

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3674889号
(P3674889)

(45) 発行日 平成17年7月27日(2005.7.27)

(24) 登録日 平成17年5月13日(2005.5.13)

(51) Int.Cl.⁷

F I

G O 3 F 7/038

G O 3 F 7/038 5 O 3

C O 8 G 59/32

C O 8 G 59/32

C O 8 G 59/42

C O 8 G 59/42

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平8-303543
(22) 出願日 平成8年10月30日(1996.10.30)
(65) 公開番号 特開平10-133373
(43) 公開日 平成10年5月22日(1998.5.22)
審査請求日 平成14年12月4日(2002.12.4)

(73) 特許権者 000004086
日本化薬株式会社
東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(72) 発明者 横島 実
茨城県取手市井野台4-6-32
(72) 発明者 大久保 哲男
山口県宇部市大字中野開作92
(72) 発明者 笹原 数則
山口県下関市長府印内町11-15-40
1

審査官 中澤 俊彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、永久レジスト樹脂組成物及びこれらの硬化物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

モノエチレン性不飽和基含有エポキシ化合物(a)と水酸基含有モノエチレン性不飽和化合物(b)及び任意成分として(a)及び(b)成分以外のモノエチレン性不飽和化合物(c)の反応物である共重合型エポキシ樹脂(d)と多塩基酸無水物(e)の反応物であるエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂(A)、光カチオン重合開始剤(B)及び希釈剤(C)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】

請求項1記載のエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂(A)、光カチオン重合開始剤(B)及び希釈剤(C)を含有することを特徴とする永久レジスト樹脂組成物。

10

【請求項3】

請求項1又は2に記載の樹脂組成物の硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特にプリント配線板用永久レジストとして有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、プリント配線板は銅張積層板を用い、銅箔の回路に不要な部分をエッチングにより

20

除去するサブトラクティブ法によって製造されているが、このサブトラクティブ法は、ファインパターン、高密度配線板を形成するのが困難であること、また、小径スルーホール、ビアホールが電気メッキでは均一に行えないことなどの欠点を有し、電子機器の高密度化に対応しきれなくなっているのが現状である。

【0003】

これに対し最近、絶縁基材よりなる積層板に接着剤層を形成し、そこへ無電解メッキにより回路及びスルーホールを形成するフルアディティブ法が注目されている。この方法では導体パターン精度はメッキレジストの転写精度のみで決定され、また導体部分が無電解メッキのみで形成されるため、高アスペクト比スルーホールを有する基板においても、スローイングパワーの高い均一なスルーホールメッキを行うことが可能である。これまでは一般民

10

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

一般に民生用途の基板製造のためのアディティブ法では、メッキレジストパターンはスクリーン印刷法によって転写されているが、高密度配線を有するプリント配線板を製造するためには、メッキレジストパターンを写真製板によって形成すること、すなわちフォトレジストを用いたフォトアディティブ法を採用することが必要となってくる。フォトアディティブ法に適したフォトレジストには、感度や解像度、現像性のようなフォトレジスト本来の特性のほかに、次のような特性が要求される。現像は、1, 1, 1ートリクロロエタン系有機溶剤又はアルカリ水溶液に限定されるため、いずれかで現像可能であること、高温、高アルカリ性条件下で長時間行われる無電解メッキに耐えること、メッキ処理後、永久レジストとして優れたソルダーレジスト特性を有すること、はんだ付け工程での260℃前後の温度にも耐える耐熱性、及びはんだ付け時に用いるフラックスを洗浄する有機溶剤に対する耐溶剤性を有すること、更には、積層されても基板全体の熱的信頼性を低下させないことなどである。現在、このアディティブ法に使用可能なフォトレジストも市販されているが未だ十分であるとはいえない。

20

【0005】

従って、本発明の目的とするところは、写真法によりパターン精度の良いレジスト形成がアルカリ水溶液を用いた現像で可能であり、フルアディティブ法の無電解銅メッキ液に十分に耐え、また、はんだ付け工程の260℃前後の温度にも耐える耐熱性、及びはんだ付け時に用いるフラックスを洗浄する有機溶剤に対する耐溶剤性を備えていて、最終製品まで除去することなく使用される永久レジスト樹脂組成物及びその硬化物を提供するところにある。

