

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4258203号
(P4258203)

(45) 発行日 平成21年4月30日(2009.4.30)

(24) 登録日 平成21年2月20日(2009.2.20)

(51) Int.Cl.

F I

G 0 3 F 7 / 0 2 7 (2006.01)

G 0 3 F 7 / 0 2 7 5 1 5

請求項の数 5 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2002-317671 (P2002-317671)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成14年10月31日(2002.10.31)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2004-151456 (P2004-151456A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成16年5月27日(2004.5.27)	(74) 代理人	100124970
審査請求日	平成17年9月13日(2005.9.13)		弁理士 河野 通洋
		(72) 発明者	小椋 一郎
			千葉県市原市不入斗614-56
		(72) 発明者	高橋 芳行
			千葉県市原市ちはら台3-46-28
		(72) 発明者	北澤 清一
			千葉県市原市西広4-4-3
		審査官	倉持 俊輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ現像型感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)

$$-O-R-CH_2OH \quad (1)$$

(式中、Rは炭素数1～4のアルキレン鎖である。)

で表わされる基を置換基として有する芳香環、及び/又は前記一般式(1)で表される基とグリシジルエーテル基を置換基として有する芳香環と、グリシジルエーテル基を置換基として有する芳香環とを、炭素数1～14の有機基で連結した構造を有し、かつ、下記〔水酸基の含有率の求め方〕で求められる水酸基の含有率が0.2～12.0重量%であり、かつ、置換基中の水酸基とグリシジルエーテル基とを(水酸基)/(グリシジルエーテル基) = 2/98～50/50(モル比)の比率で含有するエポキシ化合物(a1)と(メタ)アクリル酸(a2)から誘導されるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)と、多塩基酸無水物(B)とを反応して得られるカルボン基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(I)および光重合開始剤(II)を含むことを特徴とするアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

〔水酸基の含有率の求め方〕

J I S K 0 0 7 0 に準拠し、エポキシ化合物の水酸基当量を測定し、得られた水酸基当量から次式により求められる水酸基の重量%を水酸基の含有率とする。

$$(-O-R-CH_2OH) \text{ 中の水酸基の濃度(重量\%)} = 17 \times 100 / \text{水酸基当量}$$

(式中、17は水酸基(-OH)の分子量を表す。)

10

20

【請求項 2】

前記一般式(1)中のRがメチレンである請求項1記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

カルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(I)が、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)中の水酸基と多塩基酸無水物(B)中の酸無水基とを(水酸基)/(酸無水基) = 1.0/0.2 ~ 1.0/0.8(モル比)となる割合で用いて反応させて得られるものである請求項1又は2記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

カルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(I)が、30 ~ 140 mg KOH/gの酸価を有するものである請求項1 ~ 3のいずれか1項記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

更に、希釈剤(III)を含む請求項1 ~ 4のいずれか1項記載のアルカリ現像型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感光性、現像性、耐熱性に優れ、希アルカリ水溶液で現像するソルダーレジストインキに好適に用いることができるアルカリ現像型感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近のプリント配線基板の進歩はめざましく、特に表面実装技術の向上によりプリント配線基板の高集積化は加速度的に進んでおり、さらに高密度、高信頼性に加え、量産性や経済性を兼ね備えたレジストパターンの形成方法が求められている。従来用いられてきたスクリーン印刷によるプリント配線基板のレジストパターン形成方法では解像度が低く上記要求を満たすものではないため、解像度の高い写真法が提案されており、この手法でレジストパターンを形成する際に好適に用いることができる写真現像型感光性樹脂組成物が開発されてきた。しかしながら該組成物を利用するには、現像液として高価な有機溶剤を使用しなければならず、また近年の環境保護の観点から該有機溶剤を使用しない手法への更なる改良が求められている。

【0003】

この問題に対し、希アルカリ水溶液で現像可能なソルダーレジストインキとして使用できるアルカリ現像型感光性樹脂組成物として、ノボラック型エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸から誘導される反応物と多塩基酸無水物とから得られるカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂、光重合開始剤、及び希釈剤を含む該組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照)。しかし、前記特許文献1に開示されたアルカリ現像型感光性樹脂組成物は、これをソルダーレジストインキとして用いた場合に感光性、現像性、耐熱性に対する近年の厳しい要求を満足するレベルではない。

【0004】

【特許文献1】

特開昭61-243869号公報(特許請求の範囲)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上記のような実情に鑑み、本発明の課題は、感光性、現像性、耐熱性に優れ、希アルカリ水溶液で現像するソルダーレジストインキに好適に用いることができるアルカリ現像型感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定のエポキシ化合物と不飽和

10

20

30

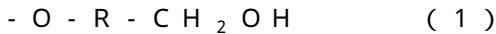
40

50

カルボン酸から誘導されるエポキシアクリレート樹脂と多塩基酸無水物とを反応してなるカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂と光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物は、希アルカリ水溶液で現像可能であり、感光性、現像性、耐熱性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】

即ち、本発明は、下記一般式(1)



(式中、Rは炭素数1～4のアルキレン鎖である。)

で表わされる基を置換基として有する芳香環、及び/又は前記一般式(1)で表される基とグリシジルエーテル基を置換基として有する芳香環と、グリシジルエーテル基を置換基として有する芳香環とを、炭素数1～14の有機基で連結した構造を有し、かつ、下記「水酸基の含有率の求め方」で求められる水酸基の含有率が0.2～12.0重量%であり、かつ、置換基中の水酸基とグリシジルエーテル基とを(水酸基)/(グリシジルエーテル基) = 2/98～50/50(モル比)の比率で含有するエポキシ化合物(a1)と(メタ)アクリル酸(a2)から誘導されるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)と、多塩基酸無水物(B)とを反応して得られるカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂(I)および光重合開始剤(II)を含むことを特徴とするアルカリ現像型感光性樹脂組成物を提供するものである。

「水酸基の含有率の求め方」

JIS K0070に準拠し、エポキシ化合物の水酸基当量を測定し、得られた水酸基当量から次式により求められる水酸基の重量%を水酸基の含有率とする。

$$(-O-R-CH_2OH) \text{ 中の水酸基の濃度(重量\%)} = 17 \times 100 / \text{水酸基当量}$$

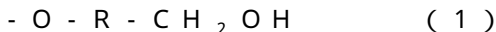
(式中、17は水酸基(-OH)の分子量を表す。)

