

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-13518

(P2010-13518A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 F 290/00 (2006.01)	C O 8 F 290/00	4 J O 3 6
C O 8 G 59/17 (2006.01)	C O 8 G 59/17	4 J 1 2 7

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 39 頁)

(21) 出願番号	特願2008-173131 (P2008-173131)	(71) 出願人	000166683
(22) 出願日	平成20年7月2日(2008.7.2)		互応化学工業株式会社
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
		(74) 代理人	100095670
			弁理士 小林 良平
		(74) 代理人	100155228
			弁理士 市岡 牧子
		(72) 発明者	濱田 亘人
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
			化学工業株式会社内
		(72) 発明者	小檜山 登
			京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応
			化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像可能な硬化性組成物及びその硬化物

(57) 【要約】

【課題】現像性に優れ、且つ、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、P C T（プレッシャー・クッカー・テスト）耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性などの特性に優れる硬化膜を形成できる硬化性組成物を提供する。

【解決手段】本発明に係るアルカリ現像可能な硬化性組成物は、（A）1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、1種類又は2種類以上のモノカルボン酸（b）を合計で0.3～0.8モルの割合で反応させ、次いで得られた反応生成物（c）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸（d）を1～5モルの割合で反応させて得られる、酸価20～200mg KOH/g、且つ有機溶剤に可溶であることを特徴とするカルボキシル基含有樹脂、

（B）感光性（メタ）アクリレート化合物、及び

（C）光重合開始剤を含有することを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、1 種又は 2 種以上のモノカルボン酸 (b) を合計で 0.3 ~ 0.9 モルの割合で反応させ、得られた反応生成物 (c) のエポキシ基に、エポキシ基 1 当量に対して、多塩基酸 (d) を 1 ~ 5 モルの割合で反応させて得られる、酸価 20 ~ 200 mg KOH/g、且つ有機溶剤に可溶であることを特徴とするカルボキシル基含有樹脂、

(B) 感光性 (メタ) アクリレート化合物、及び

(C) 光重合開始剤

を含有することを特徴とするアルカリ現像可能な硬化性組成物。

10

【請求項 2】

前記モノカルボン酸 (b) が不飽和基含有モノカルボン酸である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】

前記モノカルボン酸 (b) の一部が不飽和基含有モノカルボン酸であり、残りが不飽和基を含有しないモノカルボン酸である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 4】

前記モノカルボン酸 (b) が不飽和基を含有しないモノカルボン酸である請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】

前記不飽和基含有モノカルボン酸がアクリル酸又はメタクリル酸である請求項 2 又は 3 に記載の硬化性組成物。

20

【請求項 6】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有する樹脂 (a) がノボラック型エポキシ樹脂である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 7】

前記多塩基酸 (d) が反応溶媒に可溶及び／又は反応温度で溶媒中に融ける多塩基酸である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の硬化性組成物。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント配線板のソルダーレジスト等の形成に使用される硬化性組成物に関し、特にカルボキシル基含有ノボラック型樹脂を含有する硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、プリント配線板のソルダーレジストの形成に使用される硬化性組成物としては、環境問題への配慮から、希アルカリ水溶液で現像ができる光及び熱硬化性樹脂を用いた組成物が主流になっている。このような硬化性組成物として、例えばノボラック型エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸の反応物に酸無水物を付加した硬化性樹脂を用いた硬化性組成物 (特許文献 1 参照)、1 分子中に 2 個のグリシジル基を有する芳香族エポキシ樹脂と 1 分子中に 2 個のフェノール性水酸基を有する芳香族アルコール樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基にエピハロヒドリンを反応させ、得られた反応物に不飽和基含有モノカルボン酸、次いで酸無水物を付加した硬化性樹脂を用いた硬化性組成物 (特許文献 2 参照) 等が挙げられる。

40

【0003】

このように、従来より幾つかの硬化性組成物が提案されており、現在、実際のプリント配線板の製造に多く使用されている。

50

近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴いプリント配線板が高密度化されており、プリント配線板の高密度化に対応して、ソルダーレジストの高性能化が要求されている。即ち、高密度化プリント配線板を製造する場合、従来市販されている硬化性組成物では現像性が十分ではなく、高密度化に対応した解像性に乏しい。また、従来の硬化性組成物を用いてソルダーレジストを形成した高密度化のプリント配線板では、可撓性の低下や高温及び高湿下での電気絶縁性の低下及び白化現象が問題となっている。

【0004】

可撓性の問題を解決する硬化性組成物として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性の二級の水酸基に、エピハロルヒドリンを反応させ、次いで得られた多官能エポキシ樹脂に、エポキシ当量当たり0.2～1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸を反応させ、さらにエポキシ当量当たり0.2～1.0モルの多塩基カルボン酸又はその無水物あるいはその両方を反応させて得たカルボキシル基含有感光性プレポリマーを用いた硬化性組成物が提案されている（特許文献3参照）。

また、特許文献4には、ノボラック型エポキシ樹脂とゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物と該混合物のエポキシ当量当たり0.2～1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸との反応生成物と、上記混合物のエポキシ当量当たり0.2～1.0モルの多塩基カルボン酸及び／又はその無水物との反応生成物であってカルボキシル基を有する感光性プレポリマーを用いた硬化性組成物が開示されている。

【0005】

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

上記硬化性組成物を用いて得られたレジスト膜は、可撓性には優れている。しかし、上記硬化性組成物では、近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化に対応した十分な現像性は得られない。

【0006】

一方、可撓性、さらには電気絶縁性の問題を解決する硬化性組成物として、ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシドとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂を用いた硬化性組成物（特許文献6参照）、ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシド又は環状カーボネートとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸及び飽和脂肪族モノカルボン酸及び／又は芳香族モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂を用いた硬化性組成物（特許文献7参照）等が提案されている。しかしながら、これらの組成物は現像性に劣る。また、上記組成物を用いてレジストを形成した高密度化のプリント配線板は、高温及び高湿下での電気絶縁性には優れているが、硬度が低く、白化する。

【特許文献1】特開昭61-243869号公報

【特許文献2】特開平5-32746号公報

【特許文献3】特開平11-65117号公報

【特許文献4】特開平9-5997号公報

【特許文献5】特開2004-067815号公報

【特許文献6】国際公開WO 02/024774 A1公報

【特許文献7】特開2005-91783号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は前記のような問題に鑑みてなされたものであり、現像性に優れ、且つ、硬度、

10

20

30

40

50

はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT（プレッシャー・クッカー・テスト）耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性などの特性に優れる硬化膜を形成できる硬化性組成物及びその硬化物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために成された本発明に係るアルカリ現像可能な硬化性組成物は、

（A）1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、1種又は2種以上のモノカルボン酸（b）を合計で0.3～0.8モルの割合で反応させ、次いで得られた反応生成物（c）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸（d）を1～5モルの割合で反応させて得られる、酸価20～200mg KOH/g、且つ有機溶剤に可溶であることを特徴とするカルボキシル基含有樹脂、

10

（B）感光性（メタ）アクリレート化合物、及び

（C）光重合開始剤を含有することを特徴とする。

【0009】

本発明の具体的な好適な態様によれば、硬化性組成物の一成分であるカルボキシル基含有樹脂混合物は、モノカルボン酸（b）が不飽和基含有モノカルボン酸である。又、モノカルボン酸（b）の一部が不飽和基含有モノカルボン酸であり、残りが不飽和基を含有しないモノカルボン酸であっても良く、又は、モノカルボン酸（b）が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であっても良い。特にモノカルボン酸（b）の全部又は一部が不飽和基含有モノカルボン酸であるときは前記不飽和基含有モノカルボン酸がアクリル酸又はメタクリル酸であると良い。さらに、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）がノボラック型エポキシ樹脂であり、多塩基酸（d）が反応溶媒に可溶及び／又は反応温度で溶媒中に融ける多塩基酸であると良い。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、プリント配線板の高密度化に対応可能な硬化性組成物に要求される現像性を十分に満足し、且つ、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性などに優れた硬化膜が得られる硬化性組成物を提供することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂のエポキシ基に1種又は2種以上のモノカルボン酸の部分付加反応、さらに残りのエポキシ基に多塩基酸を付加反応させ、また未反応の多塩基酸を含有することによって得られる硬化性樹脂、感光性（メタ）アクリレート化合物、及び光重合開始剤を含む硬化性組成物が、現像性に優れ、また優れた硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性を持つ硬化物を与えることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0012】

40

すなわち、本発明の硬化性組成物の一成分であるカルボキシル基含有樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）のエポキシ基に、1種又は2種以上のモノカルボン酸（b）を部分付加させることによって、その反応生成物（c）のエポキシ基に対する多塩基酸（d）の付加をゲル化させることなく行うことができ、その結果、カルボキシル基が得られる。なお、上記符号（a）～（d）は便宜上用いたに過ぎず、一つの符号が一つの物質に対応することを意味するわけではない。例えば、モノカルボン酸（b）として1種類のモノカルボン酸を用いても良く、異なる2種以上のモノカルボン酸を用いても良い。

【0013】

前記反応生成物（c）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸（d）を

50

1. 01モル以上で反応させると、一部の多塩基酸は未反応のまま残る。その場合、カルボキシ基含有樹脂は未反応の多塩基酸と混合した状態で得られるが、前記未反応の多塩基酸の存在・非存在に関係なく現像性に優れ、また、優れた保存安定性を有する。モノカルボン酸(b)の一部又は全部が不飽和基含有モノカルボン酸である場合には、前記カルボキシ基含有樹脂は光硬化性が得られる。さらに、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)とモノカルボン酸(b)、多塩基酸(d)の上述した反応により、前記カルボキシ基含有樹脂は2級のアアルコール性の水酸基がどの側鎖にも存在する。このため、優れた現像性が得られ、しかも不飽和基やカルボキシ基が、それぞれ側鎖の末端に位置するため、反応性に優れる。このようなカルボキシ基含有樹脂、感光性(メタ)アクリレート化合物、及び光重合開始剤を含有する組成物は、架橋密度の高い、優れた特性を持つ硬化物を与える。

10

【0014】

以下、本発明の硬化性組成物について詳細に説明する。

まず、本発明の一成分であるカルボキシ基含有樹脂(A)は、前記したように、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、1種又は2種以上のモノカルボン酸(b)を合計で0.3~0.9モルの割合で反応させ、次いで得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を1~5モルの割合で反応させて得られる。各反応は、後述するような触媒を用い、溶媒中又は無溶媒下で容易に行なわれる。