30

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成するために、本発明による樹脂組成物、プリント配線板用永久レジスト樹脂組成物及びその硬化物は、下記の組成を有し、永久レジストとしての優れた特性とこのレジスト樹脂組成物を用いたプリント配線板を製造し得ることを性能上の特長とするものである。

40

【0007】

即ち、本発明は、

モノエチレン性不飽和基含有エポキシ化合物(a)と水酸基含有モノエチレン性不飽和化合物(b)及び任意成分として(a)及び(b)成分以外のモノエチレン性不飽和化合物(c)の反応物である共重合型エポキシ樹脂(d)と多塩基酸無水物(e)の反応物であるエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂(A)、光カチオン重合開始剤(B)及び希釈剤(C)を含有することを特徴とする樹脂組成物、永久レジスト樹脂組成物及びそれらの硬化物に関する。

【0008】

本発明では、エポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂(A)を使用する。(A)成分は、モノ

50

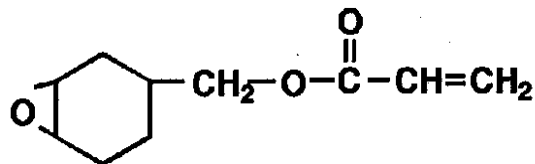
エチレン性不飽和基含有エポキシ化合物（a）と水酸基含有モノエチレン性不飽和化合物（b）及び任意成分として（a）及び（b）成分以外のモノエチレン性不飽和化合物（c）を共重合させることにより得られる反応物である共重合型エポキシ樹脂（d）と多塩基酸無水物（e）を反応させることにより得ることができる。

【0009】

モノエチレン性不飽和基含有エポキシ化合物（a）の具体例としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテル、

【0010】

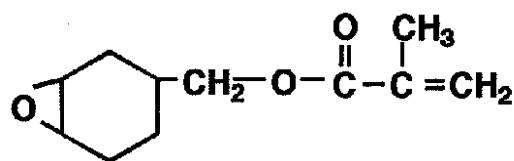
【化1】



10

【0011】

【化2】



20

【0012】

等を挙げることができる。

水酸基含有モノエチレン性不飽和化合物（b）の具体例としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールモノ（メタ）アクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールモノビニルエーテル等を挙げることができる。

【0013】

（a）及び（b）成分以外のモノエチレン性不飽和化合物（c）の具体例としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、（メタ）アクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェニルマレイミド等を挙げることができる。

【0014】

（a）、（b）及び（c）成分の使用割合としては、例えば、（a）+（b）+（c）の総量を100重量部とした場合、（a）成分の使用量は5～70重量部が好ましく、特に好ましくは10～50重量部であり、（b）成分は、30～95重量部が好ましく、特に好ましくは50～90重量部であり、（c）成分は0～50重量部が好ましく、特に好ましくは0～30重量部である。

40

【0015】

（a）～（c）成分の共重合の反応時、希釈剤としての有機溶剤類（例えば、エチルメチルケトン、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、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルピトールアセテートなどのエステル類、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等の有機溶剤類を任意の量を使用するのが好ましい。更に、重合開始剤として、例えば、アゾ系化合物（例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,

50

2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、4,4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸等)、パーオキサイド化合物(例えば、クメンハイドロパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド等)等を挙げることができる。

【0016】

反応温度は、50～100℃が好ましく、反応時間は、5～30時間が好ましい。

このようにして共重合型エポキシ樹脂(d)を得ることができる。

【0017】

次に、共重合型エポキシ樹脂(d)と多塩基酸無水物(c)(例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、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、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等)の反応は、前記共重合型エポキシ樹脂(d)中の水酸基に対して、水酸基1当量あたり前記の多塩基酸無水物(c)を0.1～1.0当量反応させるのが好ましい。反応温度は60～150℃が好ましい。反応時間は、1～10時間が好ましい。

