

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4879663号
(P4879663)

(45) 発行日 平成24年2月22日 (2012. 2. 22)

(24) 登録日 平成23年12月9日 (2011. 12. 9)

(51) Int. Cl. F I
CO8G 18/66 (2006.01) CO8G 18/66 D
GO3F 7/035 (2006.01) GO3F 7/035
GO3F 7/027 (2006.01) GO3F 7/027 513

請求項の数 16 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2006-184474 (P2006-184474)	(73) 特許権者	000002004
(22) 出願日	平成18年7月4日 (2006. 7. 4)		昭和電工株式会社
(65) 公開番号	特開2007-39673 (P2007-39673A)		東京都港区芝大門1丁目13番9号
(43) 公開日	平成19年2月15日 (2007. 2. 15)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成21年6月2日 (2009. 6. 2)		特許業務法人SSINPAT
(31) 優先権主張番号	特願2005-194821 (P2005-194821)	(72) 発明者	内田 博
(32) 優先日	平成17年7月4日 (2005. 7. 4)		神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	平川 律子
			神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社内
(出願人による申告) 平成17年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「有害化学物質リスク削減基盤技術研究開発 (非フェノール系樹脂原料を用いたレジスト材料の開発)」に係る委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願		審査官	久保田 英樹
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

- (B) (i) 数平均分子量が500～50,000であり、
(ii) 骨格中に炭素数が8以上18以下のアルキレン基を有し、
(iii) 両末端に水酸基を有する

ポリカーボネートジオール

に由来する構造を有するカルボキシル基含有ポリウレタン、および有機溶媒

を含有するフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項2】

前記カルボキシル基含有ポリウレタンが、

- (A) ポリイソシアネート化合物、
(B) (i) 数平均分子量が500～50,000であり、
(ii) 骨格中に炭素数が8以上18以下のアルキレン基を有し、
(iii) 両末端に水酸基を有する

ポリカーボネートジオール、

- (C) カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、

必要に応じて

- (D) モノヒドロキシ化合物、ならびに

必要に応じて

10

20

(E) モノイソシアネート化合物

を反応させてなるものであることを特徴とする請求項1に記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項3】

前記ポリイソシアネート化合物(A)が、該化合物(A)の総量(100mol%)に対して、イソシアネート基(NCO基)中の炭素原子以外の炭素原子数が6~30である芳香族化合物及び/または脂環式化合物を少なくとも10mol%以上含有していることを特徴とする請求項2に記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項4】

前記ポリイソシアネート化合物(A)が、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水素化1,3-キシリレンジイソシアネート、水素化1,4-キシリレ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およびジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートからなる群より選ばれる1種または2種以上のポリイソシアネート化合物であることを特徴とする請求項2または3に記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項5】

前記ポリカーボネートジオール(B)が、炭素数8以上18以下のジオールを30mol%以上含有する原料ジオールを用いて得られたポリカーボネートジオールであることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項6】

前記ポリカーボネートジオール(B)の骨格を構成するアルキレン基のうちの少なくとも一部が炭素数9のアルキレン基であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項7】

前記炭素数9のアルキレン基が、 $-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_6-$ および/または $-(CH_2)_9-$ で表されるアルキレン基であることを特徴とする請求項6に記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項8】

前記ジヒドロキシル化合物(C)が、2,2-ジメチロールプロピオン酸および/または2,2-ジメチロールブタン酸であることを特徴とする請求項2~7のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項9】

前記モノヒドロキシ化合物(D)が、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アリルアルコール、グリコール酸およびヒドロキシピバリン酸からなる群より選ばれる1種または2種以上のモノヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項2~8のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項10】

前記モノヒドロキシ化合物(D)が、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノールおよびtert-ブタノールからなる群より選ばれる1種または2種以上のモノヒドロキシ化合物であることを特徴とする請求項2~8のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項11】

前記カルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量が1,000~100,000であり、前記カルボキシル基含有ポリウレタンの酸価が5~120mg KOH/gであることを特徴とする請求項1~10のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項 1 2】

前記カルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量が 3, 0 0 0 ~ 5 0, 0 0 0 であり、前記カルボキシル基含有ポリウレタンの酸価が 1 0 ~ 7 0 m g K O H / g であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項 1 3】

前記有機溶媒が、塩基性化合物を含まず、沸点が 1 2 0 °C 以上である溶媒である請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項 1 4】

前記有機溶媒が、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、イソホロン、ジ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、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸 n - ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、γ - ブチロラクトンおよびジメチルスルホキシドからなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の溶媒であることを特徴とする、請求項 1 3 に記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項 1 5】

前記有機溶媒が、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテートおよび γ - ブチロラクトンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 1 4 に記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【請求項 1 6】

固形分濃度が 3 0 ~ 8 0 重量%であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載のフレキシブル配線回路のオーバーコート用インキ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、カルボキシル基含有ポリウレタンに関し、さらに詳しくは基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めつき性、はんだ耐熱性、長期信頼性に優れた硬化物を与えるカルボキシル基含有ポリウレタンに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

従来、フレキシブル配線回路の表面保護膜は、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をつくり打ち抜いたのち、接着剤を用いて張り付けるタイプや、可とう性を持たせた紫外線硬化型、または熱硬化型のオーバーコート剤をスクリーン印刷法により塗布するタイプのものであり、特に後者は作業性の点で有用であった。これら硬化タイプのオーバーコート剤としては、主にエポキシ樹脂系、アクリル樹脂系、あるいはこれらの複合系よりなる樹脂組成物が知られている。これらは、特にブタジエン骨格、シロキサン骨格、ポリカーボネートジオール骨格、長鎖脂肪族骨格等の導入などの変成を行った樹脂を主成分とすることが多く、これにより、表面保護膜が本来備える耐熱性や、耐薬品性、電気絶縁性の低下をなるべく押さえながら、柔軟性の向上や、硬化収縮、熱収縮による反り発生の抑制を行ってきた。

【0 0 0 3】

しかしながら、近年、電子機器の軽量小型化に伴いフレキシブル基板も軽薄化が進み、これに伴い、オーバーコートする樹脂組成物の柔軟性や硬化収縮の影響が、より顕著に現

10

20

30

40

50

れるようになってきている。このため、硬化タイプのオーバーコート剤では、柔軟性や硬化収縮による反りの点で、要求性能を満足できなくなっているのが現状である。

【0004】

例えば、特開2004-137370号公報（特許文献1）には、炭素数6以下のジオールを原料とするポリカーボネートジオールとジイソシアネート化合物とを反応させて得られた両末端ジイソシアネートポリウレタンとトリメリット酸とを反応させたポリアミドイミド樹脂が開示されているが、その硬化物の電気特性の長期信頼性が十分でないという欠点があった。

