

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77283

(P2010-77283A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO8G 63/91 (2006.01)	CO8G 63/91	2H025
CO8F 299/02 (2006.01)	CO8F 299/02	4J029
CO8G 59/42 (2006.01)	CO8G 59/42	4J036
GO3F 7/004 (2006.01)	GO3F 7/004 501	4J127
GO3F 7/038 (2006.01)	GO3F 7/038 501	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2008-247257 (P2008-247257)
 (22) 出願日 平成20年9月26日 (2008.9.26)

(71) 出願人 000230364
 日本ユピカ株式会社
 東京都千代田区紀尾井町4番13号
 (74) 代理人 100123652
 弁理士 坂野 博行
 (72) 発明者 諸岩 哲治
 神奈川県平塚市東八幡5丁目3番3号 日
 本ユピカ株式会社技術研究所内
 (72) 発明者 前田 保博
 神奈川県平塚市東八幡5丁目3番3号 日
 本ユピカ株式会社技術研究所内
 Fターム(参考) 2H025 AA01 AA13 AA14 AB15 AC01
 AD01 BC14 BC64 BC86 CA02
 CA30 CC04 CC12 CC17 FA17
 FA29

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物

(57) 【要約】

【課題】

フレキシブルプリント配線基板に適した機能性と塗膜性能のバランスの良いソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供可能な化合物を提供することにある。

【解決手段】

本発明の多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)は、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)と多塩基酸無水物(c)とを反応させて得られることを特徴とする。また、本発明の化合物の好ましい実施態様において、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応物に、多塩基酸無水物(c)を反応させて得られることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多分岐ポリエステルポリオール (a) と不飽和基含有モノイソシアネート (b) と多塩基酸無水物 (c) とを反応させて得られる多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 。

【請求項 2】

多分岐ポリエステルポリオール (a) と不飽和基含有モノイソシアネート (b) の反応物に、多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる請求項 1 記載の多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 。

【請求項 3】

前記多分岐ポリエステルポリオール (a) が 2 個以上の水酸基を有するアルコールとポリカルボン酸から合成される請求項 1 又は 2 項に記載の多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 。

【請求項 4】

前記多分岐ポリエステルポリオール (a) が、3 個以上の水酸基を有するアルコールを必須成分とする請求項 1 ~ 3 項のいずれか 1 項に記載の多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 。

【請求項 5】

前記多分岐ポリエステルポリオール (a) において、1 分子あたりの平均水酸基数 (数平均分子量 / 水酸基当量) が 8 ~ 32 である請求項 1 ~ 4 項のいずれか 1 項に記載の多官能ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 。

【請求項 6】

前記多官能ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) が、50 ~ 110 mg KOH / g の範囲でカルボキシル基を有する請求項 1 ~ 5 項のいずれか 1 項に記載の多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 。

【請求項 7】

前記多官能ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) が、(メタ) アクリロイル基当量が 600 ~ 1200 g / eq の範囲である請求項 1 ~ 6 項のいずれか 1 項に記載の多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 。

【請求項 8】

前記請求項 1 ~ 7 項のいずれか 1 項に記載の多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 、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 (B) 、光重合開始剤 (C) 、希釈剤 (D) を必須成分として含有することを特徴とする感光性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

前記請求項 8 記載の感光性熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート化合物、感光性熱硬化性樹脂組成物、及び感光性熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

ソルダーレジストインキは、プリント配線基板作製する際、回路を保護するために使用される。インキの機能面においては、紫外線硬化性、現像性、その硬化塗膜には、はんだ耐熱性、耐めっき性などの性能等のほか、長期に及ぶ電気絶縁性が要求される。基板の種類を大きく分類するとリジッドタイプとフレキシブルタイプに分けられる。リジッドタイプの基板は、その歴史も古く主に基板面積を確保できる電化製品に用いられ、フレキシブルタイプの基板は、デジタルカメラや携帯電話などのスペースの少ない小型の電化製品に用いられる。いずれの基板も高密度、高精度化の方向に進んでおり、使用材料に対する要