【0018】

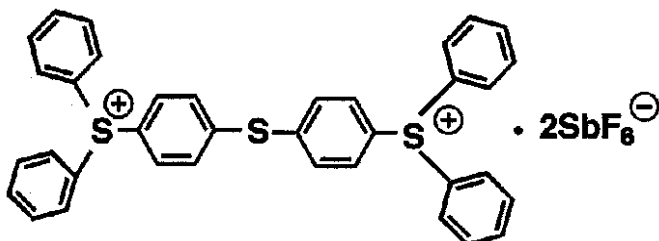
本発明の組成物に含まれるエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂(A)の量は、組成物中10～80重量%が好ましく、特に15～60重量%が好ましい。

【0019】

次に光カチオン重合開始剤(B)の具体例としては、例えば、

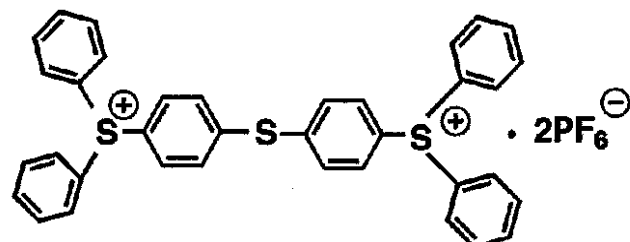
【0020】

【化3】



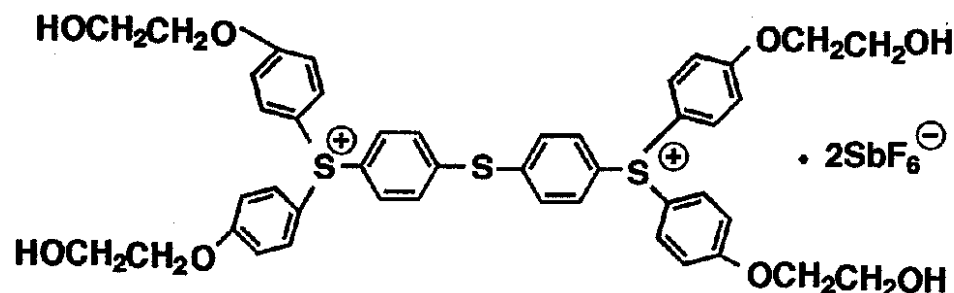
【0021】

【化4】



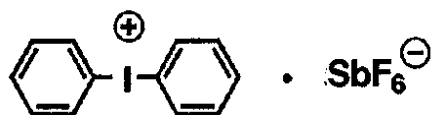
【0022】

【化5】



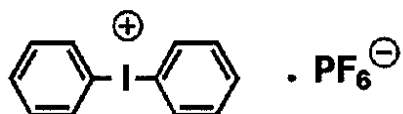
【0023】

【化 6】



【0 0 2 4】

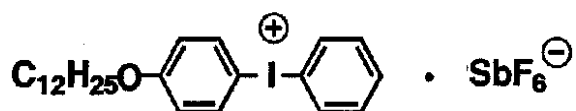
【化 7】



10

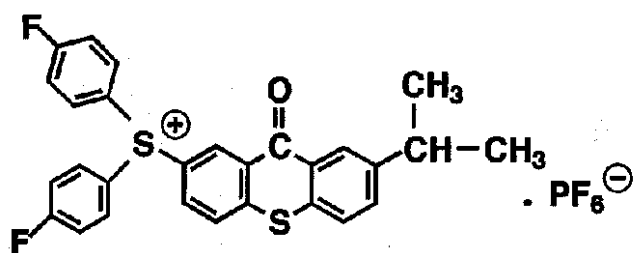
【0 0 2 5】

【化 8】



【0 0 2 6】

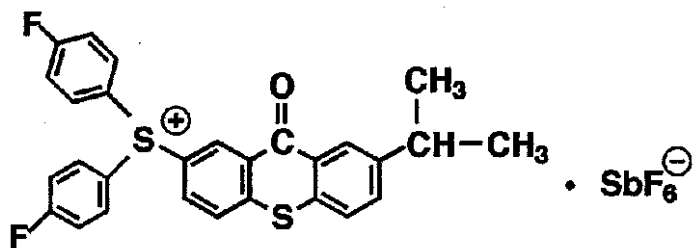
【化 9】



20

【0 0 2 7】

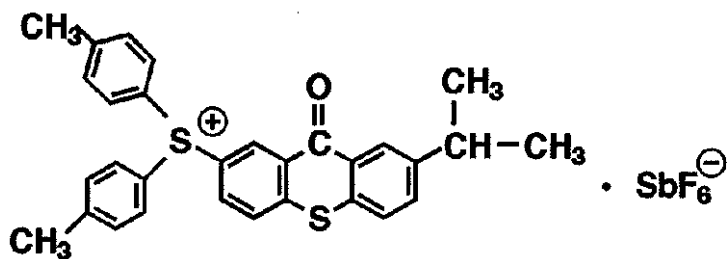
【化 1 0】



30

【0 0 2 8】

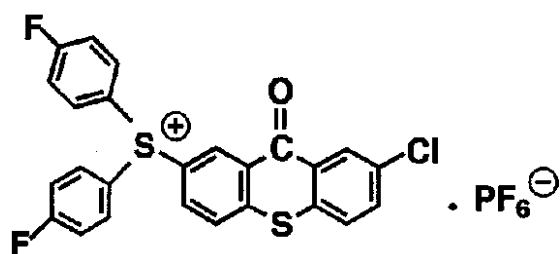
【化 1 1】



40

【0 0 2 9】

【化 1 2】



【0030】

等のスルホニウム塩、ヨードニウム塩、あるいはピリジニウム塩等を挙げることができる。これら光カチオン重合開始剤（B）は、単独あるいは2種以上を組合せて用いることができる。

10

【0031】

光カチオン重合開始剤（B）の使用割合は、本発明の組成物中、0.5～20重量％が好ましく、特に好ましくは、1～10重量％である。

【0032】

次に希釈剤（C）の具体例としては、例えば、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、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エチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、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、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等を挙げることができる。

20

【0033】

前記の希釈剤（C）は、単独または2種以上の混合物として用いられ、本発明の組成物に含まれる希釈剤（C）の量は、組成物中、5～80重量％が好ましく10～70重量％である。

【0034】

本発明の組成物は、更に、密着性、硬度などの特性を向上する目的で必要に応じて、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉等の公知慣用の無機充填剤が使用できる。その使用量は、本発明の組成物中の0～60重量％が好ましく、特に好ましくは5～40重量％である。

30

【0035】

