

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 7 月 14 日(14.07.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/111036 A1

- (51) 国際特許分類:
H05K 3/06 (2006.01) *C23C 22/52* (2006.01)
B41M 5/00 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
C09D 11/30 (2014.01) *H05K 3/38* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/073423
- (22) 国際出願日: 2015 年 8 月 20 日(20.08.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-001744 2015 年 1 月 7 日(07.01.2015) JP
特願 2015-068418 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
- (71) 出願人: 太陽インキ製造株式会社 (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 米元 護 (YONEMOTO Mamoru); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 白川 賢一 (SHIRAKAWA Kenichi); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 米田 直樹 (YONEDA Naoki); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 宇敷 滋 (USHIKI Shigeru); 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 本多 一郎 (HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 6 階 本多国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: SURFACE TREATMENT AGENT FOR METAL BASE

(54) 発明の名称: 金属基材用表面処理剤

(57) Abstract: Provided are: a surface treatment agent which is used to pretreat a metal base when forming a patterned coating film by ink jet, enabling the drawing of an unblurred, high-definition patterned coating film; and a method for forming the patterned coating film. The surface treatment agent for a metal base is used on a metal base before forming the patterned coating film by applying ink by ink jet. This surface treatment agent for a metal base comprises a composition that contains an acid, water, and at least one of a cationic surfactant and an amphoteric surfactant.

(57) 要約: インクジェット方式を用いてパターン塗膜を形成するにあたり、滲みのない高精細なパターン塗膜を描画することが可能な、金属基材の前処理に用いられる表面処理剤、および、パターン塗膜の形成方法を提供する。金属基材上に、インキをインクジェット方式により塗工してパターン塗膜を形成するに先立って用いられる金属基材用表面処理剤である。酸と、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤のうちの少なくともいずれか 1 種と、水と、を含む組成物からなる。



WO 2016/111036 A1

明 細 書

発明の名称：金属基材用表面処理剤

技術分野

[0001] 本発明は、金属基材用表面処理剤（以下、単に「表面処理剤」とも称する）に関し、詳しくは、金属基材上にインキをインクジェット方式により塗工して高精細なパターン塗膜を形成するために用いられる金属基材用の表面処理剤およびこれを用いたパターン塗膜の形成方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、金属のパターンは、銅板などの金属基材上にエッチングレジストパターンを形成し、不要部分をエッチングにて除去することにより得られる。例えば、プリント配線板の銅回路は、銅張りの基材上に所望のパターンのエッチングレジストを形成し、エッチングすることにより得られる。さらに、プリント配線板のソルダーレジストは、回路の保護やはんだブリッジ防止のために、銅回路上に形成される。

[0003] エッチングレジストやソルダーレジストは、一般に、スクリーン版などを用いた印刷法や、露光および現像工程を行うフォトリソグラフィー法により形成される。また、小ロット生産への対応が可能であって、版やフォトマスクなどが省けることから、インクジェット方式によりエッチングレジストやソルダーレジストをパターン描画する方法も提案されている。

[0004] 例えば、特許文献1では、エッチングレジストをインクジェット方式で描画する方法が、特許文献2では、ソルダーレジストをインクジェット方式で描画する方法が、それぞれ提案されている。しかし、インクジェット方式に適用できるレジストインキの粘度は非常に低く、銅の表面のような吸収性のない基材に塗布すると、滲みが発生してしまう。

[0005] そこで、例えば、特許文献3では、基材を加熱または冷却して、インキによる印字後にインキの粘度を高める方法が、特許文献4では、凸版反転印刷法で隔壁を形成しその内側にインクジェット方式によりインキを注入する方

