

(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2005-202023

(P2005-202023A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl.⁷

G03F 7/038

G03F 7/027

H05K 3/28

F I

G03F 7/038 503

G03F 7/027 501

H05K 3/28 D

テーマコード (参考)

2H025

5E314

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-6651 (P2004-6651)

(22) 出願日 平成16年1月14日 (2004.1.14)

(71) 出願人 000246239

ジャパンエポキシレジン株式会社

東京都中央区日本橋二丁目3番4号

(74) 代理人 100102369

弁理士 金谷 宥

(74) 代理人 100087022

弁理士 井上 昭

(74) 代理人 100078503

弁理士 中本 宏

(72) 発明者 早川 淳人

三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ

ポキシレジン株式会社開発研究所内

(72) 発明者 伊藤 明広

三重県四日市市塩浜町1番地 ジャパンエ

ポキシレジン株式会社開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像型感光性樹脂組成物及びその硬化物

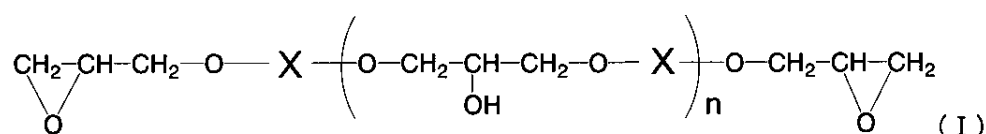
(57) 【要約】

【課題】 耐熱性等に優れた硬化物を与え、プリント配線板に使用されるソルダーレジスト用あるいは層間絶縁層用として有用なアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物及びその硬化物を提供する。

【課題を解決するための手段】

同一分子内に不飽和基とカルボキシル基を有するアルカリ現像可能な不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂及び (b) エポキシ樹脂を必須成分として配合してなるアルカリ現像型感光性樹脂組成物であって、(b) 成分のエポキシ樹脂の全部又は一部が一般式 (I) で表されるアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂であることを特徴とする。

【化 1】



〔式中、X は同一でも異なってもよく、2 価の置換又は非置換のアントラヒドロキノン残基又は 2 価の置換又は非置換のジヒドロアントラヒドロキノン残基である。〕

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

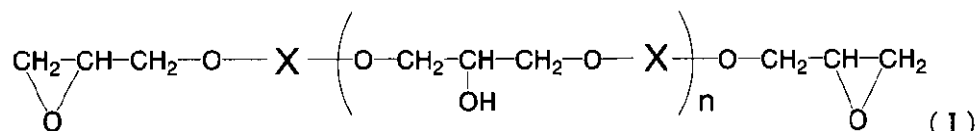
(a) 同一分子内に不飽和基とカルボキシル基を有するアルカリ現像可能な不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂及び

(b) エポキシ樹脂

を必須成分として配合してなるアルカリ現像型感光性樹脂組成物であって、(b)成分のエポキシ樹脂の全部又は一部が一般式(I)で表されるアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂であることを特徴とするアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【化 1】

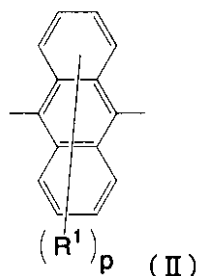
10



〔式中、Xは同一でも異なってもよく、一般式(II)又は一般式(III)で表される基であり、nは0～10の整数である。〕

【化 2】

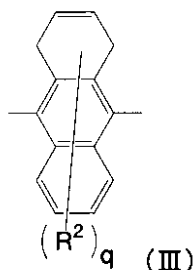
20



〔式中、R¹は同一でも異なってもよく、炭素数1～10までの炭化水素基であり、pは0～8の整数である。〕

30

【化 3】



40

〔式中、R²は同一でも異なってもよく、炭素数1～10までの炭化水素基であり、qは0～10の整数である。〕〕

【請求項 2】

(a) 不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂が、多価エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸の付加物に多塩基性カルボン酸無水物を反応させて得られる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

アントラヒドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂が前記一般式(II)又は一般式(III)においてp=0又はq=0の構造を持つエポ

50

キシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

アントラハイドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラハイドロキノン型エポキシ樹脂が融点が 50 ～ 150 の結晶であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

(c) 光重合開始剤を含有することを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

プリント配線板向けソルダーレジスト用又は層間絶縁層用である請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ現像性、耐熱性に優れたアルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物に関するものであり、さらに詳しくはリジッド及びフレキシブルプリント配線板に使用されるソルダーレジスト用あるいは層間絶縁層用として有用なアルカリ現像型感光性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板加工分野においては、信頼性、生産性、省エネルギー及びコスト等の面から、ソルダーレジストインキ、マーキングインキ、液状レジストインキあるいは層間絶縁層として光硬化型樹脂組成物が広く用いられている。なかでも作業環境、処理コスト面での有利性から弱アルカリ水溶液で現像可能なアルカリ現像型感光性樹脂組成物が使用されている(特許文献 1)。一方で、近年の高度に微細化、複雑化したプリント配線板加工に対応するため、感光性、アルカリ現像性、耐熱性、耐メッキ性などの特性向上が強く求められている。

