

(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2007-171812

(P2007-171812A)

(43) 公開日 平成19年7月5日(2007.7.5)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 515	2H025
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40 501	2H096
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/027 513	4J036
H05K 3/28 (2006.01)	G03F 7/004 501	4J127
C08G 59/24 (2006.01)	H05K 3/28 D	5E314
審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 41 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2005-372439 (P2005-372439)

(22) 出願日 平成17年12月26日 (2005.12.26)

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(74) 代理人 100081086

弁理士 大家 邦久

(74) 代理人 100117732

弁理士 小澤 信彦

(74) 代理人 100121050

弁理士 林 篤史

(72) 発明者 大賀 一彦

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社研究開発センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ソルダーレジストインキ組成物、その組成物を硬化してなるソルダーレジスト及びソルダーレジストの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 インキを基材に印刷し溶媒を蒸発させた後にタックを有さず、活性エネルギー線に対する感応性に優れ、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、後硬化工程として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、高いレベルでの長期絶縁信頼性を有し、密着性、無電解金メッキ耐性、無電解スズメッキ耐性に優れたソルダーレジストインキ組成物及び該組成物を硬化してなる硬化物（ソルダーレジスト）を提供すること。

【解決手段】 カルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40 で固体である化合物及び有機溶媒を必須成分とする組成物を用いることにより、上記課題を解決できるソルダーレジストインキ組成物及び硬化物（ソルダーレジスト）を得る。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物及び有機溶媒を必須成分とすることを特徴とする solder レジストインキ組成物。

【請求項 2】

カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物、有機溶媒及び光重合開始剤を必須成分とすることを特徴とする solder レジストインキ組成物。

【請求項 3】

さらにカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物を必須成分として含有する請求項 1 または 2 に記載の solder レジストインキ組成物。

【請求項 4】

さらに無機化合物を必須成分として含有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の solder レジストインキ組成物。

【請求項 5】

さらにエポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物を必須成分として含有する請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の solder レジストインキ組成物。

【請求項 6】

さらに消泡剤を必須成分として含有する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の solder レジストインキ組成物。

【請求項 7】

脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物の数平均分子量が 1000 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の solder レジストインキ組成物。

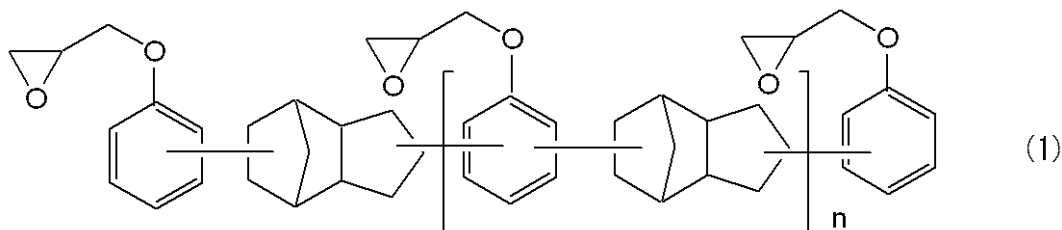
【請求項 8】

脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物の数平均分子量が 800 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の solder レジストインキ組成物。

【請求項 9】

脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物が、下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、n は 0 あるいは 1 以上の整数を表す。)
及び下記一般式 (2)

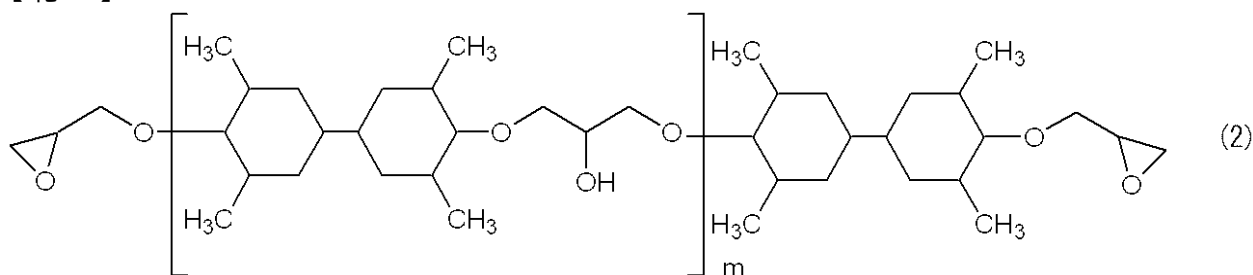
10

20

30

40

【化 2】



(式中、mは0あるいは1以上の整数を表す。)

10

の中から選ばれる少なくとも1種以上である請求項1～8のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項10】

カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物として、ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を含有する請求項1～9のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項11】

カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物として、分子内に(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を含有する請求項1～9のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

20

【請求項12】

カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物として、ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、及び分子内に(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を含有する請求項1～9のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項13】

ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物と、分子内に(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物の含有比率が、重量比で、2：8～8：2である請求項12に記載のソルダーレジストインキ組成物。

30

【請求項14】

ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物が、ジメチロールアルカン酸由来のカルボキシル基及び多塩基酸無水物由来のカルボキシル基を含有している、ウレタン結合を有するカルボキシル基含有光重合性化合物である請求項10、12及び13のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項15】

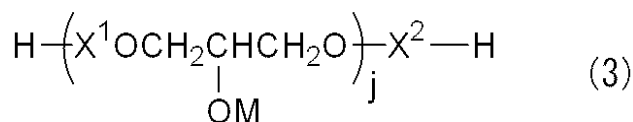
ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物が70～130mg KOH/gの酸価を有する請求項10、12～14のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

40

【請求項16】

分子内に(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有光重合性化合物が、下記一般式(3)

【化 3】



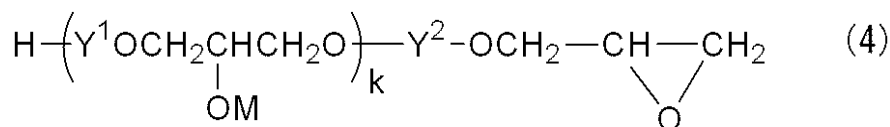
(式中、X¹及びX²はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する2価の有機残基

50

を表し、 j は 1 以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 j が 1 の場合、 M はグリシジル基であり、 j が 2 以上の整数の場合、 M の少なくとも 1 個はグリシジル基である。)、

一般式 (4)

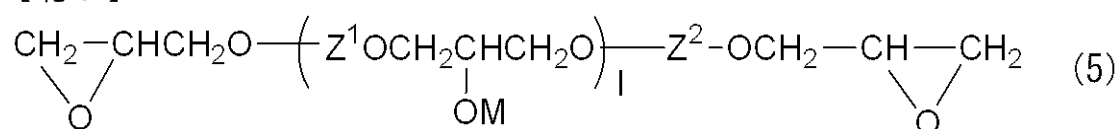
【化 4】



(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する 2 価の有機残基を表し、 k は 1 以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 k が 1 の場合、 M はグリシジル基であり、 k が 2 以上の整数の場合、 M の少なくとも 1 個はグリシジル基である。)、

一般式 (5)

【化 5】



(式中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する 2 価の有機残基を表し、 l は 1 以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 l が 1 の場合、 M はグリシジル基であり、 l が 2 以上の整数の場合、 M の少なくとも 1 個はグリシジル基である。)

で示される少なくとも一種以上のエポキシ基含有化合物と(メタ)アクリル酸の反応により生成する生成物と、多塩基酸無水物との反応によって生成するカルボキシル基含有光重合性化合物である請求項 11 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項 17】

分子内に(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 70 ~ 130 mg KOH / g の酸価を有する請求項 11 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項 18】

カルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物として、(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物及びウレタン結合を有しかつカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物の群の中から選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する請求項 3 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項 19】

光重合開始剤として、アシルフォスフィンオキシド化合物、ビスアシルフォスフィンオキシド化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-メチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1 及び 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンの群より選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物を必須成分とする請求項 2 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項 20】

光重合開始剤が、ラジカル重合性化合物の総量 100 質量部あたり 0.2 ~ 20 質量部含まれている請求項 2 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項 21】

ソルダーレジストインキ組成物中に含まれるエポキシ基の総数とカルボキシル基の総数

10

20

30

40

50

の比率が 0.5 ~ 2.0 の範囲である請求項 1 ~ 20 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項 22】

25 でのチクソトロピー指数が、1.3 ~ 3.0 の範囲である請求項 1 ~ 21 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

【請求項 23】

請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物を硬化してなるソルダーレジスト。

【請求項 24】

以下の工程 (イ) ~ (ロ) :

(イ) 請求項 1 ~ 22 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物を印刷して塗膜を得る工程、

(ロ) (イ) で得られた塗膜を 50 ~ 100 の雰囲気下で有機溶媒を蒸発させ、一部あるいは全量の有機溶媒が除去された塗膜を得る工程、

(ハ) (ロ) で得られた塗膜に、ネガマスク越しに活性エネルギー線を照射して、部分的に活性エネルギー線によって硬化された塗膜を得る工程、

(ニ) (ハ) で得られた塗膜を、希アルカリ水溶液で現像し、部分的に現像された塗膜を得る工程、

(ホ) (ニ) で得られた塗膜を、120 ~ 170 の雰囲気下で熱硬化を行い、熱硬化された塗膜を得る工程、

を含むことを特徴とするソルダーレジストの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ソルダーレジストインキ組成物に関する。より詳細には、組成物形態が液状であり、優れた活性エネルギー線硬化性を有し、プリント配線基板製造の際に希アルカリ水溶液による現像が可能で、その硬化物 (ソルダーレジスト) が優れたスズメッキ耐性、金メッキ耐性、耐熱性、可撓性及び高いレベルの長期絶縁信頼性を有するソルダーレジストインキ組成物に関するものである。

さらに本発明は、その組成物を硬化してなるソルダーレジスト及びそのソルダーレジストの製造方法に関するものである。

【0002】

なお、本明細書に記載の「ソルダーレジスト」とは、プリント配線板のはんだ付けを行うときに、はんだ付けに必要なランド以外のランドや導体パターンなどを、はんだが付着しないように保護する耐熱性のコーティング層である。はんだ付け時のはんだショートを抑え、絶縁性を保ち、導体を保護する機能を有するものである。また、本明細書に記載の「ソルダーレジストインキ組成物」とは、ソルダーレジストに使用される材料からなる組成物を意味する。

【背景技術】

【0003】

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マスクは、フォトリソグラフ法を利用した、即ち露光後に現像処理をすることによって画像形成し、更に熱及び/または光照射で仕上げ硬化する光硬化型組成物を使用したものである。そして、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組成物が主流になっている。このようなソルダーマスク用液状組成物としては、例えば特開昭 61-243869 号公報 (特許文献 1) には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和一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、架橋剤、及びエポキシ樹脂からなるソルダーマスク組成物が知られている。しかしながら、この組成物の硬化物は硬く、近年の携帯機器のような分野に多く使用されつつあるボールグリッドアレイ (以下 BGA という) 基板やフレキシブル基板へ適用すると、表面に

10

20

30

40

50

クラックが生じたり、基板の折り曲げに追従できないという不具合を生ずる。

【0004】

この、BGA基板やフレキシブル基板に適用する材料として、特許2981218号公報(特許文献2)には、多官能ビスフェノール系エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物に多塩基酸無水物を反応させて得られる多塩基酸無水物変性エポシアクリレート樹脂とウレタンアクリレート等を使用した組成物が、また、特開平11-65117号公報(特許文献3)には、多官能ビスフェノールF型エポキシ樹脂に、そのエポキシ当量当り0.2~1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸を反応させ、さらにエポキシ当量当り0.2~1.0モルの多塩基カルボン酸またはその酸無水物あるいはその両方を反応させて得たカルボキシル基含有感光性プレポリマーと、粉末状シリカと、光反応性希釈剤と、光重合開始剤と、熱硬化性成分とを含有する組成物が記載されている。しかしながら、これを用いた場合、表面の耐クラック性は改善されるものの、無電解スズメッキ耐性の点で問題があった。

10

【0005】

また、特開平9-52925号公報(特許文献4)には、ビニルエステル樹脂、あるいはそれとカルボキシル基を有するジオール化合物との混合物に、ポリイソシアネート成分を反応させて得られるウレタン変性ビニルエステル樹脂を含有する光重合性樹脂組成物と、プレッシャークッカー耐性、耐熱性、基板への密着性を備えた樹脂について記載されている。

【0006】

更に、特開2001-33959号公報(特許文献5)及び特開2001-33960号公報(特許文献6)には、ジエポキシドのエポキシ基1モルに対して1分子中に平均1個のカルボキシル基と平均1個のエチレン性不飽和基を含有する数平均分子量72~1000のエチレン性不飽和カルボン酸0.8~1.2モルを反応させてなる水酸基含有不飽和樹脂、カルボキシル基含有ジオール化合物、ジイソシアネート化合物及び必要に応じてポリオール化合物を反応させてなる不飽和基含有ウレタン樹脂を含有する樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらの樹脂組成物はフレキシブル性、硬化時の反り及び無電解スズメッキ耐性の点で問題があった。

20

【0007】

更に、特開2003-268067号公報(特許文献7)に、分子中に2個のエポキシ基を有するエポキシ基含有化合物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、ジイソシアネート化合物、カルボキシル基を有するジオール化合物、分子中にエチレン性不飽和基を有するエポキシ基含有化合物を反応させて得られることを特徴とするポリウレタン化合物を含有する樹脂組成物が開示されている。しかしながら、これらの樹脂組成物もフレキシブル性、硬化時の反り及び無電解スズメッキ耐性の点で問題があった。

30

【0008】

更に、特開2005-24591号公報(特許文献8)には、ビスフェノールA型エポキシ基含有化合物のアクリル酸反応物、ジメチロールプロピオン酸、イソホロンジイソシアネートを反応させて得られるアルカリ水溶液可溶性ウレタン樹脂、光重合開始剤、架橋剤、任意成分として硬化成分を含有する組成物が記載されている。しかしながら、これらの樹脂組成物も、やはり、フレキシブル性、硬化時の反り及び無電解スズメッキ耐性の点で問題があった。

40

【0009】

また、特許3190251号公報(特許文献9)には、多官能ビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物に多塩基酸無水物を反応させて得られる感光性プレポリマー及び分子内の繰り返しユニット内にエステル結合を有するエポキシ樹脂を使用したフレキシブルプリント配線板用光硬化性・減硬化性樹脂組成物が記載されている。しかしながら、これらの樹脂組成物は、無電解スズメッキ耐性及び長期絶縁信頼性の点で問題があった。

