

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4081217号
(P4081217)

(45) 発行日 平成20年4月23日 (2008. 4. 23)

(24) 登録日 平成20年2月15日 (2008. 2. 15)

(51) Int. Cl.	F 1		
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027	515	
C08G 59/14 (2006.01)	C08G 59/14		
C08G 59/42 (2006.01)	C08G 59/42		
C09D 11/10 (2006.01)	C09D 11/10		
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038	503	
請求項の数 12 (全 24 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2000-55760 (P2000-55760)	(73) 特許権者	000166683 互応化学工業株式会社
(22) 出願日	平成12年3月1日 (2000. 3. 1)		京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
(65) 公開番号	特開2000-330276 (P2000-330276A)	(74) 代理人	100087767 弁理士 西川 恵清
(43) 公開日	平成12年11月30日 (2000. 11. 30)		
審査請求日	平成19年1月15日 (2007. 1. 15)	(74) 代理人	100085604 弁理士 森 厚夫
(31) 優先権主張番号	特願平11-72809	(72) 発明者	久保 竜哉 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成11年3月17日 (1999. 3. 17)	(72) 発明者	藤本 正稔 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
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化性樹脂組成物、フォトリソレジストインク、予備乾燥被膜、基板及びプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と (b) 1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを含有し、且つ前記 (a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体の含有量が40～99.9モル%であるエチレン性不飽和単量体成分を重合させて生成される共重合体に、(d) カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させた後、(e) 飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて生成される紫外線硬化性樹脂、

(B) 分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、

(C) 光重合開始剤及び

(D) 希釈剤

を含有して成ることを特徴とする紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

上記エチレン性不飽和単量体成分に、(a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体及び (b) 1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物と共重合可能な、(c) エチレン性不飽和単量体を含有させて成ることを特徴とする請求項1に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

上記 (a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体が、グリシジル(メタ)アクリレートを含むものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の紫外線硬化性樹脂組成物

。

【請求項 4】

上記 (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物は、ジ (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

上記 (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物は、少なくとも一つのオキシアルキレン単位を有するジ (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

上記 (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物の含有率は、上記共重合体の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1 ~ 10 モル% の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

上記 (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物の含有率は、上記共重合体の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1 ~ 7 モル% の範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を乾燥することにより得られて成ることを特徴とする予備乾燥被膜。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物の硬化被膜を備えて成ることを特徴とする基板。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物から成ることを特徴とするフォトソルダーレジストインク。

【請求項 11】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクを乾燥することにより得られて成ることを特徴とする予備乾燥被膜。

【請求項 12】

請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクの硬化被膜を備えて成ることを特徴とするプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、紫外線硬化性及び熱硬化性を有する希アルカリ水溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクやカラーフィルターの保護膜や画素子に用いられる紫外線硬化性樹脂組成物、この紫外線硬化性樹脂組成物からなり、微細・高密度の導体パターンを有するプリント配線板の製造に好適に用いられるフォトソルダーレジストインク、この紫外線硬化性樹脂組成物にて形成される予備乾燥被膜、並びにこの紫外線硬化性樹脂組成物にて形成される硬化被膜を有する基板及びプリント配線板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

民生用及び産業用各種プリント配線板の導体パターンの微細・高密度化に対応するために、現像可能な液状のフォトレジストインク等が好んで用いられている。この液状のフォトソルダーレジストインクとしては、例えば特開昭 61 - 243869 号公報に開示されるように、一般的には希アルカリ水溶液に可溶性紫外線硬化性樹脂、光重合開始剤及びエポキシ化合物からなる希アルカリ水溶液で現像可能なものが用いられる。

【0003】

上記される紫外線硬化性樹脂には、希アルカリ水溶液による現像を可能とするに十分な量

10

20

30

40

50

のカルボキシル基が導入されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記レジストインク中にはエポキシ化合物が配合されているので、紫外線硬化性樹脂等の中に存在するカルボキシル基との反応による熱硬化が予備乾燥条件下においても起こり、現像工程での現像不良及び解像性不良等を生じ易かった。このため、エポキシ化合物の使用量はこれらの問題を生じない範囲に限定されてしまい、エポキシ化合物配合の効果であるレジストのはんだ耐熱性、耐電蝕性向上等の特徴が十分に発揮できなかった。

【0005】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、現像性、解像性、現像幅及びはんだ耐熱性に優れ、また優れた基板密着性及び耐電蝕性並びに特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性を示すソルダーレジストを基板上に形成することができる希アルカリ水溶液で現像可能なフォトリソレジストインクを調製することができる紫外線硬化性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

ここで現像幅とは、現像可能性を保持し得る予備乾燥条件の幅を意味するものであり、予備乾燥管理幅あるいは予備乾燥許容範囲ともいう。

【0007】

また本発明は、現像性、解像性、現像幅及びはんだ耐熱性に優れると共に、優れた基板密着性、耐薬品性及び耐電蝕性並びに特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性等を示すソルダーレジストを基板上に形成することができる希アルカリ水溶液で現像可能なフォトリソレジストインクを提供することを目的とするものである。

【0008】

更に本発明は、この紫外線硬化性樹脂組成物にて形成される予備乾燥被膜、並びにこの紫外線硬化性樹脂組成物にて形成される硬化被膜を有する基板及びプリント配線板を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、
 (A) (a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と (b) 1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物とを含有し、且つ前記(a)エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体の含有量が40～99.9モル%であるエチレン性不飽和単量体成分を重合させて生成される共重合体に、(d)カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させた後、(e)飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて生成される紫外線硬化性樹脂、

(B) 分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、

(C) 光重合開始剤及び

(D) 希釈剤

を含有して成ることを特徴とするものであり、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(b)によって、上記共重合体の耐熱性、現像性及び軟化点の向上を図ることができる。

【0010】

また本発明の請求項2に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、請求項1の構成に加えて、上記エチレン性不飽和単量体成分に、(a)エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体及び(b)1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物と共重合可能な(c)エチレン性不飽和単量体を含有させて成ることを特徴とするものであり、光硬化性の調整、及び硬化膜の物性の調整をおこなうことができる。

【0011】

また本発明の請求項3に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、請求項1又は2の構成に加え

10

20

30

40

50

て、(a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体が、グリシジル(メタ)アクリレートを含むものであることを特徴とするものである。

【0012】

また本発明の請求項4に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、請求項1乃至3のいずれかの構成に加えて、上記(b)1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物は、ジ(メタ)アクリレートであることを特徴とするものである。

【0013】

また本発明の請求項5に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、請求項1乃至3のいずれかの構成に加えて、上記(b)1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物は、少なくとも一つのオキシアルキレン単位を有するジ(メタ)アクリレートであることを特徴とするものである。

10

【0014】

また本発明の請求項6に記載の発明は、請求項1乃至5のいずれかの構成に加えて、上記(b)1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物の含有率は、上記共重合体の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1~10モル%の範囲であることを特徴とするものである。

