官能エポキシ樹脂のエポキシ基の少なくとも一部にアクリル酸又はメタクリル酸等のラジカル重合性不飽和モノカルボン酸を反応させてエポキシ(メタ)アクリレートを得て、生成した水酸基に多塩基酸又はその無水物を反応させて得られる多塩基酸変性エポキシ(メタ)アクリレート、あるいは(A2)ウレタン樹脂にアクリル酸又はメタクリル酸等のラジカル重合性不飽和モノカルボン酸を反応させてウレタン(メタ)アクリレートを得て、生成した水酸基に多塩基酸又はその無水物を反応させて得られる多塩基酸変性ウレタン(メタ)アクリレート、あるいは上記(A1)又は(A2)に1分子中1つ以上のカルボキシル基と2つ以上のイソシアネート基を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a1)又は(a2)、あるいは上記(A1)又は(A2)に1分子中2つ以上のイソシアネート基を有する化合

物を反応させて得られる未反応イソシアネート基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレートと1分子中2つ以上のヒドロキシル基を有するポリオール化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート(a1)'又は(a2)'、あるいは1分子中に1つ以上のヒドロキシル基を有する(メタ)アクリレート樹脂と1分子中に1つ以上のカルボキシル基を有するジイソシアネートを反応させて得られる多塩基変性ウレタン(メタ)アクリレート樹脂などを挙げるができる。

【0009】

上記多官能性エポキシ樹脂としては、2官能以上のエポキシ樹脂であればいずれでも使用可能であり、エポキシ当量の制限は特にはないが、通常1,000以下、好ましくは100~500のものを用いる。

例えば、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等のゴム変性エポキシ樹脂、 γ -カプロラクトン変性エポキシ樹脂、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールAD型等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、 α -クレゾールノボラック型等の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ノボラック型エポキシ樹脂、環状脂肪族多官能エポキシ樹脂、グリシジルエステル型多官能エポキシ樹脂、グリシジルアミン型多官能エポキシ樹脂、複素環式多官能エポキシ樹脂、ビスフェノール変性ノボラック型エポキシ樹脂、多官能変性ノボラック型エポキシ樹脂、フェノール類とフェノール性水酸基を有する芳香族アルデヒドとの縮合物型エポキシ樹脂等をあげることができる。また、これらの樹脂にBr, Cl等のハロゲン原子を導入したものなども挙げられる。これらの内でも耐熱性を考慮すると、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。また、これらの内でも塗膜のフレキシブル性(柔軟性)を考慮すると、シリコーン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等のゴム変性エポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0010】

これらのエポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸を反応させる。エポキシ基とカルボキシル基の反応によりエポキシ基が開裂し水酸基とエステル結合が生成する。使用するラジカル重合性不飽和モノカルボン酸としては、特に制限は無く、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸などがあるが、アクリル酸及びメタクリル酸の少なくとも一方(以下、(メタ)アクリル酸ということがある。)が好ましく、特にアクリル酸が好ましいが、(メタ)アクリル酸を反応させたものがエポキシ(メタ)アクリレートである。エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応方法に特に制限は無く、例えばエポキシ樹脂とアクリル酸を適当な希釈剤中で加熱することにより反応できる。希釈剤としては、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、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤類、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、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、ブチルカルビトールアセテート等の酢酸エステル類等を挙げるができる。また触媒としては、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフェートなどのリン化合物類等を挙げるができる。

【0011】

上記のエポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸の反応において、エポキシ樹脂が有するエポキシ基1当量あたりラジカル重合性不飽和モノカルボン酸を0.7~1.2当量反応させる事が好ましい。アクリル酸又はメタクリル酸の少なくとも一方を用いるときは、さらに好ましくは0.8~1.0当量加えて反応させる。ラジカル重合性不飽和モノカルボン酸が0.7当量未満であると、後続の工程の合成反応時にゲル化を起こすことがあったり、あるいは樹脂の安定性が低下する。また、ラジカル重合性不飽和モノカルボン酸が過剰であると未反応のカルボン酸が多く残存するため、硬化物の諸特性(例えば

10

20

30

40

50

耐水性等)を低下させる恐れがある。エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸の反応は、加熱状態で行うのが好ましく、その反応温度は、80～140 である事が好ましい。反応温度が140 を超えるとラジカル重合性不飽和モノカルボン酸が熱重合を起こし易くなり合成が困難になることがあり、また80 未満では反応速度が遅くなり、実際の製造上好ましくないことがある。

エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸の希釈剤中での反応においては、希釈剤の配合量が反応系の総重量に対して、20～50%である事が好ましい。エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸の反応生成物は単離することなく、希釈剤の溶液のまま、次の多塩基酸類との反応に供する事ができる。

【0012】

上記エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応生成物である不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂(例えばエポキシ(メタ)アクリレート)に、多塩基酸又はその無水物を反応させる。多塩基酸又はその無水物としては、特に制限は無く、飽和、不飽和のいずれも使用できる。このような多塩基酸としては、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、クエン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、3-エチルテトラヒドロフタル酸、4-エチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びジグリコール酸等が挙げられ、多塩基酸無水物としてはこれらの無水物が挙げられる。これらの化合物は単独で使用することができ、また2種以上を混合してもよい。