50

【 0 0 1 0 】

【特許文献 1】特開昭 6 1 - 2 4 3 8 6 9 号公報
【特許文献 2】特許 2 9 8 1 2 1 8 号公報
【特許文献 3】特開平 1 1 - 6 5 1 1 7 号公報
【特許文献 4】特開平 9 - 5 2 9 2 5 号公報
【特許文献 5】特開 2 0 0 1 - 3 3 9 5 9 号公報
【特許文献 6】特開 2 0 0 1 - 3 3 9 6 0 号公報
【特許文献 7】特開 2 0 0 3 - 2 6 8 0 6 7 号公報
【特許文献 8】特開 2 0 0 5 - 2 4 5 9 1 号公報
【特許文献 9】特許 3 1 9 0 2 5 1 号公報

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

プリント配線板は、携帯機器の小型軽量化や通信速度の向上をめざして高精度、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増々高度となり、よりフレキシブル性を保ちながら、無電解金メッキ耐性、無電解スズメッキ耐性、基板密着性、高いレベルでの長期絶縁信頼性等の電気特性の向上が要求されている。また、硬化前のソルダーレジスト組成物についても、溶媒蒸発後タック（ベタつき）を有さないハンドリング性のよいものが要求されている。しかしながら、現在知られているソルダーレジストではこれらの多様な要求に十分に対応できていない。

20

【 0 0 1 2 】

本発明は、上記従来技術の問題点を解決することを課題とする。より特定すれば、昨今のプリント配線板の高機能化に対応し得る微細な画像が描画可能な活性エネルギー線に対する感応性に優れ、希アルカリ水溶液による現象によりパターン形成できると共に、後硬化（ポストキュア）工程として熱硬化させて得られる硬化膜（ソルダーレジスト膜）が十分なフレキシブル性を有し、高いレベルでの長期絶縁信頼性を有し、密着性、無電解金メッキ耐性、無電解スズメッキ耐性に優れた、ハンドリング性のよいソルダーレジストインキ組成物、特にフレキシブルプリント配線板用ソルダーレジストに適する組成物及び該組成物を硬化してなる硬化物（ソルダーレジスト）を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

30

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、上記課題に対して鋭意検討した結果、カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 4 0 で固体である化合物を必須成分とする組成物を用いることにより、プリント配線基板製造の際に希アルカリ水溶液による現象が可能で、その硬化物が優れた無電解スズメッキ耐性、無電解金メッキ耐性、耐熱性、可撓性に優れかつ高いレベルの長期絶縁信頼性を有することを発見し、本発明に至った。

【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明（Ⅰ）は、カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 4 0 で固体である化合物及び有機溶媒を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関する。

40

本発明（Ⅱ）は、カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 4 0 で固体である化合物、有機溶媒及び光重合開始剤を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関する。

本発明（Ⅲ）は、本発明（Ⅰ）または（Ⅱ）に記載の組成物に、さらにカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関する。

本発明（Ⅳ）は、本発明（Ⅰ）～（Ⅲ）のいずれかに記載の組成物に、さらに無機化合物を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関する。

本発明（Ⅴ）は、本発明（Ⅰ）～（Ⅳ）のいずれかに記載の組成物に、さらにエポキシ

50

基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関する。

本発明(VI)は、本発明(I)~(V)のいずれかに記載の組成物に、さらに消泡剤を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関する。

本発明(VII)は、本発明(I)~(VI)のいずれかに記載のソルダーレジストインキ組成物を硬化してなるソルダーレジストに関する。

本発明(VIII)は、以下の工程(イ)~(ロ)：

(イ)本発明(I)~(VI)のいずれかのソルダーレジストインキ組成物を印刷して塗膜を得る工程、

(ロ)(イ)で得られた塗膜を50~100の雰囲気下で有機溶媒を蒸発させ、一部あるいは全量の有機溶媒が除去された塗膜を得る工程、 10

(ハ)(ロ)で得られた塗膜に、ネガマスク越しに活性エネルギー線を照射して、部分的に活性エネルギー線によって硬化された塗膜を得る工程、

(ニ)(ハ)で得られた塗膜を、希アルカリ水溶液で現像し、部分的に現像された塗膜を得る工程、

(ホ)(ニ)で得られた塗膜を、120~170の雰囲気下で熱硬化を行い、熱硬化された塗膜を得る工程、

を含むことを特徴とするソルダーレジストの製造方法に関する。

さらに詳しくは、以下の[1]~[22]に示されるソルダーレジストインキ組成物、[23]に示されるソルダーレジスト及び[24]に示されるソルダーレジストの製造方法に関する。 20

[1]カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40で固体である化合物及び有機溶媒を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物。

[2]カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40で固体である化合物、有機溶媒及び光重合開始剤を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物。

[3]さらにカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物を必須成分として含有する前記1または2に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[4]さらに無機化合物を必須成分として含有する前記1~3のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。 30

[5]さらにエポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物を必須成分として含有する前記1~4のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

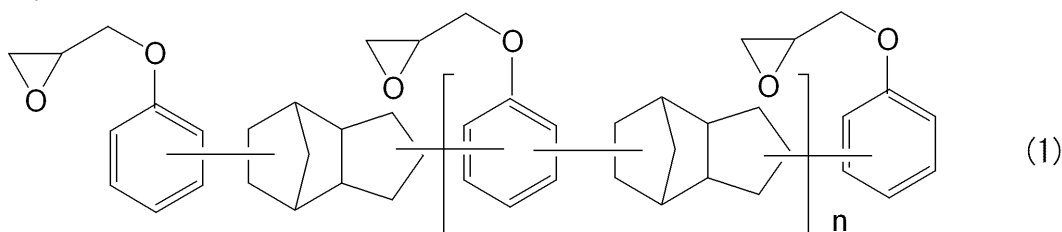
[6]さらに消泡剤を必須成分として含有する前記1~5のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[7]脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40で固体である化合物の数平均分子量が1000以下である前記1~6のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[8]脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40で固体である化合物の数平均分子量が800以下である前記1~6のいずれか1項に記載のソルダーレジストインキ組成物。 40

[9]脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40で固体である化合物が、下記一般式(1)

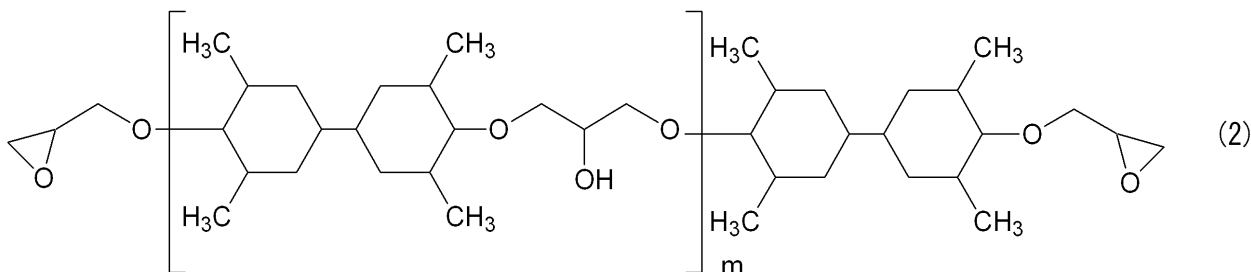
【化 1】



(式中、 n は 0 あるいは 1 以上の整数を表す。)

及び下記一般式 (2)

【化 2】



(式中、 m は 0 あるいは 1 以上の整数を表す。)

の中から選ばれる少なくとも 1 種以上である前記 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[1 0] カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物として、ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を含有する前記 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[1 1] カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物として、分子内に (メタ) アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を含有する前記 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[1 2] カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物として、ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、及び分子内に (メタ) アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を含有する前記 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[1 3] ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物と、分子内に (メタ) アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物の含有比率が、重量比で、2 : 8 ~ 8 : 2 である前記 1 2 に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[1 4] ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物が、ジメチロールアルカン酸由来のカルボキシル基及び多塩基酸無水物由来のカルボキシル基を含有している、ウレタン結合を有するカルボキシル基含有光重合性化合物である前記 1 0、1 2 及び 1 3 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[1 5] ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物が 7 0 ~ 1 3 0 mg KOH / g の酸価を有する前記 1 0、1 2 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[1 6] 分子内に (メタ) アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有光重合性化合物が、下記一般式 (3)

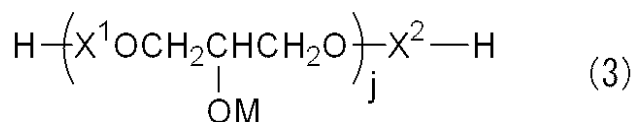
10

20

30

40

【化 3】

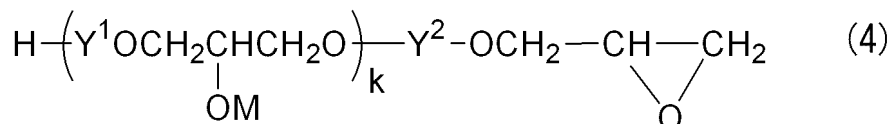


(式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する 2 価の有機残基を表し、 j は 1 以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 j が 1 の場合、 M はグリシジル基であり、 j が 2 以上の整数の場合、 M の少なくとも 1 個はグリシジル基である。)、

一般式 (4)

10

【化 4】

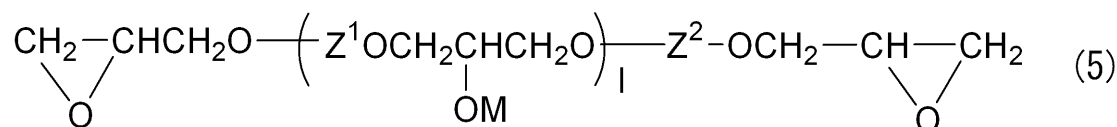


(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する 2 価の有機残基を表し、 k は 1 以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 k が 1 の場合、 M はグリシジル基であり、 k が 2 以上の整数の場合、 M の少なくとも 1 個はグリシジル基である。)、

一般式 (5)

20

【化 5】



(式中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する 2 価の有機残基を表し、 l は 1 以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 l が 1 の場合、 M はグリシジル基であり、 l が 2 以上の整数の場合、 M の少なくとも 1 個はグリシジル基である。)、

で示される少なくとも一種以上のエポキシ基含有化合物と (メタ) アクリル酸の反応により生成する生成物と、多塩基酸無水物との反応によって生成するカルボキシル基含有光重合性化合物である前記 11 ~ 15 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

30

[17] 分子内に (メタ) アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 70 ~ 130 mg KOH / g の酸価を有する前記 11 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[18] カルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物として、(メタ) アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物及びウレタン結合を有しかつカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物の群の中から選ばれる少なくとも 1 種以上を含有する前記 3 ~ 17 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

40

[19] 光重合開始剤として、アシルフォスフィンオキサイド化合物、ビスアシルフォスフィンオキサイド化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-メチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1 及び 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オンの群より選ばれる少なくとも 1 種以上の化合物を必須成分とする前記 2 ~ 18 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[20] 光重合開始剤が、ラジカル重合性化合物の総量 100 質量部あたり 0.2 ~ 20 質量部含まれている前記 2 ~ 19 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物

50

。

[2 1] ソルダーレジストインキ組成物中に含まれるエポキシ基の総数とカルボキシル基の総数の比率が 0 . 5 ~ 2 . 0 の範囲である前記 1 ~ 2 0 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[2 2] 2 5 でのチクソトロピー指数が、 1 . 3 ~ 3 . 0 の範囲である前記 1 ~ 2 1 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物。

[2 3] 前記 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物を硬化してなるソルダーレジスト。

[2 4] 以下の工程 (イ) ~ (ロ) :

(イ) 前記 1 ~ 2 2 のいずれか 1 項に記載のソルダーレジストインキ組成物を印刷して塗膜を得る工程、 10

(ロ) (イ) で得られた塗膜を 5 0 ~ 1 0 0 の雰囲気下で有機溶媒を蒸発させ、一部あるいは全量の有機溶媒が除去された塗膜を得る工程、

(ハ) (ロ) で得られた塗膜に、ネガマスク越しに活性エネルギー線を照射して、部分的に活性エネルギー線によって硬化された塗膜を得る工程、

(ニ) (ハ) で得られた塗膜を、希アルカリ水溶液で現像し、部分的に現像された塗膜を得る工程、

(ホ) (ニ) で得られた塗膜を、 1 2 0 ~ 1 7 0 の雰囲気下で熱硬化を行い、熱硬化された塗膜を得る工程、

を含むことを特徴とするソルダーレジストの製造方法。 20

なお、本明細書でいう「活性エネルギー線」とは、可視光線、紫外線、真空紫外線、X線、線、電子線などのエネルギーを持つ電磁波または粒子線である。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明のソルダーレジスト組成物及びその硬化物 (ソルダーレジスト) は、以下 (1) ~ (5) に示す優れた特徴を有し、特にフレキシブルプリント配線板に用いられるソルダーレジストとして好適である。

(1) 塗布面に対する印刷性に優れる上、溶媒を蒸発させた熱硬化前の塗膜のタックがなくハンドリング性が良好である。

(2) 硬化塗膜 (ソルダーレジスト膜) は、可撓性及び耐湿性が良好で、しかも高いレベルでの長期絶縁信頼性を有しかつ密着性、耐熱性、無電解金メッキ耐性及び無電解スズメッキ耐性等の耐薬品性、耐溶剤性、機械特性に優れる。 30

(3) 希アルカリ水溶液で現像可能であって、高解像力、高精度でレジスト膜を形成することができる。

(4) 硬化塗膜が可撓性を有するので、ソルダーレジスト膜とした場合、クラックが生じにくく、はんだ付け生産性や信頼性をそこなわずに、生産性よく、安価に電子部品搭載後の回路基板を提供することができる。

(5) 硬化塗膜が可撓性を有するので、クラックの生じにくいソルダーレジスト膜付きフレキシブルプリント配線板を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】 40

【 0 0 1 6 】

以下、本発明を具体的に説明する。

まず、本発明 (I) ~ (VI) のソルダーレジスト組成物について説明する。

本発明 (I) は、カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 4 0 で固体である化合物及び有機溶媒を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関するものである。

