

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4847670号
(P4847670)

(45) 発行日 平成23年12月28日(2011.12.28)

(24) 登録日 平成23年10月21日(2011.10.21)

(51) Int. Cl.	F I
GO3F 7/027 (2006.01)	GO3F 7/027 515
CO8F 299/00 (2006.01)	CO8F 299/00
GO3F 7/004 (2006.01)	GO3F 7/004 512
HO5K 3/28 (2006.01)	HO5K 3/28 D

請求項の数 15 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2002-529317 (P2002-529317)	(73) 特許権者	000166683 互応化学工業株式会社 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
(86) (22) 出願日	平成13年9月14日(2001.9.14)	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清
(86) 国際出願番号	PCT/JP2001/007986	(74) 代理人	100085604 弁理士 森 厚夫
(87) 国際公開番号	W02002/025378	(72) 発明者	大同 弘子 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内
(87) 国際公開日	平成14年3月28日(2002.3.28)	(72) 発明者	橋本 壯一 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内
審査請求日	平成20年9月1日(2008.9.1)	審査官	石附 直弥
(31) 優先権主張番号	特願2000-321976 (P2000-321976)		
(32) 優先日	平成12年9月16日(2000.9.16)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-282545 (P2000-282545)		
(32) 優先日	平成12年9月18日(2000.9.18)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-375131 (P2000-375131)		
(32) 優先日	平成12年12月8日(2000.12.8)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化性樹脂組成物および同組成物を含むフォトソルダーレジストインク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の構成を含む紫外線硬化性樹脂組成物：

(A) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(i)および1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(ii)を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られるエポキシ基含有重合体(a)を、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)と反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂、前記紫外線硬化性樹脂は1kg中に0.5~8モルの重合性不飽和基を有する；

(B) 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；

(C) 光重合開始剤；及び

(D) 希釈剤。

【請求項2】

上記エチレン性不飽和単量体成分は、上記エチレン性不飽和単量体(i)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体(iii)を含むことを特徴とする請求項1に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

上記1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(ii)の含有率は、エポキシ基含有重合体(a)の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で0.1~10モル%の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

上記エチレン性不飽和単量体成分は、上記エチレン性不飽和単量体 (i) 及び上記化合物 (ii) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 (iii) を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

上記化合物 (ii) は、ジ (メタ) アクリレートを含むことを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

上記化合物 (ii) は、少なくとも一つのオキシアルキレン単位を有するジ (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 7】

上記化合物 (ii) の含有率は、上記エポキシ基含有重合体 (a) の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1 ~ 10 モル% の範囲であることを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

上記エチレン性不飽和単量体 (i) が、グリシジル (メタ) アクリレートを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

上記希釈剤 (D) が、光重合性のエチレン性不飽和単量体を含有しており、前記光重合性のエチレン性不飽和単量体の 1 kg 中には 3 ~ 12 モルの重合性不飽和基が含有されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

20

【請求項 10】

請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインク。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフレキシブルプリント配線板製造用フォトソルダーレジストインク。

【請求項 12】

請求項 10 に記載のフォトソルダーレジストインクにより形成されてなる永久皮膜を有するプリント配線板。

【請求項 13】

請求項 11 に記載のフォトソルダーレジストインクにより形成されてなる永久皮膜を有するフレキシブルプリント配線板。

30

【請求項 14】

請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物を乾燥することにより得られる皮膜を支持体の表面に形成して成るドライフィルム。

【請求項 15】

請求項 10 に記載のフォトソルダーレジストインクを乾燥することにより得られる皮膜を支持体の表面に形成して成るドライフィルム。

【発明の詳細な説明】

(技術分野)

本発明は、優れた可撓性及びはんだ耐熱性を有する硬化皮膜を形成可能な紫外線硬化性樹脂組成物、および同樹脂組成物を含有するフォトソルダーレジストインクに関するものである。

40

(背景技術)

近年、ポリエステルやポリイミド等のフィルムを用いたフィルム状の基板を用いたフレキシブルプリント配線板の需要が増加している。しかしながら、従来の希アルカリ溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクにより形成される永久皮膜は、はんだ耐熱性は良好であるものの可撓性が低いという問題があり、永久皮膜の可撓性が要求されるフレキシブルプリント配線板 (FPC) への使用は困難であった。

そこで、フレキシブルプリント配線板製造用のフォトソルダーレジストインクが、例え

50

ば、特開平7-207211号公報、特開平8-274445号公報、あるいは特開平9-5997号公報において提案されているが、未だ十分な可撓性を確保するには至っていない。また、可撓性の向上を図ろうとすれば、はんだ耐熱性が低下する等の問題もあり、未だ十分な性能を有するものは得られていないのが現状である。

(発明の開示)

本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、可撓性に富むと共に、はんだ耐熱性が良好な硬化皮膜を形成することができる紫外線硬化性樹脂組成物を提供することにある。すなわち、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は：

(A) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(i)および1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(ii)を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られるエポキシ基含有重合体(a)を、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)と反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂、前記紫外線硬化性樹脂は1kg中に0.5~8モルの重合性不飽和基を有する；

(B) 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；

(C) 光重合開始剤；及び

(D) 希釈剤

を含有して成ることを特徴とするものである。

また、本発明のさらなる目的は、上記した樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクを提供することにある。このフォトソルダーレジストインクは、フレキシブルプリント配線板製造に好適であって、優れた可撓性及びはんだ耐熱性を示す永久皮膜を形成することができる。

本発明の別の目的は、上記したフォトソルダーレジストインクにて形成される永久皮膜を有するプリント配線板及びフレキシブルプリント配線板を提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、上記した紫外線硬化性樹脂組成物もしくはフォトソルダーレジストインクを乾燥することにより得られる皮膜を支持体の表面に形成して成るドライフィルムを提供することにある。このドライフィルムは、プリント配線板やフレキシブルプリント配線板に対して可撓性に富むと共に、はんだ耐熱性が良好な永久皮膜を形成することができる。

本発明のさらなる特徴およびそれがもたらす効果は、添付図面を参照しながら以下に詳述する発明を実施するための最良の形態に基づいてより明確に理解されるだろう。

(発明を実施するための最良の形態)

