

(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2010-24336

(P2010-24336A)

(43) 公開日 平成22年2月4日(2010.2.4)

(51) Int.Cl.

C08G 59/42 (2006.01)

F I

C08G 59/42

テーマコード (参考)

4 J O 3 6

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2008-186763 (P2008-186763)
 (22) 出願日 平成20年7月18日 (2008.7.18)

(71) 出願人 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 100095670
 弁理士 小林 良平
 (74) 代理人 100155228
 弁理士 市岡 牧子
 (72) 発明者 西川 哲平
 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) 【要約】 (修正有)

【課題】現像性に優れ、且つ、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT(プレッシャー・クッカー・テスト)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。

【解決手段】アルカリ現像可能な硬化性組成物は、(A)特定の4つの化学構造単位から成り、エポキシ当量3000g/eq.以上、且つ有機溶剤に可溶であるカルボキシル基含有ノボラック型樹脂、(B)カルボキシル基含有化合物、(C)感光性(メタ)アクリレート化合物、及び(D)光重合開始剤を含有する。

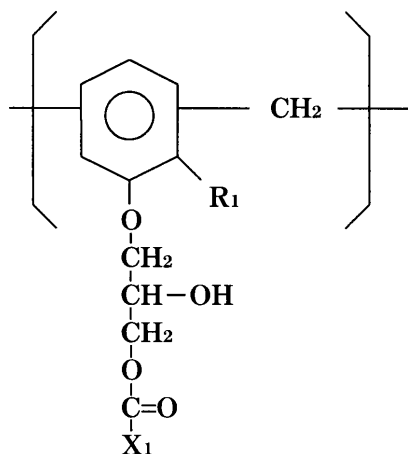
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

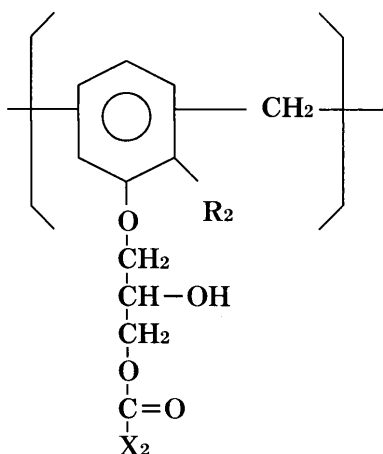
【請求項 1】

(A) 下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示される構造単位から成り、エポキシ当量3000g/eq.以上、且つ有機溶剤に可溶であることを特徴とするカルボキシル基含有ノボラック型樹脂

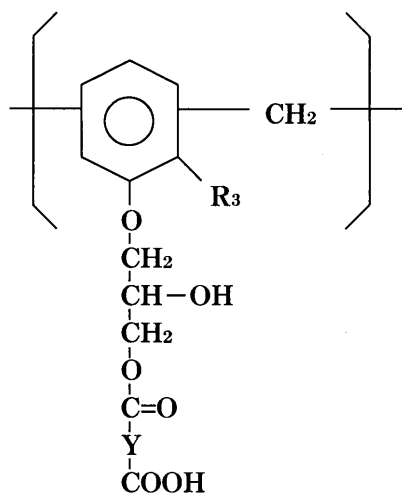
【化 1】



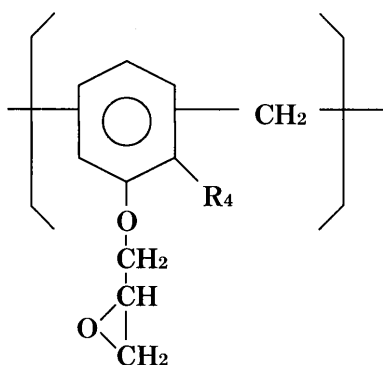
(1)



(2)



(3)



(4)

(式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ水素原子又はメチル基を表し、 X_1 、 X_2 は同一又は異なるモノカルボン酸残基を表し、 Y はジカルボン酸残基を表す。)、

(B) カルボキシル基含有化合物、

(C) 感光性(メタ)アクリレート化合物、及び

(D) 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】

前記一般式(1)、(2)において、 X_1 、 X_2 がそれぞれ不飽和基含有モノカルボン酸残基である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記一般式(1)、(2)において、 X_1 が不飽和基含有モノカルボン酸残基、 X_2 が不飽和基を含有しないモノカルボン酸残基である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

10

20

30

40

50

前記一般式(1)、(2)において、 X_1 、 X_2 がそれぞれ不飽和基を含有しないモノカルボン酸残基である請求項1に記載の硬化性組成物。

【請求項5】

ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、同一又は異なる不飽和基含有モノカルボン酸(b)及び不飽和基含有モノカルボン酸(b')を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を付加反応させて得られる請求項2に記載の硬化性組成物。

【請求項6】

ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸(b)を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物(c')のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を部分的に付加反応させ、さらに得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸(b')を付加反応させて得られる請求項2に記載の硬化性組成物。

10

【請求項7】

ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸(b)を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物(c')のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を部分的に付加反応させ、さらに得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、不飽和基を含有しないモノカルボン酸(f)を付加反応させて得られる請求項3に記載の硬化性組成物。

【請求項8】

ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸(b)及び不飽和基を含有しないモノカルボン酸(f)を部分的に付加反応させ、次いで得られた反応生成物(g)のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を付加反応させて得られる請求項3に記載の硬化性組成物。

20

【請求項9】

ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、不飽和基を含有しないモノカルボン酸(f)を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物(h)のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を部分的に付加反応させ、さらに得られた反応生成物(i)のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸(b)を付加反応させて得られる請求項3に記載の硬化性組成物。

30

【請求項10】

前記不飽和基含有モノカルボン酸(b)がアクリル酸又はメタクリル酸である請求項5～9のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項11】

前記ジカルボン酸(d)が反応溶媒に可溶及び/又は反応温度で溶媒中に融けるカルボン酸である請求項5～10のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれかに記載の硬化性組成物から成る硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【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、特にカルボキシ基含有ノボラック型樹脂を含有する硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【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組成物としては、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光及び熱硬化性樹脂を用いた組成物が主流になっている。例えば、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樹脂を用いた硬化性組成物(特許文献1参照)

50

、 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樹脂を用いた硬化性組成物（特許文献 2 参照）等が挙げられる。

【 0 0 0 3 】

このように、従来より幾つかの硬化性組成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。

近年の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、これに対応してソルダーレジスト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を製造する場合、従来市販されている硬化性組成物では現像性が十分でなく、高密度化に対応した解像性に乏しい。また、従来の硬化性組成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、可撓性の低下や高温及び高湿下での電気絶縁性の低下及び白化現象が問題となっている。