10

20

30

40

50

求も厳しくなっている。

【0003】

現在のフレキシブルプリント配線基板製造の際、絶縁膜保護層の形成方法は、金型で回路パターンを打ち抜いたフィルムを接着剤で張り合わせる方法と感光性熱硬化性樹脂組成物で膜を形成する方法がある。前者は、可とう性や耐折性に優れるが、パターンごとに金型が必要になることや、微細なパターンに対応できないという問題を抱えている。一方後者は、微細なパターンには対応できるが、フィルムが反って形状変化したり、密着性が不十分で剥離が生じたり、耐折性が不十分で折り曲げたときに亀裂を生じるなどの問題を抱えている。

【0004】

これら問題に対して、様々な検討がなされてきた。例えば、軟質系ポリカルボン酸アクリル樹脂とエポキシ樹脂を必須成分とするレジストインキが知られている（特許文献1）。また、多官能エポキシアクリレート樹脂の二重結合当量を調節したレジストインキやゴム変性したエポキシアクリレートを必須成分とするレジストインキが知られている（特許文献2、特許文献3）。近年では、フレキシブルタイプの基板においても、高密度、高精度化の要求が増している。絶縁膜保護層を形成する際、金型で回路パターンを打ち抜いたフィルムを接着剤で張り合わせる方法や従来のソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物を塗布する方法が知られている。

【0005】

【特許文献1】特開平11-15825

【特許文献2】特開2007-224169

【特許文献3】特開平11-265066

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、前記軟質系ポリカルボン酸アクリル樹脂とエポキシ樹脂を必須成分とするレジストインキは、可とう性及び反りの問題は解決しているものの耐熱性が低く、近年の高密度実装には対応できないという問題が残っている。また、上述したゴム変性したエポキシアクリレートを必須成分とするレジストインキ等は、いずれも可とう性及び反りの問題は解決し耐折性に優れているものの、溶剤乾燥時のタック性や現像性、感度が十分でないという問題を有する。このようにソルダーレジストとして、感度、溶剤乾燥時のタック性、現像性等の機能性とフレキシブルプリント配線基板に要求される可とう性、耐折性、耐めつき性、電気絶縁性等の塗膜性能をバランスよく満たすことは難しく、これまで十分に満足するソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物はない。

【0007】

また、前記金型で回路パターンを打ち抜いたフィルムを接着剤で張り合わせる方法は、高密度、高精度化に対応できず、前記従来のソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物を塗布する方法は、現像性などの機能性と耐折性、密着性、可とう性等の塗膜性能のバランスが十分ではない。

【0008】

そこで、前記問題点を解決すべく、本発明の目的は、フレキシブルプリント配線基板に適した機能性と塗膜性能のバランスの良いソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記目的を達成するために、本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討の結果、新規な多分岐ポリエステル（メタ）アクリレートからなる光硬化性樹脂、エポキシ化合物、光重合開始剤、希釈材を必須成分とする組成物が、紫外線硬化性、現像性、はんだ耐熱性、耐めつき性、電気絶縁性などに優れ、且つ硬化時の反りも少なく耐折性にも優れることを見出し、本発明を完成させた。

10

20

30

40

50

【0010】

すなわち本発明の多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)は、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)と多塩基酸無水物(c)とを反応させて得られることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の化合物の好ましい実施態様において、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応物に、多塩基酸無水物(c)を反応させて得られることを特徴とする。

【0012】

また、本発明の化合物の好ましい実施態様において、前記多分岐ポリエステルポリオール(a)が2個以上の水酸基を有するアルコールとポリカルボン酸から合成されることを特徴とする。

10

【0013】

また、本発明の化合物の好ましい実施態様において、前記多分岐ポリエステルポリオール(a)が、3個以上の水酸基を有するアルコールを必須成分とすることを特徴とする。

【0014】

また、本発明の化合物の好ましい実施態様において、前記多分岐ポリエステルポリオール(a)において、1分子あたりの平均水酸基数(数平均分子量/水酸基当量)が8~32であることを特徴とする。

