

(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2004-196984

(P2004-196984A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08G 18/67	C08G 18/67	2H025
C08G 18/72	C08G 18/72 Z	4J034
G03F 7/027	G03F 7/027 513	
	G03F 7/027 515	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2002-368130 (P2002-368130)	(71) 出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22) 出願日	平成14年12月19日 (2002.12.19)	(72) 発明者	田中 竜太郎 埼玉県さいたま市北袋町2-336
		(72) 発明者	小柳 敬夫 東京都板橋区赤塚3-31-9
		Fターム(参考)	2H025 AA01 AA06 AA07 AA10 AA14 AB15 AC01 AD01 BC32 BC42 BC66 BC74 BC83 BC85 CA01 CA27 CA34 CC17 CC20 FA03 FA17 FA29
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン化合物及びこれを含有する感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 活性エネルギー線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、高絶縁性で密着性、金メッキ耐性、無電解金メッキ耐性、スズメッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適するアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物及びこれを含有する樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 下記に示される化合物（A）、（B）、（C）、（D）、及び任意成分としての化合物（E）を反応させて得られることを特徴とするアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物（F）。

（A）分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物（a）と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物（b）とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

（B）ジイソシアネート化合物

（C）分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物

（D）分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物

（E）化合物（A）及び化合物（C）以外のジオール化合物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記に示される化合物 (A)、(B)、(C)、(D)、及び任意成分としての化合物 (E) を反応させてなるアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F)。

(A) 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

(B) ジイソシアネート化合物

(C) 分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物

(D) 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物

10

(E) (A) 及び (C) 以外のジオール化合物。

【請求項 2】

分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) が、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 中 0.2 ~ 35 mol % 含まれ、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 中の化合物 (A) 由来のエチレン性不飽和基当量が 400 ~ 5000 g / eq、化合物 (D) 由来のエチレン性不飽和基当量が 300 ~ 10000 g / eq である請求項 1 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F)。

【請求項 3】

分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られたエポキシカルボキシレート化合物 (A) と、ジイソシアネート化合物 (B) と、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) とを反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) を反応せしめることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

20

【請求項 4】

分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られたエポキシカルボキシレート化合物 (A) と、ジイソシアネート化合物 (B) と、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) と、化合物 (A) 及び化合物 (C) 以外のジオール化合物 (E) とを反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) を反応せしめることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

30

【請求項 5】

分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) のエポキシ当量が、100 ~ 900 g / 当量のエポキシ化合物である請求項 3 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

【請求項 6】

分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、ビスヒレノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物及びハロゲン化ビスヒレノール骨格を有するエポキシ化合物からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である請求項 3 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

40

【請求項 7】

分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物及び桂皮酸からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である請求項 3 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

50

【請求項 8】

ジイソシアネート化合物 (B) が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレ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、ナフタレンジイソシアネート、トリ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、ジシクロヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アシルジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキササン及びノルボルナン-ジイソシアネートメチルからなる群から選択される1種又は2種以上である請求項3乃至請求項7のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

10

【請求項 9】

分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) が、グリシジル(メタ)アクリレート及びグリシジル桂皮酸からなる群から選択される1種又は2種である請求項3乃至請求項8のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

【請求項 10】

化合物 (A) 及び化合物 (C) 以外のジオール化合物 (E) の水酸基がアルコール性水酸基である請求項3乃至請求項9のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

【請求項 11】

化合物 (A) 及び化合物 (C) 以外のジオール化合物 (E) が末端に水酸基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体、末端に水酸基を有するスピログリコール、末端に水酸基を有するジオキサングリコール、末端に水酸基を有するトリシクロデカン-ジメタノール、末端に水酸基を有するマクロモノマーからなる群から選択される1種又は2種以上である請求項3乃至請求項10のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

20

【請求項 12】

分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (E) が、グリシジル(メタ)アクリレート及びグリシジル桂皮酸からなる群から選択される1種又は2種である請求項3乃至請求項11のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

30

【請求項 13】

酸価が、30~150 mg・KOH/g である請求項3乃至請求項12のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法。

【請求項 14】

請求項1又は請求項2に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 又は請求項3乃至請求項13のいずれか一項に記載の製造方法で得られたアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F)、光重合開始剤 (G)、架橋剤 (H) 及び任意成分として硬化成分 (I) を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 15】

請求項14記載の感光性樹脂組成物の硬化物。

40

【請求項 16】

請求項15記載の硬化物の層を有する基材。

【請求項 17】

請求項16記載の基材を有する物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物に関し、更に詳しくは、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

50

ト、多層プリント配線板用層間絶縁膜、感光性光導波路等として有用な、現像性、フレキシブル性、電気絶縁性、密着性、半田耐熱性、耐薬品性、耐メッキ性等に優れた硬化物を与えるアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物及びそれを含有する樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストには、高精度、高密度の観点から、露光後、現像することにより画像形成し、熱及び光照射で仕上げ硬化する液状現像型ソルダーレジストが使用されている。また、環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーレジストが主流になっている。このような希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジストとしては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和 - 塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーレジスト組成物が特許文献1に記載されている。しかし、この組成物はリジットでありフレキシブル性を持たない。そこで、フレキシブル基板に適用可能なソルダーレジストインキ組成物が特許文献2に記載されている。また、特許文献3には、柔軟性、耐衝撃性等の機械的性能が良好であるソルダーレジスト用感光性樹脂組成物及びレジストパターン形成方法が記載されている。