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いるカルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(I)は、下記一般式(1)



(式中、Rは炭素数1～4のアルキレン鎖である。)

で表わされる基を置換基として有する芳香環、及び/又は前記一般式(1)で表される基とグリシジルエーテル基を置換基として有する芳香環と、グリシジルエーテル基を置換基として有する芳香環とを、炭素数1～14の有機基で連結した構造を有し、かつ、下記「水酸基の含有率の求め方」で求められる水酸基の含有率が0.2～12.0重量%であり、かつ、置換基中の水酸基とグリシジルエーテル基とを(水酸基)/(グリシジルエーテル基) = 2/98～50/50(モル比)の比率で含有するエポキシ化合物(a1)と(メタ)アクリル酸(a2)から誘導されるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(A)と、多塩基酸無水物(B)とを反応して得られるものであり、その構造が特に限定されるものではない。

「水酸基の含有率の求め方」

JIS K0070に準拠し、エポキシ化合物の水酸基当量を測定し、得られた水酸基当量から次式により求められる水酸基の重量%を水酸基の含有率とする。

$$(-O-R-CH_2OH) \text{ 中の水酸基の濃度(重量\%)} = 17 \times 100 / \text{水酸基当量}$$

(式中、17は水酸基(-OH)の分子量を表す。)

【0009】

ここで用いるエポキシ化合物(a1)としては、前記一般式(1)で表される構造中の水酸基の含有率が0.2重量%未満のものでは、得られるアルカリ現像型感光性樹脂組成物の感光性、現像性が満足できるレベルではなく、また、該含有量が12.0重量%を超えると、該組成物の耐熱性、電食性が悪くなるので、0.2～12.0重量%であることを必須とし、0.4～8.0重量%であることが好ましく、0.6～5.0重量%であるこ

10

20

30

40

50

とが特に好ましい。

【 0 0 1 0 】

また、前記一般式 (1) 中の R としては、炭素数 5 以上のアルキレン鎖では得られるカルボン酸基含有エポキシ (メタ) アクリレート樹脂の硬化性が不足するため、炭素数 1 ~ 4 であることが必須であり、該硬化性が良好で、かつこれを原料として用いたアルカリ現像型感光性樹脂組成物から得られるレジスト皮膜の耐熱性に優れることから、炭素数 1 のメチレンであることが特に好ましい。

【 0 0 1 1 】

また、エポキシ化合物 (a 1) の前記一般式 (1) 中の水酸基とグリシジルエーテル基のモル比としては、得られるアルカリ現像型感光性樹脂組成物の感光性、現像性及びこれから得られるレジスト皮膜の耐熱性に優れる点から (水酸基) / (グリシジルエーテル基) = 2 / 9 8 ~ 5 0 / 5 0 (モル比) の比率で含有していることが好ましく、一層の特性向上には (水酸基) / (グリシジルエーテル基) = 5 / 9 5 ~ 3 0 / 7 0 (モル比) の範囲であることが特に好ましい。

【 0 0 1 2 】

更に、エポキシ化合物 (a 1) の分子構造としては、感光性や現像性に加えて、作業性や耐熱性にも優れるアルカリ現像型感光性樹脂組成物が得られることから、1 分子中に平均して 2 . 5 個以上のグリシジルエーテル基を含有するものが好ましく、一層の特性向上を得るためにはエポキシ化合物 (a 1) が 1 分子中にグリシジルエーテル基を 3 ~ 1 5 個有する化合物であることが特に好ましい。

【 0 0 1 3 】

また、前記エポキシ化合物 (a 1) の分子量としては特に制限されるものではないが、4 0 0 ~ 2 0 0 0 の範囲のものが好ましい。分子量が 4 0 0 以上であると、これを用いて得られるカルボン酸基含有エポキシ (メタ) アクリレート樹脂を含有する樹脂組成物の乾燥後のタックが少なくなり、乾燥して得た光重合性皮膜とレジストパターンフィルムとの密着性が良く、レジストパターンの解像度が著しく向上する。また、エポキシ化合物 (a 1) の分子量が 2 0 0 0 以下であると、これを用いて得られるカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂を含有する樹脂組成物を乾燥して得た光重合性皮膜に紫外線を照射した後の希アルカリ水溶液での未露光部分の除去が極めて容易になり、レジストパターンの解像度が飛躍的に向上する。

【 0 0 1 4 】

前記エポキシ化合物 (a 1) が、下記一般式 (1)



(式中、R は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン鎖である。)

で表される基を置換基として有する芳香環、及び / 又は前記一般式 (1) で表される基とグリシジルエーテル基を置換基として有する芳香環と、グリシジルエーテル基を置換基として有する芳香環とを、炭素数 1 ~ 1 4 の有機基で連結した構造を有するエポキシ化合物であることが好ましく、例えば、
 1 芳香環に置換基を有してもよいノボラック樹脂のグリシジルエーテル類、
 2 フェノールアラルキル樹脂のグリシジルエーテル類、又は
 3 フェノール類が脂環式不飽和炭化水素を連結基として結合したフェノール樹脂のグリシジルエーテル類に、前記一般式 (1) で表される基を有しているものが挙げられる。これらの中でも 1 芳香環に置換基を有してもよいノボラック樹脂のグリシジルエーテル類としては、例えば、フェノール、クレゾール、アルキルフェノール、フェニルフェノール、ジヒドロキシベンゼン、ビスフェノール A 等のフェノール類、
 - ナフトール、
 - ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類等の芳香族ヒドロキシ化合物とカルボニル化合物との縮合反応物をベースとするノボラック型エポキシ樹脂類が好ましく、
 2 フェノールアラルキル樹脂のグリシジルエーテル類としては、前記芳香族ヒドロキシ化合物を骨格として有するアラルキル型フェノール樹脂のグリシジルエーテル類が好ましく、
 3 フェノール類が脂環式不飽和炭化水素を連結基として結合したフェノール樹脂のグリシジルエーテル類としては、フェノール類とジシクロペンタジエンとの反応物