【0015】

また、本発明の化合物の好ましい実施態様において、前記多官能ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)が、50~110mg KOH/gの範囲でカルボキシ基を有することを特徴とする。

20

【0016】

また、本発明の化合物の好ましい実施態様において、前記多官能ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)が、(メタ)アクリロイル基当量が600~1200g/eqの範囲であることを特徴とする。

【0017】

本発明の化合物の感光性熱硬化性樹脂組成物は、前記多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)、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(B)、光重合開始剤(C)、希釈剤(D)を必須成分として含有することを特徴とする。

30

【0018】

本発明の硬化物は、請求項8記載の感光性熱硬化性樹脂組成物を硬化させて得られることを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明の光硬化性化合物、すなわち多分岐ポリエステルポリオールと不飽和基含有モノイソシアネートと多塩基酸無水物を反応させて得られた多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物は、耐熱性や可撓性に優れ、耐折性にも優れるという有利な効果を奏する。また、このような本発明の光硬化性化合物を光硬化性成分として含有する本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物は、指触乾燥性、光硬化性、アルカリ現像性のバランスに優れ、かつ十分な可撓性、耐熱性、密着性、PCT耐性に高いレベルで優れた硬化物を与えるとともに、熱硬化後の反りがないため、プリント配線板の製造、及びソルダーレジストを施したプリント配線板と封止樹脂を用いた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)等のICパッケージの製造、特にCOF(チップ・オン・フィルム)及び/又はフレキシブルプリント配線板への電子部品の装着を容易にするという有利な効果を奏する。

40

【0020】

また、本発明の感光性熱硬化性樹脂組成物及び/又はその硬化物は、紫外線硬化性、アルカリ水溶液による現像性、耐薬品性、電気絶縁性、密着性、耐折性に優れるという有利

50

な効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

本発明の一例について以下に詳細に説明する。まず、本明細書中、(メタ)アクリレートとは、メタクリレート化合物、アクリレート化合物又はこれらの混合物を、(メタ)アクリル酸エステルとは、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、又はこれらの混合物を意味する。

【0022】

まず、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)と多塩基酸無水物(c)を反応させて得られる多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)、及び多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応物に、多塩基酸無水物(c)を反応させて得られる多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)について説明する。

【0023】

本発明において、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)と多塩基酸無水物(c)を反応させてもよく、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応物に、多塩基酸無水物(c)を反応させてもよいが、本発明の化合物を組成物として使用する場合にアルカリ現像性を安定させるという観点から、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応物に、さらに多塩基酸無水物(c)を反応させることが好ましい。

【0024】

本発明において、多分岐ポリエステルポリオール(a)を構成するアルコール成分は、特に限定されるものではないが、3個以上の水酸基を有するアルコール化合物を含有しないと、ポリエステルポリオールの分岐がなく、また、水酸基の数が少なく、要求性能を満たす多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)を合成できない虞があるという観点から、3個以上の水酸基を有する化合物とすることが好ましい。例えば、3個以上の水酸基を有するアルコールとしては、グリセリン及び/又はトリメチロールプロパンが好適に使用される。その他のアルコール成分としては、例えば、ネオペンチルグリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3,3-ジメチロールヘプタン、1,4-シクロヘキサジメタノール、スピログリコール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどが挙げられ、上述のアルコール成分との併用が可能である。

【0025】

本発明の多分岐ポリエステルポリオール(a)を構成するポリカルボン酸成分としても特に限定されるものではないが、イソフタル酸および/またはテレフタル酸が好適に使用される。本発明の多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)の特性を損なわない範囲で、2官能以上の酸あるいは多塩基性酸無水物を使用することができ、例えば、無水フタル酸、ピフェニルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、シクロヘキサジカルボン酸、ダイマー酸などが挙げられる。また多分岐ポリエステルポリオール(a)をゲル化させない範囲で無水トリメリット酸、トリメシン酸、無水ピロメリット酸などの3または4官能の酸成分を併用してもよい。