【0015】

また本発明の請求項7に記載の発明は、請求項1乃至5のいずれかの構成に加えて、上記(b)1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物の含有率は、上記共重合体の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1~7モル%の範囲であることを特徴とするものである。

20

【0016】

また本発明の請求項8に記載の予備乾燥被膜は、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を乾燥することにより得られて成ることを特徴とするものである。

【0017】

また本発明の請求項9に記載の基板は、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物の硬化被膜を備えて成ることを特徴とするものである。

【0018】

また本発明の請求項10に記載のフォトソルダーレジストインクは、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物からなることを特徴とするものであり、耐熱性及び軟化点を向上させた紫外線硬化性樹脂を含有させることによって、フォトソルダーレジストインクの現像性、解像性、現像幅及びはんだ耐熱性等の物性を良好にすることができる。

30

【0019】

また本発明の請求項11に記載の予備乾燥被膜は、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクを乾燥することにより得られて成ることを特徴とするものである。

【0020】

また請求項12に記載のプリント配線板は、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクの硬化被膜を備えて成ることを特徴とするものである。

40

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明に使用する紫外線硬化性樹脂(A)は、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)と1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(b)とを含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて生成される共重合体に、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(d)を反応させた後、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(e)を反応させて得られるものである。

【0022】

(a)成分のエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体は、上記共重合体にエポキシ

50

基を導入すると共に、これにカルボキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を付加することで共重合体にエチレン性不飽和二重結合による光硬化性を付与することを目的として配合される。従って紫外線硬化性樹脂(A)の光硬化性は、共重合体中に占めるエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)からくる構成単位の含有率に直接支配されることになる。このためエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)の含有率は、共重合体の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で40~99.9モル%の範囲とする。これが40モル%より少ない場合は光硬化性が不十分となるおそれがある。またパターン形成工程において感度不足及び解像性不良を生じ、また最終的に形成されるソルダーレジストにおいてははんだ耐熱性等の物性が不十分となるおそれがある。エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)の含有率の特に好ましい範囲は55~95モル%であり、この範囲では形成されるソルダーレジストが特に優れたはんだ耐熱性及び耐電蝕性を示す。

10

【0023】

エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体(a)としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導體類、(メタ)アクリレートの脂環エポキシ誘導體、-メチルグリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができこれらは単独で又は組み合わせ用いることができる。特に、汎用されて入手が容易なグリシジル(メタ)アクリレートを用いるのが好ましい。

20

【0024】

尚、本明細書において、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸とメタクリル酸を総称し、(メタ)アクリ-とはアクリ-とメタクリ-を総称したものである。

【0025】

(b)成分の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物は、上記共重合体の耐熱性の向上、軟化点の向上等を図ることを主たる目的として配合される。1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(b)の含有率は共重合体の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で0.1~10モル%の範囲であることが好ましい。これが0.1モル%より少ない場合ははんだ耐熱性向上等の効果が不十分となるおそれがある。また、10モル%より多い場合は(b)成分の過剰な共重合のためにゲル化等が生じる場合がある。また(a)成分のエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体の配合量が少なくなり、共重合体中に導入し得る紫外線硬化性を有する基の量が不足するため本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化性が不十分となる。なお、0.1~7モル%の範囲であるときに耐熱性向上等の効果と良好な重合性を兼ね備えたものとなり最適である。

30

【0026】

(b)成分の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、EOPO変性ジメタクリレート、ビスフェノールAEO付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFEO付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAPO付加物ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAEOPO付加物ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、シクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、シクロペンテニルジ(メタ)アクリレート等の1分子中にエチレン性不飽和基を2個有する化合物を用いることができる。また、1分子中にエチレン性不飽和基を3個以上有する化合物である、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トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート及び多塩基酸とヒドロキシ(メタ)アルキルアクリレートとのジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステル等

40

50

、及びポリエステル(メタ)アクリレート等を用いることもできる。これらの1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物(b)は、単独で又は組み合わせて用いることができる。これらは、重合体に含まれることによりその主鎖を強固にし、はんだ耐熱性の改良、軟化点の調節、現像幅の向上等が可能となる。

【0027】

上記(b)成分としては、ジ(メタ)アクリレートを好適に用いることができる。

【0028】

また、ジ(メタ)アクリレートとしては、例えば分子中にオキシエチレン、オキシプロピレン等のオキシアルキレン単位を有するものを特に好適に用いることができ、この場合は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物のはんだ耐熱性を向上することができると共に、特に優れた現像幅を有するものとして、好適である。ここで、このジ(メタ)アクリレート中の1分子中のオキシアルキレン単位の好適な個数は1~40個、好ましくは4~30個、更に好ましくは4~10個とするものであり、このようにすると、紫外線硬化性樹脂(A)の製造時の反応性が安定し、また本発明の組成物は特に現像幅が広く、その硬化被膜は優れたはんだ耐熱性を示すものとなる。

10

【0029】

また上記のようなジアクリレートとして、オキシアルキレン単位と共にビスフェノール骨格を有するものを用いる場合は、特に優れたはんだ耐熱性と共に特に優れた現像幅を有するものとなり、好ましいものである。

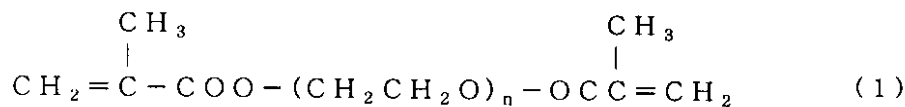
【0030】

このような、(b)成分として用いることができる、オキシアルキレン単位を有するジ(メタ)アクリレートとしては、下記一般式(1)に示され、式中のnの値が1~40の整数であるエチレングリコールジメタクリレート又はポリエチレングリコールジメタクリレート、下記一般式(2)で示され、式中のn、mがそれぞれ0以上の整数であり、nとmの合計が1~40であるプロピレングリコールジメタクリレート又はポリプロピレングリコールジメタクリレート、下記一般式(3)で示され、式中のnの値が1~40の整数である、エチレングリコールジアクリレート又はポリエチレングリコールジアクリレート等を用いることができる。