10

20

30

40

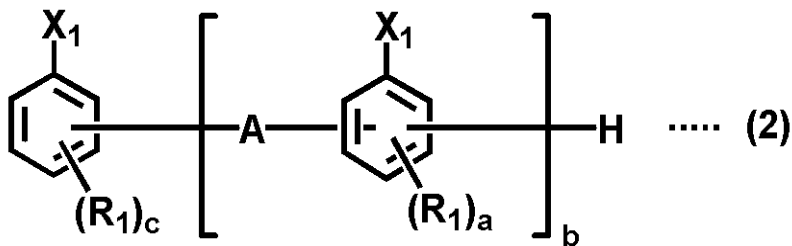
50

のグリシジルエーテル類が好ましい。

【 0 0 1 5 】

前記エポキシ化合物 (a 1) としては、下記一般式 (2)

【 化 1 】



10

[式中、Aは2価の炭素数1～6の脂肪族炭化水素基、フェニレン基、芳香環を置換基として有する2価の脂肪族炭化水素基、又は2価の脂環式炭化水素基であり、X₁は前記一般式(1)で表わされる基又は置換基を有してもよいグリシジルエーテル基であって、その割合が(- O - R - CH₂OH) / (グリシジルエーテル基) = 2 / 98 ~ 50 / 50 (モル比)であり、R₁は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、アラルキル基、アラルケニル基、フェニル基、水酸基又はハロゲン原子であり、aは1～3の整数であり、bは1～15の整数であり、cは1～4の整数である。]

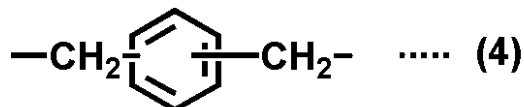
で表されるエポキシ化合物が挙げられる。

20

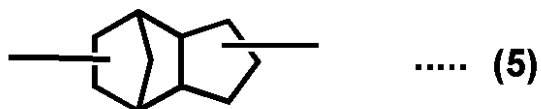
【 0 0 1 6 】

前記一般式(2)中のAとしては、下記構造式(3)～(5)

【 化 2 】



30



であることが特に好ましい。

【 0 0 1 7 】

また、前記一般式(2)中のR₁としては、水素原子又はメチル基が好ましい。

40

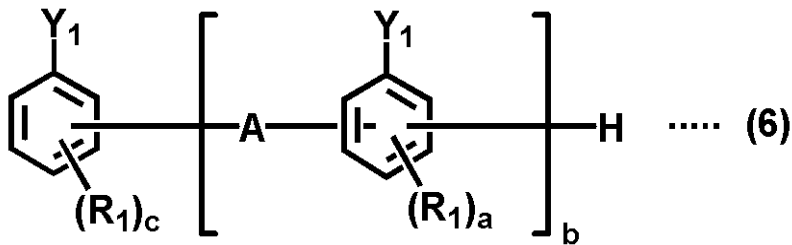
【 0 0 1 8 】

前記エポキシ化合物 (a 1) の製造方法としては、特に制限されるものではないが、例えば、後述するヒドロキシベンゼン誘導体中のヒドロキシ基の一部を前記一般式(1)で表わされる基に置換して多価フェノール化合物を得た後、この多価フェノール化合物とエピハロヒドリンとを反応させてエポキシ化合物 (a 1) を得る方法が挙げられる。

【 0 0 1 9 】

前記多価フェノール化合物としては、例えば、下記一般式(6)

【 化 3 】



[式中、A、R₁、a、b、cは前記と同じであり、Y₁は前記一般式(1)で表される基又は水酸基であって、(- O - R - CH₂OH) / (- OH) = 2 / 98 ~ 50 / 50 (モル比)の割合である。]

10

で表わされるものが挙げられる。

【0020】

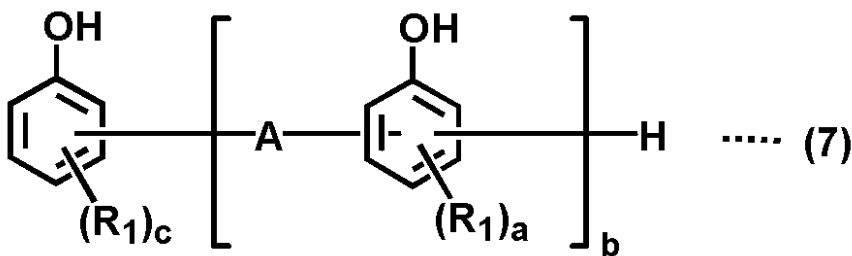
前記多価フェノール化合物としては、例えば、後述するヒドロキシベンゼン誘導体と環状炭酸エステル類を所望のモル比率で反応させることによって得られる。ここで用いる環状炭酸エステル類としては、ヒドロキシベンゼン誘導体と反応した際に前記一般式(1)で表される基を生成するような種類であれば特に限定されるものではないが、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

【0021】

前記ヒドロキシベンゼン誘導体としては、例えば、下記一般式(7)

20

【化4】



(式中、A、R₁、a、b、cは前記と同じである。)

30

で表わされる化合物が挙げられる。

【0022】

前記一般式(7)で表されるヒドロキシベンゼン誘導体としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノール、テトラメチルビスフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ナフトールダイマー、ハイドロキノン、レゾルシン、フェノール、クレゾール、アルキルフェノール、フェニルフェノール、ジヒドロキシベンゼン等のフェノール類、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ジヒドロキシナフタレン等のナフトール類等のフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とカルボニル化合物との縮合反応物であるノボラック樹脂、前記フェノール類及び/又は前記ナフトール類と、Z-(CH₂X)₂(式中、Zはフェニレン基、アルキル置換フェニレン基、ジフェニレン基、ジフェニレンオキシサイド基、ナフチレン基であり、Xはハロゲン原子である。)及び/又はZ-(CH₂OR₂)₂(式中、Zは前記と同じであり、R₂は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。)で表される化合物との縮合反応物であるフェノール類(ナフトール類)アラルキル樹脂、前記フェノール類及び/又は前記ナフトール類とジシクロペンタジエン、リモネン、ジビニルベンゼンなどの不飽和化合物との付加反応物等が挙げられる。

