

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年8月11日(11.08.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/096206 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
C08K 9/00 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/000568
- (22) 国際出願日: 2011年2月2日(02.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-025485 2010年2月8日(08.02.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 太陽ホールディングス株式会社(TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1768508 東京都練馬区羽沢二丁目7番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 伊藤 信人(ITO, Nobuhito) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 岡本 大地(OKAMOTO, Daichi) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 吉田 貴大(YOSHIDA, Takahiro) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP). 有馬 聖夫(ARIMA, Masao) [JP/JP]; 〒3550215 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地太陽インキ製造株式会社内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 天城国際特許事務所 (AMAGI INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地ソリッドスクエア 東館4階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2011/096206 A1

- (54) Title: PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION, DRY FILM, CURED ARTICLE, AND PRINTED WIRING BOARD
- (54) 発明の名称: 光硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物及びプリント配線板
- (57) Abstract: Disclosed are: a photocurable resin composition which can be developed with an alkali, has excellent resolution properties, and enables the production of a cured article having excellent (wet) heat resistance and thermal impact resistance; a dry film; a cured product of the composition; and a printed wiring board produced using the cured product. The photocurable resin composition is characterized by comprising a resin containing a carboxyl group, a photopolymerization initiator, and surface-treated neuburg siliceous earth particles.
- (57) 要約: アルカリ現像可能で優れた解像性を有するとともに、耐(湿)熱性、冷熱衝撃耐性に優れた硬化物を形成することが可能な光硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、及びこれらの硬化物と、これらの硬化物を用いたプリント配線板を提供する。本発明の光硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基含有樹脂と、光重合開始剤と、表面処理が施されたノイブルグ珪土粒子とを含有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

光硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物及びプリント配線板

技術分野

[0001] 本発明は、例えばソルダーレジストなどに用いられる光硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、及びこれらの硬化物と、これらの硬化物を用いたプリント配線板に関する。

背景技術

[0002] 近年、一部の民生用プリント配線板や、ほとんどの産業用プリント配線板のソルダーレジストにおいて、高精度、高密度の観点から、紫外線照射後、現像することにより画像形成し、熱及び／又は光照射で仕上げ硬化（本硬化）する液状現像型ソルダーレジストが使用されている。また、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て、ソルダーレジストの作業性の向上や高性能化が要求されている。

[0003] 一方、環境問題への配慮から、現像液としてアルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型のフォトソルダーレジストが主流になっている。このようなアルカリ現像型のフォトソルダーレジストとして、一般にエポキシ樹脂の変性により誘導されたエポキシアクリレート変性樹脂が用いられている。

[0004] 例えば、特許文献 1 には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤及びエポキシ化合物からなるソルダーレジスト組成物が報告されている。また、特許文献 2 には、サリチルアルデヒドと一価フェノールとの反応生成物にエピクロロヒドリンを反応させて得られたエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加し、さらに多塩基性カルボン酸又はその無水物を反応させて得られる感光性樹脂、光重合開始剤、有機溶剤などからなるソルダーレジスト組成物が開示されている。

[0005] しかしながら、現行のアルカリ現像型のフォトソルダーレジストは、従来

の熱硬化型、溶剤現像型のものに比べて、耐アルカリ性、耐水性、耐熱性など、耐久性の点では十分とはいえない。これは、アルカリ現像型フォトソルダーレジストはアルカリ現像可能にするために、親水性基を有するものが主成分となっており、薬液、水、水蒸気などが浸透し易いことから、アルカリ耐性など耐薬品性や、レジスト皮膜と銅との密着性を低下させるためと考えられる。

[0006] 特に、BGA（ボール・グリッド・アレイ）やCSP（チップ・スケール・パッケージ）などの半導体パッケージにおいては、特に耐湿熱性が要求される。しかしながら、現状においては、高温高温下で行われるPCT（プレッシャークッカー試験）では、数時間～十数時間程度しかもたない。また、高温加湿条件下電圧を印加して行われるHAST（高度加速寿命試験）では、ほとんどの場合、数時間でマイグレーションの発生による不良が確認されている。

[0007] さらに、表面実装への移行や、環境問題への配慮に伴う鉛フリーはんだの使用などに伴い、パッケージ内外部の到達温度は著しく高くなる。そして、熱履歴により塗膜が劣化、若しくは特性が変化し、剥がれが発生したり、PCT耐性やHAST耐性が劣化するという問題が生じる。

[0008] また、ソルダーレジストと、銅、シリコンチップ、基材や、アンダーフィルなどの基板形成材料との線膨張係数（CTE）の差が大きく、TCT（サーマルサイクル試験）においてレジストにクラックが生じるという問題がある。これに対して、ソルダーレジストに硫酸バリウムや破砕シリカ、あるいは溶融シリカなどの無機フィラーを高充填することにより、CTEを低下させることが可能である。しかしながら、一方で、これらの無機フィラーは光反応を阻害し、解像性を低下させることから、高充填は困難であるという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開昭61-243869号公報（特許請求の範囲）

特許文献2：特開平3-250012号公報（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、このような従来技術の問題に鑑みなされたものであり、アルカリ現像可能で優れた解像性を有するとともに、耐（湿）熱性、冷熱衝撃耐性に優れた硬化物を形成することが可能な光硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、及びこれらの硬化物と、これらの硬化物を用いたプリント配線板を提供するものである。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明の一態様の光硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基含有樹脂と、光重合開始剤と、ノイブルグ珪土粒子とを含有することを特徴とするものである。このような構成により、アルカリ現像可能で優れた解像性を有するとともに、耐（湿）熱性、冷熱衝撃耐性に優れた硬化物を形成することが可能となる。
- [0012] 本発明の一態様の光硬化性樹脂組成物において、ノイブルグ珪土粒子は、表面処理が施されていることが好ましい。表面処理が施されることにより、樹脂との濡れ性を向上させることが可能となる。
- [0013] また、本発明の一態様の光硬化性樹脂組成物において、さらにシランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤を含有することにより、樹脂との濡れ性を向上させることが可能となる。
- [0014] 本発明の一態様のドライフィルムは、上述の構成の光硬化性樹脂組成物をフィルム上に塗布乾燥して得られる乾燥塗膜を備えることを特徴とするものである。このような構成により、アルカリ現像可能で優れた解像性を有するとともに、耐（湿）熱性、冷熱衝撃耐性に優れた硬化物を形成することが可能となる。
- [0015] また、本発明の一態様の硬化物は、上述した構成の光硬化性樹脂組成物を基材上に塗布し、又は上述した構成のドライフィルムを基材上に貼り付けた後、活性エネルギー線照射により硬化させて得られることを特徴とするもの

である。このような構成により、耐（湿）熱性、冷熱衝撃耐性を得ることが可能となる。

- [0016] さらに、本発明の一態様のプリント配線板は、このような硬化物を備えることを特徴とするものである。このような構成により、耐（湿）熱性、冷熱衝撃耐性を有し、熱履歴による劣化、変性を抑えることが可能となる。

発明の効果

- [0017] 本発明の一態様によれば、アルカリ現像可能で優れた解像性を有するとともに、耐（湿）熱性、冷熱衝撃耐性に優れた硬化物を形成することが可能な光硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、及びこれらの硬化物と、これらの硬化物を用いたプリント配線板を得ることが可能となる。

発明を実施するための形態

- [0018] 以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

本発明の一実施形態の光硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基含有樹脂と、光重合開始剤と、ノイブルグ珪土粒子とを含有することを特徴とするものである。

- [0019] ここで、カルボキシル基含有樹脂としては、公知のカルボキシル基を含む樹脂を用いることができる。このうち、エポキシ樹脂を出発原料として使用していないカルボキシル基含有樹脂を用いることが望ましい。このようなカルボキシル基含有樹脂は、ハロゲン化物イオン含有量が非常に少なく、絶縁信頼性の劣化を抑えることができる。特に、分子中にエチレン性不飽和二重結合を有するカルボキシル基含有感光性樹脂が、光硬化性や耐現像性の面から好ましい。そして、その不飽和二重結合は、アクリル酸もしくはメタアクリル酸又はそれらの誘導体由来のものが好ましい。なお、エチレン性不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のみを用いる場合、組成物を光硬化性とするためには、後述するような分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（感光性モノマー）を併用する必要がある。

- [0020] 本実施形態に用いることができるカルボキシル基含有樹脂の具体例としては、以下に列挙するような化合物（オリゴマー及びポリマーのいずれでもよ

い)が挙げられる。

[0021] (1) 後述するような2官能又はそれ以上の多官能(固形)エポキシ樹脂に(メタ)アクリル酸を反応させ、側鎖に存在する水酸基に無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸などの2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有感光性樹脂。

(2) 後述するような2官能(固形)エポキシ樹脂の水酸基を、さらにエピクロロヒドリンでエポキシ化した多官能エポキシ樹脂に、(メタ)アクリル酸を反応させ、生じた水酸基に2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有感光性樹脂。

(3) 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に、1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基と1個のフェノール性水酸基を有する化合物と、(メタ)アクリル酸などの不飽和基含有モノカルボン酸とを反応させ、得られた反応生成物のアルコール性水酸基に対して、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、アジピン酸などの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。

(4) ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ノボラック型フェノール樹脂、ポリ-p-ヒドロキシステレン、ナフトールとアルデヒド類の縮合物、ジヒドロキシナフタレンとアルデヒド類との縮合物などの1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、エチレンオキシド、プロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドとを反応させて得られる反応生成物に、(メタ)アクリル酸などの不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られる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。

(5) 1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物とを反応させて得られる反応生成物に、不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られる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。

(6) 脂肪族ジイソシアネート、分岐脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネートなどのジイソシアネート化合物と、ポリカーボネート系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、アクリル系ポリオール、ビスフェノールA系アルキレンオキシド付加体ジオール、フェノール性ヒドロキシル基及びアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物などのジオール化合物の重付加反応によるウレタン樹脂の末端に、酸無水物を反応させてなる末端カルボキシル基含有ウレタン樹脂。

(7) ジイソシアネートと、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酪酸などのカルボキシル基含有ジアルコール化合物と、ジオール化合物との重付加反応によるカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合成中に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどの分子中に1つの水酸基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を加え、末端(メタ)アクリル化したカルボキシル基含有ウレタン樹脂。

(8) ジイソシアネートと、カルボキシル基含有ジアルコール化合物と、ジオール化合物との重付加反応によるカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合成中に、イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリアクリレートの等モル反応物など、分子中に1つのイソシアネート基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を加え、末端(メタ)アクリル化したカルボキシル基含有ウレタン樹脂。