【0005】

また、特開2004-182792号公報（特許文献2）にはオルガノシロキサン骨格を備えたポリアミドイミド樹脂が開示されているが、その硬化物と基材との密着性が良くない上に、N-メチル-2-ピロリドンのような特殊な溶媒を使用する必要があり、特にスクリーン印刷時に乳剤を溶解させることがあるので、問題となることがあった。

【特許文献1】特開2004-137370号公報

【特許文献2】特開2004-182792号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性、長期信頼性に優れた硬化物を形成可能なカルボキシル基含有ポリウレタン、該カルボキシル基含有ポリウレタンを含有する溶液、および該溶液を含有するソルダーレジストインキを提供することを目的とする。

【0007】

また本発明は、基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性、長期信頼性に優れた硬化物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究した結果、特定の構造を有する炭素数8以上18以下のジオールを原料とするポリカーボネートジオールに由来する構造を有するカルボキシル基含有ポリウレタン、または少なくとも該ポリオールと、ポリイソシアネート化合物と、カルボキシル基を含有するヒドロキシ化合物とを反応させてなるカルボキシル基含有ポリウレタンを含有してなるソルダーレジストインキを硬化してなる硬化物が、基材との密着性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性、高温高湿時の長期絶縁特性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の〔1〕から〔19〕に関する。

【0009】

〔1〕

- (B) (i) 数平均分子量が500～50,000であり、
(ii) 骨格中に炭素数が8以上18以下のアルキレン基を有し、
(iii) 両末端に水酸基を有する

ポリカーボネートジオール

に由来する構造を有するカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0010】

〔2〕

- (A) ポリイソシアネート化合物、
(B) (i) 数平均分子量が500～50,000であり、
(ii) 骨格中に炭素数が8以上18以下のアルキレン基を有し、
(iii) 両末端に水酸基を有する

ポリカーボネートジオール、

(C) カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、
必要に応じて

(D) モノヒドロキシ化合物、ならびに
必要に応じて

(E) モノイソシアネート化合物
を反応させてなる前記〔1〕に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0011】

〔3〕 前記ポリイソシアネート化合物(A)が、該化合物(A)の総量(100mol%)に対して、イソシアネート基(NCO基)中の炭素原子以外の炭素原子数が6~30である芳香族化合物及び/または脂環式化合物を少なくとも10mol%以上含有していることを特徴とする前記〔2〕に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

10

【0012】

〔4〕 前記ポリイソシアネート化合物(A)が、1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、水素化1,3-キシリレンジイソシアネート、水素化1,4-キシリレ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およびジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートからなる群より選ばれる1種または2種以上のポリイソシアネート化合物であることを特徴とする前記〔2〕または〔3〕に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0013】

20

〔5〕 前記ポリカーボネートジオール(B)が、炭素数8以上18以下のジオールを30mol%以上含有する原料ジオールを用いて得られたポリカーボネートジオールであることを特徴とする前記〔1〕~〔4〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0014】

〔6〕 前記ポリカーボネートジオール(B)の骨格を構成するアルキレン基のうちの少なくとも一部が炭素数9のアルキレン基であることを特徴とする前記〔1〕~〔5〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0015】

〔7〕 前記炭素数9のアルキレン基が、 $-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_6-$ および/または $-(CH_2)_9-$ で表されるアルキレン基であることを特徴とする前記〔6〕に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

30

【0016】

〔8〕 前記ジヒドロキシ化合物(C)が、2,2-ジメチロールプロピオン酸および/または2,2-ジメチロールブタン酸であることを特徴とする前記〔2〕~〔7〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0017】

〔9〕 前記モノヒドロキシ化合物(D)が、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アシルアルコール、グリコール酸およびヒドロキシピバリン酸からなる群より選ばれる1種または2種以上のモノヒドロキシ化合物であることを特徴とする前記〔2〕~〔8〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

40

【0018】

〔10〕 前記モノヒドロキシ化合物(D)が、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノールおよびt-ブタノールからなる群より選ばれる1種または2種以上のモノヒドロキシ化合物であることを特徴とする前記〔2〕~〔8〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0019】

〔11〕 数平均分子量が1,000~100,000であり、酸価が5~120mg

50

KOH/gであることを特徴とする前記〔1〕～〔10〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0020】

〔12〕 数平均分子量が3,000～50,000であり、酸価が10～70mg KOH/gであることを特徴とする前記〔1〕～〔11〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン。

【0021】

〔13〕 前記〔1〕～〔12〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタンと、塩基性化合物を含まず、沸点が120℃以上である溶媒とを含有することを特徴とするカルボキシル基含有ポリウレタン溶液。

10

【0022】

〔14〕 前記溶媒が、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、イソホロン、ジ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、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、シクロヘキサノン、γ-ブチロラクトンおよびジメチルスルホキシドからなる群より選ばれる1種または2種以上の溶媒であることを特徴とする、前記〔13〕に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液。

20

【0023】

〔15〕 固形分濃度が30～80重量%であることを特徴とする前記〔13〕または〔14〕に記載のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液。

【0024】

〔16〕 前記〔13〕～〔15〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液を含有してなることを特徴とするソルダーレジストインキ。

【0025】

〔17〕 前記〔13〕～〔15〕のいずれかに記載のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液を含有してなることを特徴とするオーバーコート用インキ。

30

【0026】

〔18〕 前記〔16〕に記載のソルダーレジストインキまたは前記〔17〕に記載のオーバーコート用インキを硬化させてなる硬化物。

【0027】

〔19〕 前記硬化にエポキシ樹脂が用いられることを特徴とする前記〔18〕に記載の硬化物。

【発明の効果】

【0028】

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタン、該ポリウレタンを含有してなる溶液、および該溶液を含有してなるソルダーレジストインキは、基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性、長期信頼性に優れた硬化物、たとえば硬化膜の原料として好適である。

40

【0029】

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンを含有するソルダーレジストインキを硬化してなる硬化物は、基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性、長期信頼性に優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明のカルボキシル基含有ポリウレタン、カルボキシル基含有ポリウレタン溶

50

液、ソルダーレジストインキおよび硬化物についてさらに詳細に説明する。

【0031】

[カルボキシル基含有ポリウレタン]

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンは、

- (B) (i) 数平均分子量が500～50,000であり、
- (ii) 骨格中に炭素数が8以上18以下であるアルキレン基を有し、
- (iii) 両末端に水酸基を有する

ポリカーボネートジオール

に由来する構造を有している。

【0032】

また、本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンは、以下の原料を反応させることにより合成される；

- (A) ポリイソシアネート化合物、
- (B) (i) 数平均分子量が500～50,000であり、
- (ii) 骨格中に炭素数8以上18以下のアルキレン基を有し、
- (iii) 両末端に水酸基を有する