【0026】

本発明の多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)の原料となる多分岐ポリエステルポリオール(a)は、前記した所定のアルコール成分と酸性分を原料として、それ自体公知の製造方法によって製造することができる。反応に際して、釜内温度は特に限定されるものではないが、195~250が好ましい。195未満だと分岐数が減

10

20

30

40

50

り、分散度が小さくなる虞があり、多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)に要求される溶剤乾燥時のタックフリー性や耐薬品性を満たすことができない場合がある一方、250 を越えるとアルコールが系外に排出されやすくなり、アルコールと酸のバランスが崩れるため、目的とする多分岐ポリエステルポリオール(a)が得られない場合がある。また、反応の終点は、酸価で8 mg KOH / g 以下が好ましく、8 mg KOH / g 以下に達する前に反応を終了すると、後の反応で目的とする反応以外の反応が起き所望の特性の目的物を得られない虞がある。尚多分岐ポリエステルポリオール(a)の合成には、公知の反応触媒を用いることができる。

【0027】

前記した原料及び製造方法により得られた多分岐ポリエステルポリオール(a)の一分子あたりの平均水酸基数(数平均分子量/水酸基モル数)は、特に限定されるものではないが、8~32個が好ましい。8個未満の化合物(a)を用いて、多官能ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)にすると光に対する感度が悪くなる場合がある一方、32個を超えた場合、多官能ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)中に多くの水酸基が残存し、分子量も大きくなるため、現像性、塗膜性能である耐湿性や耐薬品性に悪影響を及ぼしてしまう虞がある。

【0028】

本発明で使用する不飽和基含有モノイソシアネート(b)とは、エチレン性不飽和基を有するモノイソシアネートのことで、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート、イソホロンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の不飽和基含有モノアルコールの等モル反応物などが挙げられる。これらは、単独又は併用して使用することができる。

【0029】

多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応は、空気流下、公知のウレタンアクリレート合成法と同様の方法で行うことができ、無触媒でも触媒を適量添加しても良い。多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応はIRにて追跡し、2380 cm⁻¹付近のイソシアネートのピークがなくなるまで行うことができる。また、製造中の安定性と反応生成物の貯蔵安定性を確保するため、公知の重合禁止剤を使用するのが好ましい。このような重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、モノメチルエーテルヒドロキノン、トルヒドロキノン、ジ-tert-4-メチルフェノール、トリモノメチルエーテルヒドロキノン、フェノチアジン、tert-ブチルカテコール等を挙げることができる。これらの使用量は、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応の合計100重量部に対して、それぞれ0.0001~1重量部の範囲、好ましくは0.001~0.2重量部の範囲で使用することができる。0.0001重量部未満の場合は、重合禁止効果が小さく、反応途中でゲル化を起こし、目的とする化合物が得られない場合や、反応生成物の貯蔵安定性が著しく低下する場合があるため好ましくない。一方、1重量部を超える場合は、感光性熱硬化性樹脂組成物の硬化反応を阻害し、未硬化物を含有する硬化物が得られ、各特性の要求性能を満足しない虞がある。

【0030】

本発明の多官能ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)の(メタ)アクリロイル基当量は、特に限定されるものではないが、600~1200 g / eqの範囲であることが好ましい。(メタ)アクリロイル基当量が600 g / eq未満ば硬化時の収縮が大きく反りが発生しフィルムが変形する虞があるため好ましくなく、1200 g / eqを越えると光硬化性が低下し、画像パターンが描けなくなったり、耐薬品性が低下する虞がある。

【0031】

また、本発明の多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)は、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)と多塩基酸無水物(c)を反応させてもよく、また、多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モ