【 0 0 1 7 】

本発明 (II) は、カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 4 0 で固体である化合物、有機溶媒及び光重合開始剤を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関するものである。 50

【 0 0 1 8 】

本発明（III）は、本発明（I）または（II）に記載の組成物に、さらにカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関するものである。

【 0 0 1 9 】

本発明（IV）は、本発明（I）～（III）のいずれかに記載の組成物に、さらに無機化合物を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関するものである。

【 0 0 2 0 】

本発明（V）は、本発明（I）～（IV）のいずれかに記載の組成物に、さらにエポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関するものである。

【 0 0 2 1 】

本発明（VI）は、本発明（I）～（V）のいずれかに記載の組成物に、さらに消泡剤を必須成分とすることを特徴とするソルダーレジストインキ組成物に関するものである。

【 0 0 2 2 】

まず、初めに、本発明（I）～（VI）の必須成分であるカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物について説明する。

本発明（I）～（VI）の必須成分であるカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物とは、分子中にカルボキシル基を含有しておりかつラジカル重合性不飽和基を含有している化合物を意味する。

【 0 0 2 3 】

カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、以下の化合物（a）～（j）：

（a）エポキシ基含有化合物と（メタ）アクリル酸のような不飽和基含有モノカルボン酸とのエステル化反応によって生成するエステル化物の二級水酸基と飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応生成物、

【 0 0 2 4 】

（b）ジメチロールプロピオン酸や2，2 - ジメチロールブタン酸のような2個以上のヒドロキシル基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物、2個以上のイソシアネート基を有する化合物及びヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのようなヒドロキシル基を有する不飽和含有化合物、任意成分として飽和又は不飽和ポリオールを反応させて得られるウレタン結合を有するカルボキシル基含有不飽和基含有化合物、

【 0 0 2 5 】

（c）ジメチロールプロピオン酸や2，2 - ジメチロールブタン酸のような2個以上のヒドロキシル基と1個以上のカルボキシル基を有する化合物、2個以上のイソシアネート基を有する化合物及び（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートのようなイソシアネート基を有する不飽和含有化合物、任意成分として飽和又は不飽和ポリオールを反応させて得られるウレタン結合を有するカルボキシル基含有不飽和基含有化合物、

【 0 0 2 6 】

（d）エポキシ基含有化合物と（メタ）アクリル酸のような不飽和基含有モノカルボン酸とのエステル化反応によって生成する二級水酸基含有エステル化物、2個以上のイソシアネート基を有する化合物、任意成分としての飽和ポリオール、任意成分としての（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネートのようなイソシアネート基を有する不飽和含有化合物及び任意成分としてのヒドロキシエチル（メタ）アクリレートのようなヒドロキシル基を有する不飽和含有化合物との反応生成物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応生成物、

【 0 0 2 7 】

（e）エポキシ基含有化合物と（メタ）アクリル酸のような不飽和基含有モノカルボン酸とのエステル化反応によって生成する二級水酸基含有エステル化物、2個以上のイソシア

10

20

30

40

50

ネット基を有する化合物、ジメチロールプロピオン酸や 2, 2 - ジメチロールブタン酸のような 2 個以上のヒドロキシル基と 1 個以上のカルボキシル基を有する化合物、任意成分として飽和又は不飽和ポリオール、任意成分としての (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートのようなイソシアネート基を有する不飽和含有化合物及び任意成分としてのヒドロキシエチル (メタ) アクリレートのようなヒドロキシル基を有する不飽和含有化合物との反応生成物、

【 0 0 2 8 】

(f) エポキシ基含有化合物と (メタ) アクリル酸のような不飽和基含有モノカルボン酸とのエステル化反応によって生成する二級水酸基含有エステル化物、2 個以上のイソシアネート基を有する化合物、ジメチロールプロピオン酸や 2, 2 - ジメチロールブタン酸のような 2 個以上のヒドロキシル基と 1 個以上のカルボキシル基を有する化合物、任意成分として飽和又は不飽和ポリオール、任意成分としての (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートのようなイソシアネート基を有する不飽和含有化合物及び任意成分としてのヒドロキシエチル (メタ) アクリレートのようなヒドロキシル基を有する不飽和含有化合物との反応生成物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応生成物、

10

【 0 0 2 9 】

(g) エポキシ基含有化合物と (メタ) アクリル酸のような不飽和基含有モノカルボン酸とのエステル化反応によって生成するエステル化物の二級水酸基と飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応生成物と、グリシジル (メタ) アクリレートやグリシジロキシブチル (メタ) アクリレートのようなエポキシ基を有する化合物との反応生成物、

20

【 0 0 3 0 】

(h) (メタ) アクリル酸のような不飽和基含有モノカルボン酸とスチレンや (メタ) アクリル酸アルキルエステルのような不飽和基含有化合物との共重合物と、グリシジル (メタ) アクリレートやグリシジロキシブチル (メタ) アクリレートのようなエポキシ基を有する化合物との反応生成物、

【 0 0 3 1 】

(i) (メタ) アクリル酸のような不飽和基含有モノカルボン酸、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートのようなヒドロキシル基を有する不飽和基含有化合物及びスチレンや (メタ) アクリル酸アルキルエステルのような不飽和基含有化合物との共重合物と、(メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートのようなイソシアネート基を有する不飽和含有化合物との反応生成物、

30

【 0 0 3 2 】

(j) ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートのようなヒドロキシル基を有する不飽和基含有化合物及びスチレンや (メタ) アクリル酸アルキルエステルのような不飽和基含有化合物及び任意成分としての (メタ) アクリル酸のような不飽和基含有モノカルボン酸との共重合物と、飽和または不飽和多塩基酸無水物との反応生成物、
を挙げることができる。

【 0 0 3 3 】

ただし、本明細書に記載の「(メタ) アクリレート」とは、アクリレート及び/またはメタクリレートを意味する。また、本明細書に記載の「(メタ) アクリル酸」とは、アクリル酸及び/またはメタクリル酸を意味する。さらに、本明細書に記載の「(メタ) アクリロイル」とは、アクリロイル及び/またはメタクリロイルを意味する。

40

【 0 0 3 4 】

これらの中で好ましいものとしては、前記化合物 (a) 及び (g) のような、分子内に (メタ) アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物、前記化合物 (b)、(c)、(d)、(e)、(f) 及び (i) のようなウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 5 】

分子内に (メタ) アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有し

50

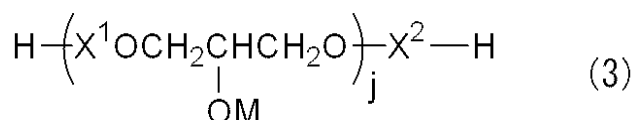
かつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物の酸価、及び、ウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物の酸価は、可撓性、現像性及び耐熱性のバランスを考慮すると、50～150mg KOH/gの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、70～130mg KOH/gの範囲であることが好ましい。分子内に(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物とウレタン結合を有するカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を併用する場合には、少なくとも一方のカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物が、50～150mg KOH/gの範囲であることが好ましく、さらに好ましくは70～130mg KOH/gの範囲であることが好ましい。

10

【0036】

これらの中で、さらに好ましいものとしては、一般式(3)

【化6】

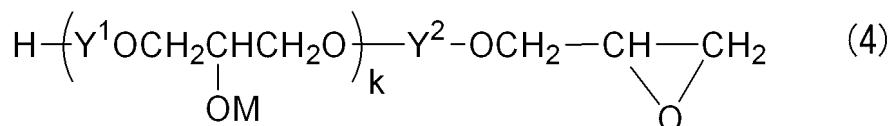


(式中、 X^1 及び X^2 はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する2価の有機残基を表し、 j は1以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 j が1の場合、 M はグリシジル基であり、 j が2以上の整数の場合、 M の少なくとも1個はグリシジル基である。)、

20

一般式(4)

【化7】

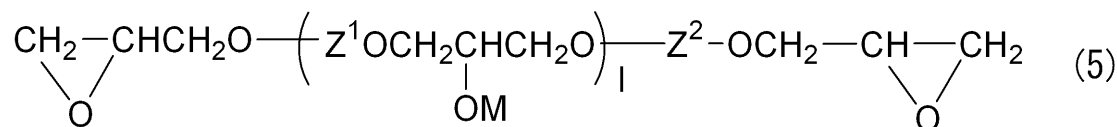


(式中、 Y^1 及び Y^2 はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する2価の有機残基を表し、 k は1以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 k が1の場合、 M はグリシジル基であり、 k が2以上の整数の場合、 M の少なくとも1個はグリシジル基である。)、

30

一般式(5)

【化8】



(式中、 Z^1 及び Z^2 はそれぞれ独立に脂環構造または芳香環構造を有する2価の有機残基を表し、 l は1以上の整数を表し、 M は水素原子またはグリシジル基を表す。ただし、 l が1の場合、 M はグリシジル基であり、 l が2以上の整数の場合、 M の少なくとも1個はグリシジル基である。)、

40

で示される少なくとも一種以上のエポキシ基含有化合物と(メタ)アクリル酸の反応により生成する生成物と多塩基酸無水物との反応によって生成するカルボキシル基含有光重合性化合物及び、化合物(f)のような、ジメチロールアルカン酸由来のカルボキシル基及び多塩基酸無水物由来のカルボキシル基を含有している、ウレタン結合を有するカルボキシル基含有光重合性化合物を挙げることができる。

【0037】

また、化合物(a)及び(g)のような、分子内に(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物と、化合物(b)、(c)、(d)、(e)、(f)及び(i)

50

）のようなウレタン結合を有するカルボキシ基含有ラジカル重合性化合物は、それぞれソルダーレジスト組成物中で、単独で使用するよりも、併用される方がより好ましい。分子内に（メタ）アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシ基含有ラジカル重合性化合物が単独で 사용되는場合には、高いレベルでの長期絶縁信頼性と優れた可撓性を両立することが、併用される場合ほど容易ではない。また、ウレタン結合を有するカルボキシ基含有ラジカル重合性化合物が単独で 사용되는場合には、優れた可撓性と高い耐熱性を両立することが、併用される場合ほど容易ではない。

【0038】

さらに、高いレベルでの長期絶縁信頼性、優れた可撓性及び高い耐熱性を容易に両立させるための、分子内に（メタ）アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつウレタン結合を含有しないカルボキシ基含有ラジカル重合性化合物とウレタン結合を有するカルボキシ基含有ラジカル重合性化合物との含有比率は、重量比で、2：8～8：2の範囲であることが好ましい。

【0039】

また、本発明（Ⅰ）～（Ⅵ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分であるカルボキシ基含有ラジカル重合性化合物の使用量は、ソルダーレジストインキ組成物の全質量から有機溶媒の質量を除いた質量を100質量部とした場合に、20～80質量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、30～65質量部の範囲である。カルボキシ基含有ラジカル重合性化合物の使用量が20質量部未満の場合には、希アルカリ水溶液中での現像が困難になる場合が生じ、また、無電解スズメッキ耐性も悪化する場合がある。また、80質量部より多い場合には、ソルダーレジストインキ組成物中のエポキシ基含有化合物のエポキシ基の総数とソルダーレジストインキ組成物中のカルボキシ基含有化合物のカルボキシ基の総数との比が極端に小さい値になる場合が、長期絶縁信頼性を損なう可能性が大きくなり、好ましいこととは言えない。

【0040】

次に、本発明（Ⅰ）～（Ⅵ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40℃で固体である化合物について説明する。

本発明のソルダーレジストインキ組成物の必須成分であるエポキシ基を2個以上有する化合物が脂環構造を有することが必要な理由は、脂環構造を有することにより、ソルダーレジストインキ組成物を硬化してなるソルダーレジストの高いレベルでの長期絶縁信頼性が維持できるからである。また、本発明[24]の工程（ロ）で得られる塗膜がタックを有すると、工程（ハ）で使用されるネガマスクに該塗膜の一部が転写されてしまう可能性があるため、本発明のソルダーレジストインキ組成物の必須成分であるエポキシ基を2個以上有する化合物が40℃以下の温度では固体であることが必要である。また、長期絶縁信頼性を維持するためには、本発明（Ⅰ）～（Ⅵ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40℃で固体である化合物中には、エステル結合等の高温多湿下で加水分解される結合は少ないかあるいは無いことが望ましい。

【0041】

本発明（Ⅰ）～（Ⅵ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40℃で固体である化合物に具体例としては、例えば、数平均分子量1300以上の下記一般式（6）

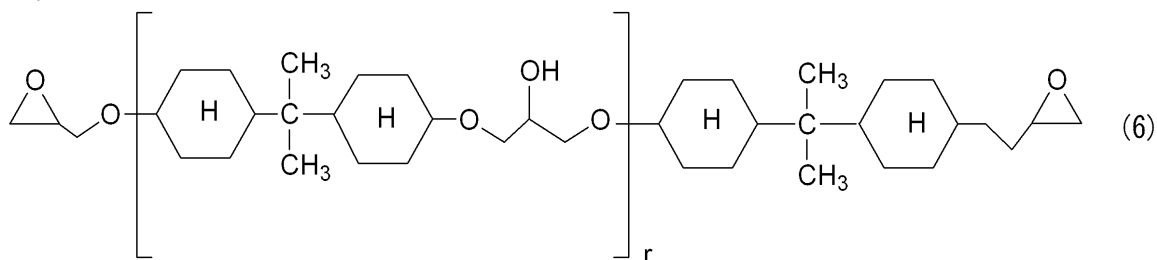
10

20

30

40

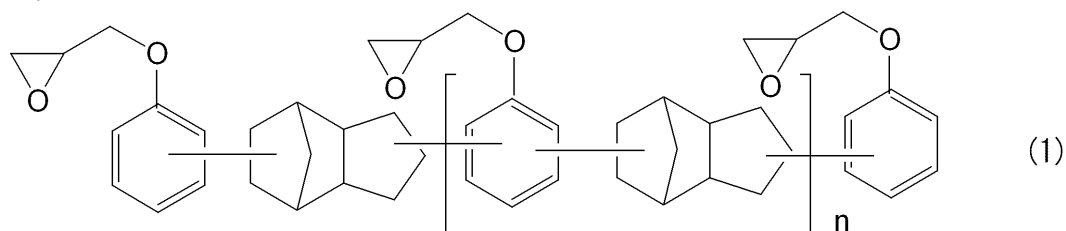
【化 9】



(式中、 r は 0 あるいは 1 以上の整数を表す。ただし、一般式 (6) の数平均分子量は 1400 以上である。)