【0003】

これらの要求に応えるため、感光性プレポリマーに加えて難溶解性エポキシ樹脂を配合する方法(特許文献 2)、あるいはビフェニル型エポキシ樹脂を配合する方法(特許文献 3)、さらには特殊なエポキシ樹脂から誘導された不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂を用いる方法(特許文献 4、5)などが検討されている。しかし、これらの方法では、近年の厳しい要求には十分に対応できていない。

【特許文献 1】特開昭 61 - 243869 号公報

【特許文献 2】特開平 1 - 141904 号公報

【特許文献 3】特開平 2 - 247654 号公報

【特許文献 4】特開平 9 - 211860 号公報

【特許文献 5】特開 2002 - 220425 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、アルカリ現像性に優れ耐熱性等に優れた硬化物をあたえ、プリント配線板に使用されるソルダーレジスト用あるいは層間絶縁層用として有用な、アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物及びその硬化物を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

10

20

30

40

50

本発明者等は、前記の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂に特定のエポキシ樹脂を配合することにより、上記の目的を達成することができるを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、以下の各発明を包含する。

【 0 0 0 6 】

(1) (a) 同一分子内に不飽和基とカルボキシル基を有するアルカリ現像可能な不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂及び

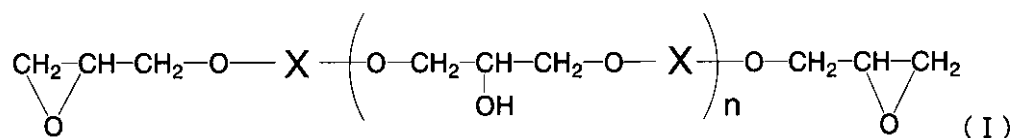
(b) エポキシ樹脂

を必須成分として配合してなるアルカリ現像型感光性樹脂組成物であって、(b) 成分のエポキシ樹脂の全部又は一部が一般式 (I) で表されるアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂であることを特徴とするアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

10

【 0 0 0 7 】

【 化 1 】

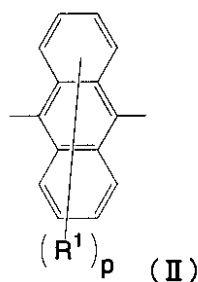


(式中、X は同一でも異なってもよく、一般式 (I I) 又は一般式 (I I I) で表される基であり、n は 0 ~ 1 0 の整数である。)

20

【 0 0 0 8 】

【 化 2 】

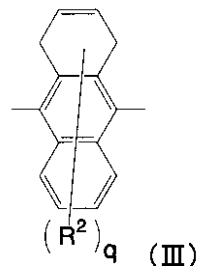


30

(式中、R¹ は同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 1 0 までの炭化水素基であり、p は 0 ~ 8 の整数である。)

【 0 0 0 9 】

【 化 3 】



40

(式中、R² は同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 1 0 までの炭化水素基であり、q は 0 ~ 1 0 の整数である。)

【 0 0 1 0 】

(2) (a) 不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂が、多価エポキシ化合物と不飽和基含有

50

モノカルボン酸の付加物に多塩基性カルボン酸無水物を反応させて得られる不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂であることを特徴とする(1)項記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【0011】

(3) アントラヒドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂が前記一般式(I I)又は一般式(I I I)において $p = 0$ 又は $q = 0$ の構造を持つエポキシ樹脂であることを特徴とする(1)項又は(2)項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【0012】

(4) アントラヒドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂が融点が $50 \sim 150$ の結晶であることを特徴とする(1)項から(3)項のいずれか1項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

10

【0013】

(5) (c) 光重合開始剤を含有することを特徴とする(1)項から(4)項のいずれか1項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【0014】

(6) プリント配線板向けソルダーレジスト用又は層間絶縁層用である(1)項から(5)項のいずれか1項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【0015】

(7) (1)項から(6)のいずれか1項に記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物の硬化物。

20

【発明の効果】

【0016】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液での現像性、塗膜硬度、基板との密着性、ハンダ耐熱性及び耐薬品性に優れ、レジストインキとして有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明に用いられる(a)同一分子内に不飽和基とカルボキシル基を有するアルカリ現像可能な不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂としては、特に限定するものではないが、たとえば、

30

(1) 多価エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸の反応物と多塩基性カルボン酸無水物との反応物。