法が、それぞれ提案されている。また、特許文献5のように、紫外線硬化型のインキを用いて、噴射ノズルの近傍に紫外線照射手段を設けた装置も提案されている。この技術は、塗布後のインキを短時間で硬化させることにより、にじみを少なくすることができるものであり、プリント配線板用として使用されている。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭56－263845号公報
特許文献2：特開平7－263845号公報
特許文献3：特開平5－309831号公報
特許文献4：特開2011－171453号公報
特許文献5：特開平2－283452号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] インクジェット方式を用いてインキを塗布するにあたり、被塗布物が金属表面のような吸収性を有しない基材である場合には、上述したように、特許文献5に記載されているような装置を用いれば、滲みを少なくすることが可能である。
- [0008] しかしながら、その効果は充分なものではなく、結果的には満足できるような高精細なパターン塗膜は得られず、従来の、スクリーン版などを用いる印刷法や露光および現像工程を行うフォトリソグラフィ法と比較して、描画品質的に劣ったものしか得られていなかった。特に、マーキングインキの場合、この問題が顕著であった。
- [0009] そこで、本発明の目的は、インクジェット方式を用いてパターン塗膜を形成するにあたり、滲みのない高精細なパターン塗膜を描画することが可能な、金属基材の前処理に用いられる表面処理剤、および、パターン塗膜の形成方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、酸と、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤のうちの少なくともいずれか1種と、水と、を含む組成物からなる表面処理剤を用いることにより、上記課題を解決できることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明の金属基材用表面処理剤は、金属基材上に、インキをインクジェット方式により塗工してパターン塗膜を形成するに先立って用いられる金属基材用表面処理剤であって、酸と、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤のうちの少なくともいずれか1種と、水と、を含む組成物からなることを特徴とするものである。

[0012] また、本発明のパターン塗膜の形成方法は、上記本発明の金属基材用表面処理剤により表面処理した金属基材上に、インキをインクジェット方式により塗工してパターン塗膜を形成することを特徴とするものである。

発明の効果

[0013] 本発明の金属基材用表面処理剤によれば、インクジェット方式を用いてパターン塗膜を形成するにあたり、滲みのない高精細なパターン塗膜を描画することが可能となる。また、エッチングレジストを介した金属基材のエッチング処理にて回路を形成する場合、エッチングレジストを金属基材から剥離する必要があるが、本発明の金属基材用表面処理剤によれば、この剥離時間を短縮できる効果がある。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施の形態を、詳細に説明する。

本発明の金属基材用表面処理剤は、金属基材上に、インキをインクジェット方式により塗工してパターン塗膜を形成するに先立って、前処理に用いられるものであり、酸と、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤のうちの少なくともいずれか1種と、水と、を含む組成物からなる点が重要である。

[0015] 前述したように、吸収性を有しない銅などの金属基材に対し、インクジェ

ット方式でインキの塗工を行った場合、従来の方法では、滲みを十分に抑制して高品質の高精細パターンを得ることはできなかった。本発明者らは鋭意検討した結果、その原因が、インキの表面エネルギーに比べて、金属基材の表面エネルギーが大きすぎる点にあることを見出した。本発明者らはさらに検討した結果、金属基材に対し、特定の組成物を用いて前処理を行うことにより、その表面エネルギー、すなわち表面張力を調整することができ、これによりインクジェット方式でインキを塗工した場合において、滲みのない高精細なパターン塗膜を描画することが可能となることを見出したものである。また、本発明の表面処理剤により前処理を行うことで、エッチングレジストが金属基材から剥離しやすくなり、剥離時間を短縮できる効果も得ることができる。本発明の表面処理剤として用いられる組成物は、高濃度の界面活性剤と酸とを配合して貯蔵や運搬を行うことが可能であり、水で希釈することで適切な濃度で使用するができる。また、水を用いることにより、酸と界面活性剤とを混合することが容易となる。

[0016] (酸)

本発明の表面処理剤には、酸を用いる。用いる酸としては、公知慣用の酸を用いることができ、例えば、酢酸、蟻酸、クエン酸、アスコルビン酸、メタンスルホン酸、硫酸、塩酸、リン酸、コハク酸等が挙げられる。

[0017] (カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤のうちの少なくともいずれか1種)

本発明の表面処理剤に用いる界面活性剤としては、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤のうちの少なくともいずれか1種を用いる。

[0018] カチオン系界面活性剤とは、水中で解離して陽イオンとなる官能基を有する界面活性剤である。カチオン系界面活性剤としては、テトラデシルアミン酢酸塩、オクタデシルアミン酢酸塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ジオクチルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシアルキルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアン

モニウムクロライド、牛脂アルキルトリメチルアンモニウムクロライド、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジデシルジメチルアンモニウムクロライド、ジ硬化牛脂アルキルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ヤシアルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、N，N－ジアシルオキシエチル－N－ヒドロキシエチル－N－メチルアンモニウムメチルサルフェート、1－メチル－1－ヒドロキシエチル－2－牛脂アルキルイミダゾニウムクロライド、アルキルアンモニウムハイドライド、ベンジルトリエチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリエチルアンモニウムブロマイド、オクチルトリエチルアンモニウムブロマイド、テトラ－n－ブチルアンモニウムブロマイド、テトラ－n－ブチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、トリオクチルメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリエチルホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド、テトラ－n－ブチルホスホニウムブロマイド、テトラ－n－ブチルホスホニウムクロライド、トリオクチルエチルホスホニウムブロマイドおよびテトラフェニルホスホニウムブロマイド等が挙げられる。

[0019] 両性界面活性剤とは、分子中にカチオン性部位とアニオン性部位とを有する界面活性剤であり、水中で、アルカリ性領域では陰イオン界面活性剤の性質を、酸性領域では陽イオン界面活性剤の性質を示す界面活性剤である。両性界面活性剤としては、ヤシ油ジメチルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、パーム核油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ドデシルアミノメチルジメチルスルホプロピルベタイン、オクタデシルアミノメチルジメチルスルホプロピルベタイン、ココミドプロピルヒドロキシルタイン、2－アルキル－N－カルボキシメチル－N－ヒドロ

キシエチルーイミダゾリウムベタイン、ラウリルアミノジ酢酸モノナトリウム、ラウリルジアミノエチルグリシンナトリウム、ラウロイルメチルアラニンナトリウム、ラウロイルグルタミン酸ナトリウム、ラウロイルグルタミン酸カリウム、ラウロイルメチルー β -アラニン、ラウリルジメチルアミンN-オキシド、オレイルジメチルアミンN-オキシド等が挙げられる。

[0020] 本発明の表面処理剤として用いられる組成物において、上記酸と上記界面活性剤との質量比率は、好適には100:0.1~100:50とすることができ、より好適には100:0.2~100:20である。各成分の比率を上記範囲とすることで、滲みのない高精細なパターン塗膜をより確実に得ることができるものとなる。一方、水の配合量は、最小量は各種酸が溶ける量であればよく、最大量は界面活性剤の濃度が0.0001質量%以下にならない量とすることができ、より好適には、界面活性剤の濃度が0.001~0.1質量%となる量である。

[0021] 本発明の表面処理剤による金属基材の処理は、上記表面処理剤を、そのままか、または、任意の濃度で水や各種水溶性溶剤で希釈した状態で、金属基材の表面に塗布するかまたは浸漬して、必要に応じて洗浄し、乾燥させることにより行うことができる。

[0022] (金属基材)

金属基材としては、プリント配線板に通常使用される銅、鉄、錫、アルミニウム、銀、ステンレス、真鍮、ニッケル、チタン、および、それらの合金などの金属箔が挙げられる。本発明は、特には、プリント配線板上に配設された金属基材としての銅箔上に、インキをインクジェット方式により塗工して、プリント配線板用レジストインキの塗膜を形成する際に有用である。中でも、エッチングレジストインキやソルダーレジストインキの塗膜を形成する際に特に有用である。

[0023] エッチングレジストインキを塗布する基材は、絶縁性のシートに、金属基材としての、銅などの金属箔を形成したものである。絶縁性のシートは、一般的には、ガラスクロス、不織布、紙等にエポキシ樹脂、フェノール樹脂を

含浸させ硬化させたものであるが、用途に応じて含浸させていないものも選択できる。例えば、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド等の熱硬化樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、メタクリル酸メチル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、非晶ポリアリレート、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン、ポリフェニレンスルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、熱可塑性ポリイミド、ポリエーテルイミド、液晶ポリマー等の熱可塑性樹脂、窒化ケイ素焼結体、サイアロン焼結体、炭化ケイ素焼結体、アルミナ焼結体、窒化アルミニウム焼結体等のセラミックを好適に使用することができる。このようなシート上への金属箔の形成方法としては、単体の金属箔を熱融着や接着剤を用いて張り付ける方法、シード層をつけてめっき法にて形成する方法、蒸着法にて形成する方法等があり、それらを組み合わせて形成してもよい。