【0015】

20

前記1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)としては、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成(株)製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル(株)製のD.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、住友化学工業(株)製のスミーエポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128(何れも商品名)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成(株)製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル(株)製のD.E.R.542、住友化学工業(株)製のスミーエポキシESB-400、ESB-700(何れも商品名)等のブROM化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート152、エピコート154、ダウケミカル(株)製のD.E.N.431、D.E.N.438、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成(株)製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、日本化薬(株)製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業(株)製のスミーエポキシESCN-195X、ESCN-220(何れも商品名)等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン製エピコート807、東都化成(株)製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004(何れも商品名)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成(株)製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000(何れも商品名)等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート604、東都化成(株)製のエポトートYH-434、住友化学工業(株)製のスミーエポキシELM-120(何れも商品名)等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業(株)製のセロキサイド2021(商品名)等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のYL-933、日本化薬(株)製のEPPN-501、EPPN-502(何れも商品名)等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のYL-6056、YX-4000、YL-6121(何れも商品名)等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂

30

40

50

脂又はそれらの混合物；日本化薬（株）製のE B P S-200、旭電化工業（株）製のE P X-30、大日本インキ化学工業（株）製のE X A-1514（何れも商品名）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート157S（商品名）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートY L-931（商品名）等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学（株）製のT E P I C（商品名）等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂（株）製のブレンマーD G T（商品名）等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成（株）製のZ X-1063（商品名）等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学（株）製のE S N-190、E S N-360、大日本インキ化学工業（株）製のH P-4032、E X A-4750、E X A-4700（何れも商品名）等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のH P-7200、H P-7200H（何れも商品名）等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂（株）製のC P-50S、C P-50M（何れも商品名）等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂；1,5-ジヒドロキシナフタレンとビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基に、エピハロルヒドリンを反応させて得られる多官能エポキシ樹脂（国際公開W O 01/024774号公報）；エポキシ基の一部にケトン付加反応させて得られる1,3-ジオキソラン環を有するエポキシ樹脂（特開2007-176987号公報）等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。

10

20

【0016】

これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

これらのエポキシ樹脂の中でも好ましいのは、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する樹脂である。

【0017】

上記エポキシ樹脂（a）に、モノカルボン酸（b）を部分的に反応させるが、その際、重合禁止剤及び触媒を用いて、溶媒中で反応を行うことが好ましく、反応温度は好ましくは、50～150℃、より好ましくは70～120℃である。上記エポキシ樹脂（a）に対するモノカルボン酸（b）の反応割合は、エポキシ樹脂（a）のエポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸（b）を合計で0.3～0.9モルであるが、好ましくは、0.5～0.8モルである。モノカルボン酸（b）を合計で0.3～0.9モルの範囲を外れると、この後の反応でゲル化、又は最終生成物の現像性が十分に得られない恐れがある。

30

【0018】

前記モノカルボン酸（b）の代表的なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、 α -シアノ桂皮酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸などの不飽和基含有モノカルボン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸などの飽和脂肪酸族モノカルボン酸、安息香酸、アルキル安息香酸、アルキルアミノ安息香酸、ハロゲン化安息香酸、フェニル酢酸、アニス酸、ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸などの芳香族モノカルボン酸などが挙げられる。これらモノカルボン酸は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。ここで特に好ましいのはアクリル酸、メタクリル酸、及び酢酸である。

40

【0019】

反応溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメ

50

チルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。これらの反応溶媒は、単独で又は２種類以上の混合物として使用することができる。

10

【0020】

反応触媒としては、例えば、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の４級アンモニウム塩、２－エチル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、ナフテン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸やオクトエン酸のリチウム、クロム、ジルコニウム、カリウム、ナトリウム等の有機酸の金属塩などが挙げられるが、これらに限られるものではなく、単独で又は２種以上を混合して使用してもかまわない。

【0021】

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどが挙げられるが、これらに限られるものではなく、単独で又は２種以上を混合して使用してもかまわない。

20

【0022】

前記反応生成物（ｃ）のエポキシ基に多塩基酸（ｄ）を反応させて、本発明のカルボキシル基含有樹脂が得られるが、その際の反応温度は、好ましくは５０～１５０℃、より好ましくは７０～１２０℃である。反応生成物（ｃ）に対する多塩基酸（ｄ）の反応割合は、反応生成物（ｃ）のエポキシ基１当量に対して、多塩基酸（ｄ）を１～５モルであるが、好ましくは、１．０１～２．０モルである。多塩基酸（ｄ）が１モル以上である理由は、反応生成物（ｃ）に対する多塩基酸（ｄ）の架橋反応を抑制するためである。この量は、特に最終生成物の固形分濃度が濃くなるときに発揮する。

30

多塩基酸（ｄ）が１～５モルの範囲を外れると、ゲル化、又は多塩基酸の多くの未反応物が残存するので好ましくない。

【0023】

多塩基酸（ｄ）の代表的なものとしては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸等が挙げられるが、それらの１種又は２種以上を使用することができる。ここで好ましいのは、反応溶媒に可溶及び／又は反応温度で溶媒中に融けるジカルボン酸であり、より好ましいのは、マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸、特に好ましいのは、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸である。

40

上記カルボキシル基含有樹脂の酸価は２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇであるが、好ましくは３３～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇである。これらの範囲により、本発明の組成物は、現像性のみならず、他の諸特性においても優れた特性をもつことになる。

【0024】

前記感光性（メタ）アクリレート化合物（Ｂ）としては、例えば、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの水酸基含有のアクリレート類；ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどの水溶性のアクリレート類；トリメチロールプロパントリ（メタ）

50

アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多価アルコールの多官能ポリエステルアクリレート類；トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA等の多官能アルコールもしくはビスフェノールA、ビスフェノールなどの多価フェノールのエチレンオキサイド付加物及び／又はプロピレンオキサイド付加物のアクリレート類；上記水酸基含有アクリレートのイソシアネート変成物である多官能もしくは単官能ポリウレタンアクリレート；ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル又はフェノールノボラックエポキシ樹脂の（メタ）アクリル酸付加物であるエポキシアクリレート類；カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ε-カプロラクロン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレートなどのカプロラクトン変性のアクリレート類、及び上記アクリレート類に対応するメタアクリレート類などが挙げられ、これらは単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。これらの中でも、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート化合物が好ましい。これら感光性（メタ）アクリレート化合物の使用目的は、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）の光反応性を上げることにある。室温で液状の感光性（メタ）アクリレート化合物は、光反応性を上げる目的の他、組成物を各種の塗布方法に適した粘度に調整したり、アルカリ水溶液への溶解性を助ける役割も果たす。しかし、室温で液状の感光性（メタ）アクリレート化合物を多量に使用すると、塗膜の指触乾燥性が得られず、また塗膜の特性も悪化する傾向があるので、多量に使用することは好ましくない。感光性（メタ）アクリレート化合物（B）の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂（A）100質量部に対して100質量部以下が好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタアクリレートを総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

10

20

【0025】

前記光重合開始剤（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-テールアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体；リボフラビンテトラブチレート；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2, 4, 6-トリス-5-トリアジン、2, 2, 2-トリブromoエタノール、トリブromoメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用でき、さらにはN, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤を加えることができる。また可視光領域に吸収のあるCGI-784等（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）のチタノセン化合物等も、光反応を促進するために添加することもできる。特に好ましい光重合開始剤は、2, 4, 6-トリメチルベン

30

40

50

ゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２－メチル－１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタン－１－オン等であるが、特にこれらに限られるものではなく、紫外光もしくは可視光領域で光を吸収し、（メタ）アクリロイル基等の不飽和基をラジカル重合させるものであれば、光重合開始剤、光開始助剤に限らず、単独であるいは複数併用して使用できる。そして、その使用量は前記カルボキシル基含有樹脂（Ａ）１００質量部（合計量又は単独使用の場合には単独量）に対して０．５～２５質量部の割合が好ましい。

【００２６】

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

エポキシ樹脂としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート８２８、エピコート８３４、エピコート１００１、エピコート１００４、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン８４０、エピクロン８５０、エピクロン１０５０、エピクロン２０５５、東都化成（株）製のエポトートＹＤ－０１１、ＹＤ－０１３、ＹＤ－１２７、ＹＤ－１２８、ダウケミカル（株）製のＤ．Ｅ．Ｒ．３１７、Ｄ．Ｅ．Ｒ．３３１、Ｄ．Ｅ．Ｒ．６６１、Ｄ．Ｅ．Ｒ．６６４、住友化学工業（株）製のスミーエポキシＥＳＡ－０１１、ＥＳＡ－０１４、ＥＬＡ－１１５、ＥＬＡ－１２８（何れも商品名）等のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートＹＬ９０３、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン１５２、エピクロン１６５、東都化成（株）製のエポトートＹＤＢ－４００、ＹＤＢ－５００、ダウケミカル（株）製のＤ．Ｅ．Ｒ．５４２、住友化学工業（株）製のスミーエポキシＥＳＢ－４００、ＥＳＢ－７００（何れも商品名）等のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート１５２、エピコート１５４、ダウケミカル（株）製のＤ．Ｅ．Ｎ．４３１、Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３８、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロンＮ－７３０、エピクロンＮ－７７０、エピクロンＮ－８６５、東都化成（株）製のエポトートＹＤＣＮ－７０１、ＹＤＣＮ－７０４、日本化薬（株）製のＥＰＰＮ－２０１、ＥＯＣＮ－１０２５、ＥＯＣＮ－１０２０、ＥＯＣＮ－１０４Ｓ、ＲＥ－３０６、住友化学工業（株）製のスミーエポキシＥＳＣＮ－１９５Ｘ、ＥＳＣＮ－２２０（何れも商品名）等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン８３０、ジャパンエポキシレジン製のエピコート８０７、東都化成（株）製のエポトートＹＤＦ－１７０、ＹＤＦ－１７５、ＹＤＦ－２００４（何れも商品名）等のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂；東都化成（株）製のエポトートＳＴ－２００４、ＳＴ－２００７、ＳＴ－３０００（何れも商品名）等の水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート６０４、東都化成（株）製のエポトートＹＨ－４３４、住友化学工業（株）製のスミーエポキシＥＬＭ－１２０（何れも商品名）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業（株）製のセロキサイド２０２１（商品名）等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のＹＬ－９３３、日本化薬（株）製のＥＰＰＮ－５０１、ＥＰＰＮ－５０２（何れも商品名）等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のＹＬ－６０５６、ＹＸ－４０００、ＹＬ－６１２１（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬（株）製のＥＢＰＳ－２００、旭電化工業（株）製のＥＰＸ－３０、大日本インキ化学工業（株）製のＥＸＡ－１５１４（何れも商品名）等のビスフェノールＳ型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート１５７Ｓ（商品名）等のビスフェノールＡノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートＹＬ－９３１（商品名）等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学（株）製のＴＥＰＩＣ（商品名）等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂（株）製のブレンマーＤＧＴ（商品名）等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成（株）製のＺＸ－１０６３（商品名）等のテトラグリ