(2) 多価エポキシ化合物と不飽和基含有モノフェノール化合物の反応物と多塩基性カルボン酸無水物との反応物。

(3) 多価フェノール化合物と不飽和基含有モノエポキシ化合物の反応物と多塩基性カルボン酸無水物との反応物。

などがあげられる。

【0018】

これら各種の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂の中では、物性や入手のしやすさから(1)多価エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸の反応物と多塩基性カルボン酸無水物との反応物が好ましい。

40

【0019】

ここで用いられる多価エポキシ化合物としては、次のようなエポキシ樹脂があげられる。

ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ピフェノール、テトラメチルピフェノール、テルペンジフェノール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ジブチルヒドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ビスフェノールS、チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、オルソ-クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂

50

、ナフトールノボラック樹脂などの種々の多価フェノール類や、種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキザールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られるフェノール樹脂等の各種のフェノール化合物及びフェノール変性キシレン樹脂などとエピハロヒドリンから製造されるエポキシ樹脂；

【 0 0 2 0 】

ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどとエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；

メチルヘキサヒドロキシフタル酸、ダイマー酸などとエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂。

10

【 0 0 2 1 】

これら各種の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂の中では、物性等からビスフェノール A、フェノールノボラック樹脂、オルソ・クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂等から誘導されるエポキシ樹脂が好ましい。

不飽和基含有モノカルボン酸類としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等があげられる。

多塩基性カルボン酸無水物としては、たとえば、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、クロレイド酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、ナジック酸、トリメリット酸、ピロメリット酸などの無水物が用いられる。

20

【 0 0 2 2 】

上記多価エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸の反応及びその反応物と多塩基性カルボン酸無水物との反応は定法によって行えるが、生成した不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂の酸価は、30 ~ 150 mg KOH / g が好ましく、より好ましくは、50 ~ 120 mg KOH / g である。

【 0 0 2 3 】

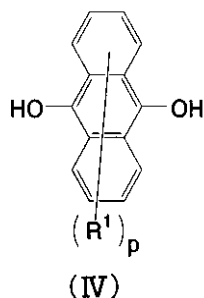
本発明に用いられる (b) エポキシ樹脂は、その全部又は一部が一般式 (I) で表されるアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂である。

一般式 (I) で表されるエポキシ樹脂は、一般式 (I V) で表されるアントラヒドロキノン化合物又は一般式 (V) で表されるジヒドロアントラヒドロキノン化合物とエピハロヒドリンとの反応により製造できる。その反応は公知の方法で行えるが、代表的な態様例を以下に詳述する。

30

【 0 0 2 4 】

【 化 4 】

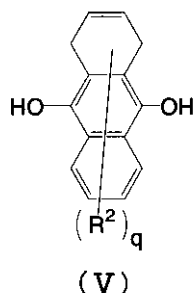


40

(式中、 R^1 は同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 10 までの炭化水素基であり、 p は 0 ~ 8 の整数である。)

【 0 0 2 5 】

【化 5】



10

(式中、 R^2 は同一でも異なってもよく、炭素数 1 ~ 10 までの炭化水素基であり、 q は 0 ~ 10 の整数である。)

まず、不活性ガス気流下、アントラハイドロキノン化合物又はジヒドロアントラハイドロキノン化合物をその 1 モル当たり 4 ~ 40 モルに相当する量のエピハロヒドリンに溶解させて均一な溶液とする。ついで、その溶液を攪拌しながらアントラハイドロキノン化合物又はジヒドロアントラハイドロキノン化合物 1 モル当たり 1.8 ~ 5 モル量のアルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて反応させる。この反応は、常圧下又は減圧下で行わせることができ、反応温度は通常、常圧下の反応の場合は 30 ~ 120 であり、減圧下の反応の場合は 30 ~ 80 である。反応は必要に応じて所定の温度を保持しながら反応液を共沸させ、揮発する蒸気を冷却して得られた凝縮液を油/水分離し、水分を除いた油分を反応系へ戻す方法により脱水することができる。アルカリ金属水酸化物の添加は、急激な反応を抑えるために 1 ~ 8 時間かけて少量ずつを断続的もしくは連続的に添加する。その全反応時間は、通常、1 ~ 10 時間である。なお、反応が終了するまで系内は不活性ガス雰囲気であることが望ましい。

20

【0026】

反応終了後、不溶性の副生塩を濾別して除くか、水洗により除去した後、未反応のエピハロヒドリンを減圧留去して除くと、目的のエポキシ樹脂が得られる。この反応におけるエピハロヒドリンとしては、通常、エピクロルヒドリン又はエピプロモヒドリンが用いられる。アルカリ金属水酸化物としては通常、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムが用いられる。また、不活性ガスとしては、通常、窒素、アルゴンが用いられる。

30

【0027】

また、この反応においては、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムブロミドなどの第四級アンモニウム塩；ベンジルジメチルアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどの第三級アミン；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などのイミダゾール類；エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイドなどのホスホニウム塩；トリフェニルホスフィンなどのホスフィン類等の触媒を用いても良い。

