

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/046571 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 3/28 (2006.01) C09D 4/02 (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) C09D 11/30 (2014.01)
C08F 2/48 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/076101
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 30 日(30.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-205343 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人: 太陽インキ製造株式会社 (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 志村 優之 (SHIMURA Masayuki); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 古田 佳之 (FURUTA Yoshiyuki); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 湯本 昌男 (YUMOTO Masao); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 6 階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CURABLE COMPOSITION FOR PRINTED CIRCUIT BOARD, AND CURED COATING FILM AND PRINTED CIRCUIT BOARD INCORPORATING SAME

(54) 発明の名称: プリント配線板用硬化型組成物、これを用いた硬化塗膜及びプリント配線板

(57) Abstract: Provided is a curable composition having exceptional flexibility and exceptional adhesion to a plastic substrate as well as a conductive layer, a coating film made of this curable composition, and a printed circuit board having a cured patterned coating film made of this coating film. The present invention is a curable composition for a printed circuit board characterized in including: (A) a block copolymer, (B) a (meth)acrylate compound having a hydroxyl group, and (C) a photopolymerization initiator; a coated film obtained by photocuring this curable composition; and a printed circuit board having a resist pattern formed of this coating film.

(57) 要約: 柔軟性に優れ、プラスチック基板と導体層双方の密着性に優れる硬化型組成物、その塗膜、およびそのパターン硬化塗膜を有するプリント配線板を提供する。(A) ブロック共重合体と、(B) 水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物と、(C) 光重合開始剤と、を含むことを特徴とするプリント配線板用硬化型組成物、これを光硬化して得られる塗膜、及びそのレジストパターンを有するプリント配線板である。



WO 2015/046571 A1

明 細 書

発明の名称：

プリント配線板用硬化型組成物、これを用いた硬化塗膜及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、プリント配線板用の硬化型組成物、特にインクジェット方式に用いられる紫外線硬化型の組成物、これを用いたレジストおよびマーキングの少なくとも何れか一種のプリント配線板用塗膜、及びこれを用いて得られたパターンを有するプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 例えばフレキシブルプリント板やテープキャリアパッケージの製造に用いられる組成物としては、（１）カバーレイフィルムと呼ばれるポリイミドフィルムをパターンに合わせた金型で打ち抜いた後、熱硬化型接着剤を用いて貼り付け、硬化するタイプ（例えば特許文献１）、（２）フレキシブル性を有する皮膜を形成する光硬化型組成物をスクリーン印刷により塗布し硬化するタイプ（例えば特許文献２）、（３）フレキシブル性を有する皮膜を形成する光硬化・熱硬化型樹脂組成物を塗布し、露光、現像、硬化するタイプがある（例えば特許文献３）。中でもパターン形成時の工程数が少なく、タクトタイムの早い（２）の光硬化型組成物が好ましく用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特公平５－７５０３２号

特許文献２：特許平１０－２２４０１８号

特許文献３：特開平９－５４４３４号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記のような硬化型組成物は、はんだ耐熱性等といった諸特性を維持しつつ、ポリイミド等を主な成分とするプラスチック基板と、その上に設けられる導体回路金属の双方に密着する必要がある。しかしながら、特許文献2記載の従来の光硬化型組成物により形成した塗膜は柔軟性に乏しく、導体回路金属およびプラスチック基板との優れた密着性を共に得る事が難しいため、改善が望まれている。

[0005] 本発明は、上述の従来技術の問題を解消するためになされたものであり、その主たる目的は、はんだ耐熱性等といった諸特性を維持しつつ、柔軟性に優れ、プラスチック基板と導体回路金属双方との密着性に優れるプリント配線板用硬化型組成物を提供することにある。

[0006] 本発明の他の目的は、かかるプリント配線板用硬化型組成物を用いて形成された、プラスチック基材と導体回路金属との密着性を両立するパターン硬化塗膜とそれを有するプリント配線板を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の上記目的は、ブロック共重合体と、水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物と、光重合開始剤と、を含むことを特徴とするプリント配線板用硬化型組成物により達成されることが見出された。

[0008] 即ち、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、（A）ブロック共重合体と、（B）水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物と、（C）光重合開始剤と、を含むことを特徴とするものである。

[0009] 本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、前記（A）ブロック共重合体の重量平均分子量（ M_w ）が10,000以上100,000以下であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が3以下であることが好ましい。

[0010] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、前記（A）ブロック共重合体が、下記式（I）、 $X-Y-X$ （I）

（式中、Xはガラス転移点 T_g が0℃以上のポリマー単位であり、Yはガラス転移点 T_g が0℃未満のポリマー単位である。）

で表されるブロック共重合体であることが好ましい。

- [0011] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、前記式（I）のYがポリn-ブチル（メタ）アクリレートを含み、Xがポリメチル（メタ）アクリレートを含むことが好ましい。
- [0012] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、前記（A）ブロック共重合体が20℃以上の温度において液状であることが好ましい。
- [0013] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、さらに、2官能（メタ）アクリレート化合物（水酸基を有するものを除く）を含むことが好ましい。
- [0014] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、前記2官能（メタ）アクリレート化合物の25℃における粘度が5～50 mPa・sであることが好ましい。
- [0015] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、さらに、熱硬化成分を含むことが好ましい。
- [0016] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、50℃における粘度が5～50 mPa・sであることが好ましい。
- [0017] 本発明の硬化塗膜は、上記のプリント配線板用硬化型組成物に対して照射することにより得られることを特徴とするものである。
- [0018] 本発明のプリント配線板は、上記のプリント配線板用硬化型組成物が基板上に印刷され、これを光照射することにより得られるパターン硬化塗膜を有することを特徴とするものである。
- [0019] 本発明のプリント配線板は、上記のプリント配線板用硬化型組成物がインクジェット印刷法により基板上に印刷され、これを光照射することにより得られるパターン硬化塗膜を有することを特徴とするものである。
- [0020] 本発明のプリント配線板は、前記基板がプラスチック基板であることが好ましい。