本発明に使用する紫外線硬化性樹脂(A)は、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(i)を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られるエポキシ基含有重合体(a)を、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)と反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂であって、この紫外線硬化性樹脂1kg中には0.3~10モルの重合性不飽和基が含まれる。

上記のエポキシ基含有重合体(a)としては、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(i)と、この単量体(i)と共重合可能なエチレン性不飽和単量体(iii)とを含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られる共重合体を使用することができる。

また、エポキシ基含有重合体(a)として、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(i)と、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(ii)とを含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られる共重合体を使用しても良い。

さらに、エポキシ基含有重合体(a)として、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(i)と、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(ii)と、これらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体(iii)を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られる共重合体を使用しても良い。

また、化合物(ii)やエチレン性不飽和単量体(iii)を含有させない場合には、エチ

レン性不飽和単量体 (i) の含有率は、エポキシ基含有重合体 (a) の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で 100 モル% である。

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体 (i) は、エポキシ基含有重合体 (a) にエポキシ基を導入する。カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体の付加により、エポキシ基含有重合体 (a) にエチレン性不飽和二重結合による光硬化性が付与される。

エチレン性不飽和単量体 (i) としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類、(メタ)アクリレートの脂環エポキシ誘導体、メチルグリシジル(メタ)アクリレート及びモノアリルジグリシジルイソシアヌレート等を挙げることができる。これらは、それぞれ単独で又は組み合わせて用いることができる。特に、入手が容易なグリシジル(メタ)アクリレートを用いるのが好ましい。尚、本明細書において、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸とメタクリル酸を総称し、(メタ)アクリ - とはアクリ - とメタクリ - を総称する。

10

化合物 (ii) は任意成分であり、必要に応じて本発明の組成物の耐熱性の向上、軟化点の向上等を図ることを主たる目的として使用される。化合物 (ii) を使用する場合、その含有率はエポキシ基含有重合体 (a) の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で 0.1 ~ 10 モル% の範囲であることが好ましい。この範囲において、エポキシ基含有重合体 (a) を生成するための重合反応を良好なコンディションで進めることができ、特にゲル化防止に効果的である。また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物により形成される硬化皮膜は優れた耐熱性を有し、ソルダーレジストとして使用される場合には、特に優れたはんだ耐熱性を示す。尚、0.1 ~ 7 モル% の範囲である時、耐熱性の向上効果と良好な重合性の両方を兼ね備えたものとなり最適である。

20

1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物 (ii) としては、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、EOP 変性ジメタクリレート、ビスフェノール A EO 付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール F EO 付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A PO 付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノール A EOP 付加物ジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、シクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、シクロペンテニルジ(メタ)アクリレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等の 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個有する化合物を用いることができる。

30

また、1 分子中にエチレン性不飽和基を 3 個以上有する化合物である、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、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)アクリレート及び多塩基酸とヒドロキシ(メタ)アルキルアクリレートとのジ -、トリ - 又はそれ以上のポリエステル等、及びポリエステル(メタ)アクリレート等を用いることもできる。これらの化合物 (ii) は、それぞれ単独で又は組み合わせて用いることができる。

40

上記した化合物 (ii) は、エポキシ基含有重合体 (a) に含まれることによりその主鎖を補強にし、はんだ耐熱性の改良、軟化点の調節、現像幅の向上等の効果をもたらす。ここで現像幅とは、現像可能性を保持し得る予備乾燥条件の幅を意味するものであり、予備乾燥管理幅あるいは予備乾燥許容範囲ともいう。

具体的には、上記化合物 (ii) の中でジ(メタ)アクリレートを使用することが好ましい。ジ(メタ)アクリレートとしては、例えば分子中にオキシエチレン、オキシプロピレン等のオキシアルキレン単位を少なくとも一つ有するものを使用することが特に好ましく、この場合は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物のはんだ耐熱性を向上することができると共に、特に優れた現像幅を付与することができる。ここで、ジ(メタ)アクリレートの

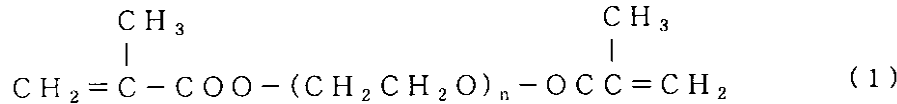
50

1分子中のオキシアルキレン単位の好適な個数は1～40個、好ましくは4～30個、更に好ましくは4～10個である。このようにすると、紫外線硬化性樹脂(A)の製造時の反応性が安定し、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の現像幅が広がり、その硬化皮膜にあっては優れたはんだ耐熱性を示すものとなる。

また、ジ(メタ)アクリレートとして、オキシアルキレン単位と共にビスフェノール骨格を有するものを用いる場合は、特に優れたはんだ耐熱性と特に優れた現像幅を有するものとなり好ましい。

化合物(ii)として使用可能なオキシアルキレン単位を有するジ(メタ)アクリレートとしては、下記一般式(1)に示されるエチレングリコールジメタクリレート又はポリエチレングリコールジメタクリレートを使用することができる：