20

【0031】

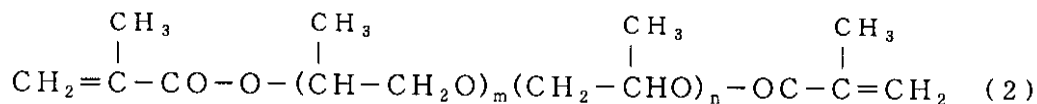
【化1】



30

【0032】

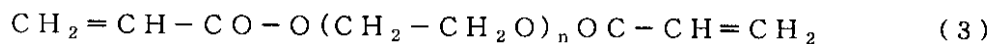
【化2】



40

【0033】

【化3】



【0034】

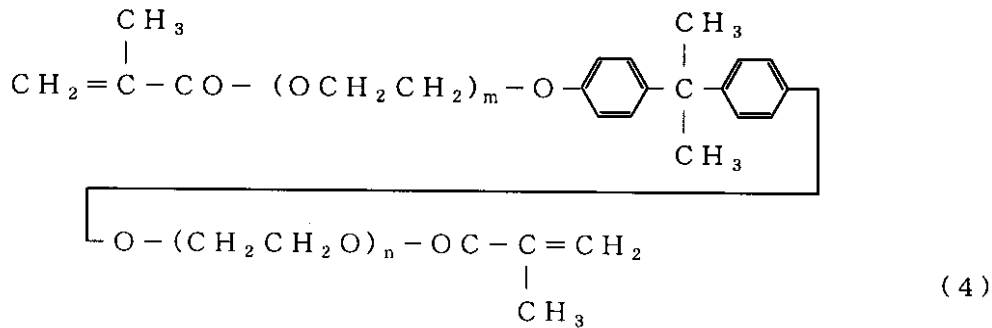
またオキシアルキレン単位とビスフェノール骨格を有するジ(メタ)アクリレートとしては、下記一般式(4)に示され、式中のn、mの値がそれぞれ0以上の整数であり、n+mの値が1~40である化合物、例えば2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2,-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]

50

プロパン、或いは2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、並びに下記一般式(5)で示され、式中のn、mの値がそれぞれ0以上の整数であり、n+mの値が1~40である化合物、例えば2,2-ビス[4-(アクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、或いは2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、並びにビスフェノールAポリエチレングリコールポリプロピレングリコール付加物ジメタクリレート等を用いることができる。

【0035】

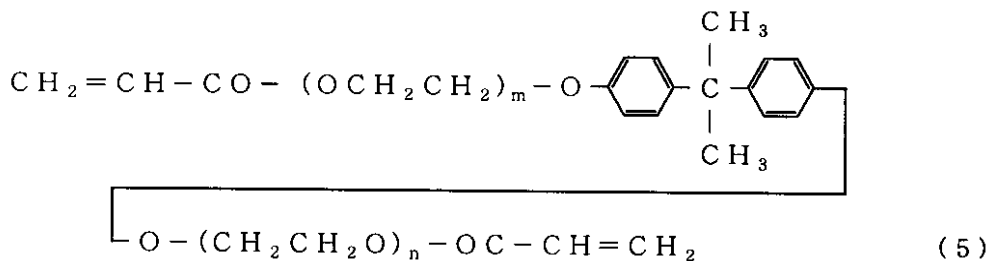
【化4】



10

【0036】

【化5】



20

【0037】

すなわち具体的には、オキシアルキレン単位を有するジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、式(1)で示されるNKエステル4G(商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール#200ジメタクリレート(nの平均値:4))、式(1)で示されるNKエステル9G(商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート(nの平均値:9))、式(2)で示されるNKエステル9PG(商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリプロピレングリコール#400ジメタクリレート(m+nの平均値:7))、式(3)で示されるNKエステルA-200(商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール#200ジアクリレート(nの平均値:4))、式(3)で示されるNKエステルA-400(商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート(nの平均値:9))、式(3)で示されるNKエステルA-600(商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート(nの平均値:14))を挙げることができる。

30

40

【0038】

またオキシアルキレン単位とビスフェノール骨格を有するジ(メタ)アクリレートとしては、具体的には例えば、式(4)で示されるNKエステル-BPE-100(商品名、新中村化学工業株式会社製、2,2-ビス[4-(メタクリロキシエトキシ)フェニル]プロパン(m+nの平均値:2.6))、NKエステル-BPE-200(商品名、新中村化学工業株式会社製、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン(m+nの平均値:4))、NKエステル-BPE-500(商品名、新中村化学工業株式会社製、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロ

50

パン ($m+n$ の平均値: 10)、式(5)で示されるNKエステルA-BPE-4(新中村化学工業株式会社製、2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン ($m+n$ の平均値: 4)、式(6)で示されるブレンマー43DB-40B(日本油脂株式会社製、ビスフェノールAポリエチレングリコールポリプロピレングリコール付加物ジメタクリレート)を挙げることができる。

【0039】

上記共重合体の製造に供するエチレン性不飽和単量体成分には、上記(a)、(b)成分と共にこれらと共重合可能なエチレン性不飽和単量体(c)を含有させることができる。(c)成分は特に制限されず上記(a)、(b)成分と共重合可能なエチレン性不飽和単量体であればよく、光硬化性の調整、及び硬化膜物性の調整のために必要に応じて併用される。この成分としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(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、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、n-デシル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート等の直鎖、分岐或いは脂環族(但し、環中に一部不飽和結合を有してもよい)の(メタ)アクリル酸エステル及びヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のエチレングリコールエステル系(メタ)アクリレート、及び同様なプロピレングリコール系(メタ)アクリレート、ブチレングリコール系モノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等、及びベンジル(メタ)アクリレート等の芳香族系の(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-t-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド系化合物、N-フェニルマレイミド、N-(2-メチルフェニル)マレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-ベンジルマレイミド等のマレイミド系化合物、及びビニルピロリドン、(メタ)アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、-メチルスチレン、ビニルエーテル等が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせで用いることができる。それらの中でも、直鎖又は分岐の脂肪族、芳香族、あるいは脂環族(但し、環中に一部不飽和結合を有してもよい)の(メタ)アクリル酸エステル、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、アルコキシアルキル(メタ)アクリレート、マレイミド系化合物等が、紫外線硬化性樹脂組成物の被膜の硬度、及び油性の調節並びに最終的に形成されるレジストの硬度の調節が容易である等の点で特に好適である。

【0040】

このようなエチレン性不飽和単量体成分(c)を用いる場合は、その含有率は特に限定するものではないが、エチレン性不飽和単量体成分全量中で、1~60モル%、特に好ましくは1~55モル%、更に好ましくは10~50モル%とすることが好ましく、この範囲において、紫外線硬化性樹脂(A)中へのエチレン性不飽和基の導入量を充分確保することができると共に、硬化被膜の硬度、親水性等の調整を特に容易に行うことができるものである。

【0041】

上記共重合体は、公知の重合方法、例えば溶液重合やエマルジョン重合等により得られる。溶液重合を用いる場合について説明すれば、例えば、上記(a)成分と(b)成分及び必要に応じて(c)成分とからなるエチレン性不飽和単量体の混合物(エチレン性不飽和単量体成分)を、適当な有機溶剤中で重合開始剤を添加して、窒素気流下に加熱攪拌する方法や還流下での重合法等により重合させるものである。

10

20

30

40

50

【0042】

上記有機溶剤として、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、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、及び酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられ、これらは単独で又は混合して用いることができる。