発明の効果

- [0021] 本発明によれば、はんだ耐熱等といった諸特性を維持しつつ、柔軟性に富み、プラスチック基板と導体回路金属の双方に対して優れた密着性を有する

硬化塗膜が得られる。また、本発明の硬化型組成物はインクジェット用組成物として好適に用いることができる。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明のプリント配線板用硬化型組成物（以下、硬化型組成物ともいう）は、（Ａ）ブロック共重合体（成分Ａ）と、（Ｂ）水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物（成分Ｂ）と、（Ｃ）光重合開始剤（成分Ｃ）と、を含む。

[0023] なお、本明細書において、（メタ）アクリレートとは、アクリレート、メタアクリレートおよびそれらの混合物を総称する用語で、他の類似の表現についても同様である。

[0024] [（Ａ）ブロック共重合体]

（Ａ）ブロック共重合体とは、性質の異なる二種類以上のポリマーが、共有結合で繋がり長い連鎖になった分子構造の共重合体のことである。（Ａ）ブロック共重合体を配合することに起因して、プリント配線板用硬化型レジスト組成物に柔軟性が与えられ、基材への追従性が増し、良好な密着性が得られる。

[0025] 本発明で用いるブロック共重合体としては $X-Y-X$ 、あるいは $X-Y-X'$ 型ブロック共重合体が好ましい。 $X-Y-X$ あるいは $X-Y-X'$ 型ブロック共重合体のうち、中央の Y がソフトブロックでありガラス転移点 T_g が低く、好ましくは 0°C 未満であり、その両外側 X 又は X' がハードブロックであり T_g が高く、好ましくは 0°C 以上のポリマー単位により構成されているものが好ましい。ガラス転移点 T_g は示差走査熱量測定（DSC）により測定される。また、 $X-Y-X$ あるいは $X-Y-X'$ 型ブロック共重合体のうち、 X 又は X' の T_g が 50°C 以上のポリマー単位からなり、 Y の T_g が -20°C 以下であるポリマー単位からなるブロック共重合体がさらに好ましい。

また、 $X-Y-X$ あるいは $X-Y-X'$ 型ブロック共重合体のうち、 X 又は X' が上記（Ｂ）水酸基を有する（メタ）アクリレートとの相溶性が高い

ものが好ましく、Yが上記(B)水酸基を有する(メタ)アクリレートとの相溶性が低いものが好ましい。このように、両端のブロックがマトリックスに相溶であり、中央のブロックがマトリックスに不相溶であるブロック共重合体とすることで、マトリックス中において特異的な構造を示しやすくなると考えられる。

[0026] X又はX'として、ポリメチル(メタ)アクリレート(PMMA)、ポリスチレン(PS)などを含むことが好ましく、Yとしてポリn-ブチルアクリレート(PBA)、ポリブタジエン(PB)などを含むことが好ましい。

[0027] ブロック共重合体の市販品としては、アルケマ社製のリビング重合を用いて製造されるアクリル系トリブロックコポリマーが挙げられる。ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリメチルメタアクリレートに代表されるSBMタイプ、ポリメチルメタアクリレート-ポリブチルアクリレート-ポリメチルメタアクリレートに代表されるMAMタイプ、更にはカルボン酸変性や親水基変性処理されたMAM NタイプやMAM Aタイプが挙げられる。SBMタイプとしてはE41、E40、E21、E20等が挙げられ、MAMタイプとしてはM51、M52、M53、M22等が挙げられ、MAM Nタイプとしては52N、22N、MAM AタイプとしてはSM4032XM10等が挙げられる。

また、株式会社クラレ製のKURARITYもメタクリル酸メチルとアクリル酸ブチルより誘導されるブロック共重合体であり、LA1114、LA2140e、LA2330、LA2250、LA4285等が挙げられる。

[0028] また本発明に用いるブロック共重合体としては3元以上のブロック共重合体が好ましく、リビング重合法により合成された分子構造が精密にコントロールされたブロック共重合体が発明の効果を得る上でより好ましい。これは、リビング重合法により合成されたブロック共重合体は分子量分布が狭く、それぞれのユニットの特徴が明確になるためであると考えられる。用いるブロック共重合体の分子量分布(M_w/M_n)は3以下が好ましく、2.5以下がより好ましく、更に好ましくは2.0以下である。

[0029] 上記のような（メタ）アクリレートポリマーブロックを含むブロック共重合体は、例えば、特開2007-516326号、特開2005-515281号明細書記載の方法により製造することができる。

[0030] ブロック共重合体の重量平均分子量は好ましくは10,000～100,000、より好ましくは10,000～50,000の範囲である。重量平均分子量が10,000以上であれば、目的とする強靱性、柔軟性の効果が得られる。一方、重量平均分子量が100,000以下であれば、組成物の粘度が高くなることに起因する印刷性の悪化を抑制できる。

また本発明で用いるブロック共重合体は、25℃の温度において液状であるものが好ましい。ブロック共重合体が液体である場合、組成物中に容易に溶解させることが出来る為、組成物が均一となり、安定した特性を得ることが出来る。

[0031] 上記（A）ブロック共重合体の配合量は、本発明の硬化型組成物100質量部中、1～30質量部の範囲が好ましい。1質量部以上の場合、発明の効果が良好に得ることができ、30質量部以下の場合、適正な粘度となり良好な印刷性が得られる。

[0032] [（B）水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物]

（B）水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物は、モノマー又はオリゴマー等の低分子量の材料が使用され、具体的には分子量100～1,000の範囲、好ましくは分子量110～700の範囲の材料が用いられる。