[0024] ソルダーレジストインキを塗布する基材は、エッチングレジストインキに使用したものと同様の基材が使用でき、絶縁性のシートに金属基材としての、銅などの金属箔を形成したものに、エッチングレジストインキを塗布してエッチング法により回路パターンを形成したものや、金属ペーストなどで直接回路パターンを印刷したものなどが使用できる。

[0025] 本発明のパターン塗膜の形成方法においては、上記表面処理剤により表面処理した金属基材上に、インキをインクジェット方式により塗工してパターン塗膜を形成する。

[0026] 前述したように、本発明においては、かかる金属基材に上記表面処理剤を用いて表面処理を施すことで、金属基材の表面張力を調整することができる。具体的には、本発明においては、金属基材に対し表面処理を施すことで、その表面張力を低下させることができる。なお、通常、被塗布物である金属基材は、塗布するインキよりも高い表面エネルギー（表面張力）でなければならない。これは、被塗布物である金属基材が、塗布するインキよりも低い

表面エネルギー（表面張力）を有すると、はじきや未着が激しく発生して、塗膜として成り立たなくなるからである。しかし、即硬化型のインクジェットにおいては、常識を覆し、金属基材の表面エネルギーが塗布するインキよりもある程度低い値であっても、良好な結果となることが判った。

[0027] 本発明においては、具体的には例えば、金属基材の濡れ指数とインキの表面張力との差を、+2以下とすることができ、好適には-1.3以上+2以下、より好適には-1.2以上+2以下とする。ここで、本発明において、金属基材の濡れ指数とインキの表面張力との差とは、金属基材の濡れ指数（表面張力（単位：mN/m）と同値）から、インキの表面張力（単位：mN/m）を引いた値である。金属基材の濡れ指数とインキの表面張力との差が+2以下であると、ラインおよび文字共により鮮明になる点で好ましい。なお、金属基材の表面張力を調整するのは、一般に、金属基材の表面張力はインキと比較して大きすぎるため、インキの表面張力を調整して金属基材に近づけることは困難であるためである。なお、金属基材に対する表面処理の具体的な方法としては、本発明の上記表面処理剤を用いる他、例えば、金属基材の表面に、金属表面調整剤を塗布する方法が挙げられる。

[0028] （インキ）

本発明に用いられるインキとしては、ソルダーレジストインキおよびエッチングレジストインキの少なくともいずれか1種を用いることができる。

[0029] エッチングレジストインキとしては、インクジェット方式で塗布可能な程度の低粘度であって、エッチング後に剥離可能な組成物であれば使用できるが、塗布後に紫外線により硬化し、アルカリ水溶液にて剥離可能な組成物が望ましい。このような組成物は、カルボキシル基含有モノマー、単官能モノマー、多官能モノマー、光重合開始剤、および、その他任意成分の組み合わせで製造できる。

[0030] カルボキシル基含有モノマーとしては、酸変性エポキシ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸ダイマー、クロトン酸、 α -クロルアクリル酸、ケイ皮酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シト

ラコン酸、メサコン酸、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、コハク酸モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、マレイン酸モノ〔2-（メタ）アクリロイルオキシエチル〕、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、無水フタル酸とヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応物、無水ヘキサヒドロフタル酸とヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応物などが挙げられる。

[0031] 単官能モノマーとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート、 γ -ブチロラクトンアクリレート、 γ -ブチロラクトンメタクリレート等の（メタ）アクリレート類や、アクリロイルモルホリンなどが挙げられる。

[0032] 多官能モノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート等のポリエチレングリコールジアクリレート、あるいは、ポリウレタンジアクリレート類およびそれ等に対応するメタアクリレート類、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリアクリレート、エピクロルヒドリン変性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テトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレンオキシド変性リン酸トリアクリレート、エピクロルヒドリン変性グリセロールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ビスフ

