

(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2012-185463

(P2012-185463A)

(43) 公開日 平成24年9月27日(2012.9.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/038 (2006.01)	G03F 7/038 501	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	5E314
G03F 7/075 (2006.01)	G03F 7/075 521	
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28 D	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2011-74889 (P2011-74889)
 (22) 出願日 平成23年3月30日 (2011. 3. 30)
 (31) 優先権主張番号 特願2011-28925 (P2011-28925)
 (32) 優先日 平成23年2月14日 (2011. 2. 14)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002174
 積水化学工業株式会社
 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
 (74) 代理人 110001232
 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所
 (72) 発明者 中村 秀
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 上田 倫久
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内
 (72) 発明者 鹿毛 崇至
 大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

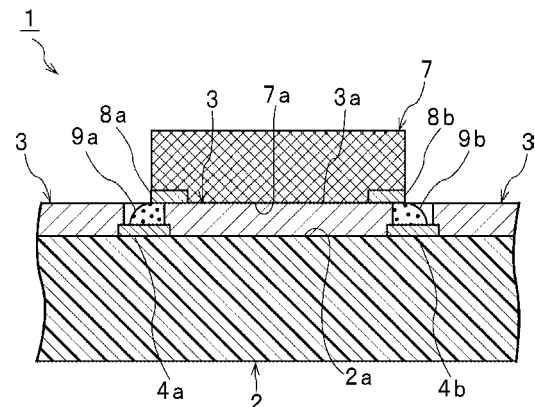
(54) 【発明の名称】 感光性組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】塗工対象部材上に塗工されたときに、消泡性及びハジキ特性に優れている感光性組成物の製造方法を提供する。

【解決手段】本発明に係る感光性組成物の製造方法は、得られる第1、第2の液の内の少なくとも一方に、カルボキシル基を有する重合性重合体と光重合開始剤と酸化チタンと第1のシリカと第2のシリカとポリジメチルシロキサンをそれぞれ含ませて、第1、第2の液を調製する工程を備える。上記第1のシリカの一次粒径は5nm以上、100nm以下である。上記第2のシリカの一次粒径は0.5μm以上、10μm以下である。本発明では、せん断速度1rpmにおける25での粘度(mPa・s)を1とし、せん断速度10rpmにおける25での粘度(mPa・s)を10としたときに、粘度比(1/10)が1.1以上であるように、上記第1、第2の液を調製する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

第 1 の液と第 2 の液とを有し、該第 1、第 2 の液が混合されて用いられる 2 液混合型の感光性組成物の製造方法であって、

得られる第 1、第 2 の液の内の少なくとも一方に、カルボキシル基を有する重合性重合体と光重合開始剤と酸化チタンと第 1 のシリカと第 2 のシリカとポリジメチルシロキサンとをそれぞれ含ませて、第 1、第 2 の液を調製する工程を備え、

前記第 1 のシリカの一次粒径が 5 nm 以上、100 nm 以下であり、

前記第 2 のシリカの一次粒径が 0.5 μm 以上、10 μm 以下であり、

前記第 1、第 2 の液が混合された感光性組成物である混合物が、前記カルボキシル基を有する重合性重合体と前記光重合開始剤と前記酸化チタンと前記第 1 のシリカと前記第 2 のシリカと前記ポリジメチルシロキサンとを含むように、かつ前記混合物がせん断速度 1 rpm における 25 での粘度 (mPa·s) を 1 とし、せん断速度 10 rpm における 25 での粘度 (mPa·s) を 10 としたときに、粘度比 (1 / 10) が 1.1 以上であるように、前記第 1、第 2 の液を調製する、感光性組成物の製造方法。

10

【請求項 2】

得られる第 1、第 2 の液の内の少なくとも一方に、フェノール系酸化防止剤をさらに含ませて、前記第 1、第 2 の液を得て、

前記第 1、第 2 の液が混合された感光性組成物である混合物が、前記カルボキシル基を有する重合性重合体と前記光重合開始剤と前記酸化チタンと前記第 1 のシリカと前記第 2 のシリカと前記ポリジメチルシロキサンと前記フェノール系酸化防止剤を含むように、前記第 1、第 2 の液を調製する、請求項 1 に記載の感光性組成物の製造方法。

20

【請求項 3】

感光性組成物である混合物 100 重量 % 中の前記第 1 のシリカの含有量 (重量 %) を C1 とし、感光性組成物である混合物 100 重量 % 中の前記第 2 のシリカの含有量 (重量 %) を C2 としたときに、含有量比 (C1 / C2) が 0.1 以上、1 以下であるように、前記第 1、第 2 の液を調製する、請求項 1 又は 2 に記載の感光性組成物の製造方法。

【請求項 4】

前記感光性組成物がソルダーレジスト組成物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の感光性組成物の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板上に形成させるソルダーレジスト膜や、発光ダイオードチップが搭載される基板上に形成される光を反射させるレジスト膜などのレジスト膜を形成するために好適に用いられる感光性組成物及び感光性組成物の製造方法、並びに該感光性組成物を用いたプリント配線板に関する。