【0043】

前記重合のための重合開始剤としては、例えば、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等の過酸化物及びアゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスシアノバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられこれらは単独で又は組み合わせて用いることができる。

10

【0044】

本発明の紫外線硬化性樹脂(A)は、上記のように(a)(b)成分及び必要に応じて用いられる(c)成分から生成される共重合体に、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(d)を反応させた後、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(e)を付加反応させることによって生成することができる。

【0045】

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(d)としては、例えば(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルフタル酸、 α -カルボキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサクシネート、2-プロペノイックアシッド、3-(2-カルボキシエトキシ)-3-オキシプロピルエステル、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルテトラヒドロフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のエチレン性不飽和基を1個のみ有するもの、並びにペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等のヒドロキシル基を有する多官能アクリレートに二塩基酸無水物を反応させて得られるもののような、エチレン性不飽和基を複数有するものが挙げられ、これらを単独で、又は組み合わせて用いることができる。これらの中でもカルボキシル基を1個のみ有するものが好ましく、特に(メタ)アクリル酸を用いるか、(メタ)アクリル酸を主成分とするのが好ましい。(メタ)アクリル酸により導入されるエチレン性不飽和基は光反応性に優れるので、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(d)として(メタ)アクリル酸を用いるのが好ましいものである。

20

30

【0046】

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(d)の配合量は、上記共重合体の1エポキシ当量当たりカルボキシル基が0.7~1.2化学当量となる量、特に好ましくは0.9~1.1化学当量の範囲とするものである。また、0.95~1.1化学当量の範囲が最適である。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は特に広い現像幅を示し、また、未反応のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(d)の残存の影響が特に少ないものとなる。

40

【0047】

また飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(e)としては、例えば、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の二塩基酸無水物、及び無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の三塩基酸以上の酸無水物が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて用いることができる。

【0048】

上記多塩基酸無水物(e)は、紫外線硬化性樹脂に酸価を与え、希アルカリ水溶液による

50

再分散、再溶解性をもたせることを主たる目的として使用される。その使用量は、該多塩基酸無水物を付加してなる紫外線硬化性樹脂の酸価が25～150 mg KOH/gの範囲になるように選択することが好ましい。酸価が25 mg KOH/gより少ないと現像性不良となり易く、またこれが150より大きいと、熱硬化後のレジスト中の残存カルボキシル基に起因して、形成されるべきソルダーレジストの電気特性、耐電蝕性及び耐水性等の低下の問題を生じる恐れがある。なお、特に酸価が40～100 mg KOH/gである場合に最適な効果が得られる。

【0049】

上記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(d)及び飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(e)の付加反応は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体(d)の付加反応は、上記共重合体の溶剤溶液に熱重合禁止剤及び触媒として第3級アミン類、第4級アンモニウム塩類もしくはトリフェニルスチピン等を加え攪拌混合し、常法により、好ましくは60～150、特に好ましくは80～120の反応温度で反応させる。飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)の付加反応も、上記と同様の方法で行うことができる。

10

【0050】

上記のように調製される紫外線硬化性樹脂(A)の重量平均分子量は特に限定されるものではないが、好ましい範囲は重量平均分子量が3000～40000である。重量平均分子量が40000を超える場合、見かけ上は感度が高いにもかかわらず解像性は不十分なものとなる恐れがある。一方、重量平均分子量が3000に満たない場合は感度が不足し易い。

20

【0051】

本発明に使用する紫外線硬化性樹脂(A)の配合量は、組成物の良好な感度及び作業特性並びに最終的に形成されるレジストの良好な物性を確保するために、同時に配合される希釈剤(D)中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で10～80重量%であることが望ましく、この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は紫外線硬化性が特に優れると共に、予備乾燥被膜の粘着性が特に低減されたものとなる。

【0052】

1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(B)としては、例えば、溶剤難溶性エポキシ化合物、溶剤可溶性エポキシ化合物等が挙げられ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、YX4000(油化シェルエポキシ社製)、ソルビトールポリグリシジルエーテル、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂(例えばダイセル化学工業社製「EHPE-3150」)、ポリオールポリグリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、N-グリシジル型エポキシ樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)メタンベースの多官能エポキシ樹脂(日本化薬社製EPPN-502H、並びにダウケミカル社製タクテックス-742及びXD-9053等)、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂及びエポキシ基を有するビニル重合ポリマー等が挙げられ、これらは単独で又は組み合わせて用いることができる。特に、トリグリシジルイソシアヌレート、YX4000、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂等が望ましい。

30

40

【0053】

組成物中におけるエポキシ化合物(B)の配合量は、同時に配合される希釈剤(D)中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で0.1～50重量%であることが望ましく、この範囲において本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、特に優れた熱硬化性を示すと共に、特に広い現像幅を有するものとなる。

50

【 0 0 5 4 】

光重合開始剤（C）としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、及びアセトフェノン、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、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、及び2 - メチルアントラキノン、2 - アミルアントラキノン等のアントラキノン類、及び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 - ジイソプロピルキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキシチオキサントン等のチオキサントン類、及び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、及びベンゾフェノン、3, 3 - ジメチル - 4 - メトキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' - テトラ - (t - ブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類又はキサントン類、及び2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノ - プロパン - 1 - オン、2 - ベンゾイル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1, 4, 4' - ビス - ジエチルアミノベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの、及び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等が挙げられ、これらは安息香酸系又はp - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p - ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2 - ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。これらの光重合開始剤は各々単独で又は適宜互いに組み合わせて配合される。

10

20

【 0 0 5 5 】

尚、例えばレーザ露光法用増感剤として7 - ジエチルアミノ - 4 - メチルクマリン、4, 6 - ジエチル - 7 - エチルアミノクマリン等のクマリン誘導體、カルボシアニン色素系、キサントン色素系、ビス(5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス(2, 6 - ジフルオロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル) - フェニル)チタニウム等のメタロセン類等を適宜選択することもでき、また本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を可視光又は近赤外線硬化性のものとすることができる。

【 0 0 5 6 】

組成物中における光重合開始剤（C）の配合量は、光硬化性と得られるソルダーレジストの物性の良好なバランスを得るために、同時に配合される希釈剤（D）中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で0.1 ~ 30重量%であることが望ましく、この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、特に優れた紫外線硬化性を示すと共に、その硬化被膜の耐熱性、耐電蝕性が特に優れたものとなる。

30

【 0 0 5 7 】

希釈剤（D）としては、光重合性のエチレン性不飽和単量体又は有機溶剤を単独で又は併せて使用することができる。上記光重合性のエチレン性不飽和単量体として、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、N - ビニルピロリドン、（メタ）アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、N, N - ジメチル（メタ）アクリルアミド、N - メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N - ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、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）アクリレート、メラミン（メタ）アクリレート、及びジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、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トリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリ

40

50

レート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、シクロペンタニルモノ(メタ)アクリレート、シクロペンテニルモノ(メタ)アクリレート、シクロペンタニルジ(メタ)アクリレート、シクロペンテニルジ(メタ)アクリレート及び多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステル等、及びポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート単量体等が挙げられる。光重合性のエチレン性不飽和単量体は各々単独であるいは適宜互いに組み合わせて使用することができる。

【0058】

また、上記有機溶剤としては、例えばエタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-ブチルアルコール、ヘキサノール、エチレングリコール等の直鎖、分岐、2級あるいは多価のアルコール類、及びメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、スワゾールシリーズ(丸善石油化学社製)、ソルベッソシリーズ(エクソン・ケミカル社製)等の石油系芳香族系混合溶剤及びセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、及びカルピトール、ブチルカルピトール等のカルピトール類、及びプロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、及びジプロピレングリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、及び酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルピトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等が挙げられ、これらは各々単独であるいは適宜互いに組み合わせて使用することができる。

【0059】

上記の希釈剤(D)として用いられる光重合性のエチレン性不飽和単量体は、紫外線硬化性樹脂(A)等を希釈し、塗布し易い状態にすると共に酸価を調整し、光重合性を与える。また、上記の希釈剤(D)として用いられる有機溶剤は、紫外線硬化性樹脂(A)等を溶解、希釈し、液状として塗布可能にすると共に乾燥により造膜させる。

【0060】

尚、上記希釈剤(D)としては、上記の光重合性のエチレン性不飽和単量体等の光重合性を有する成分は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物に必ずしも配合する必要はないが、配合する場合におけるその合計量は、希釈剤(D)として同様に配合されている有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で50重量%以下であることが望ましい。これを50重量%を超えて配合した場合は予備乾燥被膜の表面粘着性が強くなり過ぎ、パターンを描いたネガマスクを乾燥した塗膜表面に直接当てがって露光するときにネガマスクの汚損等の問題を生じ易い。

【0061】

一方、上記光重合性のエチレン性不飽和単量体と同様に希釈剤(D)として用いられる有機溶剤は本発明の紫外線硬化性樹脂組成物、特にこれを希アルカリ水溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクとして用いる場合の必須成分であり、予備乾燥時に速やかに揮散し、予備乾燥被膜に残存しないように選択する必要がある。組成物中における有機溶剤の配合量は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で5%以上配合することが望ましく、これより少ない場合は組成物の塗布が困難となり易い。尚、その好適な配合量は塗布方法により異なるので、該塗布方法に応じて適宜調節する必要があるため、配合量の上限は特に限定するものではない。

【0062】

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物には、上記各成分の他に、例えばブロックイソシアネート、アミノ樹脂等の熱硬化成分、及び紫外線硬化性エポキシ(メタ)アクリレート、例えばビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、脂環型エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を付加したもの、或はこれらにさらに無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の飽和もし

10

20

30

40

50

くは不飽和多塩基酸無水物を付加したものの、無水マレイン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体にヒドロキシアシル(メタ)アクリレート、エポキシ基を有する(メタ)アクリレートを反応させて得られる紫外線硬化性重合体、及びスチレン-(メタ)アクリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン性不飽和化合物の共重合体又はスチレン-メタ(メタ)クリル酸-(メタ)アクリル酸エステル共重合体等のエチレン性不飽和化合物の共重合体、あるいはこれらにさらにエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させて得られる紫外線硬化性重合体、及びエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体単位の一つとしたビニル共重合体に、(メタ)アクリル酸を付加した紫外線硬化性重合体、及びスチレン-マレイン酸樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の高分子化合物を加えることができる。

10

【0063】

また上記組成物には、必要に応じてエポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤類、充填剤、着色剤、レベリング剤、密着性付与剤、チクソトロピー剤、重合禁止剤、ハレーション防止剤、難燃剤、消泡剤、分散安定化剤、高分子分散剤及び酸化防止剤等の各種添加剤を加えても良い。

【0064】

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、例えば、各配合成分及び添加剤等を三本ロール、ボールミル、サンドミル等を用いる公知の混練方法によって調製される。その場合に、上記(A)~(D)成分の内の一部、例えば(D)成分の一部及び(B)成分を予め混合して分散させておき、これとは別に(A)、(C)及び(D)成分の一部を予め混合して分散させておき、使用時に本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の配合組成になるように混合調製する方法を採っても良い。

20

【0065】

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の使用法は特に限定されるものではないが、例えばこれをフォトソルダーレジストインクとして用い、基板上へレジストパターンを形成することができる。このときは、基板上にこのフォトソルダーレジストインクを適宜のパターン形状に硬化成形することによって硬化被膜を形成し、この硬化被膜によってレジストパターンを形成するものである。基板上へレジストパターンを形成するための最も一般的な方法を例示すれば以下の通りである。

30

【0066】

例えば、基板上にフォトソルダーレジストインクを浸漬法、スプレー、スピンコーター、ロールコーター、カーテンコーター又はスクリーン印刷等により塗布した後、希釈剤たる有機溶剤を揮発させるために例えば60~120で予備乾燥を行ない、予備乾燥被膜を形成する。次にパターンを描いたネガマスクを予備乾燥被膜表面に直接又は間接的に当てがい、ケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等を用いて紫外線を照射した後、現像によりパターンを形成し、さらに例えば120~180で30~90分程度の加熱によりエポキシ化合物を硬化させることで、被膜強度、硬度及び耐薬品性等が向上された硬化被膜が、レジストパターンとして形成される。

40

【0067】

上記現像工程で使用されるアルカリ溶液としては、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素カリウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化リチウム水溶液などを例示することができる。また、上記アルカリ以外でもモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミンを使用することができ、これらは、単独でも組み合わせても用いることができる。このアルカリ溶液の溶媒としては、水単独のみならず、例えば水と低級アルコール類等の親水性のある有機溶媒の混合物を用いることも可能である。

50

【 0 0 6 8 】

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、フォトソルダーレジストインクに特に好適に用いられるが、これに限定されるものではなく、例えばカラーフィルタ保護皮膜の形成用として、また着色剤として例えばアゾレーキ系、不溶性アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料、及びミロリブルー、酸化鉄、コバルト系等の無機顔料、及び油溶性染料、塩基性染料、分散性染料等の適当な顔料又は染料を選択することによりカラーフィルタ画素子調製用組成物として用いることもできる。

【 0 0 6 9 】

【実施例】

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。

10

【 0 0 7 0 】

〔合成例 1〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NK エステル 9 G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 400 ジメタクリレート (n = 9) 分子量 = 536) 10 部、メチルメタクリレート 20 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.2 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合をおこない、50% 共重合体溶液を得た。