10

【0003】

【特許文献1】

特開昭61-243869号公報

【特許文献2】

特開2000-128957

【特許文献3】

特開2001-33960

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

プリント配線板は携帯機器としての小型軽量化や通信速度の向上をめざし、高精度、高密度化が求められており、それに伴いソルダーレジストへの要求も益々高度となり、従来の要求よりも、よりフレキシブル性を保ちながら金メッキ耐性、無電解金メッキ耐性、スズメッキ耐性、基板密着性、高絶縁性に耐えうる性能が要求されており、現在市販されているソルダーレジストでは、これら要求に十分に対応できていない。本発明の目的は、今日のプリント配線板の高機能に対応し得る微細な画像を活性エネルギー線に対する感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像によりパターン形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程で熱硬化させて得られる硬化膜が十分なフレキシブル性を有し、高絶縁性で密着性、金メッキ耐性、無電解金メッキ耐性、スズメッキ耐性に優れたソルダーレジストインキに適するアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物及びそれを用いた樹脂組成物を提供することにある。

30

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記の課題を解決するため、鋭意研究の結果、特定のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物を含有する樹脂組成物が前記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0006】

即ち、本発明は、

(1) 下記に示される化合物(A)、(B)、(C)、(D)、及び任意成分としての化合物(E)を反応させてなるアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)。

(A) 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物、

50

(B) ジイソシアネート化合物

(C) 分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物

(D) 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物

(E) (A) 及び (C) 以外のジオール化合物、

(2) 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) が、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 中 0 . 2 ~ 3 5 m o l % 含まれ、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 中の化合物 (A) 由来のエチレン性不飽和基当量が 4 0 0 ~ 5 0 0 0 g / e q、化合物 (D) 由来のエチレン性不飽和基当量が 3 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0 g / e q である請求項 1 に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F)、

(3) 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られたエポキシカルボキシレート化合物 (A) と、ジイソシアネート化合物 (B) と、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) とを反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) を反応せしめることを特徴とする (1) 又は (2) に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法、

10

(4) 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) とを反応させて得られたエポキシカルボキシレート化合物 (A) と、ジイソシアネート化合物 (B) と、分子中に 2 個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) と、化合物 (A) 及び化合物 (C) 以外のジオール化合物 (E) とを反応させた後、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) を反応せしめることを特徴とする (1) 又は (2) に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法、

20

(5) 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) のエポキシ当量が、 1 0 0 ~ 9 0 0 g / 当量のエポキシ化合物である (3) 乃至 (4) のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法、

(6) 分子中に 2 個のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) が、フェニルジグリシジルエーテル化合物、ビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、脂環式ジグリシジルエーテル化合物、脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ピフェノール型エポキシ化合物、ピキシレノール型エポキシ化合物、ハロゲン化ビスフェノール骨格を有するエポキシ化合物、ハロ

30

ゲン化ピフェノール骨格を有するエポキシ化合物及びハロゲン化ピキシレノール骨格を有するエポキシ化合物からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である (3) 乃至 (5) のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法、

(7) 分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) が、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸と - カプロラクトンとの反応生成物及び桂皮酸からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である (3) 乃至 (6) のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法、

40

(8) ジイソシアネート化合物 (B) が、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレ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、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アシルシアンジイソシアネート、N - アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 3 - ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン及びノルボルナン - ジイソシアネートメチルからなる群から選択される 1 種又は 2 種以上である (3) 乃至 (7) のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法、

(9) 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) が、グリシジル(メタ)アクリレート及びグリシジル桂皮酸からなる群から選択される 1 種又は 2 種である (3) 乃至 (8) のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の製造方法、

50

(10) 化合物(A)及び化合物(C)以外のジオール化合物(E)の水酸基がアルコール性水酸基である(3)乃至(9)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の製造方法、

(11) 化合物(A)及び化合物(C)以外のジオール化合物(E)が末端に水酸基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体、末端に水酸基を有するスピログリコール、末端に水酸基を有するジオキサングリコール、末端に水酸基を有するトリシクロデカン-ジメタノール、末端に水酸基を有するマクロモノマーからなる群から選択される1種又は2種以上である(3)乃至(10)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の製造方法、

(12) 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(E)が、グリシジル(メタ)アクリレート及びグリシジル桂皮酸からなる群から選択される1種又は2種である(3)乃至(11)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の製造方法、

(13) 酸価が、30~150 mg・KOH/gである(3)乃至(12)のいずれか一項に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の製造方法。

(14) (1)又は(2)に記載のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)又は(3)乃至(13)のいずれか一項に記載の製造方法で得られたアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)、光重合開始剤(G)、架橋剤(H)及び任意成分として硬化成分(I)を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

(15) (14)記載の感光性樹脂組成物の硬化物、

(16) (15)記載の硬化物の層を有する基材、

(17) (16)記載の基材を有する物品、
に関する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明を詳細に説明する。

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)は、下記に示される化合物(A)、(B)、(C)、(D)、及び任意成分として化合物(E)を反応させて得られる。

(A) 分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)とを反応させて得られるエポキシカルボキシレート化合物

(B) ジイソシアネート化合物

(C) 分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物

(D) 分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物

(E) (A)及び(C)以外のジオール化合物。

【0008】

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)を製造するための化合物(A)を合成するための、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)は、特にエポキシ当量が、100~900 g/当量のエポキシ化合物(a)であることが好ましい。エポキシ当量が100未満の場合、得られるアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の分子量が小さく成膜が困難となる恐れやフレキシブル性が十分得られなくなる場合があり、またエポキシ当量が900を超える場合、エチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸(b)の導入率が低くなり感光性が低下する恐れがある。