多塩基酸又は多塩基酸無水物は、上記のエポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応で生成した水酸基に反応し、樹脂に遊離のカルボキシル基を持たせる。反応させようとする多塩基酸又は多塩基酸無水物の使用量は、エポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応生成物が有する水酸基1モルに対し0.3～1.0モルである事が望ましい。露光時に高感度の樹脂膜が得られる点からは、好ましくは0.4～1.0モル、さらに好ましくは0.6～1.0モルの割合で反応させる。0.3モル未満であると得られた樹脂の希アルカリ現像性が低下することがあり、また1.0モルを超えると最終的に得られる硬化塗膜の諸特性(例えば耐水性等)を低下させることがある。

多塩基酸は、上記の不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂に添加され、脱水縮合反応され、反応時生成した水は反応系から連続的に取り出すことが好ましいが、その反応は加熱状態で行うのが好ましく、その反応温度は、70～130 である事が好ましい。反応温度が130 を超えると、エポキシ樹脂に結合されたものや、未反応モノマーのラジカル重合性不飽和基が熱重合を起こし易くなり合成が困難になることがあり、また70 以下では反応速度が遅くなり、実際の製造上好ましくないことがある。

上記の多塩基酸又はその無水物と不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂との反応生成物である多塩基酸変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂(例えばエポキシ(メタ)アクリレートと上記の多塩基酸又はその無水物との反応物であるエポキシ(メタ)アクリレートの多塩基酸変性樹脂)の酸価は、60～300mg KOH/g が好ましい。反応させる多塩基酸の量により、反応生成物の酸価は調整できる。

【0013】

本発明においては、上記の多塩基酸変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂も感光性樹脂として使用できるが、上記の多塩基酸変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂の有するカルボキシル基に、1つ以上のラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を持つグリシジル化合物を反応させることにより、ラジカル重合性不飽和基を更に導入し、さらに感光性を向上させた感光性樹脂とすることも好ましい。

この感光性を向上させた感光性樹脂は、最後のグリシジル化合物の反応によってラジカル重合性不飽和基が、その前駆体の感光性樹脂の高分子の骨格の側鎖に結合するため、光重

10

20

30

40

50

合反応性が高く、優れた感光特性を持つことができる。1つ以上のラジカル重合性不飽和基とエポキシ基を持つ化合物としては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリアクリレートモノグリシジルエーテル等が挙げられる。なお、グリシジル基は1分子中に複数有していてもよい。これらの化合物は単独で用いてもよく、混合して用いてもよい。

上記グリシジル化合物は、上記の多塩基変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂の溶液に添加して反応させるが、その樹脂に導入したカルボキシル基1モルに対し、通常0.05~0.5モルの割合で反応させる。得られる感光性樹脂を含有する感光性樹脂組成物の感光性(感度)や、上述した熱管理幅及び電気絶縁性等の電気特性などのことを考慮すると、好ましくは0.1~0.5モルの割合で反応させるのが有利である。反応温度は80~120℃が好ましい。このようにして得られるグリシジル化合物付加多塩基変性不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂からなる感光性樹脂は酸価が45~250mg KOH/gである事が好ましい。

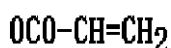
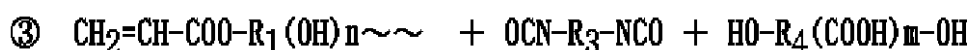
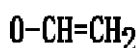
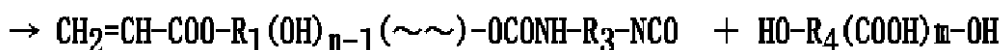
10

【0014】

カルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレートは、下記の3つの反応式によりエポキシ(メタ)アクリレートに例えばジイソシアネートとカルボキシル基含有ポリオールを反応させて得られる。



20



30

($\text{CH}_2=\text{CH-COO-R}_1(\text{OH})_n\sim\sim$ はエポキシアクリレートの分子を表し、 n はそのエポキシ(メタ)アクリレートの分子に有する-OH(水酸基)の数を示し、 $\text{R}_2 = -\text{R}_3\text{-NHCOO-R}_4\text{-OCONHR}_3-$ であり、 $\sim\sim$ は分子鎖を意味し、 $-\text{R}_1(\sim\sim)-$ は $\sim\sim$ が R_1 の両側の結合手とはほかの別の結合手と結合していることを意味し、 $(\sim\sim)$ が他の基の場合も同様であり、 R_3 、 R_4 はメチン鎖(単数又は複数のメチレン基の結合した鎖)等であり、 m は1以上の整数である。)

すなわち、これらの樹脂のように、カルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂はエポキシ樹脂とラジカル重合性不飽和モノカルボン酸との反応生成物である不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂とジイソシアネート及びカルボキシル基含有ポリオール(ヒドロキシ酸)を反応させることにより得られるが、その反応の順序からすれば、上記1のように、ジイソシアネート化合物とカルボキシル基含有ポリオールを反応させた後、不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂と反応させてもよいし、また、上記2のように、不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂とジイソシアネート化合物を反応させた後、カルボキシル基含有ポリオールを反応させてもよく、さらには上記3のように、不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂とカルボキシル基含有ポリオールの混合物中にジイソシアネート化合物を反応させてもよく、これらの順序については特に制限はない。