40

【0023】

前記一般式(7)中のAとしては、前記構造式(3)~(5)であることが特に好ましく、これらの中でも密着性、硬化性、耐熱性のバランスに優れるアルカリ現像型感光性樹脂組成物が得られる点からメチレンであることが最も好ましい。また、R₁は水素原子又はメチル基が特に好ましい。

50

【0024】

前記多価フェノール化合物の製造方法としては特に制限されるものではないが、例えば、ヒドロキシベンゼン誘導体に前記一般式(1)で表される基中の水酸基濃度が所望の濃度になるような理論割合の環状炭酸エステル類を加えて脱炭酸反応を行い、ヒドロキシベンゼン誘導体中の水酸基の一部を前記一般式(1)で表される基に置換する方法が挙げられる。この反応の際には、必要に応じてトルエンやメチルイソブチルケトンのような有機溶媒を使用しても良く、また反応速度を高めるために、塩基触媒を添加することも可能である。前記塩基触媒としては、苛性ソーダ、苛性カリウム、炭酸カリウム等が挙げられ、添加量としては環状炭酸エステル類1モルに対して0.01~0.5モルの範囲が好ましい。反応温度は50~150であることが好ましく、反応時間は0.5~10時間であることが好ましい。反応の進行状況は環状炭酸エステル類の濃度分析で追跡でき、反応終了後は触媒を中和によって失活した後に、水洗やろ過等で触媒残を除去して、有機溶媒を蒸留などで除去することによって、多価フェノール化合物を得ることができる。

10

【0025】

前述の方法で得られた、前記一般式(1)で表される基を有する多価フェノール化合物とエピハロヒドリンとを反応させることにより、エポキシ化合物(a1)を得ることができる。以下、この反応について詳細に説明する。

【0026】

前記多価フェノール化合物とエピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン等のエピハロヒドリンの溶解混合物に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を添加し、又は添加しながら20~120で1~10時間反応させることによりエポキシ化を行うことができる。エピハロヒドリンの添加量としては、原料の多価フェノール化合物中の水酸基1当量に対して、通常0.3~1.0当量の範囲で用いられる。エピハロヒドリンが2.5当量以下の場合、エポキシ基と未反応の水酸基が反応しやすくなるため、エポキシ基と未反応の水酸基が付加反応して生成する基(-CH₂CR'(OH)CH₂-, R': 水素原子又は有機炭素基)を含む高分子量物が得られ、2.5当量よりも多い場合は低分子量の含有量が高くなる。所望の特性、特に分子量、粘度によってエピハロヒドリンの量を適宜調節することが可能である。

20

【0027】

この反応において、アルカリ金属水酸化物はその水溶液を使用してもよく、その場合は該アルカリ金属水酸化物の水溶液を連続的に反応系内に添加すると共に減圧下、又は常圧下で連続的に水及びエピハロヒドリンを留出させ、更に分液し、水は除去しエピハロヒドリンは反応系内に連続的に戻す方法でもよい。また、該多価フェノール化合物とエピハロヒドリンの溶解混合物にテトラメチルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムブロマイド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として添加し、50~150で1~5時間反応させて得られる該多価フェノール化合物のハロヒドリンエーテル化物にアルカリ金属水酸化物の固体又は水溶液を加え、再び20~120で1~10時間反応させ、脱ハロゲン化水素(閉環)させる方法でもよい。

30

【0028】

更に、反応を円滑に進行させるためにメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジオキサンなどのエーテル類、ジメチルスルホン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒などを添加して反応を行うことが好ましい。溶媒としてアルコール類、ケトン類、エーテル類を用いる場合の使用量は、エピハロヒドリン100重量部に対し通常5~50重量部、好ましくは10~30重量部である。また非プロトン性極性溶媒を用いる場合の使用量はエピハロヒドリン100重量部に対し通常5~100重量部、好ましくは10~60重量部である。これらのエポキシ化反応の反応物を水洗後、又は水洗無しに加熱減圧下、110~250、圧力0.01MPa以下でエピハロヒドリンや他の添加溶媒などを除去することによりエポキシ化合物(a1)を得ることができる。

40

【0029】

50

また更に加水分解性ハロゲンの少ないエポキシ化合物とするために、前述の手法で得られたエポキシ化合物を再びトルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤に溶解し、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液を加えることで更に閉環反応を行っても良い。この場合、アルカリ金属水酸化物の使用量は用いるエポキシ化合物中に残存する加水分解性塩素 1 モルに対して、通常 0.5 ~ 1.0 モル、好ましくは 1.2 ~ 5.0 モルである。反応温度は通常 50 ~ 120、反応時間は通常 0.5 ~ 3 時間である。反応速度の向上を目的として、4 級アンモニウム塩やクラウンエーテル等の相関移動触媒を用いてもよい。相関移動触媒を用いる場合の使用量は、用いるエポキシ化合物 100 重量部に対して 0.1 ~ 3.0 重量部の範囲が好ましい。反応終了後、生成した塩を濾過、水洗などにより除去し、更に、加熱減圧下トルエン、メチルイソブチルケトンなどの溶剤を留去することにより高純度のエポキシ化合物 (a1) を得ることができる。

10

【0030】

次に、本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物で用いるカルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (I) について説明する。

該カルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (I) は、前述のエポキシ化合物 (a1) と(メタ)アクリル酸 (a2) を反応させて得られるエポキシアクリレート樹脂 (A) に、さらに多塩基酸無水物 (B) を反応させることで得られるものである。

【0031】

ここで用いるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (A) としては、エポキシ化合物 (a1) と(メタ)アクリル酸 (a2) とのエステル化反応によって得られるものであり、この反応においてエポキシ化合物 (a1) と(メタ)アクリル酸 (a2) とのモル比は、(エポキシ化合物中のグリシジルエーテル基) / ((メタ)アクリル酸中のカルボキシル基) = 0.8 ~ 1.1 (モル比) であることが好ましく、光硬化性及び貯蔵安定性に優れるカルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が得られる点で(グリシジルエーテル基) / (カルボキシル基) = 0.9 ~ 1.0 (モル比) となる範囲が特に好ましい。