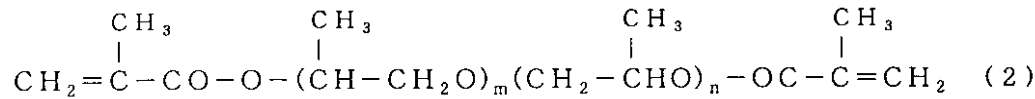
【化1】



ここに、式中のnの値は1～40の整数である。

また、下記一般式(2)で示されるプロピレングリコールジメタクリレート又はポリプロピレングリコールジメタクリレートを使用しても良い：

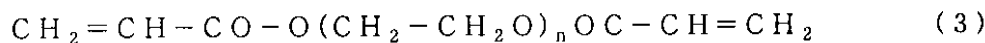
【化2】



ここに、式中のn、mがそれぞれ0以上の整数であり、nとmの合計が1～40である。

さらに、下記一般式(3)で示されるエチレングリコールジアクリレート又はポリエチレングリコールジアクリレートを使用することができる：

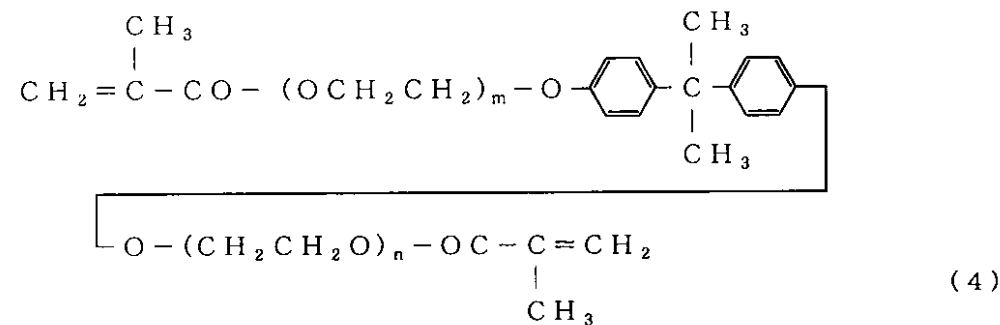
【化3】



式中のnの値が1～40の整数である。

また、オキシアルキレン単位とビスフェノール骨格を有するジ(メタ)アクリレートとしては、下記一般式(4)に示される化合物を使用することができる。

【化4】



ここに、式中のn、mの値がそれぞれ0以上の整数であり、n+mの値が1～40である。この種の化合物としては、例えば、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、或いは2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン等がある。

あるいは、下記一般式(5)で示される化合物：

10

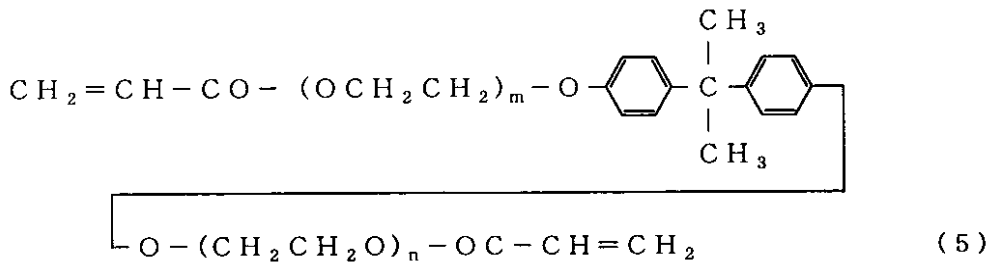
20

30

40

50

【化5】



ここに、式中の n 、 m の値がそれぞれ 0 以上の整数であり、 $n + m$ の値が 1 ~ 40 である。この種の化合物としては、例えば、2, 2 - ビス [4 - (アクリロキシエトキシ)フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル] プロパン、或いは 2, 2 - ビス [4 - (アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル] プロパン、並びにビスフェノール A ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール付加物ジメタクリレート等がある。

具体的には、オキシアルキレン単位を有するジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、式(1)で示される NK エステル 4 G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 200 ジメタクリレート (n の平均値: 4))、式(1)で示される NK エステル 9 G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 400 ジメタクリレート (n の平均値: 9))、式(2)で示される NK エステル 9 P G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリプロピレングリコール # 400 ジメタクリレート ($m + n$ の平均値: 7))、式(3)で示される NK エステル A - 200 (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 200 ジアクリレート (n の平均値: 4))、式(3)で示される NK エステル A - 400 (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 400 ジアクリレート (n の平均値: 9))、式(3)で示される NK エステル A - 600 (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 600 ジアクリレート (n の平均値: 14)) を挙げることができる。

また、オキシアルキレン単位とビスフェノール骨格を有するジ(メタ)アクリレートとして、例えば、式(4)で示される NK エステル - B P E - 100 (商品名、新中村化学工業株式会社製、2, 2 - ビス [4 - (メタクリロキシエトキシ)フェニル] プロパン ($m + n$ の平均値: 2.6))、NK エステル - B P E - 200 (商品名、新中村化学工業株式会社製、2, 2 - ビス [4 - (メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル] プロパン ($m + n$ の平均値: 4))、NK エステル - B P E - 500 (商品名、新中村化学工業株式会社製、2, 2 - ビス [4 - (メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル] プロパン ($m + n$ の平均値: 10))、式(5)で示される NK エステル A - B P E - 4 (新中村化学工業株式会社製、2, 2 - ビス [4 - (アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル] プロパン ($m + n$ の平均値: 4))、式(6)で示される プレンマー 43DB - 40B (日本油脂株式会社製、ビスフェノール A ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール付加物ジメタクリレート) を挙げることができる。

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体 (i) 及び 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物 (ii) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 (iii) は任意成分であり、必要に応じ、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化性の調整、及び硬化膜の物性の調整のために使用される。このようなエチレン性不飽和単量体 (iii) は特に制限されないが、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、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、 t -ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 n -オクチル(メタ)アクリレート、 n -デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、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、イソボルニル(メタ)アクリレート等の直鎖、分岐或いは脂環族(但し

10

20

30

40

50

、環中に一部不飽和結合を有してもよい)の(メタ)アクリル酸エステル及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のエチレングリコールエステル系(メタ)アクリレート、及び同様なプロピレングリコール系(メタ)アクリレート、ブチレングリコール系モノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等、及びベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系の(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ベンジルマレイミド等のマレイミド系化合物、及びビニルピロリドン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、-メチルスチレン、ビニルエーテル等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で又は組み合わせて用いることができる。中でも、直鎖又は分岐の脂肪族、芳香族、あるいは脂環族(但し、環中に一部不飽和結合を有してもよい)の(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、マレイミド系化合物等の使用が、紫外線硬化性樹脂組成物の皮膜の硬度、及び油性の調節、並びに最終的に形成されるレジストの硬度の調節が容易である等の理由で好適である。