【0009】

分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物の具体例としては、例えば、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、カテコールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル等のフェニルジグリシジルエーテル、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ビスフェノール-S型エポキシ樹脂、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等のビスフェノール型エポキシ化合物、水素化ビスフェノール-A型エポキ

シ樹脂、水素化ビスフェノール - F 型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノール - S 型エポキシ樹脂、水素化 2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - 1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロプロパンのエポキシ化合物等の水素化ビスフェノール型エポキシ化合物、臭素化ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール - F 型エポキシ樹脂等のハロゲノ化ビスフェノール型エポキシ化合物、シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル化合物等の脂環式ジグリシジルエーテル化合物、1, 6 - ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 4 - ブタンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、ポリサルファイドジグリシジルエーテル等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、ピフェノール型エポキシ樹脂等が挙げられる。

10

【0010】

これらエポキシ化合物は、例えばエピコート 828、エピコート 1001、エピコート 1002、エピコート 1003、エピコート 1004 (いずれもジャパンエポキシレジン製)、エポミック R - 140、エポミック R - 301、エポミック R - 304 (いずれも三井化学製)、DER - 331、DER - 332、DER - 324 (いずれもダウ・ケミカル社製)、エピクロン 840、エピクロン 850 (いずれも大日本インキ製) UVR - 6410 (ユニオンカーバイド社製)、YD - 8125 (東都化成社製) 等のビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、UVR - 6490 (ユニオンカーバイド社製)、YDF - 2001、YDF - 2004、YDF - 8170 (いずれも東都化成社製)、エピクロン 830、エピクロン 835 (いずれも大日本インキ製) 等のビスフェノール - F 型エポキシ樹脂、HBPA - DGE (丸善石油化学製)、リカレジン HBE - 100 (新日本理化製) 等の水素化ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、DER - 513、DER - 514、DER - 542 (いずれもダウ・ケミカル社製) 等の臭素化ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、セロキサイド 2021 (ダイセル製)、リカレジン DME - 100 (新日本理化製)、EX - 216 (ナガセ化成製) 等の脂環式エポキシ樹脂、ED - 503 (旭電化製)、リカレジン W - 100 (新日本理化製)、EX - 212、EX - 214、EX - 850 (いずれもナガセ化成製) 等の脂肪族ジグリシジルエーテル化合物、FLEP - 50、FLEP - 60 (いずれも東レチオコール製) 等のポリサルファイド型ジグリシジルエーテル化合物、YX - 4000 (ジャパンエポキシレジン製) 等のピフェノール型エポキシ化合物等として市場から容易に入手出来る。

20

30

【0011】

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) を製造するための (A) を合成するための、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) は、特に制限なく用いることが出来るが、使用しうる分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物の具体例としては、例えばアクリル酸類やクロトン酸、 α -シアノ桂皮酸、桂皮酸、或いは飽和または不飽和二塩基酸と不飽和基含有モノグリシジル化合物との反応物等が挙げられる。

【0012】

アクリル酸類としては、例えば (メタ) アクリル酸、 α -スチリルアクリル酸、 α -フルフリルアクリル酸、飽和または不飽和二塩基酸無水物と 1 分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート誘導体と当モル反応物である半エステル類、飽和または不飽和二塩基酸とモノグリシジル (メタ) アクリレート誘導体類との当モル反応物である半エステル類等が挙げられるが、感光性樹脂組成物としたときの感度の点で (メタ) アクリル酸、(メタ) アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物または桂皮酸が特に好ましい。

40

【0013】

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) を製造するために用いるジイソシアネート化合物 (B) としては、分子中に 2 個のイソシアネート基を有するものであれば特に制限なく用いることが可能であり、また同時に複数のジイソシアネート化合物を反応させることができる。なかでも柔軟性等に特に優れたジイソシアネート化合物 (B) として、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシア

50

ネート、テトラメチルキシリレ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、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アシルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサンまたはノルボルナン-ジイソシアネートメチル等が好ましい。

【0014】

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)を製造するために用いる分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)としては、分子中にアルコール性水酸基またはフェノール性水酸基と、カルボキシル基を同時に有するジオール化合物であれば特に制限なく、用いることができるが、アルカリ水溶液現像性に優れたアルコール性水酸基が特に好ましく、その具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のジオール化合物が挙げられる。

10

【0015】

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)を製造するために用いる分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)としては、エチレン性不飽和基を有しているエポキシ化合物であれば、特に制限なく、用いることができるが、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジル桂皮酸等が好ましい例として挙げられる。

20

【0016】

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)を製造するために、任意成分として用いられる化合物(A)及び(C)以外のジオール化合物(E)としては、2個の水酸基が2個の相違なる炭素原子に結合している脂肪族あるいは脂環式化合物であれば、特に制限なく、用いることができるが、そ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、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、ヒドロベンゾイン、ベンズピナコール、シクロペンタン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジオール、シクロヘキサン-1,2-ジメタノール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、末端に水酸基を有するブタジエン-アクリロニトリル共重合体(例えば、宇部興産のATx013)、末端に水酸基を有するスピログリコール{例えば3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン}、末端に水酸基を有するジオキサングリコール{例えば2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-エチル-5-ヒドロキシル-1,3-ジオキサン}、末端に水酸基を有するトリシクロデカン-ジメタノール、末端に水酸基を有しポリスチレンを側鎖に持つマクロモノマー(例えば、東亜合成製のHS-6)、末端に水酸基を有しポリスチレン-アクリロニトリル共重合体を側鎖に持つマクロモノマー(例えば、東亜合成製のHN-6)等のジオール化合物もしくは、これらのジオール化合物とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のオキサイド類との反応物等が挙げられる。