【背景技術】**【0002】**

プリント配線板を高温のはんだから保護するための保護膜として、ソルダーレジスト膜が広く用いられている。

40

【0003】

また、様々な電子機器用途において、プリント配線板の上面に発光ダイオード (以下、LED と略す) チップが搭載されている。LED から発せられた光の内、上記プリント配線板の上面側に到達した光も利用するために、プリント配線板の上面に白色ソルダーレジスト膜が形成されていることがある。この場合には、LED チップの表面からプリント配線板とは反対側に直接照射される光だけでなく、プリント配線板の上面側に到達し、白色ソルダーレジスト膜により反射された反射光も利用できる。従って、LED から生じた光の利用効率を高めることができる。

【0004】

50

上記白色ソルダーレジスト膜を形成するための材料の一例として、下記の特許文献 1 には、エポキシ樹脂と加水分解性アルコキシシランとの脱アルコール反応により得られたアルコキシ基含有シラン変性エポキシ樹脂を含有し、かつ不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂と、希釈剤と、光重合開始剤と、硬化密着性付与剤とをさらに含有するレジスト材料が開示されている。

【0005】

下記の特許文献 2 には、芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂と、光重合開始剤と、エポキシ化合物と、ルチル型酸化チタンと、希釈剤とを含有する白色ソルダーレジスト材料が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2007 - 249148 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 322546 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

基板上にレジスト膜を形成するために、特許文献 1 ~ 2 に記載のような従来のレジスト材料を基板上や基板上の PET フィルム上に塗工した場合には、レジスト材料中に泡が含有され、該泡が消えずに硬化したレジスト膜中に残存することがある。すなわち、従来のレジスト材料では、消泡性が低いことがある。

【0008】

さらに、従来のレジスト材料を基板上に塗工した場合には、レジスト材料のハジキ特性が低く、レジスト材料が意図しない領域に配置されることがある。

【0009】

本発明の目的は、塗工対象部材上に塗工されたときに、消泡性及びハジキ特性に優れている感光性組成物及び感光性組成物の製造方法、並びに該感光性組成物を用いたプリント配線板を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によれば、カルボキシル基を有する重合性重合体と、光重合開始剤と、酸化チタンと、第 1 のシリカと、第 2 のシリカと、ポリジメチルシロキサンとを含み、上記第 1 のシリカの一次粒径が 5 nm 以上、100 nm 以下であり、上記第 2 のシリカの一次粒径が 0.5 μm 以上、10 μm 以下であり、せん断速度 1 rpm における 25 での粘度 (mPa · s) を 1 とし、せん断速度 10 rpm における 25 での粘度 (mPa · s) を 10 としたときに、粘度比 (1 / 10) が 1.1 以上である、感光性組成物が提供される。

【0011】

本発明に係る感光性組成物は、カルボキシル基を有する重合性重合体と、光重合開始剤と、酸化チタンと、第 1 のシリカと、第 2 のシリカと、ポリジメチルシロキサンとを含み、上記第 1 のシリカの一次粒径が 5 nm 以上、100 nm 以下であり、上記第 2 のシリカの一次粒径が 0.5 μm 以上、10 μm 以下であり、上記粘度比 (1 / 10) が 1.1 以上であればよく、1 液型の感光性組成物であってもよく、2 液混合型の感光性組成物であってもよい。

【0012】

本発明に係る感光性組成物のある特定の局面では、フェノール系酸化防止剤がさらに含まれている。

【0013】

本発明に係る感光性組成物の他の特定の局面では、感光性組成物 100 重量 % 中の上記第 1 のシリカの含有量 (重量 %) を C1 とし、感光性組成物 100 重量 % 中の上記第 2 の

10

20

30

40

50

シリカの含有量（重量％）をC2としたときに、含有量比（C1/C2）が0.1以上、1以下である。

【0014】

本発明に係る感光性組成物は、ソルダーレジスト組成物として好適に用いられる。本発明に係る感光性組成物は、ソルダーレジスト組成物であることが好ましい。

【0015】

本発明に係るプリント配線板は、回路を表面に有するプリント配線板本体と、該プリント配線板本体の回路が設けられた表面に積層されたソルダーレジスト膜とを備えており、該ソルダーレジスト膜が本発明に従って構成された感光性組成物を用いて形成されている。

10

【0016】

また、本願請求項1に係る発明の感光性組成物の製造方法は、第1の液と第2の液とを有し、該第1、第2の液が混合されて用いられる2液混合型の感光性組成物の製造方法であって、得られる第1、第2の液の内の少なくとも一方に、カルボキシル基を有する重合性重合体と光重合開始剤と酸化チタンと第1のシリカと第2のシリカとポリジメチルシロキサンとをそれぞれ含ませて、第1、第2の液を調製する工程を備え、上記第1のシリカの一次粒径が5nm以上、100nm以下であり、上記第2のシリカの一次粒径が0.5μm以上、10μm以下である。本願請求項1に係る発明の感光性組成物の製造方法では、上記第1、第2の液が混合された感光性組成物である混合物が、上記カルボキシル基を有する重合性重合体と上記光重合開始剤と上記酸化チタンと上記第1のシリカと上記第2のシリカと上記ポリジメチルシロキサンとを含むように、かつ上記混合物がせん断速度1rpmにおける25での粘度(mPa・s)を1とし、せん断速度10rpmにおける25での粘度(mPa・s)を10としたときに、粘度比(1/10)が1.1以上であるように、上記第1、第2の液を調製する。