【 0 0 0 4 】

可撓性の問題を解決する方法として、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、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その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を用いた硬化性組成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と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の反応生成物と、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 / 又はその無水物との反応生成物であってカルボキシル基を有する感光性プレポリマーを用いた硬化性組成物が開示されている。

【 0 0 0 5 】

さらに、特許文献 5 には、2 個以上のグリシジル基を 1 分子内にもつエポキシ樹脂とエチレン性不飽和モノカルボン酸及び多塩基酸とを所定の割合で反応させ、得られた反応物の 1 級及び / 又は 2 級のヒドロキシル基の一部をエチレン性不飽和モノカルボン酸の塩化物でエステル化反応させ、さらに得られた反応物に残存するヒドロキシル基の一部または全てを多塩基酸及び / 又は多塩基酸無水物でエステル化反応させて得られるビニルエステル樹脂を用いた硬化性組成物が開示されている。

上記硬化性組成物を用いて得られたレジスト膜は可撓性には優れている。しかし、上記硬化性組成物では、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 6 】

一方、可撓性、さらには電気絶縁性の問題を解決する硬化性組成物として、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感光性樹脂を用いた硬化性組成物（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感光性樹脂を用いた硬化性組成物（特許文献 7 参照）等が提案されている。しかしながら、これらの組成物は現像性に劣る。また、上記組成物を用いてレジストを形成した高密度化のプリント配線板は、高温及び高湿下での電気絶縁性には優れているが、硬度が低く、白化する。

【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

10

20

30

40

50

【特許文献４】特開平 9 - 5 9 9 7 号公報

【特許文献５】特開 2 0 0 4 - 0 6 7 8 1 5 号公報

【特許文献６】国際公開 W O 0 2 / 0 2 4 7 7 4 A 1 公報

【特許文献７】特開 2 0 0 5 - 9 1 7 8 3 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

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、P C T（プレッシャー・クッカー・テスト）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た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。

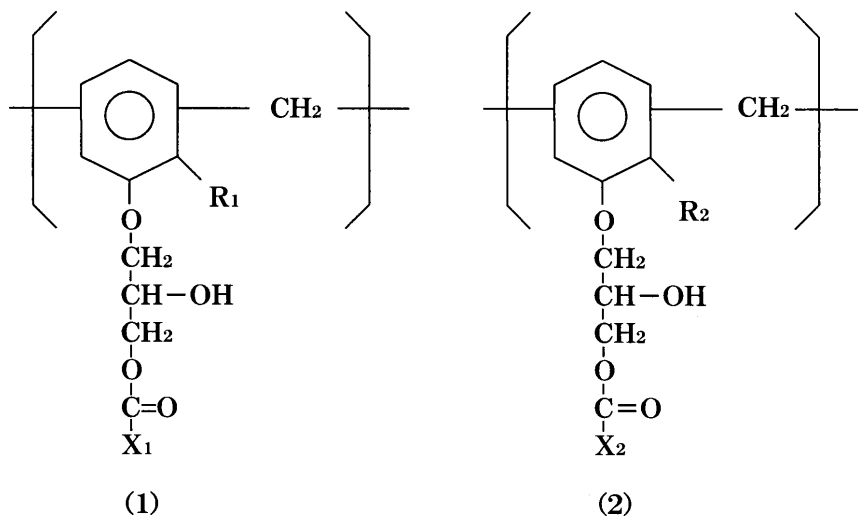
10

【課題を解決するための手段】

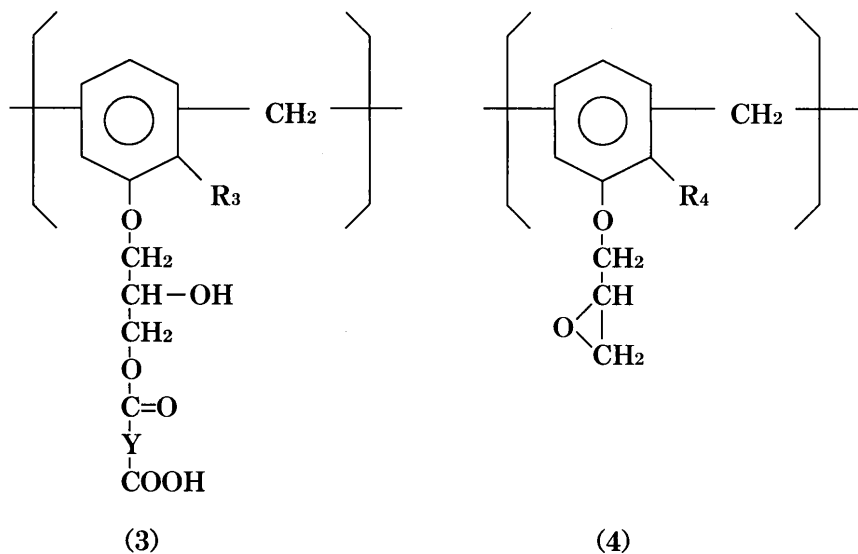
【 0 0 0 8 】

上記目的を達成するために成された本発明に係るアルカリ現像可能な硬化性組成物は、
（Ａ）下記一般式（１）、（２）、（３）及び（４）で示される構造単位から成り、エポキシ当量 3 0 0 0 g / e q . 以上で、且つ有機溶剤に可溶であるカルボキシル基含有ノボラック型樹脂

【化 1】



20



30

40

（式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ水素原子又はメチル基、 X_1 、 X_2 は同一又は異なるモノ

50

カルボン酸残基、Yはジカルボン酸残基を表わす。）、

(B)カルボキシル基含有化合物、

(C)感光性(メタ)アクリレート化合物、及び

(D)光重合開始剤

を含有することを特徴とする。

【0009】

本発明の具体的な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ノボラック型樹脂は、上記一般式(1)、(2)において、 X_1 、 X_2 がそれぞれ不飽和基含有モノカルボン酸残基、又は X_1 が不飽和基含有モノカルボン酸残基、 X_2 が不飽和基を含有しないモノカルボン酸残基、又は X_1 、 X_2 がそれぞれ不飽和基を含有しないモノカルボン酸残基である。