20

【 0 0 7 1 】

続いて、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 45 部及びカルビトールアセテート 79 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50% の紫外線硬化性樹脂溶液 (A - 1) を得た。

【 0 0 7 2 】

〔合成例 2〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NK エステル 9 P G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリプロピレングリコール # 400 ジメタクリレート (n = 7) 分子量 = 536) 10 部、メチルメタクリレート 15 部、t - ブチルメタクリレート 5 部、カルビトールアセテート 100 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合を行ない、50% 共重合体溶液を得た。

30

【 0 0 7 3 】

続いて、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 38 部及びカルビトールアセテート 72 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50% の紫外線硬化性樹脂溶液 (A - 2) を得た。

【 0 0 7 4 】

〔合成例 3〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NK エステル A - B P E - 4 (商品名、新中村化学工業株式会社製、2, 2 - ビス [4 - (アクリロキシ・ジエトキシ) フェニル] プロパン、分子量 = 512) 5 部、メチルメタクリレート 15 部、シクロヘキシルマレイミド 10 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.1 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合を行ない、50% 共重合体溶液を得た。

40

【 0 0 7 5 】

続いて、上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテト

50

ラヒドロ無水フタル酸 38 部及びカルビトールアセテート 72 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液 (A-3) を得た。

【0076】

〔合成例 4〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、ブレンマー 43DB-40B (商品名、日本油脂株式会社製、ビスフェノール A ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール付加物ジメタクリレート、分子量 = 約 1180) 14 部、メチルメタクリレート 6 部、t-ブチルメタクリレート 10 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.3 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱し、80 において 5 時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

10

【0077】

上記 50%共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、105 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 38 部及びカルビトールアセテート 72 部を加えて 100 で 3 時間反応させ 50%紫外線硬化性樹脂溶液 (A-4) を得た。

【0078】

〔合成例 5〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NKエステルTMP (商品名、新中村化学工業株式会社製、トリメチロールプロパントリメタクリレート、分子量 = 338) 10 部、メチルメタクリレート 15 部、t-ブチルメタクリレート 5 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.2 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱し、80 において 5 時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

20

【0079】

上記 50%共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 37 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、105 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 38 部及びカルビトールアセテート 72 部を加えて 100 で 3 時間反応させ 50%紫外線硬化性樹脂溶液 (A-5) を得た。

【0080】

〔合成例 6〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 80 部、NKエステル 9G (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール # 400 ジメタクリレート (n = 9) 分子量 = 536) 20 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.2 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合をおこない、50%共重合体溶液を得た。

30

【0081】

続いて、上記 50%共重合体溶液に、ハイドロキノン 0.05 部、アクリル酸 42.6 部、ジメチルベンジルアミン 0.2 部を加え、100 で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 45 部及びカルビトールアセテート 84 部を加えて 100 で 3 時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液 (A-6) を得た。

40

【0082】

〔合成例 7〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、NKエステル 9PG (商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリプロピレングリコール # 400 ジメタクリレート (n = 7) 分子量 = 536) 1 部、メチルメタクリレート 15 部、t-ブチルメタクリレート 14 部、カルビトールアセテート 100 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ 80 において 5 時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

50

【0083】

続いて、上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100 で24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100 で3時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液(A-7)を得た。

【0084】

〔合成例8〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、NKエステルTMP T (商品名、新中村化学工業株式会社製、トリメチロールプロパントリメタクリレート、分子量=338)30部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.2部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、80 において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

10

【0085】

上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、105 で24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100 で3時間反応させ、50%紫外線硬化性樹脂溶液(A-8)を得た。

【0086】

〔合成例9〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、メチルメタクリレート20部、t-ブチルメタクリレート10部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.2部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱、攪拌しつつ80 において5時間重合をおこない、50%共重合体溶液を得た。続いて、上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100 で24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸45部及びカルビトールアセテート79部を加えて100 で3時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液(E-1)を得た。

20

【0087】

〔合成例10〕

エピクロンN-680 (商品名、大日本インキ化学工業社製 クレゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量 214)214部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下にアクリル酸74部、ヒドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.7部を加え、常法により90~100 で24時間反応させた。この反応液にカルビトールアセテート95部を加え、攪拌後に冷却し、エポキシアクリレート溶液を得た。続いてテトラヒドロ無水フタル酸76部及びカルビトールアセテート87部を加えて100 で3時間反応させ、60%紫外線硬化性樹脂溶液(E-2)を得た。

30

【0088】

〔実施例1乃至8及び比較例1乃至3〕

上記合成例で生成された紫外線硬化性樹脂液(A-1)乃至(A-8)、(E-1)及び(E-2)を用いてなる、表1に示す各配合組成の配合成分を三本ロールで混練し、実施例1乃至8及び比較例1乃至3の希アルカリ水溶液で現像可能な液状フォトソルダーレジストインクを得た。

40

【0089】

【表1】

	実施例										比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3			
紫外線硬化性樹脂溶液 (A-1)	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (A-2)	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (A-3)	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (A-4)	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (A-5)	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (A-6)	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (A-7)	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (A-8)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (E-1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
紫外線硬化性樹脂溶液 (E-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
エピクロン N-695	10	10	-	10	-	-	10	10	-	-	10	-	-	-
YX4000	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	10	-
TEPIC-S	-	-	10	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	10
イルガキュア-907	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
カヤキュア-DETX-S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
モダフロー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
シリカ(平均粒径 1μm)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
硫酸バリウム	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
メラミン	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
フタロシアニングリーン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
スワゾール 1500	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

【0090】

尚、表1中の「エピクロンN-695」(商品名)は大日本インキ化学工業社製のクレゾールノボラックエポキシ樹脂であり、また「YX4000」(商品名)はエポキシ当量195の油化シェルエポキシ社製エポキシ化合物であり、また「TEPIC-S」(商品名)はエポキシ当量100の日産化学工業社製トリグリシジルイソシアヌレートである。また「イルガキュア-907」(商品名)はチバガイギー社製の光重合開始剤(2-メチル-1-[4-メチルチオ(フェニル)]-2-モルフォリノプロパン-1-オン)であり、また「カヤキュア-DETX-S」(商品名)は日本化薬社製の光重合開始剤(2,4-ジエチルチオキサントン)であり、また「モダフロー」(商品名)はモンサント社製レベリング剤である。また、「スワゾール1500」(商品名)は丸善石油化学社製の石油