20

【0017】

本願請求項2に係る発明の感光性組成物の製造方法では、得られる第1、第2の液の内の少なくとも一方に、フェノール系酸化防止剤をさらに含ませて、上記第1、第2の液を得て、上記第1、第2の液が混合された感光性組成物である混合物が、上記カルボキシル基を有する重合性重合体と上記光重合開始剤と上記酸化チタンと上記第1のシリカと上記第2のシリカと上記ポリジメチルシロキサンと上記フェノール系酸化防止剤を含むように、上記第1、第2の液を調製する。

30

【0018】

本願請求項3に係る発明の感光性組成物の製造方法では、感光性組成物である混合物100重量%中の上記第1のシリカの含有量（重量％）をC1とし、感光性組成物である混合物100重量%中の上記第2のシリカの含有量（重量％）をC2としたときに、含有量比（C1/C2）が0.1以上、1以下であるように、上記第1、第2の液を調製する。

【発明の効果】

【0019】

本発明に係る感光性組成物及び本発明に係る感光性組成物の製造方法により得られる感光性組成物は、カルボキシル基を有する重合性重合体と、光重合開始剤と、酸化チタンと、一次粒径が5nm以上、100nm以下である第1のシリカと、一次粒径が0.5μm以上、10μm以下である第2のシリカと、ポリジメチルシロキサンとを含み、更に感光性組成物における上記粘度比(1/10)が1.1以上であるので、本発明に係る感光性組成物が塗工対象部材上に塗工されたときに、消泡性を高めることができ、かつハジキ特性を良好にすることができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】図1は、本発明の一実施形態に係る感光性組成物を用いたレジスト膜を有するLEDデバイスの一例を模式的に示す部分切欠正面断面図である。

【発明を実施するための形態】

50

【0021】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0022】

本発明に係る感光性組成物は、カルボキシル基を有する重合性重合体(A)と、光重合開始剤(B)と、酸化チタン(C)と、第1のシリカ(D1)と、第2のシリカ(D2)と、ポリジメチルシロキサン(E)とを含む。上記第1のシリカ(D1)の一次粒径は5nm以上、100nm以下である。上記第2のシリカ(D2)の一次粒径は0.5μm以上、10μm以下である。本発明に係る感光性組成物のせん断速度1rpmにおける25での粘度(mPa・s)を1とし、せん断速度10rpmにおける25での粘度(mPa・s)を10としたときに、本発明に係る感光性組成物における粘度比(1/10)は1.1以上である。

10

【0023】

本発明に係る感光性組成物における上記構成の採用により、基板などの塗工対象部材上に感光性組成物を塗工したときに、感光性組成物の消泡性が良好になる。この結果、本発明に係る感光性組成物により形成されたレジスト膜などの硬化物膜中に、泡が含まれ難くなり、かつポイドが生じ難くなる。この結果、本発明に係る感光性組成物を用いたプリント配線板などの各種の電子部品の信頼性を高めることができる。

【0024】

さらに、本発明に係る感光性組成物における上記構成の採用により、基板などの塗工対象部材上に感光性組成物を塗工したときに、感光性組成物のハジキが生じ難くなる。この結果、本発明に係る感光性組成物により形成されたレジスト膜などの硬化物膜が、意図しない領域に配置され難くなる。このため、本発明に係る感光性組成物を用いたプリント配線板等の電子部品の信頼性を高めることができる。

20

【0025】

上記粘度比(1/10)の上限は特に限定されないが、上記粘度比(1/10)は好ましくは5以下である。

【0026】

以下、本発明に係る感光性組成物に含まれている各成分の詳細を説明する。

【0027】

(重合性重合体(A))

30

上記重合性重合体(A)はカルボキシル基を有する。カルボキシル基を有する重合性重合体(A)は重合性を有し、重合可能である。上記重合性重合体(A)がカルボキシル基を有することで、感光性組成物の現像性が良好になる。上記重合性重合体(A)としては、例えば、カルボキシル基を有するアクリル樹脂、カルボキシル基を有するエポキシ樹脂及びカルボキシル基を有するオレフィン樹脂が挙げられる。なお、「樹脂」は、固形樹脂に限定されず、液状樹脂及びオリゴマーも含む。

【0028】

上記重合性重合体(A)は、下記のカルボキシル基含有樹脂(a)~(e)であることが好ましい。

【0029】

40

(a)不飽和カルボン酸と重合性不飽和二重結合を有する化合物との共重合によって得られるカルボキシル基含有樹脂

(b)カルボキシル基含有(メタ)アクリル共重合樹脂(b1)と、1分子中にオキシラン環及びエチレン性重合性不飽和二重結合を有する化合物(b2)との反応により得られるカルボキシル基含有樹脂

(c)1分子中にそれぞれ1個のエポキシ基及び重合性不飽和二重結合を有する化合物と、重合性不飽和二重結合を有する化合物との共重合体に、不飽和モノカルボン酸を反応させた後、生成した反応物の第2級の水酸基に飽和又は不飽和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樹脂

(d)水酸基含有ポリマーに、飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させた後、生成し

50

たカルボキシル基を有するポリマーに、1分子中にそれぞれ1個のエポキシ基及び重合性不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られる水酸基及びカルボキシル基含有樹脂

(e) 芳香環を有するエポキシ化合物と飽和多塩基酸無水物又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる樹脂、又は芳香環を有するエポキシ化合物と不飽和二重結合を少なくとも1つ有するカルボキシル基含有化合物とを反応させた後、飽和多塩基酸無水物又は不飽和多塩基酸無水物をさらに反応させて得られる樹脂