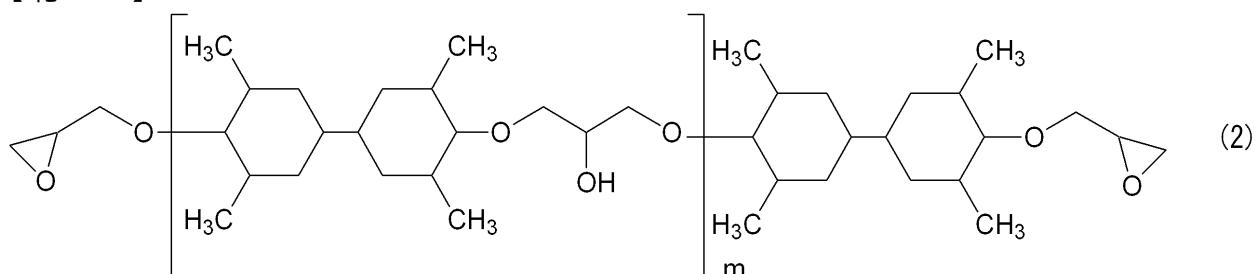
の構造を有するエポキシ基含有化合物や、一般式 (1)

【化 10】



(式中、 n は 0 あるいは 1 以上の整数を表す。)、
一般式 (2)

【化 11】



(式中、 m は 0 あるいは 1 以上の整数を表す。)
の構造を有する化合物を挙げることができる。

【0042】

数平均分子量 1300 以上の一般式 (6) の構造を有するエポキシ基含有化合物の例としては、例えば、YL-7170 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等を挙げることができる。一般式 (1) の例としては、エピクロン HP-7200 (大日本インキ化学工業 (株) 製)、エピクロン HP-7200L (大日本インキ化学工業 (株) 製)、XD-1000 (日本化薬 (株) 製)、XD-1000-L (日本化薬 (株) 製)、XD-1000-2L (日本化薬 (株) 製) を挙げることができる。一般式 (2) の例としては、YL-7040 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) を挙げることができる。

【0043】

本発明 (I) ~ (VI) の必須成分である脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物の中で、好ましいものとしては、前記一般式 (1) 及び (2) の化合物である。これらの化合物は、分子量の大きさ (即ち、一般式 (1) 中の n の値、一般式 (2) の m の値) が小さい場合にも、40 で固体であるので好ましく、さらに、入手の容易さ及びソルダーレジストの長期絶縁信頼性を考慮すると、一般式 (1) の化合物が、特に好ましい。

【0044】

また、本発明 (I) ~ (VI) の必須成分である脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物の平均分子量は、数平均分子量で 1000 以下である

10

20

30

40

50

ことが好ましく、さらに好ましくは、数平均分子量 800 以下の化合物である。数平均分子量が、1000 よりも大きくなると、場合によっては、レジスト塗膜の製造工程で行われる希アルカリ水溶液での現像性が悪くなる可能性がある。

上記数平均分子量 1000 以下の、脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物としては、例えば、エピクロン HP-7200L (大日本インキ化学工業(株)製)、XD-1000-2L (日本化薬(株)製)、YL-7040 (大日本インキ化学工業(株)製)を挙げることができる。

なお、本明細書では、エポキシ基を有する化合物の「数平均分子量」とは、化合物のエポキシ当量と構造式から計算された数平均分子量を意味する。

【0045】

10

また、本発明のソルダーレジストインキ組成物では、ソルダーレジストインキ組成物を硬化してなるソルダーレジストの長期絶縁信頼性を損なわずかつ、本発明[24]の工程(ロ)で得られる塗膜がタックを有さない限りにおいて、本発明(I)~(VI)の必須成分である脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物以外のエポキシ基含有化合物を併用してもよい。これらの化合物具体的な例としては、ビスフェノール型エポキシ基含有化合物、ビスフェノール型エポキシ基含有化合物、ビスフェノール A 型エポキシ基含有化合物、ビスフェノール F 型エポキシ基含有化合物、テトラメチルビスフェノール F 型エポキシ基含有化合物及び液状の水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0046】

20

本発明のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物の好ましい使用量は、本発明(I)~(VI)の必須成分である脂環構造を有しかつエポキシ基を 2 個以上有する 40 で固体である化合物以外のエポキシ基含有化合物を併用するか否かによって異なる。ただし、本発明のソルダーレジストインキ組成物中において、ソルダーレジストインキ組成物中に含まれるエポキシ基の総数とソルダーレジストインキ組成物中に含まれるカルボキシル基の総数の比率が 0.5~2.0 の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、0.7~1.9 の範囲である。ソルダーレジストインキ組成物中に含まれるエポキシ基の総数とソルダーレジストインキ組成物中に含まれるカルボキシル基の総数の比率が 0.5 未満であると、ソルダーレジストインキ組成物を硬化して得られるソルダーレジストの長期絶縁信頼性が 30 高いレベルで維持できない場合が生じる。また、ソルダーレジストインキ組成物中に含まれるエポキシ基の総数とソルダーレジストインキ組成物中に含まれるカルボキシル基の総数の比率が 2.0 よりも多いと、場合によっては、希アルカリ水溶液での現像が困難になる場合が生じる。

【0047】

次に、本発明(I)~(VI)の必須成分である有機溶媒について説明する。

本発明(I)~(VI)の必須成分である有機溶媒としては、本発明のソルダーレジストインキ組成物の必須成分であるカルボキシル含有ラジカル重合性化合物を溶解するものであれば、特に限定はない。希釈剤として用いることができる有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香 40 族炭化水素類、メタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノールなどのアルコール類、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどのセロソルブ類、エチルカルビトール、ブチルカルビトールなどのカルビトール類、酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテートなどの酢酸エステル類、
- ブチラクトンなどの環状 50 エステル類、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどのアミド系溶媒等を挙げることができる。また、これらの溶媒は、単独で使用しても、2 種類以上の溶媒を混合して使用してもよい。また、本明細書では、単独で本発明(I)~(VI)のソルダ

ーレジストインキ組成物の必須成分であるカルボキシル含有ラジカル重合性化合物を溶解することができない有機溶媒であっても、他の有機溶媒と混合することによって、カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物を溶解出来る場合には、該有機溶媒は本発明（Ⅰ）～（Ⅵ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である有機溶媒に含まれるものと定義する。

【0048】

本発明（Ⅰ）～（Ⅵ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である有機溶媒の使用量は、ソルダーレジストインキ組成物の全質量を100質量部とした場合に、5～80質量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、15～60質量部の範囲である。有機溶媒の使用量が5質量部未満の場合には、ソルダーレジストインキ組成物の流動性が極端に悪くなることがある。また、有機溶媒の使用量が80質量部より多い場合には、ソルダーレジストインキ組成物の流動性が極端に大きくなり、スクリーン印刷法でソルダーレジストインキ組成物を塗工した場合に、インキが流れてしまう危険性が生じるので好ましくない。

10

【0049】

次に、本発明（Ⅱ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である光重合開始剤について説明する。

本発明（Ⅶ）のソルダーレジストを製造する際に使用される活性エネルギー線が、可視光線あるいは紫外線である場合には、照射される光の波長で感光する光重合開始剤を使用することができ、かつ使用することが好ましい。

20

【0050】

本発明（Ⅱ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である光重合開始剤は、照射される波長の光で感光するものであれば、特に制限はない。可視光線または紫外線照射による重合で用いる光重合開始剤の具体例としては、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロオキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オンなどのアセトフェノンまたはその誘導体、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-トリメチルシリルベンゾフェノンなどのベンゾフェノンまたはその誘導体、ベンゾイン、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、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのベンゾインまたはその誘導体、メチルフェニルグリオキシレート、ベンゾインジメチルケタール、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サイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-4-ピフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-2-ナフチルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-1-ナフチルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-4-クロルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-2,4-ジメトキシフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-デシルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-4-オクチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフ

30

40

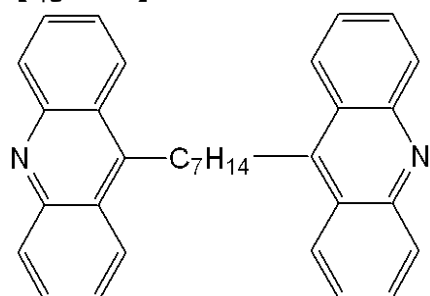
50

インオキサイド、ビス(2,6-ジクロル-3,4,5-トリメトキシベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジクロル-3,4,5-トリメトキシベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2,5-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-ピフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-エトキシピフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2-ナフチルホスフィンオキサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2-クロル-1-ナフトイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,6-トリメチルベンチルホスフィンオキサイドなどのビスアシルホスフィンオキサイド化合物、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サイド、2,4,6-トリメトキシベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキサイドなどのアシルホスフィンオキサイド化合物、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]チタニウム等のチタノセン化合物、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等のチオキサントン類、メチルフェニルグリオキシレート、ベンゾインジメチルケタール、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどが挙げられる。また、下記構造式1

10

20

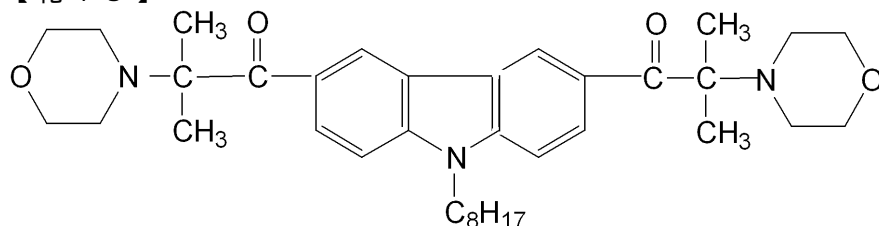
【化12】



構造式1

のようなアクリジン系化合物や下記構造式2

【化13】



構造式2

30

のカルバゾール・フェノン系化合物も光重合開始剤として挙げるができる。

【0051】

なお、例えば、ベンゾフェノン系やチオキサントン系の水素引抜タイプの光重合開始剤に対して優れた促進機能を有する、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルなど、一般的に光重合促進剤と呼ばれている化合物も、本明細書では光重合開始剤に含まれるものと定義する。

40

【0052】

本発明では、光重合開始剤を1種類を単独で使用することも、2種類以上を併用することもできる。

これらの中で、好ましい光重合開始剤としては、前記のアシルホスフィンオキサイド化合物、前記のビスアシルホスフィンオキサイド化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-メチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1及び2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オンであり、これら好ましい光重合開始剤を1種類を単独で使

50

用することも、2種類以上を併用することもできる。また、これら好ましい光重合開始剤と他の光重合開始剤を併用してもよい。

【0053】

光重合開始剤の含有量は、ラジカル重合性化合物の総量100質量部あたり0.2～20質量部が好ましく、さらに好ましくは、2～15質量部である。0.2質量部未満の場合には、光重合開始剤に適した波長の光を照射しても、光感度が低くなってしまうことがある。また、20質量部より多い場合には、光照射時に消費されない光重合開始剤を多量に残り、ソルダーレジストの物性を低下させる場合がある。

【0054】

次に、本発明(III)のソルダーレジストインキ組成物の必須成分であるカルボキシシル基を有さないラジカル重合性化合物について説明する。

本発明(III)のソルダーレジストインキ組成物の必須成分であるカルボキシシル基を有さないラジカル重合性化合物とは、分子中にカルボキシシル基を含有しておらず、かつラジカル重合性不飽和基を含有している化合物であれば、特に制限はない。

【0055】

カルボキシシル基を有さないラジカル重合性化合物の具体例としては、ウレタン(メタ)アクリレートに代表されるウレタン結合を有しかつカルボキシシル基を有さないラジカル重合性化合物、エポキシ(メタ)アクリレートに代表される(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつカルボキシシル基を有さないラジカル重合性化合物、多官能(メタ)アクリレートがその代表的なものでありかつ好ましいものである。さらに好ましくものとしては、ウレタン(メタ)アクリレートに代表されるウレタン結合を有しかつカルボキシシル基を有さないラジカル重合性化合物と、エポキシ(メタ)アクリレートに代表される(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつカルボキシシル基を有さないラジカル重合性化合物であり、最も好ましいものとしては、エポキシアクリレートに代表される(メタ)アクリル酸とエポキシ基の反応によって生成するエステル結合を有しかつカルボキシシル基を有さないラジカル重合性化合物である。

【0056】

ウレタン(メタ)アクリレートとしては、公知の方法により製造されるもので、例えば、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有する化合物及び任意成分としてポリオールとの反応でできるウレタン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートと少なくとも2つ以上の水酸基を有する化合物及び任意成分として少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有する化合物との反応でできるウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ基含有化合物に(メタ)アクリル酸及び/またはカルボキシシル基含有(メタ)アクリレートを反応させ得られる水酸基含有化合物、少なくとも2つ以上のイソシアネート基を有する化合物及び、任意成分としてのポリオール、任意成分としてのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、任意成分としての(メタ)アクリロイルオキシアルキルイソシアネートとの反応によってできるウレタン(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0057】

ウレタン(メタ)アクリレートの原料として使用されるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物、ポリテトラメチレングリコール、炭素数4～9のジオールを原料としたポリカーボネートジオール等を挙げることができる。

【0058】

また、エポキシ(メタ)アクリレートとしては、公知の方法により製造されるもので、

10

20

30

40

50

エポキシ基含有化合物に(メタ)アクリル酸を反応させて得られるエポキシ(メタ)アクリレート、あるいは飽和ジカルボン酸及び/または不飽和基含有ジカルボン酸とポリオールから得られる末端カルボキシル基のポリエステルに、-不飽和基含有カルボン酸エステル基を有するエポキシ基含有化合物を反応させて得られるポリエステル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0059】

エポキシ(メタ)アクリレートの原料となるエポキシ基含有化合物としては、ビスフェノールAジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ビスフェノールFジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ビスフェノールSジグリシジルエーテル及びその高分子量同族体、ノボラック型ポリグリシジルエーテル類等が挙げられる。

10

【0060】

また、飽和ジカルボン酸としては、不飽和基を有していないジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、セバチン酸等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸としては、不飽和基を有しているジカルボン酸、例えばフマル酸、マレイン酸、無水フマル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸等が挙げられる。