[0033] （B）水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物の具体例としては、2-ヒドロキシー-3-アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-3-フェノキシエチル（メタ）アクリレート、1,4-シクロヘキサンジメタノールモノ（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、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（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モノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられ

る。市販品としてはアロニックスM-5700（東亜合成社製の商品名）、4HBA、2HEA、CHDMMA（以上、日本化成社製の商品名）、BHEA、HPA、HEMA、HPMA（以上、日本触媒社製の商品名）、ライトエステルHO、ライトエステルHOP、ライトエステルHOA（以上、共栄社化学社製の商品名）等がある。（B）水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物は1種類又は複数種類を組み合わせ用いることができる。

[0034] このうち、特に2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノアクリレートが好ましく用いられる。また、粘度調整の容易さ等から単官能（メタ）アクリレート化合物が好ましく用いられる。

[0035] （B）水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物の配合量は、本発明の硬化型組成物100質量部中、好ましくは5～50質量部、より好ましくは10～30質量部である。水酸基を有する（メタ）アクリレートの配合量が、5質量部以上の場合、本発明の組成物の特徴である密着性がより良好となる。一方、配合量が50質量部以下の場合、インキの相溶性の低下を抑えることができる。

[0036] 本発明の硬化型組成物は、このような（A）成分と（B）成分の組み合わせにより、プラスチック基板と導体回路金属の双方に対して優れた密着性を有し、例えばプリント配線板用のレジストインキ（エッチングレジストインキ、ソルダーレジストインキ、メッキレジストインキ）として、優れた基板保護性能を発揮する。また、低露光量であっても、優れた硬化塗膜特性を発揮する。

[0037] [（C）光重合開始剤]

（C）光重合開始剤としては、特に限定されるものではなく、例えば光ラジカル重合開始剤を用いることができる。この光ラジカル重合開始剤としては、光、レーザー、電子線等によりラジカルを発生し、ラジカル重合反応を

開始する化合物であれば全て用いることができる。

[0038] (C) 光重合開始剤としては、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等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアルキルフェノン系；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体；リボフラビンテトラブチレート；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2,4,6-トリス-s-トリアジン、2,2,2-トリブロモエタノール、トリブロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；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又はキサントン類；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、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド等のアシルフォスフィンオキシド系；ビス(シクロペンタジエニル)-ジフェニル-チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)-ジクロロ-チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジ

フルオロ-3-(ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムなどのチタノセン類などが挙げられる。

[0039] これら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用でき、さらにはN,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤を加えることができる。

[0040] 市販されているものとしては、イルガキュア261、184、369、651、500、819、907、784、2959、ダロキュア1116、1173、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG-24-61、ルシリンTPO、CGI-784（以上、BASFジャパン社製の商品名）、DAICATII（ダイセル社製の商品名）、ロードシル フォトイニシエーター2074（ローディア社製の商品名）、ユベクリルP36（UCB社製の商品名）、エザキュアーKIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B、ONE（フラテツリ・ランベルティ社製の商品名）等が挙げられる。

[0041] (C) 光重合開始剤の配合割合は、本発明の硬化型組成物100質量部中、0.5～10質量部の範囲が好ましい。

[0042] (2官能(メタ)アクリレート化合物)

本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、更に、2官能(メタ)アクリレート化合物(水酸基を有するものを除く)を含むことが好ましい。2官能(メタ)アクリレート化合物(水酸基を有するものを除く)を添加することにより、プリント配線板用硬化型組成物における各成分の相溶性をさらに向上させることができる。

[0043] 2官能(メタ)アクリレート(水酸基を有するものを除く)の具体例としては、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレートなどのジオールのジアクリレート、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、テトラ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、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、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールにエチレンオキサイドおよびプロピレンオキサイドの少なくとも何れか1種を付加して得たジオールのジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレートなどのグリコールのジアクリレート、ビスフェノールA E O付加物ジアクリレート、ビスフェノールA P O付加物ジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、水添ジシクロペンタジエニルジアクリレート、シクロヘキシルジアクリレートなどの環状構造を有するジアクリレート、などが挙げられる。

[0044] 市販されているものとしては、ライトアクリレート1, 6HX-A、1, 9ND-A、3EG-A、4EG-A、(共栄社化学社製の商品名)、HDDA、1, 9-ND A、DPGDA、TPGDA (ダイセル・オルネクス社製の商品名)、ビスコート#195、#230、#230D、#260、#310HP、#335HP、#700HV、(大阪有機化学工業社製の商品名)、アロニックスM-208、M-211B、M-220、M-225、M-240、M-270 (東亜合成社製の商品名) などが挙げられる。

[0045] これらの中でも、粘度及び相溶性の観点から、炭素数4~12のアルキル鎖を有するジオールのジアクリレート、特に1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、1, 10-デカンジオールジアクリレートが好ましい。

[0046] これら2官能アクリレート化合物の配合量は、本発明の硬化型組成物100質量部中、好ましくは20~80質量部、より好ましくは40~70質量部である。2官能(メタ)アクリレートの配合量が、20質量部以上の場合

、インキの相溶性が良好となる。一方、配合量が80質量部以下の場合、インキの密着性が良好となる。

[0047] 2官能（メタ）アクリレート化合物の25℃における粘度が5～50 mPa・s、特に5～30 mPa・sであることが好ましい。この粘度範囲では、2官能（メタ）アクリレート化合物の希釈剤としての取り扱い性が良好となり、各成分を均一に混合することができる。その結果、塗膜の全面が基板に対して一様に密着することが期待できる。

[0048] （熱硬化成分）

本発明の硬化型組成物には、熱硬化成分を加えることができる。熱硬化成分を加えることにより密着性や耐熱性が向上することが期待できる。本発明に用いられる熱硬化成分としては、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体等のアミノ樹脂、ブロックイソシアネート化合物、シクロカーボネート化合物、環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化成分、ビスマレイミド、カルボジイミド樹脂等の公知の熱硬化性樹脂が使用できる。特に好ましいのは、保存安定性に優れる点より、ブロックイソシアネート化合物である。