【0030】

感光性組成物100重量%中、上記カルボキシル基を有する重合性重合体(A)の含有量は、好ましくは5重量%以上、より好ましくは10重量%以上、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。上記重合性重合体(A)の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、感光性組成物の硬化性が良好になる。

10

【0031】

(光重合開始剤(B))

本発明に係る感光性組成物は、光重合開始剤(B)を含むので、光の照射により感光性組成物を硬化させることができる。光重合開始剤(B)は特に限定されない。光重合開始剤(B)は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0032】

上記光重合開始剤(B)としては、例えば、アシルフォスフィンオキサイド、ハロメチル化トリアジン、ハロメチル化オキサジアゾール、イミダゾール、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、アントラキノン、ベンズアンスロン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、チオキサントン、安息香酸エステル、アクリジン、フェナジン、チタノセン、アミノアルキルフェノン、オキシム、及びこれらの誘導体が挙げられる。上記光重合開始剤(B)は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

20

【0033】

上記カルボキシル基を有する重合性重合体(A)100重量部に対して、上記光重合開始剤(B)の含有量は好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは1重量部以上、好ましくは30重量部以下、より好ましくは15重量部以下である。上記光重合開始剤(B)の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、感光性組成物の感光性をより一層高めることができる。

【0034】

30

(酸化チタン(C))

本発明に係る感光性組成物は、酸化チタンを含むので、反射率が高いレジスト膜などの硬化物膜を形成できる。本発明に係る感光性組成物に含まれている酸化チタン(C)は特に限定されない。酸化チタン(C)は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

【0035】

酸化チタン(C)を用いることによって、酸化チタン(C)以外の他の無機フィラーを用いた場合と比較して、反射率が高いレジスト膜を形成できる。

【0036】

上記酸化チタン(C)は、ルチル型酸化チタン又はアナターゼ型酸化チタンであることが好ましい。ルチル型酸化チタンの使用により、耐熱黄変性により一層優れたレジスト膜を形成できる。上記アナターゼ型酸化チタンは、ルチル型酸化チタンよりも、硬度が低い。このため、アナターゼ型酸化チタンの使用により、レジスト膜の加工性を高めることができる。

40

【0037】

上記酸化チタン(C)は、ケイ素酸化物又はシリコン化合物により表面処理されたルチル型酸化チタンを含むことが好ましい。上記酸化チタン(C)100重量%中、上記ケイ素酸化物又はシリコン化合物により表面処理されたルチル型酸化チタンの含有量は好ましくは10重量%以上、より好ましくは30重量%以上、好ましくは100重量%以下である。上記酸化チタン(C)の全量が、上記ケイ素酸化物又はシリコン化合物により

50

表面処理されたルチル型酸化チタンであってもよい。上記ケイ素酸化物又はシリコン化合物により表面処理されたルチル型酸化チタンの使用により、レジスト膜の耐熱黄変性をより一層高めることができる。

【0038】

ケイ素酸化物又はシリコン化合物により表面処理されたルチル型酸化チタンとしては、例えば、ルチル塩素法酸化チタンである石原産業社製の品番：CR-90や、ルチル硫酸法酸化チタンである石原産業社製の品番：R-550等が挙げられる。

【0039】

本発明に係る感光性組成物100重量%中、酸化チタン(C)の含有量は、好ましくは3重量%以上、より好ましくは10重量%以上、更に好ましくは15重量%以上、好ましくは80重量%以下、より好ましくは75重量%以下、更に好ましくは70重量%以下である。酸化チタン(C)の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、レジスト膜が高温に晒されたときに、黄変し難くなる。さらに、塗工に適した粘度を有する感光性組成物を容易に調製できる。

10

【0040】

(シリカ(D))

本発明に係る感光性組成物は、シリカ(D)として、第1のシリカ(D1)と、第2のシリカ(D2)とを含む。上記第1のシリカ(D1)の一次粒径は5nm以上、100nm以下である。上記第2のシリカ(D2)の一次粒径は0.5μm以上、10μm以下である。上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)はいずれも、シリカ粒子である。上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)は、後述するポリジメチルシロキサン(E)とは異なる。本発明に係る感光性組成物では、上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)は、上記ポリジメチルシロキサン(E)とは別に配合されている。

20

【0041】

上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)の一次粒径は、レーザー回折法を用いて、粉体粒度を測定することにより測定された値である。

【0042】

特定の一次粒径を有する上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)の双方を用いることは、感光性組成物の消泡性及びハジキ特性の向上に大きく寄与する。また、粒子径が比較的小さい上記第1のシリカ(D1)を用いることで、上記粘度比(1/10)を1.1以上にすることが容易になる。

30

【0043】

本発明に係る感光性組成物100重量%中、上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)の合計の含有量は、好ましくは3重量%以上、より好ましくは5重量%以上、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)の合計の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、感光性組成物の消泡性及びハジキ特性がより一層良好になる。

【0044】

上記感光性組成物100重量%中の上記第1のシリカ(D1)の含有量(重量%)をC1とし、上記感光性組成物100重量%中の上記第2のシリカ(D2)の含有量(重量%)をC2としたときに、含有量比(C1/C2)は好ましくは0.1以上、好ましくは1以下である。上記含有量比(C1/C2)が上記下限以上及び上記上限以下であると、感光性組成物の消泡性及びハジキ特性がより一層良好になる。