【0061】

さらに、エポキシ(メタ)アクリレートの原料として使用されるポリオールとしては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,3-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、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

20

【0062】

、-不飽和基含有カルボン酸エステル基を有するエポキシ基含有化合物としては、グリシジル(メタ)アクリレート、グリシジロキシブチル(メタ)アクリレートが代表例として挙げられる。

【0063】

また、多官能(メタ)アクリレートとしては、例えばジエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の(メタ)アクリレート等である。また、ポリオールとエチレンオキサイドとの付加物に(メタ)アクリル酸を反応せしめた生成物、前記のポリオールとプロピレンオキサイドとの付加物に(メタ)アクリル酸を反応せしめた生成物、前記のポリオールと-カプロラクトンとの付加物に(メタ)アクリル酸を反応せしめた生成物等も含まれる。

30

【0064】

これらカルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物の含有量は、ソルダーレジストインキ組成物の全質量から有機溶媒の質量を除いた質量を100質量部とした場合に、1~30質量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、3~20質量部の範囲である。カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物の使用量が1質量部未満の場合には、光感度の低下を招くことがある。また、30質量部より多い場合には、希アルカリ水溶液での現像が困難になる場合が生じ、また、無電解スズメッキ耐性も悪化することがある。

40

【0065】

なお、本明細書においては、例えば、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジンや2,4-メタクリロイルオキシエチル-s-トリアジンのような後述のエポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物でありかつラジカル重合性不飽和基を有する化合物は、カルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物には含まれず、後述のエポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物に含まれるものと定義する。

50

【 0 0 6 6 】

次に、本発明（Ⅳ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である無機化合物について説明する。

本発明（Ⅳ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である無機化合物は、ソルダーレジストインキ組成物のチクソ性を含めた粘性をコントロールするために使用される。

【 0 0 6 7 】

なお、本明細書では、本発明（Ⅳ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である無機化合物には、例えば、粉末状の無機化合物に有機化合物で物理的に被覆あるいは有機化合物で化学的に表面処理したような有機・無機の複合物も含まれるものと定義する。

【 0 0 6 8 】

本発明（Ⅳ）のソルダーレジストインキ組成物に使用される無機化合物としては、例えば、粉末、球状、ウイスキー状、鱗片状等の各種形状の無機物、あるいはそれら無機物に、有機化合物で物理的に被覆あるいは有機化合物で化学的に表面処理した有機・無機の複合物が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

無機化合物の具体例としては、炭酸カルシウム、タルク、クレー、ガラス粉、シリカ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナあるいはそれらの表面改質品等の公知のものが使用される。これらの無機化合物を二種類以上組み合わせ使用することもできる。

【 0 0 7 0 】

これらの中で、好ましいものとしては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硫酸バリウム、シリカ及びそれらの表面改質品であり、さらに、好ましくは、硫酸バリウム、シリカ及びそれらの表面改質品である。

【 0 0 7 1 】

これら無機化合物の含有量は、ソルダーレジストインキ組成物の全質量から有機溶媒の質量を除いた質量を 100 質量部とした場合に、0.1 ~ 30 質量部の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、1 ~ 20 質量部の範囲である。これら無機化合物の含有量が 0.1 質量部未満であると添加した効果があまり見られない。また、30 質量部より多い場合には、ソルダーレジストインキ組成物硬化してなるソルダーレジストが脆くなり、優れた可撓性を発現できなくなることがある。

【 0 0 7 2 】

次に、本発明（Ⅴ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である、エポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物について説明する。

本発明（Ⅴ）のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である、エポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物は、文字通り、エポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物であれば、特に制限はない。エポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物の具体例としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、2, 4 - ジアミノ - 6 - メタクリロイルオキシエチル - s - トリアジン、2, 4 - メタクリロイルオキシエチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ビニル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - ビニル - s - トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のトリアジン環を有する化合物、イミダゾール、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - ウンデシルイミダゾール、2 - ヘプタデシルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - アミノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - アミノエチル - 2 - メチルイミダゾール、1 - (シアノエチルアミノエチル) - 2 - メチルイミダゾール、N - [2 - (2 - メチル - 1 - イミダゾリル) エチル] 尿素、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - メチルイミダゾリウムトリメリテート、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾリウムトリメリテート、1 - シアノエチル - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾリウムトリメリテート

10

20

30

40

50

ト、1 - シアノエチル - 2 - ウンデシルイミダゾリウムトリメリテート、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2' - メチルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2' - ウンデシルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2' - エチル - 4' - メチルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン、1 - ドデシル - 2 - メチル - 3 - ベンジルイミダゾリウムクロライド、N, N' - ビス(2 - メチル - 1 - イミダゾリルエチル) 尿素、N, N' - ビス(2 - メチル - 1 - イミダゾリルエチル) アミポアミド、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - 5 - ジヒドロキシメチルイミダゾール、2 - メチルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2 - フェニルイミダゾール・イソシアヌル酸付加物、2, 4 - ジアミノ - 6 - [2' - メチルイミダゾリル - (1')] - エチル - s - トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2 - メチル - 4 - フォルミルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチル - 5 - フォルミルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチルフォルミルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール、1, 2 - ジメチルイミダゾール、1 - (2 - ヒドロキシエチル) イミダゾール、ピニルイミダゾール、1 - メチルイミダゾール、1 - アリルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - ブチルイミダゾール、2 - ブチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、2, 3 - ジヒドロ - 1 H - ピロロ[1, 2 - a] ベンズイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾール臭化水素塩、1 - ドデシル - 2 - メチル - 3 - ベンジルイミダゾリウムクロライド等のイミダゾール及びその誘導体、ジシアンジアジド、トリフェニルフォスフィン等を挙げることができる。

10

20

【 0 0 7 3 】

エポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物の含有量は、ソルダーレジストインキ組成物の全質量から有機溶媒の質量を除いた質量を 100 質量部とした場合に、0.1 ~ 10 質量部であることが好ましく、さらに好ましくは、0.3 ~ 5 質量部である。これらエポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物の含有量が 0.1 質量部未満であると添触媒効果が不足して、硬化反応に長時間を要してしまう。また、10 質量部より多い場合には、ソルダーレジストインキ組成物を硬化してなるソルダーレジストの表面あるいは硬化時の乾燥炉に析出してしまふことがある。

【 0 0 7 4 】

次に、本発明(VI)のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である消泡剤について説明する。

30

本発明(VI)のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である消泡剤は、文字通り、ソルダーレジストインキ組成物を印刷する際に、発生する気泡を消す作用を有するものであれば、特に制限はない。

【 0 0 7 5 】

本発明(VI)のソルダーレジストインキ組成物の必須成分である消泡剤の具体例としては、例えば、BYK - 077 (ビックケミー・ジャパン(株) 製)、SNデフォーマー470 (サンノブコ(株) 製)、TSA750S (GE 東芝シリコーン(株) 製)、シリコーンオイルSH - 203 (東レ・シリコーン(株) 製) 等のシリコーン系消泡剤、ダッポーSN - 348 (サンノブコ(株) 製)、ダッポーSN - 354 (サンノブコ(株) 製)、ダッポーSN - 368 (サンノブコ(株) 製) 等のアクリル重合体系消泡剤、サーフィノールDF - 110D (日清化学工業(株) 製)、サーフィノールDF - 37 (日清化学工業(株) 製) 等のアセチレンジオール系消泡剤、FA - 630 等のフッ素含有シリコーン系消泡剤等を挙げることができる。

40

これらの中で好ましい消泡剤は、シリコーン系消泡剤やフッ素含有シリコーン系消泡剤であり、さらに好ましくは、シリコーン系消泡剤である。

【 0 0 7 6 】

さらに、本発明(I) ~ (VI)のソルダーレジストインキ組成物には、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック

50

等の公知の着色剤や、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等の重合禁止剤等添加することができる。

本発明(I)～(VI)のソルダーレジストインキ組成物は、配合成分の一部あるいは全部をロールミル、ビーズミル等で均一に混練、混合することによって得ることができる。

【0077】

さらに、本発明(I)～(VI)のソルダーレジストインキ組成物の印刷性を良好にするためには、一定範囲のチクソトロピー指数を有することが望ましい。

なお、本明細書に記載のチクソトロピー指数とは、Brookfield社製のデジタル粘度計HBDV-E型を用いて測定した、回転数5rpmのときの粘度と回転数50rpmのときの粘度の比であると定義する。

【0078】

本発明(I)～(IV)のソルダーレジストインキ組成物の印刷性を良好するためには、該組成物の25℃でのチクソトロピー指数が、1.3～3.0の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、1.5～2.5の範囲である。ソルダーレジストインキ組成物の25℃でのチクソトロピー指数が1.3未満になると、ソルダーレジストインキ組成物を印刷した後に、該組成物が流動してしまい、一定の膜厚にならなかったり、印刷パターンを維持できなかつたりすることがある。また、ソルダーレジストインキ組成物の25℃でのチクソトロピー指数が3.0より大きくなると、印刷したソルダーレジストインキ組成物の塗膜の消泡性が悪くなることがある。

【0079】

最後に、本発明(VII)のソルダーレジスト及び本発明(VIII)のソルダーレジストの製造方法について説明する。

本発明(VII)は、本発明(I)～(VI)のいずれかに記載のソルダーレジストインキ組成物を硬化してなるソルダーレジストである。

また、本発明(VIII)は、ソルダーレジストの製造方法である。本発明(VIII)は、以下の工程(イ)～(ホ)：

(イ)本発明(I)～(VI)のいずれかに記載のソルダーレジストインキ組成物を印刷して塗膜を得る工程、

(ロ)(イ)で得られた塗膜を50～100℃の雰囲気下で有機溶媒を蒸発させ、一部あるいは全量の有機溶媒が除去された塗膜を得る工程、

(ハ)(ロ)で得られた塗膜に、ネガマスク越しに活性エネルギー線を照射して、部分的に活性エネルギー線によって硬化された塗膜を得る工程、

(ニ)(ハ)で得られた塗膜を、希アルカリ水溶液で現像し、部分的に現像された塗膜を得る工程、

(ホ)(ニ)で得られた塗膜を、120～170℃の雰囲気下で熱硬化を行い、熱硬化された塗膜を得る工程、

を含む。

【0080】

工程(イ)は、本発明(I)～(VI)のいずれかに記載のソルダーレジストインキ組成物を印刷して塗膜を得る工程である。

本発明(I)～(VI)のソルダーレジストインキ組成物の印刷方法に特に制限はなく、例えば、プリント配線基板上にスクリーン印刷法、ロールコーター法、スプレー法、カーテンコーター法などにより全面に塗布して塗膜を得ることができる。

【0081】

工程(ロ)は、工程(イ)で得られた塗膜を50～100℃の雰囲気下で有機溶媒を蒸発させ、一部あるいは全量の有機溶媒が除去された塗膜を得る工程である。

50～100℃の雰囲気下で有機溶媒を蒸発させることにより、表面のタック(ベタつき)を除去した塗膜を得ることができる。表面のタックを除去しないで工程(ハ)に進むと、ネガマスクが塗膜に粘着してしまい、塗膜からネガマスクを剥離する時に塗膜の一部が一緒にはぎ取られる場合がある。有機溶媒は、必ずしも全量除去する必要はなく、塗膜

10

20

30

40

50

がタックを有さない程度の有機溶媒が残ることは問題ない。工程（ロ）の有機溶媒を蒸発させる温度は50～100の範囲であるが、より好ましくは65～80の範囲である。50未満では有機溶媒の蒸発に時間がかかり過ぎ好ましいことではない。また、100より高い温度では有機溶媒を蒸発させる際、熱硬化反応が進行し、工程（二）の希アルカリ水溶液での現像の際、活性エネルギー線が照射されていない部分が完全に除去されずに、一部残ってしまう場合があり、好ましくない。

【0082】

工程（ハ）は、工程（ロ）で得られた塗膜に、ネガマスク越しに活性エネルギー線を照射して、部分的に活性エネルギー線によって硬化された塗膜を得る工程である。

ネガマスクにより不必要な部分をマスクし、活性エネルギー線の照射を行う。このときに使用される活性エネルギー線は、可視光線、紫外線、真空紫外線、X線、線、電子線などのエネルギーを持つ電磁波または粒子線を使用することができるが、一般的には、紫外線、可視光線を使用する場合が多い。活性エネルギー線が紫外線や可視光線である場合、硬化のための照射光源に特に制限はなく、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、ハロゲンランプなどを用いることができる。この際の光の照射量は、組成物により異なるが、一般的には、50～8000mJの範囲であることが多い。

10

【0083】

工程（二）は、工程（ハ）で得られた塗膜を、希アルカリ水溶液で現像し、部分的に現像された塗膜を得る工程である。

20

なお、本明細書に記載の「希アルカリ水溶液」とは、30でのpHが8～12の範囲である水溶液を意味する。

【0084】

工程（二）では、希アルカリ水溶液で現像された後の塗膜をそのまま工程（ホ）に使用することも可能であるが、希アルカリ水溶液で現像された後の塗膜を水で洗浄することが好ましい。水で洗浄することによって、塗膜に付着しており希アルカリ水溶液を洗い流すことができるからである。また、現像に使用される希アルカリ水溶液の温度は、特に制限はないが、一般的に20～40の範囲であることが一般的である。

【0085】

工程（ホ）は、工程（二）で得られた塗膜を、120～170の雰囲気下で熱硬化を行い、熱硬化された塗膜を得る工程である。熱硬化の時間は、20分～4時間の範囲が好ましく、さらに好ましくは、30分～2時間の範囲である。

30

【0086】

本発明（VII）のソルダーレジストは、以下の特徴を有する。

光硬化・熱硬化された塗膜は、可撓性及び耐湿性が良好で、しかも高いレベルでの長期絶縁信頼性を有しかつ密着性、耐熱性、無電解金メッキ耐性及び無電解スズメッキ耐性等の耐薬品性、耐溶剤性、機械特性に優れる。

【0087】

光硬化・熱硬化された塗膜が可撓性を有するので、ソルダーレジスト膜とした場合、クラックが生じにくく、はんだ付け生産性や信頼性をそこなわずに、生産性よく、安価に電子部品搭載後の回路基板を提供することができる。