10

【0010】

より具体的な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ノボラック型樹脂は、カルボキシル基含有ノボラック型樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、同一又は異なる不飽和基含有モノカルボン酸(b)及び不飽和基含有モノカルボン酸(b')を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を付加反応させて得られる、又は上記ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸(b)を部分的に付加反応させ、次いで得られた反応生成物(c')のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を部分的に付加反応させ、さらに得られた反応生成物(e)のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸(b')を付加反応させて得られる、又は上記反応生成物(e)のエポキシ基に、不飽和基を含有しないモノカルボン酸(f)を付加反応させて得られる、又は上記ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、部分的に不飽和基含有モノカルボン酸(b)及び不飽和基を含有しないモノカルボン酸(f)を付加反応させ、次いで得られた反応生成物(g)のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を付加反応させて得られる、又は上記ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、部分的に不飽和基を含有しないモノカルボン酸(f)を付加反応させ、次いで得られた反応生成物(h)のエポキシ基に、部分的にジカルボン酸(d)を付加反応させ、さらに得られた反応生成物(i)のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸(b)を付加反応させて得られるが、上記不飽和基含有モノカルボン酸(b)がアクリル酸又はメタクリル酸であり、上記ジカルボン酸(d)が反応溶媒に可溶及び/又は反応温度で溶媒中に溶けるカルボン酸が好ましい。

20

30

【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十分に満足し、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、前記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示される構造単位から成るノボラック型カルボキシル基含有樹脂及びカルボキシル基含有化合物を含む組成物が、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。

40

【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ノボラック型樹脂は、二級のアルコール性水酸基がどの側鎖にも存在するために優れた現像性が得られ、しかも不飽和基やカルボキシル基が、それぞれ側鎖の末端に位置するため、反応性に優れ、この樹脂にカルボキシル基含有化合物、感光性(メタ)アクリレート化合物、及び光重合

50

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。

【0014】

以下、本発明の硬化性組成物について詳細に説明する。

まず、本発明の成分であるカルボキシル基含有ノボラック型樹脂(A)は、モノカルボン酸残基やカルボキシル基が、それぞれ側鎖の末端に位置し、しかもすべての側鎖に二級アルコール性水酸基を有するが、どの側鎖にも一級アルコール性水酸基は存在しないところに特徴がある。このような構造は、種々の方法によって得ることができる。例えば、ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、モノカルボン酸(bf)及びこれと同一又は異なるモノカルボン酸(b'f)を部分的に付加反応させ、次いで得られた反応生成物(ch)の残りのエポキシ基にジカルボン酸(d)を付加反応させる方法(以下、この方法によって得られる構造をKと称す。)、ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、部分的にモノカルボン酸(bf)を付加反応させ、次いで得られた反応生成物(c'h)のエポキシ基に、部分的にジカルボン酸(d)を付加反応させ、さらに得られた反応生成物(ei)の残りのエポキシ基に、モノカルボン酸(b'f)を付加反応させる方法(以下、この方法によって得られる構造をNと称す。)などが挙げられるが、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。

10

20

30

40

50

【0015】

構造Kを得るために、前記ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、モノカルボン酸(bf)及びこれと同一又は異なるモノカルボン酸(b'f)を部分的に付加反応させて、反応生成物(ch)を得るが、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。上記ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸(bf)及び(b'f)を合計で0.3~0.9モルの割合で反応させることが好ましいが、より好ましくは、0.5~0.8モルである。モノカルボン酸(bf)及び(b'f)が合計で0.3~0.9モルの範囲を外れると、この後の反応でゲル化、又は最終生成物の現像性が十分に得られない恐れがある。モノカルボン酸(bf)及び/又は(b'f)が、不飽和基含有モノカルボン酸である場合には、最終生成物の光硬化性が得られる。

【0016】

前記モノカルボン酸(bf)及び(b'f)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、 α -シアノ桂皮酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -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、ペンタデシル酸、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。これら不飽和基を含有しないモノカルボン酸は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。ここで好ましいのは、アクリル酸、メタクリル酸、及び酢酸である。

【0017】

反応溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；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。これらの反応剤（有機溶剤）は、単独で又は２種類以上の混合物として使用することができる。

【００１８】

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く、単独で又は２種以上を混合して使用してもかまわない。

10

【００１９】

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く、単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

【００２０】

前記反応生成物（ｃｈ）のエポキシ基に、エポキシ基１当量に対して、ジカルボン酸（ｄ）を１．０モル以上の割合で付加反応させて、本発明の組成物の一成分であるカルボキシル基含有ノボラック型樹脂の構造Ｋが得られるが、その際ジカルボン酸（ｄ）は、反応溶媒に可溶及び／又は反応温度で溶媒中に融けるものが好ましい。反応溶媒に不溶及び／又は反応温度で溶媒中に融けないジカルボン酸（ｄ）を反応生成物（ｃｈ）に付加反応させようとする、ジカルボン酸（ｄ）が反応生成物（ｃｈ）に十分に付加しない、又はゲル化する恐れがあるからである。反応温度は、好ましくは５０～１５０、より好ましくは７０～１２０である。前記ノボラック型エポキシ樹脂（ａ）、モノカルボン酸（ｂｆ）及びジカルボン酸（ｄ）の反応量は、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ）のエポキシ基１当量に対して、モノカルボン酸（ｂｆ）及びジカルボン酸（ｄ）の合計で０．９４～１当量が好ましい。また、反応生成物のエポキシ当量は３０００ｇ／ｅｑ．以上であるが、好ましくは、５０００ｇ／ｅｑ．以上である。エポキシ当量が３０００ｇ／ｅｑ．以下では、ゲル化し有機溶剤に不溶となり、又は高分子化により最終生成物の現像性が十分に得られない。

20

30

【００２１】

前記ジカルボン酸（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、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、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等が挙げられる。それらの１種又は２種以上を使用することができる。ここで好ましいのは、反応溶媒に可溶及び／又は反応温度で溶媒中に融けるジカルボン酸（ｄ）であり、好ましいのは、マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸である。

40

【００２２】

また、ノボラック型エポキシ樹脂（ａ）のエポキシ基に、部分的にモノカルボン酸（ｂｆ）を付加反応させ、得られた反応生成物（ｃ'ｈ）のエポキシ基に、部分的にジカルボン酸（ｄ）を付加反応させ、さらに得られた反応生成物（ｅｉ）の残りのエポキシ基に、モノカルボン酸（ｂ'ｆ）を付加反応させて、本発明のカルボキシル基含有ノボラック型樹脂の構造Ｎが得られるが、モノカルボン酸（ｂｆ）及び（ｂ'ｆ）の付加の役割は、ジカルボン酸（ｄ）の反応生成物（ｃ'ｈ）に対する架橋反応を抑制するためである。それ故、反応生成物（ｃ'ｈ）とジカルボン酸（ｄ）の反応時間を長くしてはならない。これらの反応時間が長いとジカルボン酸（ｄ）が、反応生成物（ｃ'ｈ）の架橋剤として働く恐れがあるからである。反応温度は、好ましくは５０～１５０、より好ましくは７０～