10

20

上記したようなエチレン性不飽和単量体(iii)を用いる場合は、その含有率は特に限定するものではないが、エチレン性不飽和単量体成分全量中で、1~60モル%、より好ましくは1~55モル%、特に好ましくは10~50モル%とすることが好ましく、この範囲において、紫外線硬化性樹脂(A)中へのエチレン性不飽和基の導入量を充分確保することができる。また、硬化皮膜の硬度、親水性等の調整を特に容易に行うことができる。

上記エポキシ基含有重合体(a)は、公知の重合方法、例えば溶液重合やエマルジョン重合等により得られる。溶液重合を用いる場合は、例えば、上記エチレン性不飽和単量体(i)及び必要に応じエチレン性不飽和単量体(iii)又は化合物(ii)とからなるエチレン性不飽和単量体成分を適当な有機溶剤中で重合開始剤を添加して、窒素気流下にて加熱

30

攪拌する。また、還流下での重合法を採用しても良い。上記した重合法で使用される有機溶剤としては、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、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、及び酢酸エチル、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、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等を使用することができる。これらは、それぞれ単独で又は混合して用いることができる。

また、重合のための重合開始剤としては、例えば、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の過酸化物及びアゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスシアノバレロニトリル等のアゾ化合物等を使用することができる。これらは、それぞれ単独で又は組み合わせて用いることができる。

40

本発明の紫外線硬化性樹脂(A)は、上記のエポキシ基含有重合体(a)を、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)と反応させ、得られた反応生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を付加反応させることによって生成することができる。

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、-カルボキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-プロペノイックアシッド、3-(2-カルボキシ

50

エトキシ) - 3 - オキシプロピルエステル、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のエチレン性不飽和基を1個のみ有するもの、並びにペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する多官能アクリレートに二塩基酸無水物を反応させて得られるもののような、エチレン性不飽和基を複数有するものを挙げる
ことができる。これらは、それぞれ単独で、又は組み合わせて用いることができる。これら
の中でもカルボキシル基を1個のみ有するものが好ましく、特に(メタ)アクリル酸を
用いるか、(メタ)アクリル酸を主成分とするのが好ましい。(メタ)アクリル酸により
導入されるエチレン性不飽和基は光反応性に優れるので、カルボキシル基を有するエチレ
ン性不飽和単量体(b)として(メタ)アクリル酸を用いるのが好ましいものである。

10

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)の配合量は、上記紫外線硬化性樹脂(A)の生成に使用されるエポキシ基含有重合体(a)のエポキシ基1モル当たりカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)のカルボキシル基が0.7~1.2モルとなる量、より好ましくは0.9~1.1モル、特に好ましくは0.95~1.1モルとなる量に決定されるのが好ましい。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は特に広い現像幅を示し、また、未反応のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)の残存の影響が特に少ない。

飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)としては、例えば、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の二塩基酸無水物、及び無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の三塩基酸以上の酸無水物を使用することができる。これらはそれぞれ単独で又は組み合わせて用いることができる。

20

上記飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)は、紫外線硬化性樹脂に酸価を与え、希アルカリ水溶液による再分散、再溶解性をもたせることと、熱硬化性をもたせることを主たる目的として使用される。その使用量は、多塩基酸無水物を付加してなる紫外線硬化性樹脂の酸価が25~150mg KOH/g、特に好ましくは45~100mg KOH/gの範囲になるように選択することが好ましい。この範囲では、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は特に良好な現像性を示すと共に、これにより形成される硬化皮膜は電気特性、耐電蝕性又は耐水性に特に優れたものとなる。尚、酸価が50~85mg KOH/gの範囲である時に最適な結果が得られる。

30

上記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)及び飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)の付加反応は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)の付加反応は、エポキシ基含有重合体(a)に、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(b)、熱重合禁止剤であるメトキシハイドロキノン及び触媒である第3級アミン類、第4級アンモニウム塩類若しくはトリフェニルスチピン等を加え攪拌混合し、常法により、好ましくは60~150、特に好ましくは80~120の反応温度で反応させて行われる。飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)の付加反応も、上記と同様の方法で行うことができる。

40

上記のように調製される紫外線硬化性樹脂(A)においては、紫外線硬化性樹脂1kg中に0.3~1.0モルの重合性不飽和基を有することが必要であり、特に0.5~8モルが好適である。この場合は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を含有するフォトソルダーレジストインクにより、優れた可撓性を有する永久皮膜を形成することができるとともに、耐屈曲性、耐折性等が向上する。これにより、本発明のフォトソルダーレジストインクは、ポリエステルやポリイミド等のフィルム状基板を用いたフレキシブルプリント配線板の製造に特に好適となる。

上記のように調製される紫外線硬化性樹脂(A)の重量平均分子量は特に限定されるものではないが、好ましい範囲は重量平均分子量が3000~40000である。この範

50

固で本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、特に優れた感度と解像性を兼ね備えたものとなる。

紫外線硬化性樹脂(A)の配合量は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の良好な感度や作業特性並びに最終的に形成されるレジストの良好な物性を確保するために、同時に配合される希釈剤(D)中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で10~80重量%であることが望ましい。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は紫外線硬化性が特に優れると共に、予備乾燥皮膜の粘着性が特に低減される。

1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(B)としては、例えば、溶剤難溶性エポキシ化合物、溶剤可溶性エポキシ化合物等が挙げられ、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、ビスフェノールA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、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、YX4000(油化シェルエポキシ社製)、ソルビトールポリグリシジルエーテル、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂(例えばダイセル化学工業社製「EHPE-3150」)、ポリオールポリグリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、N-グリシジル型エポキシ樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)メタンベースの多官能エポキシ樹脂(日本化薬社製EPPN-502H、並びにダウケミカル社製タクテックス-742及びXD-9053等)、水添ビスフェノールA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及びナフタレン型エポキシ樹脂及びエポキシ基を有するビニル重合ポリマー等が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて又は架橋変性等を行って用いることができる。特に、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、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、YX4000等を使用するのが好ましい。

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物におけるエポキシ化合物(B)の配合量は、同時に配合される希釈剤(D)中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で、0.1~50重量%であることが望ましい。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、特に優れた熱硬化性を示すと共に、特に広い現像幅を有する。