40

【0045】

(ポリジメチルシロキサン(E))

本発明に係る感光性組成物が、ポリジメチルシロキサン(E)を含むことにより、感光性組成物の消泡性及びハジキ特性が良好になる。上記ポリジメチルシロキサン(E)は特に限定されない。上記ポリジメチルシロキサン(E)は、上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)とは異なる。本発明に係る感光性組成物では、上記ポリジメチルシロキサン(E)は、上記第1,第2のシリカ(D1),(D2)とは別に配合されている。上記ポ

50

リジメチルシロキサン (E) は、1 種のみが用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

【 0 0 4 6 】

本発明に係る感光性組成物 1 0 0 重量 % 中、上記ポリジメチルシロキサン (E) の含有量は、好ましくは 0 . 1 重量 % 以上、より好ましくは 0 . 3 重量 % 以上、好ましくは 5 重量 % 以下、より好ましくは 3 重量 % 以下である。上記ポリジメチルシロキサン (E) の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、感光性組成物の消泡性及びハジキ特性がより一層良好になる。

【 0 0 4 7 】

(他の成分)

硬化性をより一層高めるために、本発明に係る感光性組成物は、カルボキシル基を有する重合性重合体 (A) とは異なる成分として、重合性単量体を含むことが好ましい。本発明に係る感光性組成物は、カルボキシル基を有する重合性重合体 (A) と重合性単量体との双方を含むことが好ましい。上記重合性単量体は重合性を有し、重合可能である。上記重合性単量体は特に限定されない。上記重合性単量体は、1 種のみが用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

【 0 0 4 8 】

上記重合性単量体における重合性不飽和基としては、例えば、(メタ) アクリロイル基及びビニルエーテル基などの重合性不飽和二重結合を有する官能基が挙げられる。中でも、レジスト膜の架橋密度を高めることができるため、(メタ) アクリロイル基が好ましい。

【 0 0 4 9 】

上記重合性不飽和基含有単量体は、(メタ) アクリロイル基を有する化合物であることが好ましい。上記 (メタ) アクリロイル基を有する化合物としては、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールもしくはプロピレングリコールなどのグリコールのジ (メタ) アクリレート変性物や、多価アルコール、多価アルコールのエチレンオキサイド付加物もしくは多価アルコールのプロピレンオキサイド付加物の多価 (メタ) アクリレート変性物や、フェノール、フェノールのエチレンオキサイド付加物もしくはフェノールのプロピレンオキサイド付加物の (メタ) アクリレート変性物や、グルセリンジグリシジルエーテルもしくはトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテルの (メタ) アクリレート変性物や、メラミン (メタ) アクリレートが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

上記多価アルコールとしては、例えば、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール及びトリス - ヒドロキシエチルイソシアヌレートが挙げられる。上記フェノールの (メタ) アクリレートとしては、例えば、フェノキシ (メタ) アクリレート及びビスフェノール A のジ (メタ) アクリレート変性物が挙げられる。

【 0 0 5 1 】

「 (メタ) アクリロイル」は、アクリロイルとメタクリロイルとを意味する。「 (メタ) アクリル」は、アクリルとメタクリルとを意味する。「 (メタ) アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとを意味する。

【 0 0 5 2 】

上記重合性単量体が含まれる場合には、該重合性単量体と上記カルボキシル基を有する重合性重合体 (A) との合計 1 0 0 重量 % 中、上記重合性単量体の含有量は好ましくは 5 重量 % 以上、好ましくは 5 0 重量 % 以下である。上記重合性単量体の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、感光性組成物を十分に硬化させることができる。さらに、レジスト膜の架橋密度が適度になり、十分な解像度を得ることができ、かつレジスト膜が黄変しにくくなる。

【 0 0 5 3 】

10

20

30

40

50

レジスト膜の切り出し加工性を高めるために、感光性組成物は、環状エーテル骨格を有する化合物を含むことが好ましい。また、上記環状エーテル骨格を有する化合物の使用により、感光性組成物の硬化性も良好になる。

【0054】

上記環状エーテル骨格を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂、ピキシレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、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、脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコン変性エポキシ樹脂及びε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂が挙げられる。上記環状エーテル骨格を有する化合物は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

10

【0055】

環状エーテル骨格を有する化合物は、重合性重合体(A)が有するカルボキシル基と反応して、感光性組成物を硬化させるように作用する。

【0056】

重合性重合体(A)100重量部に対して、上記環状エーテル骨格を有する化合物の含有量は好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは1重量部以上、好ましくは50重量部以下、より好ましくは30重量部以下である。上記環状エーテル骨格を有する化合物の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、レジスト膜の電気絶縁性をより一層高めることができる。

20

【0057】

高温に晒されたときにソルダーレジスト膜が黄変するおそれを小さくするために、本発明に係る感光性組成物は、酸化防止剤を含有することが好ましい。上記酸化防止剤は、ルイス塩基性部位を有することが好ましい。レジスト膜の黄変をより一層抑制する観点からは、上記酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤及びアミン系酸化防止剤からなる群から選択された少なくとも1種であることが好ましい。レジスト膜の黄変をさらに一層抑制する観点からは、上記酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤であることが好ましい。すなわち、本発明に係る感光性組成物は、フェノール系酸化防止剤を含むことが好ましい。また、上記酸化防止剤として、フェノール系酸化防止剤を用いた場合には、フェノール系酸化防止剤以外の酸化防止剤を用いた場合と比較して、感光性組成物の消泡性及びハジキ特性の双方がより一層良好になる。