(9) (メタ)アクリル酸などの不飽和カルボン酸と、スチレン、 α -メチルスチレン、低級アルキル(メタ)アクリレート、イソブチレンなどの不飽和基含有化合物との共重合により得られるカルボキシル基含有樹脂。

(10) 後述するような多官能オキセタン樹脂に、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸などのジカルボン酸を反応させ、生じた1級の水酸基に、2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有ポリエステル樹脂に、さらにグリシジル(メタ)アクリレート、 α -メチルグリシジル(メタ)ア

クリレートなどの1分子中に1つのエポキシ基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂。

(11) 上述した(1)～(10)のカルボキシル基含有樹脂に、1分子中に環状エーテル基と(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加させたカルボキシル基含有感光性樹脂。

[0022] なお、ここで(メタ)アクリレートとは、アクリレート、メタクリレート及びそれらの混合物を総称する用語で、以下他の類似の表現についても同様である。

このようなカルボキシル基含有樹脂の中でも、上述したように、エポキシ樹脂を出発原料として用いていないカルボキシル基含有樹脂を好適に用いることができる。従って、上述したカルボキシル基含有樹脂の具体例のうち、(4)～(8)を特に好適に用いることができる。

[0023] このように、エポキシ樹脂を出発原料として用いないことにより、塩素イオン不純物量を例えば100ppm以下と非常に少なく抑えることができる。本実施形態に好適に用いられるカルボキシル基含有樹脂の塩素イオン不純物含有量は0～100ppm、より好ましくは0～50ppm、さらに好ましくは0～30ppmである。

[0024] また、エポキシ樹脂を出発原料として用いないことにより、水酸基を含まない樹脂を容易に得ることができる。一般的に水酸基の存在は水素結合による密着性の向上など優れた特徴も有しているが、著しく耐湿性を低下させることが知られており、水酸基を含まないことにより、耐湿性を向上させることが可能となる。

[0025] さらに、水酸基を多く含むカルボキシル基含有樹脂に比べて、水酸基を含まないカルボキシル基含有樹脂は、ノイブルグ珪土粒子とシランカップリング剤の処理若しくは添加した際に、優れたPCT耐性を得ることができる。これは、水酸基を多く含むカルボキシル基含有樹脂の場合、シランカップリング剤のシラノール基が、フィラー表面でなく樹脂の水酸基と反応して、フィラーと樹脂の結合に有効に作用しないためと考えられる。また、別の側面

では、水酸基を含まないカルボキシル基含有樹脂は、シランカップリング剤に対して安定であり、保存安定性の観点からも有効であるといえる。

[0026] 具体的には、塩素イオン不純物を含まないフェノールノボラック樹脂をアルキルオキシド変性したフェノール樹脂を、部分的にアクリル化し、酸無水物を導入することにより、二重結合等量300~550、酸価40~120 mg KOH/gの範囲で、理論上水酸基を有さない樹脂を得ることが可能である。なお、塩素イオン不純物を含まないフェノールノボラック樹脂は、容易に入手することができる。

[0027] 一方、一般的なソルダーレジストに使用されているエポキシアクリレート変性樹脂を用いた場合、類似のフェノールノボラック樹脂より合成されたエポキシ樹脂のエポキシ基を全てアクリル化し、全ての水酸基に酸無水物を導入すると、二重結合等量400~500で酸価が非常に大きくなってしまい、露光後でも耐現像性を有する塗膜が得られなくなる。さらには、酸価が高いことから、耐水性に劣り、絶縁信頼性、PCT耐性を著しく低下させる。すなわち、類似のフェノールノボラック型エポキシ樹脂より誘導されたエポキシアクリレート系樹脂から完全に水酸基を無くすことは、非常に困難である。

[0028] なお、ホスゲンを出発原料として用いていないイソシアネート化合物、エピハロヒドリンを使用しない原料から合成され、塩素イオン不純物量が0~30 ppmのカルボキシル基含有ウレタン樹脂も好適に用いられる。このようなウレタン樹脂において、水酸基とイソシアネート基の当量を合わせることで、水酸基を含まない樹脂を容易に合成することができる。

[0029] また、ウレタン樹脂の合成の際に、ジオール化合物としてエポキシアクリレート変性原料を使用することもできる。塩素イオン不純物は入ってしまうが、塩素イオン不純物量をコントロールできるといった点から使用することは可能である。

[0030] このような観点から、例えば半導体パッケージ用ソルダーレジストとしてより優れたPCT耐性、HAST耐性、冷熱衝撃耐性を有するソルダーレジ

スト組成物を得るためには、上述したカルボキシル基含有樹脂（４）～（８）を、より好適に用いることができる。

[0031] また、先に示した不飽和基含有化合物との共重合により得られるカルボキシル基含有樹脂（９）に対し、一分子中に環状エーテル基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物として３，４－エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレートとを反応させたカルボキシル基含有感光性樹脂も、脂環式エポキシを使用していることから、塩素イオン不純物が少なく、好適に用いることができる。

[0032] 一方、カルボキシル基含有樹脂（９）に、１分子中に環状エーテル基と（メタ）アクリロイル基を有する化合物としてグリシジルメタアクリレートとを反応させたものや、不飽和基含有化合物としてグリシジルメタアクリレートとを共重合させたものは、塩素イオン不純物量が多くなる懸念がある。

このようなカルボキシル基含有樹脂は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数のカルボキシル基を有するため、アルカリ水溶液による現像が可能である。

[0033] また、このようなカルボキシル基含有樹脂の酸価は、４０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。カルボキシル基含有樹脂の酸価が４０ｍｇＫＯＨ／ｇ未満であると、アルカリ現像が困難となる。一方、１５０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、現像液による露光部の溶解が進むために、必要以上にラインが痩せ、場合によっては、露光部と未露光部の区別なく現像液で溶解剥離してしまい、正常なレジストパターンの描画が困難となる。より好ましくは、０～１３０ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0034] また、このようなカルボキシル基含有樹脂の重量平均分子量は、樹脂骨格により異なるが、一般的に２，０００～１５０，０００であることが好ましい。重量平均分子量が２，０００未満であると、タックフリー性能が劣ることがあり、露光後の塗膜の耐湿性が悪く、現像時に膜減りが生じ、解像度が大きく劣ることがある。一方、重量平均分子量が１５０，０００を超えると、現像性が著しく悪くなるることがあり、貯蔵安定性が劣ることがある。より

好ましくは、5,000～100,000である。

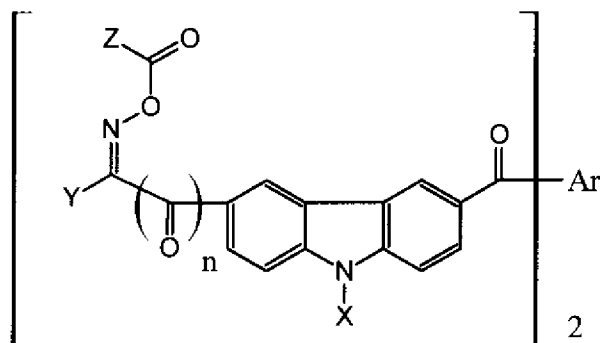
[0035] このようなカルボキシル基含有樹脂の配合量は、全組成物中に、20～60質量%であることが好ましい。20質量%より少ない場合、塗膜強度が低下してしまう。一方、60質量%より多い場合、粘性が高くなり、塗布性などが低下してしまう。より好ましくは、30～50質量%である。

[0036] 本実施形態に用いられる光重合開始剤としては、オキシムエステル基を有するオキシムエステル系光重合開始剤、 α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤を使用することができ、これらのうち少なくとも1種以上用いることが好ましい。

[0037] オキシムエステル系光重合開始剤としては、市販品として、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のCGI-325、イルガキュア（登録商標）OXE01、イルガキュアOXE02、アデカ社製のN-1919、アデカークルズ（登録商標）NCI-831などが挙げられる。

[0038] また、分子内に2個のオキシムエステル基を有する光重合開始剤も好適に用いることができ、具体的には、下記一般式で表されるカルバゾール構造を有するオキシムエステル化合物が挙げられる。

[化1]



（式中、Xは、水素原子、炭素数1～17のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、フェニル基、フェニル基（炭素数1～17のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、アミノ基、炭素数1～8のアルキル基を持つアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基により置換されている）、ナフチル基

(炭素数 1～17 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～8 のアルキル基を持つアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基により置換されている) を表し、Y、Z はそれぞれ、水素原子、炭素数 1～17 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、ハロゲン基、フェニル基、フェニル基 (炭素数 1～17 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～8 のアルキル基を持つアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基により置換されている)、ナフチル基 (炭素数 1～17 のアルキル基、炭素数 1～8 のアルコキシ基、アミノ基、炭素数 1～8 のアルキル基を持つアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基により置換されている)、アンスリル基、ピリジル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基を表し、Ar は、炭素数 1～10 のアルキレン、ビニレン、フェニレン、ビフェニレン、ピリジレン、ナフチレン、チオフェン、アントリレン、チエニレン、フリレン、2, 5-ピロールージイル、4, 4'-スチルベン-ジイル、4, 2'-スチレン-ジイルを表し、n は 0 又は 1 の整数である)

[0039] 特に、式中、X、Y が、それぞれ、メチル基又はエチル基であり、Z はメチル又はフェニルであり、n は 0 であり、Ar は、フェニレン、ナフチレン、チオフェン又はチエニレンであることが好ましい。

[0040] このようなオキシムエステル系光重合開始剤の配合量は、カルボキシル基含有樹脂 100 質量部に対して、0.01～5 質量部とすることが好ましい。0.01 質量部未満であると、銅上での光硬化性が不足し、塗膜が剥離するとともに、耐薬品性などの塗膜特性が低下する。一方、5 質量部を超えると、ソルダーレジスト塗膜表面での光吸収が激しくなり、深部硬化性が低下する傾向がある。より好ましくは、0.5～3 質量部である。

[0041] α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤としては、具体的には、2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1、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、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン

、N，N-ジメチルアミノアセトフェノンなどが挙げられる。市販品としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア907、イルガキュア369、イルガキュア379などが挙げられる。

[0042] アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、具体的には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、ビス(2，4，6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2，6-ジメトキシベンゾイル)-2，4，4-トリメチルーペンチルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。市販品としては、BASF社製のルシリン(登録商標)TPO、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュア819などが挙げられる。

