(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3865321号
(P3865321)
(45)発行日　平成19年1月10日(2007.1.10)　(24)登録日　平成18年10月13日(2006.10.13)

(51)Int.Cl.		F I		
C08L 63/08	(2006.01)	C08L	63/08	
C08G 59/68	(2006.01)	C08G	59/68	
C09D 163/08	(2006.01)	C09D	163/08	
G03F 7/004	(2006.01)	G03F	7/004	503
G03F 7/027	(2006.01)	G03F	7/027	515

請求項の数 4　(全 21 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平5-77198
(22)出願日　平成5年4月2日(1993.4.2)
(65)公開番号　特開平6-41398
(43)公開日　平成6年2月15日(1994.2.15)
審査請求日　平成11年11月15日(1999.11.15)
(31)優先権主張番号　862343
(32)優先日　平成4年4月2日(1992.4.2)
(33)優先権主張国　米国(US)

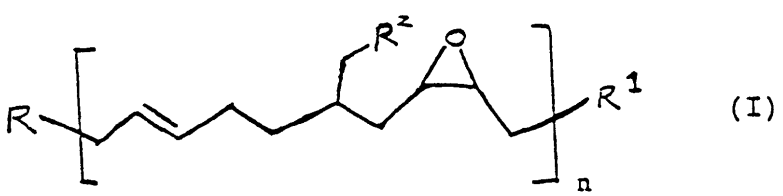
前置審査

(73)特許権者　591016862
ローム・アンド・ハース・エレクトロニック・マテリアルズ，エル．エル．シー．
アメリカ合衆国、マサチューセッツ　０１７５２、マールボロ、フォレスト・ストリート　４５５
(74)代理人　100073139
弁理士　千田　稔
(74)代理人　100112586
弁理士　橋本　幸治
(72)発明者　フイリツプ・デイー・ナドセン
アメリカ合衆国、マサチユーセツツ・０１５３２、ノースボロウ、サウス・ストリート・３０８

最終頁に続く

(54)【発明の名称】輻射線感受性組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
フェノール樹脂を含む樹脂結合剤と、１つ以上の内部エポキシド基を含むポリブタジエンと、輻射線感受性成分とを含む光画像形成性組成物。
【請求項２】
更に架橋剤も含む請求項１に記載の組成物。
【請求項３】
ポリブタジエンが、下記の式（Ｉ）：
【化１】



(I)

［式中、Ｒ及びＲ^{1}は各々が独立して、水素、置換及び未置換アルキル、置換及び未置換アリール、エポキシ、ヒドロキシ並びにアルキレンからなる群から選択され、－Ｒ^{2}－はメチレン及びメチルからなる群から選択され、ｎは２以上の整数である］
で示される化合物である請求項２に記載の組成物。

【請求項４】
基板上に画像形成コーティング層を形成するための方法であって、（ａ）フェノール樹脂を含む樹脂結合剤と１つ以上の内部エポキシド基を含むポリブタジエンと輻射線感受性成分とを含む光画像形成性組成物のコーティング層を基板上に適用し、
（ｂ）前記コーティング層を露光して該コーティング層に潜像を形成し、
（ｃ）露光したコーティング層を現像してレリーフ像を形成する
操作を含む方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、輻射線感受性組成物（ｒａｄｉａｔｉｏｎ ｓｅｎｓｉｔｉｖｅ ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ）、より特定的には硬化しても実質的な可撓性を示す光画像形成性（光画像形成可能）組成物（ｐｈｏｔｏｉｍａｇｅａｂｌｅ ｃｏｍｐｏｓｉｔｉｏｎ）、該組成物を使用する方法、及び該組成物を含む製品に関する。
【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
特にエレクトロニクス関連用途では、新しい光画像形成性コーティング組成物が必要とされている。例えば、はんだレジスト（ｓｏｌｄｅｒ ｒｅｓｉｓｔ）としても知られているはんだマスク（ｓｏｌｄｅｒｍａｓｋ）は、プリント回路板の一部分をマスクして、はんだ付けプロセス中にこれらの部分にはんだがかからないようにするために使用される組成物である。これについては、本明細書に参考として包含される文献、Ｃｏｏｍｂｓ，Ｐｒｉｎｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ，ｃｈ．１６，ＭｃＧｒａｗ Ｈｉｌｌ（第３版、１９８８）を参照されたい。公知の市販の光画像形成性はんだマスクは、硬化後に比較的脆性のコーティング層を形成する。脆性のはんだマスクコーティングは大きな問題を伴い得る。例えば、脆性コーティングは、はんだを適用しないうちに処理中に劣化し得、その結果、基板全体を廃棄しなければならないか、又は硬化組成物を除去して基板を再処理しなければならないことになる。
【０００３】
また、このような脆性コーティングは可撓性回路（ｆｌｅｘｉｂｌｅ ｃｉｒｃｕｉｔ）の製造には使用できない。可撓性回路は、非光画像形成性の可撓性被覆層又は「コート（ｃｏａｔ）」で被覆した又は被覆していない可撓性ベース材料を用いてプリント回路及びコンポーネントをパターンに従い配置したものであると定義されている。これについては、本明細書に参考として包含される文献、Ｃｏｏｍｓ，Ｐｒｉｎｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ，ｃｈ．３５，ＭｃＧｒａｗ Ｈｉｌｌ（第３版、１９８８）を参照されたい。典型的な用途では、２種類の被覆コートのみが使用される。即ち、非光画像形成性ポリイミド及びポリエステルである。テフロン又はウルテム（Ｕｌｔｅｍ）のような別の非光画像形成性被覆コートも使用されているが、その有用性は通常、特定の用途に限られる。現在の可撓性回路製造方法は、はんだパッド（ｓｏｌｄｅｒ ｐａｄ）用の孔を被覆コートに予め穿孔し、次いでこの被覆コートをベース材料に対して入念に整合する操作を含む。現在の工業的要件は、被覆コート層により多くの孔を設け、ベース層に対する前記孔の位置合わせをより正確に行い、被覆コートとその下のベース層とを十分に接着させることを要求している。これらの目標を達成するためには、硬化しても被覆コート層として使用するのに十分な可撓性を示す光画像形成可能な誘電性コーティング組成物を実現することが望ましいと思われる。光画像形成可能な組成物を使用すれば、被覆カバー層に前記孔の画像を形成し現像することができる。
【０００４】
特に高度のコンピュータシステムでは、マルチチップモジュールの使用が増加している。これについては、本明細書に参考として包含される２つの文献、Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ Ｕｐｄａｔｅ（９１０８，Ｍｕｌｔｉｃｈｉｐ Ｍｏｄｕｌｅｓ ａｎｄ Ｔｈｅｉｒ Ｉｍｐａｃｔ ｏｎ Ｂｏａｒｄ Ｍａｒｋｅｒｓ”，ＲＰ４２８－ＲＴ，ＢＰＡ（Ｔｅ

ｃｈｎｏｌｏｇｙ ａｎｄ Ｍａｎａｇｅｍｅｎｔ）ＬＴＤ（１９９１年9月）及びＪ．Ｂａｌｄｅ，“Ｍｕｌｔｉｃｈｉｐ Ｍｏｄｕｌｅｓ：Ｔｈｅ Ｃｏｎｓｔｒｕｃｔｉｏｎ ｉｎ Ｕｓｅ Ｔｏｄａｙ”，Ｐｒｏｃｅｅｄｉｎｇｓ ＮＥＰＣＯＮ－Ｗｅｓｔ，９６５－９７４（１９９０年2月）を参照されたい。マルチチップモジュールの製造材料としては例えば、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、アルミナコーティングした銅－タングステン、機械的外側支持体を有するシリコンウェーハ及びＣＶＤダイヤモンドコーテッドセラミックが挙げられる。このような基板材料を含む装置の製造には、作動温度でより優れたＣＴＥ特性（例えば２００℃で３０ｐｐｍ以下のＣＴＥ）を示し、且つより低い誘電率、例えば約３以下の誘電率を有する誘電性コーティング組成物が必要とされる。従って、このような性能特性を与え、ＭＣＭ製造プロセスで使用し得るようなコーティング組成物が得られれば、それは望ましいことであろう。

【０００５】

プリント配線板工業は現在、基板の回路層の数を増加し且つ形成する配線及びスペースの幅を縮小する方向に進んでいる。一般的な多層プリント配線板は、ガラス布で強化した銅張りプラスチック基板を含んでおり、その厚さは絶縁性プラスチックだけで４～８ｍｉｌｓに及ぶ。シグナル層上に所望の回路構造をエッチングした後、基板の中間層を積層して、回路とアース平面レベルとパワー平面レベルとを含む多層基板を形成する。この基板積層体にドリルで孔をあけ、孔の壁をめっきして、複数の基板層の間に導電性相互接続を形成する。この製造方法は、ドリルによる損傷、汚れ及び限定された孔サイズといった大きな問題を伴う。これらの問題はいずれも、基板をドリルで穿孔する方法に固有のものである。また、回路の密度も、基板スペースを更に消費するパッドを必要とする比較的大きい孔（通常は直径１２～２０ｍｉｌ）の存在によって低下する。

【０００６】

これらの問題を解決する方法の１つは、高密度細線化（ｆｉｎｅ ｌｉｎｅ ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ）と回路間の相互接続とを達成するために、選択的めっき技術と誘電性材料の画像形成操作とを用いて基板層を逐次形成する多層回路板製造方法である。この種の製造方法は、本明細書に参考として包含される米国特許第４，９０２，６１０号に開示されている。従って、このような逐次的回路板製造方法で誘電性材料として使用できるような新しい光画像形成性コーティング組成物の実現は望ましいことと考えられる。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