50

120 である。又、上記ノボラック型エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (b'f) を 0.3 ~ 0.85 モルの割合で反応させ、得られた反応生成物 (c'h) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、ジカルボン酸 (d) を 0.3 ~ 0.95 モルの割合で反応させることが好ましい。このようにして得られた反応生成物 (e i) の残りのエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、モノカルボン酸 (b'f) を 1.0 モル以上の割合で反応させることが好ましい。

【0023】

上記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂 (A) の酸価は、好ましくは 20 ~ 131 mg KOH / g、より好ましくは 33 ~ 111 mg KOH / g である。これらの範囲により、本発明の硬化性組成物は、現像性のみならず、他の諸特性においても優れた特性をもつことになる。

10

【0024】

次に、カルボキシル基含有化合物 (B) は、1 分子中に少なくとも 1 個、好ましくは 2 個以上のカルボキシル基を有する化合物である。具体的には、それ自体がエチレン性不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有化合物及びエチレン性不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有感光性化合物のいずれも使用可能であり、特定のものに限定されるものではないが、特に以下に列挙するような化合物を好適に使用できる。

【0025】

(1) 不飽和カルボン酸と不飽和二重結合を有する化合物を共重合させることによって得られるカルボキシル基含有化合物、

20

(2) 不飽和カルボン酸と不飽和二重結合を有する化合物の共重合体にエチレン性不飽和基をペンダントとして付加させることによって得られるカルボキシル基含有感光性化合物、

(3) エポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、不飽和カルボン酸を反応させ、生成した二級の水酸基に飽和又は不飽和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感光性化合物、

(4) 不飽和二重結合を有する酸無水物と不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、水酸基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性化合物、

(5) 1 分子中に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸のカルボキシル基をエステル化反応させ、生成した水酸基にさらに飽和又は不飽和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感光性化合物、

30

(6) 不飽和二重結合を有する化合物とグリシジル (メタ) アクリレート共重合体のエポキシ基に、1 分子中に 1 つのカルボキシル基を有し、エチレン性不飽和結合を持たない有機酸を反応させ、生成した二級の水酸基に飽和又は不飽和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、

(7) 水酸基含有ポリマーに飽和又は不飽和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、

(8) 水酸基含有ポリマーに飽和又は不飽和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に、エポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物をさらに反応させて得られるカルボキシル基含有感光性化合物、

40

(9) 1 分子中に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物と、不飽和モノカルボン酸と、1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基と、エポキシ基と反応する水酸基以外の 1 個の他の反応性基を有する化合物との反応生成物に、飽和又は不飽和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感光性化合物、

(10) 1 分子中に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物と、不飽和モノカルボン酸と、1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基と、エポキシ基と反応する水酸基以外の 1 個の他の反応性基を有する化合物との反応生成物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物と、不飽和基含有モノイソシアネートとの反応生成物からなる不飽和基含有ポリカ

50

ルボン酸ウレタン化合物、

(11) 1分子中に少なくとも2個のオキセタン環を有する多官能オキセタン化合物に不飽和モノカルボン酸を反応させ、得られた変性オキセタン化合物中の一級水酸基に対して飽和又は不飽和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感光性化合物、

(12) ビスエポキシ化合物とジカルボン酸との反応生成物に、不飽和二重結合を導入し、引き続き飽和又は不飽和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感光性化合物、

(13) ビスエポキシ化合物とビスフェノール類との反応生成物に、不飽和二重結合を導入し、引き続き飽和又は不飽和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感光性化合物、及び

(14) ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシド及び/又は環状カーボネートとの反応生成物に不飽和モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性化合物。

【0026】

上記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂(A)とカルボキシル基含有化合物(B)の配合割合は、質量比でA:B=20:80~80:20が好ましいが、より好ましくは、A:B=30:70~70:30である。A:B=20:80~80:20の範囲外では、十分な特性が得られない恐れがある。また、上記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂(A)とカルボキシル基含有化合物(B)の酸価は、20~200mg KOH/gであるが、好ましくは33~150mg KOH/gである。これらの範囲により、本発明の硬化性組成物は、現像性のみならず、他の諸特性においても優れた特性をもつことになる。

【0027】

前記感光性(メタ)アクリレート化合物(C)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；ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリ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単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；カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレートなどのカプ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アクリレート類などが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。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ノボラック型樹脂(A)とカルボキシル基含有化合物(B)の混合物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(C)の配合量は、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂(A)とカルボキシル基含有化合物(B)の混合物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

10

20

30

40

50

」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。

【0028】

前記光重合開始剤（D）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-ブ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シ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種類以上の混合物として使用でき、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amilエステル、ベンチル-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CGI-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シド、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させるものであれば、光重合開始剤、光開始助剤に限らず、単独であるいは複数併用して使用できる。そして、その使用量は前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）とカルボキシル基含有化合物（B）の混合物100質量部に対して0.5～25質量部の割合が好ましい。

【0029】

また、本発明の硬化性組成物は、カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）とカルボキシル基含有化合物（B）の熱硬化性を促進させる目的で、熱硬化成分を配合させることができる。前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）とカルボキシル基含有化合物（B）のカルボキシル基と熱によって反応するものであれば、どのようなものでも良い。一般的には、エポキシ樹脂、オキサタン樹脂などが挙げられる。