[0043] これら α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤の配合量は、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、0.01~15質量部であることが好ましい。0.01質量部未満であると、同様に銅上での光硬化性が不足し、塗膜が剥離するとともに、耐薬品性などの塗膜特性が低下する。一方、15質量部を超えると、十分なアウトガスの低減効果が得られず、さらにソルダーレジスト塗膜表面での光吸収が激しくなり、深部硬化性が低下する傾向がある。より好ましくは0.5~10質量部である。

[0044] その他、本実施形態の光硬化性樹脂組成物に好適に用いることができる光重合開始剤、光開始助剤及び増感剤としては、ベンズイン化合物、アセトフェノン化合物、アントラキノン化合物、チオキサントン化合物、ケタール化合物、ベンゾフェノン化合物、3級アミン化合物、及びキサントン化合物などを挙げることができる。

[0045] ベンズイン化合物としては、具体的には、例えばベンズイン、ベンズインメチルエーテル、ベンズインエチルエーテル、ベンズインイソプロピルエーテルなどが挙げられる。

[0046] アセトフェノン化合物としては、具体的には、例えばアセトフェノン、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

ーフェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノンなどが挙げられる。

[0047] アントラキノン化合物としては、具体的には、例えば2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-*t*-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンなどが挙げられる。

[0048] チオキサントン化合物としては、具体的には、例えば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などが挙げられる。

[0049] ケタール化合物としては、具体的には、例えばアセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどが挙げられる。

[0050] ベンゾフェノン化合物としては、具体的には、例えばベンゾフェノン、4-ベンゾイルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-エチルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-プロピルジフェニルスルフィドなどが挙げられる。

[0051] 3級アミン化合物としては、具体的には、例えばエタノールアミン化合物、ジアルキルアミノベンゼン構造を有する化合物、例えば、市販品では、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン（日本曹達（株）製ニツソキューア（登録商標）MABP）、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（保土谷化学工業（株）製EAB）などのジアルキルアミノベンゾフェノン、7-（ジエチルアミノ）-4-メチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン（7-（ジエチルアミノ）-4-メチルクマリン）などのジアルキルアミノ基含有クマリン化合物、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬（株）製カヤキューア（登録商標）EPA）、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル（インターナショナルバイオーシンセティックス社製Quantacure DMB）、4-ジメチルアミノ安息香酸（*n*-ブトキシ）エチル（インターナショナルバイオーシンセティックス社製Quantacure BEA）、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエチルエステル（日本化薬（株）製カヤキューアDMBI）、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル（

Van Dyk社製Esolol 507)などが挙げられる。

- [0052] これらのうち、チオキサントン化合物及び3級アミン化合物が好ましい。特に、チオキサントン化合物が含まれることにより、深部硬化性を向上させることができる。
- [0053] このようなチオキサントン化合物の配合量としては、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましい。チオキサントン化合物の配合量が20質量部を超えると、厚膜硬化性が低下するとともに、製品のコストアップに繋がる。より好ましくは、10質量部以下である。
- [0054] また、3級アミン化合物としては、ジアルキルアミノベンゼン構造を有する化合物が好ましく、中でも、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、最大吸収波長が350~450nmにあるジアルキルアミノ基含有クマリン化合物及びケトクマリン類が特に好ましい。
- [0055] ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物としては、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンが毒性が低いことから好ましい。ジアルキルアミノ基含有クマリン化合物は、最大吸収波長が350~410nmと紫外線領域にあるため、着色が少なく、無色透明な感光性組成物はもとより、着色顔料を用い、着色顔料自体の色を反映した着色ソルダーレジスト膜を得ることが可能となる。特に、7-(ジエチルアミノ)-4-メチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オンが、波長400~410nmのレーザー光に対して優れた増感効果を示すことから好ましい。
- [0056] このような3級アミン化合物の配合量としては、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、0.1~20質量部であることが好ましい。3級アミン化合物の配合量が0.1質量部未満であると、十分な増感効果を得ることができない傾向にある。一方、20質量部を超えると、3級アミン化合物による塗膜の表面での光吸収が激しくなり、深部硬化性が低下する傾向がある。より好ましくは、0.1~10質量部である。
- [0057] これらの光重合開始剤、光開始助剤及び増感剤は、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。

- [0058] このような光重合開始剤、光開始助剤、及び増感剤の総量は、カルボキシ基含有樹脂100質量部に対して35質量部以下であることが好ましい。35質量部を超えると、これらの光吸収により深部硬化性が低下する傾向にある。
- [0059] なお、これら光重合開始剤、光開始助剤、及び増感剤は、特定の波長を吸収するため、場合によっては感度が低くなり、紫外線吸収剤として働くことがある。しかしながら、これらは組成物の感度を向上させることだけの目的に用いられるものではない。必要に応じて特定の波長の光を吸収させて、表面の光反応性を高め、レジストのライン形状及び開口を垂直、テーパ状、逆テーパ状に変化させるとともに、ライン幅や開口径の加工精度を向上させることができる。
- [0060] 本実施形態に用いられるノイブルグ珪土粒子は、シリチン、シリコロイドと呼ばれる天然の結合物であり、球状のシリカと板状のカオリナイトが互いにゆるく結合した構造を有するものである。このような構造により、例えば硫酸バリウムや破碎、あるいは溶融シリカなどのフィラーでは得られない、優れた硬化物物性を付与することが可能になる。
- [0061] このようなノイブルグ珪土粒子は、硬化物の低CTE化に大きな効果を発揮するだけでなく、用いる樹脂類と屈折率($n=1.55$)が近いため、高充填しても解像性を低下させることがなく、物性の向上と優れた解像性の両立が可能となる。
- [0062] また、ノイブルグ珪土粒子は、シリカとカオリナイトから構成されることから、後述するシランカップリング剤が非常に有効に働き、樹脂類に対して十分な濡れ性を得ることができる。
- [0063] なお、従来フィラーとして使用されている硫酸バリウムやタルクは、シランカップリング剤の反応点であるシラノール基との親和性が低いため、シランカップリング処理による濡れ性や物性の向上をほとんど得ることができない。また、シリカは、シラノール基と反応し得るため、シランカップリング

剤の効果は充分認められるものの、屈折率が1.47であり、高信頼性のレジストに好適に使用される芳香環を多く含む感光性（カルボキシル基含有）樹脂の屈折率（1.52-1.59）より大きく異なる。従って、高充填することにより、例えばソルダーレジストの開口形状がハレーションをおこし、設計値より大きく外れた形状になり、高充填による物性向上は困難である。

[0064] このようなノイブルグ珪土粒子は、容易に入手可能であるが、鉱物であるため比較的粒径が大きい。しかしながら、粉砕することで容易に小径化することができるため、電子材料に使用する際に、適宜、最適な粒径にすることで、より好適に使用することができる。

[0065] 例えば、高信頼性が要求されるプリント配線板用の光硬化性樹脂組成物として用いる場合、粒径 $D_{50}=2.0\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。さらには、粗大な粒子を完全に除去するため、再度、ジェットミル、ビーズミル等分散機で分散、さらに分級、あるいはスラリーにして、ろ別して用いることが好ましい。そのとき、最大粒径は $5.0\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。最大粒径を $5.0\mu\text{m}$ 以下とすることにより、例えばソルダーレジストとして用いた場合、解像性が優れるだけでなく、開口側面からの粒子の突起物などが確認されず、非常にきれいなものを得ることができる。より好ましくは、 $3.0\mu\text{m}$ 以下である。

[0066] ノイブルグ珪土粒子の配合量は、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、5質量部以上、300部質量部以下であることが好ましい。5質量部未満ではその効果が確認されず、一方、300質量部を超えると光硬化性樹脂組成物として分散不良、また著しいチキソ性の向上などを引き起こすおそれがあるためである。より好ましくは、20~250質量部である。

[0067] ノイブルグ珪土粒子としては、例えば、シリチンV85、シリチンV88、シリチンN82、シリチンN85、シリチンN87、シリチンZ86、シリチンZ89、シリコロイドP87、シリチンN85ピュリス、シリチンZ86ピュリス、シリチンZ89ピュリス、シリコロイドP87ピュリス、（

いずれも商品名；ホフマンミネラル（Hoffmann-mineral）社製）などを挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0068] このようなノイブルグ珪土粒子は、樹脂類に対する十分な濡れ性を得るために、表面処理が施されていることが好ましい。例えば、アミノシラン、メルカプトシランや、ビニールシラン、メタクリルシラン、エポキシシラン、アルキルシランなどにより表面処理（シランカップリング処理）を行うことができる。

[0069] 表面処理が施されたノイブルグ珪土粒子としては、アクティジルVM56、アクティジルMAM、アクティジルMAM-R、アクティジルEM、アクティジルAM、アクティジルMM、アクティジルPF777（いずれも商品名；ホフマンミネラル（Hoffmann-mineral）社製）などを挙げることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0070] また、本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、ノイブルグ珪土粒子と樹脂類の濡れ性を向上させるため、シランカップリング剤を用いることができる。シランカップリング剤は、有機物(有機基)とケイ素から構成される化合物であり、分子中に2つ以上の異なる反応基を有する。そのため、通常では非常に結びつきにくい有機材料と無機材料を結ぶ仲介として働き、複合材料の強度向上、樹脂の改質、表面改質などに使用される。

[0071] 上述したように、ノイブルグ珪土粒子はシリカとカオリナイトから構成されることから、シランカップリング剤が非常に有効に働く。従って、シランカップリング剤を加えることで、樹脂類に対して十分な濡れ性を得ることができる。

[0072] 未(表面)処理のノイブルグ珪土粒子においては、シランカップリング剤を使用することで、表面処理が行われ、効果的に樹脂に対する濡れ性を向上させることができる。表面処理されたノイブルグ珪土粒子においても、さらなる濡れ性の向上を得ることができる。例えば、上述したように、ジェットミル、ビーズミルなどの分散機を用いて分散、分級する際に、表面積が増大す

るため、さらにシランカップリング剤を加えることにより、確実に表面処理を行うことができる。

[0073] シランカップリング剤の配合量は、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、0.1質量部以上、10部質量部以下であることが好ましい。0.1質量部未満では、その効果が確認されず、一方、10質量部を超えると、光硬化性樹脂組成物の増粘、あるいはコストアップになるためである。より好ましくは5質量部以下、あるいは、使用するノイブルグ珪土粒子の量に対して5重量%以下である。