本発明は、実質的な可撓性を示す硬化コーティング層を形成することを特徴の１つとする新規の輻射線感受性コーティング組成物を提供する。一般的には、本発明の組成物は、樹脂結合剤と、１つ以上の内部エポキシド基を含む反応性ポリブタジエンと、輻射線感受性成分とを含む。本明細書中の「ポリブタジエン」という用語は、ブタジエンモノマー、オリゴマー又はポリマーの反応によって得ることができる物質を意味する。例えば、「ポリブタジエン」という用語にはブタジエン二量体が含まれる。本明細書中の「１つ以上の内部エポキシド基を含むポリブタジエン」とは、ブタジエン主鎖の側基としてのエポキシド基又はブタジエン鎖の末端炭素に結合しているエポキシド基ではなく、ポリブタジエン主鎖内の炭素に結合した１つ以上のオキシラン酸素を含むポリブタジエンを意味する。１つ以上の内部エポキシド基を含むポリブタジエンは、１つ以上の側基及び／又は末端基としてのエポキシド基を含んでいてもよい。エポキシ化ポリブタジエンは、組成物のコーティング層の硬化の前及び後の両方で組成物の別の成分と混和し得るものが好ましい。

【０００８】

本発明の組成物には実質的に非反応性の樹脂結合剤を使用することもできるが、好ましくは、組成物の１つ以上の成分との間で光活性化（ｐｈｏｔｏａｃｔｉｖａｔｅｄ）架橋反応を起こすことができる反応性ポリマーを樹脂結合剤として使用する。本発明の組成物は、エポキシ化ポリブタジエン成分以外に１種類以上の架橋剤を含むのが好ましい。

【０００９】

使用できる樹脂結合剤は色々ある。適当な反応性樹脂は、組成物の１種類以上の別の成分

と反応できる官能基を含むもの、例えば反応性水素含有樹脂である。通常好ましい反応性樹脂はフェノール樹脂である。架橋用成分としては種々の架橋剤を使用し得る。好ましい架橋剤は、エポキシ含有物質及びアミンベースの架橋剤、例えばメラミン、並びにこれらの混合物等である。この種の架橋剤は硬化して、反応性樹脂結合剤及び内部エポキシ化ポリブタジエンとの間で重合網状構造、例えば単一の架橋剤を用いた硬化ターポリマー混合物又は２つの異なる種類の架橋剤を用いた硬化テトラポリマー混合物を形成する。輻射線感受性成分は、活性化用輻射線で露光されると酸を生成する化合物（即ち光酸生成物質＝ｐｈｏｔｏａｃｉｄ　ｇｅｎｅｒａｔｏｒ）、又は塩基を生成する化合物（即ち光塩基生成物質＝ｐｈｏｔｏｂａｓｅ　ｇｅｎｅｒａｔｏｒ）を含み得る。本発明の組成物は液体コーティング組成物として使用するのに適していると共に、乾燥フィルムとして使用するのにも適している。

【００１０】

本発明の組成物は様々な用途で有用である。従って本発明は、本発明の組成物を使用するプロセス、例えばレリーフ像を形成するプロセス、画像形成した誘電性層を基板上に形成するプロセス、並びにプリント回路板、付加的プリント回路、多層プリント回路、高密度プリント回路、可撓性回路、表面装填デバイス（ｓｕｒｆａｃｅ　ｍｏｕｎｔ　ｄｅｖｉｃｅ）、マルチプルモジュール及び他の製品を製造するプロセスを包含する。本発明は更に、本発明の層でコーティングした基板を含む新規の物品も提供する。

【００１１】

本明細書中の「架橋」という用語は、本発明の組成物の１種類以上の成分の反応であって、本発明の組成物の現像液溶解度を低下させることになる任意の反応を意味する。

【００１２】

本発明の組成物は一般的には、樹脂結合剤と、内部エポキシド基を含むエポキシ化ポリブタジエンと、輻射線感受性成分とを含む。本発明の組成物は更にメラミンのような架橋剤成分も含むのが好ましい。

【００１３】

樹脂結合剤成分は非反応性樹脂であり得、又は好ましくは、組成物の１種類以上の成分との間で光開始架橋反応（ｐｈｏｔｏｉｎｉｔｉａｔｅｄ　ｃｒｏｓｓｌｉｎｋｉｎｇ）を起こすことができる反応性樹脂である。樹脂結合剤は、組成物に水性現像可能性（ａｑｕｅｏｕｓ　ｄｅｖｅｌｏｐａｂｉｌｉｔｙ）を付与するものが好ましい。従って好ましい樹脂結合剤としては、水性現像可能性を付与することができる、ヒドロキシル又はカルボキシレートのような極性官能基を含む樹脂が挙げられる。また、樹脂結合剤成分は、組成物のコーティング層の非露光部分を水性現像可能にするのに十分な濃度で組成物に含ませるのが好ましい。

【００１４】

本明細書中の「非反応性樹脂」という用語は、組成物を光活性化（ｐｈｏｔｏａｃｔｉｖａｔｉｏｎ）した時に、その組成物の１種類以上の成分と実質的に重合しない樹脂を意味する。従って、組成物が硬化すると、非反応性樹脂は通常その組成物の重合性成分の中に閉じ込められる。適当な非反応性樹脂の具体例としては、アクリレートポリマー、好ましくは水溶性アクリレート、例えばカルボキシル基を含むアクリレートポリマーが挙げられる。樹脂結合剤成分は、非反応性樹脂結合剤及び反応性樹脂結合剤の両方を含んでいてもよい。

【００１５】

反応性樹脂結合剤は、組成物の１種類以上の成分との間で光開始架橋反応を起こす種々の物質のうち任意のものであってよい。適当な樹脂としては、１つ以上の反応部分、例えば反応性水素を有する官能基を含むものが挙げられる。フェノール樹脂は特に適当な反応性樹脂であり、組成物のコーティング層を水溶液又は半水溶液で現像できるようにするのに十分な濃度で使用するのが好ましい。適当なフェノール樹脂としては、例えば、当業者にノボラック樹脂として知られているフェノールアルデヒド縮合体、アルケニルフェノールのホモポリマー及びコポリマー、部分的に水素化したノボラック及びポリ（ビニルフェノ

ール）樹脂、並びにＮ－ヒドロキシフェニル－マレイミドのホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。

【００１６】

本発明の組成物の反応性樹脂として適しているフェノール樹脂の中でも、フェノールホルムアルデヒドノボラックは好ましい物質である。なぜなら、ノボラックは水性現像可能な光画像形成性コーティング組成物を形成できるからである。これらの樹脂は、多くの出版物、例えばＤｅＦｏｒｅｓｔ，Ｐｈｏｔｏｒｅｓｉｓｔ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ａｎｄ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ，，ＭｃＧｒａｗ－Ｈｉｌｌ Ｂｏｏｋ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，ｃｈ．２，１９７５；Ｍｏｒｅａｕ，Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ Ｌｉｔｈｏｇｒａｐｈｙ Ｐｒｉｎｃｉｐｌｅｓ，Ｐｒａｃｒｉｃｅｓ ａｎｄ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，Ｐｌｅｎｕｍ Ｐｒｅｓｓ，Ｎｅｗ Ｙｏｒｋ，ｃｈｓ．２及び４，１９８８；Ｋｎｏｐ及びＰｉｌａｔｏ，Ｐｈｅｎｏｌｉｃ Ｒｅｓｉｎｓ，Ｓｐｒｉｎｇｅｒ－Ｖｅｒｌａｇ，１９８５に記述されている公知の方法で製造される。前記出版物はいずれも、ノボラック及び別のフェノール樹脂の製造及び使用の教示に関して本明細書に参考として包含される。

【００１７】

より特定的には、ノボラック樹脂はフェノールとアルデヒドとの熱可塑性縮合生成物である。ノボラック樹脂を製造するために、アルデヒド、特にホルムアルデヒドと縮合させるのに適したフェノールの具体例としては、フェノール、ｍ－クレゾール、ｏ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，４－キシレノール、２，５－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノール、チモール及びこれらの混合物が挙げられる。酸触媒縮合反応では、分子量約５００～１００，０００ダルトンの適当なノボラック樹脂が形成される。好ましいノボラック樹脂としてはクレゾールホルムアルデヒド縮合生成物が挙げられる。

【００１８】

別の好ましい反応性樹脂はポリ（ビニルフェノール）樹脂である。ポリ（ビニルフェノール）は、陽イオン触媒の存在下で、対応するモノマーのブロック重合、乳化重合又は溶液重合を行うことによって形成し得る熱可塑性材料である。ポリ（ビニルフェノール）樹脂の製造に使用するビニルフェノールは、例えば市販のクマリン又は置換クマリンを加水分解し、得られたヒドロキシ桂皮酸を脱カルボキシル化することによって調製し得る。有用なビニルフェノールはまた、対応するヒドロキシアルキルフェノールの脱水、又は置換もしくは未置換ヒドロキシベンズアルデヒドとマロン酸との反応によって得たヒドロキシ桂皮酸の脱カルボキシル化によっても調製し得る。このようなビニルフェノールを用いて調製した好ましいポリ（ビニルフェノール）樹脂は、約２，０００～約１００，０００ダルトンの分子量を有する。ポリ（ビニルフェノール）樹脂の製造方法は米国特許第４，４３９，５１６号にも開示されている。本明細書はこの先行特許を参考として包含する。

【００１９】

別の適当な反応性樹脂は、フェノール単位と非芳香族環状アルコール単位とを含み、ノボラック樹脂及びポリ（ビニルフェノール）樹脂と類似の構造を有するポリマーである。この種のコポリマー樹脂は、１９９０年１２月１２日に公開された欧州特許出願公開第０４０１　４９９号に記載されている。本明細書はこの先行特許文書を参考として包含する。

【００２０】

更に別の適当なフェノール系反応性樹脂類としては、Ｎ－ヒドロキシフェニルマレイミドのホモポリマー及びコポリマーが挙げられる。この種の物質は欧州特許出願公開第０，２５５，９８９号の２ページ４５行目から５ページ５１行目に記載されている。本明細書はこの先行特許文書を参考として包含する。