40

50

このようなカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂を得るには、不飽和モノカルボン酸化エポキシ樹脂とカルボキシル基含有ポリオール(ヒドロキシル(OH)基の合計とジイソシアネートのイソシアネート(NCO)基の当量比(OH/NCO)が0.9/1 ~ 1/0.9、好ましくは1/1になるように反応させることが望ましい。

【0015】

上記反応で使用されるジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、メチレンジイソシアネート(MDI)、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、ヘキサンジイソシアネート、ヘキサメチルアミ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、トルエンジイソシアネート、1,2-ジフェニルエタンジイソシアネート、1,3-ジフェニルプロパンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメチレンジイソシアネートが挙げられる。また、カルボキシル基含有ポリオールとしては、ジメチロールプロピオン酸等の脂肪族ポリオールのほかに、プロトカテキユ酸及びシトラジン酸等の芳香族ポリオールが挙げられる。そのほかに、アルキレングリコール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールにカルボキシル基を導入したもの等も挙げられる。

10

なお、上記反応は無触媒でも進行するが、例えばジブチル錫ラウレート、ジブチル錫アセテート等の各種触媒を用いてもよい。

【0016】

また、ウレタン(メタ)アクリレートの多塩基酸変性樹脂については、ウレタンアクリレート樹脂($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{R}_1(\text{OH}) - \text{HNCOO} - \text{R}_2 - \text{OOCNH} - \text{R}_1(\text{OH}) - \text{OOC} - \text{CH} = \text{CH}_2$ 又は $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{R}_1(\text{OH}) - \text{OOCNH} - \text{R}_2 - \text{NHCOO} - \text{R}_1(\text{OH}) - \text{OOC} - \text{CH} = \text{CH}_2$)に、上述したエポキシアクリレート樹脂に付加させたと同様な多塩基酸やその無水物を反応させて得られる。

20

【0017】

本発明において、「(B)1分子中に1個ないし2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性不飽和化合物」は、後述の反応性希釈剤の有する機能を有することができるが、その反応性希釈剤の代わりに、あるいはこれとともに用いて、露光時の光反応による硬化における硬化収縮を小さくすることができる。「1分子中に1個ないし2個のエチレン性不飽和結合を有する」とは、1分子中に1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物、1分子中に2個のエチレン性不飽和結合を有する化合物及びこれらの混合物が挙げられるが、1分子中に2個より多いエチレン性不飽和結合を有する化合物を併用してもその混合物において平均して1分子中に1~2個のエチレン性不飽和結合を有する化合物とすることができるものであってもよく、これらは(A)成分や、相互に紫外線等の活性エネルギー線照射により反応する硬化性を有する。

30

(B)成分としては、具体的には、単官能モノマーとして例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、n-ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、n-ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

また、2官能モノマーとしては例えば、1,4-ブタンジオールジ(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、ネオペンチルグリコールジ(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、ネオペンチルグリコールアジペートジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン

50

変性ジシクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性燐酸ジ(メタ)アクリレート、アリル化シクロヘキシルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、エチレン性不飽和基に結合する残基に置換基を有してもよく、その残基にエポキシ基を有するものとして、グリシジル(メタ)アクリレート、その残基にヒドロキシル基を有するものとして、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、その残基にアミノ基を有するものとして、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、その残基にカルボキシル基を有するものとして、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等が挙げられる。

また、ビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレートのようなエポキシ(メタ)アクリレートや、ポリエステルあるいはポリエーテルを変性したウレタン変性アクリレート等も挙げられる。

【0018】

上記の単官能及び2官能のモノマーは、単品又は複数の混合系のいずれにおいても使用可能である。このモノマー等からなる上記(B)成分の添加量は、上記(A)成分の感光性樹脂100gに対して、2.0~40gであることが好ましい。その添加量が2.0gより少ないと、本発明に係わる感光性樹脂組成物の塗膜について、後述の反応性希釈剤を使用しないときは、十分な光反応による硬化性が得られず、また、40gを超えるとタック

性が大きくなり、露光の際にアートワークフィルムのその塗膜に対する付着が生じ易くなり、露光後そのアートワークフィルムを剥離するときに塗膜が損傷を受け易くなる。BG A用基板、CSP基板に用いるソルダーレジスト組成物においては、光反応による硬化性、硬化塗膜の耐酸性、耐熱性等や、アートワークフィルムの基板への付着防止の点からは上記(A)成分の感光性樹脂100gに対して2.0~40g、より好ましくは2.0~20gである。

特に、薄型のフィルムからフレキシブル基板を用いる場合のように、光反応による硬化時の硬化収縮を低減したい場合には、上記(B)成分の添加量は、上記(A)成分の感光性樹脂100gに対して40~100gであってもよい。その場合、露光の際のアートワークフィルムの基板への付着を防止するためには、一般的には非接触露光あるいは本発明に