10

20

30

40

50

シジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学（株）製の E S N - 1 9 0、E S N - 3 6 0、大日本インキ化学工業（株）製の H P - 4 0 3 2、E X A - 4 7 5 0、E X A - 4 7 0 0（何れも商品名）等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製の H P - 7 2 0 0、H P - 7 2 0 0 H（何れも商品名）等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂（株）製の C P - 5 0 S、C P - 5 0 M（何れも商品名）等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；さらにヒダントイン型エポキシ樹脂、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂、1, 5-ジヒドロキシナフタレンとビスフェノール A 型エポキシ樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基に、エピハロルヒドリンを反応させて得られる多官能エポキシ樹脂（国際公開 W O 0 1 / 0 2 4 7 7 4 号公報）、エポキシ基の一部にケトンをつ加反応させて得られる 1, 3-ジオキソラン環を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。オキセタン樹脂としては、例えば、3, 7-ビス（3-オキセタニル）-5-オキサノナン、3, 3'-（1, 3-（2-メチレニル）プロパンジイルビス（オキシメチレン））ビス-（3-エチルオキセタン）、1, 4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、1, 2-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エタン、1, 3-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕プロパン、エチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、テトラエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、1, 4-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ブタン、1, 6-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテルなどが挙げられる。

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

【0027】

また、本発明の硬化性組成物は、カルボキシル基含有樹脂（A）及び熱硬化成分を溶解させ、また組成物を塗布方法に適した粘度に調整するために、有機溶剤を配合することができる。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコー

ルモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で又は２種類以上の混合物として使用することができる。有機溶剤の配合量は、用途等に応じた任意の量とすることができる。

【００２８】

また、本発明の硬化性組成物は、熱硬化触媒を配合することができる。熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、４－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－（２－シアノエチル）－２－エチル－４－メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、４－（ジメチルアミノ）－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、４－メトキシ－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン、４－メチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物；アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物などを用いることができる。市販されているものとしては、例えば四国化成（株）製の２ＭＺ－Ａ、２ＭＺ－ＯＫ、２ＰＨＺ、２Ｐ４ＢＨＺ、２Ｐ４ＭＨＺ（いずれもイミダゾール系化合物の商品名）、サンアプロ（株）製のＵ－ＣＡＴ３５０３Ｎ、Ｕ－ＣＡＴ３５０２Ｔ（いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名）、ＤＢＵ、ＤＢＮ、Ｕ－ＣＡＴＳＡ１０２、Ｕ－ＣＡＴ５００２（いずれも二環式アミジン化合物及びその塩）などが挙げられる。特に、熱硬化特性を向上させるためであれば、これらに限られるものではなく、環状エーテルを有する化合物の硬化触媒、もしくは環状エーテルを有する化合物とカルボン酸の反応を促進するものであればよく、単独で又は２種以上を混合して使用してもかまわない。また、密着性付与剤としても機能するグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のＳ－トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれらの化合物を前記硬化触媒と併用する。上記硬化触媒の配合量は通常の量的割合で充分であり、例えばカルボキシル基含有樹脂（Ａ）１００質量部に対して０．１～２０質量部、好ましくは０．５～１５．０質量部の割合である。

【００２９】

本発明の硬化性組成物には、さらに必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、無定形シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、球状シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の公知慣用の無機フィラーを単独で又は２種以上配合することができる。これらは塗膜の硬化収縮を抑制し、密着性、硬度などの特性を向上させる目的で用いられる。無機フィラーの配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～３００質量部、好ましくは３０～２００質量部の割合が適当である。

【００３０】

また、本発明の硬化性組成物は、さらに必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ｔ－ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤などのような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

【００３１】

さらに本発明の硬化性組成物は、難燃性を得る目的で、必要に応じて、ハロゲン系難燃

10

20

30

40

50

剤、リン系難燃剤、及びアンチモン系難燃剤等の難燃剤を配合することができる。難燃剤の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂（A）100質量部に対して、通常1～200質量部、好ましくは5～50質量部である。難燃剤の配合量が上記範囲にあると、組成物の難燃性、はんだ耐熱性及び電気絶縁性が、高度にバランスされて好適である。

【0032】

また、本発明の硬化性組成物は、引火性の低下のために、水を添加することもできる。水を添加する場合には、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）のカルボキシル基を、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の3級アミノ基を有する（メタ）アクリレート樹脂で造塩することにより、本発明の硬化性組成物を水になじむようにすることが好ましい。

10

【0033】

本発明の硬化性組成物は、支持体と、該支持体上に形成された上記硬化性組成物からなる層とを備えたドライフィルムの形態とすることもできる。好ましくは、上記フィルムの硬化性組成物層上に、さらに剥離可能なカバーフィルムを積層する。

【0034】

支持体としては、プラスチックフィルムが用いられ、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等のプラスチックフィルムを用いることが好ましい。ここで、支持体の厚さについては、10～150 μm の範囲で適宜選択される。

20

【0035】

支持体上の上記組成物層は、上記硬化性組成物をコンマコート、ブレードコート、リップコート、ロッドコート、スクイズコート、リバースコート、トランスファロールコート等で支持体上に均一な厚さに塗布し、加熱・乾燥して溶剤を揮発させて得られるが、その厚さについては特に制限はなく、10～150 μm の範囲で適宜選択される。

【0036】

また、前記カバーフィルムとしては、一般にポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、テフロン（登録商標）フィルム、表面処理した紙等が用いられる。カバーフィルムとしては、上記硬化性組成物層と支持体との接着力よりも上記硬化性組成物層とカバーフィルムとの接着力が小さいものであればよく、特定のものに限定されない。

30

【0037】

以上のような組成を有する本発明の硬化性組成物は、必要に応じて希釈して塗布方法に適した粘度に調整し、これを例えば、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法等の方法により塗布し、例えば約60～100℃の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させることにより、タックフリーの塗膜を形成できる。また、支持体と該支持体上に形成された上記硬化性組成物からなる層とを備えたドライフィルムの形態の場合、回路形成されたプリント配線板にホットロールラミネーター等を用いて貼り合わせる（上記硬化性組成物層と回路形成されたプリント配線板とが接触するように貼り合わせる）ことにより、回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成することができる。上記フィルムの硬化性組成物層上に、さらに剥離可能なカバーフィルムを備えたドライフィルムの場合、カバーフィルムを剥がした後、上記硬化性組成物層と回路形成されたプリント配線板とが接触するようにホットロールラミネーター等を用いて貼り合わせ、回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成することができる。

40

【0038】

回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成した後（上記ドライフィルムを用いた場合は、支持体を剥がさず）、レーザー光等の活性エネルギー線をパターン通りに直接照射するか、又はパターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してレジストパターンを形成できる（上記ドライフィルムを用いた場合、露光後、支持体を剥がし、現像する）。その後さらに、

50

加熱硬化のみ、又は活性エネルギー線の照射後加熱硬化もしくは加熱硬化後活性エネルギー線の照射で最終硬化（本硬化）させることにより、電気絶縁性、PCT耐性、密着性、はんだ耐熱性、耐薬品性、無電解金めっき耐性などに優れた硬化膜（硬化物）が形成される。

【0039】

上記アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども活性エネルギー線として利用できる。

10

【実施例】

【0040】

以下、合成例等を示して本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれら合成例に限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は質量部を意味するものとする。

【0041】

合成例 1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート302部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸43.2部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン3部を加え、空気を吹き込みながら95～105℃で3時間反応させた。その後、マレイン酸56部及びメチルヒドロキノン0.3部を加え95～105℃で4時間反応させ、不揮発分50%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価92mg KOH/g、エポキシ当量5250g/eq.であった。以下、この溶液をA-1と称す。

20

【0042】

合成例 2

実施例1でマレイン酸56部の代わりに、フタル酸80部を用いて同じようにして反応させ、不揮発分52%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とフタル酸の混合物であり、酸価93.6mg KOH/g、エポキシ当量10431g/eq.であった。以下、この溶液をA-2と称す。

30

【0043】

合成例 3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート307部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸36部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン3部を加え、空気を吹き込みながら95～105℃で3時間反応させた。その後、マレイン酸67.6部及びメチルヒドロキノン0.3部を加え95～105℃で4時間反応させ、不揮発分50%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価110.4mg KOH/g、エポキシ当量42785g/eq.であった。以下、この溶液をA-3と称す。

40

【0044】

合成例 4

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート301部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸36部、酢酸6部、メチルヒドロキノン0.2部及

50

びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 95～105℃で 3 時間反応させた。その後、マレイン酸 56 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95～105℃で 4 時間反応させ、不揮発分 50% の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 100.9 mg KOH/g、エポキシ当量 400.70 g/eq. であった。以下、この溶液を A-4 と称す。

【0045】

合成例 5

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN-700-5 (東都化成(株)製、エポキシ当量: 203) 159.5 部及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエピコート 828 (ジャパンエポキシレジン(株)製、エポキシ当量: 186) 39.9 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 299 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 95～105℃で 5 時間反応させた。その後、マレイン酸 56 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95～105℃で 5 時間反応させ、不揮発分 50% の溶液を得た。この溶液は 2 種類のカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 106 mg KOH/g、エポキシ当量 412.78 g/eq. であった。以下、この溶液を A-5 と称す。

【0046】

合成例 6

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN-700-5 (東都化成(株)製、エポキシ当量: 203) 184 部及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエピコート 1001 (ジャパンエポキシレジン(株)製、エポキシ当量: 483) 46 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 330 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 95～105℃で 5 時間反応させた。その後、マレイン酸 56 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95～105℃で 5 時間反応させ、不揮発分 50% の溶液を得た。この溶液は 2 種類のカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 100 mg KOH/g、エポキシ当量 401.34 g/eq. であった。以下、この溶液を A-6 と称す。

【0047】

合成例 7

グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート及び *t*-ブチルメタクリレートの共重合体溶液 (ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、不揮発分 50%、重量平均分子量 5836、固形分のエポキシ当量: 214 g/eq.) 428 部、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 0.5 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、空気を吹き込みながら 95～105℃で 4 時間反応させた。その後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 240 部、マレイン酸 58 部及びメチルヒドロキノン 0.2 部を加え 75～85℃で 1 時間、次いで 85～95℃で 2 時間反応させ、不揮発分 40% の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 120.5 mg KOH/g、エポキシ当量 487.86 g/eq. であった。以下、この溶液を A-7 と称す。

【0048】

合成例 8

グリシジルメタクリレートとスチレンの共重合体溶液 (ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート: スワゾール 1500 = 3: 1、不揮発分 50%、重量平均分子量 7901、固形分のエポキシ当量: 215.5 g/eq.) 431 部、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 0.5 部を温度計、攪

拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、空気を吹き込みながら95～105℃で4時間反応させた。その後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート242部、マレイン酸58部及びメチルヒドロキノン0.2部を加え75～85℃で1時間、次いで85～95℃で2時間反応させ、不揮発分40%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価127.5mg KOH/g、エポキシ当量52264g/eq.であった。以下、この溶液をA-8と称す。

【0049】

比較合成例1

クレゾールノブラック型エポキシ樹脂のエピクロンN-695（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量：220）220部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート220部を加え、加熱溶解した。次に、メチルヒドロキノン0.46部、トリフェニルホスフィン3.0部を加えた。この混合物を95～105℃に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら4時間反応させた。この反応生成物を、80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物106部を加え、5時間反応させ、不揮発分65%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂であり、酸価100mg KOH/gであった。以下、この溶液をB-1と称す。

【0050】

比較合成例2

ガス導入管、攪拌装置、冷却管、温度計、及びアルカリ金属水酸化物水溶液の連続滴下用の滴下ロートを備えた反応容器に、フェノール性水酸基当量80g/eq.の1,5-ジヒドロキシナフタレン224部とビスフェノールA型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、エピコート828、エポキシ当量189g/eq.）1075部を仕込み、窒素雰囲気下にて、攪拌下110℃で溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン0.65部を添加し、反応容器内の温度を150℃まで昇温し、温度を150℃で保持しながら、約90分間反応させ、エポキシ当量452g/当量のエポキシ樹脂（a）を得た。次にフラスコ内の温度を40℃まで冷却し、エピクロルヒドリン1920部、トルエン1690部、テトラメチルアンモニウムブロマイド70部を加え、攪拌下45℃まで昇温し保持した。その後、48wt%水酸化ナトリウム水溶液364部を60分間かけて連続滴下し、その後、さらに6時間反応させた。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリン及びトルエンの大半を減圧蒸留して回収し、副生塩とトルエンを含む反応生成物をメチルイソブチルケトンに溶解させ水洗した。有機溶媒層と水層を分離後、有機溶媒層よりメチルイソブチルケトンを減圧蒸留して留去し、エポキシ当量277g/eq.の多核エポキシ樹脂（b）を得た。得られた多核エポキシ樹脂（b）は、エポキシ当量から計算すると、エポキシ樹脂（a）におけるアルコール性水酸基1.98個のうち約1.59個がエポキシ化されている。従って、アルコール性水酸基のエポキシ化率は約80%である。次に、多核エポキシ樹脂（b）277部を攪拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート290部を加え、加熱溶解し、メチルヒドロキノン0.46部と、トリフェニルホスフィン1.38部を加え、95～105℃に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら4時間反応させた。この反応生成物を、80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物129部を加え、5時間反応させ、不揮発分62%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂であり、酸価100mg KOH/gであった。以下、この溶液をB-2と称す。

【0051】

比較合成例3

温度計、窒素導入装置兼アルキレンオキシド導入装置及び攪拌装置を備えたオートクレーブに、昭和高分子（株）製ノブラック型クレゾール樹脂（商品名「ショーノールCRG951」、フェノール性水酸基当量：119.4g/eq.）119.4部、水酸化カリウム1.19部、トルエン119.4部を仕込み、攪拌しつつ系内を窒素置換し、加熱昇温した。次に、プロピレンオキシド63.8部を徐々に滴下し、125～132℃、0～

4. $8 \text{ kg} / \text{cm}^2$ で 16 時間反応させた。その後、室温まで冷却し、この反応溶液に 89%リン酸 1.56 部を添加混合し、水酸化カリウムを中和し、不揮発分 62.1%、アルコール性水酸基当量が $182.2 \text{ g} / \text{eq}$ であるノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液を得た。これは、フェノール性水酸基 1 当量当りアルキレンオキシドが平均約 1.08 モル付加しているものであった。得られたノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液 293.0 部、アクリル酸 43.2 部、メタンスルホン酸 11.53 部、メチルヒドロキノン 0.18 部、トルエン 252.9 部を、攪拌機、温度計、空気吹き込み管を備えた反応容器に仕込み、空気を $10 \text{ ml} / \text{分}$ の速度で吹き込み、攪拌しながら、 110°C で 12 時間反応させた。反応により生成した水はトルエンとの共沸混合物として、12.6 部の水が留出した。その後、室温まで冷却し、得られた反応溶液を 15%水酸化ナトリウム水溶液 35.35 部で中和し、次いで水洗した。その後、エバポレーターにてトルエンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 149 部で置換しつつ留去し、ノボラック型アクリレート樹脂溶液を得た。次に、得られたノボラック型アクリレート樹脂溶液 332.5 部、トリフェニルホスフィン 1.22 部を、攪拌器、温度計、空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を $10 \text{ ml} / \text{分}$ の速度で吹き込み、攪拌しながら、テトラヒドロフタル酸無水物 60.8 部を徐々に加え、 $95 \sim 101^\circ\text{C}$ で 6 時間反応させ、不揮発分 65%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂であり、酸価 $84 \text{ mg KOH} / \text{g}$ であった。以下、この溶液を B-3 と称す。

10

【0052】

硬化性組成物の評価

20

(1) 現像性

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

【表 1】

成分(質量部)	組成例								比較組成例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
A-1	200										
A-2		192									
A-3			200								
A-4				200							
A-5					200						
A-6						200					
A-7							250				
A-8								250			
B-1									154		
B-2										161	
B-3											154
イルガキュア-907	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
DPHA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
フタロシアニンブルー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫酸バリウム	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
メラミン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
YDCN704P	27	26	34	27	28	25	26	26	36	36	30
RE306	13	12	16	13	13	12	12	12	17	17	14
BYK-410	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
シリコーンKS66	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
備考	イルガキュア-907: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) DPHA:ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物(日本化薬(株)製) エポトートYDCN704P:ノボラック型エポキシ樹脂(東都化成(株)製) RE306:ノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製) KS66:シリコーン系消泡剤(信越シリコーン(株)製)										

【0053】

次に、各硬化性組成物を、スクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて30～40μmの厚さになるように、パターン形成されている銅スルホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を80℃の熱風乾燥器を用いて20分間乾燥した。その後、1wt%炭酸ナトリウム水溶液で20秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、現像後の塗膜の状態を目視判定した。判定基準は次の通りである。

○：塗膜が除去された。
 ×：現像されない部分があった。
 判定結果を表 2 に記す。
 【表 2】

特性	組成例								比較組成例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
(1)現像性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

10

【0054】

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

【表 3】

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

20

30

40

【0055】

各性能試験の評価方法は以下の通りである。

(2) 鉛筆硬度

前記組成例 1～8 及び比較組成例 1～3 の各硬化性組成物をスクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて50～60μmの厚さになるように、パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を80℃の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥し、レジストパターンを有するネガフィルムを塗膜に密着させ、紫外線露光装置（（株）オーク製作所製、型式HMW-680GW）を用いて、

50

紫外線を照射した（露光量 600 mJ/cm^2 ）。次いで 1% の炭酸ナトリウム水溶液で 60 秒間、 2.0 kg/cm^2 のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。その後、 150°C の熱風循環式乾燥炉で 60 分加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する評価基板について、JIS K 5400 に準拠して、鉛筆硬度の試験を行なった。

【0056】

（３）耐熱性

上記評価基板を、JIS C 6481 の試験方法に従って、 260°C のはんだ浴へ 10 秒浸漬を 3 回行ない、外観の変化を以下の基準で評価した。ポストフラックス（ロジン系）としては、JIS C 6481 に従ったフラックスを使用した。

○：外観変化なし

△：硬化膜の変色が認められるもの

×：硬化膜の浮き、剥れ、はんだ潜りあり

【0057】

（４）耐酸性

上記評価基板を 10 容量% 硫酸水溶液に 20°C で 30 分間浸漬後取り出し、硬化膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：変化が認められないもの

△：ほんの僅か変化しているもの

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの

【0058】

（５）耐アルカリ性

10 容量% 硫酸水溶液を 10 容量% 水酸化ナトリウム水溶液に変えた以外は耐酸性試験と同様の試験を上記評価基板について行い、評価した。

【0059】

（６）密着性

上記評価基板を、JIS D 0202 の試験方法に従って、基盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。判定基準は以下の通りである。

○：100/100

△：50/100～90/100

×：0/100～50/100

【0060】

（７）PCT 耐性

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

○：硬化膜にふくれ、剥がれ、変色がないもの。

△：硬化膜に若干ふくれ、剥がれ、変色があるもの。

×：硬化膜にふくれ、剥がれ、変色があるもの。

【0061】

（８）無電解金めっき耐性

上記評価基板を、無電解ニッケルめっき、次いで無電解金めっきし、外観の変化及びセロハン粘着テープを用いたピーリング試験を行ない、硬化膜の剥離状態を判定した。判定基準は以下の通りである。

○：外観変化もなく、硬化膜の剥離も全くない。

△：外観の変化はないが、硬化膜にわずかに剥れがある。

×：硬化膜の浮きが見られ、めっき潜りが認められ、ピーリング試験で硬化膜の剥れが大きい。

【0062】

（９）白化耐性

上記評価基板を 60°C の湯の中に 10 分間浸漬し、取り出した後、室温まで自然冷却

10

20

30

40

50

したときの硬化膜の表面状態を以下の基準で評価した。

○：外観の変化がない。

△：外観が僅かに白く濁っている。

×：外観が白く濁っている。

【0063】

(10) 電気絶縁性

パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板の代わりに、IPCで定められたプリント回路基板（厚さ1.6mm）のBパターンを用い、前記の方法にて硬化性組成物の塗布、硬化を行ない、得られた硬化膜の電気絶縁性を以下の条件及び基準にて評価した。

10

加湿条件：温度121℃、湿度85%RH、印加電圧5V、100時間。

測定条件：測定時間60秒、印加電圧500V。

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

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

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

【0064】

(11) 可撓性

パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板の代わりに、ポリエステルフィルムを用い、前記の方法にて硬化性樹脂組成物の塗布、硬化を行ない、その後ポリエステルフィルムから硬化塗膜をはがし、長さ5cm、幅2cmの評価フィルムを得た。得られたフィルムを折り曲げ、以下の基準にて評価した。

20

○：フィルムを170°折り曲げて割れなかったもの。

△：フィルムを170°折り曲げると割れるが、160°折り曲げて割れなかったもの。

×：フィルムを160°折り曲げて割れたもの。

【産業上の利用可能性】

【0065】

前述したような本発明の硬化性組成物は、現像性に優れ、且つ、前記したような諸特性に優れた硬化物が得られるため、ソルダーレジスト、ドライフィルム、エッチングレジスト、メッキレジスト、多層配線板の層間絶縁層、テープキャリアパッケージの製造に用いられる永久マスク、フレキシブル配線基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、インクジェット用レジスト、繊維加工用レジストなどの用途に有用である。