ポリカーボネートジオール、

- (C) カルボキシル基を有するジヒドロキシ化合物、

必要に応じて

- (D) モノヒドロキシ化合物、および

必要に応じて

- (E) モノイソシアネート化合物。

【0033】

(A) ポリイソシアネート化合物；

本発明で用いられるポリイソシアネート化合物(A)としては、具体的には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、イソホロンジイソシアネート、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-トリメチレンジイソシアネート、1,4-テトラメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,9-ノナメチレンジイソシアネート、1,10-デカメチレンジイソシアネート、1,4-シクロヘキサレンジイソシアネート、2,2'-ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、(o, m, またはp)-キシリレンジイソシアネート、メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキサン-1,3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、3,3'-メチレンジトリレン-4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素化(1,3-または1,4-)キシリレンジイソシアネート等のジイソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネートは、1種単独でまたは2種以上を組み合わせることができる。

【0034】

前記ポリイソシアネート化合物(A)の1分子当たりのイソシアネート基は通常2個であるが、本発明のポリウレタンがゲル化をしない範囲で、トリフェニルメタントリイソシアネートのようなイソシアネート基を3個以上有するポリイソシアネートも少量使用することが出来る。

【0035】

これらの中でも特にイソシアネート基(NCO基)中の炭素原子以外の炭素原子数が6～30である脂環式化合物あるいは芳香族化合物を用いた場合に、本発明の硬化物は、特に高温高湿時の長期絶縁信頼性について優れた性能を発現する。これらの脂環式化合物あるいは芳香族化合物は、前記ポリイソシアネート化合物(A)の総量(100mol%)

10

20

30

40

50

に対して、10mol%以上、好ましくは20mol%、さらに好ましくは30mol%以上含まれることが望ましい。これらの芳香族及び／または脂環式化合物としては、4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、シクロヘキサネー1,3-ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサネー1,4-ジメチレンジイソシアネート、水素化(1,3-または1,4-)キシリレ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、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートが挙げられる。

【0036】

(B) ポリカーボネートジオール；

本発明で用いられるポリカーボネートジオール(B)は、数平均分子量が500～50,000であり、その骨格中に炭素数が8以上18以下のアルキレン基($-C_nH_{2n}-$)を有し、その両末端に水酸基を有している。

【0037】

ここで、分子量は後述する条件でGPCにより測定したポリスチレン換算の値である。

【0038】

このポリカーボネートジオール(B)は、その骨格中に炭素数8以上18以下のアルキレン基($-C_nH_{2n}-$)を有しているが、このような構造のポリカーボネートジオール(B)は、その原料として、少なくとも炭素数が8以上18以下のジオールを用いることによって形成できる。

【0039】

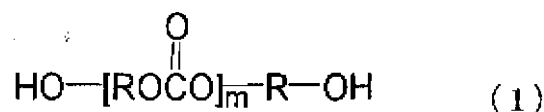
ポリカーボネートジオール(B)の製造方法としては、原料であるジオール(以下「原料ジオール」ともいう。)と炭酸エステル類とのエステル交換、原料ジオールとホスゲンとの脱塩化水素反応を挙げることができる。

【0040】

このようにして製造される前記ポリカーボネートジオール(B)は、下記式(1)；

【0041】

【化1】



〔ここで、Rは、原料ジオール $\text{HO}-\text{R}-\text{OH}$ からOH基を取り除いた後の残基であり、複数個のRは、互いに同一であっても、異なっていてよい。また、mは正の整数である。〕

で表すことができる。

【0042】

前記ポリカーボネートジオール(B)としては、上記式(1)中のR(ただし、その総量を100mol%とする。)のうちの30mol%以上、好ましくは50mol%以上、より好ましくは95mol%以上が炭素数8以上18以下のアルキレン基であるポリカーボネートジオールが望ましい。このようなポリカーボネートジオールは、原料ジオールとして、その総量に対して30mol%以上が炭素数8以上18以下のジオールであるジオールを用いることで製造できる。

【0043】

原料ジオール中には、炭素数が8以上18以下のジオールの他にも、本発明の目的を損なわない範囲で、炭素数が7以下のジオール、炭素数が19以上のジオール、ポリエーテルジオール、両末端水酸基化ポリブタジエン、ポリエステルジオールなどが含まれていてもよい。

【0044】

エステル交換によりポリカーボネートジオール(B)を製造する場合には、原料である炭酸エステルとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのジ

10

20

30

40

50

アルキルカーボネート；ジフェニルカーボネートなどのジアリールカーボネート；およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのアルキレンカーボネートが挙げられる。

【0045】

これらの原料ジオールと炭酸エステルとを、100～230℃でエステル交換反応に付することによってポリカーボネートジオール（B）が製造される。このエステル交換反応は、反応の進行状況等に応じて常圧または減圧の任意の圧力下で行うことができる。

【0046】

また、前記のエステル交換反応では、触媒は必ずしも必要ではないが、反応を速めたい場合には、触媒を使用することが望ましい。この触媒としては、通常のポリカーボネートの製造において使用されるエステル交換触媒を用いることができ、テトライソプロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン等のチタン化合物；ジ-*n*-ブチルスズジラウレート、ジ-*n*-ブチルスズオキサイド、ジブチルスズジアセテート等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸亜鉛等の酢酸の金属塩と酸化アンチモンまたは上記チタン化合物との組み合わせなどを例示することができる。これらの触媒は、生成物に対して1～300ppmの範囲内となるような量で用いることが好ましい。

【0047】

前記ポリカーボネートジオール（B）としては、たとえばその骨格中に $-(CH_2)_9-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_6-$ 、 $-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_{10}-$ または $-CH((CH_2)_{11}CH_3)-CH_2-$ などのアルキレン基を有するポリカーボネートジオールを挙げることができ、これらは、それぞれ原料ジオールとして、1,9-ノナンジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカメチレングリコールまたは1,2-テトラデカンジオールなどを用いることにより製造できる。

【0048】

前記ポリカーボネートジオール（B）は、その骨格中に複数種のアルキレン基を有するポリカーボネートジオール（共重合ポリカーボネートジオール）であってもよく、市販品として、たとえばクラレポリオールC-1015N、クラレポリオールC-1065N、クラレポリオールC-2015N、クラレポリオールC-2065N（株式会社クラレ製）などを挙げることができる。共重合ポリカーボネートジオールの使用は、生成したポリウレタンの結晶化防止の観点から有利な場合が多い。