【0030】

エポキシ樹脂としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート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 Y L 9 0 3、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン 1 5 2、エピクロン 1 6 5、東都化成（株）製のエポトート Y D B - 4 0 0、Y D B - 5 0 0、ダウケミカル（株）製の D . E . R . 5 4 2、住友化学工業（株）製のスミ - エポキシ E S B - 4 0 0、E S B - 7 0 0（何れも商品名）等のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート 1 5 2、エピコート 1 5 4、ダウケミカル（株）製の D . E . N . 4 3 1、D . E . N . 4 3 8、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン N - 7 3 0、エピクロン N - 7 7 0、エピクロン N - 8 6 5、東都化成（株）製のエポトート Y D C N - 7 0 1、Y D C N - 7 0 4、日本化薬（株）製の E P P N - 2 0 1、E O C N - 1 0 2 5、E O C N - 1 0 2 0、E O C N - 1 0 4 S、R E - 3 0 6、住友化学工業（株）製のスミ - エポキシ E S C N - 1 9 5 X、E S C N - 2 2 0（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 8 3 0、ジャパンエポキシレジン製エピコート 8 0 7、東都化成（株）製のエポトート Y D F - 1 7 0、Y D F - 1 7 5、Y D F - 2 0 0 4（何れも商品名）等のビスフェノール F 型エポキシ樹脂；東都化成（株）製のエポトート S T - 2 0 0 4、S T - 2 0 0 7、S T - 3 0 0 0（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 6 0 4、東都化成（株）製のエポトート Y H - 4 3 4、住友化学工業（株）製のスミ - エポキシ E L M - 1 2 0（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 2 0 2 1（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 Y L - 9 3 3、日本化薬（株）製の E P P N - 5 0 1、E P P N - 5 0 2（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 Y L - 6 0 5 6、Y X - 4 0 0 0、Y L - 6 1 2 1（何れも商品名）等のビスフェノール型もしくはビス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 E B P S - 2 0 0、旭電化工業（株）製の E P X - 3 0、大日本インキ化学工業（株）製の E X A - 1 5 1 4（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 1 5 7 S（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 Y L - 9 3 1（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 T E P I C（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 D G T（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 Z X - 1 0 6 3（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 E S N - 1 9 0、E S N - 3 6 0、大日本インキ化学工業（株）製の H P - 4 0 3 2、E X A - 4 7 5 0、E X A - 4 7 0 0（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 H P - 7 2 0 0、H P - 7 2 0 0 H（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 C P - 5 0 S、C P - 5 0 M（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；さらにヒダントイン型エポキシ樹脂、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 W O 0 1 / 0 2 4 7 7 4 号公報）、エポキシ基の一部にケトンが付加反応させて得られる 1, 3 - ジオキサラン環を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。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 - ノナン、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。

【0031】

前記したような熱硬化成分は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることが
できる。これらの熱硬化成分は、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂(A)とカルボ
キシル基含有化合物(B)の混合物との熱硬化により、レジストの密着性、耐熱性等の特
性を向上させる。その配合量は、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂(A)とカル
ボキシル基含有化合物(B)の混合物100質量部に対して10質量部以上、100質量
部以下の割合で充分であり、好ましくは15~60質量部の割合である。熱硬化成分の配
合量が上記範囲未満の場合、硬化膜の吸湿性が高くなってPCT耐性が低下し易くなり、
また、はんだ耐熱性や無電解めっき耐性も低くなり易い。一方、上記範囲を超えると、塗
膜の現像性や硬化膜の無電解めっき耐性が悪くなり、またPCT耐性も劣ったものとなる
。電子材料用としては、熱硬化成分は、エポキシ樹脂が好ましいが、その中でも、1分子
中にエポキシ基を2個以上有する多官能エポキシ樹脂が好ましい。

10

【0032】

また、本発明の硬化性組成物は、カルボキシル基含有ノボラック型樹脂(A)、カルボ
キシル基含有化合物(B)及び熱硬化成分を溶解させ、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。

20

【0033】

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種類以上の混合物として使用す
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る。

30

【0034】

また、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；ジシアンジアミド、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、2P4BH
Z、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

40

50

- C A T 3 5 0 3 N、U - C A T 3 5 0 2 T (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)、D B U、D B N、U - C A T S A 1 0 2、U - C A T 5 0 0 2 (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種以上を混合して使用してもかまわない。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、例えばカルボキシル基含有ノボラック型樹脂(A)とカルボキシル基含有化合物(B)の混合物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。

10

【0035】

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無機フィラーを単独で又は2種以上配合することができる。これら無機フィラー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ノボラック型樹脂(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。

20

【0036】

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、ヒドロキノン、ヒ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ような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

30

【0037】

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ノボラック型樹脂(A)とカルボキシル基含有化合物(B)の混合物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が、高度にバランスされて好適である。

40

【0038】

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ノボラック型樹脂(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。

【0039】

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。

50

【 0 0 4 0 】

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。前記支持体の厚さは、10～150 μmの範囲で適宜選択される。

【 0 0 4 1 】

支持体上の硬化性組成物層は、上記硬化性組成物をコンマコート、ブレードコート、リップコート、ロッドコート、スクイズコート、リバーコート、トランスファロールコート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。硬化性組成物層の厚さについて特に制限はないが、10～150 μmの範囲で適宜選択される。

10

【 0 0 4 2 】

前記カバーフィルムとしては、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。前記カバーフィルムは、当該カバーフィルムと前記硬化性組成物層との接着力が、前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。

【 0 0 4 3 】

以上のような組成を有する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整する。これを例えば、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷法、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塗布し、例えば約60～100の温度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。また、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貼り合わせる（上記硬化性組成物層と回路形成されたプリント配線板とが接触するように貼り合わせる）ことにより、回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成することができる。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備えたドライフィルムの場合、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とが接触するようにホットロールラミネーター等を用いて貼り合わせ、回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成することができる。

20

30

【 0 0 4 4 】

回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成した後（上記ドライフィルムを用いた場合は、支持体を剥がさず）、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選択的に活性エネルギー線により露光し、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（上記ドライフィルムを用いた場合、露光後、支持体を剥がし、現像する）。その後さらに、加熱硬化のみ、又は活性エネルギー線の照射後加熱硬化もしくは加熱硬化後活性エネルギー線の照射で最終硬化（本硬化）させることにより、電気絶縁性、PCT耐性、密着性、はんだ耐熱性、耐薬品性、無電解金めっき耐性などに優れた硬化膜（硬化物）が形成される。

40

【 0 0 4 5 】

上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。

また、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、超高圧水銀灯、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。その他、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。

【 実施例 】

【 0 0 4 6 】

以下、実施例等を示して本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれら実施

50

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。

【0047】

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: 203) 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 293部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2部、メチルヒドロキノン 0.2部及びトリフェニルホスフィン 3部を加え、空気を吹き込みながら 95~105℃で3時間反応させた。その後、マレイン酸 46.4部及びメチルヒドロキノン 0.3部を加え 95~105℃で4時間反応させ、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ノボラック型樹脂の溶液は、酸価 78 mg KOH/g、エポキシ当量 9013 g/eq.であった。以下、この溶液を A-1 と称す。

10

【0048】

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) 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 305部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2部、メチルヒドロキノン 0.2部及びトリフェニルホスフィン 3部を加え、空気を吹き込みながら 95~105℃で3時間反応させた。その後、フタル酸 66.4部及びメチルヒドロキノン 0.3部を加え 95~105℃で4時間反応させ、不揮発分 51%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ノボラック型樹脂の溶液は、酸価 72 mg KOH/g、エポキシ当量 6744 g/eq.であった。以下、この溶液を A-2 と称す。