[0074] シランカップリング剤に含有される有機基としては、例えば、ビニル基、エポキシ基、ステリル基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基、アミノ基、ウレイド基、クロロプロピル基、メルカプト基、ポリスルフィド基、イソシアネート基などが挙げられる。

[0075] シランカップリング剤の市販品としては、例えば、KA-1003、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBE-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-9103、KBM-573、KBM-575、KBM-6123、KBE-585、KBM-703、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007（いずれも商品名；信越シリコーン社製）などを挙げるることができる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0076] このように、ノイブルグ珪土粒子の表面処理、或いはシランカップリング剤の添加で、樹脂類に対する十分な濡れ性が得られることにより、樹脂類とノイブルグ珪土粒子との界面がなくなり、更なる絶縁信頼性、PCT耐性、硬化物物性などの諸特性の向上が可能となる。

[0077] なお、必要に応じて、塗膜や硬化物の物理的強度を上げるために、併せてその他のフィラーを配合してもよい。このようなフィラーとしては、公知の

無機又は有機フィラーが使用できるが、特に硫酸バリウム、球状シリカ及びタルクが好ましい。さらに、白色の外観や難燃性を得るために、酸化チタンや金属酸化物、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物をフィラーとしても使用することができる。

[0078] さらに、本実施形態の光硬化性樹脂組成物には、耐熱性を付与するために、熱硬化性成分を加えることができる。熱硬化性成分としては、イソシアネート、ブロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能オキセタン化合物、エピスルフィド樹脂、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体、マレイミド化合物、ベンゾオキサジン樹脂、カルボジイミド樹脂、シクロカーボネート化合物などの公知の熱硬化性樹脂が使用できる。

[0079] このうち、イソシアネート、ブロックイソシアネート化合物や、アミノ樹脂は、水酸基やあるいはカルボキシル基と容易に反応可能である。これらを反応させることで、強固な3次元ネットワークに組み込まれ、著しく柔軟性を付与した硬化物を得ることができる。

[0080] 特に、上述の熱硬化性成分の中で、1分子中に2個以上の環状エーテル基及び／又は環状チオエーテル基（以下、環状（チオ）エーテル基と略称する）を有するものが好ましい。これら環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化性成分は、市販されている種類が多く、その構造によって多様な特性を付与することができる。

[0081] このような分子中に2つ以上の環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化性成分は、分子中に3、4又は5員環の環状エーテル基、又は環状チオエーテル基のいずれか一方又は2種類の基を2個以上有する化合物であり、例えば、分子中に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する化合物、すなわち多官能エポキシ化合物、分子中に少なくとも2つ以上のオキセタニル基を有する化合物、すなわち多官能オキセタン化合物、分子中に2個以上のチオエーテル基を有する化合物、すなわちエピスルフィド樹脂などが挙げられる。

[0082] 多官能エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹

脂、ブロム化エポキシ樹脂、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、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールS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、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、ナフタレン基含有エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂、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、エポキシ変性のポリブタジエンゴム誘導体、CTBN変性エポキシ樹脂が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらの多官能エポキシ樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0083] 多官能オキセタン化合物としては、ビス〔(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕エーテル、ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕エーテル、1,4-ビス〔(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、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、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレートやそれらのオリゴマー又は共重合体などの多官能オキセタン類の他、オキセタンアルコールとノボラック樹脂、ポリ(p-ヒドロキシステレン)、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、又はシルセスキオキサンなどの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物などが挙げられる。その他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体なども挙げられる。これらの多官能オキセタン化合物は、単独又は

2種以上を併用することができる。

[0084] エピスルフィド樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エピスルフィド樹脂等が挙げられる。また、同様の合成方法を用いて、ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の酸素原子を硫黄原子に置き換えたエピスルフィド樹脂なども用いることができる。これらのエピスルフィド樹脂は、単独又は2種以上を併用することができる。

[0085] このような分子中に2つ以上の環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化性成分の配合量は、カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基1当量に対して、0.6～2.5当量であることが好ましい。分子中に2つ以上の環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化性成分の配合量が0.6未満である場合、ソルダーレジスト膜にカルボキシル基が残り、耐熱性、耐アルカリ性、電気絶縁性などが低下する。一方、2.5当量を超える場合、低分子量の環状（チオ）エーテル基が塗膜に残存することにより、塗膜の強度などが低下する。より好ましくは、0.8～2.0当量である。

[0086] さらに、好適に用いることができる熱硬化性成分として、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体などが挙げられる。例えばメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物及びメチロール尿素化合物などがある。さらに、アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物及びアルコキシメチル化尿素化合物は、それぞれのメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物及びメチロール尿素化合物のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については、特に限定されるものではなく、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基などとすることができる。特に人体や環境に優しいホルマリン濃度が0.2%以下のメラミン誘導体が好ましい。これらのメラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体は、単独又は2種以上を併用することができる。

- [0087] また、イソシアネート、ブロックイソシアネート化合物としては、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物、すなわちポリイソシアネート化合物、又は1分子中に2個以上のブロック化イソシアネート基を有する化合物、すなわちブロックイソシアネート化合物などが挙げられる。これらを用いることにより、組成物の光硬化性樹脂組成物の硬化性、及び得られる硬化物の強靱性を向上させることができる。
- [0088] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートが用いられる。
- [0089] 芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1, 5-ジイソシアネート、*o*-キシリレンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート及び2, 4-トリレンジイソシアネートが挙げられる。
- [0090] 脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)及びイソホロンジイソシアネートが挙げられる。
- [0091] 脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、ビスシクロヘプタントリイソシアネートが挙げられる。並びに先に挙げられたイソシアネート化合物のアダクト体、ビュレット体及びイソシアヌレート体が挙げられる。
- [0092] ブロックイソシアネート化合物に含まれるブロック化イソシアネート基は、イソシアネート基がブロック剤との反応により保護されて、一時的に不活性化された基である。所定温度に加熱されたときに、そのブロック剤が解離して、イソシアネート基が生成する。
- [0093] ブロックイソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物が用いられる。ブロック剤と反応し得るイソシアネート化合物としては、イソシアヌレート型、ビュレット型、アダクト型などが挙げられる。このイソシアネート化合物としては、例えば

、上述した芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネート又は脂環式ポリイソシアネートが用いられる。

[0094] イソシアネートブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノール及びエチルフェノールなどのフェノール系ブロック剤； ϵ -カプロラクタム、 δ -パレロラクタム、 γ -ブチロラクタム及び β -プロピオラクタムなどのラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチル及びアセチルアセトンなどの活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、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エチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチル及び乳酸エチルなどのアルコール系ブロック剤；ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサンオキシムなどのオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、 t -ブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノールなどのメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミドなどの酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミド及びマレイン酸イミドなどのイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミンなどのアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾールなどのイミダゾール系ブロック剤；メチレンイミン及びプロピレンイミンなどのイミン系ブロック剤などが挙げられる。

[0095] これらポリイソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0096] このようなポリイソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物の配合量は、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、1~100質量部であることが好ましい。配合量が1質量部未満の場合、十分な塗膜の強靱

性が得られず、一方、100質量部を超えた場合、保存安定性が低下する。より好ましくは、2~70質量部である。

- [0097] 本実施形態の光硬化性樹脂組成物には、水酸基やカルボキシル基とイソシアネート基との硬化反応を促進させるために、ウレタン化触媒を加えることができる。ウレタン化触媒としては、錫系触媒、金属塩化物、金属アセチルアセトネート塩、金属硫酸塩、アミン化合物、又は/及びアミン塩よりなる群から選択される1種以上のウレタン化触媒を使用することが好ましい。
- [0098] 錫系触媒としては、例えばスタナスオクトエート、ジブチル錫ジラウレートなどの有機錫化合物、無機錫化合物などが挙げられる。
- [0099] 金属塩化物としては、Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu又はAlからなる金属の塩化物で、例えば、塩化第二コバルト、塩化第一ニッケル、塩化第二鉄などが挙げられる。
- [0100] 金属アセチルアセトネート塩としては、Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu又はAlからなる金属のアセチルアセトネート塩であり、例えば、コバルトアセチルアセトネート、ニッケルアセチルアセトネート、鉄アセチルアセトネートなどが挙げられる。
- [0101] 金属硫酸塩としては、Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu又はAlからなる金属の硫酸塩で、例えば、硫酸銅などが挙げられる。
- [0102] アミン化合物としては、例えば、公知のトリエチレンジアミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 6 - ヘキサレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N, N, N', N'', N'' - ペンタメチルジエチレントリアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、N, N-ジメチルエタノールアミン、ジモルホリノジエチルエーテル、N-メチルイミダゾール、ジメチルアミノピリジン、トリアジン、N' - (2-ヒドロキシエチル) - N, N, N' - トリメチル - ビス(2-アミノエチル)エーテル、N, N-ジメチルヘキサノールアミン、N, N-ジメチルアミノエトキシエタノール、N, N, N' - トリメチル - N' - (2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン、N - (2-ヒドロキシエチル) - N, N', N

”、N”-テトラメチルジエチレントリアミン、N-(2-ヒドロキシプロピル)-N,N',N",N"-テトラメチルジエチレントリアミン、N,N,N'-トリメチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)プロパンジアミン、N-メチル-N'-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、ビス(N,N-ジメチルアミノプロピル)アミン、ビス(N,N-ジメチルアミノプロピル)イソプロパノールアミン、2-アミノキヌクリジン、3-アミノキヌクリジン、4-アミノキヌクリジン、2-キヌクリジオール、3-キヌクリジノール、4-キヌクリジノール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)イミダゾール、1-(2'-ヒドロキシエチル)-2-メチルイミダゾール、1-(2'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(3'-アミノプロピル)イミダゾール、1-(3'-アミノプロピル)-2-メチルイミダゾール、1-(3'-ヒドロキシプロピル)イミダゾール、1-(3'-ヒドロキシプロピル)-2-メチルイミダゾール、N,N-ジメチルアミノプロピル-N'-(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジメチルアミノプロピル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジメチルアミノプロピル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、N,N-ジメチルアミノエチル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミン、N,N-ジメチルアミノエチル-N',N'-ビス(2-ヒドロキシプロピル)アミン、メラミン又は/及びベンゾグアナミンなどが挙げられる。