更に、必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル等の公知慣用の重合禁止剤、アスベスト、ベントン、モンモリロナイト等の公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤および／または、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、シランカップリング剤等の密着性付与剤のような公知慣用の添加剤類を用いることができる。

40

【0036】

又、アクリル酸エステル類などのエチレン性不飽和化合物の共重合体類や、多価アルコール類と多塩基酸化合物から合成されるポリエステル樹脂類等の公知慣用のバインダー樹脂および、エポキシ（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、の多塩基酸無水物の反応物、ポリエステル（メタ）アクリレート、ポリウレタン（メタ）アクリレート等の光重合性オリゴマー類、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサ（メタ）アクリレート等の光重合性モノマー類、エポキシ樹脂類もレジストとしての諸特性に影響を及ぼさない範囲で用いることができる。

50

【0037】

本発明の組成物は、配合成分を好ましくは前記の割合で配合し、ロールミル等で均一に混合することにより得られる。

【0038】

本発明の永久レジスト樹脂組成物は、例えば次のようにして硬化し、硬化物を得る。即ち、積層板上に10～160 μ mの膜厚で塗布し、塗膜を60～110℃で乾燥させた後、ネガフィルムを塗膜に直接に接触させ、次いで紫外線を照射し、未露光部分を希アルカリ水溶液（例えば、0.5～2%炭酸ソーダ水溶液等）で溶解除去（現像）した。水洗乾燥後、全面に紫外線を照射した後、150℃で30分間加熱硬化し硬化物を得る。

【0039】

10

【実施例】

以下、本発明の実施例により更に具体的に説明する。

【0040】

（エポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂（A）の合成例）

合成例1

フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1144.2部を仕込み、攪拌しながら窒素ガスを吹き込み、90℃に加温した。温度が90℃で一定になったところで2-ヒドロキシエチルメタクリレート500部、メチルメタクリレート200部、グリシジルメタクリレート300部及びアゾビスイソブチロニトリル15部を混合した液を2.5時間かけてフラスコ内に滴下し、その後90℃で攪拌しながら3時間保温した。3時間後にアゾビスイソブチロニトリル3部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部に溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後90℃で攪拌しながら4時間保温した。次いで60℃まで冷却し、テトラヒドロ無水フタル酸376.4部及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート460部を仕込み、90℃に加温し、10時間反応させ、エポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂（A-1）を得た。生成物の固形分酸価（mg KOH/g）は、100で固形分のエポキシ当量657.6で重量平均分子量は35000であった。生成物溶液の固形分は45重量%であった。