[0049] 上記の分子中に複数の環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化成分は、分子中に3、4または5員環の環状（チオ）エーテル基のいずれか一方または2種類の基を複数有する化合物であり、例えば、分子内に複数のエポキシ基を有する化合物、すなわち多官能エポキシ化合物、分子内に複数のオキセタン基を有する化合物、すなわち多官能オキセタン化合物、分子内に複数のチオエーテル基を有する化合物、すなわちエピスルフィド樹脂等が挙げられる。

[0050] 上記多官能エポキシ化合物としては、ADEKA社製のアデカサイザーO-130P、アデカサイザーO-180A、アデカサイザーD-32、アデカサイザーD-55等のエポキシ化植物油；三菱化学社製のJER828、JER834、JER1001、JER1004、ダイセル社製のEHPE3150、DIC社製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン

1050、エピクロン2055、東都化成社製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル社製のD. E. R. 317、D. E. R. 331、D. E. R. 661、D. E. R. 664、住友化学工業社製のスミーエポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128、旭化成工業社製のA. E. R. 330、A. E. R. 331、A. E. R. 661、A. E. R. 664等（何れも商品名）のビスフェノールA型エポキシ樹脂；YDC-1312、ハイドロキノ型エポキシ樹脂、YSLV-80XYビスフェノール型エポキシ樹脂、YSLV-120TEチオエーテル型エポキシ樹脂（いずれも東都化成社製）；三菱化学社製のJERYL903、DIC社製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成社製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル社製のD. E. R. 542、住友化学工業社製のスミーエポキシESB-400、ESB-700、旭化成工業社製のA. E. R. 711、A. E. R. 714等（何れも商品名）のブロム化エポキシ樹脂；三菱化学社製のJER152、JER154、ダウケミカル社製のD. E. N. 431、D. E. N. 438、DIC社製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成社製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、日本化薬社製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業社製のスミーエポキシESCN-195X、ESCN-220、旭化成工業社製のA. E. R. ECN-235、ECN-299等（何れも商品名）のノボラック型エポキシ樹脂；日本化薬社製NC-3000、NC-3100等のビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂；DIC社製のエピクロン830、三菱化学社製JER807、東都化成社製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004等（何れも商品名）のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成社製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；三菱化学社製のJER604、東都化成社製のエポトート

ト YH-434、住友化学工業社製のスミエポキシ ELM-120 等（何れも商品名）のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ヒダントイン型エポキシ樹脂；ダイセル社製のセロキサイド 2021 等（何れも商品名）の脂環式エポキシ樹脂；三菱化学社製の YL-933、ダウケミカル社製の T. E. N.、EPPN-501、EPPN-502 等（何れも商品名）のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；三菱化学社製の YL-6056、YX-4000、YL-6121（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂またはそれらの混合物；日本化薬社製 EBP S-200、ADEKA 社製 EPX-30、DIC 社製の EXA-1514（商品名）等のビスフェノール S 型エポキシ樹脂；三菱化学社製の JER 157S（商品名）等のビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂；三菱化学社製の JERYL-931 等（何れも商品名）のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学工業社製の TEPI C 等（何れも商品名）の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂社製 プレンマー DGT 等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成社製 ZX-1063 等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鐵化学社製 ESN-190、ESN-360、DIC 社製 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；DIC 社製 HP-7200、HP-7200H 等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂社製 CP-50S、CP-50M 等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；さらにシクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂；エポキシ変性のポリブタジエンゴム誘導体（例えばダイセル製 PB-3600 等）、CTBN 変性エポキシ樹脂（例えば東都化成社製の YR-102、YR-450 等）等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、単独でまたは 2 種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも特にノボラック型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂またはそれらの混合物が好ま

しい。

[0051] 多官能オキセタン化合物としては、例えば、ビス〔（３－メチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル〕エーテル、ビス〔（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル〕エーテル、１，４－ビス〔（３－メチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、１，４－ビス〔（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、（３－メチル－３－オキセタニル）メチルアクリレート、（３－エチル－３－オキセタニル）メチルアクリレート、（３－メチル－３－オキセタニル）メチルメタクリレート、（３－エチル－３－オキセタニル）メチルメタクリレートやそれらのオリゴマーまたは共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタンアルコールとノボラック樹脂、ポリ（ｐ－ヒドロキシスチレン）、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、またはシルセスキオキサン等の水酸基を有する樹脂とのエーテル化物等が挙げられる。その他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル（メタ）アクリレートとの共重合体等も挙げられる。

[0052] 分子中に複数の環状チオエーテル基を有する化合物としては、例えば、三菱化学社製のビスフェノールＡ型エピスルフィド樹脂 YL7000等が挙げられる。また、同様の合成方法を用いて、ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の酸素原子を硫黄原子に置き換えたエピスルフィド樹脂なども用いることができる。

[0053] メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体等のアミノ樹脂としては、例えばメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物およびメチロール尿素化合物等がある。さらに、アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物およびアルコキシメチル化尿素化合物は、それぞれのメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物およびメチロール尿素化合物のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得

られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等とすることができる。特に人体や環境に優しいホルマリン濃度が0.2%以下のメラミン誘導体が好ましい。