30

【0058】

上記フェノール系酸化防止剤の市販品としては、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、IRGANOX 245、IRGANOX 259、及びIRGANOX 295(以上、いずれもチバジャパン社製)、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-70、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-90、及びアデカスタブ AO-330(以上、いずれもADEKA社製)、Sumilizer GA-80、Sumilizer MDP-S、Sumilizer BBM-S、Sumilizer GM、Sumilizer GS(F)、及びSumilizer GP(以上、いずれも住友化学工業社製)、HOSTANOX O10、HOSTANOX O16、HOSTANOX O14、及びHOSTANOX O3(以上、いずれもクラリアント社製)、アンテージ BHT、アンテージ W-300、アンテージ W-400、及びアンテージ W500(以上、いずれも川口化学工業社製)、並びにSEENOX 224M、及びSEENOX 326M(以上、いずれもシプロ化成社製)等が挙げられる。

40

50

【0059】

上記リン系酸化防止剤としては、シクロヘキシルフォスフィン及びトリフェニルフォスフィン等が挙げられる。上記リン系酸化防止剤の市販品としては、アデアスタブ PEP-4C、アデアスタブ PEP-8、アデアスタブ PEP-24G、アデアスタブ PEP-36、アデアスタブ HP-10、アデアスタブ 2112、アデアスタブ 260、アデアスタブ 522A、アデアスタブ 1178、アデアスタブ 1500、アデアスタブ C、アデアスタブ 135A、アデアスタブ 3010、及びアデアスタブ TPP（以上、いずれも ADEKA 社製）、サンドスタブ P-EPQ、及びホスタノックス PAR24（以上、いずれもクラリアント社製）、並びに JP-312L、JP-318-0、JPM-308、JPM-313、JPP-613M、JPP-31、JPP-2000PT、及び JPH-3800（以上、いずれも城北化学工業社製）等が挙げられる。

10

【0060】

上記アミン系酸化防止剤としては、トリエチルアミン、ジシアンジアミド、メラミン、エチルジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン及び第四級アンモニウム塩誘導体等が挙げられる。

【0061】

上記カルボキシル基を有する重合性重合体（A）100重量部に対して、上記酸化防止剤の含有量は好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは5重量部以上、好ましくは30重量部以下、より好ましくは15重量部以下である。上記酸化防止剤の含有量が上記下限以上及び上限以下であると、耐熱黄変性により一層優れたレジスト膜を形成できる。

20

【0062】

本発明に係る感光性組成物は、溶剤を含有してもよい。溶剤の双極子モーメントは1Debye以上であることが好ましい。双極子モーメントが1Debye以上である溶剤の使用により、ポットライフに優れた感光組成物を提供できる。

【0063】

また、本発明に係る感光性組成物は、着色剤、充填剤、硬化剤、硬化促進剤、離型剤、表面処理剤、難燃剤、粘度調節剤、分散剤、分散助剤、表面改質剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、安定剤、カップリング剤、タレ防止剤又は蛍光体等を含んでもよい。

30

【0064】

さらに、本発明に係る感光性組成物は、第1の液と、第2の液とを有し、該第1,第2の液が混合されて用いられる2液混合型の感光性組成物であってもよい。2液混合型の感光性組成物の場合には、使用前に重合又は硬化反応が進行するのを抑制できる。このため、2液それぞれのポットライフを向上できる。また、本発明に係る感光性組成物は、第1の液のみを有する1液型の感光性組成物であってもよい。本発明に係る感光性組成物には、1液型の感光性組成物と2液混合型などの多液混合型の感光性組成物とが含まれる。

【0065】

2液混合型の感光性組成物の場合には、重合性重合体（A）と光重合開始剤（B）と酸化チタン（C）と第1のシリカ（D1）と第2のシリカ（D2）とポリジメチルシロキサン（E）とはそれぞれ、上記第1の液及び上記第2の液の内の少なくとも一方に含まれる。また、上記重合性単量体、上記環状エーテル骨格を有する化合物及び上記酸化防止剤が含まれる場合には、上記重合性単量体、上記環状エーテル骨格を有する化合物及び上記酸化防止剤はそれぞれ、上記第1の液及び上記第2の液の内の少なくとも一方に含まれる。

40

【0066】

上記第1,第2の液が混合された混合物は、感光性組成物であり、重合性重合体（A）と光重合開始剤（B）と酸化チタン（C）と第1のシリカ（D1）と第2のシリカ（D2）とポリジメチルシロキサン（E）とを含む。

【0067】

50

本発明に係る感光性組成物は、例えば、各配合成分を攪拌混合した後、3本ロールにて均一に混合することにより調製できる。

【0068】

感光性組成物を硬化させるために用いられる光源としては、紫外線又は可視光線等の活性エネルギー線を発光する照射装置が挙げられる。上記光源としては、例えば、超高圧水銀灯、Deep UVランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ及びエキシマレーザーが挙げられる。これらの光源は、感光性組成物の構成成分の感光波長に応じて適宜選択される。光の照射エネルギーは、所望とする膜厚又は感光性組成物の構成成分により適宜選択される。光の照射エネルギーは、一般に、 $10 \sim 3000 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲内である。