40

硬化塗膜が可撓性を有するので、クラックの生じにくいソルダーレジスト膜付きフレキシブルプリント配線板を提供することができる。

【実施例】

【0088】

以下実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例にのみ制限されるものではない。

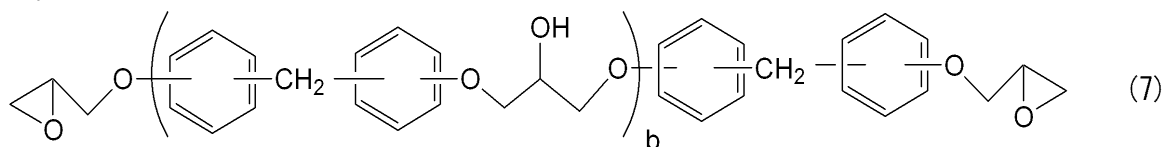
【0089】

合成例1：エポキシ基含有化合物（a）の合成

一般式（7）

50

【化 1 4】



で示されるビスフェノール F 型エポキシ基含有化合物 400 g (式中の b の平均値が 5.8、エポキシ当量 800、軟化点 79) を、エピクロルヒドリン 925 g とジメチルスルホキシド 462.5 g に溶解させた後、攪拌下 70 で 98.5 質量%の NaOH 81.2 g を 100 分間かけて添加した。

添加後、さらに 70 で 3 時間反応を行なった。次いで過剰の未反応エピクロルヒドリンおよびジメチルスルホキシドの大半を減圧下に留去し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物をメチルイソブチルケトン 750 g に溶解させ、さらに 30 質量%の NaOH 10 g を加え 70 で 1 時間反応させた。

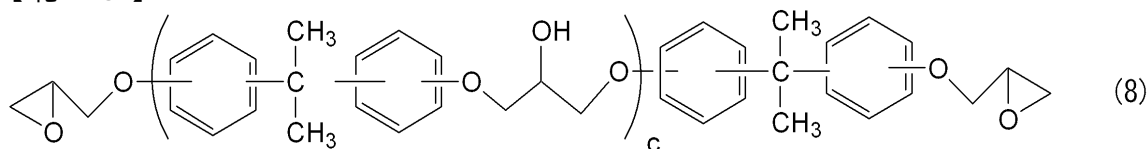
反応終了後、水 200 質量部で 2 回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 290、軟化点 62 のエポキシ基含有化合物 (a) 370 g を得た。得られたエポキシ基含有化合物 (a) は、エポキシ当量から計算すると一般式 (7) におけるアルコール性水酸基 5.8 個の内、約 5.2 個がエポキシ化されている。

【0090】

合成例 2 : エポキシ基含有化合物 (b) の合成

一般式 (8)

【化 1 5】



で示されるビスフェノール A 型エポキシ基含有化合物 371 g (式中の c の平均値が 3.3、エポキシ当量 650、加水分解性塩含有量 (エポキシ基含有化合物をジオキサンに溶解し、1 N - 水酸化カリウムのアルコール溶液を加え、還流状態で 30 分間加熱した時に脱離する塩素イオンを硝酸銀溶液で滴定して定量し、該化合物中の塩素原子の重量百分率で表したものである。) 0.039 質量%、軟化点 81.1、熔融粘度 (150) 1.25 Pa·s) を、エピクロルヒドリン 925 g とジメチルスルホキシド 462.5 g に溶解させた後、攪拌下 70 で 98.5 質量% NaOH 52.8 g を 100 分かけて添加した。

添加後、さらに 70 で 3 時間反応を行った。次いで過剰の未反応エピクロルヒドリンおよびジメチルスルホキシドの大半を減圧下に留去し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物をメチルイソブチルケトン 750 g に溶解させ、さらに 30 質量% NaOH 10 g を加え 70 で 1 時間反応させた。

反応終了後、水 200 g で 2 回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 287、加水分解性塩素含有量 0.07 質量%、軟化点 64.2、熔融粘度 (150) 0.71 Pa·s のエポキシ基含有化合物 (b) 340 g を得た。得られたエポキシ基含有化合物 (b) は、エポキシ当量から計算すると一般式 (8) におけるアルコール性水酸基 3.3 個の内約 3.1 個がエポキシ化されている。

【0091】

合成例 3 : エポキシ基含有化合物 (c) の合成

98.5 質量% NaOH の使用量を 24.3 g をした以外は合成例 2 と同様にして反応を行い、エポキシ当量 379、加水分解性塩素含有量 0.067 質量%、軟化点 76.8、熔融粘度 (150) 1.10 Pa·s のエポキシ基含有化合物 (c) 365 g を得た。得られたエポキシ基含有化合物 (c) は、エポキシ当量から計算すると式 (8) に

けるアルコール性水酸基 3 . 3 個の内約 1 . 7 個がエポキシ化されている。

【 0 0 9 2 】

合成例 4 : カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (A) 溶液の合成

合成例 1 で得たエポキシ基含有化合物 (a) 2 9 0 g (1 当量)、アクリル酸 7 2 g (1 当量)、p - メトキシフェノール 0 . 2 8 g、エチルカルビトールアセテート 1 9 5 g を仕込み、9 0 に加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を 6 0 に冷却し、トリフェニルフォスフィン 1 . 6 7 g を仕込み、1 0 0 に加熱し、約 3 2 時間反応し、酸価が 1 . 0 m g K O H / g の反応物を得た。

次に、これに無水コハク酸 7 8 . 6 g (0 . 7 8 6 m o l)、エチルカルビトールアセテート 4 2 . 3 質量部を仕込み、9 5 に加熱し、約 6 時間反応し、冷却後、固形分の酸価が 1 0 0 m g K O H / g の固形分の濃度 6 5 質量 % のカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (A) 溶液を得た。

10

【 0 0 9 3 】

合成例 5 : カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (B) 溶液の合成

合成例 2 で得たエポキシ樹脂 (b) 2 8 7 g、アクリル酸 6 8 . 5 g、p - メトキシフェノール 0 . 5 g、トリフェニルフォスフィン 2 . 0 g 及びエチルカルビトールアセテート 1 9 1 . 4 g を仕込み、9 5 に昇温し、9 5 で反応を行ない、反応液の酸価が 1 . 0 m g K O H / g 以下 (約 3 5 時間) になったら 6 0 まで冷却し、次いで無水コハク酸 5 5 g 及びエチルカルビトールアセテート 5 4 . 5 g を仕込み、9 0 まで昇温し、酸価が 7 4 m g K O H / g (溶剤を除いた固形分酸価) になるまで反応を行ない、固形分の濃度 6 5 質量 % のカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (B) 溶液を得た。

20

【 0 0 9 4 】

合成例 6 : カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (C) 溶液の合成

合成例 3 で得たエポキシ樹脂 (c) 3 7 9 g、アクリル酸 6 8 . 5 g、p - メトキシフェノール 0 . 7 g、トリフェニルフォスフィン 2 . 5 g 及びエチルカルビトールアセテート 2 4 1 g を仕込み、9 5 に昇温し、9 5 で反応を行ない反応後の酸価が 1 . 0 m g K O H / g 以下 (約 3 5 時間) になったら 6 0 まで冷却し、次いで無水コハク酸 9 9 g、及びエチルカルビトールアセテート 5 3 . 3 g を仕込み、9 0 まで昇温し、酸価が 1 0 0 m g K O H / g (溶剤を除いた固形分酸価) になるまで反応を行ない、固形分の濃度 6 5 質量 % のカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (C) 溶液を得た。

30

【 0 0 9 5 】

合成例 7 : カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (D) 溶液の合成

合成例 2 で得たエポキシ樹脂 (b) 2 8 7 g、アクリル酸 7 1 g、2 , 6 - ジ - t e r t - ブチル - p - クレゾール 3 . 0 g、トリフェニルフォスフィン 2 . 0 g 及びエチルカルビトールアセテート 2 0 6 . 0 g を仕込み、9 5 に昇温し、9 5 で反応を行ない、反応液の酸価が 1 . 0 m g K O H / g 以下 (約 3 5 時間) になったら 6 0 まで冷却し、次いでテトラヒドロ無水フタル酸 1 3 5 g 及びエチルカルビトールアセテート 6 0 . 0 g を仕込み、9 0 まで昇温し、酸価が 9 9 m g K O H / g (溶剤を除いた固形分酸価) になるまで反応を行ない、固形分の濃度 6 5 質量 % のカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (D) 溶液を得た。

40

【 0 0 9 6 】

合成例 8 : カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (E) 溶液の合成

2 リットル容のセパラブルフラスコに、エチルカルビトールアセテート 3 7 9 . 7 g、日本化薬 (株) 製 E O C N - 1 0 3 S (o - クレゾールノボラック型エポキシ基含有化合物、エポキシ当量 2 1 5 g / 当量、軟化点 8 3) 4 3 0 . 0 g 及びアクリル酸 1 4 4 . 0 g を仕込んだ。攪拌しつつ 1 2 0 まで加熱し、1 2 0 を保ったまま 1 0 時間反応を続けた。いったん反応混合物を室温まで冷却し、無水コハク酸 4 0 . 0 g とテトラヒドロ無水フタル酸 9 1 . 2 g を加え、8 0 に加熱して 4 時間反応させ、固形分濃度 6 5 質量 % のカルボキシル基含有ラジカル重合性化合物 (E) 溶液を得た。酸価を測定したところ、5 2 . 0 m g K O H / g (固形分酸価 : 8 0 m g K O H / g) であった。

50

【0097】

合成例9：カルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物（F）溶液の合成

攪拌装置、還流管をつけた2 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化合物として、日本化薬（株）製RE-310S（2官能ビスフェノールA型エポキシ基含有化合物、エポキシ当量：183.5 g/当量）を367.0 g、アクリル酸を144.1 g、p-メトキシフェノール1.02 g及びトリフェニルフォスフィン1.53 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（理論分子量：511.1）を得た。次いでこの反応液にエチルカルビトールアセテート445.93 g、p-メトキシフェノール0.70 g、ジメチロールプロピオン酸118.8 g加え、60 に昇温させた。この溶液に、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート198.3 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6時間反応させた。この溶液に無水ピロメリット酸79.9 g、エチルカルビトールアセテート43.0 g添加した。添加後、温度を95 に昇温し、6時間反応させ、固形分濃度65質量%のカルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物（F）溶液を得た。酸価を測定したところ、66.61 mg KOH/g（固形分酸価：102.5 mg KOH/g）であった。

10

【0098】

合成例10：カルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物（G）溶液の合成

攪拌装置、還流管をつけた2 Lフラスコ中に、日本化薬製 RE-310S（2官能ビスフェノールA型エポキシ基含有化合物、エポキシ当量：183.5 g/当量）を368.0 g、アクリル酸を142.7 g、熱重合禁止剤として2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールを2.94 g及び反応触媒としてトリフェニルフォスフィンを1.53 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（理論分子量：510.7）を得た。

20

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588.2 g、ジメチロールプロピオン酸105.5 gを加え、45 に昇温させた。この溶液にイソホロンジイソシアネート264.7 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6時間反応させ、更に98 の温度で2時間反応させ、固形分濃度60質量%のカルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物（G）溶液を得た。酸価を測定したところ、28.9 mg KOH/g（固形分酸価：48.1 mg KOH/g）であった。

30

【0099】

合成例11：カルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物（H）溶液の合成

3リットル容のセパラブルフラスコに、エチルカルビトールアセテート1075.1 g、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート786.0 g及びジメチロールブタン酸296.0 gを仕込んだ。窒素気流雰囲気下にて攪拌しつつ70 まで加熱し、70 を保ったまま2時間反応を続けた。いったん反応混合物を室温まで冷却し、2-ヒドロキシエチルアクリレート232.0 g（2モル）を加え、窒素気流を止めた上で、80 に加熱して2時間反応させ、固形分濃度55質量%のカルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物（H）溶液を得た。酸価を測定したところ、47 mg KOH/g（固形分酸価：85 mg KOH/g）であった。

40

【0100】

主剤配合例1：主剤1の配合調整

カルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物（D）（固形分濃度65質量%エチルカルビトールアセテート溶液）323.1 g、カルボキシシル基含有ラジカル重合性化合物（C）（固形分濃度65質量%エチルカルビトールアセテート溶液）215.0 g、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（商品名：EAB-F，保土ヶ谷化学工業（株）製）1.35 g、2,4-ジエチルチオキサントン（商品名：KAYACURE DET

50

X - S , 日本化薬 (株) 製) 6 . 7 3 g 、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド (商品名 : I R G A C U R E 8 1 9 , チバススペシャルティケミカルズ (株) 製) 1 0 . 2 g 、 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 (商品名 : I R G A C U R E 3 6 9 , チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 3 0 . 2 g 、硫酸バリウム (商品名 : B - 3 4 堺化学工業 (株) 製) 6 6 . 6 g 、シリカ (商品名 : アエロジル R 8 1 2 , 日本アエロジル (株) 製) 1 3 . 3 g 、エチルカルビトールアセテート 6 . 0 g 及び石油ナフサ (商品名 : S - 1 5 0 , 大伸化学 (株) 製) 4 . 0 g を 3 本ロールミル (商品名 : 2 3 0 型変速式ベンチロール B R - 2 3 0 V , アイメックス (株) 製) を用いて混練して、その後、S N デフォーマー 4 7 0 (サンノブコ (株) 製) 9 . 4 g を加え、スパチュラを用いて均一に混合することによって、主剤 1 を調整した。

10

【 0 1 0 1 】

主剤配合例 2 ~ 1 0 : 主剤 2 ~ 1 0 の配合調整

表 1 に示す配合組成に従ってソルダーレジストインキ組成物の主剤を配合し、3 本ロールミル商品名 : 2 3 0 型変速式ベンチロール B R - 2 3 0 V , アイメックス (株) 製) を用いて混練して、その後、表 1 に記載した消泡剤を加え、スパチュラを用いて均一に混合することによって、主剤 2 ~ 1 0 を調整した。