[0054] これらの市販品としては、例えば、サイメル300、同301、同303、同370、同325、同327、同701、同266、同267、同238、同1141、同272、同202、同1156、同1158、同1123、同1170、同1174、同UFR65、同300（いずれも三井サイアミッド社製）、ニカラックMx-750、同Mx-032、同Mx-270、同Mx-280、同Mx-290、同Mx-706、同Mx-708、同Mx-40、同Mx-31、同Ms-11、同Mw-30、同Mw-30HM、同Mw-390、同Mw-100LM、同Mw-750LM、（いずれも三和ケミカル社製）等を挙げることができる。このような熱硬化成分は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物は、1分子内に複数のイソシアネート基またはブロック化イソシアネート基を有する化合物である。このような1分子内に複数のイソシアネート基またはブロック化イソシアネート基を有する化合物としては、ポリイソシアネート化合物、またはブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。なお、ブロック化イソシアネート基とは、イソシアネート基がブロック剤との反応により保護されて一時的に不活性化された基であり、所定温度に加熱されたときにそのブロック剤が解離してイソシアネート基が生成する。上記ポリイソシアネート化合物、またはブロックイソシアネート化合物を加えることにより硬化性および得られる硬化物の強靱性を向上することが確認された。

[0056] このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートまたは脂環式ポリイソシアネートが用いられる。

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、例えば、4,4'-ジフェ

ニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、*o*-キシリレンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネートおよび2, 4-トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0057] 脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)およびイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

[0058] 脂環式ポリイソシアネートの具体例としてはビスシクロヘプタントリイソシアネートが挙げられる。並びに先に挙げられたイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体およびイソシアヌレート体等が挙げられる。

[0059] ブロックイソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物が用いられる。ブロック剤と反応し得るイソシアネート化合物としては、例えば、上述のポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

[0060] イソシアネートブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノールおよびエチルフェノール等のフェノール系ブロック剤； ϵ -カプロラクタム、 δ -パレロラクタム、 γ -ブチロラクタムおよび β -プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチルおよび乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤；ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモ

ノオキシム、シクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミドおよびマレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；メチレンイミンおよびプロピレンイミン等のイミン系ブロック剤等が挙げられる。

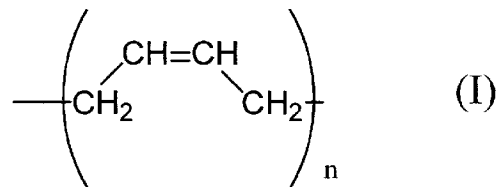
[0061] ブロックイソシアネート化合物は市販のものであってもよく、例えば、スミジュールBL-3175、BL-4165、BL-1100、BL-1265、デスモジュールTPLS-2957、TPLS-2062、TPLS-2078、TPLS-2117、デスモサーム2170、デスモサーム2265（いずれも住友バイエルウレタン社製）、コロネート2512、コロネート2513、コロネート2520（いずれも日本ポリウレタン工業社製）、B-830、B-815、B-846、B-870、B-874、B-882（いずれも三井武田ケミカル社製）、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80T（いずれも旭化成ケミカルズ社製）等が挙げられる。なお、スミジュールBL-3175、BL-4265はブロック剤としてメチルエチルオキシムを用いて得られるものである。このような1分子内に複数のイソシアネート基、またはブロック化イソシアネート基を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0062] このような熱硬化成分の配合量は、本発明の硬化型組成物100質量部中、1～30質量部が好ましい。配合量が1質量部以上であれば、十分な塗膜の強靱性、耐熱性が得られる。一方、30質量部以下であれば、保存安定性が低下することを抑制できる。

[0063] 本発明のプリント配線板用硬化型組成物には、上記成分の他、必要に応じて、表面張力調整剤、界面活性剤、マッド剤、膜物性を調整するためのポリ

エステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ゴム系樹脂、ワックス類、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などの公知慣用の着色剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤およびレベリング剤の少なくとも1種、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の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

[0064] さらに、本発明のプリント配線板用硬化型組成物には、上記成分の他、特性を損なわない範囲で樹脂を配合することができる。樹脂としては公知慣用のものを用いることができるが、ポリエン骨格を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましい。前記ポリエン骨格は、例えばポリブタジエンまたはイソプレン、またはこれらの双方を用いた重合により形成されると好ましく、特に一般式（I）、

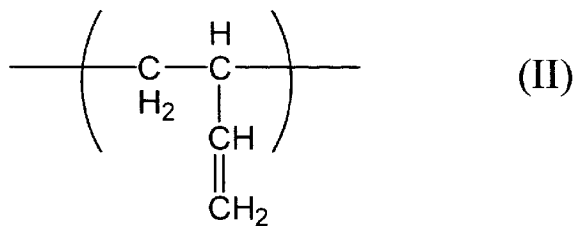


（式中、nは10～300を示す。）

で表わされる繰り返し単位から構成されることが好ましい。このような繰り返し単位のオレフィン性二重結合に起因して、プリント配線板用硬化型レジスト組成物に柔軟性が与えられ、基材への追従性が増し、良好な密着性が得られる。

[0065] 上記（メタ）アクリレート化合物のポリエン骨格は、上記一般式Iで表記される繰り返し単位が50%以上である事が好ましく、80%以上である事がより好ましい。

[0066] さらに、（メタ）アクリレート化合物のポリエン骨格は、下記一般式（II）、



で表される単位を含んでもよい。

[0067] 具体例としては、以下の材料が好ましく使用される。すなわち、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2,4-トリレンジイソシアネートを介して液状ポリブタジエンのヒドロキシル基とウレタン付加反応させることにより得られる液状ポリブタジエンウレタン（メタ）アクリレート、無水マレイン酸を付加したマレイン化ポリブタジエンに、2-ヒドロキシアクリレートをエステル化反応させて得られる液状ポリブタジエンアクリレート、マレイン化ポリブタジエンのカルボキシル基と、（メタ）アクリル酸グリシジルとのエポキシエステル化反応により得られる液状ポリブタジエン（メタ）アクリレート、液状ポリブタジエンにエポキシ化剤を作用させて得られるエポキシ化ポリブタジエンと、

