

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5254721号
(P5254721)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl.

G03F 7/032 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)

F 1

G03F 7/032 501
G03F 7/027 515

請求項の数 9 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2008-245297 (P2008-245297)
 (22) 出願日 平成20年9月25日 (2008.9.25)
 (65) 公開番号 特開2010-78753 (P2010-78753A)
 (43) 公開日 平成22年4月8日 (2010.4.8)
 審査請求日 平成23年9月14日 (2011.9.14)

(73) 特許権者 000166683
 互応化学工業株式会社
 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
 (74) 代理人 110001069
 特許業務法人京都国際特許事務所
 (74) 代理人 100095670
 弁理士 小林 良平
 (74) 代理人 100155228
 弁理士 市岡 牧子
 (72) 発明者 久保 龍哉
 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
 化学工業株式会社内
 (72) 発明者 小檜山 登
 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
 化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルカリ現像可能な硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対してモノカルボン酸(b)を0.3~0.9モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して多塩基酸(d)を0.2~5モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対してモノカルボン酸(f)を0.0~5.0モルの割合で反応させて得られる酸価18~180mgKOH/gの反応生成物(g)の2級のアルコール性水酸基に、さらに多塩基酸無水物(h)を反応させて得られる酸価40~200mgKOH/gのカルボキシル基含有化合物、

(B) 感光性(メタ)アクリレート化合物、及び

(C) 光重合開始剤

を含有することを特徴とするアルカリ現像可能な硬化性組成物。

【請求項 2】

前記モノカルボン酸(b)及び(f)が不飽和基含有モノカルボン酸である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記モノカルボン酸(b)が不飽和基含有モノカルボン酸であり、前記モノカルボン酸(f)が不飽和基を含有しないモノカルボン酸である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

10

20

前記モノカルボン酸(b)が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、前記モノカルボン酸(f)が不飽和基含有モノカルボン酸である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

前記モノカルボン酸(b)及び(f)が不飽和基を含有しないモノカルボン酸である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

前記モノカルボン酸(b)及び/又は(f)が不飽和基含有モノカルボン酸と不飽和基を含有しないモノカルボン酸の混合物である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項7】

前記多塩基酸(d)がマロン酸又はマロン酸と他の二塩基酸との混合物である請求項1 ~ 6のいずれかに記載の硬化性組成物。 10

【請求項8】

1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)がノボラック型エポキシ樹脂である請求項1 ~ 7のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項9】

請求項1 ~ 8のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント配線板のソルダーレジスト等の形成に使用される硬化性組成物に関し、特にカルボキシリ含有化合物を含有する硬化性組成物及びその硬化物に関する。 20

【背景技術】

【0002】

現在、プリント配線板のソルダーレジストの形成に使用される硬化性化合物は、環境問題への配慮から、希アルカリ水溶液で現像ができる不飽和基及びカルボキシリ含有化合物が主流になっている。このような化合物としては、エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸の反応物に酸無水物を付加した硬化性化合物が一般的である。

例えば、特許文献1には、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸の反応物に酸無水物を付加した硬化性化合物が開示されている。また、特許文献2には、1分子中に2個のグリシジル基を有する芳香族エポキシ樹脂と1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する芳香族アルコール樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基にエピハロヒドリンを反応させ、得られた反応物に不飽和基含有モノカルボン酸、次いで酸無水物を付加した硬化性化合物が開示されている。 30

これらの他、幾つかの硬化性化合物が提案されており、現在、実際のプリント配線板の製造に多く使用されている。

【0003】

近年、エレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴いプリント配線板が高密度化されており、プリント配線板の高密度化に対応して、ソルダーレジストを形成する硬化性化合物の高性能化が要求されている。即ち、高密度化プリント配線板の製造では、従来市販されている硬化性化合物の現像性が十分でないためにソルダーレジストの極微細なパターンが得られず、また、従来の硬化性化合物を用いてソルダーレジストを形成した高密度化のプリント配線板では、高温及び高湿下での電気絶縁性が低下し、さらに、従来の硬化性化合物を用いて得られたソルダーレジストは、十分な可撓性がないためにフレキシブルプリント配線板に適用できず、これらの問題の解決のために硬化性化合物のいっそうの高性能化が要求されている。 40

【0004】

可撓性の問題を解決する硬化性化合物として、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性の二級の水酸基に、エピハロヒドリンを反応させ、次いで得られた多官能エポキシ樹脂に、エポキシ当量当たり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たり0.2 ~ 1.0モルの多塩基カルボン酸又は 50

その無水物あるいはその両方を反応させて得られるカルボキシル基含有化合物が提案されている（特許文献3参照）。

また、特許文献4には、ノボラック型エポキシ樹脂及びゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物と該混合物のエポキシ当量当たり0.2~1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸とを反応させ、得られた反応生成物と、上記混合物のエポキシ当量当たり0.2~1.0モルの多塩基カルボン酸及び/又はその無水物とを反応させて得られるカルボキシリ含有化合物が開示されている。

【 0 0 0 5 】

特許文献3や特許文献4のカルボキシリ基含有化合物を用いてレジストを形成した高密度化プリント配線板は、可撓性に優れている。しかし、これらカルボキシリ基含有化合物は、多官能エポキシ樹脂や、ノボラック型エポキシ樹脂とゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に対するエチレン性不飽和カルボン酸の反応割合がある範囲内のときはゲル化したり、高分子化したりするため、十分な現像性が得られない。

即ち、特許文献3や特許文献4のカルボキシル基含有化合物は、多官能エポキシ樹脂や、ノボラック型エポキシ樹脂とゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に、エポキシ当量当たり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て得られる生成物に、エポキシ当量当たり、0.2~1.0モルの多塩基カルボン酸及び/又はその無水物を反応させて得られるが、多塩基カルボン酸及び/又はその無水物の反応割合が上記範囲内のときに、多官能エポキシ樹脂や、ノボラック型エポキシ樹脂とゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物に対してエポキシ当量当たり1モル未満のエチレン性不飽和カルボン酸を反応させると、多塩基カルボン酸及び/又はその無水物が上記エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂の架橋剤として働き、ゲル化、又は高分子化して現像性が低下する。