なお、表 1 中に記載の主剤 1 ~ 1 0 の各成分の数字の単位は「 g 」である。

【 0 1 0 2 】

【表 1】

表 1

カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物溶液	固形分濃度 (質量%)	主剤									
		主剤1	主剤2	主剤3	主剤4	主剤5	主剤6	主剤7	主剤8	主剤9	主剤10
カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物(A)のエチルカルビトールアセテート溶液	65	107.7									
カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物(B)のエチルカルビトールアセテート溶液	65	269.2									
カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物(C)のエチルカルビトールアセテート溶液	65	215.0			161.5	269.2	376.9	538.5			
カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物(D)のエチルカルビトールアセテート溶液	65	323.1							538.5		
カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物(E)のエチルカルビトールアセテート溶液	65										201.0
カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物(F)のエチルカルビトールアセテート溶液	65		161.0								
カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物(G)のエチルカルビトールアセテート溶液	60									518.0	
カルボキシル基含有ラジカル重合性化合物(H)のエチルカルビトールアセテート溶液	55										237.0
UXE-3000 (エチルカルビトールアセテート溶液) * 1)	65			538.5	376.9	269.2	161.5				
EAB-F * 2)	100	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35		
KAYACURE DETX-S * 3)	100	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	6.73	4.5	7.0
Lucirin TPO * 4)	100			20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2		
IRGACURE819 * 5)	100	10.20	10.20								
IRGACURE369 * 6)	100	30.20	30.20								
IRGACURE907 * 7)	100			20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	20.2	45.0	20.0
硫酸バリウム B-34 (堺化学工業(株)製)	100	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	66.6	131.5	
シリカ(商品名:アエロジルR812日本アエロジル(株)製)	100	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3	13.3		
SNデフォーマー470 * 8)	100	9.4				9.4			9.4	3.9	4.0
シリコーンオイルSH-203 * 9)	100		9.4		9.4		9.4	9.4			
TSA750S * 10)	100			6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0		
エチルカルビトールアセテート	0	6.0	6.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
石油ナフサ(商品名:S-150 大伸化学(株)製)	0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0		
合計		685.9	685.7	686.2	686.2	686.2	686.2	686.2	686.2	702.9	469.0

* 1) UXE-3000(ジメチルロールアルカン酸由来のカルボキシル基及び多量基酸無水物由来のカルボキシル基を有するウレタンマタクリレート溶液)

* 2) EAB-F(化合物名:4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン 固形分濃度96.5mgKOH/g)

* 3) KAYACURE DETX-S(化合物名:2,4-ジエチルチオキサントン 日本化薬(株)製)

* 4) Lucirin TPO(化合物名:2,4,6-トリメチルベンゾイル-フェニルフォスフィンオキシド BASF(株)製)

* 5) IRGACURE819(化合物名:ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド チバースペシャルティケミカルズ(株)製)

* 6) IRGACURE369(化合物名:2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-メチルフェニル)エタン-1-オン チバースペシャルティケミカルズ(株)製)

* 7) IRGACURE907(化合物名:2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-メルカプトプロパン-1-オン チバースペシャルティケミカルズ(株)製)

* 8) SNデフォーマー470(シリコーン系消泡剤 サンゾボコ(株)製)

* 9) シリコーンオイルSH-203(シリコーン系消泡剤 東レ・シリコーン(株)製)

* 10) TSA750S(シリコーン系消泡剤 GE東芝シリコーン(株)製)

【0103】

硬化剤配合例 1: 硬化剤 1 の配合調整

カルボキシル基を有さないラジカル重合性化合物として、70質量%エポキシアクリレートのエチルカルビトールアセテート溶液(商品名:ZNA-115,日本化薬(株)製)40.0g及び -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(

商品名：DPCA-120，日本化薬（株）製）33.3 g、エポキシ基とカルボキシル基との付加反応を触媒する化合物として、メラミン10.0 g、無機化合物として、硫酸バリウム（商品名：B-34 堺化学工業（株）製）20.0 g 及びシリカ（商品名：アエロジル380PE，日本アエロジル（株）製）3.33 g、脂環構造を有しかつエポキシ基を2個以上有する40 で固体である化合物の例としてエピクロンHP-7200L（エポキシ当量238 g / 当量 エポキシ当量から計算された数平均分子量700 大日本インキ化学工業（株）製）152.0 gをエチルカルビトールアセテート38.0 gで溶解した溶液を3本ロールミル（商品名：230型変速式ベンチロール BR-230V，アイメックス（株）製）を用いて混練することによって、硬化剤1を調整した。

【0104】

10

硬化剤配合例2～6：硬化剤2～6の配合調整

表2に示す配合組成に従ってソルダーレジストインキ組成物の硬化剤を配合し、3本ロールミル（商品名：230型変速式ベンチロール BR-230V，アイメックス（株）製）を用いて混練することによって、硬化剤2～6を調整した。

なお、表2中に記載の硬化剤1～6に各成分の数字の単位は「g」である。

【0105】

【表 2】

表2

		固形分濃度 (質量%)	硬化剤1	硬化剤2	硬化剤3	硬化剤4	硬化剤5	硬化剤6
カルボキシ基を有さない ラジカル重合性化合物	ZNA-115 *11)	70	40.0	40.0	40.0			40.0
	DPCA-120 *12)	100	33.3		33.3	33.8		33.3
	Ebecryl 220 *13)	100		33.3				
	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	100					27.0	
脂環構造を有さない エポキシ基含有化合物	YX-4000(エポキシ当量163) *14)	100			100.0			
	エポトートYSLV-80XY(エポキシ当量195) *15)	100		30.0				
	エポトートYDCN-702 (固形分のエポキシ当量205) *16) のエチルカルビトールアセテート溶液	65					100.0	
	NC-3000(エポキシ当量275) *17)	100				176.2		
脂環構造を有する 液状エポキシ基含有化合物	デナコール EX-252(エポキシ当量213) *18)	100						136
脂環構造を有しかつエポキシ基 を2個以上有する 40℃で固体である化合物	エピクロンHP-7200L(エポキシ当量238) *19) のエチルカルビトールアセテート溶液	80	190.0	140.0				
エポキシ基とカルボキシ基との 付加反応を触媒する化合物	メラミン	100	10.0	10.0	10.0	10.0		10.0
	キュアゾール2MA-OK *20)	100					10.0	
	硫酸バリウム B34 (堺化学工業(株)製)	100	20.0	20.0	20.0	20.0		20.0
	シリカ (商品名:アエロジル380PE 日本アエロジル(株) エチルカルビトールアセテート	100	3.33	3.33	3.33			3.33
無機化合物		0	296.7	276.7	206.7	48.7	137.0	38.0
有機溶媒	合計					288.7		296.7

*11) ZNA-115(ビスフェノールA型エポキシアクリレート 日本化薬(株)製)

*12) DPCA-120(ε-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 日本化薬(株)製)

*13) Ebecryl 220(ウレタンアクリレート ダイセル・ユーシーピー(株)製)

*14) YX-4000(ビスフェノールA型エポキシ化合物 ジャパンエポキシレジン(株)製)

*15) エポトート YSLV-80XY(2, 2', 6, 6'-テトラメチルビスフェノールF型エポキシ化合物 東都化成(株)製)

*16) エポトート YDCN-702(6-クレゾールノボラック型エポキシ化合物 東都化成(株)製)

*17) NC-3000(下記一般式(9)に示される構造を有するエポキシ化合物 日本化薬(株)製)

*18) デナコール EX-252(水素化ビスフェノールA型液状エポキシ化合物 ナガセ化成(株)製)

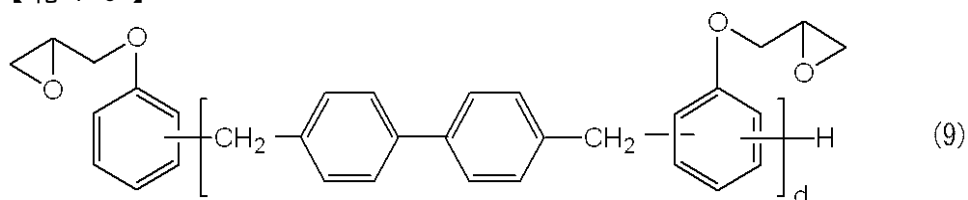
*19) エピクロン HP-7200L(一般式(1)に示される構造を有するエポキシ化合物 大日本インキ工業(株)製)

*20) キュアゾール 2MA-OK

(化合物名:2, 4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]-エチル-s-トリアジンイソシアヌル酸付加物 四国化成工業(株)製)

表 2 中に記載の NC - 3000 * 17) は、下記一般式 (9)

【化 16】



(式中、d は 1 以上の整数を表す。ただし、d の平均値は 2.29 である。)

で示される構造を有する。

10

【0107】

実施例 1：

主剤 1 を 137.2 g 及び硬化剤 1 を 59.3 g を混合し、スパチュラを用いて、主剤 1 と硬化剤 1 が均一に混合されるまで攪拌した。

【0108】

実施例 2 ~ 7 及び比較例 1 ~ 4：

主剤及び硬化剤を、表 3 に記載した量で実施例 1 と同様の方法で主剤と硬化剤を均一になるまで攪拌混合した。また、表 3 には、後述のチクソトロピー指数の値も併せて記した。

なお、表 3 中に記載の主剤 1 ~ 10 及び硬化剤 1 ~ 6 の使用量の数字の単位は「g」である。

20

【0109】

【表 3】

表3

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4			
主剤1	137.2													
主剤2		137.1												
主剤3			137.2											
主剤4				137.2										
主剤5					137.2									
主剤6						137.2								
主剤7							137.2							137.2
主剤8								137.2						
主剤9									140.6					
主剤10										93.8				
硬化剤1	59.3		59.3	59.3	59.3	59.3	59.3							
硬化剤2		55.3												
硬化剤3								41.3						
硬化剤4									57.7					
硬化剤5										27.4				
硬化剤6											48.5			
組成物中のエポキシ基 の数と組成物中のカル ボキシル基の数の比	1.03	1.14	1.06	1.05	1.04	1.04	1.02	0.99	2.04	0.66	1.02			
チクソトロピー指数	1.8	1.9	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.0	1.9	1.9	1.8			

10

20

30

40

【0110】

チクソトロピー指数：

Brookfield社製のデジタル粘度計 HBDV-E型を用いて測定した、回

50

転数 5 r p m のときの粘度と回転数 5 0 r p m のときの粘度を測定しその比をチクソトロピー指数とした。なお、測定に使用される試料は、恒温水槽を用いて 2 5 にしたものを
用いた。

【 0 1 1 1 】

タックの有無の評価：

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、2 0 0 メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、1 6 μ m の厚さ（乾燥後）になるようにフレキシブル銅張り積層板（商品名：U P I S E L - N B E 1 3 1 0（グレード名）、宇部興産（株）製）に塗布し、7 5 で 3 0 分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。その後、室温 3 0 の部屋で冷却し、塗膜表面が 3 0 になった後、レジスト膜を人差し指で押し、タックの有無を確認した。結果を表 4 に記した。

10

【 0 1 1 2 】

現像性試験：

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、2 0 0 メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、1 6 μ m の厚さ（乾燥後）になるようにフレキシブル銅張り積層板（商品名：U P I S E L - N B E 1 3 1 0（グレード名）、宇部興産（株）製）に塗布し、7 5 で 3 0 分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。その後、液温 3 0 の 1 質量 % 炭酸ナトリウム水溶液で 1 5 秒から 1 秒ずつ現像時間を長くして 1 6 μ m の塗膜の最短現像時間を調べた。ただし、このときの 1 質量 % 炭酸ナトリウム水溶液のスプレー圧力は、1 1 0 k P a であり、1 質量 % 炭酸ナトリウム水溶液噴霧後、3 0 のイオン交換水を、1 質量 % 炭酸ナトリウム水溶液の噴霧時間（現像時間）と同時間、6 0 k P a の圧力でスプレー噴霧した。その後、各現像時間で、塗膜の一部が残っている否かを目視でチェックし、塗膜が完全に現像された最短現像時間をチェックした。結果を表 4 に記した。

20

【 0 1 1 3 】

光感度試験：

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、2 0 0 メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、1 6 μ m の厚さ（乾燥後）になるようにフレキシブル銅張り積層板（商品名：U P I S E L - N B E 1 3 1 0（グレード名）、宇部興産（株）製）に塗布し、7 5 で 3 0 分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

ネガマスクとして、P h o t e c 2 1 s t e p d e n s i t y t a b l e t（日立化成（株）製）を塗膜に密着させ、紫外線露光装置（型式：E X P - 2 8 0 7 - B - 0 2（株）オーク製作所製）を用いて 2 0 0、3 0 0、4 0 0 及び 5 0 0 m J / c m² の照射量の露光をした。

30

その後、3 0 の 1 質量 % 炭酸ナトリウム水溶液で、現像性試験で求めた最短現像時間の 1 . 5 倍の時間（ただし、最短現像時間が 1 5 秒以下の場合は現像時間を 2 3 秒とした。）、1 1 0 k P a の圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像し、その後、3 0 のイオン交換水で、現像時間と同時間、6 0 k P a の圧力でスプレー洗浄し、得られた像から、現像されずに完全に残った塗膜の段数を確認することによって光感度を評価した。評価結果を表 4 に記した。

40

【 0 1 1 4 】

解像度試験及び細線密着性試験：

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、2 0 0 メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、1 6 μ m の厚さ（乾燥後）になるようにフレキシブル銅張り積層板（商品名：U P I S E L - N B E 1 3 1 0（グレード名）、宇部興産（株）製）に塗布し、7 5 で 3 0 分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

ネガマスクとして、P h o t e c T e s t P a t t e r n N o . G 2 n a g a t i v e f i l m（日立化成（株）製）を塗膜に密着させ、紫外線露光装置（型式：E X P - 2 8 0 7 - B - 0 2（株）オーク製作所製）を用いて 2 0 0、3 0 0、4 0 0 及び 5 0 0 m J / c m² の照射量の露光をした。

その後、3 0 の 1 質量 % の炭酸ナトリウム水溶液で、現像性試験で求めた最短現像時

50

間の1.5倍の時間(ただし、最短現像時間が15秒以下の場合は現像時間を23秒とした。)、110kPaの圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像し、その後、30のイオン交換水で、現像時間と同時間、60kPaの圧力でスプレー洗浄、次に150で1時間加熱して、試験片を得た。光学顕微鏡を用いて、上記のネガマスクを用いて得られた3種類のパターン(RP-1, AD及びRP-2)の像で、それぞれのネガマスクのパターン形状が維持できているもののの中で、最も細線であるもののライン幅/スペース幅の値を表4に記した。