30

40

【0017】

本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)は、例えば、エポキシ化合物(a)と分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)との反応(以下第一の反応という)によりアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物(A)、及び分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)をジイソシアネート化合物(B)でウレタン化反応(以下第二の反応という)を行い、これに分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)を反応させることにより(以下第三の反応という)得ることができる。

【0018】

また、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)は、第一の反応によりで

50

きたアルコール性水酸基が生成したエポキシカルボキシレート化合物 (A)、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C)、及び任意成分としての化合物 (A) 及び化合物 (C) 以外のジオール化合物 (E) をジイソシアネート化合物 (B) でウレタン化反応 (以下第四の反応という) を行い、これに分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) を反応させること (以下第五の反応という) によっても得ることができる。

【0019】

以下に各反応について説明する。

第一の反応は、無溶剤もしくはアルコール性水酸基を有さない溶媒、具体的には例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エ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、カルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキル等のエステル類、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤、更には後記する架橋剤 (H) 等の単独または混合有機溶媒中で行うことができる。

10

20

【0020】

この反応における原料の仕込み割合としては、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) を、エポキシ化合物 (a) 1 当量に対し 80 ~ 120 当量% であることが好ましい。この範囲を逸脱した場合、第二及び第四の反応中にゲル化を引き起こす恐れや、最終的に得られるアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) の熱安定性が低くなる恐れがある。

【0021】

第一の反応では、反応を促進させるために触媒を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応物に対して 0.1 ~ 10 重量% である。その際の反応温度は 60 ~ 150 であり、また反応時間は、好ましくは 5 ~ 60 時間である。使用しうる触媒の具体例としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、メチルトリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。また、熱重合禁止剤として、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-メチルハイドロキノン、ハイドロキノン、ジフェニルピクリルヒドラジン、ジフェニルアミン、3,5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシルエン等を使用するのが好ましい。第一の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの酸化が $1 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下、好ましくは $0.5 \text{ mg} \cdot \text{KOH} / \text{g}$ 以下となった時点を終点とする。

30

【0022】

第二の反応は、第一の反応終了後、反応液に前記の分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) を加え分散液、または溶液とした後、ジイソシアネート化合物 (B) を徐々に加え、反応させるウレタン化反応である。この反応は無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために塩基性触媒を使用するのが好ましい。使用しうる塩基性触媒としては、トリエチレンジアミン、ペンタメチレンジエチレントリアミン、トリエチルアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、エチルモルホリン等の有機の塩基性触媒、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、オプテン酸鉛、テトラブチルスズ、ジブチルチンチオカルボキシレート等の金属系触媒等が挙げられる。該塩基性触媒の使用量は、反応物に対して通常 10 重量% 以下である。この際の反応温度としては 40 ~ 120 であり、また反応時間は、好ましくは 5 ~ 60 時間である。尚、この際前記

40

50

したような溶媒や熱重合禁止剤を使用しても良い。第二の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの赤外吸収スペクトルにおける 2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなる時点を終点とする。

【0023】

第三の反応は、第二の反応終了後、反応液に分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)を加え分散液、または溶液として、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)のカルボキシル基と反応させるエポキシカルボキシレート化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために前記した塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40~120であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。尚、この際前記したような溶媒や熱重合禁止剤を使用してもよい。

10

【0024】

第四の反応は、第一の反応終了後、反応液に分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)、及び化合物(A)及び化合物(C)以外のジオール化合物(E)を加え、分散液、または溶液とした後、ジイソシアネート化合物(B)を徐々に加え反応させるウレタン化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために前記塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40~120であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。尚、この際前記したような溶媒や熱重合禁止剤を使用してもよい。第四の反応は、適宜サンプリングしながら、サンプルの赤外吸収スペクトルにおける 2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなる時点を終点とする。

20

【0025】

第五の反応は、第四の反応終了後、反応液に分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)を加え分散液、または溶液として、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)のカルボキシル基と反応させるエポキシカルボキシレート化反応である。無触媒でも反応を行うことができるが、反応を促進させるために前記塩基性触媒を使用することもでき、該触媒の使用量は、反応物に対して10重量%以下である。この際の反応温度としては40~120であり、また反応時間は、好ましくは5~60時間である。尚、この際前記したような溶媒や熱重合禁止剤を使用してもよい。

【0026】

各成分の仕込み量において、分子中に2個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)としては、第二及び第四の反応終了時の固形分酸価が $30\sim 190\text{ mg}\cdot\text{KOH}/\text{g}$ となるような計算量を添加し、ジイソシアネート化合物(B)としては、第二の反応において(化合物(A)のモル数+化合物(C)のモル数)/(化合物(B)のモル数)、第四の反応において(化合物(A)のモル数+化合物(C)のモル数+化合物(D)のモル数)/(化合物(B)のモル数)の比が1~5の範囲になるように仕込むことが好ましい。この値が、1未満の場合、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の末端にイソシアネートが残存することになり、熱安定性が低く保存中にゲル化する恐れがあるので好ましくない。また、この値が5を超える場合、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の分子量が低くなり、タック性の問題や低感度という問題が生じる恐れがある。