10

【0069】

(LEDデバイス)

本発明に係る感光性組成物は、LEDデバイスのレジスト膜を形成するために好適に用いられ、ソルダーレジスト膜を形成することにより好適に用いられる。本発明に係る感光性組成物は、レジスト組成物であることが好ましく、ソルダーレジスト組成物であることが好ましい。

【0070】

本発明に係るプリント配線板は、回路を表面に有するプリント配線板本体と、該プリント配線板本体の上記回路が設けられた表面に積層されたソルダーレジスト膜とを備える。該ソルダーレジスト膜が、本発明に係る感光性組成物により形成されている。

20

【0071】

図1に、本発明の一実施形態に係る感光性組成物を用いて形成されたソルダーレジスト膜を有するLEDデバイスの一例を模式的に部分切欠正面断面図で示す。

【0072】

図1に示すLEDデバイス1では、基板2の上面2aに、感光性組成物により形成されたレジスト膜3が積層されている。レジスト膜3は、パターン膜である。よって、基板2の上面2aの一部の領域では、レジスト膜3は形成されていない。レジスト膜3が形成されていない部分の基板2の上面2aには、電極4a, 4bが設けられている。基板2は、プリント配線板本体であることが好ましい。

【0073】

レジスト膜3の上面3aに、LEDチップ7が積層されている。レジスト膜3を介して、基板2上にLEDチップ7が積層されている。LEDチップ7の下面7aの外周縁には、端子8a, 8bが設けられている。はんだ9a, 9bにより、端子8a, 8bが電極4a, 4bと電気的に接続されている。この電気的な接続により、LEDチップ7に電力を供給できる。

30

【0074】

以下、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を明らかにする。本発明は以下の実施例に限定されない。

【0075】

実施例及び比較例では、以下の材料1)~15)を用いた。

40

【0076】

1) アクリルポリマー1 (カルボキシル基を有する重合性重合体、下記合成例1で得られたアクリルポリマー1)

【0077】

(合成例1)

温度計、攪拌機、滴下ポート及び還流冷却器を備えたフラスコに、溶剤であるエチルカルビトールアセテートと、触媒であるアゾビスイソブチロニトリルとを入れ、窒素雰囲気下で80 に加熱し、メタクリル酸とメチルメタクリレートとを30:70のモル比で混合したモノマーを2時間かけて滴下した。滴下後、1時間攪拌し、温度を120 に上げた。その後、冷却した。得られた樹脂の全てのモノマー単位の総量のモル量に対するモル

50

比が10となる量のグリシジルアクリレートを加え、触媒として臭化テトラブチルアンモニウムを用い100で30時間加熱して、グリシジルアクリレートとカルボキシル基とを付加反応させた。冷却後、フラスコから取り出して、固形分酸価60mg KOH/g、重量平均分子量15000、二重結合当量1000のカルボキシル基含有樹脂を50重量%（不揮発分）含む溶液を得た。以下、この溶液をアクリルポリマー1と呼ぶ。

【0078】

2) DPHA（アクリルモノマー、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、比重1.1）

3) TPO（光ラジカル発生剤である光重合開始剤、BASFジャパン社製）

4) 828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱化学社製、比重1.2）

5) CR-50（酸化チタン、石原産業社製、塩素法により製造されたルチル型酸化チタン）

6) R202（シリカ、日本アエロジル社製、一次粒径14nm）

7) RX50（シリカ、日本アエロジル社製、一次粒径40nm）

8) 5X（シリカ、龍森社製、一次粒径1.5μm）

9) VX-S（シリカ、龍森社製、一次粒径4μm）

10) AA（シリカ、龍森社製、一次粒径6μm）

11) KF-96（ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製）

12) KS-7710（コンパウンド型シリコンオイル、ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製）

13) IRGANOX 1010（フェノール系酸化防止剤、チバジャパン社製）

14) IRGAFOS 168（リン系酸化防止剤、チバジャパン社製）

15) エチルカルビトールアセテート（溶剤、双極子モーメント1Debye以上、比重1.0）

【0079】

（実施例1）

合成例1で得られたアクリルポリマー1を15重量部と、DPHA（ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート）5重量部と、TPO（光ラジカル発生剤である光重合開始剤、BASFジャパン社製）2重量部と、828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱化学社製）8重量部と、CR-50（酸化チタン、石原産業社製）40重量部と、R202（シリカ、日本アエロジル社製、一次粒径14nm）3重量部と、VX-S（シリカ、龍森社製、一次粒径4μm）15重量部と、KS-7710（コンパウンド型シリコンオイル、ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製）1重量部と、エチルカルビトールアセテート30重量部とを配合し、混合機（練太郎SP-500、シンキー社製）にて3分間混合した後、3本ロールにて混合し、混合物を得た。その後、SP-500を用いて、得られた混合物を3分間脱泡することにより、感光性組成物であるレジスト材料を得た。

【0080】

（実施例2～10及び比較例1～3）

使用した材料の種類及び配合量を下記の表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、レジスト材料を得た。

【0081】

（評価）

（1）粘度

粘度計（東機産業社製「TVE22L」）を用いて、得られたレジスト材料のせん断速度1rpmにおける25での粘度1(mPa·s)と、せん断速度10rpmにおける25での粘度を10(mPa·s)とを測定した。