係わる感光性樹脂組成物をフィルム化し、半硬化させたいいわゆるドライフィルムを作成し、これを基板にラミネートして使用することが好ましい。

【0019】

本発明の感光性樹脂組成物は、上記(A)成分、(B)成分のほかに、(C)光重合開始剤及び(D)希釈剤、さらには必要に応じて(E)エポキシ系熱硬化性化合物を混合して使用する。

「(C)光重合開始剤」としては、特に制限はなく、従来知られているものはいずれも使用できる。具体的には、代表的なものとしては例えば、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-nブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、ジメチルアミノアセトフェノン、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、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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-モルフォリノ-プロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-2-(ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、ベンゾフェノン、p-フェニルベンゾフェノン、4,4-ジエチルアミノベンゾフェノン、ジクロルベンゾフェノン、2-メチルアントラキノン、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-アミノアントラキノン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-クロルチオキサントン、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、ベンジルジメチルケタール、アセトフェ

ノンジメチルケタール、P-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等が挙げられる。具体的商品名としてIRGACURE 369（チバスペシャルティ ケミカルズ社製）も挙げられる。これらを単独または組み合わせる用いることができる。

光重合開始剤の使用量は、上記（A）成分の感光性樹脂100gに対して、通常0.5～50gである。0.5g未満では、感光性樹脂の光硬化反応が進行し難くなり、50gを超えるとその加える量の割には効果は向上せず、むしろ経済的には不利となったり、硬化塗膜の機械的特性が低下することがある。光硬化性、経済性、硬化塗膜の機械的特性などの点からは、その使用量は、好ましくは2.0～30gである。

【0020】

上記「（D）希釈剤」は、光重合性モノマー及び有機溶剤の少なくとも1種からなる。光重合性モノマーは反応性希釈剤と言われるもので、これは上記（A）成分の活性エネルギー線硬化性樹脂（感光性樹脂）の光硬化を更に十分に、耐酸性、耐熱性、耐アルカリ性などを有する塗膜を得るために使用するもので、1分子中に二重結合を少なくとも2個有する化合物が好ましいが、その2個を有する化合物は上記（B）成分とすることができるので、ここでは2個より多く有する化合物が挙げられる。また、本発明の感光性樹脂組成物の粘度や乾燥性を調節するために有機溶剤を用いてもよいが、その必要がなければ用いなくてもよく、また、上記（A）成分の感光性樹脂のみの光硬化性で足りる場合には光重合性モノマーは用いなくてもよい。

その反応性希釈剤の代表的なものとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピオン酸変性ジ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トリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート、プロピオン酸変性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、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の反応性希釈剤が挙げられる。

【0021】

上記の3～6官能その他の多官能反応性希釈剤は単品又は複数の混合系のいずれにおいても使用可能である。この反応性希釈剤の添加量は、上記（A）成分の感光性樹脂100gに対して、上記（B）成分を含めて通常2.0～40gである。上記（B）成分を含めてその添加量が2.0gより少ないと十分な光硬化が得られず、硬化塗膜の耐酸性、耐熱性等において十分な特性が得られず、また、添加量が40gを越えるとタックが激しく、露光の際アートワークフィルムの基板への付着が生じ易くなり、目的とする硬化塗膜が得られ難くなる。光硬化性、硬化塗膜の耐酸性、耐熱性等、アートワークフィルムの基板への付着の防止の点からは、反応性希釈剤の添加量は、上記（B）成分を含めて好ましくは4.0～20gである。これらの場合上記（B）成分は半分以上であることが好ましい。また、上述したように、特に光反応による硬化時の塗膜の硬化収縮を低減したい場合には、上記（A）成分の感光性樹脂100gに対して、上記（B）成分を含めて40～100g用いてもよいが、その半分以上はこの（B）成分であることが好ましい。

【0022】

上記「（E）エポキシ系熱硬化性化合物」は、ポストキュア後において十分に強靱な塗膜を得るために加える。

この（E）成分として、「1分子中に1個ないし2個のエポキシ基を有するエポキシ系熱硬化性化合物」を用いると、上記（A）成分や、それ自体相互に、また、その他の2つより多いエポキシ基を有するエポキシ系熱硬化性化合物を併用するときはこれとともに熱硬化反応をさせることができるが、その熱硬化反応時の硬化収縮を小さくすることができる。「1分子中に1個ないし2個のエポキシ基を有する」とは、1分子中に1個のエポキシ基を有する化合物、1分子中に2個のエポキシ基を有する化合物及びこれらの混合物が挙げられるが、1分子中に2個より多いエポキシ基を有する化合物を併用してもその混合物において平均して1分子中に1～2個のエポキシ基を有する化合物とすることができるも

10

20

30

40

50

のであってもよい。

【0023】

1分子中に1個のエポキシ基を有する単官能のエポキシ系熱硬化性化合物としては、メチルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ステアリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル等を挙げることができる。また、1分子中に2個のエポキシ基を有する2官能のエポキシ系熱硬化性化合物としては、例えばビスフェノールAとエピクロルヒドリンとをアルカリの存在下に反応させて得られたビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAの代わりに水添ビスフェノールAを用いた水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAの代わりに臭素化ビスフェノールAを用いた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型やビスフェノールS型エポキシ樹脂、シクロヘキセンオキシド、シクロペンテンオキシド基等を有する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、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ジグリシジル-p-ヒドロキシ安息香酸、ダイマー酸グリシジルエステル等のグリシジルエステル樹脂、(プロピレン、ポリプロピレン)グリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、(エチレン、プロピレン)グリコールジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル樹脂、あるいはビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂等のゴム変性エポキシ樹脂、-カプロラク톤変性エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂等も挙げられる。