20

【0032】

ここで用いる(メタ)アクリル酸 (a2) としては、反応性が良好である点からアクリル酸、メタアクリル酸が好ましい。

【0033】

本発明で用いるカルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (I) としては、前述のエポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (A) に多塩基酸無水物 (B) とを反応させることにより得られるものであり、アルカリ水溶液に対する溶解性が良好で現像性に優れ、レジスト皮膜の耐熱性にも優れるアルカリ現像型感光性樹脂組成物が得られる点から、該樹脂 (I) の酸価が 30 ~ 140 mg KOH / g の範囲のものが好ましく、40 ~ 120 mg KOH / g の範囲のものが特に好ましい。

30

【0034】

前記カルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (I) としては、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (A) 中の水酸基のモル数と、多塩基酸無水物 (B) 中の酸無水基のモル数との比が(水酸基) / (酸無水基) = 1.0 / 0.2 ~ 1.0 / 0.8 (モル比) となる割合で用いて反応させて得られるものが好ましく、特に(水酸基) / (酸無水基) = 1.0 / 0.3 ~ 1.0 / 0.7 (モル比) となる割合で用いて反応させて得られるものが好ましい。

40

【0035】

ここで用いられる多塩基酸無水物 (B) としては、例えば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、ドデシル無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3 - メチルテトラヒドロ無水フタル酸、4 - メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、4 - メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 4 - ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸、4 - (4 - メチル - 3 - ペンテニル) テトラヒドロ無水フタル酸、3 - ブテニル - 5, 6 - ジメチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 6 - エンドメチレン - テトラヒドロ無水フタル酸、7 - メチル - 3, 6 - エンドメチレン

50

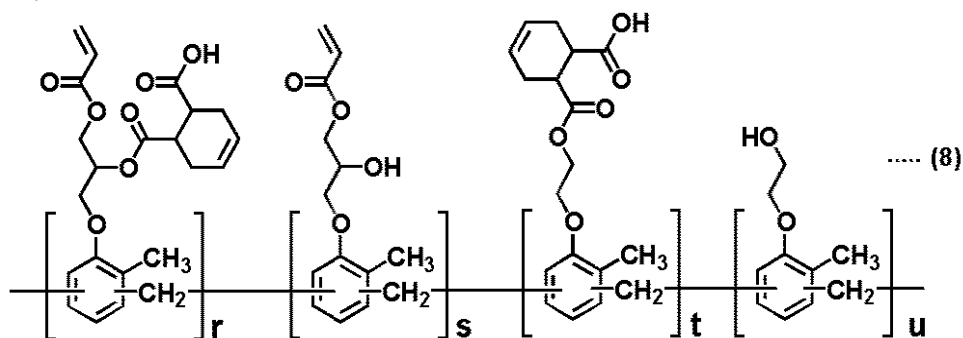
テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、無水クロレンド酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物などが挙げられ、これらの中でも電食性に優れるカルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂が得られる点からテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。

【0036】

前述の手法によって得られたカルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(Ⅰ)としては、例えば、エポキシ化合物(a1)としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を、環状炭酸エステル類としてエチレンカーボネートを、(メタ)アクリル酸(a2)としてアクリル酸を、多塩基酸無水物(B)としてテトラヒドロ無水フタル酸を用いた場合、下記一般式(8)

10

【化5】



20

(この化学構造式は、式中の[]内の各成分が各々ランダム配列した繰り返し構造を示す)で表される構造を主成分とした樹脂である。

【0037】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤(Ⅱ)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、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール等のベンゾイン及びその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-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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-オン等のアセトフェノン類、メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-タシャリーブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、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-ジクロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、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、ベンゾフェノン、4,4-ビスメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アゾ化合物等が挙げられ、これらの中でもアセトフェノン類が好ましい。

30

40

【0038】

またこれらは単独でも、2種以上の混合物としても使用でき、更にトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン等の第3級アミン、2-ジメチルアミノエチル安息香酸、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の安息香酸誘導体等の光開始助剤と組み合わせて使用することも可能であり、その場合の該光開始助剤の使用量としては、前記カルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(Ⅰ)と後述する希釈剤(Ⅲ)との合計100重量部に対して0.5~20重量部であることが好ましく、特に2~15重量部であることが好ましい。

【0039】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物としては、前記カルボン酸基含有エポキシ(

50

メタ) アクリレート樹脂 (I) を溶解し、静電塗装法やロールコーター法などの各種塗装方法に適した粘度となるように調製するために、希釈剤 (III) を含むことが好ましい。前記希釈剤 (III) としては、例えば、有機溶剤、液状の光重合性ビニルモノマー等が挙げられ、その使用に際しては、それらの一方のみを用いてもよいし、また両者を併用してもよい。

【0040】

前記希釈剤 (III) の使用量としては、前記カルボン酸基含有エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (I) 100重量部に対して20～300重量部であることが好ましく、特に30～250重量部であることが好ましい。

【0041】

前記有機溶剤としては、カルボン酸基含有エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (I) を溶解するものであれば特に制限されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、1, 4 - ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、カルピトールアセテート、エチルジグリコールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、シクロヘキサノン、シクロヘキサノール等の脂環式化合物、石油エーテル、石油ナフサ等の石油系溶剤が挙げられ、これらは単独でも2種類以上の混合溶剤としても使用できる。これらの中でも作業性、溶解性に優れる点からグリコール誘導体と石油系溶剤の混合溶剤が好ましい。