【0049】

また、特に本発明のポリウレタンの溶媒への溶解性を考慮すると、前記ポリカーボネートジオール（B）としては、分岐骨格を有するポリカーボネートジオールが好ましい。このようなポリカーボネートジオールとしては、その骨格中に $-(CH_2)_9-$ （以下「1,9-ノナン骨格」ともいう。）および $-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_6-$ （以下「2-メチル-1,8-オクタン骨格」ともいう。）で表されるアルキレン基を有する共重合ポリカーボネートジオールが挙げられる。

【0050】

これらの中でも、上記式（1）中のR（ただし、その総量を100mol%とする。）のうちの5mol%以上、好ましくは10mol%以上、さらに好ましくは15mol%以上が2-メチル-1,8-オクタン骨格であるポリカーボネートジオールが好ましい。

【0051】

前記ポリカーボネートジオール（B）の分子量があまりに低いと、硬化物は所望する物性値を発現することが出来ず、逆にあまりに高いと、ポリウレタンの溶媒への溶解性、溶媒に溶解した後の粘度等の点で好ましくない性質が発現する。したがって、ポリカーボネートジオール（B）の数平均分子量の範囲は、好ましくは500～5,000、さらに好ましくは1,000～4,000である。

【0052】

また、本発明のポリウレタンの溶媒への溶解性や本発明の硬化物の耐熱性を改良する目

10

20

30

40

50

的で、前記ポリカーボネートジオール（B）以外に、炭素数7以下のジオールを原料とするポリカーボネートジオール、ポリブタジエンジオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、低分子量ジオール（ただし、化合物（C）を除く。）を、前記ポリカーボネートジオール100重量部に対してたとえば5～80重量部となる量で併用してもよい。

【0053】

また、上記のエステル交換反応においては、片末端にのみ水酸基を有するポリカーボネートが副生することもあるが、本発明においては、このような副生物をごく少量、たとえば5重量%以下の量で含有するポリカーボネートジオール（B）を使用してもよい。

【0054】

（C）カルボキシル基を含有するジヒドロキシ化合物；

本発明で用いられるカルボキシル基を含有するジヒドロキシ化合物（C）としては、具体的には2，2-ジメチロールプロピオン酸、2，2-ジメチロールブタン酸、N，N-ビスヒドロキシエチルグリシン、N，N-ビスヒドロキシエチルアラニン等が挙げられ、この中でも溶媒への溶解度から2，2-ジメチロールプロピオン酸、2，2-ジメチロールブタン酸が特に好ましい。これらのカルボキシル基を含有するジヒドロキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0055】

（D）モノヒドロキシ化合物、（E）モノイソシアネート化合物；

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンは、上記の3成分（（A）、（B）および（C））のみから合成が可能であるが、このポリウレタンに更にラジカル重合性やカチオン重合性を付与する目的で、あるいはポリウレタン末端のイソシアネート残基や水酸基の影響を無くす目的で、さらにモノヒドロキシ化合物（D）及び／またはモノイソシアネート化合物（E）を反応させて合成することが出来る。

【0056】

本発明のポリウレタンに更にラジカル重合性やカチオン重合性を付与する目的で用いられるモノヒドロキシ化合物（D）としては、ラジカル重合性二重結合を有する化合物であれば、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、シクロヘキサンジメタノールモノ（メタ）アクリレート、前記各（メタ）アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールジ（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ペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アリルアルコール、アリロキシエタノール等が挙げられる。また、カルボン酸を有する化合物であれば、グリコール酸、ヒドロキシピバリン酸等がある。

【0057】

これらのモノヒドロキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。また、これらの化合物の中では、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、アリルアルコール、グリコール酸、ヒドロキシピバリン酸が好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。

【0058】

また、本発明のポリウレタンの末端のイソシアネート残基の影響を無くす目的で用いられるモノヒドロキシ化合物（D）としては、上記のモノヒドロキシ化合物の他に、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等が挙げられる。

【0059】

前記モノイソシアネート化合物（E）としては、ラジカル性二重結合を持つものとして、（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、ジイソシアネート化合物への2-

10

20

30

40

50

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、シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、前記各（メタ）アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールジ（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ペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、アリルアルコール、アリロキシエタノールのモノ付加体等が挙げられる。

【0060】

また、末端の水酸基残基の影響を無くす目的で用いるモノイソシアネートヒドロキシ化合物としては、フェニルイソシアネート、ヘキシルイソシアネート、ドデシルイソシアネート、ジイソシアネート化合物へのメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコールのモノ付加体等が挙げられる。

【0061】

＜カルボキシル基含有ポリウレタン＞

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は1,000～100,000であることが好ましく、3,000～50,000であると更に好ましい。ここで、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。分子量が1,000未満では、硬化膜の伸度、可撓性、並びに強度を損なうことがあり、100,000を超えると溶媒へのポリウレタンの溶解性が低くなる上に、溶解しても粘度が高くなりすぎるために、使用面で制約が大きくなることがある。

【0062】

本明細書においては、特に断りのない限り、GPCの測定条件は以下のとおりである。

【0063】

装置名：日本分光(株)製HPLCユニット HSS-2000

カラム：ShodexカラムLF-804

移動相：テトラヒドロフラン

流速：1.0 mL/min

検出器：日本分光(株)製 RI-2031 Plus

温度：40.0℃

試料量：サンプルループ 100 μリットル

試料濃度：0.1 wt%前後に調製

前記のカルボキシル基含有ポリウレタンの酸価は5～120 mg KOH/gであると好ましく、10～70 mg KOH/gであると更に好ましい。酸価が5 mg KOH/g未満では、エポキシ樹脂等の他の硬化性樹脂との反応性が低下し耐熱性を損ねることがある。120 mg KOH/gを超えると硬化膜が硬く脆くなりすぎることもある。

【0064】

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンとしては、数平均分子量が1,000～100,000であり、かつ酸価が5～120 mg KOH/gであるカルボキシル基含有ポリウレタンが好ましく、数平均分子量が3,000～50,000であり、かつ酸価が10～70 mg KOH/gであるカルボキシル基含有ポリウレタンがさらに好ましい。

【0065】

なお、本明細書において、樹脂の酸価は以下の方法により測定した値である。

【0066】

100 ml 三角フラスコに試料約0.2 g程度を精密天秤にて精秤し、これにエタノール/トルエン=1/2（重量比）の混合溶媒10 mlを加えて溶解する。更に、この容器に指示薬としてフェノールフタレインエタノール溶液を1～3滴添加し、試料が均一になるまで十分に攪拌する。これを、0.1 N水酸化カリウム-エタノール溶液で滴定し、指示薬の微紅色が30秒間続いたときを、中和の終点とする。その結果から下記の計算式を