10

20

30

40

50

ノイソシアネート (b) の反応物に多塩基酸無水物 (c) を反応させてもよい。

【 0 0 3 2 】

前記多塩基酸無水物 (c) としては、特に限定されるものではないが、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチル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、無水ナジック酸、3, 6 - エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸等の二塩基酸無水物、無水トリメリット酸等の三塩基酸無水物、無水ピロメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコール - ビス (無水トリメリット酸) エステル、グリセリン、 - ビス (無水トリメリット酸) エステル - モノ酢酸エステル、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物等の四塩基酸無水物が挙げられる。

10

【 0 0 3 3 】

これらのうちインキの安定性、現像性の点から、無水コハク酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチル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等の脂肪族或いは脂環式構造を有する多塩基酸無水物を選択することが好ましい。また、前記多塩基酸無水物 (c) は、単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【 0 0 3 4 】

本発明の多官能ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) の酸価は、特に限定されるものではないが、インキの安定性、現像性の面から、50 ~ 110 mg KOH / g の範囲が望ましい。酸価が50 mg KOH / g 未満の場合は、アルカリ水溶液に対する溶解性が悪くなり、形成した硬化皮膜の現像が困難になる虞があり、また、はんだ耐熱性やPCT耐性などが低下する虞がある。一方、110 mg KOH / g を超える場合は、多官能ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) 光硬化 (仮硬化) における露光の条件によらず露光部の表面まで現像されたり、PCT耐性の大幅な低下してしまう虞がある。

20

【 0 0 3 5 】

次に、多官能ポリエステル (メタ) アクリレート化合物 (A) と、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 (B)、光重合開始剤 (C) および希釈剤 (D) を含有する感光性熱硬化性樹脂組成物について説明する。

30

【 0 0 3 6 】

前記感光性熱硬化性樹脂組成物を構成する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 (B) は、特に限定されないが、1分子中に2個以上の活性水素を有するフェノール類、カルボン酸類、グリコール類、又はアミン類を、単独又は2種以上を組み合わせ、公知の方法によりエピクロルヒドリンにてエポキシ化することにより得ることができる。また、1分子中に2個の活性水素を有するフェノール類、カルボン酸類、グリコール類、又はアミン類を、単独又は2種以上を組み合わせ、公知の方法によりエピクロルヒドリンにてエポキシ化し、さらに分子中における2級のアルコール性水酸基を公知の方法によりエピクロルヒドリンにてエポキシ化して得られる1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物も使用することができる。さらには、フェノール、クレゾール等のフェノール類をホルムアルデヒドで付加縮合して得られる1分子中に3個以上のフェノール性水酸基を有するフェノールノボラック類を公知の方法によりエピクロルヒドリンにてエポキシ化することにより得られる1分子中に3個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物も使用することができる。

40

【 0 0 3 7 】

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 (B) は、一般的な市販品も使用することができる。市販品としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコート828」、「エピコート834」、「エピコート1001」、「エピコート1004」、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロン840」、「エピクロン8