光重合開始剤(C)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そのアルキルエーテル類、及びアセトフェノン、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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、及び2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、及び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-ジイソプロピルキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等のチオキサントン類、及び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、及びベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類又はキサントン類、及び2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-プロパン-1-オン、2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1、4,4'-ビス-ジエチルアミノベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの、及び2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等を使用することができる。これらは、安息香酸系又は*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。これらの光重合開始剤は各々単独で又は適宜互いに組み合わせて配合される。

また、レーザ露光法用増感剤として、例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリ

10

20

30

40

50

ン、4,6-ジエチル-7-エチルアミノクマリン等のクマリン誘導体、カルボシアニン色素系、キサントン色素系、ビス(5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のメタロセン類等を適宜使用することもでき、また本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を可視光又は近赤外線硬化性のものとすることができる。

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物における光重合開始剤(C)の配合量は、光硬化性と得られるソルダーレジストの物性の良好なバランスを得るために、同時に配合される希釈剤(D)中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で0.1~30重量%であることが望ましい。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、特に優れた紫外線硬化性を示すと共に、その硬化皮膜の耐熱性、耐電蝕性において特に優れたものとなる。

希釈剤(D)としては、光重合性のエチレン性不飽和単量体(D-1)又は有機溶剤(D-2)を単独で又は併せて使用することができる。上記光重合性のエチレン性不飽和単量体(D-1)として、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、N-ビニルピロリドン、(メタ)アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(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、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート、及びジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(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、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、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、イソボニル(メタ)アクリレート、シクロペンタニルモノ(メタ)アクリレート、シクロペンテニルモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、シクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、シクロペンテニルジ(メタ)アクリレート及び多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステル等、及びポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート単量体等が挙げられる。光重合性のエチレン性不飽和単量体は、各々単独であるいは適宜互いに組み合わせて使用することができる。

また、上記有機溶剤(D-2)としては、例えばエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-ブチルアルコール、ヘキサノール、エチレングリコール等の直鎖、分岐、2級あるいは多価のアルコール類、及びメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、スワゾールシリーズ(丸善石油化学社製)、ソルベッソシリーズ(エクソン・ケミカル社製)等の石油系芳香族系混合溶剤及びセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、及びカルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類、及びプロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、及びジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、及び酢酸エチル、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、ブチル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等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等を使用することができる。これらは、各々単独であるいは適宜互いに組み合わせて使用することができる。

上記の希釈剤(D)として用いられる光重合性のエチレン性不飽和単量体(D-1)は、紫外線硬化性樹脂(A)等を希釈し、塗布し易い状態にすると共に酸価を調整し、光重

10

20

30

40

50

合性を与える。また、上記の希釈剤(D)として用いられる有機溶剤(D-2)は、紫外線硬化性樹脂(A)等を溶解、希釈し、液状として塗布可能にすると共に乾燥により造膜させる。

上記希釈剤(D)が、光重合性のエチレン性不飽和単量体(D-1)を含有している場合は、(D-1)成分は、その1kg中に3~12モルの重合性不飽和基が含むことが好ましい。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクは、特に優れた可撓性を有する永久皮膜を形成することができ、耐屈曲性、耐折性についても特に良好となる。これにより、本発明のフォトソルダーレジストインクは、ポリエステルやポリイミド等のフィルム状基板を用いたフレキシブルプリント配線板の製造に最適なものとなる。

10

尚、上記希釈剤(D)としては、上記の光重合性のエチレン性不飽和単量体(D-1)は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物に必ずしも配合する必要はないが、配合する場合におけるその合計量は、希釈剤(D)として同様に配合されている有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で50重量%以下であることが望ましい。これを50重量%を超えて配合した場合は、予備乾燥皮膜の表面粘着性が強くなり過ぎ、パターンを描いたネガマスクを乾燥した塗膜表面に直接当てがって露光するときにネガマスクの汚損等の問題を生じる恐れがある。

一方、上記光重合性のエチレン性不飽和単量体と同様に希釈剤(D)として用いられる有機溶剤(D-2)は、希アルカリ水溶液で現像可能な紫外線硬化性樹脂組成物として用いる場合の必須成分であり、予備乾燥時に速やかに揮散し、予備乾燥皮膜に残存しないように選択する必要がある。組成物中における有機溶剤の配合量は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で5%以上配合することが望ましい。これより少ない場合は組成物の塗布が困難となり易い。尚、その好適な配合量は塗布方法により異なり、塗布方法に応じて適宜調節する必要があるため、配合量の上限は特に限定されない。

20

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物には、上記各成分の他に、例えばブロックイソシアネート、アミノ樹脂等の熱硬化成分、及び紫外線硬化性エポキシ(メタ)アクリレート、例えばビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、脂環型エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加したもの、或はこれらにさらに無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の飽和もしくは不飽和多塩基酸無水物を付加したもの、無水マレイン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体にヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、エポキシ基を有する(メタ)アクリレートと反応させて得られる紫外線硬化性重合体、及びスチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン性不飽和化合物の共重合体又はスチレン-メタ(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン性不飽和化合物の共重合体、あるいはこれらにさらにエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて得られる紫外線硬化性重合体、及びエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体単位の一つとしたビニル共重合体に、(メタ)アクリル酸を付加した紫外線硬化性重合体、及びスチレン-マレイン酸樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の高分子化合物を配合することができる。

30

40

また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物には、必要に応じてエポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤類、充填剤、着色剤、レベリング剤、密着性付与剤、チクソトロピー剤、重合禁止剤、ハレーション防止剤、難燃剤、消泡剤、分散安定化剤、高分子分散剤及び酸化防止剤等の各種添加剤を加えても良い。

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、例えば、各配合成分及び添加剤等を三本ロール、ボールミル、サンドミル等を用いる公知の混練方法によって調製される。その場合、上記(A)~(D)成分の内の一部、例えば(D)成分の一部及び(B)成分を予め混合/分散させて第1混合物を得、これとは別に、(A)、(C)及び(D)成分の一部を予め混合/分散させて第2混合物を得、使用時にこれらの第1および第2混合物を上記配合組成になるように混合調製する方法を採っても良い。