【0028】

さらに、この反応においては、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；メトキシプロパノールなどのグリコールエーテル類；ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒等の不活性な有機溶媒を使用しても良い。

40

【0029】

さらに、上記のようにして得られたエポキシ樹脂の可鹼化ハロゲン量が多すぎる場合は、再処理して十分に可鹼化ハロゲン量が低下した精製エポキシ樹脂を得ることができる。つまり、その粗製エポキシ樹脂を、2-プロパノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジオキサン、メトキシプロパノール、ジメチルスルホキシドなどの不活性な有機溶媒に再溶解しアルカリ金属水酸化物を固体又は水溶液で加えて約 30 ~ 120 の温度で 0.5 ~ 8 時間再閉環反応を行った後、水洗等の方法で過

50

剰のアルカリ金属水酸化物や副性塩を除去し、さらに有機溶媒を減圧留去して除くと、精製されたエポキシ樹脂が得られる。

【0030】

また、一般式(I)で表されるエポキシ樹脂は、あらかじめ調製したアントラヒドロキノン化合物又はジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩をエピハロヒドリンと反応させて製造することもできる。この場合、アントラヒドロキノン化合物又はジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩はそのままあるいは、水溶液でエピハロヒドリン中に添加するが、急激な反応を防ぐために、少量ずつ分割して系内へ添加することが望ましい。

また、水溶液として供給した場合は、閉環反応を十分に進行させるために、途中で系の水を除去した後、アルカリ金属水酸化物を固形又は水溶液で添加してエポキシ化率をあげることが望ましい。

10

【0031】

また、そのアントラヒドロキノン化合物又はジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液の濃度は5～50質量%、好ましくは15～30質量%である。5質量%より低濃度では、系内に持ち込む水の量が増え、エポキシ化反応の進行を阻害することがある。50質量%より多いと、水溶液の流動性が低下し、装置の配管を閉塞するなどのおそれがあるのでよくない。また、アントラヒドロキノン化合物又はジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩水溶液は、安定化のために、塩を形成させるに必要な当量以上のアルカリ金属水酸化物を含むことができる。また、この水溶液にはその安定性を損なわないのであれば、他の有機溶媒、例えばアルコール類を添加しても差し支えない。

20

【0032】

アントラヒドロキノン化合物又はジヒドロアントラヒドロキノン化合物のアルカリ金属塩あるいはその水溶液を出発物質とする場合も、前記アントラヒドロキノン化合物又はジヒドロアントラヒドロキノン化合物のエポキシ化反応と同様な各種条件、各種反応触媒、各種有機溶剤及び操作を用いてエポキシ樹脂を得ることができる。また、粗エポキシ樹脂を精製エポキシ樹脂にする場合も、前述の方法が適用できる。

【0033】

上記のようにして得られたエポキシ樹脂においては、一般式(I)におけるnは0以上の整数であり、この値はエポキシ樹脂の製造時にアントラヒドロキノン化合物又はジヒドロアントラヒドロキノン化合物に対するエピハロヒドリンのモル比で制御することができるが、nが0のものが50質量%以上含まれることが好ましい。nが0のものが50質量%より低い場合は、アルカリ現像性が低下したり、その硬化物の耐熱性が低下するなど、本発明の特性が十分に発揮されない。具体的なモル比としては、アントラヒドロキノン化合物又はジヒドロアントラヒドロキノン化合物1モルに対するエピハロヒドリンのモル比は好ましくは4～40モル、より好ましくは8～20モルである。このモル比が4より低いと上述のようにnが0のものが少なくなるのでアルカリ現像性が低下したり、その硬化物の耐熱性が低下する。モル比が40より高くてもアルカリ現像性や耐熱性はそれ向上しないばかりか、未反応のエピハロヒドリンの留去に手間がかかり非効率的である。

30

40

【0034】

一般式(I)で表されるエポキシ樹脂の常温での性状は、その化学構造、分子量等により、液状、結晶状固体、非晶状固体などとなるが、取り扱い性、アルカリ現像性などの面から融点が50～150の結晶であることが好ましい。より好ましくは、融点が70～130である。

さらに、一般式(I)で表されるエポキシ樹脂を本発明の樹脂組成物の(b)エポキシ樹脂成分として用いるに当たっては、その結晶を(a)不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂などの他の成分に溶解させず、微粉末として分散させることが取り扱い性、アルカリ現像性などの面から好ましい。その粒径は、最大50ミクロン以下、好ましくは最大30ミクロ