上記単官能、2官能の化合物は、エポキシ基に結合する残基に置換基を有するものでもよく、その残基にメタクリル基を有するものとしては、グリシジルメタクリレート、その残基にヒドロキシル基を有するものとしては、グリシドール等が挙げられる。

10

20

【0024】

エポキシ基が2つより多い多官能のエポキシ系熱硬化性化合物を含むその他のエポキシ系熱硬化性化合物も、上記単官能、2官能のエポキシ系熱硬化性化合物と併用して、また、その併用することなく使用することができ、例えばエポキシ樹脂(エポキシオリゴマーを含む)として、例えばビスフェノールAとエピクロルヒドリンとをアルカリの存在下に反応させて得られたビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールAとホルマリンとを縮合反応させて得られた樹脂のエポキシ化物、これらの樹脂において、ビスフェノールAの代わりにブロム化ビスフェノールAを用いたもの、ノボラック樹脂にエピクロルヒドリンを反応させてグリシジルエーテル化した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、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、p-tert-ブチルフェノールノボラック型など)、ビスフェノールF型やビスフェノールS型エポキシ樹脂、さらにシクロヘキセンオキシド基、トリクロルデカンオキシド基、シクロペンテンオキシド基などを有する脂環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジル-p-アミノフェノールなどのグリシジルアミン系樹脂、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル樹脂、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート等のトリアジン環を有するトリグリシジルイソシアヌレートなどが挙げられる。これらの熱硬化性化合物は単独で用いてもよいし、複数併用してもよい。

30

40

【0025】

この(E)成分は、上記の単官能及び2官能のエポキシ系熱硬化性化合物の少なくとも1種を他のエポキシ系熱硬化性化合物と併用しないで用いる場合、また、その併用をして用いる場合、上記(A)成分の感光性樹脂100gに対し、通常5~100gの割合で添加されることが好ましい。この添加量が5g未満ではポストキュア後において、所望の物性を有する塗膜が得られないことがあるし、100gを超えると上記(A)成分の感光性

50

樹脂等の光硬化性が低下することがある。ポストキュア後の塗膜物性及び感光性樹脂の光硬化性などの点から、この熱硬化性化合物の添加量は、上記(A)成分の感光性樹脂100gに対し、より好ましくは15~60gである。上記の単官能及び2官能のエポキシ系熱硬化性化合物の少なくとも1種を他のエポキシ系熱硬化性化合物と併用する場合は半分以上が前者であることが好ましい。

【0026】

上記(A)~(E)成分のほかに、エポキシ樹脂用硬化剤及び/又は硬化促進剤を使用することもできる。

その硬化剤としては、ジシアンジアミドの有機酸塩及びその誘導体のN-置換ジシアンジアミドの有機酸塩の少なくとも1種が挙げられる。N-置換ジシアンジアミドの置換基としては、炭素数1~12の直鎖、分岐のいずれのアルキル基、アルキル基等の核置換基を有してもよいアリール基、アラルキル等が挙げられ、有機酸としては有機カルボン酸、有機リン酸、有機硫酸が挙げられる。これらの化合物は、常温では上記(E)成分の熱硬化性化合物と反応し難いが、加熱によって速やかに反応する、いわゆる潜在性熱硬化剤としての機能を有し、この潜在性熱硬化剤を適量含有する本発明の感光性樹脂組成物は、粘度安定性(ポットライフ)が長く、保存安定性に優れている。これらの化合物は少なくとも2種(2種以上)を組み合わせて用いてもよく、その含有量は、それ自体の活性水素当量及び上記(E)成分の熱硬化性化合物の含有量やオキシラン環の当量などに左右されるが、一般的には、上記(A)成分100質量部当たり、0.1~10質量部の範囲で選ばれる。この含有量が0.1質量部未満では熱硬化特性が十分に発揮されないおそれがあるし、10質量部を超えると本発明の感光性樹脂組成物のポットライフが短くなり易く、その塗膜のソルダーレジスト膜の特性低下の原因となることがある。熱硬化特性、組成物のポットライフ及びソルダーレジスト膜の特性などを考慮すると、硬化剤としての上記の化合物の含有量は、特に1~8質量部の範囲が好ましい。なお、詳細は特願2000-277430号明細書に記載されており、上記以外の点も適用できる。

硬化剤としては、上記の置換基を有するN-置換ジシアンジアミド、ジシアンジアミドも使用でき、上記の化合物を含めて、これらは少なくとも2種併用してもよい。

硬化促進剤としてメラミン化合物、イミダゾール化合物、フェノール化合物等の公知のエポキシ硬化促進剤が挙げられる。これらは上記(E)成分等がポストキュアすることを促進する。