エノールフルオレンジヒドロキシアクリレート、ビスフェノールフルオレンジメタクリレートなどが挙げられる。

[0033] 光重合開始剤としては、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-tert-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；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-トリブロモエタノール、トリブ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またはキサントン類；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0034] ソルダレジストインキとしては、インクジェット方式で塗布可能な程度の低粘度であって、熱や紫外線などにより硬化可能で、硬化後に耐熱性をもつ組成物であれば使用できるが、塗布後に紫外線により硬化し、その後、熱によりさらに硬化する組成物が望ましい。このような組成物は、エッチングレジストインキに使用する各種モノマーの組み合わせに加えて、エポキシ化

合物やイソシアネート化合物などの硬化剤と各種任意成分を組み合わせることとで製造できる。

実施例

[0035] 以下、本発明を、実施例を用いてより詳細に説明する。

[0036] (塗布用基材の調製)

下記の表 1～3 に示す配合量(質量部)で、実施例 1～18 および比較例 1～5 の各高濃度液を作製し、水にて 50 倍に希釈して、表面処理剤とした。基材としては、150×90 mm の大きさの FR-4 銅張積層版(銅厚 18 μ m)を用いて、スクラブ研磨にて表面を粗化し、これを 23℃ の各表面処理剤に 60 秒間浸漬して、その後、流水にて洗浄し、乾燥させて各塗布用基材とした。なお、未処理の基材の濡れ指数は、数百～1000 程度と考えられる。表面処理後の基材の濡れ指数を、下記の表 4～9 に示す。

[0037] ここで、濡れ指数の測定は、JIS K 6768 に記載の方法に準拠して行い、濡れ指数 30 から 42 までは和光純薬工業社製のぬれ張力試験用混合液を使用し、濡れ指数 28 から 29 までは純水とエタノールと、場合によってはさらにフッ素系界面活性剤とを添加した混合液を使用し、BYK-GARDNER 社製のダイノメーターで表面張力を測定して、調整して用いた。なお、濡れ指数の値は、表面張力(単位: mN/m)と同値である。

[0038]

[表1]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
濃硫酸	50	50	50	50	50	50		
濃塩酸							50	50
リン酸								
コハク酸								
カチオン系 界面活性剤1* ¹	1	0.1	10				1	
カチオン系 界面活性剤2* ²				1				1
両性界面活性剤1* ³					1			
両性界面活性剤2* ⁴						1		
アニオン系 界面活性剤1* ⁵								
アニオン系 界面活性剤2* ⁶								
ノニオン系 界面活性剤1* ⁷								
ノニオン系 界面活性剤2* ⁸								
水	150	150	150	150	150	150	150	150

* 1) カチオン系界面活性剤 1 : ラウリルトリメチルアンモニウムクロライ
ド

* 2) カチオン系界面活性剤 2 : ジオクチルジメチルアンモニウムクロライ
ド

* 3) 両性界面活性剤 1 : 2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒド
ロキシエチル-イミダゾリウムベタイン

* 4) 両性界面活性剤 2 : ラウリルジメチルアミンN-オキシド

* 5) アニオン系界面活性剤 1 : ポリオキシエチレンアルキルフェニルエー
テルフォスフェート

* 6) アニオン系界面活性剤 2 : アルキル硫酸エステルトリエタノールアミ
ン

* 7) ノニオン系界面活性剤 1 : ポリオキシエチレンラウリルエーテル

* 8) ノニオン系界面活性剤 2 : ソルビタンモノオレート

[0039] [表2]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
濃硫酸								
濃塩酸	50	50						
リン酸			50	50	50	50		
コハク酸							50	50
カチオン系 界面活性剤1* ¹			1				1	
カチオン系 界面活性剤2* ²				1				1
両性界面活性剤1* ³	1				1			
両性界面活性剤2* ⁴		1				1		
アニオン系 界面活性剤1* ⁵								
アニオン系 界面活性剤2* ⁶								
ノニオン系 界面活性剤1* ⁷								
ノニオン系 界面活性剤2* ⁸								
水	150	150	150	150	150	150	150	150

[0040]

[表3]