用いて得た値を、樹脂の酸価とする。

【0067】

酸価 (mg KOH/g) = $[B \times f \times 5.611] / S$

B: 0.05 N水酸化カリウム-エタノール溶液の使用量 (ml)

f: 0.05 N水酸化カリウム-エタノール溶液のファクター

S: 試料の採取量 (g)。

【0068】

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンは、ジブチル錫ジラウレートのような公知のウレタン化触媒の存在下または非存在下で、適切な有機溶媒を用いて、前記ポリイソシアネート (A)、前記ポリカーボネートジオール (B)、前記ジヒドロキシ化合物 (C)、および必要に応じて前記モノヒドロキシ化合物 (D) や前記モノイソシアネート化合物 (E) を反応させることにより合成が出来るが、無触媒で反応させたほうが、最終的に硬化膜としての実使用時の物性値が向上する。

【0069】

前記有機溶媒としては、イソシアネートと反応性が低いものであれば使用でき、アミン等の塩基性化合物を含まず、沸点が30℃以上、好ましくは120℃以上、スクリーン印刷等で成形する場合には、200℃以上である溶媒が好ましい。このような溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、ジ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、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、γ-ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム及び塩化メチレン等を挙げることができる。

【0070】

なお、生成するカルボキシル基含有ポリウレタンの溶解性が低い有機溶媒は好ましくないこと、および電子材料用途においてポリウレタンをインキの原料にすることを考えると、これらの中でも、特に、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、γ-ブチロラクトン等が好ましい。

【0071】

また、スクリーン印刷ではある程度沸点が高い溶媒を用いる必要があるが、原料の溶解度等の事情により反応溶媒として低沸点溶媒を用いる必要があるときは、低沸点溶媒で合成した後、高沸点溶媒に置換しても良い。

【0072】

原料の仕込を行う順番については特に制約はないが、通常は前記ポリカーボネートジオール (B) および前記ジヒドロキシ化合物 (C) を先に仕込み、溶媒に溶解させた後、20～150℃、より好ましくは60～120℃で、前記ジイソシアネート化合物 (A) を滴下しながら加え、その後、30～160℃、より好ましくは50℃～130℃でこれらを反応させる。

【0073】

原料の仕込みモル比は、目的とするポリウレタンの分子量および酸価に応じて調節するが、ポリウレタンに前記モノヒドロキシ化合物 (D) を導入する場合には、ポリウレタン分子の末端がイソシアネート基になるように、前記ポリカーボネートジオール (B) および

10

20

30

40

50

前記ジヒドロキシ化合物（C）よりもジイソシアネート化合物（A）を過剰に（水酸基の合計よりもイソシアネート基が過剰になるように）用いる必要がある。

【0074】

具体的には、これらの仕込みモル比は、ジイソシアネート化合物（A）：（ポリカーボネートジオール（B）＋ジヒドロキシ化合物（C））が、0.5～1.5：1、好ましくは0.8～1.2：1である。

【0075】

また、ポリカーボネートジオール（B）：ジヒドロキシ化合物（C）が、1：0.1～30、好ましくは1：0.3～10である。

【0076】

モノヒドロキシ化合物（D）を用いる場合には、（ポリカーボネートジオール（B）＋ジヒドロキシ化合物（C））のモル数よりもジイソシアネート化合物（A）のモル数を過剰とし、モノヒドロキシ化合物（D）を、NCO基の過剰モル数に対して、0.5から1.5倍モル量、好ましくは0.8～1.2倍モル量で用いることが好ましい。

【0077】

モノイソシアネート化合物（E）を用いる場合には、ジイソシアネート化合物（A）のモル数よりも（ポリカーボネートジオール（B）＋ジヒドロキシ化合物（C））のモル数を過剰とし、水酸基の過剰モル数に対して、0.5から1.5倍モル量、好ましくは0.8～1.2倍モル量で用いることが好ましい。

【0078】

前記モノヒドロキシ化合物（D）をポリウレタンに導入するためには、前記ポリカーボネートジオール（B）および前記ジヒドロキシ化合物（C）と前記ジイソシアネート（A）との反応がほぼ終了した時点で、ポリウレタンの両末端に残存しているイソシアネート基と前記モノヒドロキシ化合物（D）とを反応させるために、ポリウレタンの溶液中にモノヒドロキシ化合物（D）を20～150℃、より好ましくは70～120℃で滴下し、その後同温度で保持して反応を完結させる。

【0079】

前記モノイソシアネート化合物（E）をポリウレタンに導入するためには、前記ポリカーボネートジオール（B）および前記ジヒドロキシ化合物（C）と前記ジイソシアネート（A）との反応がほぼ終了した時点で、ポリウレタンの両末端に残存している水酸基と前記モノイソシアネート化合物（E）とを反応させるために、ポリウレタンの溶液中にモノイソシアネート化合物（E）を20～150℃、より好ましくは50～120℃で滴下し、その後同温度で保持して反応を完結させる。

【0080】

[カルボキシル基含有ポリウレタン溶液]

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液（熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物）は、上記本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンと溶媒とを含有してなり、該カルボキシル基含有ポリウレタンは該溶媒に溶解している。

【0081】

この溶媒としては、前記有機溶媒を好ましく用いることができる。

【0082】

このカルボキシル基含有ポリウレタン溶液中のカルボキシル基含有ポリウレタン濃度（固形分濃度）は、好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは30～80重量%である。

【0083】

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタン溶液を硬化させるには、必要に応じてエポキシ樹脂等の他の熱硬化性樹脂、硬化触媒、消泡剤等をさらに配合してソルダーレジストインキを調整し、それをスクリーン印刷等で塗布した後に乾燥・加熱する等の硬化方法を用いることができる。

【0084】

ここで組み合わせるエポキシ樹脂としては、例えば、

ジャパンエポキシレジン（株）製の商品名エピコート 828、1002、1004 等のビスフェノール A 型エポキシ樹脂；

ジャパンエポキシレジン（株）製の商品名エピコート 806、807、4005 P、東都化成（株）製の商品名 YDF-170 等のビスフェノール F 型エポキシ樹脂；

ジャパンエポキシレジン（株）製の商品名エピコート 152、154、日本化薬（株）製の商品名 EPPN-201 等のフェノールノボラック型エポキシ樹脂；

日本化薬（株）製の商品名 EOCN-125S、103S、104S 等のオークレゾールノボラック型エポキシ樹脂；

ジャパンエポキシレジン（株）製の商品名エピコート YX-4000、YL-6640 等のビフェニル型エポキシ樹脂； 10

ジャパンエポキシレジン（株）製の商品名エピコート 1031S、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製の商品名アラルダイト 0163、ナガセ化成（株）製の商品名デナコール EX-611、EX-614、EX-614B、EX-622、EX-512、EX-521、EX-421、E-411、EX-321 等の多官能エポキシ樹脂；