【0115】

基材への密着性試験：

・銅への密着性

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、200メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、16μmの厚さ(乾燥後)になるように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)に塗布し、75で30分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次に、紫外線露光装置(型式：EXP-2807-B-02(株)オーク製作所製)を用いて500mJ/cm²の照射量で全面露光をした。その後、30の1質量%炭酸ナトリウム水溶液で、現像性試験で求めた最短現像時間の1.5倍の時間(ただし、最短現像時間が15秒以下の場合は現像時間を23秒とした。)、110kPaの圧力でスプレー洗浄し、その後、30のイオン交換水で、現像時間と同時間、60kPaの圧力でスプレー洗浄し、次に150で1時間加熱し試験片を作成した。

JIS K5600-5-6に準じて、試験片に1mmの碁盤目を100個形成し、セロハンテープによりピーリング試験を行った。碁盤目の剥離状態を観察し、JIS K5600-5-6の分類に従い評価した。評価結果を表4に記した。

【0116】

・ポリイミドフィルムへの密着性

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、200メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、16μmの厚さ(乾燥後)になるようにポリイミドフィルム(商品名：カプトン300H、東レ・デュポン(株)製)に塗布し、75で30分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次に、紫外線露光装置(型式：EXP-2807-B-02(株)オーク製作所製)を用いて500mJ/cm²の照射量の全面露光をした。その後、30の1質量%炭酸ナトリウム水溶液で、現像性試験で求めた最短現像時間の1.5倍の時間(ただし、最短現像時間が15秒以下の場合は現像時間を23秒とした。)、110kPaの圧力でスプレー洗浄し、その後、30のイオン交換水で、現像時間と同時間、60kPaの圧力でスプレー洗浄し、次に150で1時間加熱し試験片を作成した。

JIS K5600-5-6に準じて、試験片に1mmの碁盤目を100個形成し、セロハンテープによりピーリング試験を行った。碁盤目の剥離状態を観察し、JIS K5600-5-6の分類に従い評価した。評価結果を表4に記した。

【0117】

耐溶剤性試験：

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、200メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、16μmの厚さ(乾燥後)になるように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)に塗布し、75で30分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次に、ネガマスクとして直径1.5mmの格子状のマスクを使用して、これを塗膜に密着させ、紫外線露光装置(型式：EXP-2807-B-02(株)オーク製作所製)を用いて200、300、400及び500mJ/cm²の照射量の露光をした。

その後、30の1質量%炭酸ナトリウム水溶液で、現像性試験で求めた最短現像時間の1.5倍の時間(ただし、最短現像時間が15秒以下の場合は現像時間を23秒とした。)、110kPaの圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像し、その後、30の

10

20

30

40

50

イオン交換水で30 のイオン交換水で、現像時間と同時間、60 kPaの圧力でスプレー洗浄、次に150 で1時間加熱し試験片を作成した。

得られた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（登録商標）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。評価結果を表4に記した。

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。

【0118】

耐酸性試験：

耐溶剤性試験で用いた試験片と同様に作成された試験片を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（登録商標）によるピーリング試験を行い、次の基準で評価した。評価結果を表4に記した。

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。

【0119】

耐熱性試験：

耐溶剤性試験で用いた試験片と同様に作成された試験片をブラックス（商品名：SOLDER FLUX SMT-1500M 日本ポリテック（株）製）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、1サイクルごとに次の基準で評価し、「塗膜外観に異常がなく、フクレや剥離のない状態」を維持できる最大のサイクル数を耐熱性の回数とした。その結果を表4に記した。

【0120】

耐屈曲性試験：

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、200メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、16 μmの厚さ（乾燥後）になるようにポリイミドフィルム（商品名：カプトン100H、東レ・デュポン（株）製）に塗布し、75 で30分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次に、紫外線露光装置（型式：EXP-2807-B-02 （株）オーク製作所製）を用いて500 mJ / cm²の照射量の全面露光をした。その後、30 の1質量%炭酸ナトリウム水溶液で、現像性試験で求めた最短現像時間の1.5倍の時間（ただし、最短現像時間が15秒以下の場合は現像時間を23秒とした。）、110 kPaの圧力でスプレー洗浄し、その後、30 のイオン交換水で、現像時間と同時間、60 kPaの圧力でスプレー洗浄し、次に150 で1時間加熱し試験片を作成した。

得られた試験片を用いて、JIS K5600-5-1に記載のタイプ1の試験装置を使用してJIS K5600-5-1に準じて試験を行った。マンドレル直径は2 mmとし、クラック発生の有無を観察した。その結果を表4に記した。

【0121】

耐折性試験：

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、200メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、25 μmの厚さ（乾燥後）になるようにフレキシブル銅張り積層板（商品名：UPISEL-N BR1210（グレード名）、宇部興産（株）製）をJIS K5016の付図3に記載の形状（銅配線幅 / 銅配線間幅 = 100 μm / 100 μm）にエッチングした基板に塗布し、75 で30分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。

次に、紫外線露光装置（型式：EXP-2807-B-02 （株）オーク製作所製）を用いて500 mJ / cm²の照射量の露光をした。その後、30 の1質量%炭酸ナトリウム水溶液で、現像性試験で求めた最短現像時間の1.5倍の時間（ただし、最短現像時間が15秒以下の場合は現像時間を23秒とした。）、110 kPaの圧力でスプレー洗浄し、その後、30 のイオン交換水で、現像時間と同時間、60 kPaの圧力でスプレー洗浄し、次に150 で1時間加熱し試験片を作成した。

得られた試験片を用いて、JIS C 5016 に準じて試験を行った。ただし、1種類のレジストでの試験回数は5回とした。折り曲げ面の曲率半径は0.8 mm、荷重600 gとし、銅配線が断線するまでの折り曲げ回数を測定した。その結果を表4に記した。

【0122】

Snメッキ耐性試験：

耐溶剤性試験で用いた試験片と同様に作成された試験片を、まず、濃度100 ml/lのIPCクリン91（奥野製薬工業（株）製）水溶液（30）に1分間浸した。その後、10質量% H_2SO_4 水溶液（23）に1分間浸し、次に、55の無電解Snメッキ液（LT-34A ロームアンドハース（株）製）に10分間浸し、70のイオン交換水に3分間浸し、その後、熱風循環式乾燥機を用いて120、90分間試験片を乾燥させた。 10

その後、光学顕微鏡を用いて、上記無電解Snメッキ工程で使用した薬液が、レジスト面と銅との界面から、どの程度潜り込んでいるのかについて観察した。また、レジスト膜が、無電解Snメッキ工程前後で変色していないか、目視にて観察した。それらの結果を表4に記した。

【0123】

Ni/Auメッキ耐性試験：

耐溶剤性試験で用いた試験片と同様に作成された試験片を、まず、200 ml/lのIPCクリーンS135（奥野製薬工業（株）製）水溶液（40）に4分間浸した。その後、100 g/lの $(NH_4)_2S_2O_8 + 10 ml/l$ の H_2SO_4 の水溶液（23）に1分間に浸した。次に、10質量% H_2SO_4 水溶液（23）に1分間に浸した。3.5質量% HCl 水溶液（23）に1分間浸した。次に、200 ml/lのIPCアクセラ（奥野製薬工業（株）製）水溶液（23）に1分間浸した。次に、80の無電解Niメッキ液（IPCニコロンGM-SD Ni濃度5.0 g/l, pH 4.6 奥野製薬工業（株）製）に20分間浸した。その後、3.5質量% HCl 水溶液（23）に1分間浸した。次に、85の無電解Auメッキ液（IM-GOLD IB Au濃度2.0 g/l, pH 4.8 日本高純度化学（株）製）に20分間浸した。その後、80のイオン交換水に10分間浸し、その後、熱風循環式乾燥機を用いて80、3分間試験片を乾燥させた。 20

その後、光学顕微鏡を用いて、上記無電解Ni/金メッキ工程で使用した薬液が、レジスト面と銅との界面から、どの程度潜り込んでいるのかについて観察した。また、レジスト膜が、無電解Ni/Auメッキ工程の前後で変色していないか、目視にて観察した。それらの結果を表4に記した。 30

【0124】

長期絶縁信頼性試験：

主剤と硬化剤の混合物をスクリーン印刷法により、200メッシュのステンレス製スクリーンを用いて、16 μm の厚さ（乾燥後）になるように、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）をエッチングして製造した櫛形基板（銅配線幅/銅配線間幅 = 50 μm / 50 μm ）に塗布（配線接続部は除く）し、75で30分間、熱風循環式乾燥機を用いて乾燥させた。 40

次に、紫外線露光装置（型式：EXP-2807-B-02（株）オーク製作所製）を用いて500 mJ / cm^2 の照射量の全面露光をした。その後、30の1質量%炭酸ナトリウム水溶液で、現像性試験で求めた最短現像時間の1.5倍の時間（ただし、最短現像時間が15秒以下の場合は現像時間を23秒とした。）、110 kPaの圧力でスプレー洗浄し、その後、30のイオン交換水で、現像時間と同時間、60 kPaの圧力でスプレー洗浄し、次に150で1時間加熱し試験片を作成した。

この試験片を用いて、バイアス電圧100 Vを印加し、温度85、湿度85% RHの条件での温湿度定常試験を、MIGRATION TESTER MODEL MIG-8600（IMV（株）製）を用いて行った。上記温湿度定常試験をスタートしてから500時間後及び1000時間後の抵抗値を表4に記す。 50

【 0 1 2 5 】

【 表 4 】

表4

		実施例							比較例						
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4			
タックの有無 現像性 (最短現像時間)		無	無	無	無	無	無	無	有	無	無	有			
		20秒	15秒以下	18秒	15秒以下	15秒以下	15秒以下	15秒以下	43秒	62秒	50秒	15秒以下			
	露光量 200mJ/cm ²	4	6	3	4	5	6	7	4	3	3	5			
	露光量 300mJ/cm ²	5	7	4	5	7	6	7	5	4	4	7			
	露光量 400mJ/cm ²	6	8	5	6	8	7	8	6	5	5	8			
光感度	露光量 500mJ/cm ²	7	9	6	7	8	8	9	7	6	6	8			
	ネガマスクのパターン														
	RP-1														
	(L/S=X/μm (μm/μm))	40/40	35/35	30/30	35/35	35/35	35/35	35/35	50/50	50/50	60/60	35/35			
	RP-2														
解像度及び 細線密着性	(L/S=400/μm (μm/μm))	400/40	400/35	400/35	400/45	400/35	400/35	400/35	400/40	400/50	400/60	400/45			
	AD														
	(L/S=X/400 (μm/μm))	30/400	30/400	30/400	30/400	30/400	30/400	30/400	50/400	50/400	60/400	30/400			
	銅への密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	ポリイミドフィルムへの密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
基材への密着性	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
	耐熱性	3回	2回	1~2回	2回	2回	2回	3回	3回	1~2回	3回	2回			
	耐屈曲性	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し	クラック 無し			
	耐折性	1回目	110	113	129	125	122	125	118	111	90	105	115		
2回目		102	112	103	112	126	124	112	100	89	103	110			
3回目		100	105	103	112	121	102	100	93	91	95	98			
4回目		94	112	106	122	121	103	111	95	89	95	105			
5回目		101	109	109	118	135	114	109	93	93	94	109			
Snメッキ耐性	変色の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	無			
	レジスト界面からの 潜り込みの距離 (μm)	35	35	20	24	27	30	33	60	105	68	38			
	変色の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無			
	レジスト界面からの 潜り込みの距離 (μm)	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0			
	試験開始後500時間経過した ときの抵抗値 (Ω)	2×10 ¹⁰	3×10 ⁹	1×10 ¹⁰	9×10 ⁹	8×10 ⁹	6×10 ⁹	3×10 ⁹	3×10 ⁹	5×10 ¹⁰	8×10 ⁹	7×10 ⁸			
長期絶縁性	試験開始後1000時間経過した ときの抵抗値 (Ω)	1×10 ¹⁰	2×10 ⁹	8×10 ⁹	7×10 ⁹	6×10 ⁹	4×10 ⁹	2×10 ⁹	2×10 ⁹	4×10 ¹⁰	5×10 ⁹	5×10 ⁸			

表4の結果より、本発明のソルダーレジストは、インキを基材に印刷し溶媒を蒸発させた後にタックを有さず、活性エネルギー線に対する感応性に優れ、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、後硬化工程として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、高いレベルでの長期絶縁信頼性を有し、密着性、無電解金メッキ耐性、無電解スズメッキ耐性に優れたソルダーレジストインキ組成物及び該組成物を硬化してなる硬化物（ソルダーレジスト）を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

C 0 8 G 59/42 (2006.01)

C 0 8 G 59/24

C 0 8 F 290/06 (2006.01)

C 0 8 G 59/42

C 0 8 F 290/06

G 0 3 F 7/027 5 0 1

F ターム(参考) 2H025 AA14 AB15 AC01 AD01 BC32 BC42 BC53 BC66 BC74 BC81
 BC85 CA01 CA35 CC17 CC20 FA17
 2H096 AA26 BA05 BA06 BA20 EA02 GA08 HA01 JA04 LA16
 4J036 AB01 AB07 AB09 AE07 DC38 DC40 FB03 JA10
 4J127 AA03 AA04 AA06 AA07 BB031 BB034 BB041 BB042 BB043 BB111
 BB131 BB132 BB133 BB221 BB222 BB223 BB224 BB281 BB282 BB301
 BB302 BC021 BC024 BC031 BC032 BC033 BC131 BC132 BC133 BC151
 BD174 BD201 BD202 BD203 BD411 BD414 BD423 BD441 BD461 BD463
 BE24Y BE241 BE34Y BE341 BE342 BE343 BE344 BE41Z BE411 BE412
 BF28X BF281 BF282 BF283 BF30X BF30Y BF301 BF302 BF303 BF304
 BF31Y BF312 BF36Z BF361 BF362 BF363 BF45Z BF452 BF453 BF46X
 BF46Z BF461 BF463 BF62Z BF621 BG04X BG04Z BG041 BG042 BG05X
 BG05Y BG05Z BG051 BG052 BG053 BG10X BG10Y BG101 BG102 BG103
 BG12X BG121 BG122 BG123 BG16X BG16Z BG161 BG162 BG163 BG17Z
 BG173 BG27Y BG27Z BG271 BG273 BG28X BG281 CB371 CC111 CC161
 DA10 DA12 DA52 DA57 DA66 EA13 FA18
 5E314 AA25 AA27 AA32 BB02 BB11 CC01 FF01 GG11