20

【0041】

合成例2

フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1144.2部を仕込み、攪拌しながら窒素ガスを吹き込み、90℃に加温した。温度が90℃で一定になったところで2-ヒドロキシエチルメタクリレート500部、エチルメタクリレート100部、グリシジルメタクリレート400部及びアゾビスイソブチロニトリル15部を混合した液を2.5時間保温した。3時間後アゾビスイソブチロニトリル3部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部に溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後90℃で攪拌しながら4時間保温した。次いで60℃まで冷却し、ヘキサヒドロ無水フタル酸359部、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート438.8部を仕込み90℃に加温し、10時間反応させエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂（A-2）を得た。生成物の固形分酸価（mg KOH/g）は、95、固形分のエポキシ当量489、重量平均分子量は29000であった。生成物溶液の固形分は45重量%であった。

30

40

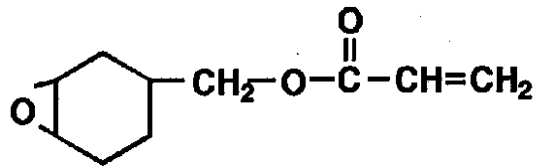
【0042】

合成例3

フラスコにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート1144.2部を仕込み、攪拌しながら窒素ガスを吹き込み、90℃に加温した。温度が90℃で一定になったところで、4-ヒドロキシブチルメタクリレート500部、エチルメタクリレート100部、下記構造式の化合物400部

【0043】

【化13】



【0044】

及びアゾビスイソブチロールニトリル15部を混合した液を2.5時間保温した。3時間後アゾビスイソブチロニトリル3部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部に溶かした溶液を10分かけてフラスコ内に滴下し、その後90℃で攪拌しながら4時間保温した。次いで60℃まで冷却し、無水コハク酸221部、プロピレングリ

10

【0045】

実施例1～

表1に示す配合組成物（数値は重量部である。）に従って永久レジスト樹脂組成物を混合、分散、混練し調製した。得られた組成物を積層板上に30μmの厚みで塗布し、80℃で60分間乾燥し、次いでレジスト上にネガマックスを接触させ、超高圧水銀灯を用いて紫外線を照射した。未露光部分を1.5%NaCO₃水溶液で60秒間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像した。（現像前に加熱処理することもできる。）水洗乾燥後、全面に紫外線を照射後、150℃で30分間加熱処理を行なった。これを70℃の無電解銅メッキ液に10時間浸漬し、約20μmの無電解銅メッキ皮膜を形成し、アディティブ法多層プリント配線板を作製した。このようにしてアディティブ法多層プリント配線板が得られる過程でのレジスト特性について評価した結果を表1に示す。

20

【0046】

評価方法

（現像性）

○・・・現像時、完全にインキが除去され、現像できた。

×・・・現像時、少しでも残渣が残っており、現像されない部分がある。

30

（耐溶剤性）

レジスト硬化膜をアセトンに20分間浸漬しその状態を目視した。

○・・・全く変化がなかった。

×・・・フクレやハクリが発生した。

（耐メッキ液）

○・・・無電解銅メッキ工程で全く変化が見られない。

×・・・無電解銅メッキ工程で変色、フクレやハクリが発生した。（半田耐熱性）

JIS C 6481の試験方法に従って、260℃の半田浴への試験片の10秒浸漬を3回又は2回行ない、外観の変化を評価した。

40

【0047】

（ポストフラックス耐性）

10秒浸漬を3回行い、外観の変化を評価した。

○・・・外観変化なし

△・・・硬化膜の変色が認められるもの

×・・・硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りあり

注）使用したポストフラックス（ロジン系）：JIS C 6481に従ったフラックスを使用。

【0048】

（レベラー用フラックス耐性）

50

10秒浸漬を2回行ない、煮沸水に10分浸漬後、外観の変化を評価した。

○・・・・・・外観変化なし

△・・・・・・硬化膜の変色が認められるもの

×・・・・・・硬化膜の浮き、剥れ、半田潜りあり

注) 使用したレベラー用フラックス：(株)メック製、W-121

(レジスト組成物のシェ尔ライフ)