20

【0049】

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) 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 292部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 36部、メチルヒドロキノン 0.2部及びトリフェニルホスフィン 3部を加え、空気を吹き込みながら 95~105℃で3時間反応させた。その後、マレイン酸 46.4部及びメチルヒドロキノン 0.3部を加え 95~105℃で2時間、さらに酢酸 6部を加え 95~105℃で4時間反応させ、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ノボラック型樹脂の溶液は、酸価 77 mg KOH/g、エポキシ当量 5194 g/eq.であった。以下、この溶液を A-3 と称す。

30

【0050】

合成例 4

合成例 3 の酢酸 6部に代えてアクリル酸 7.2部を用い、合成例 3 と同じようにして反応させ、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ノボラック型樹脂の溶液は、酸価 79 mg KOH/g、エポキシ当量 5530 g/eq.であった。以下、この溶液を A-4 と称す。

40

【0051】

合成例 5

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) 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 291部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 36部、酢酸 6部、メチルヒドロキノン 0.2部及びトリフェニルホスフィン 3部を加え、空気を吹き込みながら 95~105℃で3時間反応させた。その後、マレイン酸 46.4部及びメチルヒドロキノン 0.3部を加え 95

50

～ 105 で4時間反応させ、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ノボラック型樹脂の溶液は、酸価77mg KOH / g、エポキシ当量7911g / eq.であった。以下、この溶液をA - 5と称す。

【0052】

合成例6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1001（ジャパンエポキシレジン（株）製、エポキシ当量：483）483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238部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸72部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン3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、テトラヒドロフタル酸無水物107部及びメチルヒドロキノン0.3部を加え90～100 で7時間反応させ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート424部を加え、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樹脂の溶液は、酸価60mg KOH / gであった。以下、この溶液をA - 6と称す。

10

【0053】

合成例7

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：214g / eq.）428部、アクリル酸72部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン1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8時間反応させた。その後、テトラヒドロフタル酸無水物55部及びメチルヒドロキノン0.2部を加え95～105 で9時間反応させ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート127部を加えて不揮発分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樹脂の溶液は、酸価60mg KOH / gであった。以下、この溶液をA - 7と称す。

20

【0054】

合成例8

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：220）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、メチルヒドロキノン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樹脂の溶液は、酸価100mg KOH / gであった。以下、この溶液をA - 8と称す。

30

【0055】

硬化性組成物の評価

（1）現像性

前記合成例1～8で得られた溶液を、表1に示す成分および配合組成（数値は質量部である）に従ってそれぞれ配合し、3本ロールミルでそれぞれ別々に混練して各硬化性組成物を調製した。表1中、イルガキュアー907は重合開始剤、DPHAは感光性アクリレート化合物である。

40

【0056】

【表 1】

成分(質量部)	組成例					比較組成例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
A-1	120									
A-2		118								
A-3			120							
A-4				120						
A-5					120					
A-6	80	80	80			200			80	
A-7				80	80		200			80
A-8								154	93	93
イルガキュア 907	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
DPHA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
フタロシアン ブルー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫酸バリウム	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
メラミン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
YDCN704P	25	24	25	25	25	22	22	36	30	30
RE306	12	11	12	12	12	10	10	17	14	14
BYK-410	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
シリコーン KS66	3	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) 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) BYK410：だれ止め防止剤(ビッケミ・ジャパン(株)製) KS66：シリコーン系消泡剤(信越シリコーン(株)製)									

【 0 0 5 7 】

次に、これ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20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。判定基準は次の通りである。

- ：塗膜が除去された。
- ×：現像されない部分があった。

判定結果を表2に記す。

【表 2】

特性	組成例					比較組成例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(1)現像性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×

【 0 0 5 8 】

10

また、各硬化性組成物について、(2)鉛筆硬度、(3)はんだ耐熱性、(4)耐酸性、(5)耐アルカリ性、(6)、密着性、(7)PCT耐性、(8)無電解金めっき耐性、(9)白化耐性、(10)電気絶縁性、(11)可撓性に関する性能試験を行った。試験結果を表3に示す。

【表 3】

特性	組成例					比較組成例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
(2)鉛筆硬度	6H	6H	6H	6H	6H	4H	4H	5H	4H	4H
(3)耐熱性	○	○	○	○	○	×	△	○	△	○
(4)耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(5)耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
(6)密着性	○	○	○	○	○	△	×	×	△	×
(7)PCT耐性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
(8)無電解金めっき耐性	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
(9)白化耐性	○	○	○	○	○	×	△	△	×	△
(10)電気絶縁性	○	○	○	○	○	△	×	×	×	×
(11)可撓性	○	○	○	○	○	○	×	×	△	×

20

30

40

【 0 0 5 9 】

各性能試験の評価方法は以下の通りである。

(2)鉛筆硬度

前記組成例1～5及び比較組成例1～5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50～60μmの厚さになるように、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分間乾燥し、レジストパターンを有するネガフィルムを塗膜に密着させ、紫外線露光装置((株)オーク製作所製、型式H MW - 680GW)を用いて、紫外線を照射した(露光量600mJ/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

50

後、150 の熱風循環式乾燥炉で60分加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する評価基板について、JIS K 5400に準拠して、鉛筆硬度の試験を行なった。

【0060】

(3) 耐熱性

上記評価基板を、JIS C 6481の試験方法に従って、260 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、JIS C 6481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

10

【0061】

(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

【0062】

(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変えた以外は耐酸性試験と同様の試験を上記評価基板について行い、試験評価した。

20

(6) 密着性

上記評価基板を、JIS D 0202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。判定基準は以下の通りである。

- ：100 / 100
- ：50 / 100 ~ 90 / 100
- ×：0 / 100 ~ 50 / 100

【0063】

(7) PCT耐性

上記評価基板の硬化膜のPCT耐性を、121 、飽和水蒸気中50時間の条件にて以下の基準で評価した。

30

- ：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。

【0064】

(8) 無電解金めっき耐性

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し、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。判定基準は以下の通りである。

40

- ：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。

【0065】

(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。

50

×：外観が白く濁っている。

【0066】

(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 $10^9 \Omega$ 以上、銅のマイグレーションなし。

○：加湿後の絶縁抵抗値 $10^9 \Omega$ 以上、銅のマイグレーションあり。

×：加湿後の絶縁抵抗値 $10^8 \Omega$ 以下、銅のマイグレーションあり。

10

【0067】

(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樹脂組成物の塗布、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。