【 0 0 0 6 】

一方、このような高分子化した樹脂を利用して硬化性組成物の塗膜のタック(粘着)フリーリー性を向上させる方法が提案されている(特許文献5参照)。タックフリー性は液状現像型レジストの重要な特性の一つであるが、アルカリ現像性と背反する特性である。そこで、特許文献5では、高分子化させた樹脂のヒドロキシル基に多塩基酸及び/又は多塩基酸無水物を付加反応させて得られる硬化性樹脂を用いることにより、硬化性組成物の塗膜のタックフリー性と現像性の両立を図っている。しかし、それでもなお、近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化に対応した十分な現像性は得られていない。

【 0 0 0 7 】

また、可撓性、さらには電気絶縁性の問題を解決するために、ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシドとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有化合物（特許文献6参照）、ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシド又は環状カーボネートとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸及び飽和脂肪族モノカルボン酸及び／又は芳香族モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有化合物（特許文献7参照）等が提案されている。しかしながら、上記化合物は現像性に劣る。また、上記化合物を用いてレジストを形成したプリント配線板は、高温及び高湿下での電気絶縁性には優れているが、硬度が低い。

【特許文献 1】特開昭 61 - 243869 号公報

【特許文献2】特開平5-32746号公報

【特許文献3】特開平11-65117号公報

【特許文献4】特開平9-5997号公報

【特許文献5】特開2004-067815号公報

【特許文献6】国際公開WO 02/024774 A1公報

【特許文献7】特開2005-91783号公報

【発明の開示】

• 98 •

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は前記のような問題に鑑みなされたものであり、現像性に優れ、且つ、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性などの特性に優れる硬化膜を形成できる硬化性組成物及びその硬化物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために成された本発明に係るカルボキシル基含有化合物は、(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対してモノカルボン酸(b)を0.3~0.9モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して多塩基酸(d)を0.2~5モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対してモノカルボン酸(f)を0.0~5.0モルの割合で反応させて得られる酸価18~180mg KOH/gの反応生成物(g)の2級のアルコール性水酸基に、さらに多塩基酸無水物(h)を反応させて得られる酸価40~200mg KOH/gのカルボキシル基含有化合物、

(B)感光性(メタ)アクリレート化合物、及び

(C)光重合開始剤

を含有することを特徴とする。

【0010】

本発明の具体的で好適な態様によれば、硬化性組成物の一成分であるカルボキシル基含有化合物(A)は、モノカルボン酸(b)及びモノカルボン酸(f)が不飽和基含有モノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸(b)が不飽和基含有モノカルボン酸であり、モノカルボン酸(f)が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸(b)が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であり、モノカルボン酸(f)が不飽和基含有モノカルボン酸であり、又はモノカルボン酸(b)及びモノカルボン酸(f)が不飽和基含有モノカルボン酸と不飽和基を含有しないモノカルボン酸の混合物であり、又は多塩基酸(d)がマロン酸又はマロン酸との混合物であり、特に1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)がノボラック型エポキシ樹脂である。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、プリント配線板の高密度化に対応可能な硬化性組成物に要求される現像性を充分に満足し、且つ硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性などに優れた硬化膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂のエポキシ基にモノカルボン酸を部分的に付加反応させ、次いで残りのエポキシ基に多塩基酸を部分的又は全部に付加反応させ、次いで多塩基酸が部分的に付加されている場合には、残りのエポキシ基にモノカルボン酸を付加反応させ、最後に得られた反応生成物の2級のアルコール性水酸基に、多塩基酸無水物を反応させることによって得られる硬化性化合物を含む組成物が、ゲル化することなく、現像性に優れ、また優れた硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性を持つ硬化物を与えることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0013】

すなわち、本発明の硬化性組成物の一成分であるカルボキシル基含有化合物は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)にモノカルボン酸(b)を部分的に付加さ

10

20

30

40

50

せることによって、ゲル化させることなく、その反応生成物(c)のエポキシ基に多塩基酸(d)を付加させることができ、さらにモノカルボン酸(f)を残存するエポキシ基に付加させることができ、その結果、その後の2級のアルコール性水酸基への多塩基酸無水物の反応を容易にさせることができることで、得られるが、優れた現像性を示し、また反応性にも優れるため、このカルボキシル基含有化合物に感光性(メタ)アクリレート化合物及び光重合開始剤を加えた組成物は、架橋密度の高い、優れた特性を持つ硬化物を与える。

【 0 0 1 4 】

尚、カルボキシル基含有化合物(A)の製造において、反応生成物(c)のエポキシ基に対する多塩基酸(d)の付加によってカルボキシル基が得られるが、反応生成物(c)に多塩基酸(d)がすべて反応するとは限らない。その場合、未反応のエポキシ基の存在において、反応生成物(e)と多塩基酸(d)の混合物が得られる。その後、それらの混合物の反応生成物(e)にモノカルボン酸(f)を反応させることができる。それで、カルボキシル基含有化合物(A)は未反応の多塩基酸(d)及び未反応のモノカルボン酸(f)と混合した状態で得られる場合があるが、未反応の多塩基酸(d)及び未反応のモノカルボン酸(f)の存在・非存在に関係なく、ゲル化することなく、保存安定性に優れる。

【 0 0 1 5 】

以下、本発明に係る光及び/又は熱硬化性組成物について詳細に説明する。

まず、本発明の一成分であるカルボキシル基含有化合物(A)は、前記したように、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(b)を0.3~0.9モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を0.2~5モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(f)を0.0~5.0モルの割合で反応させて得られる酸価18~180mg KOH/gの反応生成物(g)の2級のアルコール性水酸基に、さらに多塩基酸無水物(h)を反応させて得られるが、各反応は、後述するような触媒を用い、溶媒中又は無溶媒下で容易に行なわれる。