ジャパンエポキシレジン（株）製の商品名エピコート 604、東都化成（株）製の商品名 YH-434、三菱ガス化学（株）製の商品名 TETRAD-X、TETRAD-C、日本化薬（株）製の商品名 GAN、住友化学（株）製の商品名 ELM-120 等のアミン型エポキシ樹脂；

チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製の商品名アラルダイト PT810 等の複素環含有エポキシ樹脂； 20

ダイセル化学工業（株）製の EHPE3150、EHPE3150CE、セロキサイド 2000、セロキサイド 2021、セロキサイド 2081、エポリッド PB3600、エポリッド GT401、UCC 社製の ERL4234、4299、4221、4206 等の脂環式エポキシ樹脂；

ダイセル化学工業（株）製のエポリッド PB3600 等のエポキシ化ポリブタジエンが挙げられ、これらは 1 種単独で又は 2 種類以上組み合わせて使用することができる。

【0085】

これらのエポキシ樹脂のうち、機械的特性、密着性及び耐屈曲性の点でビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂がより好ましく、エポキシ当量は 120～20,000、更に好ましくは 150～2,000 がより好ましい。 30

【0086】

前記エポキシ樹脂の使用量は、本発明のカルボキシル基含有ポリウレタン 100 重量部に対して、1～100 重量部、好ましくは 5～50 重量部である。エポキシ樹脂の配合量が 1 重量部未満では、耐熱性、密着性及び耐屈曲性が低下することがあり、100 重量部を超えると低ソリ性や機械強度が低下することがある。

【0087】

また、前記エポキシ樹脂は、本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンの酸価に対して、前記エポキシ樹脂のエポキシが 0.2～2 当量、より好ましくは 0.5～1.5 当量となるような量で用いることが好ましい。0.2 当量よりも少ないと硬化性が低下することがあり、2 当量よりも多いと保存安定性が低下することがある。 40

【0088】

このようにして得られる本発明の硬化物は、基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性、長期信頼性に優れている。

【0089】

[実施例]

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0090】

[実施例 1]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとして C-1065N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタンジオール=65：35、分子量 991）70.7 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として 2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）13.5 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）128.9 g を仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を 70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュール W（住化バイエルウレタン株式会社製）42.4 g を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間、90℃で 1 時間、100℃で 2 時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）1.46 g を滴下し、更に 105℃にて 1.5 時間反応を行った。

10

【0091】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンは、数平均分子量は 6800、固形分の酸価は 39.9 mg KOH/g であった。

【0092】

[実施例 2]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとして C-2015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタンジオール=15：85、分子量 1945）305.0 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として 2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）52.4 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）494.9 g を仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を 70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュール W（住化バイエルウレタン株式会社製）133.8 g を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間、90℃で 1 時間、100℃で 1.5 時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）3.92 g を滴下し、更に 105℃にて 2 時間反応を行った。

20

【0093】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は 9080、固形分酸価は 40.1 mg KOH/g であった。

30

【0094】

[実施例 3]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとして C-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタンジオール=15：85、分子量 964）718.2 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として 2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）136.6 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）1293 g を仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を 70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュール W（住化バイエルウレタン株式会社製）237.5 g を 30 分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で 1 時間、90℃で 1 時間、100℃で 1.5 時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）2.13 g を滴下し、更に 105℃にて 1 時間反応を行った。

40

【0095】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は 6090、固形分酸価は 40.0 mg KOH/g であった。

【0096】

[実施例 4]

50

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-2065N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタジオール=65：35、分子量1931）62.2 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）10.4 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）100.4 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）26.8 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）1.52 gを滴下し、更に105℃にて1時間反応を行った。

10

【0097】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量10300、固形分酸価は39.1 mg KOH/gであった。

【0098】

〔実施例5〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタジオール=15：85、分子量964）67.5 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）10.8 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）117.4 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）37.6 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）1.49 gを滴下し、更に105℃にて1時間反応を行った。

20

【0099】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は7930、固形分酸価は34.9 mg KOH/gであった。

30

【0100】

〔実施例6〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタジオール=15：85、分子量964）60.7 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）13.9 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）117.0 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）41.2 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）1.43 gを滴下し、更に105℃にて1時間反応を行った。

40

【0101】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は8060、固形分酸価は44.9 mg KOH/gであった。

【0102】

〔実施例7〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：

50

1, 9-ノナンジオール：2-メチルー1, 8-オクタンジオール＝15：85、分子量964) 71. 3 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールプロピオン酸（日本化成株式会社製）12. 1 g、溶媒としてエチレングリコールメチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）126. 4 gを仕込み、反応液の温度を70℃で滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）43. 0 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で3時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）1. 21 gを滴下し、更に105℃にて1時間反応を行った。

【0103】

10

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は7460、固形分酸価は40. 0 mg KOH/gであった。

【0104】**[実施例8]**

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチルー1, 8-オクタンジオール＝15：85、分子量964) 79. 5 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）13. 3 g、溶媒としてγ-ブチロラクトン（三菱化学株式会社製）126. 3 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてタケネート600（三井武田ケミカル株式会社製）33. 5 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1. 5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）1. 26 gを滴下し、更に105℃にて1時間反応を行った。

20

【0105】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は9200、固形分酸価は40. 3 mg KOH/gであった。

【0106】**[実施例9]**

30

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチルー1, 8-オクタンジオール＝15：85、分子量964) 71. 6 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールブタン酸（日本化成株式会社製）13. 3 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）125. 9 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。室温まで温度を下げ、ポリイソシアネートとして溶融させたコスモネートPH（三井武田ケミカル株式会社製）41. 0 gを仕込んだ。その後、50℃で1時間、60℃で1時間、80℃で3時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）2. 00 gを滴下し、更に100℃にて1時間反応を行った。

40

【0107】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は10800、固形分酸価は39. 8 mg KOH/gであった。

【0108】**[実施例10]**

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチルー1, 8-オクタンジオール＝15：85、分子量964) 147. 3 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジ

50

メチロールプロピオン酸（日本化成株式会社製）26.8 g、溶媒としてエチレングリコールメチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）253.2 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてコスモネートT-80（三井武田ケミカル株式会社製）64.5 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、70℃で1時間、80℃で1時間、100℃で1時間反応を行った。その後シクロヘキサジメタノールモノアクリル酸エステル（日本化成株式会社製）14.7 gおよび重合禁止剤としてIrganox 1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）0.127 gを滴下し、更に100℃にて1時間反応を行った。

【0109】

10

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は6530、固形分酸価は40.1 mg KOH/gであった。