【００２１】

本発明の組成物の樹脂成分の濃度は比較的広い範囲で変化させ得、通常は組成物の全固体の約３０～６０重量％以上にする。一般的には、反応性樹脂は組成物の全固体の約０重量％（非反応性樹脂のみを使用する場合）～約６０重量％以上の濃度で組成物に含ませる。

本明細書中の「組成物の全固体（ｔｏｔａｌ　ｓｏｌｉｄｓ）」とは、溶剤キャリヤーを除く組成物の全成分を指す。

【００２２】

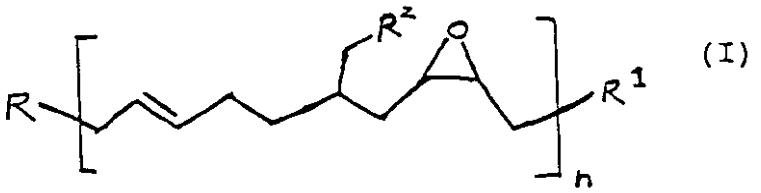
本発明の組成物の第２の成分は、１つ以上の内部エポキシド基を含むエポキシ化ポリブタジエンである。エポキシ化ポリブタジエンは、１つ以上のエポキシ官能基以外の反応性基も含んでいてよい。例えば、ブタジエンは１つ以上のビニル基、ヒドロキシル基、カルボキシル基、又は側基及び／又は末端基としてのエポキシ基を含み得る。

【００２３】

本発明の組成物の特に好ましいエポキシ化ポリブタジエンは下記の式（Ｉ）：

【００２４】

【化３】



【００２５】

で示される。前記式中、Ｒ及びR^1は各々が独立して、水素、置換及び未置換アルキル、置換及び未置換アリール、並びにヒドロキシ、エポキシもしくはアルキレン基のような反応性基、例えば炭素原子数２～１０、より特定的には炭素原子数２のアルキレン基の中から選択される。適当なアルキル基としては、炭素原子数を１～約１０個、より一典型的には１～約６個含むものが挙げられる。フェニルは適当なアリール基である。アルキル及びアリール基は例えばアリール、アリキル、アルキレン、ハロ、アルコキシ又はヒドロキシで置換されていてもよい。式（Ｉ）中の基R^2は、ブタジエン主鎖の側基としての炭素との間でビニル基を形成するアルキレン炭素（即ちR^2はCH_2＝）が好ましいが、式（Ｉ）のポリブタジエンは、ブタジエンの１つ以上の単位で基R^2がアルキレン炭素以外のものとなるように改変することもできる。例えば、このようなアルキレン基は、R^2がメチルのようなアルキル炭素を表すように飽和し得る。前記式（Ｉ）中の値ｎは２以上が適当であり、より好ましくは約１０～２５、更に好ましくは約２０～２５である。

【００２６】

前記式（Ｉ）のポリブタジエンは、約４０００以上の分子量（重量平均）、好ましくは約４０００～８０００、更に好ましくは約５０００～６０００の分子量を有するのが好ましい。

【００２７】

式（Ｉ）のポリブタジエンは種々の方法で製造できる。例えば、市販のポリブタジエンを選択的に酸化して内部エポキシド基を得るようにしてもよい。通常はポリ－１，３－ブタジエンを使用する。ヒドロキシのような反応基を含む種々の末端基を有するポリブタジエンを含むポリブタジエン類は、ＢＦ　Ｇｏｏｄｒｉｃｈ，Ｎｉｓｓｏ及びＪａｐａｎ　Ｓｙｎｔｈｅｔｉｃ　Ｒｕｂｂｅｒのような販売業者から入手できる。反応条件が適当であれば、内部アルキレン基は求電子性置換に対してビニル側基（即ち前記R^2がアルキレン炭素の場合）よりも大きい反応性を示す。例えば、ポリブタジエンの内部炭素－炭素二重結合は、水と、実質的に非求核性の溶剤、例えばテトラヒドロフラン、又は芳香族溶剤、例えばトルエンもしくはキシレンとの存在下で、Cl_2又はBr_2のようなハロゲンと反応させることによりハロヒドリンに変換し得る。次いで、このハロヒドリンをアルカリ処理すればエポキシドを形成することができる。ハロヒドリンを介して内部エポキシドを形成するための適当な塩基としては、カリウムｔ－ブトキシドのようなアルコキシド、及び水酸化ナトリウムのような水酸化物が挙げられる。ハロヒドリンの形成では、ポリブタジエンのより高い反応性の二置換内部ビニル基への付加を制限するために、ハロゲンを化学量

論当量で使用する必要がある。

【００２８】

本発明のエポキシド化ポリブタジエンは、ポリブタジエンの内部アルキレン基の直接的酸化を用いて形成することもできると考えられる。例えば、市販のポリブタジエンを適当な溶剤に加え混ぜ、適当な酸化剤と反応させてエポキシ基を得るようにすることができる。適当な酸化剤としては、過安息香酸、メタークロロ安息香酸、過酢酸及びトリフルオロー過酢酸のような過酸；水酸化ナトリウム及び過酸化水素（水中３０重量％）のようなアルカリ性酸化剤が挙げられる。あるいは、Ａｇのような適当な触媒の存在下で反応混合物にバブリングO_2ガスを通す実質的に中性の酸化を使用してもよい。

【００２９】

内部エポキシ化ポリブタジエンは、硬化の前及び後で組成物の１種類以上の別の成分と混和し得るものが好ましい。硬化後に別の成分と混和し得るエポキシ化ポリブタジエンは、組成物の硬化後に透明なコーティング層を形成すると考えられるが、混和し得ないブタジエンは不透明な硬化コーティング層、例えば乳白色のコーティング層を形成する。理論に拘束されたくはないが、透明な硬化コーティング層は、組成物の重合性成分が実質的に均一に分布している重合網状構造の形成を示すものと考えられる。

【００３０】

内部エポキシ化ブタジエン成分の濃度は比較的広い範囲で変化させ得、一般的には組成物の全固体の約１０重量％以上、より典型的には全固体の約１０～６０重量％以上、更に典型的には組成物の全固体の約２５～５５重量％にする。

【００３１】

本発明の組成物は更に、輻射線感受性成分を含む。輻射線感受性成分は通常は組成物への添加物質であるが、輻射線感受性成分が組成物の別の成分、例えば光活性側基を含む樹脂結合剤、又はポリマー鎖の単位として光活性基を含む結合剤の一部分をなすような組成物も本発明の範囲に含まれる。

【００３２】

輻射線感受性成分は、活性化用輻射線にさらすと酸を生成することができる化合物（即ち酸生成物質）、及び活性化用輻射線にさらすと塩基を生成することができる化合物（即ち塩基生成物質）から選択される。

【００３３】

通常好ましい光酸生成物質はオニウム塩、好ましくは弱い求核性の陰イオンを有するオニウム塩である。前記陰イオンは二価～七価の金属又は非金属、例えばＳｂ、Ｓｎ、Ｆｅ、Ｂｉ、Ａｌ、Ｇａ、Ｉｎ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｓｃ、Ｄ、Ｃｒ、Ｈｆ及びＣｕ並びにＢ、Ｐ及びＡｓのハロゲン錯体陰イオンである。適当なオニウム塩の具体例としては、ジアリールジアゾニウム塩並びに周期表のＶａ族、Ｖｂ族、Ｉａ族、Ｉｂ族及びＩ族のオニウム塩、例えばハロニウム塩、特に芳香族ヨードニウム及びヨードキソニウム塩、第四アンモニウム、ホスホニウム及びアルソニウム塩、芳香族スルホニウム塩並びにスルホキソニウム塩又はセレノニウム塩が挙げられる。適当なオニウム塩の具体例は米国特許第４，４４２，１９７号、第４，６０３，１０１号及び第４，６２４，９１２号に記載されている。これらの先行特許は総て本明細書に参考として包含される。

【００３４】

別の適当な酸生成物質はヨードニウム塩である。この種の好ましい塩類は、例えば米国特許第４，６８３，３１７号（本明細書に参考として包含される）に記載のようなアリールヨードソトシレート及びアリールケトンから生成したものである。

【００３５】

酸生成物質のうち、少なくとも幾つかの非イオン有機化合物は適当なものである。好ましい非イオン有機酸生成物質としては、ハロゲン化非イオン化合物、例えば１，１－ビス［ｐ－クロロフェニル］－２，２，２－トリクロロエタン（ＤＤＴ）；１，１－ビス［ｐ－メトキシフェニル］－２，２，２－トリクロロエタン（メトキシクロル（登録商標））；１，２，５，６，９，１０－ヘキサブロモシクロドデカン；１，１０－ジブロモデカン；

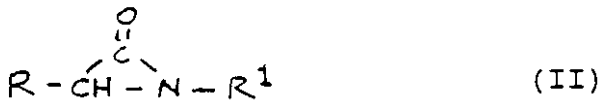
１，１－ビス［ｐ－クロロフェニル］２，２－ジクロロエタン；４，４’－ジクロロ－２－（トリクロロメチル）ベンズヒドロール、１，１－ビス（クロロフェニル）２－２，２－トリクロロエタノール（Ｋｅｌｔｈａｎｅ（登録商標））；ヘキサクロロジメチルスルホン；２－クロロ－６－（トリクロロメチル）ピリジン；０，０－ジエチル－０－（３，５，６－トリクロロ－２－ピリジル）ホスホロチオエート（Ｄｕｒｓｂａｎ（登録商標））；１，２，３，４，５，６－ヘキサクロロシクロヘキサン；Ｎ（１，１－ビス［ｐ－クロロフェニル］－２，２，２－トリクロロエチルアセトアミド，トリス［２，３－ジブロモプロピル］イソシアヌレート；２，２－ビス［ｐ－クロロフェニル］－１，１－ジクロロエチレン；及びこれらの異性体、類似体、同族体及び残存化合物（ｒｅｓｉｄｕａｌ ｃｏｍｐｏｕｎｄ）が挙げられる。これらの物質のうち、トリス［２，３－ジブロモプロピル］イソシアヌレートは特に好ましいものである。適当な酸生成物質は欧州特許出願公開第０２３２９７２号（本明細書に参考として包含される）にも記載されている。前述の残存化合物とは、前記ハロゲン化有機化合物の合成中に生成されて、これらの有機化合物を多量含む製品中に少量存在し得る、前記ハロゲン化有機化合物の密接に関連した不純物又は他の変性物（ｍｏｄｉｆｉｃａｔｉｏｎ）を意味する。