50

50」、「エピクロン1050」、「エピクロン2055」、東都化成社製の商品名「エポトート128」、ダウケミカル社製の商品名「D.E.R.317」、「D.E.R.331」、「D.E.R.661」、「D.E.R.664」、旭化成工業社製の商品名「アラルダイト250」、「アラルダイト260」、「アラルダイト2600」、住友化学工業社製の商品名「スミエポキシESA-011」、「スミエポキシESA-014」、「スミエポキシELA-128」等のビスフェノールA型エポキシ化合物、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロン830S」、ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコート807」、東都化成社製の商品名「エポトートYDF-170」、「エポトートYDF-175」、「エポトートYDF-2004」、旭化成工業社製の「アラルダイトXPY306」等のビスフェノールF型エポキシ化合物、日本化薬製の商品名「EBPS-200」、旭電化工業社製の商品名「EPX-30」、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロンEXA1514」等のビスフェノールS型エポキシ化合物、大阪ガス社製の商品名「BPF6」等のビスフェノールフルオレン型エポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン社製の商品名「YL-6056」、「YL-6021」、「YX-4000」、「YX-4000H」等のビキシレノール型、或いはビフェニル型エポキシ化合物、又はそれらの混合物、東都化成社製の商品名「エポトートST-2004」、「ST-2007」、「ST-3000」等の水添ビスフェノールA型エポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコート152」、「エピコート154」、ダウケミカル社製の商品名「D.E.N.431」、「D.E.N.438」、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロンN-690」、「エピクロンN-695」、「エピクロンN-730」、「エピクロンN-770」、「エピクロンN-865」、東都化成社製の商品名「エポトートYDCN-701」、「エポトートYDCN-704」、旭化成工業社製の商品名「アラルダイトECN1235」、「アラルダイトECN1273」、「アラルダイトECN1299」、「アラルダイトXPY307」、日本化薬社製の商品名「EP PN-201」、「EOCN-1025」、「EOCN-1020」、「EOCN-104S」、「RE-306」、住友化学工業社製の商品名「スミエポキシESC N-195X」、「ESC N-220」等のノボラック型エポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコートYL-903」、大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロン152」、「エピクロン165」、東都化成社製の商品名「エポトートYDB-400」、「エポトートYDB-500」、ダウケミカル社製の商品名「D.E.R542」、旭化成工業社製の商品名「アラルダイト8018」、住友化学工業社製の商品名「スミエポキシESB-400」、「スミエポキシESB-700」等の臭素化ビスフェノールA型エポキシ化合物、新日鉄化学社製の商品名「ESN-190」、「ESN-360」、大日本インキ化学工業社製の商品名「HP-4032」、「EXA-4700」、「EXA-4750」等のナフタレン骨格を有するエポキシ化合物、大日本インキ化学工業社製の商品名「HP-7200」、「HP-7200H」等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン社製の商品名「YL-933」、日本化薬社製の商品名「EPPN-501」、「EPPN-502」等のトリスヒドロキシフェニルメタン型エポキシ化合物、日産化学社製の商品名「TEPIC」、三菱ガス化学社製の商品名「TGI」等の複素環式エポキシ化合物、ジャパンエポキシレジン社製の商品名「エピコート604」、東都化成社製の商品名「エポトートYH-434」、旭化成工業社製の商品名「アラルダイトMY720」、住友化学工業社製の商品名「スミエポキシELM-120」等のグリシジルアミン型エポキシ化合物、ダイセル化学工業社製の商品名「セロキサイド2011」、旭化成工業社製の商品名「アラルダイトCY175」、「アラルダイトCY179」、新日本理化社製の商品名「HBE-100」等の脂環式エポキシ化合物等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらエポキシ化合物は単独又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

【0038】

前記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(B)は、レジストパターン形成後、熱により仕上げ硬化を行うことにより、多官能ポリエステル(メタ)アクリ

10

20

30

40

50

レート化合物(A)のカルボキシル基との間で反応して強固な結合を形成し、ソルダーレジストの硬化皮膜と基材との密着性、耐熱性等の特性を向上させる。その配合量は、特に限定されるものではないが、多官能ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)の分子中におけるカルボキシル基1当量に対して、エポキシ基が0.1~1.5当量、好ましくは0.5~1.3当量の範囲内で配合される。0.1当量未満の場合は、硬化皮膜の吸湿性が高くなり電気絶縁性が低下する虞があるので好ましくない。一方、1.5当量を超える場合は、光硬化性(仮硬化)やアルカリ現像性が低下し、レジストパターンの画像形成が困難になる虞があるためいずれも好ましくない。

【0039】

次に、本発明の硬化性樹脂組成物における光重合開始剤(C)について詳細に説明する。本発明で用いる光重合開始剤(C)は、該硬化性樹脂組成物を光硬化(仮硬化)させる際に紫外線(光)照射によりラジカルを発生し、ラジカル重合により硬化させる作用を有する。このような光重合開始剤(C)としては公知のものを使用することができ、好ましい光重合開始剤(C)としては、例えば、ベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類及びベンゾインアルキルエーテル類、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、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン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、メチルベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、及びキサントン類等が挙げられ、これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。さらに、このような光重合開始剤(C)は、エチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(ジメチルアミノ)エチルベンゾエート等の安息香酸エステル類、或いはトリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン類のような公知の光増感剤を単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