【0027】

紫外線による露光の際や、現像する際に高解像性を示すために、「有機酸類」を用いてもよく、この有機酸類としては、アルカリ水溶液に溶解できるか、アルカリにより親水化できる有機酸が挙げられ、有機リン酸、有機硫酸も挙げられるが、有機カルボン酸が好ましく、一塩基カルボン酸類又は多塩基カルボン酸類が挙げられる。カルボキシル基に結合する残基には置換基を有してもよく、該置換基はヒドロキシル基、チオール基及びアミノ基の群から選ばれる少なくとも1種であってもよく、アクリル基、メタクリル基及びアリル基の群から選ばれる不飽和基の少なくとも1種であってもよい。

具体的には、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸類、グリコール酸、りんご酸等のヒドロキシカルボン酸類、パルミチン酸、ステアリン酸等の高級脂肪族カルボン酸類、サリチル酸、フタル酸等の芳香族カルボン酸類等を挙げることができる。これらのヒドロキシ酸については、特にグリコール酸が好ましく、高級脂肪族カルボン酸類では樹脂との相溶性が低下し、また、2塩基酸では現像能力が強過ぎるために硬化塗膜に十分な特性が得られないことがある。また、置換基としてチオール基を有するものとしては、チオグリコール酸、チオマレイン酸、置換基としてアミノ基を有するものとしては、アラニン等のアミノ酸類、イミダゾール-4,5-ジカルボン酸等のイミダゾール類を挙げることができる。

【0028】

上記有機酸類の酸価は100mg(KOH)/g以上が好ましく、当該有機酸類の感光性樹脂組成物中における含有率は1~50%(質量%、以下同様)、好ましくは1~30%

、特に好ましくは2～10%が挙げられる。感光性樹脂組成物中において50%より多くなると、上記(A)～(E)成分、特に(A)成分が少なくなり過ぎ、その塗膜は露光や熱硬化により十分に架橋した硬化膜となり難く、ソルダーレジスト膜に求められる十分な塗膜物性が得られないことになり易い。また、1%より少ないと、その塗膜について露光後の現像の際に十分な解像性が得られ難くなる。

不飽和カルボン酸を用いた場合には、上記した反応性希釈剤と同様に上記(A)成分のエチレン性二重結合に反応してこの樹脂の分子と結合することができ、この樹脂に一体化され、あるいは自らの重合により高分子化するので遊離の成分を無くしたり、少なくすることができるが、その添加量が多くなり過ぎると上記の十分な解像性が得られ難くなる。

【0029】

本発明の感光性樹脂組成物には、上記の成分のほかに、必要に応じて種々の添加剤、例えばシリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機顔料からなる充填剤、フタロシアニングリーン、フタロシアニンプルー等のフタロシアニン系、アゾ系等の有機顔料や二酸化チタン等の無機顔料の公知の着色顔料、消泡剤、レベリング剤等の塗料用添加剤などを含有させることができる。

【0030】

上述のようにして得られた本発明の感光性樹脂組成物は、例えば銅張り積層板やフレキシブル基板上の銅箔をエッチングして形成した回路のパターンを有する回路基板に所望の厚さで塗布し、60～80程度の温度で15～60分間程度加熱して溶剤を揮散させた後、これに上記回路のパターンのランド以外は透光性にしたパターンのネガフィルムを密着させ、その上から紫外線を照射させ、このランドに対応する非露光領域を希アルカリ水溶液で除去することにより塗膜が現像される。この際使用される希アルカリ水溶液としては0.5～5%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的であるが、他のアルカリも使用可能である。

次いで、熱硬化性化合物を含有する場合には、130～170の熱風循環式の乾燥機等で20～80分間ポストキュアを行うことにより目的とするソルダーレジスト皮膜を形成せしめることができる。

このようにしてソルダーレジスト膜で被覆した回路基板が得られ、これに電子部品が噴流はんだ付け方法や、リフローはんだ付け方法等によりはんだ付けされることにより接続、固定されて搭載され、一つの電子回路ユニットが形成される。また、例えばビアパターンを形成するようにソルダーレジスト膜で被覆した回路基板には、バンプを形成された半導体チップをそのバンプの溶融による接合により搭載するとともに、そのチップを搭載した側とは反対側の他方の面にもビアパターンを形成するようにソルダーレジスト膜で被覆し、そのビアホールにはんだボールを搭載し、このようにして得られた半導体チップを搭載した実装用回路基板はマザーボードにそのはんだボールの溶融による接合により実装する。

本発明においては、その電子部品搭載前のソルダーレジスト皮膜を被覆したプリント配線板、このプリント配線板に電子部品搭載した電子部品搭載後のプリント配線板のいずれをもその対象に含む。

【0031】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例によってなんら限定されるものではない。

合成例1

「(A)1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂」として、カルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂は例えば以下のようにして調製することができる。

攪拌装置、温度計及び冷却管を備えたフラスコに、1分子中に1つ以上のヒドロキシル基を有する不飽和モノカルボン酸エポキシ樹脂として、デナコールアクリレートDA-701(ナガセ化成工業社製)374部(「部」は質量部、以下同様)とメチルイソブチル