【００３６】

適当な光塩基生成化合物は、活性化用輻射線にさらすと光分解（ｐｈｏｔｏｄｅｃｏｍｐｏｓｅ）して（例えば光開裂（ｐｈｏｔｏｃｌｅａｖａｇｅ）して）塩基を生成する。塩基生成物質は通常、光活性化によって塩基（例えばアミンのような有機塩基）を生成する中性化合物である。種々の塩基生成物質が本発明の組成物で使用するのに適していると考えられる。適当な塩基生成物質としては、有機化合物、例えばカルバミン酸ベンジル及びカルバミン酸ベンゾインを含む光活性カルバメートが挙げられる。別の適当な有機塩基生成物質としては、Ｏ－カルバモイルヒドロキシルアミン、Ｏ－カルバモイルオキシム、芳香族スルホンアミド、α－ラクトン、アミド類、例えばＮ－（２－アリールエチエニル）アミド及びアミドが挙げられる。より特定的に、適当なＯ－カルバモイルヒドロキシルアミンとしては、式$RR^1OC(=O)NR^2R^3$の化合物が挙げられる。前記式中、Ｒ及びR^1は独立して、アルキル、アリール又はアシルであり、R^2は水素又はアルキルであり、R^3はアルキル又はアリールである。適当なＯ－カルバモイルオキシムには、式$RR^1C(=N)OC(=O)NR^2R^3$の化合物がある。前記式中、Ｒ及びR^1は独立して、水素、アルキル又はアリールを表し、R^2はアルキル又はアリールであり、R^3は水素又はアルキルを表す。適当なスルホンアミドには、式$ArS(=O)_2NRR^1$で示される化合物がある。前記式中、Ａｒはアリール基、Ｒは水素又はアルキル、R^1はアルキル又はアリールである。適当なα－ラクタムとしては、下記の式（ＩＩ）：

【００３７】

【化４】



(II)

【００３８】

で示される化合物が挙げられる。前記式中、Ｒはアルキル又はアリールを表し、R^1はアルキル又はアリールである。適当なＮ－（２－アリールエチエニル）アミドには、構造式$RC(=O)N(R^1)CH=CHAr$で示される化合物がある。前記式中、Ａｒはアリール基、Ｒはアルキル又はアリール、R^1はアルキルである。例えばホルムアニリド及び別のアリール置換アミドのような別のアミド類も適当である。前記式中、アリールは通常フェニルである。前記式では、アルキル基は直鎖もしくは分枝鎖構造であるか、又は環式構造を有し得、通常は炭素原子を１～１５個、より典型的には１～６個含む。アルキル基は未置換であるか、又は１つ以上の可能な位置で置換したものが適当である。置換基は例えばハロ、アリール又はアルキルであってよい。アリール基も、未置換であるか、又は１

つ以上の可能な位置でハロ、アリールもしくはアルキルにより置換したものであってよい。

【００３９】

特に好ましい有機塩基生成物質としては、２－ヒドロキシ－２－フェニルアセトフェノンＮ－シクロヘキシルカルバメート［即ち、（C_6H_5C（＝Ｏ）ＣＨ（C_6H_5）ＯＣ（＝Ｏ）NHC_6H_{11}］、ｏ－ニトロベンジルＮ－シクロヘキシルカルバメート［即ち$o-NO_2C_6H_5CH_2OC$（＝Ｏ）NHC_6H_{11}］、Ｎ－シクロヘキシル－２－ナフタレンスルホンアミド［即ち$C_{10}H_7SO_2NHC_6H_{11}$］、３，５－ジメトキシベンジルＮ－シクロヘキシルカルバメート［即ち$(CH_3O)_2C_6H_5CH_2OC$（＝Ｏ）NHC_6H_{11}］、Ｎ－シクロヘキシルｐ－トルエンスルホンアミド［即ち$p-CH_3C_6H_5SO_2NHC_6H_{11}$］及びジベンゾインイソホロンジカルバメートが挙げられる。

【００４０】

活性化用輻射線にさらすと塩基を生成する金属配位錯体（ｍｅｔａｌ　ｃｏｏｒｄｉｎａｔｉｏｎ　ｃｏｍｐｌｅｘ）、例えばＪ．Ｃｏａｔｉｎｇｓ　Ｔｅｃｈ．，６２，ｎｏ．７８６，６３－６７（１９９０年６月）（本明細書に参考として包含される）に記載のようなコバルト（ＩＩＩ）錯体も適当な物質である。前述の光活性材料としては、式$Co(NH_2R)_5X^{n+}$［式中、Ｒは水素、メチル又はｎ－プロピルであり、Ｘはｎ＝２の場合にはCl^-、Br^-、I^-又は他の一価のアニオン（ｕｎｉｎｅｇａｔｉｖｅ）基、ｎ＝３の場合にはRNH_2又はH_2Oである］で示される化合物、並びに所望の溶解度を与えるように選択した適当な対イオンが挙げられる。適当な対イオンは例えばCl^-、Br^-又はClO_4^-である。活性化用輻射線にさらすと塩基を生成する別の金属配位錯体も本発明の組成物で使用するのに適した光塩基生成物質である。

【００４１】

光塩基生成化合物の製造方法は当業者に公知である。例えば、ジイソシアネートを適当な触媒の存在下でベンジルアルコールと反応させることによって適当なカルバミン酸ベンジルを製造することができる。例えば、ジベンゾインイソホロンジカルバメートは、ベンゾインを適当な溶剤中で、通常は加熱しながら、且つメチルリチウムのような適当な触媒の存在下でイソホロンジイソシアネートと反応させることによって製造する。適当な溶剤としては、エーテル及びテトラヒドロフランが挙げられる。この塩基生成物質を光活性化するとイソホロンジアミンが得られる。これについては、Ｊ．Ｃａｍｅｒｏｎら，Ｊ．Ａｍ．Ｃｈｅｍ．Ｓｏｃ．，ｖｏｌ．１１３，ｎｏ．１１，４３０３－４３１３（１９９１）；Ｊ．Ｃａｍｅｒｏｎら，Ｊ．Ｐｏｌｙｍ．Ｍａｔｅｒ．Ｓｃｉ．Ｅｎｇ．，６４，５５（１９９１）；及びＪ．Ｃａｍｅｒｏｎら，Ｊ．Ｏｒｇ．Ｃｈｅｍ．，５５，５９１９－５９２２（１９９０）を参照されたい。これらの文献はいずれも、光塩基生成物質の製造方法の教示に関して本明細書に参考として包含される。オルトニトロベンジルＮ－シクロヘキシルカルバメートは、シクロヘキシルイソシアネーと２－ニトロベンジルアルコールとを加熱トルエン溶液中で反応が完了するまで反応させることによって製造できる。この反応の進行は、薄層クロマトグラフィーを用いてモニターし得る。適当な反応温度は例えば１１０℃又はほぼそのくらいの温度である。これについては、１９９１年２月５日付欧州特許出願公開第０４２５　１４２　Ａ２号を参照されたい。この先行特許文書は光塩基生成物質及びその製造の教示に関して本明細書に参考として包含される。スルホンアミドの合成は良く知られており、通常は塩化スルホニルとアミンとの反応を含む。例えば、Ｎ－シクロヘキシルｐ－トルエンスルホンアミドは、ｐ－トルエンスルホニルクロリドとシクロヘキシルアミンとを適当な溶剤中で加熱しながら反応させることによって製造する。適当な溶剤には例えばテトラヒドロフラン及びトルエンがある。光活性ポリマーを製造して本発明の組成物で光塩基生成成分として使用することもできる。例えば、光活性カルバメート基を側基として含むポリマーを使用し得る。このようなポリマーは、ｏ－ニトロベンジルオキシカルボニルクロリドとｐ－アミノスチレンとの混合物に、触媒量の４－ジメチルアミノピリジン及びトリエチルアミンのテトラヒドロフラン溶液を加えることによって製造できる。反応が完了したら、反応生成物をフラッシュカラムクロマトグラフィーの

ような標準的方法で精製すれば、ｐ－アミノスチレンのｏ－ニトロベンジルオキシカルボニルカルバメートが得られる。別のポリマー、例えば、ポリ（ｐ－アミノスチレン－コ－スチレン）及びポリ（ｐ－アミノスチレン－コ－メチルメタクリレート）のようなコポリマーは、ベンジルカルボニルクロリドとの類似の反応にかけることによって製造する。

【００４２】

光酸又は光塩基生成物質は、活性化用輻射線での露光と、必要であれば露光後焼成（ｐｏｓｔ－ｅｘｐｏｓｕｒｅ　ｂａｋｅ）との後で、組成物のコーティング層を現像できるようにするのに十分な量で本発明の組成物に含ませる。より特定的には、光酸生成物質又は光塩基生成物質は通常、組成物の全固体の約１～１５重量％、より典型的には組成物の全固体の約１～６重量％の濃度で使用する。但し、光活性成分の適当な濃度は使用する特定物質に応じて変化させ得る。

【００４３】

本発明の組成物は、樹脂結合剤及び内部エポキシド基を有するポリブタジエン以外の好ましい成分として、該組成物の１種類以上の成分と架橋することができる１種類以上の物質も含む。この架橋物質はモノマー、オリゴマー又はポリマーが適当である。