30

40

【0027】

分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)の仕込み量としては、化合物(D)がアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)中0.2~35mol%含まれ、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)中の化合物(A)由来のエチレン性不飽和基当量が $400\sim 5000\text{ g}/\text{eq}$ 、化合物(D)由来のエチレン性不飽和基当量が $300\sim 10000\text{ g}/\text{eq}$ 、アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の固形分酸価が $30\sim 150\text{ mg}\cdot\text{KOH}/\text{g}$ となるような計算量を添加するのが好ましい。

【0028】

こうして得られた本発明のポリウレタン化合物(F)は、溶剤を使用した場合、これを適当な方法で除去することにより、単離することができる。本発明のポリウレタン化合物(

50

F) は、通常アルカリ水溶液に可溶であるが、前記した溶媒にも可溶であり、ソルダーレジスト、メッキレジスト等に使用した場合、例えば、前記第1反応で使用する溶剤として例示した溶剤で現像することも可能である。

【0029】

本発明の感光性樹脂組成物は、前記のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)に、光重合開始剤(G)、架橋剤(H)、任意成分として硬化成分(I)を混合することにより得ることができる。

【0030】

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる前記のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物(F)の添加量としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常15~70重量%、好ましくは、20~60重量%である。 10

【0031】

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤(G)の具体例としては、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、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン類；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、2-ヒドロキシ-2-メチル-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキ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-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；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-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノンなどのアントラキノン類；2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなど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などのケタール類；ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、4,4'-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；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、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類等が挙げられる。これらの添加量としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常1~30重量%、好ましくは、2~25重量%である。 20

【0032】

これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、さらにはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、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等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。これらの促進剤の添加量としては、光重合開始剤(G)に対して、100重量%以下となる量を必要に応じて添加する。 30

【0033】

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる架橋剤(H)の具体例としては、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、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、水酸基含有(メタ)アクリレート(例えば、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、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート等)と多カルボン酸化合物の酸無水物(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等)の反応物であるハーフエステル、ポリエチレングリコールジ(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、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペングリコールの-カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート(例えば、日本化薬(株)製、KAYARAD HX-220、HX-620等)、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールと-カプロラクトンの反応物のポ 40 50

リ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、モノ又はポリグリシジル化合物(例えば、ブチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピ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、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、グリセリンポリグリシジルエーテル、グリセリンポリエトキシグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリエトキシポリグリシジルエーテル等と(メタ)アクリル酸の反応物であるエポキシ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの添加量としては、感光性樹脂組成物の固形分を100重量%としたとき、通常2~40重量%、好ましくは、5~30重量%である。

10

【0034】

本発明の感光性樹脂組成物は任意成分として硬化成分(I)を含有する。硬化成分(I)としては光硬化後の樹脂塗膜に残存するカルボキシル基と加熱により反応ししうるような化合物であれば、いずれも使用可能で、さらに強固な薬品耐性を有する硬化塗膜を得る上で特に有効である。硬化成分(I)の好ましい例としてはエポキシ化合物(樹脂)、オキサジン化合物等が挙げられる。

【0035】

硬化成分(I)としてのエポキシ化合物の具体例としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、ビスフェノール-F型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、ビスフェノール-Aノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等が挙げられる。

20

【0036】

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-770(大日本インキ化学工業(株)製)、D.E.N438(ダウ・ケミカル社製)、エピコート154(ジャパンエポキシレジン(株)製)、RE-306(日本化薬(株)製)等が挙げられる。クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンN-695(大日本インキ化学工業(株)製)、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S(日本化薬(株)製)、UVR-6650(ユニオンカーバイド社製)、ESCN-195(住友化学工業(株)製)等が挙げられる。

30

【0037】

トリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、例えばEPPN-503、EPPN-502H、EPPN-501H(日本化薬(株)製)、TACTIX-742(ダウ・ケミカル社製)、エピコートE1032H60(ジャパンエポキシレジン(株)製)等が挙げられる。ジシクロペンタジエンフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピクロンEXA-7200(大日本インキ化学工業(株)製)、TACTIX-556(ダウ・ケミカル社製)等が挙げられる。

【0038】

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート828、エピコート1001(ジャパンエポキシレジン(株)製)、UVR-6410(ユニオンカーバイド社製)、D.E.R-331(ダウ・ケミカル社製)、YD-8125(東都化成(株)製)等のビスフェノール-A型エポキシ樹脂、UVR-6490(ユニオンカーバイド社製)、YDF-8170(東都化成(株)製)等のビスフェノール-F型エポキシ樹脂等が挙げられる。

40

【0039】

ピフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、NC-3000、NC-3000H(日本化薬(株)製)等のピフェノール型エポキシ樹脂、YX-4000(ジャパンエポキシレジン(株)製)のピキシレノール型エポキシ樹脂、YL-6121(ジャパンエポキシレジン(株)製)等が挙げられる。ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂としては

50

、例えばエピクロン N - 880 (大日本インキ化学工業(株)製)、エピコート E 157 S 75 (ジャパンエポキシレジン(株)製)等が挙げられる。

【0040】

ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えば NC - 7000 (日本化薬(株)製)、EXA - 4750 (大日本インキ化学工業(株)製)等が挙げられる。脂環式エポキシ樹脂としては、例えば EHP E - 3150 (ダイセル化学工業(株)製)等が挙げられる。複素環式エポキシ樹脂としては、例えば TEPI C - L, TEPI C - H、TEPI C - S (いずれも日産化学工業(株)製)等が挙げられる。