20

【産業上の利用可能性】

【0068】

前述したような本発明の硬化性組成物は、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、ドライフィルム、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、インクジェット用レジスト、繊維加工用レジストなどの用途に有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成21年3月11日(2009.3.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

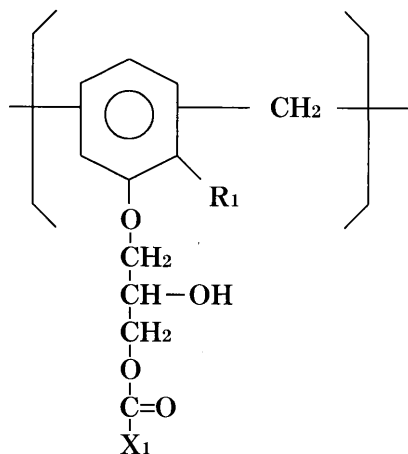
【補正の内容】

【特許請求の範囲】

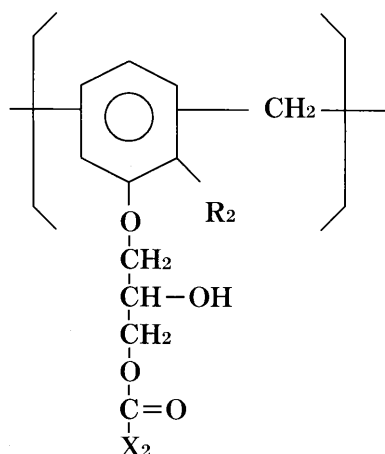
【請求項1】

(A) 下記一般式(1)、(2)、(3)及び(4)で示される構造単位から成り、エポキシ当量3000g/eq以上、且つ有機溶剤に可溶であることを特徴とするカルボキシル基含有ノボラック型樹脂

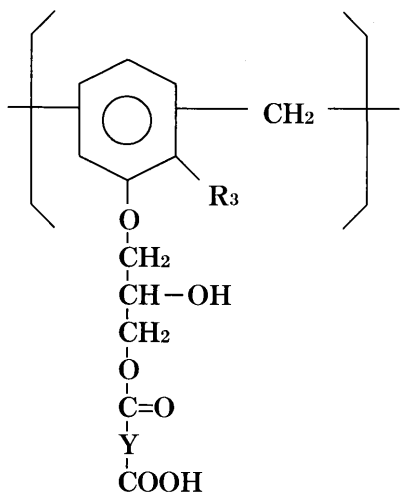
【化 1】



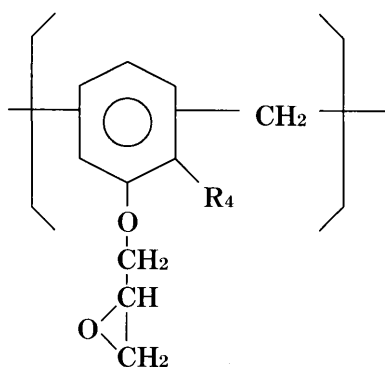
(1)



(2)



(3)



(4)

(式中、 $R_1 \sim R_4$ はそれぞれ水素原子又はメチル基を表し、 X_1 、 X_2 は同一又は異なるモノカルボン酸残基を表し、 Y はジカルボン酸残基を表す。)、

(B) カルボキシ基含有化合物、

(C) 感光性(メタ)アクリレート化合物、及び

(D) 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】

前記一般式(1)、(2)において、 X_1 、 X_2 がそれぞれ不飽和基含有モノカルボン酸残基である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記一般式(1)、(2)において、 X_1 が不飽和基含有モノカルボン酸残基、 X_2 が不飽和基を含有しないモノカルボン酸残基である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記一般式(1)、(2)において、 X_1 、 X_2 がそれぞれ不飽和基を含有しないモノカルボン酸残基である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

ノボラック型エポキシ樹脂(a)のエポキシ基に、同一又は異なる不飽和基含有モノカルボン酸(b)及び不飽和基含有モノカルボン酸(b')を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、ジカルボン酸(d)を付加反応させて得られる請

求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】

ノボラック型エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸 (b) を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物 (c') のエポキシ基に、ジカルボン酸 (d) を部分的に付加反応させ、さらに得られた反応生成物 (e) のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸 (b') を付加反応させて得られる請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

ノボラック型エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸 (b) を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物 (c') のエポキシ基に、ジカルボン酸 (d) を部分的に付加反応させ、さらに得られた反応生成物 (e) のエポキシ基に、不飽和基を含有しないモノカルボン酸 (f) を付加反応させて得られる請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

ノボラック型エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸 (b) 及び不飽和基を含有しないモノカルボン酸 (f) を部分的に付加反応させ、次いで得られた反応生成物 (g) のエポキシ基に、ジカルボン酸 (d) を付加反応させて得られる請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】

ノボラック型エポキシ樹脂 (a) のエポキシ基に、不飽和基を含有しないモノカルボン酸 (f) を部分的に付加反応させ、得られた反応生成物 (h) のエポキシ基に、ジカルボン酸 (d) を部分的に付加反応させ、さらに得られた反応生成物 (i) のエポキシ基に、不飽和基含有モノカルボン酸 (b) を付加反応させて得られる請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】

前記不飽和基含有モノカルボン酸 (b) がアクリル酸又はメタクリル酸である請求項 5 ~ 9 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 11】

前記ジカルボン酸 (d) が反応溶媒に可溶及び / 又は反応温度で溶媒中に融けるカルボン酸である請求項 5 ~ 10 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の硬化性組成物から成る硬化物。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

前記モノカルボン酸 (bf) 及び (b'f) 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、 α -シアノ桂皮酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -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、パレリアン酸、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、ペンタデシル酸、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。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。ここで好ましいのは、アクリル酸、メタクリル酸、及び酢酸である。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

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く、単独で又は2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0019】

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く、単独で又は2種類以上を混合して使用することができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

前記ジカルボン酸(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、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、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等が挙げられる。これらジカルボン酸は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。ここで好ましいのは、反応溶媒に可溶及び/又は反応温度で溶媒中に融けるジカルボン酸(d)であり、好ましいのは、マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

前記感光性(メタ)アクリレート化合物(C)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；ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリ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、ビス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単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；カプ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、 ϵ -カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプ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プ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、これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせ使用することができる。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ノボラック型樹脂（A）とカルボキシル基含有化合物（B）の混合物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（C）の配合量は、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）とカルボキシル基含有化合物（B）の混合物 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。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