- [0103] アミン塩としては、例えば、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7)の有機酸塩系のアミン塩などが挙げられる。
- [0104] これらウレタン化触媒の配合量は、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100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.5~10.0質量部である。
- [0105] 上述した分子中に2つ以上の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分を使用する場合、熱硬化触媒を含有することが好ましい。そのような熱硬

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など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などのアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジドなどのヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィンなどのリン化合物、ジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物、二環式アミジン化合物及びその塩などが挙げられる。

[0106] 特に、これらに限られるものではなく、エポキシ樹脂やオキセタン化合物の熱硬化触媒、もしくはエポキシ基及び／又はオキセタニル基とカルボキシル基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よい。また、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-2,4-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などのS-トリアジン誘導体を用いることもできる。また、これら密着性付与剤としても機能する化合物を熱硬化触媒と併用することが好ましい。

[0107] これら熱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)又は分子中に2つ以上の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.5~15.0質量部である。

[0108] さらに、本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、着色剤を配合することができる。着色剤としては、赤、青、緑、黄などの公知の着色剤を使用することができ、顔料、染料、色素のいずれでもよい。但し、環境負荷低減並びに人

体への影響の観点から、ハロゲンを含有しないことが好ましい。

[0109] 赤色着色剤としてはモノアゾ系、ジスアゾ系、アゾレーキ系、ベンズイミダゾロン系、ペリレン系、ジケトピロロピロール系、縮合アゾ系、アントラキノン系、キナクリドン系などが挙げられる。

[0110] 青色着色剤としては、フタロシアニン系、アントラキノン系が挙げられる。その他、金属置換もしくは無置換のフタロシアニン化合物も使用することができる。

[0111] 緑色着色剤としては、同様にフタロシアニン系、アントラキノン系、ペリレン系が挙げられる。その他、金属置換もしくは無置換のフタロシアニン化合物も使用することができる。

[0112] 黄色着色剤としては、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、アントラキノン系などが挙げられる。

[0113] その他、色調を調整する目的で、紫、オレンジ、茶色、黒などの着色剤を加えてもよい。

これらの着色剤の配合割合は、特に制限はないが、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、0~10質量部で充分である。より好ましくは0.1~5質量部である。

[0114] また、本実施形態の光硬化性樹脂組成物において、活性エネルギー線照射により、光硬化して、カルボキシル基含有樹脂を、アルカリ水溶液に不溶化、又はカルボキシル基含有樹脂の不溶化を助けるため、分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有することができる。このような化合物としては、公知のポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、カーボネート(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレートなどが使用でき、具体的には、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレートなどのヒドロキシアルキルアクリレート類；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、プロピレングリコールなどのグリコールのジアクリレート類；N,N-ジメチルアクリルア

ミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレートなどのアミノアルキルアクリレート類；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、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、もしくは ϵ -カプロラクトン付加物などの多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、及びこれらのフェノール類のエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などの多価アクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの多価アクリレート類；上記に限らず、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端ポリブタジエン、ポリエステルポリオールなどのポリオールを直接アクリレート化、もしくは、ジイソシアネートを介してウレタンアクリレート化したアクリレート類及びメラミンアクリレート、及び/又はこれらアクリレート類に対応する各メタアクリレート類などが挙げられる。

[0115] さらに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂に、アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート樹脂や、さらにそのエポキシアクリレート樹脂の水酸基に、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのヒドロキシアクリレートとイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートのハーフウレタン化合物を反応させたエポキシウレタンアクリレート化合物などが挙げられる。このようなエポキシアクリレート系樹脂は、指触乾燥性を低下させることなく、光硬化性を向上させることができる。

[0116] このような分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物の配合量は、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、5~100質量部であることが好ましい。配合量が、5質量部未満の場合、光硬化性が低下し、

活性エネルギー線照射後のアルカリ現像により、パターン形成が困難となる。一方、100質量部を超えた場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下して、塗膜が脆くなる。より好ましくは、1~70質量部である。

[0117] さらに、本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、指触乾燥性の改善、ハンドリング性の改善などを目的に、バインダーポリマーを含有することができる。例えばポリエステル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ポリエステルウレタン系ポリマー、ポリアミド系ポリマー、ポリエステルアミド系ポリマー、アクリル系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリ乳酸系ポリマー、フェノキシ系ポリマーなどを用いることができる。これらのバインダーポリマーは、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。

[0118] また、本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、柔軟性の付与、硬化物の脆さを改善することなどを目的に、エラストマーを使用することができる。

[0119] 特に水酸基含有エラストマーは、その水酸基が、カルボキシル基と環状（チオ）エーテル基（例えばエポキシ基）との反応により生成する水酸基と反応したり、さらにはその水酸基同士を反応することで、強固な3次元ネットワークに組み込ませることができる。従って、水酸基やあるいはカルボキシル基と容易に反応可能なアミノ樹脂やイソシアネート、ブロックイソシアネート類を用いることで、著しく柔軟性を付与した硬化物を得ることができる。

[0120] その他、例えば、ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステルウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステルアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、オレフィン系エラストマーを用いることができる。また、種々の骨格を有するエポキシ樹脂の一部又は全部のエポキシ基を両末端カルボン酸変性型ブタジエン-アクリロニトリルゴムで変性した樹脂なども使用できる。さらには、エポキシ含有ポリブタジエン系エラストマー、アクリル含有ポリブタジエン系エラストマーなども使用することができる。これらのエラストマーは、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。

[0121] さらに、本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、カルボキシル基含有樹脂の合成や組成物の調整のため、又は基板やキャリアフィルムに塗布するための粘度調整のため、有機溶剤を含有することができる。

[0122] このような有機溶剤としては、ケトン類、芳香族炭化水素類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルアセテート類、エステル類、アルコール類、脂肪族炭化水素、石油系溶剤などが挙げることができる。より具体的には、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、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などのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのエステル類；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などのアルコール類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などである。このような有機溶剤は、単独で又は2種以上の混合物として用いられる。

[0123] また、本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、酸化を防ぐために酸化防止剤を添加することができる。一般に、高分子材料の多くは、一度酸化が始まると、次々と連鎖的に酸化劣化が起き、高分子素材の機能低下をもたらすが、酸化防止剤の添加により、機能低下を抑制することができる。

[0124] 酸化防止剤としては、発生したラジカルを無効化するようなラジカル捕捉剤や、発生した過酸化物を無害な物質に分解し、新たなラジカルが発生しないようにする過酸化物分解剤として働くものが挙げられる。

[0125] ラジカル捕捉剤として働く酸化防止剤としては、具体的には、例えばヒド

ロキノン、4-*t*-ブチルカテコール、2-*t*-ブチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2, 2-メチレン-ビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-*s*-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオンなどのフェノール系、メタキノン、ベンゾキノンなどのキノン系化合物、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-セバケート、フェノチアジンなどのアミン系化合物などが挙げられる。

[0126] 過酸化分解剤として働く酸化防止剤としては、具体的には、例えばトリフェニルフォスファイトなどのリン系化合物、ペンタエリスリトールテトラウリルチオプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリル3, 3'-チオジプロピオネートなどの硫黄系化合物などが挙げられる。

これらの酸化防止剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0127] 本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含有することができる。一般に、高分子材料は光を吸収し、分解・劣化を起こすが、紫外線吸収剤を添加することにより、紫外線に対する安定化を図ることができる。

[0128] 紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、シンナメート誘導体、アントラニレート誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体などが挙げられる。

[0129] ベンゾフェノン誘導体の具体的な例としては、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-*n*-オクトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン及び2, 4-ジヒド

ロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

[0130] ベンゾエート誘導体の具体的な例としては、2-エチルヘキシルサリチレート、フェニルサリチレート、p-t-ブチルフェニルサリチレート、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート及びヘキサデシル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどが挙げられる。

[0131] ベンゾトリアゾール誘導体の具体的な例としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール及び2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどが挙げられる。

トリアジン誘導体の具体的な例としては、ヒドロキシフェニルトリアジン、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジンなどが挙げられる。

[0132] これらの紫外線吸収剤は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせることができる。また、酸化防止剤と併用することで、本実施形態の光硬化性樹脂組成物より得られる硬化物の安定化を図ることができる。

[0133] 本実施形態の光硬化性樹脂組成物には、感度を向上するために、連鎖移動剤として、公知のNフェニルグリシン類、フェノキシ酢酸類、チオフェノキシ酢酸類、メルカプトチアゾールなどを用いることができる。

[0134] 具体的には、例えばメルカプト琥珀酸、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、メチオニン、システイン、チオサリチル酸及びその誘導体などのカルボキシル基を有する連鎖移動剤；メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプトプロパンジオール、メルカプトブタンジオール、ヒドロキシベンゼンチオール及びその誘導体などの水

酸基を有する連鎖移動剤； 1-ブタンチオール、ブチル-3-メルカプトプロピオネート、メチル-3-メルカプトプロピオネート、2, 2-(エチレンジオキシ)ジエタンチオール、エタンチオール、4-メチルベンゼンチオール、ドデシルメルカプタン、プロパンチオール、ブタンチオール、ペンタンチオール、1-オクタンチオール、シクロペンタンチオール、シクロヘキサチオール、チオグリセロール、4, 4-チオビスベンゼンチオールなどが挙げられる。

[0135] また、多官能性メルカプタン系化合物を用いることができる。多官能性メルカプタン系化合物は、特に限定されるものではないが、具体的には、例えばヘキサ-1, 6-ジチオール、デカン-1, 10-ジチオール、ジメルカプトジエチルエーテル、ジメルカプトジエチルスルフィドなどの脂肪族チオール類、キシリレンジメルカプタン、4, 4'-ジメルカプトジフェニルスルフィド、1, 4-ベンゼンジチオールなどの芳香族チオール類；エチレングリコールビス(メルカプトアセテート)、ポリエチレングリコールビス(メルカプトアセテート)、プロピレングリコールビス(メルカプトアセテート)、グリセリントリス(メルカプトアセテート)、トリメチロールエタントリス(メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(メルカプトアセテート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(メルカプトアセテート)などの多価アルコールのポリ(メルカプトアセテート)類；エチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、ポリエチレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、プロピレングリコールビス(3-メルカプトプロピオネート)、グリセリントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリス(メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトプロピオネート)などの多価アルコールのポリ(3-メルカプトプロピオネート)類；1, 4-ビス(3-メルカプトブ

チリルオキシ)ブタン、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、ペンタエリトリールテトラキス(3-メルカプトブチレート)などのポリ(メルカプトブチレート)類を用いることができる。