【 0 0 1 6 】

1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成(株)製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル(株)製のD.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128(何れも商品名)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)製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成(株)製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル(株)製のD.E.R.542、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESB-400、ESB-700(何れも商品名)等のプロム化工ポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート152、エピコート154、ダウケミカル(株)製のD.E.N.431、D.E.N.438、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成(株)製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、日本化薬(株)製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020,EOCN-104S,RE-306、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESC N-195X、ESC N-220(何れも商品名)等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン製エピコート807、東都化成(株)製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004(何れも商品名)等のビスフェノールF型エポキシ樹

10

20

30

40

50

脂；東都化成（株）製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000（何れも商品名）等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート604、東都化成（株）製のエポトートYH-434、住友化学工業（株）製のスミ-エポキシELM-120（何れも商品名）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業（株）製のセロキサイド2021（商品名）等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のYL-933、日本化薬（株）製のEPPN-501、EPPN-502（何れも商品名）等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のYL-6056、YX-4000、YL-6121（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬（株）製のEBPS-200、旭電化工業（株）製のEPX-30、大日本インキ化学工業（株）製のEXA-1514（何れも商品名）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート157S（商品名）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートYL-931（商品名）等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学（株）製のTEPIC（商品名）等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂（株）製のブレンマー-DGT（商品名）等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成（株）製のZX-1063（商品名）等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学（株）製のESN-190、ESN-360、大日本インキ化学工業（株）製のHP-4032、EXA-4750、EXA-4700（何れも商品名）等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のHP-7200、HP-7200H（何れも商品名）等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂（株）製のCP-50S、CP-50M（何れも商品名）等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂；1，5-ジヒドロキシナフタレンとビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基に、エピハロルヒドリンを反応させて得られる多官能エポキシ樹脂（国際公開WO 01/024774号公報）；エポキシ基の一部にケトンを付加反応させて得られる1，3-ジオキソラン環を有するエポキシ樹脂（特開2007-176987号公報）等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

【0017】

30

これらのエポキシ樹脂の中でも好ましいのは、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する樹脂であり、より好ましくは、ノボラック型エポキシ樹脂である。

【0018】

上記エポキシ樹脂（a）に、部分的にモノカルボン酸（b）を付加反応させるが、その際、重合禁止剤及び触媒を用いて溶媒中で反応を行うことが好ましく、反応温度は好ましくは50～150、より好ましくは70～120である。上記エポキシ樹脂（a）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸（b）を0.3～0.9モルの割合で反応させるが、好ましくは、0.5～0.9モルである。モノカルボン酸（b）が0.3モル未満では、この後の反応でゲル化する。

【0019】

40

前記モノカルボン酸（b）の代表的なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、-シアノ桂皮酸、-スチリルアクリル酸、-フルフリルアクリル酸などの不飽和基含有モノカルボン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ベントデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸などの飽和脂肪族モノカルボン酸、安息香酸、アルキル安息香酸、アルキルアミノ安息香酸、ハロゲン化安息香酸、フェニル酢酸、アニス酸、ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸などの芳香族モノカルボン酸などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらモノカルボン酸は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。ここで特に好ましいのはア

50

クリル酸、メタクリル酸、安息香酸、及び酢酸である。

【0020】

反応溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。
10

【0021】

反応触媒としては、例えば、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、ナフテン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸やオクトエン酸のリチウム、クロム、ジルコニウム、カリウム、ナトリウム等の有機酸の金属塩などが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの反応触媒は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。
20

【0022】

重合禁止剤としては、例えば、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、フェノチアジンなどが挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの重合禁止剤は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。
30

【0023】

さらに、前記反応生成物(c)のエポキシ基に多塩基酸(d)を付加させるが、反応温度は、好ましくは50～150、より好ましくは70～120である。前記反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を0.2～5.0モルの割合で反応させるが、好ましくは、0.2～2.0モルである。多塩基酸(d)が5.0モルを超えると、多量の未反応の多塩基酸(d)が残り、本発明の硬化性組成物の硬化膜に悪影響を及ぼす。

【0024】

多塩基酸(d)の代表的なものとしては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの多塩基酸は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。これらの中でも、二塩基酸が好ましく、より好ましくは、マロン酸、グルタル酸、マレイイン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸であり、特に好ましくは、マロン酸、マロン酸と他の二塩基酸との混合物である。但し、前記反応生成物(c)のマロン酸と他の二塩基酸との混合物の反応において、(N1)マロン酸と他の二塩基酸との混合物は前記反応生成物(c)に同時に、又は(N2)マロン酸と他の二塩基酸とは時間差で前記反応生成物(c)に、反応させることができる。特に、(N2)は、マロン酸と他の二塩基酸の反応容器への投入時間をずらすことなされる。
40
50

【0025】

前記エポキシ樹脂(a)にモノカルボン酸(b)、次いで多塩基酸(d)を付加させた後、残存するエポキシ基にモノカルボン酸(f)を付加させるが、モノカルボン酸(f)の付加の役割は、反応生成物(e)の重合を抑制するためである。しかし、反応条件及び／又は多塩基酸(d)の種類によっては、モノカルボン酸(f)は必要ない。これは、多塩基酸(d)の反応生成物(c)への付加により、エポキシ基が無くなることによる。反応生成物(e)とモノカルボン酸(f)を反応させる際の温度は、好ましくは 50 ~ 150、より好ましくは 70 ~ 120 である。上記反応生成物(e)のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸(f)を 0.0 ~ 5.0 モルの割合で反応させるが、好ましくは、0.0 ~ 2.0 モルである。モノカルボン酸(f)が 5.0 モルを超えると、多量の未反応のモノカルボン酸(f)が残り、本発明の硬化性組成物の硬化膜に悪影響を及ぼす。
10

【0026】

モノカルボン酸(f)としては、モノカルボン酸(b)と同じものが挙げられる。これらモノカルボン酸は、単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。ここで特に好ましいのはアクリル酸、メタクリル酸、安息香酸、及び酢酸である。