【0042】

前記光重合性ビニルモノマーとしては、光によって重合可能なビニル基を有する化合物であればその構造が特に限定されるものではないが、例えば、2 - エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリール (メタ) アクリレート、イソボロニル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸のエステル類、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート等のヒドロキシアシル (メタ) アクリレート類、メトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート等のアルコキシアシル (メタ) アクリレート類、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等のアルキレンポリオールポリ (メタ) アクリレート類、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール200ジ (メタ) アクリレート、ポリエトキシ化トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ポリプロポキシ化トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ポリエトキシ化ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ポリプロポキシ化ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ポリエトキシ化水添ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ポリプロポキシ化水添ビスフェノールAジ (メタ) アクリレート、ポリエトキシ化ジシクロペンタニエルジ (メタ) アクリレート、ポリプロポキシ化ジシクロペンタニエルジ (メタ) アクリレート等のポリオキシアシル (メタ) アクリレート類、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 (メタ) アクリレート等のエステルタイプのポリ (メタ) アクリレート類、トリス〔(メタ) アクリロキシエチル〕イソシアヌレート等のイソシアヌレート型ポリ (メタ) アクリレート類、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) アクリレート、N, N - ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、t - ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノアル

10

20

30

40

50

キル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン等の(メタ)アクリルアミド類、ビニルピロリドン等が挙げられる。これらの中でも耐熱性に優れるレジスト塗膜が得られる点から3官能以上のアクリレートが好ましい。

【0043】

前記光重合性ビニルモノマーは、光重合性の促進効果と、特に水溶性の光重合性ビニルモノマーの場合ではアルカリ水溶液への溶解性を助ける効果を有するものであることから希釈剤として使用することが好ましく、またアルカリ現像型感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥した後にタックのない光重合性皮膜を形成し、該光重合性皮膜とレジストパターンフ

10

【0044】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物としては、上述した各成分を含むこと以外に特に制限されるものではないが、半田耐熱性や耐金メッキ性に著しく優れたレジスト皮膜が得られるアルカリ現像型感光性樹脂組成物を調製するために、必要に応じて更に硬化性成分として、エポキシ樹脂(IV)を用いることも可能である。

【0045】

前記エポキシ樹脂(IV)としては、1分子中に平均して2個以上のエポキシ基を含有するものであれば特に制限されるものではなく、種々のエポキシ樹脂を用いることができるが、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビスフェニル型エポキシ樹脂、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、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、ビスフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられ、これらの中でもアルカリ現像型感光性樹脂組成物の硬化性に優れ、レジスト皮膜の耐熱性が向上する点から、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。またこれらのエポキシ樹脂は単独で用いてもよく、2種類以上を混合して使用しても良い。

20

30

【0046】

前記エポキシ樹脂(IV)の使用量は、通常、前記カルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(I)中のカルボキシル基と、該エポキシ樹脂(IV)中のエポキシ基の比率が(エポキシ基)/(カルボキシル基)=1.0/0.2~1.0/3.0(モル比)であり、得られたアルカリ現像型感光性樹脂組成物を用いてレジスト皮膜を作製した際の電気特性に優れる点から(エポキシ基)/(カルボキシル基)=1.0/1.0~1.0/1.5(モル比)であることが好ましい。

40

【0047】

また、前記エポキシ樹脂(IV)と前記カルボン酸基含有エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(I)中のカルボキシル基との反応を促進するためにイミダゾールや3級アミン、3級アミン塩などのエポキシ樹脂用硬化促進剤を用いることもできる。

【0048】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物には、必要に応じて各種の添加剤、例えばタルク、硫酸バリウム、シリカ、クレー等の充填剤、アエロジル等のチキソトロピー付与剤、フタロシアニンプール、フタロシアニングリーン、酸化チタン等の着色剤、シリコーン、

50

フッ素系のレベリング剤、消泡剤、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の重合禁止剤等を添加することが出来る。

【0049】

本発明のアルカリ現像型感光性樹脂組成物の使用方法としては特に制限されるものではなく、例えば、プリント配線基板上にスクリーン印刷法、静電塗装法、ロールコーター法、カーテンコーター法等を用いて塗布し、乾燥して得た光重合性皮膜に紫外線などの活性エネルギー線を照射後、希アルカリ水溶液で未露光部分を除去することによりレジストパターンを形成し、さらに熱により後硬化反応を行って、レジスト皮膜を得ることができる。

【0050】

【実施例】

以下に、本発明を実施例及び比較例によって説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

合成例 1

1 多価フェノール化合物の合成

温度計、冷却管、攪拌機及び加熱装置を取り付けた 2 リットルの 4 つ口フラスコに窒素ガスパージを施しながら、フェノールノボラック樹脂（軟化点 90、水酸基当量 104 g/eq.）416 g（水酸基 4.0 モル）、メチルイソブチルケトン 500 g 及びエチレンカーボネート 35 g（0.4 モル）を仕込み、攪拌によって均一に溶解した。それに 49% 水酸化ナトリウム水溶液 6.5 g（0.08 モル）を加えた後に、110 まで昇温して、その温度で攪拌して反応させた。反応中、脱炭酸の様子が観察でき、5 時間後にガスクロマトグラフィーで分析したところ、エチレンカーボネートのピークが消失していることを確認した。磷酸ナトリウムで中和して、100 g の水で 3 回水洗を行い、触媒残を除去した。次いで、共沸脱水して精密濾過を経て、最後に蒸留でメチルイソブチルケトンを除去して多価フェノール化合物（P1）420 g を得た。

【0052】

2 エポキシ化合物（a1）の合成

温度計、滴下ロート、冷却管、攪拌機及び加熱装置を取り付けた 2 リットルの四つ口フラスコに窒素ガスパージを施しながら、前記 1 で得られた多価フェノール化合物（P1）240 g、エピクロルヒドリン 925 g（10.0 モル）、n-ブタノール 106 g、テトラエチルベンジルアンモニウムクロライド 4.6 g を仕込み溶解させた。65 に昇温した後に、共沸する圧力まで減圧して、49% 水酸化ナトリウム水溶液 164 g（2.0 モル）を 5 時間かけて滴下した、次いで同条件下で 0.5 時間攪拌を続けた。この間、共沸で留出てきた留出分をディーンスタークトラップで分離して、水層を除去し、油層を反応系内に戻しながら反応した。その後、未反応のエピクロルヒドリンを減圧蒸留して留去させた。それで得られた粗生成物にメチルイソブチルケトン 1100 g と n-ブタノール 110 g とを加え溶解した。更にこの溶液に 10% 水酸化ナトリウム水溶液 30 g を添加して 80 で 2 時間反応させた後に洗浄液の PH が中性となるまで水 200 g を用いて、水洗を 3 回繰り返した。次いで共沸によって系内を脱水し、精密濾過を経た後に、溶媒を減圧下で留去してエポキシ化合物（a1-1）342 g を得た。得られたエポキシ化合物（a1-1）のエポキシ当量は 203 g/eq であった。