[0136] さらに、連鎖移動剤として、メルカプト基を有する複素環化合物を用いることができる。具体的には、例えばメルカプト-4-ブチロラクトン(別名: 2-メルカプト-4-ブタノリド)、2-メルカプト-4-メチル-4-ブチロラクトン、2-メルカプト-4-エチル-4-ブチロラクトン、2-メルカプト-4-ブチロチオラクトン、2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-メトキシ-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-エトキシ-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-メチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-(2-メトキシ)エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-(2-エトキシ)エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、2-メルカプト-5-バレロラクトン、2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-メチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-(2-メトキシ)エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-(2-エトキシ)エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルチオチアジアゾール、2-メルカプト-6-ヘキサノラクタム、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、及び2-アニリノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジンなどが挙げられる。

[0137] 特に、光硬化性樹脂組成物の現像性を損なうことがない、メルカプトベンゾチアゾール、3-メルカプト-4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、5-メチル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾールが好ましい。

これらの連鎖移動剤は、単独又は2種以上を併用することができる。

- [0138] 本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、層間の密着性、又は樹脂層と基材との密着性を向上させるために、密着促進剤を含有することができる。具体的には、例えばベンゾイミダゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾチアゾール、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、3-モルホリノメチルー1-フェニルトリアゾール-2-チオン、5-アミノ-3-モルホリノメチルーチアゾール-2-チオン、2-メルカプト-5-メチルチオチアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ基含有ベンゾトリアゾール、シランカップリング剤などがある。
- [0139] 本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイト、ハイドロタルサイトなどのチキソ化剤を含有することができる。有機ベントナイト、ハイドロタルサイトは、チキソ化剤としての経時安定性が高く、特にハイドロタルサイトは電気特性に優れている。
- [0140] また、その他、熱重合禁止剤や、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、トリアゾール系などのシランカップリング剤、防錆剤、ビスフェノール系、トリアジンチオール系などの銅害防止剤、といった公知の添加剤類を配合することができる。
- [0141] 熱重合禁止剤は、重合性化合物の熱的な重合又は経時的な重合を防止するために用いられる。熱重合禁止剤としては、例えば4-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル又はアリール置換ヒドロキノン、*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、塩化第一銅、フェノチアジン、クロラニル、ナフチルアミン、 β -ナフトール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ピクリン酸、4-トル

イジン、メチレンブルー、銅と有機キレート剤反応物、サリチル酸メチル、及びフェノチアジン、ニトロソ化合物、ニトロソ化合物とA1とのキレートなどが挙げられる。

[0142] このように構成される本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、例えば以下のようにして用いられる。

先ず、有機溶剤で塗布方法に適した粘度に調整し、基材上に、ディップコート法、フローコート法、ロールコート法、バーコーター法、スクリーン印刷法、カーテンコート法などの方法により塗布する。そして、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（仮乾燥）させることにより、タックフリーの塗膜を形成する。

[0143] 次に、活性エネルギー線の照射により選択的にパターン露光して硬化させる。そして、未露光部をアルカリ水溶液（例えば0.3～3%炭酸ナトリウム水溶液）により現像して、パターンが形成される。

[0144] 形成されたパターンについて、必要に応じて熱処理（熱硬化）を行うことができる。熱硬化性成分を含有している場合、例えば約140～180℃の温度に加熱して熱硬化させることにより、カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基と、分子中に2個以上の環状エーテル基及び／又は環状チオエーテル基を有する熱硬化性成分が反応し、耐熱性、耐薬品性、耐吸湿性、密着性、電気特性などの諸特性に優れた硬化物を形成することができる。なお、熱硬化性成分を含有していない場合でも、熱処理することにより、露光時に未反応の状態に残った光硬化性成分のエチレン性不飽和結合が、熱ラジカル重合して、塗膜特性を向上させることができる。

[0145] ここで、塗膜が形成される基材としては、予め回路形成されたプリント配線板やフレキシブルプリント配線板の他、紙-フェノール樹脂、紙-エポキシ樹脂、ガラス布-エポキシ樹脂、ガラス-ポリイミド、ガラス布/不織布-エポキシ樹脂、ガラス布/紙-エポキシ樹脂、合成繊維-エポキシ樹脂、フッ素樹脂・ポリエチレン・PPO・シアネートエステルなどの複合材を用いた全てのグレード（FR-4など）の銅張積層板、ポリイミドフィルム、

PETフィルム、ガラス基板、セラミック基板、ウエハ板などを用いることができる。

[0146] また、揮発乾燥は、熱風循環式乾燥炉、IR炉、ホットプレート、コンベクションオープンなど、蒸気による空気加熱方式の熱源を備えたものを用いて、乾燥機内の熱風を、向流接触させる方法やノズルより支持体に吹き付ける方法などを用いて行うことができる。

[0147] また、活性エネルギー線照射には、フォトマスク（接触、非接触）を用いて塗膜にパターン露光を行う露光機や、コンピューターからのCADデータにより、塗膜に直接画像を描く直接描画装置を用いることができる。

[0148] 露光機の光源としては、例えばメタルハライドランプ、（超）高圧水銀ランプ、水銀ショートアークランプなどを用いることができる。また、直接描画装置の光源としては、ガスレーザー、固体レーザーなどのレーザーや、（超）高圧水銀ランプなどの紫外線ランプなどを用いることができる。このような直接描画装置としては、例えば日本オルボテック社製、ペンタックス社製などのものを使用することができる。

[0149] 活性エネルギー線としては、最大波長が350～410nmの範囲にあればよく、その露光量は膜厚などによって異なるが、一般には5～500mJ/cm²、好ましくは5～200mJ/cm²である。

[0150] 現像方法としては、ディッピング法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法などを用いることができる。また、現像液としては、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。

[0151] 本実施形態の光硬化性樹脂組成物は、液状の組成物を直接基材に塗布する形態以外にも、ドライフィルムの形態で使用することができる。

ドライフィルムは、キャリアフィルムと、光硬化性樹脂組成物を塗布・乾燥して得られる乾燥塗膜と、必要に応じて用いられる剥離可能なカバーフィルムとが、順次積層された構造を有するものである。

[0152] このようなドライフィルムは、キャリアフィルムに乾燥塗膜を形成した後

に、カバーフィルムをその上に積層するか、カバーフィルムに乾燥塗膜を形成し、この積層体をキャリアフィルムに積層することにより得られる。このとき、乾燥塗膜は、例えば液状の光硬化性樹脂組成物を、ブレードコーター、リップコーター、コンマコーター、フィルムコーターなどにより、10～150 μm の厚さで均一に塗布し、乾燥して、形成される。

[0153] キャリアフィルムとしては、2～150 μm の厚みのポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性フィルムが用いられる。また、カバーフィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどを使用することができるが、ソルダーレジスト層との接着力が、キャリアフィルムよりも小さいものが良い。

[0154] このようなドライフィルムを用いて、例えばプリント配線板上に保護膜（永久保護膜）を作製するには、必要に応じてカバーフィルムを剥がし、光硬化性樹脂組成物の乾燥塗膜と回路形成された基材を重ね、ラミネーターなどを用いて張り合わせ、回路形成された基材上に光硬化性樹脂組成物層を形成する。そして、同様に露光、現像、必要に応じて熱処理（熱硬化）を行うことにより、硬化物（硬化塗膜）を形成することができる。このとき、キャリアフィルムは、露光前又は露光後のいずれかに剥離すればよい。

実施例

[0155] 以下、実施例及び比較例を示して、本実施形態について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。なお、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て質量基準である。

（カルボキシル基含有樹脂の合成）

[0156] 合成例 1

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、ノボラック型クレゾール樹脂（昭和高分子（株）製、商品名；ショーノール（登録商標）CRG951、OH当量：119.4）119.4 g、水酸化カリウム1.19 g及びトルエン119.4 gを仕込

み、攪拌しつつ系内を窒素置換し、加熱昇温した。

[0157] 次いで、プロピレンオキシド 63.8 g を徐々に滴下し、125~132 °C、0~4.8 kg/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 g を添加混合して水酸化カリウムを中和し、不揮発分 62.1%、水酸基価が 182.2 g/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 1.08 モル付加しているものであった。

[0158] そして、得られたノボラック型クレゾール樹脂のアルキレンオキシド反応溶液 293.0 g、アクリル酸 43.2 g、メタンスルホン酸 11.53 g、メチルヒドロキノン 0.18 g 及びトルエン 252.9 g を、攪拌機、温度計及び空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を 10 ml/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 g の水が留出した。

[0159] 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 g で中和し、次いで水洗した。そして、エバポレーターにてトルエンをジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 118.1 g 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。さらに、得られたノボラック型アクリレート樹脂溶液 332.5 g 及びトリフェニルホスフィン 1.22 g を、攪拌器、温度計及び空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を 10 ml/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 g を徐々に加え、95~101 °C で6時間反応させた。

このようにして、固形物の酸価 88 mg KOH/g、不揮発分 71% のカルボキシル基含有感光性樹脂の樹脂溶液を得た。以下、これをワニス A-1 と称す。

[0160] 合成例 2

温度計、攪拌機及び環流冷却器を備えた5リットルのセパラブルフラスコに、ポリマーポリオールとしてポリカプロラクトンジオール（ダイセル化学工業（株）製、商品名；プラクセル（登録商標）208、分子量830）1.245g、カルボキシル基を有するジヒドロキシル化合物としてジメチロールプロピオン酸201g、ポリイソシアナートとしてイソホロンジイソシアナート777g及びヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとして2-ヒドロキシエチルアクリレート119g、さらにp-メトキシフェノール及びt-ブチルヒドロキシトルエンを各々0.5gずつ投入した。

[0161] 攪拌しながら60℃まで加熱して停止し、ジブチル錫ジラウレート0.8gを添加した。反応容器内の温度が低下し始めたら再度加熱して、80℃で攪拌を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアナート基の吸収スペクトル（ 2280 cm^{-1} ）が消失したことを確認して反応を終了し、粘稠液体のウレタンアクリレート化合物を得た。そして、得られたウレタンアクリレート化合物を、カルビトールアセテートを用いて、不揮発分=50質量%に調整した。

[0162] このようにして、固形物の酸価47mg KOH/g、不揮発分50%のカルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物の樹脂溶液を得た。以下、これをワニスA-2と称す。

[0163] 合成例3

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルのセパラブルフラスコに、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル900g、及び重合開始剤としてt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート（日油（株）製、商品名；パーブチル（登録商標）O）21.4gを加えて90℃に加熱した。