10

20

30

40

50

系芳香族系混合溶剤である。

【 0 0 9 1 】

次に、各レジストインク及びそれにより最終的にソルダーレジストの形成されたプリント配線板の各性能を下記の試験方法で評価し、それらの試験結果を表 2 に示した。

【 0 0 9 2 】

〔レジストインクの性能評価〕

- 表面粘着性 -

レジストインクを厚み 3 5 μm の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために 8 0 で乾燥時間 1 0、2 0 及び 3 0 分の各乾燥条件で予備乾燥を行い、膜厚 2 0 μm の予備乾燥被膜を有する 3 種類 10 の試験片を各インクについて作製した。その後、ORCHMW 6 8 0 GW (型番、オーク製作所製減圧密着型両面露光機) にてパターンを描いたマスクを予備乾燥被膜面に直接当てがうと共に減圧密着させ、1 5 0 mJ / cm^2 の紫外線を照射した後、各乾燥条件においてマスクを取り外すときの粘着の程度を観察した。

【 0 0 9 3 】

表面粘着性の評価方法は、次の通りである。

× : マスクを取り外すことが困難で、無理に剥すとマスクパターンがはがれ落ち再使用できない状態となった。

○ : マスクを取り外した後、予備乾燥被膜上にマスクの貼付痕が認められた。

△ : マスクを容易に取り外すことができ、貼付痕もなかった。 20

【 0 0 9 4 】

- 現像幅 (予備乾燥時間許容範囲) -

レジストインクを厚み 3 5 μm の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために 8 0 で乾燥時間 1 0、2 0、3 0、4 0、5 0、6 0、7 0、8 0 分及び 9 0 分の各乾燥条件で予備乾燥を行い、膜厚 2 0 μm の予備乾燥被膜を有する 8 種類の試験片を各インクについて作成した。その後、パターンを描いたマスクを予備乾燥被膜面に直接当てがって密着させ、各レジストインクにおける最適露光量の紫外線を照射し、次に 1 % 炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像性及びパターンの形成状態を観察した。

【 0 0 9 5 】 30

現像幅の評価方法は次の通りである。

× : 未露光部も現像による除去が困難であり、パターン形成が不可能であった。

○ : 未露光部の現像に長時間を要し、また微細なパターン部分についてはパターン形成が不可能であった。

△ : 未露光部の現像は容易で、シャープなパターンを得ることができた。

【 0 0 9 6 】

- 残存ステップ段 -

レジストインクを厚み 3 5 μm の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために 8 0 で乾燥時間 2 0 分の乾燥条件で予備乾燥を行ない、膜厚 2 0 μm の予備乾燥被膜を有する試験片を各インクについて 40 の作成した。その後、ORCHMW 6 8 0 GW (型番、オーク製作所製減圧密着型両面露光機) にて、ステップタブレット PHOTEC 2 1 段 (日立化成工業社製の露光テスト用マスク) を予備乾燥被膜に直接当てがうと共に減圧密着させ、各々 5 0 及び 1 5 0 mJ / cm^2 の紫外線を照射し、次に 1 % 炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像後の残存ステップ段数を求め、露光感度の目安とした。

【 0 0 9 7 】

〔プリント配線板の性能評価〕

次に、各レジストインクにより製造されるプリント配線板の性能を確認するため、順次下記 (i) から (v) の工程を経ることによりテストピースを作成した。

【 0 0 9 8 】 50

(i) < 塗布工程 > 液状フォトソルダーレジストインクを、厚み 35 μm の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板及びこれを予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷により塗布し、基板表面にレジストインク層を形成させた。

【 0 0 9 9 】

(ii) < 予備乾燥工程 > 塗布工程の後、基板表面のレジストインク層中の溶剤を揮発させるために 80 で予備乾燥を 20 分行ない、膜厚 20 μm の予備乾燥被膜を得た。

【 0 1 0 0 】

(iii) < 露光工程 > その後、パターンを描いたマスクを予備乾燥被膜表面に直接当てがうとともにに各レジストインクにおける最適露光量の紫外線を照射し、基板表面上の予備乾燥被膜の選択的露光を行った。

10

【 0 1 0 1 】

(iv) < 現像工程 > 露光工程後の予備乾燥被膜において、選択的に未露光となっている部分を、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより除去し、基板上に露光硬化された予備乾燥被膜のパターンを形成させた。

【 0 1 0 2 】

(v) < ポストベーク工程 > 現像工程で得られた、露光硬化された予備乾燥被膜のパターンが形成されている基板を 150 で 30 分間加熱し、予備乾燥被膜の硬化を行い、硬化被膜からなるレジストを形成して、テストピースを得た。

【 0 1 0 3 】

20

上記工程で得られたテストピースについて以下の評価を行った。

【 0 1 0 4 】

- 解像性 -

線幅及び線間が共に 40 μm の同心円で構成されるマスクパターンによって形成されるパターンの形成状態を観察した。

【 0 1 0 5 】

解像性の評価方法は次の通りである。

× : パターンが形成されなかった。

○ : パターンは一応形成されるものの、その一部が欠落していた。

◎ : シャープなパターンを得ることができた。

30

【 0 1 0 6 】

- はんだ耐熱性 -

フラックスとして LONCO 3355-11 (商品名、ロンドンケミカル社製の水溶性フラックス) を用い、まずテストピースにフラックスを塗布し、次いでこれを 260 の溶融はんだ浴に 15 秒間浸漬し、その後水洗した。このサイクルを 1 回又は 5 回おこなった後の表面白化の程度を観察した。また、クロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験を JIS D 0202 に準拠して行い、密着状態の変化を観察した。

【 0 1 0 7 】

表面白化の評価方法は次の通りである。

× : 著しく白化した。

○ : 白化が認められた。

◎ : 極めて僅かな白化を生じた。

◎◎ : 全く白化を生じなかった。

40

【 0 1 0 8 】

また密着性の評価方法は次の通りである。

× : クロスカット試験をするまでもなく、レジストの膨れ又は剥離を生じた。

○ : テープ剥離時にクロスカット部分に一部剥離を生じた。

◎ : クロスカット部分の剥離を生じなかった。

【 0 1 0 9 】

- 鉛筆硬度 -

50

鉛筆硬度を J I S K 5 4 0 0 に準拠して測定して評価し、その他の項目は常法により評価した。

【 0 1 1 0 】

- 耐金めっき性 -

市販品の無電解ニッケルめっき浴及び無電解金めっき浴を用いて、テストピースのめっきを行い、塗膜の密着状態を観察した。

【 0 1 1 1 】

耐金めっき性の評価方法は次の通りである。

：全く変化のないもの。

：外観変化はないが、テープ剥離時に一部剥離が見られるもの。

×：塗膜の浮きが見られ、テープ剥離時に剥離が見られるもの。

【 0 1 1 2 】

- 耐電蝕性 -

テストピースに代えて、I P C B - 2 5 のくし型電極 B クーポンを用い、上記の条件で評価用のプリント配線板を作製し、くし電極に D C 1 0 0 V のバイアス電圧を印加し、4 0 、 9 0 % R . H . の条件下にて 5 0 0 時間後のマイグレーションの有無を確認して評価した。