30

【手続補正書】

【提出日】平成21年3月11日(2009.3.11)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

(A) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂(a)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、1種類又は2種類以上のモノカルボン酸(b)を合計で0.3～0.9モルの割合で反応させ、得られた反応生成物(c)のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸(d)を1～5モルの割合で反応させて得られる、酸価20～200mg KOH/g、且つ有機溶剤に可溶であることを特徴とするカルボキシル基含有樹脂、

(B) 感光性(メタ)アクリレート化合物、及び

(C) 光重合開始剤

を含有することを特徴とするアルカリ現像可能な硬化性組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プリント配線板のソルダーレジスト等の形成に使用される硬化性組成物に関し、特にカルボキシル基含有ノボラック型樹脂を含有する硬化性組成物及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、プリント配線板のソルダーレジストの形成に使用される硬化性組成物としては、環境問題への配慮から、希アルカリ水溶液で現像ができる光及び熱硬化性樹脂を用いた組成物が主流になっている。このような硬化性組成物として、例えばノボラック型エポキシ樹脂と不飽和基含有モノカルボン酸の反応物に酸無水物を付加した硬化性樹脂を用いた硬化性組成物（特許文献1参照）、1分子中に2個のグリシジル基を有する芳香族エポキシ樹脂と1分子中に2個のフェノール性水酸基を有する芳香族アルコール樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基にエピハロヒドリンを反応させ、得られた反応物に不飽和基含有モノカルボン酸、次いで酸無水物を付加した硬化性樹脂を用いた硬化性組成物（特許文献2参照）等が挙げられる。

【0003】

このように、従来より幾つかの硬化性組成物が提案されており、現在、実際のプリント配線板の製造に多く使用されている。

近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴いプリント配線板が高密度化されており、プリント配線板の高密度化に対応して、ソルダーレジストの高性能化が要求されている。即ち、高密度化プリント配線板を製造する場合、従来市販されている硬化性組成物では現像性が十分ではなく、高密度化に対応した解像性に乏しい。また、従来の硬化性組成物を用いてソルダーレジストを形成した高密度化のプリント配線板では、可撓性の低下や高温及び高湿下での電気絶縁性の低下及び白化現象が問題となっている。

【0004】

可撓性の問題を解決する硬化性組成物として、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のアルコール性の二級の水酸基に、エピハロヒドリンを反応させ、次いで得られた多官能エポキシ樹脂に、エポキシ当量当たり0.2～1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸を反応させ、さらにエポキシ当量当たり0.2～1.0モルの多塩基カルボン酸又はその無水物あるいはその両方を反応させて得たカルボキシル基含有感光性プレポリマーを用いた硬化性組成物が提案されている（特許文献3参照）。

また、特許文献4には、ノボラック型エポキシ樹脂とゴム変性ビスフェノールA型エポキシ樹脂の混合物と該混合物のエポキシ当量当たり0.2～1.2モルのエチレン性不飽和カルボン酸との反応生成物と、上記混合物のエポキシ当量当たり0.2～1.0モルの多塩基カルボン酸及び／又はその無水物との反応生成物であってカルボキシル基を有する感光性プレポリマーを用いた硬化性組成物が開示されている。

【0005】

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

上記硬化性組成物を用いて得られたレジスト膜は、可撓性には優れている。しかし、上記硬化性組成物では、近年のエレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化に対応した十分な現像性は得られない。

【0006】

一方、可撓性、さらには電気絶縁性の問題を解決する硬化性組成物として、ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシドとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂を用いた硬化性組成物（特許文献6参照）、ノボラック型フェノール樹脂とアルキレンオキシド又は環状カーボネートとの反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸及び飽和脂肪族モノカルボン酸及び／又は芳香族モノカルボン酸を反応させ、得られた反応生成物に多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有感光性樹脂を用いた硬化性組成物（特許文献7参照）等が提案されている。しかしながら、これらの組成物は現像性に劣る。また、上記組成物を用いてレジストを形成した高密度化のプリント配線板は、高温及び高湿下での電気絶縁性には優れているが、硬度が低く、白化する。

【特許文献1】特開昭61-243869号公報

【特許文献2】特開平5-32746号公報

【特許文献3】特開平11-65117号公報

【特許文献4】特開平9-5997号公報

【特許文献5】特開2004-067815号公報

【特許文献6】国際公開WO 02/024774 A1公報

【特許文献7】特開2005-91783号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は前記のような問題に鑑みなされたものであり、現像性に優れ、且つ、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT（プレッシャー・クッカー・テスト）耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性などの特性に優れる硬化膜を形成できる硬化性組成物及びその硬化物を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記課題を解決するために成された本発明に係るアルカリ現像可能な硬化性組成物は、

（A）1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、1種類又は2種類以上のモノカルボン酸（b）を合計で0.3～0.8モルの割合で反応させ、次いで得られた反応生成物（c）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸（d）を1～5モルの割合で反応させて得られる、酸価20～200mg KOH/g、且つ有機溶剤に可溶であることを特徴とするカルボキシル基含有樹脂、

（B）感光性（メタ）アクリレート化合物、及び

（C）光重合開始剤を含有することを特徴とする。

【0009】

本発明の具体的な好適な態様によれば、硬化性組成物の一成分であるカルボキシル基含有樹脂混合物は、モノカルボン酸（b）が不飽和基含有モノカルボン酸である。又、モノカルボン酸（b）の一部が不飽和基含有モノカルボン酸であり、残りが不飽和基を含有しないモノカルボン酸であっても良く、又は、モノカルボン酸（b）が不飽和基を含有しないモノカルボン酸であっても良い。特にモノカルボン酸（b）の全部又は一部が不飽和基含有モノカルボン酸であるときは前記不飽和基含有モノカルボン酸がアクリル酸又はメタクリル酸であると良い。さらに、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）がノボラック型エポキシ樹脂であり、多塩基酸（d）が反応溶媒に可溶及び／又は反応温度で溶媒中に融ける多塩基酸であると良い。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、プリント配線板の高密度化に対応可能な硬化性組成物に要求される現像性を十分に満足し、且つ、硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT耐性、無電

解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性などに優れた硬化膜が得られる硬化性組成物を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂のエポキシ基に1種類又は2種類以上のモノカルボン酸の部分付加反応、さらに残りのエポキシ基に多塩基酸を付加反応させ、また未反応の多塩基酸を含有することによって得られる硬化性樹脂、感光性（メタ）アクリレート化合物、及び光重合開始剤を含む硬化性組成物が、現像性に優れ、また優れた硬度、はんだ耐熱性、耐薬品性、密着性、PCT耐性、無電解金めっき耐性、白化耐性、電気絶縁性、可撓性を持つ硬化物を与えることを見出し、本発明を完成させるに至ったものである。

【0012】

すなわち、本発明の硬化性組成物の一成分であるカルボキシル基含有樹脂は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）のエポキシ基に、1種類又は2種類以上のモノカルボン酸（b）を部分付加させることによって、その反応生成物（c）のエポキシ基に対する多塩基酸（d）の付加をゲル化させることなく行うことができ、その結果、カルボキシル基が得られる。なお、上記符号（a）～（d）は便宜上用いたに過ぎず、一つの符号が一つの物質に対応することを意味するわけではない。例えば、モノカルボン酸（b）として1種類のモノカルボン酸を用いても良く、異なる2種類以上のモノカルボン酸を用いても良い。

【0013】

前記反応生成物（c）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸（d）を1.01モル以上で反応させると、一部の多塩基酸は未反応のまま残る。その場合、カルボキシル基含有樹脂は未反応の多塩基酸と混合した状態で得られるが、前記未反応の多塩基酸の存在・非存在に関係なく現像性に優れ、また、優れた保存安定性を有する。モノカルボン酸（b）の一部又は全部が不飽和基含有モノカルボン酸である場合には、前記カルボキシル基含有樹脂は光硬化性が得られる。さらに、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）とモノカルボン酸（b）、多塩基酸（d）の上述した反応により、前記カルボキシル基含有樹脂は2級のアルコール性の水酸基がどの側鎖にも存在する。このため、優れた現像性が得られ、しかも不飽和基やカルボキシル基が、それぞれ側鎖の末端に位置するため、反応性に優れる。このようなカルボキシル基含有樹脂、感光性（メタ）アクリレート化合物、及び光重合開始剤を含有する組成物は、架橋密度の高い、優れた特性を持つ硬化物を与える。

【0014】

以下、本発明の硬化性組成物について詳細に説明する。

まず、本発明の一成分であるカルボキシル基含有樹脂（A）は、前記したように、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、1種類又は2種類以上のモノカルボン酸（b）を合計で0.3～0.9モルの割合で反応させ、次いで得られた反応生成物（c）のエポキシ基に、エポキシ基1当量に対して、多塩基酸（d）を1～5モルの割合で反応させて得られる。各反応は、後述するような触媒を用い、溶媒中又は無溶媒下で容易に行なわれる。

【0015】

前記1分子中に2個以上のエポキシ基を有する樹脂（a）としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成（株）製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル（株）製のD.E.R. 317、D.E.R. 331、D.E.R. 661、D.E.R. 664、住友化学工業（株）製のスミーエポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128（何れも商品名）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレ

ジン（株）製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成（株）製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル（株）製のD.E.R. 542、住友化学工業（株）製のスミーエポキシESB-400、ESB-700（何れも商品名）等のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート152、エピコート154、ダウケミカル（株）製のD.E.N. 431、D.E.N. 438、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成（株）製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、日本化薬（株）製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業（株）製のスミーエポキシESCN-195X、ESCN-220（何れも商品名）等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン製エピコート807、東都化成（株）製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004（何れも商品名）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成（株）製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000（何れも商品名）等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート604、東都化成（株）製のエポトートYH-434、住友化学工業（株）製のスミーエポキシELM-120（何れも商品名）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業（株）製のセロキサイド2021（商品名）等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のYL-933、日本化薬（株）製のEPPN-501、EPPN-502（何れも商品名）等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のYL-6056、YX-4000、YL-6121（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬（株）製のEBPS-200、旭電化工業（株）製のEPX-30、大日本インキ化学工業（株）製のEXA-1514（何れも商品名）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート157S（商品名）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートYL-931（商品名）等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学（株）製のTEPIC（商品名）等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂（株）製のブレンマーDGT（商品名）等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成（株）製のZX-1063（商品名）等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学（株）製のESN-190、ESN-360、大日本インキ化学工業（株）製のHP-4032、EXA-4750、EXA-4700（何れも商品名）等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のHP-7200、HP-7200H（何れも商品名）等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂（株）製のCP-50S、CP-50M（何れも商品名）等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂；1,5-ジヒドロキシナフタレンとビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基に、エピハロルヒドリンを反応させて得られる多官能エポキシ樹脂（国際公開WO 01/024774号公報）；エポキシ基の一部にケトンが付加反応させて得られる1,3-ジオキソラン環を有するエポキシ樹脂（特開2007-176987号公報）等を挙げることができるが、これらに限られるものではない。