10

20

30

【0040】

前記の光重合開始剤(C)の使用量は、特に限定されないが、酸変性エポキシ(メタ)アクリレート化合物(A)100重量部に対して、0.1~30重量部の範囲で使用することが好ましく、さらに1~20重量部の範囲で使用することが好ましい。0.1重量部未満の場合は、紫外線(光)照射により重合が進まず、形成される皮膜は未硬化になりアルカリ現像性が低下する虞がある一方、30重量部を超える場合は、硬化皮膜の耐熱性、機械的特性が低下する虞がある。

【0041】

次に、本発明の硬化性樹脂組成物における希釈剤(D)について詳細に説明する。

【0042】

本発明の硬化性樹脂組成物に使用する希釈剤(D)は、有機溶剤および(メタ)アクリル酸エステルが挙げられ、多官能ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)を溶解し、ソルダーレジストインキとして適切な作業粘度を確保する作用と、(メタ)アクリル酸エステルのような反応性を有する希釈剤はラジカル重合する際にネットワーク中に取り込まれ、光硬化性、耐熱性、耐クラック性の向上、基板との密着性等を向上させる作用効果を奏する。

40

また、希釈剤(D)は、多官能ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)の製造において1分子中に水酸基を少なくとも4個以上有する多分岐ポリエステルポリオール(a)と不飽和基含有モノイソシアネート(b)の反応、さらに多塩基酸無水物(c)を付加させる反応の反応において、ゲル化を起こすことのない安定な反応生成物を得る目的で希釈剤(D)にて適切な粘度に調整することもできる。

50

【 0 0 4 3 】

このような希釈剤（D）としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、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エチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、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等のアルコール類、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤等の有機溶剤を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

10

【 0 0 4 4 】

また、希釈剤（D）は、前記有機溶剤の一部又は全量を、光硬化性を有する（メタ）アクリル酸エステル類に置き換えて使用することができる。このような（メタ）アクリル酸エステル類としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、i-ブチル（メタ）アクリレート、t-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、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）アクリレート、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）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、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等のグリコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート類、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド類、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノアルキル（メタ）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、ジトリメチロールプロパン、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等の多価アルコール、又は、これらのエチレンオキサイド、もしくはプロピレンオキサイド付加物の多価（メタ）アクリレート類、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ（メタ）アクリレート等のフェノール類のエチレンオキサイド或いはプロピレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート類、グリセリンジ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等のグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート類、 ϵ -カプロラクトン変性トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート等の ϵ -カプロラクトン変性（メタ）アクリレート類、及びメラミン（メタ）アクリレート等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

20

30

【 0 0 4 5 】

前記希釈剤（D）の使用量は、特に限定されないが、好ましくは、酸変性エポキシ（メタ）アクリレート化合物（A）100重量部に対して1～300重量部の範囲で配合される。また、前記希釈剤（D）として、（メタ）アクリル酸エステル類を使用する場合は、その使用量は、前記酸変性エポキシ（メタ）アクリレート化合物（A）100重量部に対して、3～50重量部の範囲で、好ましくは5～15重量部の範囲で使用することが好ましい。3重量部未満の場合は、光硬化性付与の効果は十分ではなく、50重量部を超える場合は、乾燥皮膜の指触乾燥性が低下するため好ましくない。

40

【 0 0 4 6 】

本発明の硬化性樹脂組成物は、必要に応じて熱硬化工程（仕上げ硬化）における前記多岐ポリエステル（メタ）アクリレート化合物の分子中におけるカルボキシル基と、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（B）との反応を促進させる目的で、硬化促進剤を添加することができる。硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール、2