50

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の使用法は、特に限定されるものではない。例えば、微細・高密度の導体パターンを有するプリント配線板の製造に好適に用いられるフォトルダレジストインクとして紫外線硬化性樹脂組成物を使用することができる。このフォトルダレジストインクの使用により、プリント配線板や基板上にレジストパターンを形成することができる。このときは、プリント配線板や基板上にこのフォトルダレジストインクを適宜のパターン形状に硬化成形することによって硬化皮膜を形成し、この硬化皮膜によってレジストパターンが形成される。

基板上へレジストパターンを形成するための一例を以下に紹介する。まず、基板上にフォトルダレジストインクを浸漬法、スプレー、スピンコーター、ロールコーター、カーテンコーター又はスクリーン印刷等により塗布する。次いで、希釈剤たる有機溶剤を揮発させるために、例えば60～120 で予備乾燥を行ない、予備乾燥皮膜を形成する。

次に、パターンを描いたネガマスクを予備乾燥皮膜表面上に直接又は間接的に配置し、ネガマスクを介してケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等により紫外線を照射した後、現像によりパターンを形成する。さらに、例えば120～180 で30～90分程度の加熱によりエポキシ化合物を硬化させることで、優れた皮膜強度、硬度及び耐薬品性を有する硬化皮膜となるレジストパターンが得られる。

この硬化皮膜は永久皮膜（永久マスク）として使用できる。すなわち、樹脂やセラミック等の絶縁材料からなる絶縁層に対して導体パターンをプリント技術によって形成した配線板を基材として用い、この基材に永久皮膜を形成することで可撓性に富むと共にはんだ耐熱性が良好な永久皮膜を有するプリント配線板を得ることができる。

また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトルダレジストインクは、得られる硬化皮膜が可撓性に富むと共に、はんだ耐熱性が良好であることから、フレキシブルプリント配線板に対する永久皮膜形成用として好適なものである。このフレキシブルプリント配線板の製造においては、上記のようにして基板上に永久皮膜を形成するにあたり、基板としてポリエステルやポリイミド等の可撓性、絶縁性のあるプラスチックフィルムに導体パターンをプリント技術によって形成した配線板を使用する。

また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物又はフォトルダレジストインクを支持体の表面に成膜していわゆるドライフィルムレジストとすることもできる。この場合、膜の厚さは10～100 μmとすることが好ましく、支持体としては、例えばポリエチレンテレフタレート等の厚さ5～100 μmのフィルムを使用することができる。紫外線硬化性樹脂組成物又はフォトルダレジストインクの皮膜は、支持体フィルム上に紫外線硬化性樹脂組成物又はフォトルダレジストインクを塗布/乾燥等することにより形成することができる。

上記現像工程で使用されるアルカリ溶液としては、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素カリウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などを使用することができる。また、上記アルカリ以外でも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、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミンを使用しても良い。これらは、単独でも組み合わせても用いることができる。このアルカリ溶液の溶媒としては、水単独のみならず、例えば水と低級アルコール類等の親水性のある有機溶媒の混合物を用いることも可能である。

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、フォトルダレジストインクに特に好適に用いられるが、これに限定されるものではなく、例えばカラーフィルタ保護皮膜の形成用として、また着色剤として、例えば、アゾレーキ系、不溶性アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料、及びミロリブルー、酸化鉄、コバルト系等の無機顔料、及び油性染料、塩基性染料、分散性染料等の適当な顔料又は染料を選択することによりカラーフィルタ画素子調製用組成物としても使用することができる。

(実施例)

10

20

30

40

50

(実施例 1)

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。

〔合成例 1〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NKエステル 9 G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 400 ジメタクリレート (n = 9) 分子量 = 536) 10 部、メチルメタクリレート 20 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.2 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合をおこない、50% 共重合体溶液を得た。

10

次いで、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 45 部及びカルビトールアセテート 79 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50% の紫外線硬化性樹脂溶液 (A - 1) を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液 (A - 1) 中の紫外線硬化性樹脂 (A) は、1 kg 当たり 2.9 モルの重合性不飽和基を含む。

〔合成例 2〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NKエステル 9 PG (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリプロピレングリコール # 400 ジメタクリレート (n = 7) 分子量 = 536) 10 部、メチルメタクリレート 15 部、t - ブチルメタクリレート 5 部、カルビトールアセテート 100 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合を行ない、50% 共重合体溶液を得た。

20

次いで、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 38 部及びカルビトールアセテート 72 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50% の紫外線硬化性樹脂溶液 (A - 2) を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液 (A - 2) 中の紫外線硬化性樹脂 (A) は 1 kg 当たり 3.0 モルの重合性不飽和基を含む。

30

〔合成例 3〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NKエステル A - BPE - 4 (商品名、新中村化学工業株式会社製、2, 2 - ビス [4 - (アクリロキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、分子量 = 512) 5 部、メチルメタクリレート 15 部、シクロヘキシルマレイミド 10 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.1 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合を行ない、50% 共重合体溶液を得た。

次いで、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテ

40

トラヒドロ無水フタル酸 38 部及びカルビトールアセテート 72 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50% の紫外線硬化性樹脂溶液 (A - 3) を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液 (A - 2) 中の紫外線硬化性樹脂 (A) は 1 kg 当たり 3.0 モルの重合性不飽和基を含む。

〔合成例 4〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、ブレンマー 43DB - 40B (商品名、日本油脂株式会社製、ビスフェノール A ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール付加物ジメタクリレート、分子量 = 約 1180) 14 部、メチルメタクリレート 6 部、t - ブチルメタクリレート 10 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.3 部

50

、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱し、80 において 5 時間重合を行ない、50% 共重合体溶液を得た。

次いで、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 3.7 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、105 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 3.8 部及びカルビトールアセテート 7.2 部を加えて 100 で 3 時間反応させ 50% 紫外線硬化性樹脂溶液 (A-4) を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液 (A-4) 中の紫外線硬化性樹脂 (A) は 1 kg 当たり 3.0 モルの重合性不飽和基を含む。