50

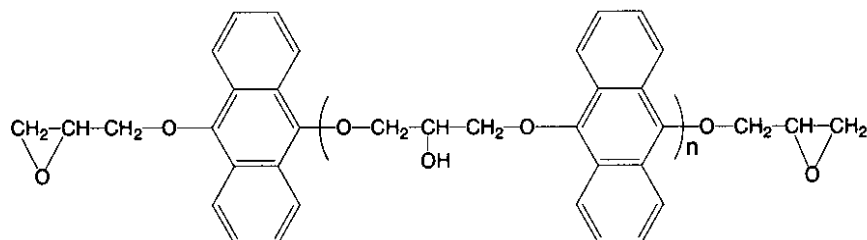
ン以下である。粒径が荒すぎると印刷による均質な塗膜の形成が困難になったり、現像時の解像度が低下するなどの不具合が生じる。

【 0 0 3 5 】

また、本発明の樹脂組成物の特性や入手のしやすさを考慮すると、前記一般式 (I I) 又は一般式 (I I I) において $p = 0$ 又は $q = 0$ の構造を持つエポキシ樹脂が好ましい。これらのエポキシ樹脂を下記化学式 (1) 及び (2) に示す。

【 0 0 3 6 】

【 化 6 】

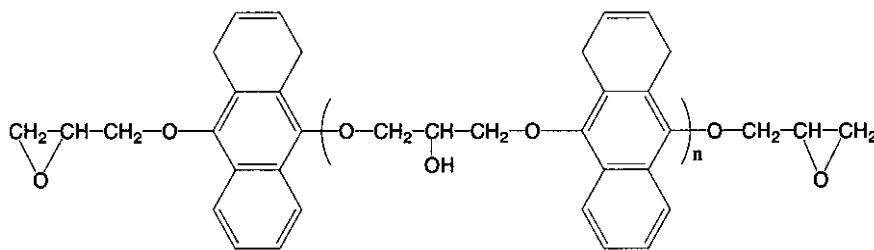


(1)

(ただし、 n は 0 ~ 10 の整数を示す。)

【 0 0 3 7 】

【 化 7 】



(2)

(ただし、 n は 0 ~ 10 の整数を示す。)

【 0 0 3 8 】

本発明に用いられる (b) エポキシ樹脂には一般式 (I) で表されるエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂を併用することができる。複数種のエポキシ樹脂を使用する場合は、それぞれを個別に準備した後、混合しても良いし、それぞれのエポキシ樹脂の原料である化合物を混合使用してエピハロヒドリンと反応させ、混合エポキシ樹脂として同時に製造しても良い。

【 0 0 3 9 】

その併用することができる一般式 (I) で表されるエポキシ樹脂以外のエポキシ樹脂としては、公知のものが使用できるが、具体例としては、次のようなエポキシ樹脂があげられる。

【 0 0 4 0 】

ビスフェノール F、ビスフェノール A D、ビフェノール、テトラメチルビフェノール、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、テルペンジフェノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ジブチルハイドロキノン、レゾルシン、メチルレゾルシン、ビスフェノール S、チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシナフタレン、フェノールノボラック樹脂、オルソ - クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノール A ノボラック樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ナフトールノボラック樹脂などの種々の多価フェノール類や、これらの種々のフェノール類とベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロトンアルデヒド、グリオキサールなどの種々のアルデヒド類との縮合反応で得られるフェノール樹脂等の各種のフェノール化合物及びフェ

10

20

30

40

50

ノール変性キシレン樹脂などとエピハロヒドリンから製造されるエポキシ樹脂；

【0041】

ジアミノジフェニルメタン、アミノフェノール、キシレンジアミンなどのアミン化合物とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；

メチルヘキサヒドロキシフタル酸、ダイマー酸、イソシアヌル酸などの酸類とエピハロヒドリンとから製造されるエポキシ樹脂；

これらは2種以上併用しても良い。

【0042】

本発明の(b)エポキシ樹脂成分中の一般式(I)で表されるエポキシ樹脂の使用割合は、エポキシ樹脂成分全量に対して、20質量%以上であり、好ましくは30質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上である。当該一般式(I)で表されるエポキシ樹脂使用割合が少なすぎると、本発明の効果が十分でない。

10

【0043】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物中における(a)不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂と(b)エポキシ樹脂の使用割合は、(a)不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂100質量部に対して(b)エポキシ樹脂が、5~100質量部、好ましくは10~70質量部である。(b)エポキシ樹脂が少なすぎると耐熱性などの物性が低下し、(b)エポキシ樹脂が多すぎると感光性及びアルカリ現像性が低下する。

【0044】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物には、必要に応じて光重合開始剤、増感剤、重合禁止剤、光重合性モノマー、有機溶剤、エポキシ樹脂用硬化剤又は硬化促進剤、充填剤、着色剤、消泡剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、難燃剤等を適宜に配合することができる。