【0027】

得られた反応生成物(g)の酸価は 18 ~ 180 mg KOH / g であるが、好ましくは 30 ~ 150 mg KOH / g、より好ましくは 40 ~ 120 mg KOH / g である。反応生成物(g)の酸価が 18 ~ 180 mg KOH / g の範囲を外れると、最終生成物の特性が十分に得られない恐れがある。
20

【0028】

前記反応生成物(g)の 2 級のアルコール性水酸基に、多塩基酸無水物(h)を反応させて、カルボキシル基含有化合物(A)が得られるが、この反応において、多塩基酸無水物(h)の使用量は、生成するカルボキシル基含有化合物(A)の酸価が、40 ~ 200 mg KOH / g、好ましくは 40 ~ 150 mg KOH / g となるような付加量とする。反応は、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下で、通常、約 50 ~ 150 で行なう。このとき必要に応じて、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物等を触媒として添加してもよい。
30

【0029】

上記多塩基酸無水物(h)としては、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジツク酸、3,6 - エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸等の脂環式二塩基酸無水物；無水コハク酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸等の脂肪族又は芳香族二塩基酸無水物、あるいはビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタントラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族又は芳香族四塩基酸二無水物が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの多塩基酸無水物は、単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。これらの中でも、脂環式二塩基酸無水物が特に好ましい。
40

【0030】

カルボキシル基含有化合物(A)の酸価は、40 ~ 200 mg KOH / g であるが、未反応の多塩基酸(d)及びモノカルボン酸(f)が存在する場合には、固形分酸価は、カルボン酸全体として、200 mg KOH / g を超える場合がある。しかし未反応のカルボン酸は、多量に含まれていなければ、本発明の硬化性組成物の硬化膜に悪影響を及ぼさない。
50

【0031】

尚、カルボキシル基含有化合物(A)のある一つの構造(これを構造1とする)に近い化合物を得ることは可能である。例えば、ノボラック型クレゾール樹脂のフェノール性水酸基に部分的にグリシジルメタクリレートを反応させ、得られた反応生成物の残りのフェノール性水酸基にグリシドールをフェノール性水酸基を残さないような量で反応させ、さらに得られた反応生成物の一級及び二級のアルコール性水酸基に酸無水物を反応させて得られる構造(これを構造2とする)である。しかし、構造1と構造2とは違いがある。つまり、ノボラック型クレゾール樹脂のフェノール性水酸基に部分的にグリシジルメタクリレートを反応させて得られた生成物の残りのフェノール性水酸基にグリシドールを反応させようとすると、各フェノール性水酸基にグリシドール1分子ずつを付加させることはできない。即ち、フェノール性水酸基にグリシドール1分子が付加したところにさらに他のグリシドールが付加した構造も得られる。従って、一般的にはフェノール性水酸基にグリシドールをフェノール性水酸基を残さないように反応させるためには、フェノール性水酸基1当量に対して、グリシドールを1モルを超える割合で反応させる。その結果、構造1と構造2とは、異なる化合物となる。また、構造1は1級のアルコール性水酸基は存在しないが、構造2はグリシドール由来の1級のアルコール性水酸基が存在する又は存在する可能性が大きい。1級のアルコール性水酸基は電気特性を低下させる。従って、1級のアルコール性水酸基を有しないカルボキシル基含有化合物(A)を含有する本発明の硬化性組成物の硬化膜は、優れた電気特性を示す。

【0032】

前記感光性(メタ)アクリレート化合物(B)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの水酸基含有のアクリレート類；ポリエチレンジコールジアクリレート、ポリプロピレンジコールジアクリレートなどの水溶性のアクリレート類；トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多価アルコールの多官能ポリエステルアクリレート類；トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA等の多官能アルコールもしくはビスフェノールA、ビフェノールなどの多価フェノールのエチレンオキサイド付加物及び/又はプロピレンオキサイド付加物のアクリレート類；上記水酸基含有アクリレートのイソシアネート変成物である多官能もしくは单官能ポリウレタンアクリレート；ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル又はフェノールノボラックエポキシ樹脂の(メタ)アクリル酸付加物であるエポキシアクリレート類；カブロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、カブロラクロン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カブロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレートなどのカブロラクトン変性のアクリレート類、及び上記アクリレート類に対応するメタクリレート類などが挙げられる。これらの中でも、1分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレート化合物が好ましい。これらの感光性(メタ)アクリレート化合物は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。これら感光性(メタ)アクリレート化合物の使用目的は、前記カルボキシル基含有化合物(A)の光反応性を上げることにある。室温で液状の感光性(メタ)アクリレート化合物は、光反応性を上げる目的の他、組成物を各種の塗布方法に適した粘度に調整したり、アルカリ水溶液への溶解性を助ける役割も果たす。しかし、室温で液状の感光性(メタ)アクリレート化合物を多量に使用すると、塗膜の指触乾燥性が得られず、また塗膜の特性も悪化する傾向があるので、多量に使用することは好ましくない。感光性(メタ)アクリレート化合物(B)の配合量は、前記カルボキシル基含有化合物(A)100質量部に対して100質量部以下が好ましい。なお、本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートを総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

【0033】

10

20

30

40

50

前記光重合開始剤(C)としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとベンゾインアルキルエーテル類；アセトフェノン、2 , 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、2 , 2 - ジエトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1 , 1 - ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン、N , N - ジメチルアミノアセトフェノン等のアミノアセトフェノン類；2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - t - プチルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2 , 4 - ジメチルチオキサントン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2 , 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2 , 4 , 5 - トリアリールイミダゾール二量体；リボフラビンテトラブチレート；2 - メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2 , 4 , 6 - トリス - s - トリアジン、2 , 2 , 2 - トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、4 , 4 ' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができ、さらにはN , N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N , N - ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル - 4 - ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤を加えることができる。また可視光領域に吸収のあるC G I - 784等(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)のチタノセン化合物等も、光反応を促進するために添加することもできる。特に好ましい光重合開始剤は、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 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - ブタン - 1 - オン等であるが、特にこれらに限られるものではなく、紫外光もしくは可視光領域で光を吸収し、(メタ)アクリロイル基等の不飽和基をラジカル重合せるものであれば、光重合開始剤、光開始助剤に限らず、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。そして、その使用量は前記カルボキシリ含有化合物(A) 100質量部に対して0 . 5 ~ 25質量部の割合が好ましい。