【0053】

3 カルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂（I）の合成

温度計、冷却管、攪拌機及び加熱装置を取り付けた 1 リットルの四つ口フラスコに、前記 2 で得られたエポキシ化合物（a1-1）203 g を仕込み、重合禁止剤としてハイドロキノン 1.4 g を加えた後、アクリル酸 72 g（エポキシ基の数：カルボキシル基の数 = 1 : 1）、トリフェニルホスフィン 5 g を添加し、空気を吹き込みながら 110 で 12 時間攪拌することにより、エステル化反応を行った。得られた反応物（エポキシアクリレート樹脂）275 g とテトラヒドロ無水フタル酸 106 g（アクリル基の数：酸無水物基の数 = 1 : 0.7）とを、石油ナフサ 163 g 中で 90 で 5 時間攪拌することによ

10

20

30

40

50

り反応を行って、酸価が100 mg KOH / g の樹脂分を70重量%含有するカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂溶液 (I - 1) を得た。

【0054】

合成例2

1 多価フェノール化合物の合成

合成例1 - 1 において、エチレンカーボネート35 g (0.4モル) を70 g (0.8モル) に変更した以外は、合成例1 - 1 と同様にして、多価フェノール化合物 (P2) 428 g を得た。

【0055】

2 エポキシ化合物 (a1) の合成

合成例1 - 2 において、多価フェノール化合物 (P1) 240 g を多価フェノール化合物 (P2) 282 g に変更した以外は合成例1 - 2 と同様にして、エポキシ化合物 (a1 - 2) 382 g を得た。得られたエポキシ化合物 (a1 - 2) のエポキシ当量は226 g/eqであった。

【0056】

3 カルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂 (I) の合成

合成例1 - 3 において、エポキシ化合物 (a1 - 1) 203 g をエポキシ化合物 (a1 - 2) 226 g に、テトラヒドロ無水フタル酸を70 g に、石油ナフサを160 g に変更した以外は、合成例1 - 3 と同様にして、酸価が70 mg KOH / g の樹脂分を70重量%含有するカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂溶液 (I - 2) を得た。

【0057】

合成例3

1 多価フェノール化合物の合成

合成例1 - 1 において、フェノールノボラック樹脂416 g (水酸基4.0モル) をフェノールアラルキル樹脂 (軟化点78、水酸基当量175 g/eq.) 700 g (水酸基4.0モル) に変更した以外は、合成例1 - 1 と同様にして、多価フェノール化合物 (P3) 718 g を得た。

【0058】

2 エポキシ化合物 (a1) の合成

合成例1 - 2 において、多価フェノール化合物 (P1) 240 g を多価フェノール化合物 (P3) 398 g に変更した以外は合成例1 - 2 と同様にして、エポキシ化合物 (a1 - 3) 496 g を得た。得られたエポキシ化合物 (a1 - 3) のエポキシ当量は293 g/eqであった。

【0059】

3 カルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂 (I) の合成

合成例1 - 3 において、エポキシ化合物 (a1 - 1) 203 g をエポキシ化合物 (a1 - 3) 293 g に、テトラヒドロ無水フタル酸を155 g に、石油ナフサを223 g に変更した以外は、合成例1 - 3 と同様にして、酸価が110 mg KOH / g の樹脂分を70重量%含有するカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂溶液 (I - 3) を得た。

【0060】

合成例4

1 多価フェノール化合物の合成

合成例1 - 1 において、フェノールノボラック樹脂416 g (水酸基4.0モル) をクレゾールノボラック樹脂 (軟化点95、水酸基当量120 g/eq.) 480 g (水酸基4.0モル) に変更した以外は、合成例1 - 1 と同様にして、多価フェノール化合物 (P4) 492 g を得た。

【0061】

2 エポキシ化合物 (a1) の合成

合成例1 - 2 において、多価フェノール化合物 (P1) 240 g を多価フェノール化

10

20

30

40

50

合物 (P 4) 2 7 6 g に変更した以外は合成例 1 - 2 と同様にして、エポキシ化合物 (a 1 - 4) 3 7 6 g を得た。得られたエポキシ化合物 (a 1 - 4) のエポキシ当量は 2 2 3 g/eq であった。

【 0 0 6 2 】

3 カルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂 (I) の合成

合成例 1 - 3 において、エポキシ化合物 (a 1 - 1) 2 0 3 g をエポキシ化合物 (a 1 - 4) 2 2 3 g に、テトラヒドロ無水フタル酸を 5 7 g に、石油ナフサを 1 5 1 g に変更した以外は、合成例 1 - 3 と同様にして、酸価が 7 4 m g K O H / g の樹脂分を 7 0 重量 % 含有するカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂溶液 (I - 4) を得た。

【 0 0 6 3 】

合成例 5 (一般のフェノールノボラック型エポキシ樹脂をベースとするカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂の合成例)

合成例 1 において、エポキシ化合物 (a 1 - 1) 2 0 3 g をフェノ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式会社製 EPICLON N-775、エポキシ当量 1 9 1 g/eq.、軟化点 7 6) 1 9 1 g に、テトラヒドロ無水フタル酸を 9 8 g に、石油ナフサを 1 5 5 g に変更した以外は、合成例 1 と同様にして、酸価が 1 0 0 m g K O H / g の樹脂分を 7 0 重量 % 含有するカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂溶液 (I - 5) を得た。

【 0 0 6 4 】

合成例 6 (一般のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂をベースとするカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂の製造例)

合成例 1 において、エポキシ化合物 (a 1 - 1) 2 0 3 g を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式会社製 EPICLON N-680、エポキシ当量 2 1 2 g/eq.、軟化点 8 6) 2 1 2 g に、テトラヒドロ無水フタル酸を 6 7 g に、石油ナフサを 1 5 0 g に変更した以外は、合成例 1 と同様にして、酸価が 7 0 m g K O H / g の樹脂分を 7 0 重量 % 含有するカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂溶液 (I - 6) を得た。