前記したような熱硬化成分は、単独であるいは 2 種類以上を組み合わせ用いることができる。これらの熱硬化成分は、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）とカルボキシル基含有化合物（B）の混合物との熱硬化により、レジストの密着性、耐熱性等の特性を向上させる。その配合量は、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）とカルボキシル基含有化合物（B）の混合物 100 質量部に対して 10 質量部以上、100 質量部以下の割合で充分であり、好ましくは 15 ~ 60 質量部の割合である。熱硬化成分の配合量が上記範囲未満の場合、硬化膜の吸湿性が高くなって PCT 耐性が低下し易くなり、また、はんだ耐熱性や無電解めっき耐性も低くなり易い。一方、上記範囲を超えると、塗膜の現像性や硬化膜の無電解めっき耐性が悪くなり、また PCT 耐性も劣ったものとなる。電子材料用としては、熱硬化成分は、エポキシ樹脂が好ましいが、その中でも、1 分子中にエポキシ基を 2 個以上有する多官能エポキシ樹脂が好ましい。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

また、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；ジシアンジアミド、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 2 M Z - A、2 M Z - O K、2 P H Z、2 P 4 B H Z、2 P 4 M H Z（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 - C A T 3 5 0 3 N、U - C A T 3 5 0 2 T（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）、D B U、D B N、U - C A T S A 1 0 2、U - C A T 5 0 0 2（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使用してもかまわない。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、例えばカルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）とカルボキシル基含有化合物（B）の混合物 1 0 0 質量部に対して 0．1 ~ 2 0 質量部、好ましくは 0．5 ~ 1 5．0 質量部の割合である。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 3 5】

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無機フィラーを単独で又は 2 種類以上配合することができる。これら無機フィラー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ノボラック型樹脂（A）1 0 0 質量部に対して、1 0 ~ 3 0 0 質量部、好ましくは 3 0 ~ 2 0 0 質量部の割合が適当である。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 4 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 4 7】

合成例 1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の Y D C N - 7 0 0 - 5（東都化成（株）製、エポキシ当量：2 0 3）2 0 3 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 2 9 3 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 4 3．2 部、メチルヒドロキノン 0．2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 9 5 ~ 1 0 5 で 3 時間反応させた。その後、マレイン酸 4 6．4 部及びメチルヒドロキノン 0．3 部を加え 9 5 ~ 1 0 5 で 4 時間反応させ、不揮発分 5 0 % 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ノボラック型樹脂は、酸価 7 8 m g K O H / g、エポキシ当量 9 0 1 3 g / e q．であった。以下、この溶液を A - 1 と称す。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 8

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 8 】

合成例 2

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の Y D C N - 7 0 0 - 5 (東都化成 (株) 製、エポキシ当量 : 2 0 3) 2 0 3 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 3 0 5 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 4 3 . 2、メチルヒドロキノン 0 . 2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 9 5 ~ 1 0 5 で 3 時間反応させた。その後、フタル酸 6 6 . 4 部及びメチルヒドロキノン 0 . 3 部を加え 9 5 ~ 1 0 5 で 4 時間反応させ、不揮発分 5 1 % 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ノボラック型樹脂は、酸価 7 2 m g K O H / g、エポキシ当量 6 7 4 4 g / e q . であった。以下、この溶液を A - 2 と称す。

【手続補正 1 2 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 4 9 】

合成例 3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の Y D C N - 7 0 0 - 5 (東都化成 (株) 製、エポキシ当量 : 2 0 3) 2 0 3 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 2 9 2 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 3 6 部、メチルヒドロキノン 0 . 2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 9 5 ~ 1 0 5 で 3 時間反応させた。その後、マレイン酸 4 6 . 4 部及びメチルヒドロキノン 0 . 3 部を加え 9 5 ~ 1 0 5 で 2 時間、さらに酢酸 6 部を加え 9 5 ~ 1 0 5 で 4 時間反応させ、不揮発分 5 0 % 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ノボラック型樹脂は、酸価 7 7 m g K O H / g、エポキシ当量 5 1 9 4 g / e q . であった。以下、この溶液を A - 3 と称す。

【手続補正 1 3 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 0 】

合成例 4

合成例 3 の酢酸 6 部に代えてアクリル酸 7 . 2 部を用い、合成例 3 と同じようにして反応させ、不揮発分 5 0 % 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ノボラック型樹脂は、酸価 7 9 m g K O H / g、エポキシ当量 5 5 3 0 g / e q . であった。以下、この溶液を A - 4 と称す。

【手続補正 1 4 】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 5 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 5 1 】

合成例 5

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の Y D C N - 7 0 0 - 5 (東都化成 (株) 製、エ

ポキシ当量：203) 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291部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸36部、酢酸6部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン3部を加え、空気を吹き込みながら95～105 で3時間反応させた。その後、マレイン酸46.4部及びメチルヒドロキノン0.3部を加え95～105 で4時間反応させ、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ノボラック型樹脂は、酸価77mg KOH/g、エポキシ当量7911g/eq.であった。以下、この溶液をA-5と称す。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0052

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0052】

合成例6

ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート1001(ジャパンエポキシレジン(株)製、エポキシ当量：483) 483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238部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸72部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン3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、テトラヒドロフタル酸無水物107部及びメチルヒドロキノン0.3部を加え90～100 で7時間反応させ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート424部を加え、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樹脂は、酸価60mg KOH/gであった。以下、この溶液をA-6と称す。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0053

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0053】

合成例7

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：214g/eq.) 428部、アクリル酸72部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン1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8時間反応させた。その後、テトラヒドロフタル酸無水物55部及びメチルヒドロキノン0.2部を加え95～105 で9時間反応させ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート127部を加えて不揮発分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樹脂は、酸価60mg KOH/gであった。以下、この溶液をA-7と称す。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0054

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0054】

合成例8

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエピクロン N - 6 9 5 (大日本インキ化学工業(株)製、エポキシ当量: 2 2 0) 2 2 0 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 2 2 0 部を加え、加熱溶解した。次に、メチルヒドロキノン 0 . 4 6 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 9 5 ~ 1 0 5 に加熱し、アクリル酸 7 2 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、8 0 ~ 9 0 まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物 1 0 6 部を加え、5 時間反応させ、不揮発分 6 5 % 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樹脂は、酸価 1 0 0 m g K O H / g であった。以下、この溶液を A - 8 と称す。

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 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

(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 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 樋口 倫也
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 久保 竜哉
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

F ターム(参考) 4J036 AA01 AH07 AH11 AJ03 DB17 DB18 EA04 JA15