【 0034 】

また、本発明の硬化性組成物は、熱硬化成分を配合させることができる。例えば、オキセタン樹脂、前記したエポキシ樹脂などが挙げられる。

オキセタン樹脂としては、例えば、3 , 7 - ビス(3 - オキセタニル) - 5 - オキサン、3 , 3 ' - (1 , 3 - (2 - メチレニル) プロパンジイルビス(オキシメチレン)) ビス - (3 - エチルオキセタン) 、1 , 4 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、1 , 2 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] エタン、1 , 3 - ビス[(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) メチル] プロパン、エチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニルビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、トリエチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、テトラエチレングリコールビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、トリメチロールプロパントリス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、1 , 4 - ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) ブタン、1 , 6 - ビス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメトキシ) ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス(3 - エチル - 3 - オキセタニルメチル) エーテルなどが挙げられる。これらの熱硬化成分は、単独で又は2種類以上を混合して用

10

20

30

40

50

いることができる。その配合量は、前記カルボキシリ含有化合物（A）100質量部に対して5~100質量部の割合が好ましい。

【0035】

また、本発明の硬化性組成物は、カルボキシリ含有化合物（A）を溶解させ、また組成物を塗布方法に適した粘度に調整するために、有機溶剤を配合することができる。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。有機溶剤の配合量は、用途等に応じた任意の量とすることができます。10 20

【0036】

さらに、本発明の硬化性組成物は、熱硬化触媒を配合することができる。熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、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、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物；アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物などを用いることができる。市販されているものとしては、例えば四国化成（株）製の2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（いずれもイミダゾール系化合物の商品名）、サンアプロ（株）製のU-CAT3503N、U-CAT3502T（いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002（いずれも二環式アミジン化合物及びその塩）などが挙げられる。特に、熱硬化特性を向上させるためであれば、これらに限られるものではなく、環状エーテルを有する化合物の硬化触媒、もしくは環状エーテルを有する化合物とカルボン酸の反応を促進するものであればよく、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。また、密着性付与剤としても機能するグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、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-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、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・イソシアヌル酸付加物等のS-トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれらの化合物を前記硬化触媒と併用する。上記硬化触媒の配合量は通常の量的割合で充分であり、例えばカルボキシリ含有化合物（A）100質量部に対して0.1~20質量部、好ましくは0.5~15.0質量部の割合である。30 40

【0037】

本発明の硬化性組成物には、さらに必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、無定形シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、球状シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の公知慣用の50

無機フィラーを単独で又は2種類以上を配合することができる。これらは塗膜の硬化収縮を抑制し、密着性、硬度などの特性を向上させる目的で用いられる。無機フィラーの配合量は、前記カルボキシル基含有化合物(A)100質量部に対して、10~300質量部、好ましくは30~200質量部の割合が適当である。

【0038】

また、本発明の硬化性組成物は、さらに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、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び/又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤などの公知慣用の添加剤類を配合することができる。10

【0039】

さらに本発明の硬化性組成物は、難燃性を得る目的で、必要に応じて、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、及びアンチモン系難燃剤等の難燃剤を配合することができる。難燃剤の配合量は、前記カルボキシル基含有化合物(A)100質量部に対して、通常1~200質量部、好ましくは5~50質量部である。難燃剤の配合量が上記範囲にあると、組成物の難燃性、はんだ耐熱性及び電気絶縁性とが、高度にバランスされて好適である。20

【0040】

また、本発明の硬化性組成物は、引火性の低下のために、水を添加することもできる。水を添加する場合には、前記カルボキシル基含有化合物(A)のカルボキシル基を、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の3級アミノ基を有する(メタ)アクリレート樹脂で造塩することにより、本発明の硬化性組成物を水になじむようにすることが好ましい。20

【0041】

本発明の硬化性組成物は、支持体と、該支持体上に形成された上記硬化性組成物からなる層とを備えたドライフィルムの形態とすることもできる。好ましくは、上記フィルムの硬化性組成物層上に、さらに剥離可能なカバーフィルムを積層する。30

【0042】

支持体としては、プラスチックフィルムが用いられ、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等のプラスチックフィルムを用いることが好ましい。ここで、支持体の厚さは、10~150μmの範囲で適宜選択される。

【0043】

支持体上の上記硬化性組成物層は、上記硬化性組成物をコンマコーダ、ブレードコーダ、リップコーダ、ロッドコーダ、スクイズコーダ、リバースコーダ、トランスファロールコーダ等で支持体上に均一な厚さに塗布し、加熱・乾燥して溶剤を揮発させて得られる。上記硬化性組成物層の厚さは特に制限がなく、10~150μmの範囲で適宜選択される。40

【0044】

前記カバーフィルムには、一般にポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、テフロン(登録商標)フィルム、表面処理した紙等が用いられる。カバーフィルムは、上記硬化性組成物層との接着力が、上記硬化性組成物層と支持体との接着力よりも小さいものであればよく、特定のものに限定されない。

【0045】

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて希釈して塗布方法に適した粘度に調製される。粘度が調製された硬化性組成物を、例えば、スクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法等の方法により回路形成されたプリント配線板に塗布し、50

例えば約60～100で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させることにより、タックフリーの塗膜を形成できる。

支持体と該支持体上に形成された上記硬化性組成物からなる層とを備えたドライフィルムの形態の場合、回路形成されたプリント配線板にホットロールラミネーター等を用いて前記ドライフィルムを貼り合わせる。このとき、硬化性組成物層が回路形成されたプリント配線板に接触するように該プリント配線板にドライフィルムを貼り合わせる。これにより、前記プリント配線板上に上記硬化性組成物の塗膜を形成することができる。前記硬化性組成物層の上に、さらに剥離可能なカバーフィルムを備えたドライフィルムの場合、前記カバーフィルムを剥がした後、上記硬化性組成物層と回路形成されたプリント配線板が接觸するようにホットロールラミネーター等を用いてドライフィルムとプリント配線板を貼り合わせる。これにより、回路形成されたプリント配線板上に上記硬化性組成物の塗膜を形成することができる。10