【 0 1 1 3 】

耐電蝕性の評価方法は次の通りである。

：全くマイグレーションが確認できないもの。

：僅かにマイグレーションが確認できるもの。

×：マイグレーションが発生しているもの。

【 0 1 1 4 】

【表 2】

10

20

試験項目		実施例								比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3									
予備乾燥特性 / 乾燥温度 80℃	乾燥時間:10分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	△	○					
	乾燥時間:20分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△				
	乾燥時間:30分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	乾燥時間:40分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	乾燥時間:50分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	乾燥時間:60分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	乾燥時間:70分	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○				
	乾燥時間:80分	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△				
	乾燥時間:90分	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	x			
	露光量: 50 mJ/cm ²	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5			
露光量: 150 mJ/cm ²	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8			
最適露光条件における テストピース特性	解像性	半田1回	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
		半田5回	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
	半田耐熱性	白化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	鉛筆硬度	白化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
		密着性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐金めっき性	鉛筆硬度	6H	6H	5H	6H	5H	6H	5H	6H	5H	6H	5H	6H	5H	6H	5H	6H	5H	6H	5H
		耐電蝕性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0115】

表1、2から明らかのように、比較例1~3と比べて、実施例1~8では、現像幅及びはんだ耐熱性が向上し、また優れた基板密着性、耐薬品性及び耐電蝕性、耐金めっき性を有するものであった。また(b)成分としてオキシアルキレン単位を有するジ(メタ)アク

10

20

30

40

50

リレートを用いた実施例 1 ~ 4、6、7 では、現像幅及び耐金めつき性が特に優れたものとなった。

【0116】

【発明の効果】

上記のように本発明の請求項 1 に係る紫外線硬化性樹脂組成物は、

(A) (a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物とを含有し、且つ前記 (a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体の含有量が 40 ~ 99.9 モル%であるエチレン性不飽和単量体成分を重合させて生成される共重合体に、 (d) カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体を反応させた後、(e) 飽和又は不飽和の多塩基酸無水物を反応させて生成される紫外線硬化性樹脂、

(B) 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、

(C) 光重合開始剤及び

(D) 希釈剤

を含有するため、(b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物によって、上記共重合体の耐熱性、現像性及び軟化点を向上し、それに伴って上記 (A) 紫外線硬化性樹脂の耐熱性、現像性及び軟化点の向上を図ることができるものであり、現像幅が向上して現像性、解像性に優れ、また耐熱性、基板密着性、耐電蝕性に優れ、特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めつき性を示すソルダーレジストをプリント配線板上に形成することができると共に、希アルカリ水溶液で現像可能なフォトリソレジストインクを調製することができる紫外線硬化性樹脂組成物を得ることができるものがある。

【0117】

また本発明の請求項 2 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、請求項 1 の構成に加えて、上記エチレン性不飽和単量体成分に、(a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体及び (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物と共重合可能な (c) エチレン性不飽和単量体を含有させるものであり、エチレン性不飽和単量体 (c) により光硬化性の調整、及び硬化膜の物性の調整をおこなうことができるものである。

【0118】

また本発明の請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、請求項 1 又は 2 の構成に加えて、(a) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体が、グリシジル(メタ)アクリレートを含むものであるため、入手し易いグリシジルアクリレート又はグリシジルメタクリレートを用いることによって、上記のような効果を有する紫外線硬化性樹脂組成物を容易に調製することができるものである。

【0119】

また本発明の請求項 4 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、請求項 1 乃至 3 のいずれかの構成に加えて、上記 (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物は、ジ(メタ)アクリレートであるため、紫外線硬化性樹脂組成物の耐熱性を向上できると共に、特に優れた現像幅を有するものとするすることができるものである。

【0120】

また本発明の請求項 5 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物は、請求項 1 乃至 3 のいずれかの構成に加えて、上記 (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物は、少なくとも一つのオキシアルキレン単位を有するジ(メタ)アクリレートであるため、紫外線硬化性樹脂組成物の耐熱性を向上できると共に、特に優れた現像幅を有するものとするすることができるものである。

【0121】

また本発明の請求項 6 に記載の発明は、請求項 1 乃至 5 のいずれかの構成に加えて、上記 (b) 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物の含有率は、上記共重合体の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1 ~ 10 モル%の範囲であるため、はんだ耐熱性向上の効果を十分に得ることができると共に、(b) 成分の過剰な共重合によるゲル化等の発生を防止することができ、しかも (a) 成分のエポキシ基を

10

20

30

40

50

有するエチレン性不飽和単量体の配合量が不足することを防止して、共重合体中に導入し得る紫外線硬化性を有する基の量を十分に確保することができ、紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化性を効果的に発現させることができるものである。

【0122】

また本発明の請求項7に記載の発明は、請求項1乃至5のいずれかの構成に加えて、上記(b)1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物の含有率は、上記共重合体の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1~7モル%の範囲であるため、耐熱性向上の効果を更に得ることができると共に、(b)成分の過剰な共重合によるゲル化等の発生を更に効果的に防止することができ、しかも(a)成分のエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体の配合量が不足することを防止して、共重合体中に導入し得る紫外線硬化性を有する基の量を十分に確保することができ、紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化性を更に効果的に発現させることができるものである。

10

【0123】

また本発明の請求項8に記載の予備乾燥被膜は、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を乾燥することにより得られるため、この予備乾燥被膜は露光硬化した後現像するにあたっての現像性、解像性に優れ、また露光硬化することにより得られる硬化被膜は、耐熱性、基板密着性に優れるものである。

【0124】

また本発明の請求項9に記載の基板は、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物の硬化被膜を備えるため、この硬化被膜は耐熱性、基板密着性に優れるものである。

20

【0125】

また本発明の請求項10に記載のフォトソルダーレジストインクは、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物からなるものであり、耐熱性及び軟化点を向上させた紫外線硬化性樹脂を含有させることによって、希アルカリ溶液による現像において現像幅が向上するので現像性、解像性に優れ、また基板密着性、耐電蝕性に優れ、特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性を示すソルダーレジストを基板上に形成することができるものである。

【0126】

また本発明の請求項11に記載の予備乾燥被膜は、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクを乾燥することにより得られるため、この予備乾燥被膜は露光硬化した後現像するにあたっての現像性、解像性に優れ、また露光硬化することにより得られる硬化被膜は、耐熱性、基板密着性、耐電蝕性に優れ、特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性を示すものであり、プリント配線板のソルダーレジストの形成に好適に用いることができるものである。

30

【0127】

また請求項12に記載のプリント配線板は、請求項1乃至7のいずれかに記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクの硬化被膜を備えるため、この硬化被膜は耐熱性、基板密着性、耐電蝕性に優れ、特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めっき性を示すものであり、この硬化被膜をソルダーレジストとして好適に利用することができるものである。

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 3/28 (2006.01) H 0 5 K 3/28 D

(72)発明者 橋本 壯一
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

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開平11-258789(JP,A)
特開平07-072624(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00-7/42