【0082】

（2）消泡性

表面に銅箔が貼り付けられている100mm×100mmのFR-4基板を用意した。

また、得られたレジスト材料を50回手動で攪拌した。攪拌直後のレジスト材料を、上記FR-4基板の銅箔が貼り付けられている面に、スクリーン印刷により塗布して、レジスト材料層を形成した。その後、室温(25℃)で1分間放置した後、印刷された100mm×100mmの領域のレジスト材料層中において、直径0.5mm以上の泡が存在するか否かを目視により観察した。泡の個数に応じて、レジスト材料(感光性組成物)の消泡性を下記の基準で判定した。

【0083】

[消泡性の判定基準]

○ : 泡が確認されない

○ : 泡が1~20個確認された

× : 泡が21個以上確認された

10

【0084】

(3) ハジキ特性

上記(2)消泡性の評価に用いたFR-4基板の銅箔が貼り付けられている面に、離型フィルムであるPETフィルムを貼り付けた。また、得られたレジスト材料を50回手動で攪拌した。攪拌直後のレジスト材料を、上記FR-4基板上のPETフィルム上に、スクリーン印刷により印刷して、レジスト材料層を形成した。印刷後、室温(25℃)で1時間放置し、レジスト材料層のPETフィルムの表面に対するハジキの状態を目視により確認した。すなわち、印刷領域の端縁から、外側に広がっている場合、又は端縁から外側にレジスト材料の液滴が分離している場合、ハジキが生じているとみなした。このハジキの状態について、上記印刷領域の端縁から外側に広がっているレジスト材料層の最外側端縁までの距離、又は上記印刷領域の端縁から外側に位置しているレジスト材料液滴までの距離をハジキ距離とした。ハジキ特性を、以下の3段階の基準で判定した。

20

【0085】

[ハジキ特性の判定基準]

○ : ハジキ距離が10mm未満

○ : ハジキ距離が10mm以上、20mm未満

× : ハジキ距離が20mm以上

【0086】

結果を下記の表1に示す。なお、下記の表1において、粘度比(η_1 / η_{10})は、せん断速度1rpmにおける25℃での粘度 η_1 (mPa·s)の、せん断速度10rpmにおける25℃での粘度 η_{10} (mPa·s)に対する比を示す。また、下記の表1において、含有量比(C_1 / C_2)は、感光性組成物100重量%中の第1のシリカの含有量(重量%) C_1 の、感光性組成物100重量%中の第2のシリカの含有量(重量%) C_2 に対する比を示す。

30

【0087】

【 表 1 】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	比較例 1	比較例 2	比較例 3
アクリルポリマー	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
アクリルモノマー	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
光重合開始剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
エポキシ樹脂	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
酸化チタン	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
配合成分 (重量部)	3	3	3	3	8	1	10	3	3	3	3	3	3
								3					
シリカ										15			
	15	15	15	15	10	20	7	15			15		15
									15				
ポリジメチルシロキサン	1	1	1	1							1	1	
フェノール系酸化防止剤	1				1	1	1	1	1	1			
リン系酸化防止剤			1										
溶剤				1									
エチルカルビトールアセテート	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
粘度比(η1/η10)	1.30	1.25	1.31	1.24	1.45	1.15	1.62	1.23	1.32	1.41	1.04	1.09	1.26
含有量比(C1/C2)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.80	0.05	1.43	0.20	0.20	0.20	-	-	0.20
消泡性	〇〇	〇	〇〇	〇	〇〇	〇〇	〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇	〇	×
ハジキ特性	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇	〇〇	〇〇	〇〇	〇〇	×	×	〇〇

10

20

30

40

【 0 0 8 8 】

なお、実施例 1 ~ 10 では、1 液型のレジスト材料を作製した。実施例 1 ~ 10 におい

50

て、エポキシ樹脂以外の成分を第 1 の液に配合し、エポキシ樹脂を第 2 の液に配合して、第 1 の液と第 2 の液とに分けて 2 液型のレジスト材料を得て、使用直前に、第 1 , 第 2 の液を混合して同様の評価を行ったところ、評価結果は 1 液型のレジスト材料と 2 液型のレジスト材料とで同じであった。

【符号の説明】

【 0 0 8 9 】

1 ... L E D デバイス

2 ... 基板

2 a ... 上面

3 ... レジスト膜

3 a ... 上面

4 a , 4 b ... 電極

7 ... L E D チップ

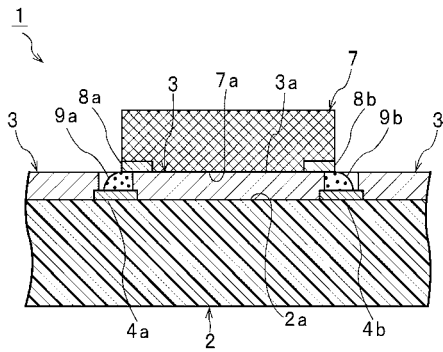
7 a ... 下面

8 a , 8 b ... 端子

9 a , 9 b ... はんだ

10

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 高 橋 駿夫

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 渡邊 貴志

大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H125 AC36 AC44 AC45 AD07 AE15P AM86P AN36P AP10P AP11P BA09P
BA20P CA13 CC01 CC13 CD15P CD29P CD31 CD40
5E314 AA27 AA42 AA45 BB02 BB11 CC01 FF01 FF04 FF05 GG24
GG26