（メタ）アクリル酸とのエステル化反応により得られる液状ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ヒドロキシル基を有する液状ポリブタジエンと、

（メタ）アクリル酸クロリドとの脱塩素反応によって得られる液状ポリブタジエン（メタ）アクリレート、分子両末端にヒドロキシル基を有する液状ポリブタジエンの不飽和二重結合を水素添加した液状水素化1,2ポリブタジエングリコールを、ウレタン（メタ）アクリレート変成した液状水素化1,2ポリブタジエン（メタ）アクリレート等である。

[0068] 市販品の例としては、N I S S O P B T E-2000、N I S S O P B T E A-1000、N I S S O P B T E-3000、N I S S O P B T E A I-1000（以上いずれも日本曹達社製）、CN301、CN303、CN307（SARTOMER社製）、BAC-15（大阪有機化学工業社製）、BAC-45（大阪有機化学工業社製）、EY R E S I N B R-45UAS（ライトケミカル工業社製）などが挙げられる。

[0069] ポリエン骨格を有する（メタ）アクリレートは１種類又は複数種類を組み合わせて用いることができる。

[0070] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、組成物の粘度を調整する事を目的として希釈剤を配合する事が出来る。

希釈剤としては、希釈溶剤、光反応性希釈剤、熱反応性希釈剤等が挙げられる。これらの希釈剤の中でも光反応性希釈剤が好ましい。

光反応性希釈剤としては、（メタ）アクリレート類、ビニルエーテル類、エチレン誘導体、スチレン、クロロメチルスチレン、 α -メチルスチレン、無水マレイン酸、ジシクロペンタジエン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、キシリレンジオキセタン、オキセタンアルコール、3-エチルー3-（フェノキシメチル）オキセタン、レゾルシノールジグリシジルエーテル等の不飽和二重結合やオキセタニル基、エポキシ基を有する化合物が挙げられる。

これらの中でも（メタ）アクリレート類が好ましく、さらに好ましくは単官能（メタ）アクリレート類が好ましい。単官能（メタ）アクリレート類としては、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、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（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、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、グリシジルメタクリレート等の（メタ）アクリレート類や、アクリロイルモルホリン等を挙げることができる。

これらの希釈剤の配合量は、本発明の硬化型組成物１００質量部中、１～３０質量部が好ましい。

[0071] また、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、組成物のUV硬化後のタック性を向上させる事を目的として３官能以上の（メタ）アクリレート化合物（水酸基を有するものを除く）を配合する事が出来る。

３官能以上の（メタ）アクリレート化合物としては、トリメチロールプロ

パントリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エピクロルヒドリン変性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テトラアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリアクリレート、プロピレンオキシド変性リン酸トリアクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、あるいはこれらのシルセスキオキサン変性物等に代表される多官能アクリレート、あるいはこれらに対応するメタアクリレートモノマー、 ε -カプロラクトン変性トリシアクリロキシエチルイソシアヌレートが挙げられる。当該3官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物の配合量は本発明の硬化型組成物100質量部中、1～40質量部が好ましい。

[0072] 上記各成分を有する本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、スクリーン印刷法、インクジェット法、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、バーコーター法、カーテンコート法などの印刷方法に適用可能である。特に、本発明のプリント配線板用硬化型組成物をインクジェット法に適用する場合、本発明のプリント配線板用硬化型組成物の50℃における粘度が、5～50 mPa・sであることが好ましく、5～20 mPa・sであることがより好ましい。これにより、インクジェットプリンターに不要な負荷を与えることなく、円滑な印刷が可能となる。

[0073] 本発明において、粘度は、JIS K2283に従って常温（25℃）または50℃で測定した粘度をいう。常温で150 mPa・s以下、又は50℃における粘度が5～50 mPa・sであれば、インクジェット印刷法での印刷が可能である。

[0074] 更に、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、上記の組成によりインクジェット方式用のインキとして適用された場合、フレキシブル配線板に対してロールトゥロール方式の印刷が可能である。この場合、インクジェット

プリンター通過後に後述する光照射用光源を取り付ける事によってパターン硬化塗膜を高速で形成する事が可能である。

[0075] 光照射は、紫外線又は活性エネルギー線の照射により行われるが紫外線が好ましい。光照射の光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが適当である。その他、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線、中性子線なども利用可能である。

[0076] 更に必要に応じ、光照射後に加熱により硬化する。ここで、加熱温度は、例えば、80～200℃である。かかる加熱温度範囲とすることにより、十分に硬化できる。加熱時間は、例えば、10～100分である。

[0077] 更に、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、ポリイミド等を主成分とするプラスチック基板と、その上に設けられた導体回路とを含むプリント配線板に対し密着性に優れ、かつ、はんだ耐熱性、耐薬品性、耐溶剤性、鉛筆硬度、無電解金めっき耐性、折り曲げ性等の諸特性に優れたパターン硬化塗膜を形成できる。

実施例

[0078] 以下、実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は質量部を意味するものとする。

[0079] (実施例1～4及び比較例1～3)

表1に示す成分を、同表に示す割合(単位：部)にて配合し、攪拌機にて予備混合し、硬化型組成物を調製した。

[0080] 上記のようにして作製した硬化型組成物、及びその硬化塗膜について以下の性質を評価した。

[0081] 1. 50℃における粘度

実施例1～4及び比較例1～3により得られた硬化型組成物の50℃、100rpmにおける粘度をコーンプレート型粘度計(東機産業社製TVH-33H)にて測定した。

評価基準

○：20 mPa・S以下

△：20 mPa・S超50 mPa・S以下

×：50 mPa・S超

[0082] 2. UV硬化後の指触乾燥性

実施例1～4及び比較例1～3により得られた硬化型組成物を30 μmのアプリーケーター（ERICHSEN社製）を使って銅張積層板上に塗布し、高圧水銀灯（ORC社製HMW-713）150 mJ/cm²にて硬化を行った。得られたサンプルの指触乾燥性を評価した。