20

【0045】

光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインジメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾインとその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-ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、2-エチルアントラキノン、1,1-ジクロロアントラキノンなどのアントラキノン類；チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2-クロロチオキサントンなど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などのケタール類；ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、クメンパーオキサイドなどの有機過氧化物；2,4,6-トリアリールイミダゾール二量体、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などのチオール化合物；2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、トリプロモメチルフェニルスルホンなどの有機ハロゲン化合物があげられる。

30

【0046】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物中における(c)光重合開始剤の使用割合は、(a)不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂100質量部に対して、1~20質量部、好ましくは5~15質量部である。

40

増感剤としては、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステルなどがそれぞれ光重合開始剤に応じて使用される。

重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジンなどがあげられる。

【0047】

光重合性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、グリセリンジアクリレート、グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトール

50

トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、イソボルネオリルアクリレートなどのアクリレート類及びそれぞれに対応するメタクリレート類；N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、トリス(ヒドロキシエチルアクリロイル)イソシアヌレートなどがあげられる。

【0048】

有機溶剤としては、エタノール、2-プロパノールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類；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メチルエーテル、メトキシプロパノールなど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メ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などの酢酸エステル類及びソルベントナフサなどがあげられる。

10

【0049】

エポキシ樹脂用硬化剤又は硬化促進剤としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ビスフェノールAノボラック樹脂、ナフトールノボラック樹脂、フェノールアラキル樹脂、フェノールテルペン樹脂、ジシクロペンタジエンフェノール樹脂などのフェノール樹脂類；メチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸、メチルナジック酸等の酸無水物類；ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド等のアミン類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス(ジメチルシフェニル)ホスフィンなどのホスフィン化合物；テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート、エチルトリフェニルホスホニウムアイオダイドなどのホスホニウム塩；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；2-メチルイミダゾリウムイソシアヌレート、2-エチル-4-メチルイミダゾリウムテトラフェニルボレートなどのイミダゾリウム塩；2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、ベンジルジメチルアミン、テトラメチルブチルグアニジン、N-メチルピペラジンなどのアミン類；トリエチルアンモニウムテトラフェニルボレート、テトラメチルアンモニウムクロライドなどのアンモニウム塩；1,5-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノネン、1,4-ジアザビシクロ(2,2,2)-オクタンなどのジアザビシクロ化合物；それらジアザビシクロ化合物のテトラフェニルボレート、フェノール塩、フェノールノボラック塩、2-エチルヘキサ酸塩などがあげられる。

20

30

【0050】

充填剤としては、タルク、クレー、溶融シリカ、結晶性シリカ、ガラス粉、アルミナ、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどがあげられる。

着色剤としては、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、パーマネントレッドR、酸化チタン、カーボンブラックなどがあげられる。

40

難燃剤としては、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノール樹脂などのハロゲン系難燃剤；三酸化アンチモンなどのアンチモン化合物；赤リン、表面被覆化赤リン、リン酸エステル類、ホスフィン類などのリン系難燃剤；メラミン誘導体などの窒素系難燃剤及び水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなどの無機系難燃剤；ホスファゼン難燃剤及び特殊シリコン難燃剤などがあげられる。

【0051】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物は、プリント配線板向けソルダーレジスト用又は層間絶縁層用として好適に使用できる。

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物をプリント配線板向けソルダーレジスト用と

50

して使用するには、まず、プリント配線板の表面に本発明の樹脂組成物を溶液として塗布するか、あるいはドライフィルムとして張り付けるなどの方法で被膜を形成する。続いてこのようにして得られた被膜の上にネガフィルムをあて、活性光線を照射して露光部を硬化させ、さらに弱アルカリ水溶液を用いて未露光部を溶出する。本発明の樹脂組成物を光硬化させるに適した光としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプなどの光があげられる。その現像液としては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩の水溶液、アルカリ金属水酸化物の水溶液があげられ、たとえば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウムなどの1~3質量%水溶液により微細な画像を精密に現像することができる。アルカリ現像後、耐熱性、耐食性、密着性などを向上させるために加熱処理をおこなうことが好ましい。その加熱硬化条件としては、80~200で10分~2時間である。 10

【実施例】

【0052】

以下に、本発明で使用するアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂又はジヒドロアントラヒドロキノン型エポキシ樹脂の製造例、本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物の実施例及び比較例をあげてさらに詳述する。

【0053】

<エポキシ樹脂の製造>

(製造例1)

攪拌装置、環流冷却管及び温度計を備えた容量3Lの4つ口フラスコにエピクロルヒドリン1000g、2-プロパノール400gを仕込み、系内を減圧窒素置換した。これに、窒素雰囲気下、アントラヒドロキノン200gを加え40に昇温して均一に溶解させた後、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液180gを90分かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了後には系内が65になるようにした。その後、65で30分保持し反応を完了させ、水洗により副生塩及び過剰の水酸化ナトリウムを除去した。ついで、生成物から減圧下で過剰のエピクロルヒドリンと2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂混合物を得た。 20