【0041】

硬化成分 (I) としてのオキサジン化合物の具体例としては例えば、B - m 型ベンゾオキサジン、P - a 型ベンゾオキサジン、B - a 型ベンゾオキサジン (いずれも四国化成工業(株)製)が挙げられる。 10

【0042】

硬化成分 (I) の添加割合としては、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物の固形分酸価と使用量から計算された当量の 200% 以下の量が好ましい。この量が 200% を超えると本発明の感光性樹脂組成物の現像性が著しく低下する恐れがあり好ましくない。

【0043】

本発明の感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて各種の添加剤、例えば、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することが出来る。 20

【0044】

なお、前記の硬化成分 (I) は、予め前記、樹脂組成物に混合してもよいが、プリント配線板への塗布前に混合して用いることもできる。すなわち、前記、(F) 成分を主体とし、これにエポキシ硬化促進剤等を配合した主剤溶液と、硬化成分 (I) を主体とした硬化剤溶液の二液型に配合し、使用に際してこれらを混合して用いることが好ましい。 30

【0045】

本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストとしても用いることもできる。

【0046】

本発明の感光性樹脂組成物 (液状又はフィルム状) は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料として有用である他、カラーフィルター、印刷インキ、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

【0047】

本発明の硬化物は前記した本発明の感光性樹脂組成物を紫外線等のエネルギー線を照射することにより硬化させたものである。紫外線等のエネルギー線照射による硬化はそれ自体公知の方法により行うことができる。例えば紫外線を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー (エキシマーレーザー等) 等の紫外線発生装置を用いればよい。硬化に要する紫外線等のエネルギー線の照射量は通常 10 ~ 2000 mJ / cm² 程度である。 40

【0048】

本発明の基材は前記本発明の硬化物を基板上に設けて得られたもので、その具体例としては、レジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材や光導波路としてプリント基板、光電子基板や光基板等が挙げられる。これらにおけるこの硬化物層の膜厚は通常 0.5 ~ 160 μm 程度で、好ましくは 1 ~ 100 μm である。本発明の物品は、前記した本発明の基 50

材を装着した電気製品であり、その具体例としては、コンピューター、家電製品、携帯電話等が挙げられる。

【0049】

本発明の感光性樹脂組成物の硬化物を設けたプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160 μ mの膜厚で本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、塗膜を通常50～110、好ましくは60～100の温度で乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接または間接に紫外線等の高エネルギー線を通常10～2000mJ/cm²程度の強さで照射し、未露光部分を後記する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100～200、好ましくは140～180の温度で加熱処理をすることにより、金メッキ性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、屈曲性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

10

【0050】

上記の現像に使用される、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液やテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムヒドロオキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が使用できる。現像液としては、通常、0.5～5重量%の水溶液が使用される。

20

【0051】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

【0052】

実施例1

攪拌装置、還流管をつけた3Lフラスコ中に、分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)として、日本化薬製RE-310S(2官能ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:184.0g/当量)を368.0g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物(b)としてメタクリル酸(分子量:86.09)を168.7g、熱重合禁止剤として3,5-ジターシャリーブチル-4ヒドロキシトルエンを5.049gを仕込み、60で均一にした後、反応触媒としてトリフェニルホスフィン(分子量:262.3)を1.610g仕込み、98の温度で反応液の酸価が0.5mg・KOH/g以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物(A)(理論分子量:540.2)を得た。

30

次いでこの反応液に反应用溶媒としてカルピトールアセテートを854.1g、分子中に二個の水酸基を有するカルボン酸化合物(C)として、2,2-ビス(ジメチロール)-プロピオン酸(分子量:134.16)を444.6g加え、45に昇温した。この溶液にジイソシアネート化合物(B)としてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(分子量:210.3)604.8gを反応温度が65を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を80に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250cm感光性樹脂-1付近の吸収がなくなるまで4時間反応させた後、さらに98で2時間反応させた。この反応液に、反应用溶媒としてカルピトールアセテートを29.4g、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物(D)としてグリシジルメタクリレート(分子量:142.15)を54.6g加え、60で均一にした後、反応触媒としてトリフェニルホスフィン(分子量:262.3)を7.573g加え、98で反応液の酸価が設定酸価(100.0mg・KOH/g)になるまで反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタ

40

50

ン化合物 (F) 65 重量% を含む樹脂溶液を得た (この溶液を F - 1 とする) 。酸価を測定したところ、64.8 mg · KOH / g (固形分酸価 : 99.7 mg · KOH / g) であった。