10

20

30

40

50

ケトンを200部加え、100 で攪拌させた後、ジメチロールプロピオン酸 134部とヘキサメチレンジイソシアネート336部を添加して攪拌しながら100 で10時間反応させた。残存イソシアネート基がほとんど認められなくなったのを確認し、反応を終了した。

このようにして得られるカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂としては、リポキシ SV-4(昭和高分子社製)や、カヤラック FLX-2062(日本化薬社製)も使用することができる。

【0032】

実施例1

「(A)1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性樹脂」として、上記合成例1で得たカルボキシル基含有ウレタン変性エポキシ(メタ)アクリレート樹脂を用い、この樹脂100部に対し、「(B)1分子中に1個ないし2個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性不飽和化合物」として、カヤラッドR-684(KAYARAD R-684、日本化薬社製ジシクロペンタニルジアクリレート)を30部、「(C)光重合開始剤」として、IRUGACURE 369(チバ スペシャルティ ケミカルズ社製)を5部、「(D)希釈剤」としては、有機溶剤としてカルピトールアセテートを10部、「(E)エポキシ系熱硬化性化合物」として、エピコート828(ジャパン エポキシ レジン社製エポキシ樹脂(1分子中にエポキシ基が2つのビスフェノールA型エポキシ樹脂))を50部を混合させることにより感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表1に示す。また、この感光性樹脂組成物について、感度、密着性、耐酸性、耐溶剤性、はんだ耐熱性、反り性を後述の試験法によって調べた結果を表2に示す。

【0033】

実施例2

実施例1において、KAYARAD R-684の代わりに、エベクリル 7735(Ebecryl 7735、ダイセル・ユーシービー社製ウレタンアクリレート(1分子中にエチレン性不飽和基が2つのもの))を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表1に示す。また、この感光性樹脂組成物について、実施例1と同様に試験した結果を表2に示す。

【0034】

実施例3

実施例2において、エピコート828の代わりに、アデカレジン EPU-73(旭電化社性ウレタンエポキシ樹脂(1分子中にエポキシ基が2つのもの))を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表1に示す。また、この感光性樹脂組成物について、実施例1と同様に試験した結果を表2に示す。

【0035】

実施例4

実施例2において、エピコート828の代わりに、エピコート152(ジャパン エポキシ レジン社製エポキシ樹脂(1分子中にエポキシ基が2つより多いフェノールノボラック型エポキシ樹脂))を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表1に示す。また、この感光性樹脂組成物について、実施例1と同様に試験した結果を表2に示す。

【0036】

実施例5

実施例4において、Ebecryl 7735の代わりに、KAYARAD R-684を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表1に示す。また、この感光性樹脂組成物について、実施例1と同様に試験した結果を表2に示す。

【0037】

実施例6

10

20

30

40

50

実施例 1 において、上記合成例 1 の感光性樹脂を用いる代わりに、リポキシ SP - 4621 (昭和高分社製 多塩基変性クレゾールノボラック型エポキシアクリレート樹脂) を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表 1 に示す。

また、この感光性樹脂組成物について、実施例 1 と同様に試験した結果を表 2 に示す。

【0038】

実施例 7

実施例 1 において、KAYARAD R - 684 の代わりに、KAYARADR - 128H (日本化薬社製、ヒドロキシル基を有する 1 分子中に 1 個のエチレン性不飽和結合を有する活性エネルギー線硬化性不飽和化合物) を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表 1 に示す。

10

また、この感光性樹脂組成物について、実施例 1 と同様に試験した結果を表 2 に示す。

【0039】

実施例 8

実施例 2 において、エピコート 828 の代わりに、グリシドール (ダイセル化学工業社製、ヒドロキシル基を有する 1 分子中に 1 個のエポキシ基を有する熱硬化性化合物) を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表 1 に示す。

また、この感光性樹脂組成物について、実施例 1 と同様に試験した結果を表 2 に示す。

【0040】

20

比較例 1

実施例 5 において、KAYARAD R - 684 の代わりに、カヤラッド DPHA (KAYARAD DPHA、日本化薬社製ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート) を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表 1 に示す。

また、この感光性樹脂組成物について、実施例 1 と同様に試験した結果を表 2 に示す。

【0041】

比較例 2

実施例 6 において、エピコート 828 の代わりに、エピコート 152 を使い、KAYARAD R - 684 の代わりに、KAYARAD DPHA を用いたこと以外は同様にして感光性樹脂組成物を調製した。この感光性樹脂組成物の組成を表 1 に示す。

30

また、この感光性樹脂組成物について、実施例 1 と同様に試験した結果を表 2 に示す。

【0042】

試験方法は以下のとおりである。

(1) 感度

予め面処理済みの基板 (銅張り積層板) に、スクリーン印刷法により、上記実施例、比較例のそれぞれの感光性樹脂組成物を $20\ \mu\text{m}$ の厚さ (乾燥後) に塗工してそれぞれの塗工基板を作製し、それぞれ熱風循環式乾燥機にて乾燥 (80、20 分) させた塗膜の表面にコダック ステップタブレット (21 段) をのせて超高圧水銀の露光機を用いて $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で紫外線露光を行ない、1 質量% の炭酸ナトリウム水溶液を用い