【0054】

この粗製エポキシ樹脂混合物をメチルイソブチルケトン460gに溶解させ、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液7gを加え、65の温度で1時間反応させた。その後、反応液に第一リン酸水素ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。なお、水洗時は液温が65~90になるように温度制御した。次いで、加温減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去したのち、熔融状態の樹脂状物をバットに抜き出し、ガラス棒で十数回攪拌したのち、室温下にて自然冷却させた。約2時間後には全体が結晶固化しており、これを取りだし、黄色結晶状エポキシ樹脂288gを得た。この結晶状エポキシ得られたエポキシ樹脂をジェットミルで粉碎し、最大25ミクロン以下の微粉末とした。この結晶状エポキシ樹脂〔前記化学式(1)で示される〕は、エポキシ当量176g/eq、加水分解性塩素440ppm、DSC測定による融点は116であり、GPC測定より化学式(1)中のn=0の成分の含有率が78%であった。 30 40

【0055】

(製造例2)

攪拌装置、環流冷却管及び温度計を備えた容量3Lの4つ口フラスコにエピクロルヒドリン1050g、2-プロパノール410gを仕込み、系内を減圧窒素置換し、温度を40に維持した。これに、窒素雰囲気下、1,4-ジヒドロアントラヒドロキノンナトリウム塩の28質量%水溶液900gを90分かけて滴下した。その間に徐々に昇温し、滴下終了後には系内が65になるよう温度制御した。その後、65で30分保持した後、液液分離により副生塩を含む水を排出した。次に、系内を65に保持したまま、48.5質量%水酸化ナトリウム水溶液32gを15分かけて滴下し、続いて30分かけて反応を完了させた。この後水洗により副生塩を除去し、さらに生成物から減圧下で過剰のエ 50

ピクロルヒドリンと2-プロパノールを留去して、粗製エポキシ樹脂混合物を得た。

【0056】

この粗製エポキシ樹脂混合物をメチルイソブチルケトン460gに溶解させ、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液7gを加え、65の温度で1時間反応させた。その後、反応液に第一リン酸水素ナトリウム水溶液を加えて、過剰の水酸化ナトリウムを中和し、水洗して副生塩を除去した。次いで、加温減圧下でメチルイソブチルケトンを完全に除去したのち、熔融状態の樹脂状物をバットに抜き出し、ガラス棒で十数回攪拌したのち、室温下にて自然冷却させた。約2時間後には全体が結晶固化しており、これを取りだし、前記化学式(2)で表される黄色結晶状エポキシ樹脂290gを得た。この結晶状エポキシをジェットミルで粉碎し、最大25ミクロン以下の微粉末とした。得られたエポキシ樹脂はエポキシ当量177g/eq.、加水分解性塩素390ppm、DSC測定による融点は106であった。GPC測定より化学式(2)中のn=0の成分の含有率が76%であった。

10

【0057】

<アルカリ現像型感光性樹脂組成物の実施例及び比較例>

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、性能評価は次のようにして行った。

【0058】

塗膜の乾燥性及びアルカリ水溶液中での現像性については銅張積層板上20~30ミクロンの厚さでレジストインキを塗布し、熱風乾燥機を用いて70で30分間乾燥して得られた塗膜について評価した。

20

また、塗膜硬度、基板との密着性、ハンダ耐熱性及び耐薬品性については、500mJ/cm²露光し、現像した後、150で1時間加熱硬化を行い、完全硬化後のソルダーレジストとしての塗膜について評価した。

【0059】

(1) 塗膜の乾燥性

JIS K5600に準じて評価した。評価のランクは次のとおりである。

- ：全くタックが認められないもの
- ：わずかにタックが認められるもの
- ×：顕著にタックが認められるもの

30

【0060】

(2) アルカリ水溶液中での現像性

1質量%の炭酸ナトリウム水溶液を使用して、現像機を使用して2kg/cm²の圧力下で現像した。その後、残存する樹脂を目視で評価した。評価のランクは次のとおりである。

- ：銅面上にレジストが全く残らないもの
- ×：銅面上にレジストが少し残るもの

【0061】

(3) 塗膜硬度

後硬化後の塗膜をJIS K5600に準じて鉛筆硬度試験器を用い、荷重1kgで評価した。

40

【0062】

(4) 基板との密着性

後硬化後の塗膜をJIS D0202に準じて碁盤目クロスカットし、粘着テープ剥離試験を行った。評価のランクは次のとおりである。

- ：100の測定点すべてで全く剥離が認められないもの
- ：100の測定点1~20の測定点で剥離が認められたもの
- ×：100の測定点中21以上の測定点で剥離が認められたもの