【 0053 】

実施例 2

攪拌装置、還流管をつけた 3 L フラスコ中に、分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (a) として、日本化薬製 RE - 310S (2 官能ビスフェノール - A 型エポキシ樹脂、エポキシ当量 : 184.0 g / 当量) を 368.0 g、分子中にエチレン性不飽和基を有するモノカルボン酸化合物 (b) としてアクリル酸 (分子量 : 72.06) を 142.7 g、熱重合禁止剤としてヒドロキノンモノメチルエーテルを 1.021 g を仕込み、60 で均一にした後、反応触媒としてトリフェニルホスフィン 10 を 1.532 g 仕込み、98 の温度で反応液の酸価が 0.5 mg · KOH / g 以下になるまで反応させ、エポキシカルボキシレート化合物 (A) (理論分子量 : 512.1) を得た。次いでこの反応液に反应用溶媒としてカルビトールアセテートを 839.7 g、分子中に二個の水酸基を有するカルボン酸化合物 (C) として、2,2 - ビス (ジメチロール) - プロピオン酸 (分子量 : 134.16) を 195.7 g、熱重合禁止剤として 2 - メチルヒドロキノン 20 を 1.050 g、化合物 (A) 及び化合物 (C) 以外のジオール化合物 (E) としてスピログリコール (分子量 : 304.38) を 125.9 g 加え、45 に昇温させた。この溶液にジイソシアネート化合物 (B) としてイソホロンジイソシアネート (分子量 : 222.28) 425.7 g を反応温度が 65 を超えないように徐々に滴下した。滴下終了後、温度を 80 に上昇させ、赤外吸収スペクトル測定法により、2250 cm^{-1} 付近の吸収がなくなるまで 4 時間反応させた後、さらに 98 で 2 時間反応させた。この反応液に、反应用溶媒としてカルビトールアセテートを 28.3 g、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ化合物 (D) としてグリシジルメタクリレート (分子量 : 142.15) を 42.5 g 加え、60 で均一にした後、反応触媒としてトリフェニルホスフィンを 6.509 g 加え、98 で反応液の酸価が設定酸価 (50.0 mg · KOH / g) になるまで反応させ、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物 (F) 60 重量% を含む樹脂溶液を得た (この溶液を F - 2 とする) 。酸価を測定したところ、29.0 mg · KOH / g (固形分酸価 : 48.3 mg · KOH / g) であった。

【 0054 】

実施例 3、4

前記実施例 1 及び実施例 2 で得られた (F - 1) 及び (F - 2) を表 1 に示す配合割合で混合、必要に応じて 3 本ロールミルで混練し、本発明の感光性樹脂組成物を得た。これをスクリーン印刷法により、乾燥膜厚が 15 ~ 25 μm の厚さになるようにプリント基板に塗布し塗膜を 80 の熱風乾燥器で 30 分乾燥させた。次いで、紫外線露光装置 ((株) オーク製作所、型式 HMW - 680GW) を用い回路パターンの描画されたマスクを通して紫外線を照射した。その後、1% 炭酸ナトリウム水溶液でスプレー現像を行い、紫外線未照射部の樹脂を除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を 150 の熱風乾燥器で 60 分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物について、後記のとおり 40 の試験項目について試験を行った。各試験項目の試験方法及び評価方法は下記のとおりである。結果を表 2 に示す。

【 0055 】

(タック性) 基板に塗布した乾燥後の膜に脱脂綿をこすりつけ、膜のタック性を評価した。

・・・脱脂綿は張り付かない。

x・・・脱脂綿の糸くずが、膜に張り付く。

【 0056 】

(現像性) 下記の評価基準を使用した。

・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた。

x・・・現像時、現像されない部分がある。

【0057】

(解像性) 乾燥後の塗膜に、50 μm のネガパターンを密着させ積算光量 200 mJ/cm^2 の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0 kg/cm^2 のスプレー圧で現像し、転写パターンを顕微鏡にて観察する。下記の基準を使用した。

- ・・・パターンエッジが直線で、解像されている。
- x・・・剥離もしくはパターンエッジがぎざぎざである。

【0058】

(光感度) 乾燥後の塗膜に、ステップタブレット21段(コダック社製)を密着させ積算光量 500 mJ/cm^2 の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0 kg/cm^2 のスプレー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認する。

10

【0059】

(表面光沢) 乾燥後の塗膜に、500 mJ/cm^2 の紫外線を照射露光する。次に1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0 kg/cm^2 のスプレー圧で現像し、乾燥後の硬化膜を観察する。下記の基準を使用した。

- ・・・曇りが全く見られない
- x・・・若干の曇りが見られる

【0060】

(基板そり) 下記の基準を使用した。

20

- ・・・基板にそりは見られない
- ・・・ごくわずか基板がそっている
- x・・・基板のそりが見られる

【0061】

(屈曲性) 硬化膜を180°に折り曲げ観察する。下記の基準を使用した。

- ・・・膜面に割れは見られない
- x・・・膜面が割れる

【0062】

(密着性) JIS K5400に準じて、試験片に1mmのごばん目を100個作りセロテープ(R)によりピーリング試験を行った。ごばん目の剥離状態を観察し、次の基準で評価した。

30

- ・・・剥れのしないもの
- x・・・剥離するもの

【0063】

(鉛筆硬度) JIS K5400に準じて評価を行った。

【0064】

(耐溶剤性) 試験片をイソプロピルアルコールに室温で30分間浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

- ・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの
- x・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

40

【0065】

(耐酸性) 試験片を10%塩酸水溶液に室温で30分浸漬する。外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

- ・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの
- x・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0066】

(耐熱性) 試験片にロジン系ブラックスを塗布し260°の半田槽に5秒間浸漬した。これを1サイクルとし、3サイクル繰り返した。室温まで放冷した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

50

○・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離のあるもの

【0067】

(耐金メッキ性) 試験基板を、30 の酸性脱脂液(日本マクダーミット製、Metex L-5Bの20vol%水溶液)に3分間浸漬した後、水洗し、次いで、14.4wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬した後、水洗し、更に10vol%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後水洗した。次に、この基板を30 の触媒液(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分間浸漬し、水洗し、85 のニッケルメッキ液(メルテックス製、メルプレートNi-865Mの20vol%水溶液、pH4.6)に20分間浸漬し、ニッケルメッキを行った後、10vol%硫酸水溶液に室温で1分間浸漬し、水洗した。次いで、試験基板を95 の金メッキ液(メルテックス製、オウロレクトロレスUP15vol%とシアン化金カリウム3vol%の水溶液、pH6)に10分間浸漬し、無電解金メッキを行った後、水洗し、更に60 の温水で3分間浸漬し、水洗し、乾燥した。得られた無電解金メッキ評価基板にセロハン粘着テープを付着し、剥離したときの状態を観察した。