【 0 0 6 5 】

合成例 1 ~ 4 で得られたエポキシ化合物 (a 1 - 1) ~ (a 1 - 4) 並びに合成例 5 ~ 6 で用いたノボラック型エポキシ樹脂中の 1 (- O - R - C H ₂ O H) 中の水酸基の濃度 (重量 %)、及び 2 (- O - R - C H ₂ O H) / (グリシジルエーテル基) (モル比) を以下のようにして算出し、表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

1 J I S K 0 0 7 0 に準拠し、エポキシ化合物の水酸基当量を測定した。得られた水酸基当量から次式により水酸基の重量 % を求めた。

(- O - R - C H ₂ O H) 中の水酸基の濃度 (重量 %) = 1 7 × 1 0 0 / 水酸基当量

ここで、17 は水酸基 (- O H) の分子量を表す。

2 また、エポキシ化合物のエポキシ当量を測定し、1 で求めた水酸基当量との比を次式により求めた。

(- O - R - C H ₂ O H) / (グリシジルエーテル基) = (水酸基当量) / (エポキシ当量)

【 0 0 6 7 】

【 表 1 】

10

20

30

40

表1 エポキシ化合物中の水酸基

		合成したエポキシ化合物				製品	
項目	単位	X1	X2	X3	X4	N-775	N-680
(-O-R-CH ₂ OH)中の水酸基	重量%	1.1	2.1	0.7	1.0	0	0
-O-R-CH ₂ OH	mol	11	22	11	11	0	0
／グリシジルエーテル基	／mol	／89	／78	／89	／89	／100	／100

10

【0068】

実施例1～4及び比較例1～2

合成例1～4で得られた4種類のカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂溶液（I-1）～（I-4）と合成例5～6で得られた2種類の比較用のカルボン酸基含有エポキシアクリレート樹脂溶液（I-5）～（I-6）を用い、表2で示す配合（重量部）によって、それぞれ3本ロールミルを用いて混練し、アルカリ現像型感光性樹脂組成物を得た。

【0069】

20

得られたアルカリ現像型感光性樹脂組成物を用いて、以下に示す手法によりプリント配線基板と銅張り積層板を作製し、各評価試験方法に従って、感光性、現像性、ハンダ耐熱性を評価した。その結果を表2に示す。

【0070】

評価試験方法

〔1〕感光性：脱脂洗浄された銅張積層板に15～20μmの厚みになるようにアルカリ現像型感光性樹脂組成物を全面にスクリーン印刷し、次いで80℃で20分間乾燥させ、その塗膜にステップタブレット21段（コダック社製）を密着させ、オーク製作所製メタルハイドランプ露光装置を用いて積算光量500mJ/cm²の紫外線を照射露光した。次に液温30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて60秒間、2.0kg/cm²のスプレ

30

ー圧で現像し、現像されずに残った塗膜の段数を確認した。評価は下記の基準で行った。

・・・・・・・・・・ 10段以上。

・・・・・・・・・・ 8～9段。

・・・・・・・・・・ 6～7段。

× ・・・・・・・・・・ 5段以下。

【0071】

〔2〕現像性：脱脂洗浄された0.318mmピッチ櫛型電極状にパターン形成されたプリント配線基板に15～20μmの厚みになるようにアルカリ現像型感光性樹脂組成物を全面にスクリーン印刷し、次いで80℃で20分間乾燥させ、その塗膜にレジストパターンを有するネガフィルムを密着させ、前記装置を用いて積算光度500mJ/cm²の紫外線を照射露光した。次に液温30℃の1%炭酸ナトリウム水溶液を用いて30秒間、及び60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像し、目視により未露光部分を下記の基準で評価した。

40

・・・・・・・・・・ 完全にインキが除去され残査なし。

・・・・・・・・・・ 僅かに残査がある。

× ・・・・・・・・・・ 現像されない部分がある。

【0072】

〔3〕ハンダ耐熱性：前記〔1〕で得られた銅張積層板を、熱風乾燥器を用い150℃で30分間加熱処理した。これを用いてJIS C-6481の試験法に従い、260℃の半田浴に10秒間フロートさせる操作（これを1サイクルとする）を繰り返し、フロート

50

させた後の塗膜にフクレ、剥がれなどの異常が発生するまでのサイクル数を測定した。

【 0 0 7 3 】

【表 2】

表 2 配合比及び試験結果

成分		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
(I) 部	樹脂溶液 (I-1)	55					
	樹脂溶液 (I-2)		55				
	樹脂溶液 (I-3)			55			
	樹脂溶液 (I-4)				55		
	樹脂溶液 (I-5)					55	
	樹脂溶液 (I-6)						55
(II) 部	2,2-ジメチル-2-フェニルアセトフェノン	5	5	5	5	5	5
(III) 部	エチルシクロリコールアセテート	20	20	20	20	20	20
	ジヘキサエリスリトールヘキサアクリレート	5	5	5	5	5	5
(IV) 部	クレゾールノボラック型エポキシ樹脂*	15	15	15	15	15	15
充填剤 部	硫酸バリウム	40	40	40	40	40	40
評価結果	感光性	◎	○	○	◎	△	△
	現像性 (30 秒)	○	○	○	○	△	×
	(60 秒)	○	○	○	○	○	△
	ハンダ耐熱性 (サイクル)	8	8	9	8	5	5

* 大日本インキ化学工業(株)社製 EPICLON N-680 エポキシ当量 212g/eq., 軟化点 80℃

【 0 0 7 4 】

【発明の効果】

本発明によれば、感光性、現像性、耐熱性に優れ、希アルカリ水溶液で現像するソルダーレジストインキに好適に用いることができるアルカリ現像型感光性樹脂組成物を提供できる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 1 7 8 3 3 0 (J P , A)
特開昭 5 7 - 1 8 2 3 1 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 3 0 2 8 3 8 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 9 7 1 4 0 (J P , A)
国際公開第 0 2 / 0 2 4 7 7 4 (W O , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G03F 7/004-7/18,
C08G 59/08