【００４４】

好ましい架橋剤は、アミンベースの物質、例えばメラミンモノマー、オリゴマー又はポリマー；種々の樹脂、例えばメラミンホルムアルデヒド、ベンゾグアナミン－ホルムアルデヒド、尿素－ホルムアルデヒド及びグリコルリル－ホルムアルデヒド樹脂；並びにこれらを組合わせたものである。これらの樹脂は、アクリルアミドもしくはメタクリルアミドコポリマーをアルコール含有溶液中でホルムアルデヒドと反応させるか、又はＮ－アルコキシメチルアクリルアミドもしくはメタクリルアミドを別の適当なモノマーと共重合させることによって製造し得る。特に適当なアミンベースの架橋剤としては、ニュージャージー州、ＷａｙｎｅのＡｍｅｒｉｃａｎ　Ｃｙａｎａｍｉｄ　Ｃｏｍｐａｎｙが製造しているメラミン、例えばＣｙｍｅｌ（登録商標）３００、３０１、３０３、３５０、３７０、３８０、１１１６及び１１３０；Ｃｙｍｅｌ（登録商標）１１２３及び１１２５のようなベンゾグアナミン；グリコルリル樹脂Ｃｙｍｅｌ（登録商標）１１７０、１１７１及び１１７２；並びに尿素ベースの樹脂Ｂｅｅｔｌｅ（登録商標）６０、６５及び８０が挙げられる。他にも多くの類似のアミンベース化合物が様々な製造業者から市販されている。

【００４５】

前記アミンベース架橋剤のうち、好ましいのはメラミンである。特に好ましいのはメラミンホルムアルデヒド樹脂、即ちメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物である。これらの樹脂は通常、トリアルキロールメラミン及びヘキサアルキロールメラミンのようなエーテルである。アルキル基は炭素原子を１～８個又はそれ以上含み得るが、好ましくはメチルである。反応条件及びホルムアルデヒド濃度次第で、メチルエーテルを相互に反応させてより複雑な単位を形成してもよい。

【００４６】

別の好ましい架橋剤類はエポキシ含有物質である。エポキシ含有物質は、開環によって重合できるオキシラン環を１つ以上有する任意の有機化合物である。この物質は広い意味でエポキシドと呼ばれ、モノマーエポキシ化合物並びに、脂肪族、脂環式、芳香族又は複素環式であってよいオリゴマー及びポリマーエポキシドを含む。この種の好ましい物質は通常、平均して分子当たり２個以上の重合可能エポキシ基を有する。ポリマーエポキシドとしては、末端エポキシ基を有する線状ポリマー（例えばポリオキシアルキレングリコールのジグリシジルエーテル）、骨格オキシラン単位を有するポリマー（例えばポリブタジエンポリエポキシド）、及び側基としてのエポキシ基を有するポリマー（例えばグリシジルメタクリレートポリマーもしくはコポリマー）が挙げられる。エポキシドは純粋な化合物であってもよいが、通常は分子当たり１個、２個又はそれ以上のエポキシ基を含む混合物である。

【００４７】

有用なエポキシ含有物質は、低分子量モノマー物質及びオリゴマーから比較的高い分子量

のポリマーに至るまで様々であり、主鎖及び置換基の種類も極めて多様である。例えば、主鎖は任意のタイプであり得、置換基は室温でオキシラン環と反応する置換基を有していない任意の基であり得る。適当な置換基の具体例としては、ハロゲン、エステル基、エーテル、スルホネート基、シロキサン基、ニトロ基、ホスフェート基等が挙げられる。

【００４８】

本発明の実施に有用な別のエポキシ含有物質はグリシジルエーテルである。その具体例としては、多価フェノールを過剰量のクロロヒドリン、例えばエピクロロヒドリンと反応させることによって得られる多価フェノールエーテル（例えば２，２－ビス－（２，３－エポキシ－プロポキシフェノール）プロパンのジグリシジルエーテル）が挙げられる。この種のエポキシドの別の具体例は米国特許第３，０１８，２６２号（本明細書に参考として包含される）に記載されている。本発明の組成物に使用できる市販のエポキシ含有物質も多数ある。特に、容易に入手できるエポキシドとしては、エピクロロヒドリン、グリシドール、グリシジルメタクリレート、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェノールのグリシジルエーテル（例えばＣｅｌａｎｅｓｅ社の商品名“Ｅｐｉ－Ｒｅｚ”５０１４の製品）；Ｂｉｓｐｈｅｎｏｌ Ａのジグリシジルエーテル（例えばＳｈｅｌｌ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ.の商品名“Ｅｐｏｎ ８２８”、“Ｅｐｏｎ １００４”及び“Ｅｐｏｎ １０１０”の製品；並びにＤｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ.の“ＤＥＲ－３３１”、“ＤＥＲ－３３２”及び“ＤＥＲ－３３４”）、ビニルシクロヘキセンジオキシド（例えばＵｎｉｏｎ Ｃａｒｂｉｄｅ Ｃｏｒｐ.の“ＥＲＬ－４２０６”）、３，４－エポキシ－６－メチル－シクロヘキシルメチル－３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキセンカルボキシレート（例えばＵｎｉｏｎＣａｒｂｉｄｅ Ｃｏｒｐ.の“ＥＲＬ－４２０１”）、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート（例えばＵｎｉｏｎ Ｃａｒｂｉｄｅ Ｃｏｒｐ.の“ＥＲＬ－４２８９”）、ビス（２，３－エポキシシクロペンチル）エーテル（例えばＵｎｉｏｎ Ｃａｒｂｉｄｅ Ｃｏｒｐ.の“ＥＲＬ－０４００”）、ポリプロピレングリコールで改質した脂肪族エポキシ（例えばＵｎｉｏｎ Ｃａｒｂｉｄｅ Ｃｏｒｐ.の“ＥＲＬ－４０５０”及び“ＥＲＬ－４２６９”）、ジペンテンジオキシド（例えばＵｎｉｏｎ Ｃａｒｂｉｄｅ Ｃｏｒｐ.の“ＥＲＬ－４２６９”）、難燃性エポキシ樹脂（例えばＤｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ.の臭素化ビスフェニル型エポキシ樹脂“ＤＥＲ－５８０”）、フェノールホルムアルデヒドノボラックの１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル（例えばＤｏｗ Ｃｈｅｍｉｃａｌ Ｃｏ.の“ＤＥＮ－４３１”及び“ＤＥＮ－４３８”）並びにレゾルシノールジグリシジルエーテル（例えばＫｏｐｐｅｒｓ Ｃｏｍｐａｎｙ，Ｉｎｃ.の“Ｋｏｐｏｘｉｔｅ”）が挙げられる。

【００４９】

ビニルエーテル基を２個以上有する化合物は、光酸生成化合物を含む組成物に適した架橋剤である。ビニルエーテル基を２個以上有する化合物の具体例としては、脂肪族、脂環式、芳香族又はアリール脂肪族（ａｒａｌｉｐｈａｔｉｃ）ジオールのジビニルエーテルが挙げられる。この種の物質の具体例としては、炭素原子数１～１２の脂肪族ジオールのジビニルエーテル、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ジメチルシクロヘキサン等が挙げられる。特定具体例としては、エチレングリコールのジビニルエーテル、トリメチレン－１，３－ジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、レゾルシノール、Ｂｉｓｐｈｅｎｏｌ Ａ等が挙げられる。

【００５０】

１つ以上の求電子性多重結合を含む化合物は、少なくとも、光塩基生成化合物を含む組成物に適した架橋剤である。求電子性多重結合の具体例としては、マレイミド、α，β－不飽和ケトン、エステル、アミド、ニトリル及び他のα，β－不飽和電子吸引基（α，β－ｕｎｓａｔｕｒａｔｅｄ ｅｌｅｃｔｒｏｎ－ｗｉｔｈｄｒａｗｉｎｇ ｇｒｏｕｐ）が挙げられる。一般的には、求電子性多重結合は、１つ以上の電子吸引性置換基によって活性化した炭素－炭素二重結合であるが、活性化アセチレンも求電子性種として機能できる

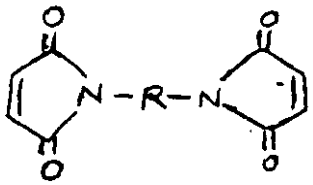
。好ましいのは、２つ以上の求電子性多重結合を含む架橋剤である。特に好ましいのは、マロン酸エステル、β－ケトエステル又は好ましくはマレイミド基のような電子吸引性置換基２つによって安定化した炭素－炭素多重結合を含む活性基である。これらのＭｉｃｈａｅｌ受容体は適当な求核剤との塩基開始反応を起こす。例えば、本発明の組成物では、前述のフェノール樹脂結合剤、内部エポキシド基を１個以上含むエポキシ化ポリブタジエン及び／又は光活性化塩基は、求電子性多重結合を含む前述のような架橋物質と付加反応を起こし得る。

【００５１】

求電子性多重結合を含む架橋物質のうち特に好ましいのは、１つ以上のマレイミド基を含む物質であり、特に下記の式（ＩＩＩ）：

【００５２】

【化５】



(III)

【００５３】

で示されるビスマレイミドが好ましい。

【００５４】

前記式中、Ｒは、置換もしくは未置換アリール、置換もしくは未置換アルキル、又は式R^1－Ａｒ－R^2－Ａｒ’－R^3［式中、R^1、R^2及びR^3は独立して置換もしくは未置換アルキルから選択され、Ａｒ及びＡｒ’は各々が独立して置換もしくは未置換アリールから選択される］で示される基の中から選択される。式（ＩＩＩ）の化合物の前記置換アリール及びアルキル基は１つ以上の官能基、例えばハロゲン、アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ等）、アリール及びアルキルで置換するのが適当である。式（ＩＩＩ）の前記置換及び未置換アルキル基は好ましくは炭素原子を１～８個有し、より好ましくは１～４個有する。アリール基は好ましくはフェニルである。特に好ましい式（ＩＩＩ）の化合物は、１，１’－（メチレンジ－１，４－フェニレン）ビスマレイミドである。