○：タックフリー

×：ベタ付きあり

[0083] 3. ポリイミドとの密着性

実施例1～4及び比較例1～3により得られた組成物を30 μmのアプリーケーター（ERICHSEN社製）を使ってポリイミド基材（ユーピレックス25S）上に塗布し、高圧水銀灯（ORC社製HMW-713）150 mJ/cm²にて硬化を行った。その後、150℃の熱風循環式乾燥炉にて60分間加熱処理を行った。作製したサンプルに対してクロスカットテープピール試験（JIS K5600）を実施した。

○：剥離なし

×：剥離あり

測定結果を表2に示す。

[0084] 4. 銅との密着性

実施例1～4及び比較例1～3により得られたプリント配線板用硬化型組成物を30 μmのアプリーケーター（ERICHSEN社製）を使って銅箔（銘柄を後程記載）上に塗布し、高圧水銀灯（ORC社製HMW-713）150 mJ/cm²にて硬化を行った。その後、150℃の熱風循環式乾燥炉にて60分間加熱処理を行った。作製したサンプルに対してクロスカットテープピール試験を実施した。

○：剥離なし

×：剥離あり

測定結果を表2に示す。

[0085] 5. 鉛筆硬度（表面硬度）

4. で得られた硬化塗膜を用いて、表面における鉛筆硬度を J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 に準拠して測定を行った。

[0086] 6. 折り曲げ耐性

厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムと、厚さ $12\mu\text{m}$ の銅箔により形成された楕形の銅配線（配線パターン）とから構成されるフレキシブル銅張り積層板（長さ 110mm 、幅 60mm 、銅配線幅／銅配線間幅 $= 200\mu\text{m} / 200\mu\text{m}$ ）を準備した。このフレキシブル銅張り積層板の基板にピエゾ型インクジェット印刷機を用いてインクジェット印刷により膜厚が $15\mu\text{m}$ になるように塗布した。この時、印刷直後にインクジェットヘッドに付帯の高圧水銀灯にて UV 仮硬化を行った。その後 150°C で1時間の加熱により硬化を行い試験片を得た。硬化後の試験片に対して、MIT (Massachusetts Institute of Technology) 試験機を用いて下記条件にて保護膜を内側にして折り曲げを繰り返し実施し、導通がとれなくなるサイクル数を求めた。1回の評価につき3試験片に対して試験を実施し、導通がとれなくなる平均値を計算した。試験基準と判定基準は以下に示す通りである。

耐MIT試験条件

荷重： 500gf

角度：角対向 135°

速度： 175回／分

先端： $R0.38\text{mm}$ 円筒

評価基準

○： 50回以上

×： 50回未満

[0087] 7. 耐溶剤性

4. で得られた硬化塗膜をアセトンに30分間浸漬した後の塗膜状態を目視にて観察し

、以下の基準で評価した。

評価基準

○：全く変化が認められないもの。

×：塗膜の膨潤又は剥離が認められるもの。

[0088] 8. 耐薬品性

4. で得られた硬化塗膜を5wt%の硫酸水溶液に10分間浸漬した後の塗膜状態を目視にて観察し、以下の基準で観察した。

評価基準

○：全く変化が認められないもの。

×：塗膜の膨潤又は剥離が認められるもの。

[0089] 9. はんだ耐熱性

4. で得られた硬化塗膜を、JIS C-5012の方法に準拠し、260℃のはんだ槽に10秒間浸漬後、セロハン粘着テープによるピーリング試験を行った後の塗膜状態を目視にて観察し、以下の基準で評価した。

評価基準

○：塗膜に変化がないもの。

△：塗膜が変化しているもの。

×：塗膜が剥離したもの。

[0090] 10. 無電解金めっき耐性

市販の無電解ニッケルめっき浴及び無電解金めっき浴を用いて、ニッケル0.5 μ m、金0.03 μ mの条件で4. で得られた硬化塗膜に金めっきを行ない、硬化塗膜表面状態の観察を行った。判定基準は以下の通りである。

評価基準

○：全く変化が認められないもの。

×：顕著に白化若しくは曇りが生じたもの。

[0091] [表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
2 官能アクリレートモノマー※ ¹	35	35	35	35	35	35	35
水酸基含有アクリレートモノマー※ ²	45	45	45	45	45	45	45
3 官能アクリレートモノマー※ ³	10	10	10	10	10	10	10
3 官能メタクリレートモノマー※ ⁴	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
開始剤※ ⁵	1	1	1	1	1	1	1
開始剤※ ⁶	2	2	2	2	2	2	2
開始剤※ ⁷	2	2	2	2	2	2	2
熱硬化成分※ ⁸	10	10	10	10	10	10	10
表面張力調製剤※ ⁹	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
ブロック共重合体※ ¹⁰	3	10	30				
ブロック共重合体※ ¹¹				10			
ポリメチルメタクリレート※ ¹²					10		
ポリノルマルブチルアクリレート※ ¹³						10	
Σ	110.60	117.60	137.60	107.60	107.60	107.60	107.60
ブロック共重合体配合量	2.71%	8.50%	21.80%	9.29%	9.29%	9.29%	0.00%

[0092] 表1中の製品名および略号は以下のとおりである。

※1：DPGDA、ジプロピレングリコールジアクリレート（BASFジャパン社製）

※2：4HBA、4-ヒドロキシブチルアクリレート（日本化成社製）

※3：Laromer LR8863：EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート（BASFジャパン社製）

※4：エベクリル168（ダイセル・オルネクス社製）

※5：ダロキュア1173、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン（BASFジャパン社製）

※6：2-エチルAQ、2-エチルアントラキノ（BASFジャパン社製）

※7：イルガキュア819、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキサイド（BASFジャパン社製）