【0046】

回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成した後、レーザー光等の活性エネルギー線をパターン通りに直接照射するか、又はパターンを形成したフォトマスクを通して活性エネルギー線を照射して選択的に露光することにより、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してレジストパターンを形成できる。なお、上記ドライフィルムを用いた場合は、支持体を剥がさずに選択的に露光した後、支持体を剥がして、現像する。

レジストパターンを形成した後、さらに、加熱硬化させることにより、または、活性エネルギー線の照射後加熱硬化させることにより、あるいは、加熱硬化させた後、活性エネルギー線を照射して最終硬化（本硬化）させることにより、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性などに優れた硬化膜（硬化物）を形成することができる。20

【0047】

前記アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが適当である。また、レーザー光線なども活性エネルギー線として利用できる。30

【実施例】

【0048】

以下、カルボキシル基含有化合物のいくつかの合成例、硬化性組成物の組成例等を示して本発明の実施例についてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は質量部を意味するものとする。

合成例1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203g/eq.）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート108部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸50.4部、メチルハイドロキノン0.3部及びトリフェニルホスフィン1部を加え、空気を吹き込みながら95～105で7時間反応させた。その後、マレイン酸40.6部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート50部及びメチルハイドロキノン0.2部を加え95～105で4時間反応させ、エポキシ当量44636g/eq.の反応生成物を得た。次いでテトラヒドロ無水フタル酸30.4部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート33部を加え95～105で4時間反応させて、不揮発分63%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価116mgKOH/g、であった。以下、この溶液をA-1と称す。40

【0049】

10

20

30

40

50

合成例 2

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203 g / eq.）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート108部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸50.4部、メチルハイドロキノン0.3部及びトリフェニルホスフィン1部を加え、空気を吹き込みながら95～105で6時間反応させた。その後、マレイン酸40.6部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート50部及びメチルハイドロキノン0.2部を加え95～105で4時間反応させ、エポキシ当量55500 g / eq. の反応生成物を得た。次いで無水フタル酸29.6部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート32部を加え95～105で4時間反応させて、不揮発分63%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価115 mg KOH / g、であった。以下、この溶液をA-2と称す。

【0050】

合成例 3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203 g / eq.）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート108部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸43.2部、酢酸6部、メチルハイドロキノン0.3部及びトリフェニルホスフィン1部を加え、空気を吹き込みながら95～105で6時間反応させた。その後、マレイン酸40.6部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート50部及びメチルハイドロキノン0.2部を加え95～105で4時間反応させ、エポキシ当量44115 g / eq. の反応生成物を得た。次いでテトラヒドロ無水フタル酸15.2部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート23部を加え95～105で4時間反応させて、不揮発分63%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価94 mg KOH / g であった。以下、この溶液をA-3と称す。

【0051】

合成例 4

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203 g / eq.）159.5部及びビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート828（ジャパンエポキシレジン（株）製、エポキシ当量：186 g / eq.）39.9部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート107部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸50.4部、メチルハイドロキノン0.3部及びトリフェニルホスフィン1部を加え、空気を吹き込みながら95～105で6時間反応させた。その後、マレイン酸40.6部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート79部及びメチルハイドロキノン0.2部を加え95～105で4時間反応させ、エポキシ当量48232 g / eq. の反応生成物を得た。次いでテトラヒドロ無水フタル酸15.2部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート9部を加え95～105で4時間反応させて、不揮発分61%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価107 mg KOH / g であった。以下、この溶液をA-4と称す。

【0052】

合成例 5

グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート及びt-ブチルメタクリレートの共重合体溶液（ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、不揮発分50%、重量平均分子量5836、固形分のエポキシ当量：214 g / eq.）428部、アクリル酸57.6部、メチルハイドロキノン0.3部及びトリフェニルホスフィン0.5部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、空気を吹き込みながら95～105で

10時間反応させた。その後、マレイン酸26.7部及びメチルハイドロキノン0.2部を加えて85~95で3時間反応させ、エポキシ当量29479g/eq.の反応生成物を得た。次いでテトラヒドロ無水フタル酸30.4部を加え95~105で4時間反応させて、不揮発分61%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価101mgKOH/gであった。以下、この溶液をA-5と称す。

【0053】

合成例6

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-10(東都化成(株)製、エポキシ当量:206.4g/eq.)206.4部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート113部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸57.6部、メチルハイドロキノン0.3部及びトリフェニルホスフィン1部を加え、空気を吹き込みながら95~105で10時間反応させた。次いで、マロン酸26部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート177部及びメチルハイドロキノン0.2部を加え95~105で6時間反応させ、エポキシ当量2520g/eq.の反応生成物を得た。さらに、マレイン酸13.9部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート13.9部を加え95~105で6時間反応させ、エポキシ当量21577g/eq.の反応生成物を得た。その後、テトラヒドロ無水フタル酸45.6部、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート45.6部を加え95~105で4時間反応させて、不揮発分50%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価132mgKOH/gであった。以下、この溶液をA-6と称す。

【0054】

比較合成例1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエピクロンN-695(大日本インキ化学工業(株)製、エポキシ当量:220g/eq.)220部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート220部を加え、加熱溶解した。次に、メチルハイドロキノン0.46部、トリフェニルホスフィン3.0部を加えた。この混合物を95~105に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら4時間反応させた。この反応生成物を、80~90まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物106部を加え、5時間反応させ、不揮発分65%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価100mgKOH/gであった。以下、この溶液をB-1と称す。