【0110】**[実施例11]**

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタジオール=15：85、分子量964）72.5 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールプロピオン酸（日本化成株式会社製）14.0 g、溶媒としてエチレングリコールメチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）132.8 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてディスモジュール-I（住化バイエルウレタン株式会社製）41.9 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、90℃で1時間、100℃で3時間反応を行った。その後2-ヒドロキシエチルアクリレート（大阪有機株式会社製）4.38 gおよび重合禁止剤としてIrganox 1010（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ株式会社製）0.0664 gを滴下し、更に105℃にて1時間反応を行った。

20

【0111】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は7040、固形分酸価は38.6 mg KOH/gであった。

【0112】

30

[実施例12]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタジオール=15：85、分子量964）83.3 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2, 2-ジメチロールプロピオン酸（日本化成株式会社製）8.71 g、溶媒としてエチレングリコールメチルエーテルアセテート（ダイセル化学株式会社製）127.8 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてノルボルナンジオイソシアネート（三井武田ケミカル株式会社製）33.3 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1時間反応を行った。その後グリコール酸（東京化成株式会社製）2.45 gを固体のまま投入し、更に100℃にて1時間反応を行った。

40

【0113】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は6710、固形分酸価は42.3 mg KOH/gであった。

【0114】**[実施例13]**

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N（株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比：1, 9-ノナンジオール：2-メチル-1, 8-オクタジオール=15：85、分子量

50

964) 35.7 g、UC-CARB100 (宇部興産株式会社製、1,4-シクロヘキサンジメタノールをベースとしたポリカーボネートジオール、分子量1005) 36.1 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2,2-ジメチロールブタン酸 (日本化成株式会社製) 13.6 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート (ダイセル化学株式会社製) 128.2 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW (住化バイエルウレタン株式会社製) 43.3 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール (和光純薬株式会社製) 1.74 gを滴下し、更に105℃にて1時間反応を行った。

10

【0115】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は6050、固形分酸価は39.6 mg KOH/gであった。

【0116】

[実施例14]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてC-1015N (株式会社クラレ製ポリカーボネートジオール、原料ジオールモル比: 1,9-ノナンジオール: 2-メチル-1,8-オクタジオール=15:85、分子量964) 42.2 g、G-1000 (日本曹達株式会社製両末端水酸基化-1,2-ポリブタジエン、分子量1548) 41.7 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2,2-ジメチロールブタン酸 (日本化成株式会社製) 13.9 g、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート (ダイセル化学株式会社製) 128.2 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した。反応液の温度を70℃まで下げ、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてタケネート600 (三井武田ケミカル株式会社製) 31.4 gを30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール (和光純薬株式会社製) 1.18 gを滴下し、更に105℃にて1時間反応を行った。

20

【0117】

得られたカルボキシル基含有ウレタンの数平均分子量は8520、固形分酸価は40.5 mg KOH/gであった。

30

【0118】

[比較例1]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてクラレポリオールC-1090 (1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールの10:90モル比の共重合ポリカーボネートジオール、株式会社クラレ製) 56.1 g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2,2-ジメチロールブタン酸10.4 g (0.070 mol)、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート100.0 gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した後、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW (住化バイエルウレタン株式会社製) 33.6 g (0.13 mol)を30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール (和光純薬株式会社製) 2.4 g (0.032 mol)を滴下し、更に100℃にて30分間反応を行った。

40

【0119】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は9500、固形分の酸価は40.0 mg KOH/gであった。

【0120】

[比較例2]

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとし

50

てUC-CARB100（シクロヘキサンジメタノールを原料ジオールに用いたポリカーボネートジオール、宇部興産株式会社製ポリカーボネートジオール）38.7g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2,2-ジメチロールブタン酸18.5g（0.125mol）、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート102.5gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した後、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）42.9g（0.16mol）を30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）2.5g（0.034mol）を滴下し、更に100℃にて30分間反応を行った。

10

【0121】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は12600、固形分の酸価は68.3mg KOH/gであった。

【0122】

〔比較例3〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリエーテルポリオールとしてPTXG-1800（1,4-ブタンジオールとネオペンチルグリコールの共重合ポリエーテル、旭化成せんい株式会社製）65.5g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2,2-ジメチロールブタン酸11.3g（0.076mol）、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート106.3gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した後、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）29.3g（0.11mol）を30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール1.7g（和光純薬株式会社製）（0.023mol）を滴下し、更に100℃にて1.5時間反応を行った。

20

【0123】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は9000、固形分の酸価は39.7mg KOH/gであった。

【0124】

〔比較例4〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリエステルポリオールとしてクラレポリオールP-2030（イソフタル酸と3-メチル-1,5-ペンタンジオールとの共重合ポリエステルポリオール、株式会社クラレ製）62.5g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2,2-ジメチロールブタン酸10.4g（0.070mol）、溶媒としてジエチレングリコールエチルエーテルアセテート101.5gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した後、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてデスモジュールW（住化バイエルウレタン株式会社製）26.8g（0.10mol）を30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、イソブタノール（和光純薬株式会社製）1.5g（0.021mol）を滴下し、更に100℃にて30分間反応を行った。

30

40

【0125】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は10400、固形分の酸価は40.3mg KOH/gであった。

【0126】

〔比較例5〕

攪拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリカーボネートジオールとしてPCDL-T5651（1,6-ヘキサンジオール、1,5-ペンタンジオールとの共重合ポリカーボネートジオール、旭化成ケミカルズ株式会社製）59.9g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物として2,2-ジメチロールブタン酸50.5g（0

50

． 34mol)、溶媒としてプロピレングリコールメチルエーテルアセテート209.0gを仕込み、90℃ですべての原料を溶解した後、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてタケネート600(三井武田ケミカル株式会社製)87.4g(0.45mol)を30分かけて滴下した。滴下終了後、80℃で1時間、90℃で1時間、100℃で1.5時間反応を行い、ほぼイソシアネートが消失したことを確認した後、2-ヒドロキシエチルアクリレート(大阪有機化学工業株式会社製)11.6g(0.10mol)を滴下し、更に100℃にて30分間反応を行った。

【0127】

得られたカルボキシル基含有ポリウレタンの数平均分子量は10400、固形分の酸価は40.3mg KOH/gであった。

10

【0128】

[レジスト組成物としての評価]

<ソルダーレジストインキの調製>

実施例1で得られたポリウレタン溶液(固形分濃度50質量%)(熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物)、該ポリウレタンのカルボキシル基に対してエポキシ基が1.1当量となる量のエポキシ樹脂[エピコート828EL(ジャパンエポキシレジン株式会社製)]、硬化触媒としてメラミンをポリウレタン固形分100重量%に対して4重量%、消泡剤としてBYK-051(ビツケミー・ジャパン株式会社製)をポリウレタン固形分100重量%に対して0.75重量%の割合で各成分が配合された組成物を、三本ロールミル(株)小平製作所製 型式, RIII-1RM-2)に3回通して混練りすることにより、