【００５５】

式（ＩＩＩ）のビスマレイミドを含む多くの適当なマレイミドは市販されている。例えば、ニュージャージー州、Ｌｉｔｔｌｅ ＳｉｌｖｅｒのＫｅｎｎｅｄｙ ａｎｄ Ｋｌｉｍ，Ｉｎｃ．のマレイミドは適当なマレイミドである。別の適当なマレイミドは、例えば無水マレイン酸とＲ（NH_2）$_2$［式中、Ｒは式（Ｉ）に関して説明した意味を有する］に対応する構造の化合物との熱又は酸縮合反応のような公知の方法で容易に合成できる。これについては、Ｉ．Ｖａｒｍａら，Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｎｅｗｓ，ｖｏｌ．１２，２９４－３０６（１９８７）（参考として本明細書に包含される）を参照されたい。

【００５６】

求電子性多重結合を含む樹脂、又はエポキシと求電子性多重結合とを含む樹脂も、本発明の組成物で適当な架橋物質として使用することができる。多くの適当な樹脂が市販されており、例えばＲｈｏｎｅ－Ｐｏｕｌｅｎｃ社の商品名Ｋｅｒｉｍｉｄのビスマレイド樹脂、及びＫｅｎｎｅｄｙ ａｎｄ Ｋｌｉｍ，Ｉｎｃ．のＴｈｅｒｍａｘ ＭＢ－８０００のビスマレイド樹脂等がある。適当なマレイミド樹脂は前出のＩ．Ｖａｒｍａらの論文、及び米国特許第４，９８７，２６４号（本明細書に参考として包含される）にも記載されている。

【００５７】

別の適当な架橋剤は１つ以上のアリル置換基を含む芳香族化合物（即ち、１つ以上の環位置がアルキレン基のアリル炭素で置換された芳香族化合物）である。適当なアリル芳香族としてはアリルフェニル化合物が挙げられる。より好ましいのはアリルフェノール化合物

である。アリルフェノール硬化剤は、１つ以上のフェノール単位を含み、これらのフェノール単位が１つ以上の環位置でアルキレン基のアリル炭素により置換されているモノマー、オリゴマー又はポリマーであり得る。一般的には、アルキレン置換基はプロペニルである。即ち、フェノールが１つ以上のプロペニル置換基を有する。好ましいアリルフェノールとしては、フェノールとヒドロキシベンズアルデヒドとの重縮合体、及びハロゲン化アリル、例えば塩化アリルが挙げられる。多くの適当なアリルフェノールが商品化されており、例えばＫｅｎｎｅｄｙ ａｎｄ Ｋｌｉｍ，Ｉｎｃ．（ニュージャージー州、Ｌｉｔｔｌｅ Ｓｉｌｖｅｒ）からは商品名Ｔｈｅｒｍａｘ ＳＨ－１５０ＡＲのアリルフェノールが市販されている。アリルフェノールを含むアリルフェニル化合物及びその使用は、前出の米国特許第４，９８７，２６４号及びＨ．Ｓｔｅｎｚｅｂｅｒｇｅｒ，Ｂｒｉｔｉｓｈ Ｐｏｌｙｍｅｒ Ｊｏｕｒｎａｌ，２０，３８３－３８６（１９８８）（参考として本明細書に包含される）にも記載されている。アリルフェノール架橋剤は、求電子性多重結合を含む架橋剤、例えばマレイミド架橋剤と組合わせて使用するのが好ましい。

【００５８】

本発明の組成物は、１種類の架橋剤、例えばマレイミド架橋剤だけを含むか、又は２種類以上の異なる架橋剤を含んでいてよい。本発明の組成物の１種類以上の架橋剤の濃度は比較的広い範囲で変化させ得る。当業者には明らかなように、適当な濃度は、架橋剤の反応性及び組成物の特定用途といった因子に応じて変化する。一般的には、１種類以上の架橋剤の適当な濃度は、組成物の全固体の約５～３０重量％、好ましくは全固体の約１０～２０重量％である。

【００５９】

本発明の組成物は任意にその他の添加剤、例えば染料、充填剤、湿潤剤、難燃剤等も含み得る。適当な充填剤は例えばＣｙｐｒｕｓ Ｃｈｅｍｉｃａｌ社の製品ＴＡＬＣであり、適当な染料は例えばＣｉｂａ－Ｇｅｉｇｙ社の製品Ｏｒａｓｏｌ Ｂｌｕｅである。

【００６０】

本発明では光増感剤も好ましい添加剤として使用し、波長感光度を増加させるに十分な量で組成物に加える。適当な増感剤としては例えば、２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセン、９，１０－ジクロロアントラセン、９，１０－フェニルアントラセン、１－クロロアントラセン、２－メチルアントラセン、９－メチルアントラセン、２－ｔ－ブチルアントラセン、アントラセン、１，２－ベンズアントラセン、１，２，３，４－ジベンズアントラセン、１，２，５，６－ジベンズアントラセン、１，２，７，８－ジベンズアントラセン、９，１０－ジメトキシジメチルアントラセン等が挙げられる。別の適当な増感剤としては、欧州特許出願第０４２３４４６号（参考として本明細書に包含される）に記載のものが挙げられる。好ましい増感剤としては、２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセン、Ｎ－メチルフェノチアジン及びイソプロピルチオキサントンが挙げられる。

【００６１】

充填剤及び染料は高濃度で使用し得、例えば組成物の固体成分全体の５～３０重量％で添加し得る。別の任意的な添加剤、例えば湿潤剤、発泡剤、均染剤等は通常比較的低い濃度で含ませ、例えば組成物の全固体の約３重量％以下で使用する。

【００６２】

液体コーティング組成物を製造する場合は、適当な溶剤、例えばエチ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メチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルのような１種類以上のグリコールエーテル；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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のようなエステル；二塩基エステル、炭酸プロピレン、γ－ブチロラクトンのような他の溶剤；並びにｎ－プロパノールのようなアルコールに組成物の成分を溶解する。

【００６３】

液体コーティング組成物を形成するためには乾燥成分を溶剤に溶解する。固体濃度は、基

板への適用方法といった幾つかの因子に依存する。一般的には、溶剤中の固体濃度はコーティング組成物の総重量の約１０～７０重量％又はそれ以上にし得る。より特定的には、フローコーティング組成物の場合には、固体濃度を組成物の総重量の約４０～５０重量％又はそれ以上にし得る。

【００６４】

本発明の組成物は乾燥塗膜ホトレジストラミネートの形成にも使用し得る。乾燥塗膜レジストラミネートは通常、ポリエステルフィルムのような適当な支持体を液体コーティング組成物でコーティングし、次いでレジストフィルムを例えばポリオレフィン被膜のような薄いポリマー被膜で被覆することによって製造する。前記薄い被膜は使用前に剥がし、固体レジスト層を積層手段によって基板表面に張り付ける。これについてはW．Ｄｅｆｏｒｅｓｔ，Ｐｈｏｔｏｒｅｓｉｓｔ Ｍａｔｅｒｉａｌｓ ａｎｄ Ｐｒｏｃｅｓｓｅｓ，ｐｐ．１６３－２１２（ＭｃＧｒａｗ Ｈｉｌｌ １９７５）（参考として本明細書に包含される）を参照されたい。

【００６５】

非限定的具体例として、本発明の組成物は、例えばプリント回路板を製造するための方法を用いて、導電性材料のパターンを取り付けた基板に適用し得る。基板は、Ｃｏｏｍｂｓ，Ｐｒｉｎｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋ，ＭｃＧｒａｗ－Ｈｉｌｌ（第３版、１９８８）（参考として本明細書に包含される）に記載の方法で製造した銅積層基板であり得る。別の適当な基板としては、前出のＰｒｉｎｔｅｄ Ｃｉｒｃｕｉｔｓ Ｈａｎｄｂｏｏｋに記載のような、貫通孔（ｖｉａ）とはんだを含み得る相互接続とを有するプリント回路板を製造する場合の多層基板の積層によって製造したものが挙げられる。

【００６６】

本発明の組成物は、スクリーン印刷、フローコーティング、ローラー塗、スロットコーティング、スピンコーティング、流し塗、静電吹付け、吹付け塗、漬け塗を含む一般的な方法を用いて、また乾燥塗膜として、基板上に塗布し得る。前述のように、本発明の組成物の粘度は、低粘度を要する方法の場合には溶剤を更に加え、あるいは高粘度を要する方法の場合には増粘剤及び充填剤を加えることにより、使用する各方法の要件を満たすように調整し得る。

【００６７】

コーティング後は、液体組成物層を乾燥して溶剤を除去する。組成物の架橋が不十分でないようにするためには、組成物の成分中の酸又は塩基と過剰温度（例えば約１００℃を超える温度）とを回避するような注意が必要である。

【００６８】

光画像形成可能な層に所望の画像を光再生する（ｐｈｏｔｏｒｅｐｒｏｄｕｃｉｎｇ）方法は当業者には良く知られており、前記層を活性化用輻射線源で露光して、露光部分における酸又は塩基の生成を誘起する操作を含む。適当な活性化用輻射線源としては、紫外線源、電子ビーム又はＸ線が挙げられる。光生成した（ｐｈｏｔｏｇｅｎｅｒａｔｅｄ）酸又は塩基は、組成物の１つ以上の重合性成分の反応を誘起する。

【００６９】

画像形成した組成物のコーティング層は、露光部分の架橋を誘起又は促進するために露光後に加熱するのが普通である。露光後焼成は例えば、約８５～１１０℃又はそれ以上の温度で約１０～４０分間加熱するといった条件で行う。適当な加熱時間は使用する特定の露光後焼成温度によって異なる。通常は、焼成温度が低ければ加熱時間を長くする必要がある。