【0055】

比較合成例2

ガス導入管、攪拌装置、冷却管、温度計、及びアルカリ金属水酸化物水溶液の連続滴下用の滴下ロートを備えた反応容器に、フェノール性水酸基当量80g/eq.の1,5-ジヒドロキシナフタレン224部とビスフェノールA型エポキシ樹脂(ジャパンエポキシレジン(株)製、エピコート828、エポキシ当量189g/eq.)1075部を仕込み、窒素雰囲気下にて、攪拌下110で溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン0.65部を添加し、反応容器内の温度を150まで昇温し、温度を150で保持しながら、約90分間反応させ、エポキシ当量452g/当量のエポキシ樹脂(a)を得た。次にフラスコ内の温度を40まで冷却し、エピクロルヒドリン1920部、トルエン1690部、テトラメチルアンモニウムブロマイド70部を加え、攪拌下45まで昇温し保持した。その後、48wt%水酸化ナトリウム水溶液364部を60分間かけて連続滴下し、その後、さらに6時間反応させた。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリン及びトルエンの大半を減圧蒸留して回収し、副生塩とトルエンを含む反応生成物をメチルイソブチルケトンに溶解させ水洗した。有機溶媒層と水層を分離後、有機溶媒層よりメチルイソブチルケトンを減圧蒸留して留去し、エポキシ当量277g/eq.の多核エポキシ樹脂(b)を得た。得られた多核エポキシ樹脂(b)は、エポキシ当量から計算すると、エポキシ樹脂(a)におけるアルコール性水酸基1.98個のうち約1.59個がエポキシ

化されている。従って、アルコール性水酸基のエポキシ化率は約 80 %である。次に、多核エポキシ樹脂（b）277部を攪拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート290部を加え、加熱溶解し、メチルハイドロキノン0.46部と、トリフェニルホスフィン1.38部を加え、95～105に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら4時間反応させた。この反応生成物を、80～90まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物129部を加え、5時間反応させ、不揮発分62%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価100mg KOH/gであった。以下、この溶液をB-2と称す。

【0056】

10

比較合成例3

温度計、窒素導入装置兼アルキレンオキシド導入装置及び攪拌装置を備えたオートクレーブに、昭和高分子（株）製ノボラック型クレゾール樹脂（商品名「ショーノールCRG 951」、フェノール性水酸基当量：119.4g/eq.）119.4部、水酸化カリウム1.19部、トルエン119.4部を仕込み、攪拌しつつ系内を窒素置換し、加熱昇温した。次に、プロピレンオキシド63.8部を徐々に滴下し、125～132、0～4.8kg/cm²で16時間反応させた。その後、室温まで冷却し、この反応溶液に8.9%リン酸1.56部を添加混合し、水酸化カリウムを中和し、不揮発分62.1%、アルコール性水酸基当量が182.2g/eq.であるノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液を得た。これは、フェノール性水酸基1当量当りアルキレンオキシドが平均約1.08モル付加しているものであった。得られたノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液293.0部、アクリル酸43.2部、メタンスルホン酸11.53部、メチルハイドロキノン0.18部、トルエン252.9部を、攪拌機、温度計、空気吹き込み管を備えた反応容器に仕込み、空気を10ml/分の速度で吹き込み、攪拌しながら、110で12時間反応させた。反応により生成した水はトルエンとの共沸混合物として、12.6部の水が留出した。その後、室温まで冷却し、得られた反応溶液を15%水酸化ナトリウム水溶液35.35部で中和し、次いで水洗した。その後、エバポレーターにてトルエンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート149部で置換しつつ留去し、ノボラック型アクリレート化合物溶液を得た。次に、得られたノボラック型アクリレート化合物溶液332.5部、トリフェニルホスフィン1.22部を、攪拌器、温度計、空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を10ml/分の速度で吹き込み、攪拌しながら、テトラヒドロフタル酸無水物60.8部を徐々に加え、95～101で6時間反応させ、不揮発分65%の溶液を得た。このようにして得られたカルボキシル基含有化合物は、酸価84mg KOH/gであった。以下、この溶液をB-3と称す。

20

【0057】

30

光硬化性・熱硬化性組成物の調製及び各組成物の特性値

前記合成例1～6及び比較合成例1～3の各溶液を表1に示す成分及び成分比で配合し、3本ロールミルでそれぞれ混練して、実施例1～6及び比較例1～3の光硬化性・熱硬化性組成物を調整した。

40

【表1】

成分(質量部)	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
A-1	159								
A-2		159							
A-3			159						
A-4				164					
A-5					164				
A-6						200			
B-1							154		
B-2								161	
B-3									154
イルガキュア 907	10	10	10	10	10	10	10	10	10
DETX	1	1	1	1	1	1	1	1	1
EAB	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
DPHA	20	20	20	20	20	20	20	20	20
フタロシアニン ブルー	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫酸バリウム	50	50	50	50	50	50	50	50	50
メラミン	3	3	3	3	3	3	3	3	3
エポトート YDCN704P	41	41	34	38	36	41	36	36	30
RE306	19	19	16	18	17	19	17	17	14
BYK-410	3	3	3	3	3	3	3	3	3
シリコーン KS66	3	3	3	3	3	3	3	3	3
備 考	イルガキュア-907: 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(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) DETX:2, 4-ジエチルチオキサントン(日本化薬(株)製) EAB:4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(保土谷化学工業(株)製) DPHA: ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリ トールヘキサアクリレートの混合物(日本化薬(株)製) エポトートYDCN704P: ノボラック型エポキシ樹脂(東都化成(株)製) RE306:ノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製) BYK-410:だれ止め防止剤(ビックケミ・ジャパン(株)製) シリコーンKS66: シリコーン系消泡剤(信越シリコーン(株)製)								

【0058】

各組成物の特性値を表2に示す。

【表2】

特性	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
(1)現像性	○	○	○	○	○	○	×	×	×
(2)鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	6H	5H	4H	3H
(3)耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(4)耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(5)耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(6)密着性	○	○	○	○	○	○	×	△	○
(7)PCT耐性	○	○	○	○	○	○	×	×	△
(8)無電解金 めつき耐性	○	○	○	○	○	○	×	△	○
(9)白化耐性	○	○	○	○	○	○	△	△	×
(10)電気絶縁性	○	○	○	○	○	○	×	×	○
(11)可撓性	○	○	○	○	○	○	×	△	△