20

【0129】

実施例2~7、14、比較例1~5で得られたポリウレタン溶液(熱硬化性ポリウレタン樹脂組成物)からも、同様にしてソルダーレジストインキを調製した。

<硬化物の評価>

以下のようにして実施した密着性、反り性、可とう性、耐めつき性、ハンダ耐熱性及び長期信頼性の評価結果を表1に示した。

【0130】

[密着性]

ソルダーレジストインキを、#100メッシュポリエステル版で、75μm厚ポリイミドフィルム[カプトン(登録商標)300H、東レ・デュポン(株)製]にスクリーン印刷により塗布した。印刷後のフィルムを80℃で30分乾燥した後、150℃で1時間熱硬化した。熱硬化後のフィルムについてJISK5600に従ってクロスカット試験を行った。

30

【0131】

[反り性]

ソルダーレジストインキを、#100メッシュポリエステル版で、25μm厚ポリイミドフィルム[カプトン(登録商標)300H、東レ・デュポン(株)製]にスクリーン印刷により塗布した。印刷後のフィルムを80℃で30分乾燥した後、150℃で1時間熱硬化した。熱硬化後のフィルムを直径50mmの円形に切り出し、印刷面を上にして置いて以下の基準で評価した。

40

【0132】

○:最大の反り高さが5mm未満

×:最大の反り高さが5mm以上。

【0133】

[可撓性]

ソルダーレジストインキを、#100メッシュポリエステル版で、基板にスクリーン印刷により塗布し、80℃で30分間乾燥した後、150℃で1時間熱硬化した。基板は25μm厚ポリイミドフィルム[カプトン(登録商標)100H、東レ・デュポン(株)製]を用いた。ソルダーレジストインキを塗布・熱硬化したポリイミドフィルムを、塗布面

50

を外側に180°に折り曲げて硬化膜の白化の有無を調べた。以下の基準で可とう性を評価した。

【0134】

○：硬化膜の白化なし

×：硬化膜が白化、もしくは亀裂が生じる。

【0135】

〔耐めっき性〕

銅箔（厚さ35μm）片面積層ポリイミドフィルム（厚さ50μm）からなるプリント基板〔ユピセル（登録商標）N、宇部興産（株）製〕を酸性脱脂剤AC-401で洗浄し、水洗後、70℃で3分間乾燥したものに、ソルダーレジストインキを#100メッシュ
 ポリエステル版でスクリーン印刷により塗布した。これを80℃で30分間乾燥した後、
 150℃で1時間熱硬化し、水洗した後、23℃の酸脱脂剤ICPクリーン91に1分間
 浸漬し、水洗して23℃の10%硫酸水溶液に1分間浸漬した後水洗した。洗浄後の基板
 を70℃の錫めっき液（TINPOSIT LT-34、ロームアンドハース社製）に3
 分間浸漬し、水洗した後70℃の温水に3分間浸漬した。めっき後の基板を120℃で2
 時間熱処理した後、硬化膜を目視で観察し、以下の基準で耐めっき性を評価した。

【0136】

○：硬化膜の変色、めっきもぐりこみともになし

△：メッキ潜り込みはあるが、硬化膜の変色ばなし

×：硬化膜の変色またはめっきもぐりこみあり。

【0137】

〔ハンダ耐熱性〕

JIS-C-6481の試験法に準じて、ソルダーレジストインキを#100メッシュ
 ポリエステル版でスクリーン印刷により塗布し、80℃で30分間乾燥した後、150℃
 で1時間熱硬化した。基板は銅箔（厚さ35μm）片面積層ポリイミドフィルム（厚さ5
 0μm）からなるプリント基板〔ユピセル（登録商標）N、宇部興産（株）製〕を1%硫
 酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したものを使用した。ソルダーレジストインキ
 を塗布・熱硬化した基板を260℃のハンダ浴に10秒間フロートさせ、硬化膜を目視で
 観察し、以下の基準でハンダ耐熱性を評価した。

【0138】

○：硬化膜のフクレ、ハンダもぐりこみともになし

×：硬化膜のフクレまたはハンダもぐりこみあり。

【0139】

〔長期信頼性〕

200メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、フレキシブル銅張り積層板（商品
 名：UPISEL-N BE1310（グレード名）、宇部興産（株）製）をエッチング
 した楕形基板（銅配線幅／銅配線間幅＝50μm／50μm）に、ソルダーレジストイン
 キを#100メッシュポリエステル版でスクリーン印刷により塗布し、80℃で30分間
 乾燥した後、150℃で1時間熱硬化した。その基板を85℃、相対湿度85%の雰囲気
 下において100Vのバイアス電圧を印加して500時間放置し、以下の基準で電気絶縁
 性を評価した。

【0140】

○：マイグレーション、絶縁抵抗値の低下ともになし

△：200～500時間でマイグレーションまたは絶縁抵抗値の低下あり

×：200時間以下でマイグレーションまたは絶縁抵抗値の低下あり。

【0141】

10

20

30

40

【表 1】

表1. 硬化物評価結果

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例14	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
密着性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
反り性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×	○
可撓性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
耐メッキ性(錫メッキ)	△	△	△	△	△	△	△	○	×	○	×	×	×
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	×
長期信頼性	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	×	×	△

【産業上の利用可能性】

【0142】

以上のように、本発明によれば、基材との密着性、低反り性、可とう性、耐めっき性、はんだ耐熱性、高温高湿時の長期信頼性に優れた硬化物を形成し得る solderレジストイ

10

20

30

40

50

ンキの原料として優れた特性を持つカルボキシル基含有ポリウレタンを提供できる。したがって、本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンは、柔軟性の点で優れた熱硬化のフレキシブル回路オーバーコート用樹脂、絶縁特性の優れた熱硬化のソルダーレジストや層間絶縁膜等の電気絶縁材料、ICや超LSI封止材料、積層板等の分野への利用が可能となる。

【0143】

本発明のカルボキシル基含有ポリウレタンおよびカルボキシル基含有ポリウレタン溶液をレジストインクとして用いる場合は、従来使用されている液状ポリイミドインクと比較して安価に生産可能である。さらに、従来のレジストインクから形成される保護膜は、硬化収縮及び硬化後の冷却収縮が大きいいため反りが生じ、このことが歩留まり低下の原因となっていたが、本発明のレジストインクを用いると低反り性とトレードオフの関係にあった高温高湿時の長期絶縁信頼性にも優れた保護膜を低コストで生産性よく形成できる上に、耐メッキ性、はんだ耐熱性を同時達成出来る。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平02-187477 (JP, A)
特表2007-501871 (JP, A)
特開2000-241969 (JP, A)
特開平09-151233 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00-18/87
G03F 7/027
G03F 7/035
CAplus (STN)
REGISTRY (STN)