	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
濃硫酸			50	50	50	50	
濃塩酸							
リン酸							
コハク酸	50	50					
カチオン系 界面活性剤1* ¹							1
カチオン系 界面活性剤2* ²							
両性界面活性剤1* ³	1						
両性界面活性剤2* ⁴		1					
アニオン系 界面活性剤1* ⁵			1				
アニオン系 界面活性剤2* ⁶				1			
ノニオン系 界面活性剤1* ⁷					1		
ノニオン系 界面活性剤2* ⁸						1	
水	150	150	150	150	150	150	150

[0041] (エッチングレジストインキの調製)

4-ヒドロキシブチルアクリレート 20 g、イソボロニルアクリレート 20 g、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート 30 g、 γ -ブチロラクトンメタクリレート 15 g、ペンタエリスリトールトリアクリレート 5 g、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 5 g、フェニルビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド 3 g、および、アクリル重合系レベリング剤 0.3 g を配合、攪拌して均一化し、1 μ m 精度の濾過を行い、BYK-GARDNER 社製のダイノメーターで測定して、表面張力 38 mN/m のエッチングレジストインキを得た。

[0042] (ソルダーレジストインキの調製)

トリメチロールプロパントリアクリレート 30 g、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート 30 g、アクリル酸ブチル 10 g、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 5 g、フェニルビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド 3 g、1，6-ヘキサメチレンジイソシアネートのトリマーをジメチルピラゾールでブロックしたブロックイソシアネート 20 g、および、シリコン系レベリング剤 0.01 g を配合、攪拌して均一化し、1 μ m 精度の濾過を行い、BYK-GARDNER 社製のダイノメーターで測定して、表面張力 27 mN/m のソルダーレジストインキを得た。

[0043] （インクジェット塗布）

各塗布用基材上に、上記で調製したエッチングレジストインキおよびソルダーレジストインキを用いて、富士フィルム社製のインクジェットプリンター Dimatix Materials Printer DMP-2831 により、線幅 200 μ m のラインを描画した。この際、プリントヘッドの側面にスポット型の UV 照射器を取り付け、描画しながら即時に硬化を行った。

[0044] （ライン幅の評価）

各基材について、描画されたラインの線幅を測定し、設計値との差を算出した。エッチングレジストの結果を下記の表 4～6 に、ソルダーレジストの結果を下記の表 7～9 に、それぞれ示す。

[0045] （目視評価）

描画されたラインを目視にて観察し、鮮明さを評価した。ラインが鮮明で滲みを確認されないものを○、滲みが見られラインが太く見えるものを×とした。エッチングレジストの結果を下記の表 4～6 に、ソルダーレジストの結果を下記の表 7～9 に、それぞれ示す。

[0046]

[表4]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ライン幅 (μm)	238	239	238	239	240	238	239	237
設計値との差	38	39	38	39	40	38	39	37
目視評価	○	○	○	○	○	○	○	○
基材の濡れ指数	29	29	29	29	29	29	29	29

[0047] [表5]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
ライン幅 (μm)	235	236	231	230	229	228	239	240
設計値との差	35	36	31	30	29	28	39	40
目視評価	○	○	○	○	○	○	○	○
基材の濡れ指数	29	29	28	28	28	28	29	29

[0048] [表6]

	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ライン幅 (μm)	236	237	361	355	330	351	328
設計値との差	36	37	161	155	130	151	128
目視評価	○	○	×	×	×	×	×
基材の濡れ指数	29	29	42	42	41	42	41

[0049] [表7]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8
ライン幅 (μm)	242	241	242	240	239	237	241	240
設計値との差	42	41	42	40	39	37	41	40
目視評価	○	○	○	○	○	○	○	○
基材の濡れ指数	29	29	29	29	29	29	29	29

[0050]

[表8]

	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16
ライン幅 (μm)	237	228	225	226	226	227	241	244
設計値との差	37	28	25	26	26	27	41	44
目視評価	○	○	○	○	○	○	○	○
基材の濡れ指数	29	29	28	28	28	28	29	29

[0051] [表9]