【0016】

これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

これらのエポキシ樹脂の中でも好ましいのは、1分子中に3個以上のエポキシ基を有する樹脂である。

【0017】

上記エポキシ樹脂（a）に、モノカルボン酸（b）を部分的に反応させるが、その際、重合禁止剤及び触媒を用いて、溶媒中で反応を行うことが好ましく、反応温度は好ましくは、50～150℃、より好ましくは70～120℃である。上記エポキシ樹脂（a）に

対するモノカルボン酸（b）の反応割合は、エポキシ樹脂（a）のエポキシ基1当量に対して、モノカルボン酸（b）を合計で0.3～0.9モルであるが、好ましくは、0.5～0.8モルである。モノカルボン酸（b）を合計で0.3～0.9モルの範囲を外れると、この後の反応でゲル化、又は最終生成物の現像性が十分に得られない恐れがある。

【0018】

前記モノカルボン酸（b）の代表的なものとしては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、 α -シアノ桂皮酸、 β -スチリルアクリル酸、 β -フルフルルアクリル酸などの不飽和基含有モノカルボン酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、イソ酪酸、バレリアン酸、トリメチル酢酸、カプロン酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ヘプタデシル酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキン酸、ベヘン酸などの飽和脂肪酸モノカルボン酸、安息香酸、アルキル安息香酸、アルキルアミノ安息香酸、ハロゲン化安息香酸、フェニル酢酸、アニス酸、ベンゾイル安息香酸、ナフトエ酸などの芳香族モノカルボン酸などが挙げられる。これらモノカルボン酸は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。ここで特に好ましいのはアクリル酸、メタクリル酸、及び酢酸である。

【0019】

反応溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪酸炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。これらの反応溶媒は、単独で又は2種類以上の混合物として使用することができる。

【0020】

反応触媒としては、例えば、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾールのイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等のリン化合物、ナフテン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸やオクトエン酸のリチウム、クロム、ジルコニウム、カリウム、ナトリウム等の有機酸の金属塩などが挙げられるが、これらに限られるものではなく、単独で又は2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0021】

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどが挙げられるが、これらに限られるものではなく、単独で又は2種類以上を混合して使用してもかまわない。

【0022】

前記反応生成物（c）のエポキシ基に多塩基酸（d）を反応させて、本発明のカルボキシル基含有樹脂が得られるが、その際の反応温度は、好ましくは50～150℃、より好ましくは70～120℃である。反応生成物（c）に対する多塩基酸（d）の反応割合は、反応生成物（c）のエポキシ基1当量に対して、多塩基酸（d）を1～5モルであるが、好ましくは、1.01～2.0モルである。多塩基酸（d）が1モル以上である理由は

、反応生成物（c）に対する多塩基酸（d）の架橋反応を抑制するためである。この量は、特に最終生成物の固形分濃度が濃くなるときに発揮する。

多塩基酸（d）が1～5モルの範囲を外れると、ゲル化、又は多塩基酸の多くの未反応物が残存するので好ましくない。

【0023】

多塩基酸（d）の代表的なものとしては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、メタントリカルボン酸、トリカルバリル酸、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸等が挙げられるが、これら多塩基酸は、単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。ここで好ましいのは、反応溶媒に可溶及び／又は反応温度で溶媒中に融けるジカルボン酸であり、より好ましいのは、マロン酸、グルタル酸、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸、特に好ましいのは、マレイン酸、テトラヒドロフタル酸及びフタル酸である。

上記カルボキシル基含有樹脂の酸価は20～200mg KOH/gであるが、好ましくは33～150mg KOH/gである。これらの範囲により、本発明の組成物は、現像性のみならず、他の諸特性においても優れた特性をもつことになる。

【0024】

前記感光性（メタ）アクリレート化合物（B）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの水酸基含有のアクリレート類；ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレートなどの水溶性のアクリレート類；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの多価アルコールの多官能ポリエステルアクリレート類；トリメチロールプロパン、水添ビスフェノールA等の多官能アルコールもしくはビスフェノールA、ビスフェノールなどの多価フェノールのエチレンオキサイド付加物及び／又はプロピレンオキサイド付加物のアクリレート類；上記水酸基含有アクリレートのイソシアネート変成物である多官能もしくは単官能ポリウレタンアクリレート；ビスフェノールAジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル又はフェノールノボラックエポキシ樹脂の（メタ）アクリル酸付加物であるエポキシアクリレート類；カプロラクトン変性ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールのアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステルジアクリレートなどのカプロラクトン変性のアクリレート類、及び上記アクリレート類に対応するメタクリレート類などが挙げられ、これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。これらの中でも、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレート化合物が好ましい。これら感光性（メタ）アクリレート化合物の使用目的は、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（A）の光反応性を上げることにある。室温で液状の感光性（メタ）アクリレート化合物は、光反応性を上げる目的の他、組成物を各種の塗布方法に適した粘度に調整したり、アルカリ水溶液への溶解性を助ける役割も果たす。しかし、室温で液状の感光性（メタ）アクリレート化合物を多量に使用すると、塗膜の指触乾燥性が得られず、また塗膜の特性も悪化する傾向があるので、多量に使用することは好ましくない。感光性（メタ）アクリレート化合物（B）の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂（A）100質量部に対して100質量部以下が好ましい。なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートを総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

【0025】

前記光重合開始剤（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；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2，4，5-トリアリールイミダゾール二量体；リボフラビンテトラブチレート；2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2，4，6-トリス-s-トリアジン、2，2，2-トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；ベンゾフェノン、4，4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類又はキサントン類；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これら公知慣用の光重合開始剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用でき、さらにはN，N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N，N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類などの光開始助剤を加えることができる。また可視光領域に吸収のあるCGI-784等（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）のチタノセン化合物等も、光反応を促進するために添加することもできる。特に好ましい光重合開始剤は、2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン等であるが、特にこれらに限られるものではなく、紫外光もしくは可視光領域で光を吸収し、（メタ）アクリロイル基等の不飽和基をラジカル重合させるものであれば、光重合開始剤、光開始助剤に限らず、単独であるいは複数併用して使用できる。そして、その使用量は前記カルボキシル基含有樹脂（A）100質量部（合計量又は単独使用の場合には単独量）に対して0.5～25質量部の割合が好ましい。

【0026】

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

エポキシ樹脂としては、例えば、ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート828、エピコート834、エピコート1001、エピコート1004、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成（株）製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル（株）製のD.E.R. 317、D.E.R. 331、D.E.R. 661、D.E.R. 664、住友化学工業（株）製のスミーエポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128（何れも商品名）等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成（株）製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル（株）製のD.E.R. 542、住友化学工業（株）製のスミーエポキシESB-400、ESB-700（何れも商品名）等のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート152、エピコート154、ダウケミカル（株）製のD.E.N. 431、D.E.N. 438、大日本インキ化学工業（株）製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピ

クロンN-865、東都化成（株）製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、日本化薬（株）製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業（株）製のスミエポキシESCN-195X、ESCN-220（何れも商品名）等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン製エピコート807、東都化成（株）製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004（何れも商品名）等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成（株）製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000（何れも商品名）等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート604、東都化成（株）製のエポトートYH-434、住友化学工業（株）製のスミエポキシELM-120（何れも商品名）等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業（株）製のセロキサイド2021（商品名）等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のYL-933、日本化薬（株）製のEPPN-501、EPPN-502（何れも商品名）等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のYL-6056、YX-4000、YL-6121（何れも商品名）等のビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬（株）製のEBPS-200、旭電化工業（株）製のEPX-30、大日本インキ化学工業（株）製のEXA-1514（何れも商品名）等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコート157S（商品名）等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン（株）製のエピコートYL-931（商品名）等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学（株）製のTEPIC（商品名）等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂（株）製のブレンマーDGT（商品名）等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成（株）製のZX-1063（商品名）等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学（株）製のESN-190、ESN-360、大日本インキ化学工業（株）製のHP-4032、EXA-4750、EXA-4700（何れも商品名）等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業（株）製のHP-7200、HP-7200H（何れも商品名）等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂（株）製のCP-50S、CP-50M（何れも商品名）等のグリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；さらにヒダントイン型エポキシ樹脂、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートの共重合エポキシ樹脂、1,5-ジヒドロキシナフタレンとビスフェノールA型エポキシ樹脂とを反応させて得られるアルコール性の二級の水酸基に、エピハロルヒドリンを反応させて得られる多官能エポキシ樹脂（国際公開WO 01/024774号公報）、エポキシ基の一部にケトンが付加反応させて得られる1,3-ジオキサラン環を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。オキセタン樹脂としては、例えば、3,7-ビス（3-オキセタニル）-5-オキサノナン、3,3'-（1,3-（2-メチレニル）プロパンジイルビス（オキシメチレン））ビス（3-エチルオキセタン）、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、1,2-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕エタン、1,3-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕プロパン、エチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ジシクロペンテニルビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、テトラエチレングリコールビス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリシクロデカンジイルジメチレン（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、1,4-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ブタン、1,6-ビス（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）ヘキサン、ペンタエリスリトールトリス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（3-エチル-3-オキセタニルメチル）エーテルなどが挙げられる。

前記したような熱硬化成分は、単独であるいは2種類以上を組み合わせ用いることが

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

【0027】

また、本発明の硬化性組成物は、カルボキシル基含有樹脂（A）及び熱硬化成分を溶解させ、また組成物を塗布方法に適した粘度に調整するために、有機溶剤を配合することができる。

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上の混合物として使用することができる。有機溶剤の配合量は、用途等に応じた任意の量とすることができる。

【0028】

また、本発明の硬化性組成物は、熱硬化触媒を配合することができる。熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、4-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-(2-シアノエチル)-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体；ジシアンジアミド、ベンジルジメチルアミン、4-(ジメチルアミノ)-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メトキシ-N,N-ジメチルベンジルアミン、4-メチル-N,N-ジメチルベンジルアミン等のアミン化合物；アジピン酸ヒドラジド、セバシン酸ヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物などを用いることができる。市販されているものとしては、例えば四国化成（株）製の2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（いずれもイミダゾール系化合物の商品名）、サンアプロ（株）製のU-CAT3503N、U-CAT3502T（いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002（いずれも二環式アミジン化合物及びその塩）などが挙げられる。特に、熱硬化特性を向上させるためであれば、これらに限られるものではなく、環状エーテルを有する化合物の硬化触媒、もしくは環状エーテルを有する化合物とカルボン酸の反応を促進するものであればよく、単独で又は2種類以上を混合して使用してもかまわない。また、密着性付与剤としても機能するグアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン

・イソシアヌル酸付加物等のＳ－トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれらの化合物を前記硬化触媒と併用する。上記硬化触媒の配合量は通常の量的割合で充分であり、例えばカルボキシル基含有樹脂（Ａ）１００質量部に対して０．１～２０質量部、好ましくは０．５～１５．０質量部の割合である。

【００２９】

本発明の硬化性組成物には、さらに必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、無定形シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカ、球状シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカ等の公知慣用の無機フィラーを単独で又は２種類以上配合することができる。これらは塗膜の硬化収縮を抑制し、密着性、硬度などの特性を向上させる目的で用いられる。無機フィラーの配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂（Ａ）１００質量部に対して、１０～３００質量部、好ましくは３０～２００質量部の割合が適当である。

【００３０】

また、本発明の硬化性組成物は、さらに必要に応じてフタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ｔ－ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び／又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤などのような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

【００３１】

さらに本発明の硬化性組成物は、難燃性を得る目的で、必要に応じて、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤、及びアンチモン系難燃剤等の難燃剤を配合することができる。難燃剤の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂（Ａ）１００質量部に対して、通常１～２００質量部、好ましくは５～５０質量部である。難燃剤の配合量が上記範囲にあると、組成物の難燃性、はんだ耐熱性及び電気絶縁性が、高度にバランスされて好適である。

【００３２】

また、本発明の硬化性組成物は、引火性の低下のために、水を添加することもできる。水を添加する場合には、前記カルボキシル基含有ノボラック型樹脂（Ａ）のカルボキシル基を、トリメチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の３級アミノ基を有する（メタ）アクリレート樹脂で造塩することにより、本発明の硬化性組成物を水になじむようにすることが好ましい。

【００３３】

本発明の硬化性組成物は、支持体と、該支持体上に形成された上記硬化性組成物からなる層とを備えたドライフィルムの状態とすることもできる。好ましくは、上記フィルムの硬化性組成物層上に、さらに剥離可能なカバーフィルムを積層する。

【００３４】

支持体としては、プラスチックフィルムが用いられ、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等のプラスチックフィルムを用いることが好ましい。ここで、支持体の厚さについては、１０～１５０μｍの範囲で適宜選択される。

【００３５】

支持体上の上記組成物層は、上記硬化性組成物をコンマコート、ブレードコート、リップコート、ロッドコート、スクイズコート、リバースコート、トランスファロールコート等で支持体上に均一な厚さに塗布し、加熱・乾燥して溶剤を揮発させて得られるが、その厚さについては特に制限はなく、１０～１５０μｍの範囲で適宜選択される。

【００３６】

また、前記カバーフィルムとしては、一般にポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフ

ィルム、テフロン（登録商標）フィルム、表面処理した紙等が用いられる。カバーフィルムとしては、上記硬化性組成物層と支持体との接着力よりも上記硬化性組成物層とカバーフィルムとの接着力が小さいものであればよく、特定のものに限定されない。

【0037】

以上のような組成を有する本発明の硬化性組成物は、必要に応じて希釈して塗布方法に適した粘度に調整し、これを例えば、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法等の方法により塗布し、例えば約60～100℃の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させることにより、タックフリーの塗膜を形成できる。また、支持体と該支持体上に形成された上記硬化性組成物からなる層とを備えたドライフィルムの形態の場合、回路形成されたプリント配線板にホットロールラミネーター等を用いて貼り合わせる（上記硬化性組成物層と回路形成されたプリント配線板とが接触するように貼り合わせる）ことにより、回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成することができる。上記フィルムの硬化性組成物層上に、さらに剥離可能なカバーフィルムを備えたドライフィルムの場合、カバーフィルムを剥がした後、上記硬化性組成物層と回路形成されたプリント配線板とが接触するようにホットロールラミネーター等を用いて貼り合わせ、回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成することができる。

【0038】

回路形成されたプリント配線板上に塗膜を形成した後（上記ドライフィルムを用いた場合は、支持体を剥がさず）、レーザー光等の活性エネルギー線をパターン通りに直接照射するか、又はパターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液により現像してレジストパターンを形成できる（上記ドライフィルムを用いた場合、露光後、支持体を剥がし、現像する）。その後さらに、加熱硬化のみ、又は活性エネルギー線の照射後加熱硬化もしくは加熱硬化後活性エネルギー線の照射で最終硬化（本硬化）させることにより、電気絶縁性、PCT耐性、密着性、はんだ耐熱性、耐薬品性、無電解金めっき耐性などに優れた硬化膜（硬化物）が形成される。

【0039】

上記アルカリ水溶液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども活性エネルギー線として利用できる。

【実施例】

【0040】

以下、合成例等を示して本発明についてより具体的に説明するが、本発明はこれら合成例に限定されるものではない。なお、以下において特に断りのない限り、「部」は質量部を意味するものとする。

【0041】

合成例1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のYDCN-700-5（東都化成（株）製、エポキシ当量：203）203部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート302部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸43.2部、メチルヒドロキノン0.2部及びトリフェニルホスフィン3部を加え、空気を吹き込みながら95～105℃で3時間反応させた。その後、マレイン酸56部及びメチルヒドロキノン0.3部を加え95～105℃で4時間反応させ、不揮発分50%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価92mg KOH/g、エポキシ当量5250g/eq.であった。以下、この溶液をA-1と称す。

【0042】

合成例 2

実施例 1 でマレイン酸 56 部の代わりに、フタル酸 80 部を用いて同じようにして反応させ、不揮発分 52% の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とフタル酸の混合物であり、酸価 93.6 mg KOH/g、エポキシ当量 10431 g/eq. であった。以下、この溶液を A-2 と称す。

【0043】

合成例 3

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN-700-5 (東都化成 (株) 製、エポキシ当量: 203) 203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 307 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 36 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 95~105℃ で 3 時間反応させた。その後、マレイン酸 67.6 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95~105℃ で 4 時間反応させ、不揮発分 50% の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 110.4 mg KOH/g、エポキシ当量 42785 g/eq. であった。以下、この溶液を A-3 と称す。

【0044】

合成例 4

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN-700-5 (東都化成 (株) 製、エポキシ当量: 203) 203 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 301 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 36 部、酢酸 6 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 95~105℃ で 3 時間反応させた。その後、マレイン酸 56 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95~105℃ で 4 時間反応させ、不揮発分 50% の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 100.9 mg KOH/g、エポキシ当量 40070 g/eq. であった。以下、この溶液を A-4 と称す。

【0045】

合成例 5

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN-700-5 (東都化成 (株) 製、エポキシ当量: 203) 159.5 部及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエピコート 828 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、エポキシ当量: 186) 39.9 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 299 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 95~105℃ で 5 時間反応させた。その後、マレイン酸 56 部及びメチルヒドロキノン 0.3 部を加え 95~105℃ で 5 時間反応させ、不揮発分 50% の溶液を得た。この溶液は 2 種類のカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 106 mg KOH/g、エポキシ当量 41278 g/eq. であった。以下、この溶液を A-5 と称す。

【0046】

合成例 6

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の YDCN-700-5 (東都化成 (株) 製、エポキシ当量: 203) 184 部及びビスフェノール A 型エポキシ樹脂のエピコート 1001 (ジャパンエポキシレジン (株) 製、エポキシ当量: 483) 46 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 330 部を加え、加熱溶解した。次に、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 3 部を加え、空気を吹き込みながら 95~105℃ で 5 時間反応させた。その後、マレイン酸 56 部及びメチルヒド

ロキノン 0.3 部を加え 95～105℃で 5 時間反応させ、不揮発分 50%の溶液を得た。この溶液は 2 種類のカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 100 mg KOH/g、エポキシ当量 40134 g/eq. であった。以下、この溶液を A-6 と称す。

【0047】

合成例 7

グリシジルメタクリレート、メチルメタクリレート、*t*-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート及び *t*-ブチルメタクリレートの共重合体溶液（ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、不揮発分 50%、重量平均分子量 5836、固形分のエポキシ当量：214 g/eq.）428 部、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 0.5 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、空気を吹き込みながら 95～105℃で 4 時間反応させた。その後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 240 部、マレイン酸 58 部及びメチルヒドロキノン 0.2 部を加え 75～85℃で 1 時間、次いで 85～95℃で 2 時間反応させ、不揮発分 40%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 120.5 mg KOH/g、エポキシ当量 48786 g/eq. であった。以下、この溶液を A-7 と称す。

【0048】

合成例 8

グリシジルメタクリレートとスチレンの共重合体溶液（ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート：スワゾール 1500 = 3：1、不揮発分 50%、重量平均分子量 7901、固形分のエポキシ当量：215.5 g/eq.）431 部、アクリル酸 43.2 部、メチルヒドロキノン 0.2 部及びトリフェニルホスフィン 0.5 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、空気を吹き込みながら 95～105℃で 4 時間反応させた。その後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 242 部、マレイン酸 58 部及びメチルヒドロキノン 0.2 部を加え 75～85℃で 1 時間、次いで 85～95℃で 2 時間反応させ、不揮発分 40%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂とマレイン酸の混合物であり、酸価 127.5 mg KOH/g、エポキシ当量 52264 g/eq. であった。以下、この溶液を A-8 と称す。

【0049】

比較合成例 1

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエピクロン N-695（大日本インキ化学工業（株）製、エポキシ当量：220）220 部を温度計、攪拌機、還流冷却器及び空気吹き込み管を備えた反応容器に入れ、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 220 部を加え、加熱溶解した。次に、メチルヒドロキノン 0.46 部、トリフェニルホスフィン 3.0 部を加えた。この混合物を 95～105℃に加熱し、アクリル酸 72 部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら 4 時間反応させた。この反応生成物を、80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物 106 部を加え、5 時間反応させ、不揮発分 65%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂であり、酸価 100 mg KOH/g であった。以下、この溶液を B-1 と称す。

【0050】

比較合成例 2

ガス導入管、攪拌装置、冷却管、温度計、及びアルカリ金属水酸化物水溶液の連続滴下用の滴下ロートを備えた反応容器に、フェノール性水酸基当量 80 g/eq. の 1,5-ジヒドロキシナフタレン 224 部とビスフェノール A 型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、エピコート 828、エポキシ当量 189 g/eq.）1075 部を仕込み、窒素雰囲気下にて、攪拌下 110℃で溶解させた。その後、トリフェニルホスフィン 0.65 部を添加し、反応容器内の温度を 150℃まで昇温し、温度を 150℃で保持しながら、約 90 分間反応させ、エポキシ当量 452 g/当量のエポキシ樹脂（a）を得た。次にフラスコ内の温度を 40℃まで冷却し、エピクロルヒドリン 1920 部、トルエン