40

【0043】

(2) 塗膜性能

予め面処理済みの基板 (銅張り積層板) に、スクリーン印刷法により、上記実施例、比較例のそれぞれの感光性樹脂組成物を $20\ \mu\text{m}$ の厚さ (乾燥後) に塗工してそれぞれの塗工基板を作製し、それぞれ熱風循環式乾燥機にて乾燥 (80、20 分) させた塗膜の表面に、直径が $100\ \mu\text{m}$ のピアホールのパターンを形成したネガフィルムをのせ、超高圧水銀の露光機を用いて $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射量で紫外線露光を行ない、ついで 1 質量% の炭酸ナトリウム水溶液を用い、0.2 MPa・s のスプレー圧で 60 秒現像を行い、

50

さらに150 で60分間熱硬化して、硬化塗膜を有する試験片を作製し、下記の塗膜性能の評価を行った。

(a) 密着性

JISD-0202に準拠して、硬化塗膜に碁盤目状に100個のクロスカットを入れ、セロハン粘着テープ(セロハンは商品名)によるピーリング試験を行い、100個のクロスカットの内に剥がれの生じなかったものの個数を調べる。

(b) 耐酸性

硬化塗膜を有する塗工基板の試験片を常温の10%の硫酸水溶液に30分間浸漬したのち、水洗後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、塗膜の剥がれ、変色について観察し、耐酸性を評価した。

10

- : 全く変化が認められないもの
- : ほんの僅かに変化したもの
- : 変化がはっきりと見られるもの
- x: 顕著に変化が見られるもの

(c) 耐溶剤性

硬化塗膜を有する塗工基板の試験片を常温の塩化メチレンに30分間浸漬したのち、水洗後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行い、塗膜の剥がれ、変色について観察し、耐溶剤性を評価した。

20

- : 全く変化が認められないもの
- : ほんの僅か変化しているもの
- : 変化がはっきりと見られるもの
- x: 顕著に変化が見られるもの

【0044】

(d) はんだ耐熱性

硬化塗膜を有する塗工基板の試験片に樹脂系のフラックスを塗り、260 のはんだ槽に10秒浸漬後、セロハンテープによるピーリング試験を行なった後の塗膜状態を目視により評価した。

30

- : 全く変化が認められないもの
- : ほんの僅か変化しているもの
- : 変化がはっきりと見られるもの
- x: 顕著に変化が見られるもの

(e) 反り性

硬化塗膜を有する塗工基板の試験片において、基材(銅張り積層板の銅をエッチングしたもの)の板厚を0.06mm(サイズ60×60mm)とした場合のその試験片について、図1に示すように、塗膜面を下にしてその試験片の反りの水平面からの最大高さh(mm)を測定する。図中、1は基材、2は硬化塗膜、3は台盤である。

なお、硬化塗膜にIPC-SM-840B B-25のくし型電極Bクーポンを置き、60、90%RH(相対湿度)の恒温恒湿槽中で100Vの直流電圧を印加し、500時間後の絶縁抵抗及び変色を目視により評価したところ、絶縁抵抗はいずれも 10^{11} 以上を示し、変色はいずれにも認められなかった。

40

【0045】

【表1】

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
合成例1の 感光性樹脂	100	100	100	100	100		100	100	100	
リポキン SP-4621						100				100
IRUGACURE 369	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
カルビトール アセテート	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
エピコート 828	50	50				50	50			
アデカレジ EPU-73			50							
エピコート 152				50	50				50	50
KAYARAD DPHA									30	30
KAYARAD R-684	30				30	30				
Ebecryl 7735		30	30	30				30		
KAYARAD R-128H							30			
グリシドール								50		
単位は「g」										

10

20

30

【 0 0 4 6 】

【 表 2 】

	実施例								比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
感度	10	8	10	8	10	12	10	8	10	12
密着性 個/100個	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
耐薬液性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○
反り試験	2	1	0	8	10	20	0	0	23	不能
「不能」は反りが大き過ぎるため測定不能(30mm 以上)を示す。										

40

50

【 0 0 4 7 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、例えばフレキシブル基板や、BGA用基板、CSP基板等において、塗膜の光硬化や熱硬化により基板が反るような硬化収縮を起こし難いソルダーレジスト膜を形成でき、しかもそのソルダーレジスト膜を形成した回路基板に必要な特性を低下させたりすることがない感光性樹脂組成物及び電子部品搭載用回路基板の製造方法を提供することができる。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

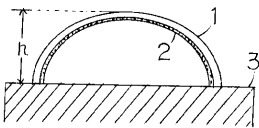
【 図 1 】 塗工基板の反りの測定方法を示す図である。

【 符 号 の 説 明 】

- 1 基材
- 2 硬化塗膜
- 3 台盤
- h 反りの最大高さ

10

【 図 1 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA00 AA13 AB15 AC01 AD01 BC13 BC42 BC66 BC74 BC85
BC86 BC87 CA00 CC03 FA17
5E314 AA27 AA32 AA33 AA49 BB06 BB11 BB12 CC01 DD06 FF01
GG24