〔合成例 5〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NK エステル T M P T (商品名、新中村化学工業株式会社製、トリメチロールプロパントリメタクリレート、分子量 = 338) 10 部、メチルメタクリレート 1.5 部、t-ブチルメタクリレート 5 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.2 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱し、80 において 5 時間重合を行ない、50% 共重合体溶液を得た。

次いで、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 3.7 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、105 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 3.8 部及びカルビトールアセテート 7.2 部を加えて 100 で 3 時間反応させ 50% 紫外線硬化性樹脂溶液 (A-5) を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液 (A-5) 中の紫外線硬化性樹脂 (A) は 1 kg 当たり 3.3 モルの重合性不飽和基を含む。

〔合成例 6〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 80 部、NK エステル 9 G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 400 ジメタクリレート (n = 9) 分子量 = 536) 20 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.2 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合をおこない、50% 共重合体溶液を得た。

次いで、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 42.6 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 4.5 部及びカルビトールアセテート 8.4 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50% の紫外線硬化性樹脂溶液 (A-6) を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液 (A-6) 中の紫外線硬化性樹脂 (A) は 1 kg 当たり 3.4 モルの重合性不飽和基を含む。

〔合成例 7〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NK エステル 9 P G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリプロピレングリコール # 400 ジメタクリレート (n = 7) 分子量 = 536) 1 部、メチルメタクリレート 1.5 部、t-ブチルメタクリレート 1.4 部、カルビトールアセテート 100 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合を行ない、50% 共重合体溶液を得た。

次いで、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 3.7 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 3.8 部及びカルビトールアセテート 7.2 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50% の紫外線硬化性樹脂溶液 (A-7) を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液 (A-7) 中の紫外線硬化性樹脂 (A) は 1 kg 当たり 2.9 モルの重合性不飽和基を含む。

〔合成例 8〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、メチルメタクリレート 20 部、t-ブチルメタクリレ

10

20

30

40

50

ート10部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.2部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱、撹拌しつつ80において5時間重合をおこない、50%共重合体溶液を得た。

次いで、上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100で24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸45部及びカルビトールアセテート79部を加えて100で3時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液(A-8)を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液(A-8)中の紫外線硬化性樹脂(A)は1kg当たり2.8モルの重合性不飽和基を含む。

〔合成例9〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び撹拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、メチルメタクリレート20部、シクロヘキシルマレイミド10部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.2部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、80において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、105で24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100で3時間反応させ、50%紫外線硬化性樹脂溶液(A-9)を得た。この紫外線硬化性樹脂溶液(A-9)中の紫外線硬化性樹脂(A)は1kg当たり2.9モルの重合性不飽和基を含む。

〔合成例10〕

エピクロンN-680(商品名、大日本インキ化学工業社製 クレゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量214)214部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、撹拌下にアクリル酸74部、ヒドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.7部を加え、常法により90~100で24時間反応させた。この反応液にカルビトールアセテート95部を加え、撹拌後に冷却し、エポキシアクリレート溶液を得た。続いてテトラヒドロ無水フタル酸76部及びカルビトールアセテート87部を加えて100で3時間反応させ、60%紫外線硬化性樹脂溶液(E-1)を得た。

〔実施例1乃至9及び比較例1〕

上記合成例で生成された紫外線硬化性樹脂液(A-1)乃至(A-9)、(E-1)を用い、表1に示す各配合組成となるように配合して得た混合物を三本ロールで混練し、実施例1乃至9及び比較例1の希アルカリ水溶液で現像可能な液状フォトソルダーレジストインクを得た。

【表1】

10

20

30

「NKエステル14G」(商品名)は新中村化学工業株式会社製、トリエチレングリコール#600ジメタクリレート分子量=736であり、「エピクロンN-695」(商品名)は大日本インキ化学工業社製のクレゾールノボラックエポキシ樹脂であり、また「YX4000」(商品名)はエポキシ当量195の油化シエルエポキシ社製エポキシ化合物であり、また「TEPIC-S」(商品名)はエポキシ当量100の日産化学工業社製トリグリシジルイソシアヌレートである。また「イルガキュア-907」(商品名)はチバガイギー社製の光重合開始剤(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)であり、また「カヤキュア-DET-X-S」(商品名)は日本化薬社製の光重合開始剤(2,4-ジエチルチオキサントン)であり、また「モダフロ-」(商品名)はモンサント社製レベリング剤である。また、「スワゾール1500」(商品名)は丸善石油化学社製の石油系芳香族系混合溶剤である。

10

また、光重合性のエチレン性不飽和単量体(D-1)として配合されているジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、「NKエステルA-TMPT-3EO」及び「NKエステル14G」における、1kg当たりの重合性不飽和基の含有量は、それぞれ10.3モル、7.0モル、2.7モルである。

各レジストインク及び同レジストインクを使用して形成されたソルダーレジストを有するプリント配線板の各性能を下記の試験方法で評価した。それらの試験結果を表2に示す。

【表2】

皮膜を有する3種類の試験片を各インクについて作製した。その後、ORCHMW680GW（型番、オーク製作所製減圧密着型両面露光機）にてパターンを描いたマスクを予備乾燥皮膜面上に直接配置すると共に減圧密着させ、 150 mJ/cm^2 の紫外線を照射した後、各乾燥条件においてマスクを取り外すときの粘着の程度を観察した。表面粘着性の評価方法は、次の通りである。

×：マスクを取り外すことが困難で、無理に剥すとマスクが破損して再使用できなかった。

：マスクを取り外した後、予備乾燥皮膜上にマスクの貼付痕が認められた。

：マスクを容易に取り外すことができ、貼付痕もなかった。

- 現像幅（予備乾燥時間許容範囲） -

レジストインクを厚み $35\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために 80°C で乾燥時間10、20、30、40、50、60、70、80分及び90分の各乾燥条件で予備乾燥を行い、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ の予備乾燥皮膜を有する8種類の試験片を各インクについて作成した。その後、パターンを描いたマスクを予備乾燥皮膜面上に直接配置して密着させ、各レジストインクにおける最適露光量の紫外線を照射し、次に1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像性及びパターンの形成状態を観察した。現像幅の評価方法は次の通りである。