[0164] 加熱後、ここに、メタクリル酸309.9g、メタクリル酸メチル116.4g、及びラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート（ダイセル化学工業（株）製、商品名；プラクセル（登録商標）FM1）109.8gを、重合開始剤であるビス（4-t-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジ

カーボネート（日油（株）製、商品名；パーロイル（登録商標）TCP）21.4 gと共に3時間かけて滴下して加え、さらに6時間熟成することにより、カルボキシル基含有共重合樹脂を得た。なお、反応は、窒素雰囲気下で行った。

[0165] 次に、得られたカルボキシル基含有共重合樹脂に、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（ダイセル化学工業（株）製、商品名；サイクロマーA200）363.9 g、開環触媒としてジメチルベンジルアミン3.6 g、重合抑制剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル1.80 gを加え、100°Cに加熱し、攪拌することによりエポキシの開環付加反応を16時間行った。

[0166] このようにして、固形分酸価が108.9 mg KOH/g、重量平均分子量が25,000、固形分54%の樹脂溶液を得た。以下、これをワニスA-3と称す。

[0167] 合成例4

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート600 gにオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（大日本インキ化学工業（株）製、商品名；EPICLON（登録商標）N-695、軟化点95°C、エポキシ当量214、平均官能基数7.6）1070 g（グリシジル基数（芳香環総数）：5.0モル）、アクリル酸360 g（5.0モル）、及びヒドロキノン1.5 gを仕込み、100°Cに加熱攪拌し、均一溶解した。

[0168] 次に、トリフェニルホスフィン4.3 gを仕込み、110°Cに加熱して2時間反応後、120°Cに昇温してさらに12時間反応を行った。得られた反応液に芳香族系炭化水素（ソルベッソ150）415 g、テトラヒドロ無水フタル酸456.0 g（3.0モル）を仕込み、110°Cで4時間反応を行い、冷却した。

[0169] このようにして、固形分酸価89 mg KOH/g、固形分65%の樹脂溶液を得た。以下、これをワニスR-1と称す。

[0170] 合成例5

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬（株）製、商品名；E O C N（登録商標）-104S、軟化点92°C、エポキシ当量220）2200部、ジメチロールプロピオン酸134部、アクリル酸648.5部、メチルヒドロキノン4.6部、カルビトールアセテート1131部及びソルベントナフサ484.9部を仕込み、90°Cに加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。

[0171] 次いで、反応液を60°Cまで冷却し、トリフェニルフォスフィン13.8部を仕込み、100°Cに加熱し、約32時間反応させ、酸価が0.5mg KOH/gの反応物を得た。次に、これにテトラヒドロ無水フタル酸364.7部、カルビトールアセテート137.5部及びソルベントナフサ58.8部を仕込み、95°Cに加熱し、約6時間反応させ、冷却した。

[0172] このようにして、固形分酸価40mg KOH/g、不揮発分65%のカルボキシル基含有感光性樹脂の樹脂溶液を得た。以下、これをワニスR-2と称す。

[0173] 合成例6

エポキシ当量800、軟化点79°CのビスフェノールF型固型エポキシ樹脂400部をエピクロルヒドリン925部とジメチルスルホキシド462.5部を溶解させた後、攪拌下70°Cで、98.5%NaOH 81.2部を、100分かけて添加した。添加後、さらに70°Cで3時間反応を行なった。

[0174] 次いで、過剰の未反応エピクロルヒドリン及びジメチルスルホキシドの大半を減圧下に留去し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物をメチルイソブチルケトン750部に溶解させ、さらに30%NaOH 10部を加え、70°Cで1時間反応させた。反応終了後、水200部で2回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量290、軟化点62°Cのエポキシ樹脂（a-1）370部を得た。

[0175] 得られたエポキシ樹脂（a-1）2900部（10当量）、アクリル酸720部（10当量）、メチルヒドロキノン2.8部、カルビトールアセテート1950部を仕込み、90°Cに加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。

次いで、反応液を60°Cに冷却し、トリフェニルフォスフィン16.7部を仕込み、100°Cに加熱し、約32時間反応させ、酸価が1.0mg KOH/gの反応物を得た。次に、これに無水コハク酸786部(7.86モル)、カルビトールアセテート423部を仕込み、95°Cに加熱し、約6時間反応を行った。

[0176] このようにして、固形分酸価100mg KOH/g、固形分65%の樹脂溶液を得た。以下、これをワニスR-3と称す。

[0177] (ノイブルグ珪土粒子スラリーの調製)

シリチンN85ピュリススラリーの調製；

シリチンN85ピュリス(HOFFMANN MINERAL社製)500gと、溶剤としてカルビトールアセテート500g、シランカップリング剤としてN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン15gを混合攪拌し、ビーズミルにて0.5μmのジルコニアビーズを用い分散処理を行った。これを2回繰り返して、3μmのフィルターを通すことで、シリチンN85ピュリススラリーを調製した。

[0178] アクティジルAMスラリーの調製；

アクティジルAM(HOFFMANN MINERAL社製)500gと、溶剤としてカルビトールアセテート500g、シランカップリング剤としてN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン15gを混合攪拌し、ビーズミルにて0.5μmのジルコニアビーズを用い分散処理を行った。これを2回繰り返して、3μmのフィルターを通すことで、アクティジルAMスラリーを調製した。

[0179] アクティジルMMスラリーの調製；

アクティジルMM(HOFFMANN MINERAL社製)500gと、溶剤としてカルビトールアセテート500g、シランカップリング剤としてN-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン15gを混合攪拌し、ビーズミルにて0.5μmのジルコニアビーズを用い分散処理を行った。これを2回繰り返して、3μmのフィルターを通すことで、アクティジルMMスラ

リーを調製した。

[0180] (実施例 1 ~ 11 及び比較例 1 ~ 3 の光硬化性樹脂組成物の調製)

これら合成例の樹脂溶液を用い、表 1 に示す割合 (質量部) にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3 本ロールミルで混練し、光硬化性樹脂組成物を調製した。ここで、得られた光硬化性樹脂組成物の分散度を、エリクセン社製グラインドメータによる粒度測定にて評価したところ、 $15 \mu\text{m}$ 以下であった。

[表1]

組成 (質量部)		実施例											比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	
ワニス	A-1	141	141	141	141	99	99	99	141	141	141		141			
	A-2					60										
	A-3						56									
	R-1											108		77		
	R-2								46					77		
	R-3											46			154	
光重合開始剤	B-1 ^{*1}											7.5			15	
	B-2 ^{*2}														1	
	B-3 ^{*3}	1.5	1.5	1.5					1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5		
	B-4 ^{*4}				1.0	1.0	1.0	1.0								
熱硬化性成分	E-1 ^{*5}	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
	E-2 ^{*6}	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
ノイブルグ 珪土粒子	^{*7}	200				40										
	^{*8}		200	160	160	160	160	160			500					
	^{*9}								340			160	160			
メラミン		3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	
着色剤	G-1 ^{*10}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	G-2 ^{*11}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
酸化防止剤	^{*12}	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	^{*13}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
連鎖移動剤 ^{*14}		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	
フィラー	^{*15}		30											180	25	120
	^{*16}					5	5	5	5	5	5	5			160	
	^{*17}			30	30	20	30	30			30	30			20	10
チキソ剤 ^{*18}		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
シリコーン系消泡剤		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
シランカップ リング剤 ^{*19}									3	3				3	3	3
有機溶剤 ^{*20}		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
DPHA ^{*21}		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
熱硬化性成分	^{*22}						5									
	^{*23}					5										

備考

- * 1: 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(イルガキュア907: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- * 2: 2,4-ジエチルチオキサントン(KAYACURE DETX-S: 日本化薬(株)製)
- * 3: エタノール[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1,1-[9-オセチルオキシム]
(イルガキュア OXE 02: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- * 4: アテカアークス NCI-831: (株)ADEKA製
- * 5: ビフェニルホリック型エポキシ樹脂(NC3000HCA75: 日本化薬(株)製)
- * 6: ビキシレノール型エポキシ樹脂(YX-4000: ジャパンエポキシレジン(株)製)
- * 7: シリチンN85ピュリスラリー
- * 8: アクテジルAMスラリー
- * 9: アクテジルMMスラリー
- * 10: C.I.Pigment Blue 15:3
- * 11: C.I.Pigment Yellow147
- * 12: フェチアジン
- * 13: IRGANOX1010: チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製
- * 14: 2-メルカプトベンゾチアゾール(アクセル(登録商標)M: 川口化学工業(株)製)
- * 15: 硫酸バリウム(B-30: 堺化学(株)製)
- * 16: 球状シリカ(SO-E3: (株)アトマテックス社製)
- * 17: タルク(SG-2000: 日本タルク(株)製)
- * 18: ハイドロタルサイト(DHT-4A: 協和化学工業(株)製)
- * 19: KBM-573(信越化学工業(株)製)
- * 20: ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート
- * 21: ジベンチリスリトールヘキサアクリレート
- * 22: エポキシ化ホリプロタジエン(PB3600: ダイセル化学工業(株)製)
- * 23: メチル化メラミン樹脂(Mw-100LM: (株)三和ケミカル製)

[0181] 塗膜特性評価:

<最適露光量>

銅厚 18 μm の回路パターン基板を、銅表面粗化処理 (メック (株) 製メ

ックエッチボンド（登録商標）CZ-8100）後、水洗し、乾燥した。そして、基板全面に、実施例1-11及び比較例1-3の光硬化性樹脂組成物を、乾燥膜厚が約20 μ mになるようにロールコーターを用いて塗布し、80 $^{\circ}$ Cの熱風循環式乾燥炉で60分間乾燥させた。

[0182] 乾燥後、高圧水銀灯搭載の露光装置を用いてステップタレット（Kodak No. 2）を介して露光した。現像（30 $^{\circ}$ C、0.2MPa、1wt%炭酸ナトリウム水溶液）を60秒で行い、残存するステップタレットのパターンが7段の時の露光量を、最適露光量とした。

[0183] <最大現像ライフ>

実施例1-11及び比較例1-3の光硬化性樹脂組成物を、パターン形成された銅箔基板の上に、乾燥膜厚が約20 μ mになるようにロールコーターを用いて全面塗布し、80 $^{\circ}$ Cで乾燥を行った。そして、20分から80分まで10分おきに基板を取り出し、それぞれ室温まで放冷した。