10

：全く異常が無いもの。

×：若干剥がれが観られたもの。

【0068】

(耐PCT性) 試験基板を121、2気圧の水中で96時間放置後、外観に異常がないか確認した後、セロテープ(R)によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。

20

・・・塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のないもの

×・・・塗膜にフクレや剥離があるもの

【0069】

(耐熱衝撃性) 試験片を、-55 / 30分、125 / 30分を1サイクルとして熱履歴を加え、1000サイクル経過後、試験片を顕微鏡観察し、次の基準で評価した。

・・・塗膜にクラックの発生のないもの

×・・・塗膜にクラックが発生したもの

【0070】

表1

		実施例3	実施例4	
樹脂溶液				
F-1		51.80		
F-2			51.80	
架橋剤 (H)				
DPCA	*1	3.38		
HX-220	*2		3.38	10
光重合開始剤 (G)				
イルガキュアー907	*3	4.50	4.50	
DETX-S	*4	0.45	0.45	
硬化成分 (I)				
YX-4000	*5	17.62	17.62	
熱硬化触媒				
メラミン		1.00	1.00	20
フィラー				
硫酸バリウム		15.15	15.15	
フタロシアニンプルー		0.45	0.45	
添加剤				
BYK-354	*6	0.39	0.39	
KS-66	*7	0.39	0.39	
溶剤				
CA	*8	4.87	4.87	30

【0071】

(注)

- *1 日本化薬製 : -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
- *2 日本化薬製 : -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
- *3 Vantico製 : 2-メチル-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノ-1-プロパン
- *4 日本化薬製 : 2,4-ジエチルチオキサントン
- *5 JER製 : 2官能ピキシレノール型エポキシ樹脂
- *6 ビックケミー製 : レベリング剤
- *7 信越化学製 : 消泡剤
- *8 大阪有機製 : 溶剤

【0072】

表2

実施例3 実施例4

評価項目

タック性	○	○
現像性	○	○
解像性	○	○
光感度	10	10
表面光沢	○	○
基板そり	○	○
屈曲性	○	○
密着性	○	○
鉛筆硬度	5H	4H
耐溶剤性	○	○
耐酸性	○	○
耐熱性	○	○
耐金メッキ性	○	○
耐PCT性	○	○
耐熱衝撃性	○	○

10

20

【0073】

実施例5

実施例1で得られた樹脂溶液(F-1)54.44g、架橋剤(H)として、HX-220(商品名:日本化薬製2官能アクリレート樹脂)3.54g、光重合開始剤(G)として、イルガキュア-907(商品名:バンテコ製光重合開始剤)を4.72g及びカヤキュア-DET X-S(商品名:日本化薬製光重合開始剤)を0.47g、硬化成分(I)としてYX-8000(商品名:ジャパンエポキシレジン製2官能水素化ビスフェノール-A型エポキシ樹脂、エポキシ当量:202.06g/当量)を14.83g、熱硬化触媒としてメラミンを1.05g及び濃度調整溶媒としてメチルエチルケトン(20.95g)を加え、ビーズミルにて混練し均一に分散させ本発明の感光性樹脂組成物を得た。

30

【0074】

得られた組成物をロールコート法により、支持フィルムとなるポリエチレンテレフタレートフィルムに均一に塗布し、温度70の熱風乾燥炉を通過させ、厚さ30μmの樹脂層を形成した後、この樹脂層上に保護フィルムとなるポリエチレンフィルムを貼り付け、ドライフィルムを得た。得られたドライフィルムをポリイミドプリント基板(銅回路厚:12μm・ポリイミドフィルム厚:25μm)に、温度80の加熱ロールを用いて、保護フィルムを剥離しながら樹脂層を基板全面に貼り付けた。

40

【0075】

次いで、光導波路パターンを有するネガマスクを装着した紫外線縮小投影露光装置を用いて、紫外線を照射した(照射量500mJ/平方センチメートル)。照射後、支持フィルムを樹脂から剥離し、0.25%のテトラメチルアンモニウム水溶液で30秒間現像し、未照射部分を溶解除去した。水洗乾燥した後、プリント基板を150の熱風乾燥器で30分加熱硬化反応させ硬化膜を得た。得られた硬化物は透明性が良好で50μmのパターンが解像されていた。

【0076】

50

上記の結果から明らかなように、本発明のアルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物は、タック性も無く、高感度であり、その硬化膜も半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れ、また硬化物表面にクラックが発生せず、薄膜化された基板を用いた場合でも基板にそりの少ないプリント基板用感光性樹脂組成物であることは明らかである。

【 0 0 7 7 】

【 発 明 の 効 果 】

アルカリ水溶液可溶性ポリウレタン化合物及びそれを用いた感光性樹脂組成物並びにその硬化物は、紫外線により露光、硬化することによる塗膜の形成において、光感度に優れ、得られた硬化物は、屈曲性、密着性、鉛筆硬度、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐金メッキ性等も十分に満足するものであり、特に、プリント配線板用感光性樹脂組成物、光導波路形成用感光性樹脂組成物等として適している。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J034 CA04 DA01 DB04 DK02 DK05 DP13 DP18 FA02 FB08 FC01
FE03 GA06 GA33 HA07 HB01 HC03 HC06 HC12 HC13 HC17
HC22 HC46 HC52 HC54 HC64 HC67 HC71 HC73