1690部、テトラメチルアンモニウムブロマイド70部を加え、攪拌下45℃まで昇温し保持した。その後、48wt%水酸化ナトリウム水溶液364部を60分間かけて連続滴下し、その後、さらに6時間反応させた。反応終了後、過剰のエピクロルヒドリン及びトルエンの大半を減圧蒸留して回収し、副生塩とトルエンを含む反応生成物をメチルイソブチルケトンに溶解させ水洗した。有機溶媒層と水層を分離後、有機溶媒層よりメチルイソブチルケトンで減圧蒸留して留去し、エポキシ当量277g/eq.の多核エポキシ樹脂(b)を得た。得られた多核エポキシ樹脂(b)は、エポキシ当量から計算すると、エポキシ樹脂(a)におけるアルコール性水酸基1.98個のうち約1.59個がエポキシ化されている。従って、アルコール性水酸基のエポキシ化率は約80%である。次に、多核エポキシ樹脂(b)277部を攪拌装置、冷却管及び温度計を備えたフラスコに入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート290部を加え、加熱溶解し、メチルヒドロキノン0.46部と、トリフェニルホスフィン1.38部を加え、95~105℃に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、空気を吹き込みながら4時間反応させた。この反応生成物を、80~90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物129部を加え、5時間反応させ、不揮発分62%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂であり、酸価100mg KOH/gであった。以下、この溶液をB-2と称す。

【0051】

比較合成例3

温度計、窒素導入装置兼アルキレンオキシド導入装置及び攪拌装置を備えたオートクレーブに、昭和高分子(株)製ノボラック型クレゾール樹脂(商品名「ショーノールCRG951」、フェノール性水酸基当量:119.4g/eq.)119.4部、水酸化カリウム1.19部、トルエン119.4部を仕込み、攪拌しつつ系内を窒素置換し、加熱昇温した。次に、プロピレンオキシド63.8部を徐々に滴下し、125~132℃、0~4.8kg/cm²で16時間反応させた。その後、室温まで冷却し、この反応溶液に89%リン酸1.56部を添加混合し、水酸化カリウムを中和し、不揮発分62.1%、アルコール性水酸基当量が182.2g/eq.であるノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液を得た。これは、フェノール性水酸基1当量当たりアルキレンオキシドが平均約1.08モル付加しているものであった。得られたノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液293.0部、アクリル酸43.2部、メタンスルホン酸11.53部、メチルヒドロキノン0.18部、トルエン252.9部を、攪拌機、温度計、空気吹き込み管を備えた反応容器に仕込み、空気を10ml/分の速度で吹き込み、攪拌しながら、110℃で12時間反応させた。反応により生成した水はトルエンとの共沸混合物として、12.6部の水が留出した。その後、室温まで冷却し、得られた反応溶液を15%水酸化ナトリウム水溶液35.35部で中和し、次いで水洗した。その後、エバポレーターにてトルエンをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート149部で置換しつつ留去し、ノボラック型アクリレート樹脂溶液を得た。次に、得られたノボラック型アクリレート樹脂溶液332.5部、トリフェニルホスフィン1.22部を、攪拌器、温度計、空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を10ml/分の速度で吹き込み、攪拌しながら、テトラヒドロフタル酸無水物60.8部を徐々に加え、95~101℃で6時間反応させ、不揮発分65%の溶液を得た。この溶液はカルボキシル基含有樹脂であり、酸価84mg KOH/gであった。以下、この溶液をB-3と称す。

【0052】

硬化性組成物の評価

(1) 現像性

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

【表 1】

成分(質量部)	組成例								比較組成例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
A-1	200										
A-2		192									
A-3			200								
A-4				200							
A-5					200						
A-6						200					
A-7							250				
A-8								250			
B-1									154		
B-2										161	
B-3											154
イルガキュア 907	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
DPHA	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
フタロシアニン ブルー	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
硫酸バリウム	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
メラミン	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
YDCN704P	27	26	34	27	28	25	26	26	36	36	30
RE306	13	12	16	13	13	12	12	12	17	17	14
BYK-410	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
シリコーン KS66	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
備 考	イルガキュア-907：2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製) DPHA：ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレート の混合物(日本化薬(株)製) エポトートYDCN704P：ノボラック型エポキシ樹脂(東都化成(株)製) RE306：ノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製) KS66：シリコーン系消泡剤(信越シリコーン(株)製)										

【0053】

次に、各硬化性組成物を、スクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて30～40 μ mの厚さになるように、パターン形成されている銅スルホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を80℃の熱風乾燥器を用いて20分間乾燥した。その後、1wt%炭酸ナトリウム水溶液で20秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、現像後の塗膜の状態を目視判定した。判定基準は次の通りである。

○：塗膜が除去された。

×：現像されない部分があった。

判定結果を表 2 に記す。

【表 2】

特性	組成例								比較組成例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
(1)現像性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【0054】

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

【表 3】

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

【0055】

各性能試験の評価方法は以下の通りである。

(2)鉛筆硬度

前記組成例 1～8 及び比較組成例 1～3 の各硬化性組成物をスクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルスクリーンを用いて50～60μmの厚さになるように、パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板に全面塗布し、塗膜を80℃の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥し、レジストパターンを有するネガフィルムを塗膜に密着させ、紫外線露光装置（（株）オーク製作所製、型式HMW-680GW）を用いて、紫外線を照射した（露光量600mJ/cm²）。次いで1%の炭酸ナトリウム水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、未露光部分を溶解除去した。その後、150℃の熱風循環式乾燥炉で60分加熱硬化を行ない、得られた硬化膜を有する評価基板について、JIS K 5400に準拠して、鉛筆硬度の試験を行なった。

【0056】

(3) 耐熱性

上記評価基板を、J I S C 6481の試験方法に従って、260℃のはんだ浴へ10秒浸漬を3回行ない、外観の変化を以下の基準で評価した。ポストフラックス（ロジン系）としては、J I S C 6481に従ったフラックスを使用した。

○：外観変化なし

△：硬化膜の変色が認められるもの

×：硬化膜の浮き、剥れ、はんだ潜りあり

【0057】

(4) 耐酸性

上記評価基板を10容量%硫酸水溶液に20℃で30分間浸漬後取り出し、硬化膜の状態と密着性とを総合的に判定評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：変化が認められないもの

△：ほんの僅か変化しているもの

×：塗膜にフクレあるいは膨潤脱落があるもの

【0058】

(5) 耐アルカリ性

10容量%硫酸水溶液を10容量%水酸化ナトリウム水溶液に変えた以外は耐酸性試験と同様の試験を上記評価基板について行い、評価した。

【0059】

(6) 密着性

上記評価基板を、J I S D 0202の試験方法に従って、碁盤目状にクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリングテスト後の剥れの状態を目視判定した。判定基準は以下の通りである。

○：100/100

△：50/100～90/100

×：0/100～50/100

【0060】

(7) P C T 耐性

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

○：硬化膜にふくれ、剥がれ、変色がないもの。

△：硬化膜に若干ふくれ、剥がれ、変色があるもの。

×：硬化膜にふくれ、剥がれ、変色があるもの。

【0061】

(8) 無電解金めっき耐性

上記評価基板を、無電解ニッケルめっき、次いで無電解金めっきし、外観の変化及びセロハン粘着テープを用いたピーリング試験を行ない、硬化膜の剥離状態を判定した。判定基準は以下の通りである。

○：外観変化もなく、硬化膜の剥離も全くない。

△：外観の変化はないが、硬化膜にわずかに剥れがある。

×：硬化膜の浮きが見られ、めっき潜りが認められ、ピーリング試験で硬化膜の剥れが大きい。

【0062】

(9) 白化耐性

上記評価基板を60℃の湯の中に10分間浸漬し、取り出した後、室温まで自然冷却したときの硬化膜の表面状態を以下の基準で評価した。

○：外観の変化がない。

△：外観が僅かに白く濁っている。

×：外観が白く濁っている。

【0063】

(10) 電気絶縁性

パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板の代わりに、IPCで定められたプリント回路基板（厚さ1.6mm）のBパターンを用い、前記の方法にて硬化性組成物の塗布、硬化を行ない、得られた硬化膜の電気絶縁性を以下の条件及び基準にて評価した。

加湿条件：温度121℃、湿度85%RH、印加電圧5V、100時間。

測定条件：測定時間60秒、印加電圧500V。

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

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

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

【0064】

(11) 可撓性

パターン形成されている銅スルーホールプリント配線基板の代わりに、ポリエステルフィルムを用い、前記の方法にて硬化性樹脂組成物の塗布、硬化を行ない、その後ポリエステルフィルムから硬化塗膜をはがし、長さ5cm、幅2cmの評価フィルムを得た。得られたフィルムを折り曲げ、以下の基準にて評価した。

○：フィルムを170°折り曲げて割れなかったもの。

△：フィルムを170°折り曲げると割れるが、160°折り曲げて割れなかったもの。

×：フィルムを160°折り曲げて割れたもの。

【産業上の利用可能性】

【0065】

前述したような本発明の硬化性組成物は、現像性に優れ、且つ、前記したような諸特性に優れた硬化物が得られるため、ソルダーレジスト、ドライフィルム、エッチングレジスト、メッキレジスト、多層配線板の層間絶縁層、テープキャリアパッケージの製造に用いられる永久マスク、フレキシブル配線基板用レジスト、カラーフィルター用レジスト、インクジェット用レジスト、繊維加工用レジストなどの用途に有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 池上 幸一
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 西川 哲平
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 乾 稚英子
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 樋口 倫也
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 大同 弘子
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内
- (72)発明者 久保 竜哉
京都府宇治市伊勢田町井尻 5 8 番地 互応化学工業株式会社内

F ターム(参考) 4J036 AA02 AF07 AF16 AK10 CA18 CA19 CA21 CA23 CA24 FA10
HA02 JA09 JA10 KA01
4J127 AA03 AA04 BB041 BB042 BB081 BB082 BB131 BB132 BB221 BB222
BB251 BB252 BB301 BB302 BC031 BC032 BC122 BC131 BC132 BC151
BD201 BD202 BE05X BE051 BE11X BE111 BE31X BE311 BE34Y BE341
BE342 BE38Z BE381 BE382 BF30Y BF302 BF31Y BF311 BF39Z BF391
BG05X BG05Y BG05Z BG051 BG052 BG10Y BG10Z BG101 BG102 BG12Y
BG121 BG122 BG16Z BG161 BG162 BG17X BG17Y BG17Z BG171 BG172
CB183 CB371 CB372 CC091 CC111 CC112 FA18 FA38