[0184] 乾燥時間の異なる基板に、それぞれ30 $^{\circ}$ Cの1wt%炭酸ナトリウム水溶液により、スプレー圧0.2MPaの条件で、60秒間現像を行い、残渣が残らない最大許容乾燥時間を最大現像ライフとした。

[0185] 硬化物特性評価：

実施例及び比較例の光硬化性樹脂組成物を、パターン形成された銅箔基板の上に、乾燥膜厚が約20 μ mになるようにロールコーターを用いて全面塗布し、80 $^{\circ}$ Cで30分間乾燥し、室温まで放冷した。この基板に高圧水銀灯を搭載した露光装置を用いて、最適露光量でパターンを露光した後、30 $^{\circ}$ Cの1wt%炭酸ナトリウム水溶液により、スプレー圧0.2MPaの条件で、90秒間現像を行い、パターンを得た。

[0186] この基板を、UVコンベア炉にて積算露光量1000mJ/cm²の条件で紫外線照射した後、150 $^{\circ}$ Cで60分加熱して硬化させ、硬化物パターンの形成された評価基板を得た。

[0187] 得られた評価基板を用いて、耐酸性、耐アルカリ性、はんだ耐熱性、耐無電解金めっき性、PCT耐性について、以下のように評価した。また、同様

にして評価基板を作成し、冷熱衝撃耐性、HAST耐性、CTE測定、解像性について、以下のように評価した。

[0188] <耐酸性>

評価基板を、10vol% H_2SO_4 水溶液に室温で30分間浸漬し、染み込みや塗膜の溶け出しを目視にて確認し、さらにテープピーリングによる剥がれを確認した。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

×：塗膜に膨れあるいは膨潤脱落があるもの

[0189] <耐アルカリ性>

評価基板を、10vol% $NaOH$ 水溶液に室温で30分間浸漬し、染み込みや塗膜の溶け出しを目視にて確認し、さらにテープピーリングによる剥がれを確認した。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

×：塗膜に膨れあるいは膨潤脱落があるもの

[0190] <はんだ耐熱性>

評価基板にロジン系フラックスを塗布した後、予め260℃に設定したはんだ槽に浸漬した。そして、変性アルコールでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥がれについて評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：10秒間浸漬を3回以上繰り返しても剥がれが認められない

△：10秒間浸漬を3回以上繰り返すと少し剥がれる

×：10秒間浸漬を3回以内にレジスト層に膨れ、剥がれがある

[0191] <耐無電解金めっき性>

評価基板について、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、ニッケル5 μm 、金0.05 μm の条件でめっきを行った。メッキされた評価基板において、テープピーリングにより、レジスト層の剥が

れの有無やめっきのしみ込みの有無を評価した後、テープピーリングによりレジスト層の剥がれの有無を評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：めっき後にしみ込みが見られず、テープピーリング後に剥がれはない

△：めっき後に白化が確認されるが、テープピーリング後の剥がれはない

×：めっき後に僅かなしみ込みが確認され、テープピーリング後に剥がれも見られる

[0192] <PCT耐性>

耐無電解金めっき性の評価と同様に無電解金めっきを施した評価基板を、PCT装置（エスペック（株）製HAST SYSTEM TPC-412MD）を用いて、121℃、飽和、0.2MPaの条件で168時間処理し、塗膜の状態によりPCT耐性を評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：膨れ、剥がれ、変色、溶出のないもの

△：若干の膨れ、剥がれ、変色、溶出があるもの

×：膨れ、剥がれ、変色、溶出が多く見られるもの

[0193] <冷熱衝撃耐性>

同様にして、基板上に□抜き、○抜きの硬化物パターンを形成して得られた冷熱衝撃耐性評価基板について、冷熱衝撃試験器（エタック（株）製）により、-55℃/30分～150℃/30分を1サイクルとして、1000サイクルの耐性試験を行った。

[0194] 試験後、処理後の硬化物パターンを目視により観察し、クラックの発生状況を評価した。判定基準は以下のとおりである。

○：クラック発生率30%未満

△：クラック発生率30～50%

×：クラック発生率50%以上

[0195] <HAST耐性>

クシ型電極（ライン/スペース=30ミクロン/30ミクロン）が形成されたBT基板上に、同様にして光硬化性樹脂組成物の硬化物パターンを形成し、HAST耐性評価基板を作成した。この評価基板を、130℃、湿度8

5%の雰囲気下の高温高湿槽に入れ、電圧12Vを荷電し、168時間、槽内HAST試験を行った。

[0196] 168時間経過時の槽内絶縁抵抗値を測定し、HAST耐性を評価した。判定基準は以下のとおりである。

○ : $10^8 \Omega$ 以上

△ : $10^6 \sim 10^8 \Omega$

× : $10^6 \Omega$ 以下

[0197] <CTE測定>

約40 μ m厚の光硬化性樹脂組成物の硬化物を形成し、TMA（エスアイアイ・ナノテクノロジー(株)社製 TMA/SS 6100）により、線膨張係数（CTE）を測定した。測定は硬化収縮などの影響を排除するため、1st Runでアニール処理を行い、2nd Runの測定にてCTEを算出した。また測定したCTEの値は、30 $^{\circ}$ C~80 $^{\circ}$ Cの平均値として決定した。

[0198] <解像性評価>

基板上に、100 μ mの開口を有する光硬化性樹脂組成物の硬化物パターンを形成し、SEM（走査型電子顕微鏡）により観察した。得られた開口径を測長することで、ネガ寸法に対しての解像性の変化率により評価した。評価基準は下記のように判断した。

○ : 開口径縮小率15%未満

× : 開口径縮小率15%以上

[表2]

特 性	実施例											比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
最適露光量 (mJ/cm ²)	200	200	200	150	130	130	150	150	100	200	200	200	150	350
最大現像ライフ (分)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	50	60	60	40
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐無電解 金めっき性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
PCT耐性	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	△	○	×	×
冷熱衝撃耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△
HAST耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
CTE (×10 ⁻⁶ /°C)	47	46	41	42	42	40	40	35	30	41	43	56	45	54
解像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0199] 実施例 12～22 及び比較例 4～6

表 1 に示す配合割合で調製した実施例 1～11 及び比較例 1～3 の各光硬化性樹脂組成物を、メチルエチルケトンにて希釈し、PET フィルム上に塗布した。これを 80°C で 30 分乾燥し、厚さ 20 μm の乾燥塗膜を形成し、さらにその上にカバーフィルムを貼り合わせて、実施例 12～22、比較例 4～6 のドライフィルムを作製した。

得られたドライフィルムについて、以下のように評価を行った。

[0200] <ドライフィルム評価>

得られたドライフィルムからカバーフィルムを剥がし、パターン形成された銅箔基板に、ドライフィルムを熱ラミネートした。次いで、この基板に高圧水銀灯を搭載した露光装置を用いて、最適露光量でパターン露光を行った。

[0201] 露光後、キャリアフィルムを剥がし、30°C の 1 wt % 炭酸ナトリウム水溶液により、スプレー圧 0.2 MPa の条件で 90 秒間現像を行い、パターンを得た。この基板を、UV コンベア炉にて積算露光量 1000 mJ/cm² の条件で紫外線照射した後、150°C で 60 分加熱して硬化し、硬化物パターンの形成された評価基板を得た。

[0202] 得られた評価基板について、実施例 1～11、比較例 1～3 の評価と同様にして、各特性の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[表3]

特 性	実施例											比較例		
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	4	5	6
最適露光量 (mJ/cm ²)	200	200	200	150	130	130	150	150	100	200	200	200	150	350
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐無電解 金めっき性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
PCT耐性	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	△	○	×	×
冷熱衝撃耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△
HAST耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
CTE (×10 ⁻⁶ /°C)	47	46	41	42	42	40	40	35	30	41	43	56	45	54
解像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

[0203] 表 2 及び表 3 に示す結果より、本実施形態の光硬化性樹脂組成物及びそのドライフィルムにおいて、優れた塗膜特性を有し、その硬化物において、例えば半導体パッケージ用ソルダーレジストに必要とされる PCT 耐性、冷熱衝撃耐性、HAST 耐性を有するとともに、優れた硬化物物性、解像性を兼ね備えることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシル基含有樹脂と、光重合開始剤と、ノイブルグ珪土粒子とを含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ノイブルグ珪土粒子は、表面処理が施されていることを特徴とする請求項1に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] さらに、シランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の光硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 請求項1から請求項3のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を、フィルム上に塗布乾燥して得られる乾燥塗膜を備えることを特徴とするドライフィルム。
- [請求項5] 請求項1から請求項3のいずれかに記載の光硬化性樹脂組成物を基材上に塗布乾燥し、又は請求項4に記載のドライフィルムを基材上に張り付けることにより、基材上に形成された乾燥塗膜を、活性エネルギー線照射により硬化させて得られることを特徴とする硬化物。
- [請求項6] 請求項5に記載の硬化物を備えることを特徴とするプリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000568

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-233191 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 September 2006 (07.09.2006), paragraphs [0066], [0074] & US 2006/0165919 A1	2
Y	JP 2009-102623 A (San-Ei Kagaku Co., Ltd.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims; paragraph [0055] & US 2009/0087775 A1 & DE 102008045424 A & CN 101402775 A & KR 10-2009-0033790 A	2
Y	JP 2000-075482 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 14 March 2000 (14.03.2000), paragraph [0026] (Family: none)	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08K9/00(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G03F7/004, C08K9/00, H01L21/027, H05K3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 06-027666 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1994.02.04, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0026】、【0044】 - 【0057】 & EP 549946 A2 & DE 4142735 A & DE 4142735 A1	1, 4-6 2-3
X Y	JP 03-164742 A (ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト) 1991.07.16, 特許請求の範囲、第7頁左上欄8行目 - 第9頁 & US 5387486 A & US 5264324 A & EP 418733 A2	1, 4-6 2-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 18.02.2011	国際調査報告の発送日 01.03.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 古妻 泰一 電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2006-233191 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.09.07, 【0066】, 【0074】 & US 2006/0165919 A1	2
Y	JP 2009-102623 A (山栄化学株式会社) 2009.05.14, 【特許請求の範囲】, 【0055】 & US 2009/0087775 A1 & DE 102008045424 A & CN 101402775 A & KR 10-2009-0033790 A	2
Y	JP 2000-075482 A (太陽インキ製造株式会社) 2000.03.14, 【0026】 (ファミリーなし)	3