【００７０】

既述のフェノール樹脂のような極性官能基を含む水溶性樹脂を有効濃度で組成物に含ませれば、活性化用輻射線で露光されなかったコーティング部分を、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム、エチレンジアミン等のような水溶液中で現像できる。あるいは、組成物のコーティング層を半水性溶液で現像することができる。適当な半水性溶液としては、アルコールが水混和性であり、水溶液中に約２～２０容量％、

好ましくは約１０容量％以下の濃度で含まれているような水酸化アルカリのアルコール混合物が挙げられる。

【００７１】

本発明の組成物はまた、アルコール及びグリコールエーテル並びにこれらの混合物のような極性溶剤を含む適当な有機現像剤中で溶剤現像できる。特定の適当な有機現像剤としては、γ－ブチロラクトン、プロポキシプロパノール及びＮ－メチルピロリドンが挙げられる。

【００７２】

現像後の熱硬化は、約１２０～１８０℃、好ましくは１２０～１４０℃の温度範囲で、約２０～１２０分にわたって実施し得る。この熱硬化は非反応成分を硬化させ、コーティング層の可撓性を高め、基板へのコーティング層の付着を促進することができる。コーティング層はまた、コーティング業界で良く知られている方法によりＲＦ又はマイクロ波を用いて後硬化し得る。

【００７３】

熱硬化した本発明の組成物の多くははんだマスクとして極めて有用であり、はんだ耐性を示し、銅回路に良く付着する。例えば、本発明の組成物は、熱硬化したコーティング層のふくれ（ｂｌｉｓｔｅｒｉｎｇ）又は他の可視的劣化を伴わずに、５５０°Ｆのはんだ浮遊試験（ｓｏｌｄｅｒ　ｆｌｏｔａｔｉｏｎ　ｔｅｓｔ）に１０～３０秒耐えた。

【００７４】

更に、本発明の一部の組成物の硬化コーティング層はガラス転移温度が高く、１２５℃以上のガラス転移温度及び１５０℃以上のＴ$_g$ｓを示した。

【００７５】

本発明の組成物の架橋コーティング層は実質的な可撓性を有する。可撓性のより高い架橋コーティング層は極めて有利である。なぜなら、例えば後続処理ステップで層の亀裂又は他の劣化を防止するのに必要な注意が軽減されるからである。本発明の組成物の硬化コーティング層は通常、硬化コーティング層の亀裂又は他の劣化を伴わずに１８０℃曲げ試験に耐える。本発明の組成物の硬化コーティング層の伸長試験（ｅｌｏｎｇａｔｉｏｎ　ｔｅｓｔ）では、コーティング層の劣化を伴わずに５％以上の伸長値が得られた。特に、後述の実施例３の組成物は７～８％の伸長値を示した。組成物の伸長値は、組成物の内部エポキシ化ポリブタジエン成分の濃度を増加し、且つ別の組成物成分、例えばフェノール樹脂の量を減らすことによって増加できると考えられる。当業者に公知のように、「伸長値（ｅｌｏｎｇａｔｉｏｎ　ｖａｌｕｅ）」という用語は、破断前の試料の伸びの長さを、伸長する前の試料の長さの％として表したものである。例えば、長さ１ｃｍの試料が１．１０ｃｍの長さまで伸長した後に破断すれば、その試料の伸長値は１０％ということになる。

【００７６】

従って本発明の組成物の一部は、可撓性回路の製造における可撓性光画像形成可能被覆コートとして極めて有用である。可撓性回路の適当な製造方法の１つでは、標準的方法（例えば印刷及びエッチング）によって回路層を形成するために可撓性ベース材料をエッチングし、ホトレジストを剥離し、次いでベース材料の表面を洗浄する。次いで、洗浄した表面に本発明の組成物を適用する。本発明の組成物は種々のコーティング手段、例えばローラー塗又はスクリーンコーティングによってベース材料に適当に適用し得る。次いで、例えばはんだパッド用の孔を設けるために、適用したコーティング層に画像を形成し、現像する。次いで、コーティングしたベース材料を公知の手順で処理し、使用する。このような可撓性回路への適用では、難燃性のより高い組成物のコーティング層が得られるように、本発明の光画像形成可能組成物に臭素化フェノール樹脂結合剤を含ませるのが好ましい。当業者には明らかなように、臭素化フェノール樹脂は、樹脂のフェノール単位の少なくとも一部分が１つ以上の可能な環位置でブロモ置換されている樹脂である。

【００７７】

本発明の組成物はまた、米国特許第４，９０２，６１０に記載のような前述の逐次積層方

法によって製造される多層プリント回路板の誘電性中間層としても有用である。例えば、本発明の組成物を第１の回路層に塗布し、次いで、相互接続を規定する孔を設けるために、得られたコーティング層に画像を形成し、画像を形成した組成物層の上に１つ以上の別の基板層を逐次形成すれば、２つ以上の回路層を有する回路板を形成することができる。第１の回路層は、コーティング層の画像形成によって設けられた孔を介して当該基板の別の回路層と電気的に接続される。誘電性中間層の典型的適用方法は、幅６ｍｉｌの導体を有する予め洗浄した回路板に本発明の組成物の２ｍｉｌ層を適用し、前述のような露光及び現像によってコーティング層に直径３ｍｉｌの貫通孔を設け、光誘電性層（ｐｈｏｔｏｄｉｅｌｅｃｔｉｒｃ　ｌａｙｅｒ）を現像後硬化にかけることからなる。貫通孔は、その下の導体の幅の範囲内の所定位置に配置される。このようにすれば、従来の多層基板製造方法で行われるように孔をドリルで個々に形成するのではなく、複数の孔を同時に形成することができる。また、このような逐次的製造方法では、孔をドリルで形成した場合と比べて、孔の直径を有意に縮小することができる。例えば、光形成貫通孔（ｐｈｏｔｏｆｏｒｍｅｄ　ｖｉａ　ａｐｅｒｔｕｒｅ）の直径は２ｍｉｌ程度にできる。また、矩形及びスロットといったような任意の形状の貫通孔を画像形成及び現像によって設けることができる。これらの孔は次いで、第２の回路導体層のめっきと同時に無電解銅めっきにかけ得る。本発明の組成物はその他に、無電解めっきした光形成貫通孔を介してパッドがその下のプリント回路板の回路層と相互接続される表面パッドマウントの外側層としても使用できる。本発明の組成物は更に、プリント回路製造方法のようなフルアディティブめっき法（ｆｕｌｌ－ｂｕｉｌｄ　ａｄｄｉｔｉｖｅ　ｐｌａｔｉｎｇ　ｐｒｏｃｅｓｓ）でレジストとして使用することもできる。フルアディティブ回路製造方法では、恒久的光画像形成可能誘電性マスクを無電解めっき回路導体の間の絶縁体として使用することが極めて望ましい。また、光画像形成可能マスクは、高密度細線化が可能であり、水性現像でき、フルビルド高ｐＨ無電解銅めっき溶液に対するレジストとして、マスク上の望ましくない外部銅付着を伴わずに高温で長時間にわたり機能するものでなければならない。

【００７８】

以下に非限定的実施例を挙げて本発明をより明らかにする。

【００７９】

実施例１～１７

成分を下記の表に示す量で混合して、本発明の光画像形成可能組成物を１７種類製造した。表に示した量は、対応する特定組成物の総重量（溶剤を含む）に対する重量％である。

【００８０】

【表１】

表 1

実施例組成物No.	樹脂結合剤	樹脂結合剤の量	エポキシブタジエンの量	メラミンの量	エポキシ樹脂の量	光開始剤の量
1	AA	50	30	10	10	4
2	AB	45	35	10	10	4
3	AC	45	35	10	10	4
4	AD	50	30	10	10	4
5	AE	60	30	10	--	4
6	AF	50	40	10	--	4
7	AC	45	35	20	--	4
8	AC	60	30	10	--	4
9	AC	45	25	10	20	4
10	AC	45	35	10	10	4
11	AC	30	40	15	15	4
12	AC	57	15	10	18	4
13	AC	45	45	10	--	4
14	AC	40	50	10	--	4
15	AC	35	55	10	--	4
16	AB AC	25 25	30	10	10	4
17	AC AF	25 25	40	10	--	4

【００８１】
いずれの組成物でも、前記表に列挙した成分以外に、２－エチル－９，１０－ジメトキシアントラセンを光増感剤として当該組成物の総重量の１重量部に等しい濃度で使用した。
【００８２】
各組成物で使用した溶剤はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである。各組成物は固体含量を約４２重量％にして配合した。
【００８３】
前記表の文字記号はそれぞれ下記の物質を意味する。
【００８４】
樹脂結合剤：
ＡＡは分子量（重量平均）約１１，０００のクレゾール－ホルムアルデヒドノボラックである。
【００８５】
ＡＢは融点約１４５～１５５°、分子量（重量平均）約５５００のｍ－クレゾール－ホルムアルデヒドである。
【００８６】
ＡＣは分子量（重量平均）約５２００のポリ（ビニルフェノール）樹脂である。
【００８７】