×：現像による未露光部の除去が困難であり、パターンを形成できなかった。

：未露光部の現像に長時間を要し、また微細なパターン部分においてはパターン形成できなかった。

：未露光部の現像は容易で、シャープなパターンを得ることができた。

- 残存ステップ数 -

レジストインクを銅張ポリイミドフィルム基板（銅厚/ $12\text{ }\mu\text{m}$ ：ポリイミドフィルム厚/ $25\text{ }\mu\text{m}$ ）の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために 80°C で乾燥時間20分の乾燥条件で予備乾燥を行ない、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ の予備乾燥皮膜を有する試験片を各インクについて作成した。その後、ORCHMW680GW（型番、オーク製作所製減圧密着型両面露光機）にて、ステップタブレットPHOTEC21段（日立化成工業社製の露光テスト用マスク）を予備乾燥皮膜上に直接配置すると共に減圧密着させ、各々50及び 150 mJ/cm^2 の紫外線を照射した。次に、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像後の残存ステップ段数を求め、露光感度の目安とした。

〔プリント配線板の性能評価〕

各レジストインクにより製造されるプリント配線板の性能を確認するため、下記(1)から(5)の工程によりテストピースを作成した。

(1) <塗布工程>

液状フォトリソレジストインクを、銅張ポリイミドフィルム基板（銅厚/ $12\text{ }\mu\text{m}$ ：ポリイミドフィルム厚/ $25\text{ }\mu\text{m}$ ）及びこれを予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷により塗布し、基板表面にレジストインク層を形成した。

(2) <予備乾燥工程>

塗布工程の後、基板表面のレジストインク層中の溶剤を揮発させるために 80°C で予備乾燥を20分行ない、膜厚 $20\text{ }\mu\text{m}$ の予備乾燥皮膜を得た。

(3) <露光工程>

その後、パターンを描いたマスクを予備乾燥皮膜表面上に直接配置するとともに、各レジストインクにおける最適露光量の紫外線を照射し、基板表面上の予備乾燥皮膜の選択的露光を行った。

(4) <現像工程>

露光工程後の予備乾燥皮膜において、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として未露光部を現像することにより除去し、基板上に露光硬化された予備乾燥皮膜のパターンを形成

10

20

30

40

50

した。

(5) <ポストバーク工程>

予備乾燥皮膜を有する基板を150で30分間加熱し、予備乾燥皮膜の硬化を行い、硬化皮膜からなるレジストを有するテストピースを得た。

上記工程で得られたテストピースについて以下の評価を行った。

- 解像性 -

線幅及び線間が共に40μmの同心円で構成されるマスクパターンによって形成されるパターンの形成状態を観察した。解像性の評価方法は次の通りである。

×：パターンを形成できなかった。

：パターンは一応形成できたが、その一部が欠落していた。

：シャープなパターンを形成することができた。

- はんだ耐熱性 -

フラックスとしてLONCO 3355-11(商品名、ロンドンケミカル社製の水溶性フラックス)を用い、まずテストピースにフラックスを塗布し、次いでこれを260の溶融はんだ浴に15秒間浸漬し、その後水洗した。このサイクルを1回又は5回繰返しおこなった後の表面白化の程度を観察した。また、クロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験をJISD 0202に準拠して行い、密着状態の変化を観察した。表面白化の評価方法は次の通りである。

×：著しく白化した。

：白化が認められた。

：極めて僅かな白化を生じた。

：全く白化を生じなかった。

また密着性の評価方法は次の通りである。

×：クロスカット試験をする前にレジストの膨れ又は剥離が発生した。

：テープ剥離時にクロスカット部分に一部剥離が発生した。

：クロスカット部分の剥離は発生しなかった。

：全く変化無かった。

- 鉛筆硬度 -

鉛筆硬度をJISK 5400に準拠して測定して評価し、その他の項目は常法により評価した。

- 耐金めっき性 -

市販品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、テストピースのめっきを行い、塗膜の密着状態を観察した。耐金めっき性の評価方法は次の通りである。

×：塗膜の浮きが見られ、テープ剥離時に剥離が認められた。

：外観変化はないが、テープ剥離時に一部剥離が認められた。

：全く変化なかった。

- 耐電蝕性 -

テストピースに代えて、IPC B-25のくし型電極Bクーポンを用い、上記の条件で評価用のプリント配線板を作製し、くし電極にDC100Vのバイアス電圧を印加し、40、90%RHの条件下にて500時間後のマイグレーションの有無を確認して評価した。耐電蝕性の評価方法は次の通りである。

×：マイグレーションの発生が確認できた。

：僅かにマイグレーションが確認できた。

：全くマイグレーションが確認できなかった。

- 耐屈曲性 -

耐屈曲性の評価試験をJISK 5400に準じて行った。テストピースである心棒の直径は2mmとし、クラック発生の有無を観察した。

- 耐折性 -

試験基板を180°べた折り曲げ時の状態で耐折性を判断した。

：異常無し。

10

20

30

40

50

：折り曲げ部分の剥離は生じていないが、白化が認められる。

×：折り曲げ部に亀裂が入り、硬化膜が剥離した。

表 1、表 2 からわかるように、比較例 1 と比べて、実施例 1 ~ 9 では、現像幅及びはんだ耐熱性が向上するとともに、優れた耐屈曲性、耐折性が得られる。また、紫外線硬化性樹脂の製造の際に、化合物 (ii) を含有するエチレン性不飽和単量体成分を用いた実施例 1 ~ 7 は、特に優れたはんだ耐熱性と耐屈曲性を示した。

(産業上の利用の可能性)

上記のように、本発明よれば、優れた可撓性及びはんだ耐熱性を有する硬化皮膜を形成可能な紫外線硬化性樹脂組成物を提供することができる。この組成物を含むフォトソルダーレジストインクは、近年需要が増加しているフレキシブルプリント配線板に、可撓性に富むと共に、はんだ耐熱性が良好な永久皮膜を形成するのに特に好適である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 5 8 7 8 9 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 7 2 6 2 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 3 0 2 7 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/004- 7/18
C08F283/01
C08F290/00 -290/14
C08F299/00 -299/08