レジスト組成物を40℃に1ヶ月放置した後の状態を観察した。

○・・・・・・粘度、その他の外観に全く変化なし。

△・・・・・・粘度がやや増加している。

×・・・・・・ゲル化している。

【0049】

【表1】

表 1

	実施例				
	1	2	3	4	5
合成例 1 で得たエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂 (A-1)	92.9			46.4	
合成例 2 で得たエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂 (A-2)		87		46.5	87
合成例 3 で得たエポキシ基含有ポリカルボン酸樹脂 (A-3)		87			
SP-170 *1	6				
UVI-6990 *2		10			
PCI-061 *3			4	4	4
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	20	20	20	20	20
EOCN-104S *4	10	15	15	10	10
3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート	3.5	3.5	3.5	3.5	
KAYARAD DPHA *5					8.5
ルシリンTPO *6					1.0
二酸化シリカ	30	30	30	30	30
フタロシアニングリーン (着色顔料)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
アエロジル 380 *7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
レジスト組成物のシエルフライフ	○	○	○	○	○
現像性	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○
耐メッキ液	○	○	○	○	○
半田耐熱性、ポストフラックス耐性	○	△	○	○	○
レベラー用フラックス耐性	○	△	○	○	○

【0050】

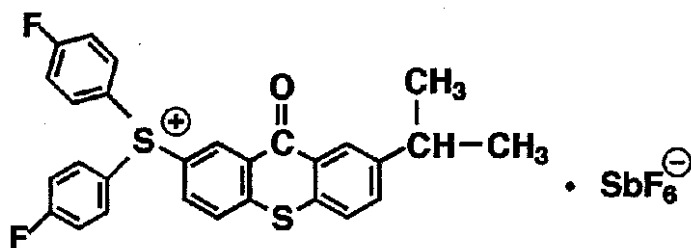
注) *1 SP-170: 旭電化工業 (株) 製、光カチオン重合開始剤プロピレンカーボネート 40% 希釈品。

*2 UVI-6990: ユニオンカーバイト (株) 製、光カチオン重合開始剤。プロピレンカーボネート 50% 希釈品。

*3 PCI-061: 日本化薬 (株) 製、光カチオン重合開始剤黄色粉末、構造式は、

【0051】

【化13】



【0052】

10

である。

＊4 EOCN-104S：日本化薬（株）製、クレゾール・ノボラック型、エポキシ樹脂、エポキシ当量220、軟化点92℃。

＊5 KAYARAD DPHA：日本化薬（株）製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物。

＊6 ルシリンTPO：BASF（株）製、光ラジカル重合開始剤

＊7 アエロジル380：日本アエロジル（株）製、無水シリカ

【0053】

表1の評価結果から、本発明の樹脂組成物は、シエルフライフが長く、希アルカリ水溶液の現像性に優れ、その硬化物は、耐溶剤性、耐メッキ液、半田耐熱性に優れている。

20

【0054】

【発明の効果】

本発明の樹脂組成物、永久レジスト樹脂組成物及びその硬化物は、高解像度で、かつ、希アルカリ水溶液による現像が容易であるにもかかわらず、イソプロピルアルコール、トリクロロエチレン、塩化メチレン、アセトンなどに対する耐溶剤性、高温、高アルカリ性条件下で長時間行われる無電解メッキに対する耐メッキ液性に優れ、更には、はんだ付け工程の260℃前後の温度にも耐える耐熱性をもそなえたプリント配線板の製造に特に適している。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08-269162 (JP, A)
特開平08-262221 (JP, A)
特開平08-248635 (JP, A)
特開平07-247462 (JP, A)
特開平05-232700 (JP, A)
特開平03-148657 (JP, A)
特開平06-250390 (JP, A)
特開平07-261390 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G03F 7/038 503

G03F 7/032 501

C08G 59/32

C08G 59/42