ＡＤは分子量（重量平均）約１３７００のポリ（ビニルフェノール）樹脂である。
【００８８】
ＡＥはフェノール系及び非芳香族環状アルコール単位を有する分子量（重量平均）約５２００の部分的に水素化したポリビニルフェノール樹脂である。
【００８９】
ＡＦは、約１２重量部のメタクリル酸と、８重量部のヒドロキシル－エチルメチルアクリレートと、４０重量部のブチルアクリレートと、４９重量部のメチルメタクリレートとからなるモノマー混合物のフリーラジカル重合によって形成したポリアクリレートである。
【００９０】
これらの組成物で使用したエポキシブタジエンはＡｔｏｃｈｅｍ　ＮｏｒｔｈＡｍｅｒｉｃａ，Ｉｎｃ．（Ｐｈｉｌａｄｅｌｐｈｉａ，ＰＡ）から商品名Ｐｏｌｙ　ｂｄ　６０５　Ｒｅｓｉｎで市販されているエポキシ化ポリブタジエンであり、Ｒ及びR^1が両方ともヒドロキシルを表し、R^2がビニル側基を形成するアルキレン炭素を表す式（Ｉ）の化合物である。このポリブタジエンは分子量が約５５００であり、エポキシ当量が約２６０であった。
【００９１】
これらの組成物で使用したメラミンは、Ａｍｅｒｉｃａｎ　Ｃｙａｎａｍｉｄ社から商品名Ｃｙｍｅｌ　３０３で市販されているメラミン－ホルムアルデヒド樹脂である。
【００９２】
実施例１０の組成物を除いて、エポキシ樹脂としてはＳｈｅｌｌ　Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｃｏ．から商品名ＥＰＯＮ　８２８で市販されている芳香族ビスフェノールエポキシ樹脂を使用した。実施例１０の組成物では、Ｃｉｂａ－Ｇｅｉｇｙ社から商品名ＥＰＮ－１１３９で市販されているエポキシノボラック樹脂を使用した。
【００９３】
これらの組成物で使用した光開始剤は酸生成トリアリールスルホニウムアンチモネートである。
【００９４】
実施例１８　－　レリーフ像の形成
前述の実施例１～１７の各組成物をＭｅｉｅｒロッドにより、片面を銅被覆したプラスチックラミネートの銅面に約２２～２８ミクロンの乾燥塗膜の厚さまで別個に適用した。組成物を適用する前に、基板の銅面を軽石ベースのＳｃｒｕｂＣｌｅａｎｅｒ　２８（Ｓｈｉｐｌｅｙ　Ｃｏ．の製品）でこすって洗浄し、水で濯ぎ、こすった銅面を乾燥した。適用した液体コーティングは、９０℃の新鮮な空気が循環する熱対流炉で４５分間乾燥した。次いで、コーティングした各試料を照射線量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}でＭｉｍｉｒ光源で露光した。但し、実施例５の組成物でコーティングした試料は線量をより高くする必要があった。実施例１～１７の組成物はいずれもブロードバンド露光にかけた。これらの試料をコンタクトプリントにかけた。但し、実施例１１及び１５の組成物でコーティングした試料はオフコンタクトで露光した。露光後、これらのコーティングした試料を１００℃で１５分間にわたり露光後焼成にかけた。冷却後、露光したコーティング層をＤｅｖｅｌｏｐｅｒ　３０３Ａ（Ｓｈｉｐｌｅｙ　Ｃｏ．の製品である水性水酸化ナトリウム現像液）を用いて約３０～３５℃で浸漬現像した。但し、実施例６の組成物でコーティングした試料は炭酸ナトリウム１％水溶液で現像した。コーティングした試料のいずれでも、水性現像によって基板の非露光部分から組成物が完全に除去され、良質のネガトーンのレリーフ像が得られた。いずれの組成物についても、通常は幅１ｍｉｌの配線及びスペースの分割（ｒｅｓｏｌｕｔｉｏｎ）が達成された。次いで、現像したコーティング層を１２０℃又は１４０℃で６０分間硬化した。
【００９５】
実施例１９～２１　－　可撓性試験及び可撓性回路への適用
実施例１９：
実施例１～１７の組成物を用いて形成し、現像し且つ硬化したコーティング層を有する銅

ラミネート試料を実施例１８と同様に形成した。次いで、各試料を下記の可撓性試験にかけた：幅０．５インチのコーティングした銅ラミネートストリップを試料から切り取った。いずれの場合も、幅０．５インチのストリップの切り取りエッジはきれいで、硬化組成物の亀裂は全く見られなかった。次いで、下側のプラスチックラミネートストリップを破壊したが、銅層又はこれを被覆している硬化組成物は破損しなかった。次いで、被膜形成されている銅層を１８０°プルバックした。いずれの試料でも、前記組成物のコーティング層の亀裂又は他の劣化は観察されなかった。

【００９６】

実施例２０：

実施例１３～１５の各組成物を実施例１８と同様に可撓性回路ベース材料に塗布し、露光し、現像し、硬化した。次いで、このようにコーティングした基板を直径１／４インチのマンドレルの周りに１８０°巻き付けた。これらのコーティングした基板のいずれでも、硬化組成物はその下の可撓性銅回路ベース層にしっかりと付着しており、曲げ試験の結果、組成物層の亀裂又はクレージングは観察されなかった。

【００９７】

実施例２１：

商品名Ｋａｐｔｏｎで市販されているポリイミド及び商品名Ｍｙｌａｒで市販されているポリエステルの銅被覆した非接着性フィルムをエッチングして銅を除去した。Ｋａｐｔｏｎフィルムに実施例１の組成物を適用し、Ｍｙｌａｒフィルムに実施例１３の組成物を適用して、フィルムの厚さを約２０～２５ミクロンにした。これらのコーティングしたフィルムを実施例１８と同様に露光し、現像し、硬化した。硬化後、パターン化されたコーティング層はフィルム基板に対して優れた付着状態を示し、亀裂を伴わずに両方向への１８０°曲げ試験に耐えた。

実施例２２　－　はんだ耐性

実施例２、３、９、１３、１４及び１５の組成物をそれぞれ別個の銅被覆したプラスチックラミネートに塗布し、実施例１８の手順で乾燥し、露光し、促進焼成し（ｅｎｈａｎｃｅｍｅｎｔ　ｂａｋｅｄ）、現像し、硬化した。次いで、硬化した組成物層を十字形ハッチのパターンに従って剃刀で切り取った。切り取ったコーティング層を５５０°Ｆはんだ浮遊試験に１０秒間かけた。銅金属が露出してはんだにかけられた十字形ハッチ部分でさえも、はんだの吸上げ（ｓｏｌｄｅｒ　ｗｉｃｋｉｎｇ）は観察されなかった。コーティング層は、はんだ浮遊試験の結果として、ふくれ又は他の目に見える効果を示さなかった。

【００９８】

実施例２、３、９、１３、１４及び１５の組成物を用いて形成し、現像し、硬化したコーティング層を有する２組目の銅被覆したラミネートを形成した。これらのコーティングした試料を５５０℃はんだ浮遊試験に３０秒間かけた。コーティング層は、はんだ浮遊試験の結果として、ふくれ又は他の目に見える効果を示さなかった。

【００９９】

実施例２３　－　フルアディティブめっき

１オンスの銅被覆したエポキシラミネート基板をエッチングして、微細な孔を有するエポキシ粗面を露出させた。これらの基板を無電解触媒溶液ＣＡＴＡＰＯＳＩＴ　４４（Ｓｈｉｐｌｅｙ　Ｃｏ．から市販）中に５分間浸漬し、処理した基板を水で濯ぎ、乾燥した。＃４４Ｍｅｉｅｒロッドを用いて実施例３及び１３の組成物を別個の触媒銅被覆基板に適用し、乾燥し、画像露光し、１００℃で１５分間の促進用露光後焼成にかけ、３０３Ａ　Ｄｅｖｅｌｏｐｅｒ（Ｓｈｉｐｌｅｙ　Ｃｏ．）で現像し、濯ぎ、乾燥し、１４０℃で６０分間硬化して、触媒されたエポキシを円形パターンに従って露出している深さ１．１ｍｉｌの溝を形成した。これらの試料をＡｃｃｅｌｅｒａｔｏｒ　１９Ａ（Ｓｈｉｐｌｅｙ　Ｃｏ．から市販）に５分間浸漬してパラジウム／スズめっき触媒を促進し、水で濯いだ後、前記溝内に厚さ１ｍｉｌ（約２５ミクロン）のデポジションが得られるまでフルアディティブ無電解銅浴中に配置した。前記電解浴は約７０℃で作動し、銅を約２．２ミクロ

ン／時でデポジットした。当該組成物のレリーフ像上には、望ましくない外部銅付着又は銅腐食は観察されなかった。形成された回路の配線は、適用した永久マスクの厚さの範囲内に収まっていた。

【０１００】

実施例２４　－　防湿試験

実施例２、３、９及び１３の組成物をそれぞれ別個の銅被覆したプラスチックラミネートに塗布し、実施例１８の手順で乾燥し、露光し、促進焼成し、現像し、硬化した。これらのコーティングした銅被覆ラミネートをＩＰＣテストＮｏ．ＳＭ８４０Ｂにかけた。このテストは、７日サイクルで高湿度（相対湿度９０％）チャンバ内に約２５～６５℃の温度で放置することからなる。このＩＰＣテストは最低許容度を０．５×１０$^{-8}$と規定している。試験した各組成物のコーティング層は０．１×１０$^{-10}$を超える値を示した。

【０１０１】

以上の説明は非限定的なものにすぎず、本発明は、「特許請求の範囲」に記載の範囲又は思想を逸脱せずに様々な変形が可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

H05K	***3/18***	***(2006.01)***	H05K	3/18
H05K	***3/28***	***(2006.01)***	H05K	3/28

(72)発明者 チヤールズ・アール・シツプリイ・ジユニア
アメリカ合衆国、マサチユーセツツ・０２１６６、ニユートン、ビスタ・アベニユー・７１
(72)発明者 ダニエル・ワイ・ペイ
アメリカ合衆国、マサチユーセツツ・０１５２７、ミルベリー、ヘイワード・グレン・ドライブ・８

審査官 加賀 直人

(56)参考文献 特開平０５－２７９６４６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－３１１５１７（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２５２４８８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１９２７２４（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２５３０９２（ＪＰ，Ａ）
特公昭４９－００７４９５（ＪＰ，Ｂ１）
特開昭５２－０９９７７６（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０１６１２９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)

C08L 63/08
C08G 59/68-59/72
C09D163/08
G03F 7/004-7/115
H05K 3/18
H05K 3/28