	実施例 17	実施例 18	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
ライン幅 (μm)	235	229	378	367	315	361	318
設計値との差	35	29	178	167	115	161	118
目視評価	○	○	×	×	×	×	×
基材の濡れ指数	29	29	42	42	41	42	41

[0052] 上記表中に示す各実施例の結果から、酸と、カチオン系界面活性剤または両性界面活性剤とを併用した組成物を表面処理剤として用いることで、設計値との線幅の差が25～44 μm 程度であって、滲みのない高精細なパターンが得られていることがわかる。また、実施例では、銅基材の濡れ指数とインキの表面張力との差が-10～+2であって、ラインが鮮明で滲みが確認されないことがわかる。

[0053] これに対し、カチオン系界面活性剤を含み酸を含まない組成物を用いて前処理を行った比較例5や、酸と、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤以外の界面活性剤を含む組成物を用いて前処理を行った比較例1～4では、いずれも設計値との線幅の差が100 μm を超えており、目視で滲みが見られた。また、比較例では、いずれも銅基材の濡れ指数とインキの表面張力との差が+3以上であり、目視で滲みが見られた。

請求の範囲

- [請求項1] 金属基材上に、インキをインクジェット方式により塗工してパターン塗膜を形成するに先立って用いられる金属基材用表面処理剤であって、
- 酸と、カチオン系界面活性剤および両性界面活性剤のうちの少なくともいずれか1種と、水と、を含む組成物からなることを特徴とする金属基材用表面処理剤。
- [請求項2] 請求項1記載の金属基材用表面処理剤により表面処理した金属基材上に、インキをインクジェット方式により塗工してパターン塗膜を形成することを特徴とするパターン塗膜の形成方法。
- [請求項3] 前記金属基材がプリント配線板上に配設されていることを特徴とする請求項2記載のパターン塗膜の形成方法。
- [請求項4] 前記インキが、プリント配線板用レジストインキであることを特徴とする請求項2記載のパターン塗膜の形成方法。
- [請求項5] 前記プリント配線板用レジストインキが、ソルダーレジストインキおよびエッチングレジストインキの少なくともいずれか1種であることを特徴とする請求項4記載のパターン塗膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/073423

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05K3/06(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i, C23C22/52(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05K3/06, B41M5/00, C09D11/30, C23C22/52, H05K3/28, H05K3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-532205 A (MacDermid, Inc.), 10 September 2009 (10.09.2009), claim 1; paragraph [0007] & US 2007/0237899 A1 claim 1; paragraphs [0006] to [0009] & WO 2007/126516 A2 & EP 2001603 A & CN 101415502 A & ES 2392274 T	1-5
A	JP 7-70767 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 14 March 1995 (14.03.1995), claim 1; paragraphs [0001], [0014] (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 October 2015 (22.10.15)

Date of mailing of the international search report
02 November 2015 (02.11.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/073423

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-506528 A (Olin Corp.), 12 November 1992 (12.11.1992), claim 1 & US 4895617 A claim 1 & WO 1990/013443 A1 & AU 4663289 A & EP 470957 A & DE 68912351 D	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/06(2006.01)i, B41M5/00(2006.01)i, C09D11/30(2014.01)i, C23C22/52(2006.01)i,
H05K3/28(2006.01)i, H05K3/38(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H05K3/06, B41M5/00, C09D11/30, C23C22/52, H05K3/28, H05K3/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-532205 A(マクダーミッド インコーポレーテッド) 2009.09.10, 請求項 1, 段落[0007] & US 2007/0237899 A1, 請求項 1, 段落[0006] - [0009] & WO 2007/126516 A2 & EP 2001603 A & CN 101415502 A & ES 2392274 T	1 - 5
A	JP 7-70767 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1995.03.14, 請求項 1, 段落 [0001], [0014] (ファミリーなし)	1 - 5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 2 . 1 0 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 2 . 1 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

井上 信

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 3 9 1

3 S

3 3 0 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4-506528 A (オリン・コーポレイション) 1992. 11. 12, 請求項 1 & US 4895617 A, 請求項 1 & WO 1990/013443 A1 & AU 4663289 A & EP 470957 A & DE 68912351 D	1 - 5