【0063】

(5) ハンダ耐熱性

50

後硬化後の塗膜を J I S C 6 4 8 1 に準じて 2 6 0 のハンダ浴に 1 0 秒間フロートさせるのを 1 サイクルとし、塗膜のフクレと密着性を評価した。評価のランクは次のとおりである。

- : 6 サイクル以上フロートさせても全く変化が認められないもの
- : 3 サイクル以上フロートさせても全く変化が認められないもの
- × : 2 サイクル以下のフロートで剥離が認められたもの

【 0 0 6 4 】

(6) 耐薬品性

後硬化後の塗膜を下記の薬品にそれぞれ 2 5 、 1 時間浸漬し、その後の塗膜の外観と密着性を評価した。

耐酸性 : 1 0 質量 % H C l 水溶液

耐アルカリ性 : 1 0 質量 % N a O H 水溶液

耐溶剤性 : 塩化メチレン

評価のランクは次のとおりである。

- : 異常なし
- × : 溶解又は膨潤有り

【 0 0 6 5 】

(実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 ~ 3)

(a) 不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、(b) エポキシ樹脂、(c) 光重合開始剤、光重合性モノマー、充填剤、着色剤、エポキシ樹脂用硬化剤、重合禁止剤及び有機溶剤を表 1 に示したとおり配合し、3 本ロールミルを用いて混練してレジストインキを調製した。得られたレジストインキの乾燥性、アルカリ水溶液での現像性、塗膜硬度、基板との密着性、ハンダ耐熱性及び耐薬品性を上記方法、条件で評価した結果を表 1 に示した。

【 0 0 6 6 】

実施例 1 ~ 5 の各組成物は、比較例 1 ~ 3 の組成物に較べて、アルカリ水溶液での現像性、塗膜硬度、基板との密着性、ハンダ耐熱性及び耐薬品性に優れ、レジストインキとして有用であった。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3
(a)不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂 配合量	A 50	B 45	A 50	B 50	B 40	A 50	B 50	B 40
(b)エポキシ樹脂 (b-1)一般式(1)のエポキシ樹脂 配合量	製造例1 20	製造例1 15	製造例2 25	製造例2 15	製造例2 12			D 20
(b-2)その他のエポキシ樹脂 配合量		C 10			D 8	C 20	C 15	
(c)光重合開始剤 *1	5	4	5	4	4	5	4	4
光重合性モノマー *2	7	8	7	8	8	7	8	8
充填剤 *3	20	20	20	18	18	20	18	18
着色剤 *4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エポキシ樹脂用硬化剤 *5	1	1	1	1	1	1	1	1
重合禁止剤 *6	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
有機溶剤 *7	20	20	25	20	15	15	15	15
乾燥性	○	○	○	○	○	△	△	○
現像性	○	○	○	○	○	×	×	○
塗膜硬度	5H	6H	5H	5H	5H	3H	4H	3H
基板との密着性	○	○	○	○	○	○	×	△
ハンダ耐熱性	○	○	○	○	○	△	△	△
耐薬品性 (1)	○	○	○	○	○	×	○	△
(2)	○	○	○	○	○	△	△	△
(3)	○	○	○	○	○	×	×	△

A: 日本化薬社製 KAYARAD ZBR (ビスフェノールA型エポキシ樹脂)にアクリル酸を反応させたものに無水コハク酸を付加させた不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびソルベントナフサ溶液。)

固形分 65%、固形分の酸価 100mgKOH/g

B: 日本化薬社製 KAYARAD GCR (クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)にアクリル酸を反応させたものにテトラヒドロ無水フタル酸を付加させた不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートおよびソルベントナフサ溶液。)

固形分 65%、固形分の酸価 85mgKOH/g

G: ジャパンエポキシレジン社製 Epikote 157S65 (ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂)

非晶質固形 軟化点 67°C、エポキシ当量 211

D: ジャパンエポキシレジン社製 Epikote YX4000 (テトラメチルピフェニル型エポキシ樹脂)

結晶性固形 融点108°C、エポキシ当量 186、最大粒径25ミクロン以下に粉碎して使用

*1: ベンゾフェノン

*2: ペンタエリスリトールテトラアクリレート

*3: 微粉末シリカ

*4: フタロシアニングリーン

*5: ジシアンジアミド

*6: ハイドロキノ

*7: エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート

フロントページの続き

(72)発明者 村田 保幸

三重県四日市市塩浜町 1 番地 ジャパンエポキシレジン株式会社開発研究所内

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA10 AB15 AC01 AD01 BC13 BC42 BC74 BC85 BD03

BD23 CA00 CC17 FA17

5E314 AA27 AA32 BB02 CC01 CC15 EE01 EE03 FF01 GG08

【要約の続き】