10

20

30

【0059】

各特性値は以下の方法で評価した。

(1) 現像性

表1に示す実施例1～6及び比較例1～3の各硬化性組成物を、スクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて30～40μmの厚さになるように、パターン形成されている銅スルホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を80の熱風乾燥器を用いて30分間乾燥し、1wt%炭酸ナトリウム水溶液で20秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、現像後の状態を目視判定した。

：塗膜が除去された。

×：現像されない部分があった。

40

【0060】

(2) 鉛筆硬度

表1に示す実施例1～6及び比較例1～3の各硬化性組成物を、スクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて30～40μmの厚さになるように、パターン形成されている銅スルホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を80の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥させた。そして、レジストパターンを有するネガフィルムを乾燥させた塗膜に密着させ、紫外線露光装置（（株）オーク製作所製、型式HMW-680GW）を用いて、紫外線を照射した（露光量500mJ/cm²）。次いで1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。その後、150の熱風循環式乾燥炉で60分間加熱硬化を行な

50

い、得られた硬化膜を有する評価基板について、
J I S K 5 4 0 0 に準拠して、鉛筆硬度の試験を行なった。

【 0 0 6 1 】

(3) 耐熱性

上記評価基板を、J I S C 6 4 8 1 の試験方法に従って、2 6 0 のはんだ浴へ10秒浸漬を3回行ない、外観の変化を以下の基準で評価した。ポストフラックス(ロジン系)としては、J I S C 6 4 8 1 に従ったフラックスを使用した。

：外観変化なし

：硬化膜の変色が認められるもの

×：硬化膜の浮き、剥れ、はんだ潜りあり

【 0 0 6 2 】

(4) 耐酸性

上記評価基板を10容量%硫酸水溶液に20で30分間浸漬後取り出し、硬化膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。判定基準は以下のとおりである。

：変化が認められないもの

：ほんの僅か変化しているもの

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの

【 0 0 6 3 】

(5) 耐アルカリ性

10容量%硫酸水溶液を10容量%水酸化ナトリウム水溶液に代えた以外は耐酸性試験と同様の試験を行い評価した。

【 0 0 6 4 】

(6) 密着性

上記評価基板を、J I S D 0 2 0 2 の試験方法に従って、碁盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。

：1 0 0 / 1 0 0

：5 0 / 1 0 0 ~ 9 0 / 1 0 0

×：0 / 1 0 0 ~ 5 0 / 1 0 0

【 0 0 6 5 】

(7) P C T 耐性

上記評価基板の硬化膜のP C T 耐性を、1 2 1 、飽和水蒸気中50時間の条件にて以下の基準で評価した。

：硬化膜にふくれ、剥がれ、変色がないもの。

：硬化膜に若干ふくれ、剥がれ、変色があるもの。

×：硬化膜にふくれ、剥がれ、変色があるもの。

【 0 0 6 6 】

(8) 無電解ニッケルめっき耐性

上記評価基板を、無電解ニッケルめっき、次いで無電解金めっきを行い、外観の変化及びセロハン粘着テープを用いたピーリング試験を行ない、硬化膜の剥離状態を判定した。

：外観変化もなく、硬化膜の剥離も全くない。

：外観の変化はないが、硬化膜にわずかに剥れがある。

×：硬化膜の浮きが見られ、めっき潜りが認められ、ピーリング試験で硬化膜の剥れが大きい。

【 0 0 6 7 】

(9) 白化耐性

上記評価基板を60の湯の中に10分間浸漬し、取り出した後、室温まで自然冷却したときの硬化膜の表面状態を以下の基準で評価した。

：外観の変化がない。

：外観が僅かに白く濁っている。

10

20

30

40

50

×：外観が白く濁っている。

【0068】

(10) 電気絶縁性

パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板の代わりに、IPCで定められたプリント回路基板(厚さ1.6mm)のBパターンを用い、前記の方法にて硬化性組成物の塗布、硬化を行ない、得られた硬化膜の電気絶縁性を以下の基準にて評価した。

加湿条件：温度121℃、湿度85%RH、印加電圧5V、100時間。

測定条件：測定時間60秒、印加電圧500V。

：加湿後の絶縁抵抗値 10^9 Ω以上、銅のマイグレーションなし。

：加湿後の絶縁抵抗値 10^9 Ω以上、銅のマイグレーションあり。

×：加湿後の絶縁抵抗値 10^8 Ω以下、銅のマイグレーションあり。

【0069】

(11) 可撓性

パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板の代わりに、ポリエステルフィルムを用い、前記の方法にて硬化性組成物の塗布、硬化を行ない、その後ポリエステルフィルムから硬化塗膜をはがし、長さ5cm、幅2cmの評価フィルムを得た。得られたフィルムを折り曲げ、以下の基準にて評価した。

：フィルムを170°折り曲げて割れなかったもの。

：フィルムを170°折り曲げると割れるが、160°折り曲げて割れなかったもの。

×：フィルムを160°折り曲げて割れたもの。

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明の光硬化性・熱硬化性組成物は、現像性に優れ、且つ、前記したような諸特性に優れた硬化物が得られるため、ソルダーレジスト、エッチングレジスト、メッキレジスト、多層配線板の層間絶縁層、テープキャリアパッケージの製造に用いられる永久マスク、フレキシブル配線基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、ドライフィルム用レジスト、インクジェット用レジストなどの用途にも有用である。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 池上 幸一
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 西川 哲平
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 大同 弘子
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 乾 稚英子
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 樋口 優也
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

(72)発明者 濱田 亘人
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

審査官 中村 博之

(56)参考文献 特開2004-067815(JP,A)
特開平08-062840(JP,A)
特開2002-014467(JP,A)
特開2010-070663(JP,A)
特開2010-002692(JP,A)
特開2007-206370(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 004 - 7 / 18