※8：BI7982、ブロックイソシアネート（Baxenden社製）

※9：BYK-307、シリコン系添加剤（ビッケミー・ジャパン社製）

※10：kurarity LA1114、X-Y-X型ブロック共重合体（液状）（クラレ社製）

※11 : Nanostrength M52N、X-Y-X型ブロック共重合体（固体）（アルケマ社製）

※12 : BR-87（三菱レイヨン社製）

※13 : AS-3000E（根上工業社製）

[0093] [表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
粘度	○	○	○	△	△	○	○
UV硬化後指触乾燥性	○	○	○	○	○	×	○
ポリイミドとの密着性	○	○	○	○	×	○	×
銅との密着性	○	○	○	○	×	○	×
鉛筆硬度	H	H	H	H	H	HB	HB
折り曲げ性	○	○	○	○	×	○	×
耐溶剤性	○	○	○	○	×	○	×
耐薬品性	○	○	○	○	×	○	×
はんだ耐熱性	○	○	○	○	×	×	×
無電解金めっき耐性	○	○	○	○	×	×	×

[0094] 表2に示されるように、本発明に係る実施例1～4のプリント配線板用光硬化型組成物は、UV硬化後の指触乾燥性、ポリイミドとの密着性、銅との密着性、鉛筆硬度、折り曲げ性、耐溶剤性、耐薬品性、はんだ耐熱性、無電解金めっき耐性のすべてにおいて良好な結果を示した。

[0095] 一方、本発明の成分Aを欠く、若しくは成分Aの代わりにポリマーやエラストマーを用いた比較例1～3では、上記何れかの特性において十分な性能が得られなかった。

[0096] 本発明は上記の実施の形態の構成及び実施例に限定されるものではなく、発明の要旨の範囲内で種々変形が可能である。

産業上の利用可能性

[0097] 以上説明したように、本発明のプリント配線板用硬化型組成物は、プラスチック基板と導体回路金属の双方に対する密着性に優れ、かつ、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性、鉛筆硬度、無電解金めっき耐性等の諸特性に優れたファインパターンを形成できる。

また、インクジェット方式で噴射する場合、噴射可能とするには低粘度としなければならない。一般的に低粘度の光硬化型組成物は密着性・耐熱性な

どの特性が低いとされているが、本組成物は低粘度としても、プリント配線板のインクジェット方式によるソルダーレジストパターン形成に好適に用いることができる。そのため、レジストインキやマーキングインキなどのプリント配線版用材料以外にも、例えば、UV成形品材料、光造形用材料、3Dインクジェット用材料などの用途に利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] (A) ブロック共重合体と、
(B) 水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物と、
(C) 光重合開始剤と、を含むことを特徴とするプリント配線板用硬化型組成物。
- [請求項2] 前記（A）ブロック共重合体の重量平均分子量（ M_w ）が10,000以上100,000以下であり、分子量分布（ M_w/M_n ）が3以下であることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物。
- [請求項3] 前記（A）ブロック共重合体が、下記式（I）、
$$X-Y-X \quad (I)$$

（式中、Xはガラス転移点 T_g が0℃以上のポリマー単位であり、Yはガラス転移点 T_g が0℃未満のポリマー単位である。）
で表されるブロック共重合体であることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物。
- [請求項4] 前記式（I）のYがポリn-ブチル（メタ）アクリレートを含み、Xがポリメチル（メタ）アクリレートを含むことを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物。
- [請求項5] 前記（A）ブロック共重合体が20℃以上の温度において液状であることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物。
- [請求項6] さらに、2官能（メタ）アクリレート化合物（水酸基を有するものを除く）を含むことを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物。
- [請求項7] 前記2官能（メタ）アクリレート化合物の25℃における粘度が5～50 mPa・sであることを特徴とする請求項6に記載のプリント配線板用硬化型組成物。
- [請求項8] さらに、熱硬化成分を含むことを特徴とする請求項1に記載のプリ

ント配線板用硬化型組成物。

- [請求項9] 50℃における粘度が5～50 mPa・sであることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物。
- [請求項10] 請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物に対して光照射することにより得られることを特徴とする硬化塗膜。
- [請求項11] 請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物が基板上に印刷され、これを光照射することにより得られるパターン硬化塗膜を有することを特徴とするプリント配線板。
- [請求項12] 請求項1に記載のプリント配線板用硬化型組成物がインクジェット印刷法により基板上に印刷され、これを光照射することにより得られるパターン硬化塗膜を有することを特徴とするプリント配線板。
- [請求項13] 前記基板がプラスチック基板であることを特徴とする請求項11に記載のプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/076101

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/28(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K3/28, B41M5/00, C08F2/48, C09D4/02, C09D11/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WO 2012/173241 A1 (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims 1, 2, 4, 7, 8; paragraphs [0050] to [0057], [0109] & CN 103619960 A & KR 10-2014-0023323 A	1-8, 10-11, 13 9, 12
Y	WO 2012/132423 A1 (Taiyo Holdings Co., Ltd.), 04 October 2012 (04.10.2012), claim 10; paragraph [0004] & CN 103403106 A & KR 10-2013-0121169 A & TW 201247796 A	9, 12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 December 2014 (15.12.14)

Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/28(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C09D4/02(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/28, B41M5/00, C08F2/48, C09D4/02, C09D11/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	WO 2012/173241 A1（太陽インキ製造株式会社） 2012. 12. 20, 請求項 1, 2, 4, 7, 8, [0050] - [0057], [0109] & CN 103619960 A & KR 10-2014-0023323 A	1-8, 10-11, 13 9, 12
Y	WO 2012/132423 A1（太陽ホールディングス株式会社） 2012. 10. 04, 請求項 10, [0004] & CN 103403106 A & KR 10-2013-0121169 A & TW 201247796 A	9, 12

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 信

3 S

3 3 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1