50

- メチルイミダゾール、2 - エチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、4 - フェニルイミダゾール、1 - シアノエチル - 2 - フェニルイミダゾール、1 - (2 - シアノエチル) - 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類、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 - メチル - N, N - ジメチルベンジルアミン、メラミン等のアミン化合物などが挙げられる。これらは単独又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0047】

このような硬化促進剤の使用量は、特に限定されるものではないが、前記多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲で、好ましくは0.5~2重量部の範囲で使用することができる。0.1重量部未満の場合は、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(B)の硬化反応を促進する効果が小さくなる場合があり、また、10重量部を超える場合は、硬化性樹脂組成物のライフが短くなる虞がある。

10

【0048】

本発明の硬化性樹脂組成物には、必要に応じてプリント配線板との密着性を向上させることを目的に無機充填剤を添加することができる。例えば、タルク、シリカ、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム等の無機充填剤を配合することができる。これら無機充填剤は、硬化性樹脂組成物100重量部に対して最大150重量部の範囲で添加することができる。150重量部を超えると硬化性に悪影響を及ぼし、硬化皮膜の物性が低下する虞がある。本発明の硬化性樹脂組成物には、以上の成分の他に必要に応じて通常のスルダレジスト樹脂組成物に添加されている種々の着色剤、レベリング剤及び消泡剤などを添加することができる。

20

【0049】

本発明の硬化性樹脂組成物は、以上述べた(A)、(B)、(C)及び(D)の配合成分、及び必要に応じて添加される配合成分をロールミル、サンドミル等により均一に混合して得ることができる。また、本発明の硬化性樹脂組成物のプリント配線板上への塗布は、通常スクリーン印刷法、静電塗装法、ロールコーター法、カーテンコーター法等で行われる。塗布後は、60~90の範囲で10~60分間乾燥し、紫外線等の活性エネルギー線を照射後、0.1~5重量%の炭酸ナトリウム水溶液などの希アルカリ水溶液で未露光部分を除去し現像することでスルダパターンの画像を形成する。その後、皮膜を完全に硬化させるために熱風乾燥機又は遠赤外線などを用いて仕上げ硬化として熱処理(100~180で5~60分間)することにより前記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(B)の硬化反応に加えて酸変性エポキシ(メタ)アクリレート化合物(A)及び希釈剤(D)として(メタ)アクリル酸エステル類を用いた場合、(メタ)アクリル酸エステル類の重合が促進され、密着性、耐熱性、機械特性の優れた硬化皮膜を得ることができる。さらに、必要に応じて、例えば、140~180の温度に加熱して熱硬化させることにより、また、さらに酸変性エポキシ(メタ)アクリレート化合物(A)及び希釈剤(D)の(メタ)アクリル酸エステル類の重合を促進する目的で、再度、紫外線(光)にて露光することにより、優れた特性を有する硬化皮膜とすることもできる。

30

40

【0050】

紫外線(光)硬化させるための照射光源としては、特に限定されないが、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等が使用できる。

【実施例】

【0051】

以下、本発明の実施例を説明するが、下記の実施例は、本発明の範囲を何ら限定するものではない。

【0052】

50

本実施例において「部」は特に断らない限り重量部である。また、本実施例において、多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物樹脂とは、多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物を有機溶剤及び/又は(メタ)アクリル酸エステル類の希釈剤に希釈されていることを意味する。

【0053】

多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)に使用する多分岐ポリエステルポリオール(a)の合成例

【0054】

合成例1(多分岐ポリエステルポリオール(a)-1)

攪拌装置、ガス導入管、充填塔、温度計を備えたフラスコに、テレフタル酸389.7g、グリセリン248.4g、ビスフェノールAプロピレンオキサイド付加物(分子量350)246.3gを仕込み、220で窒素流下、脱水縮合反応を行った。酸価が3mg KOH/gとなったところで反応を終了した。GPC測定及び水酸基価測定の結果、水酸基を平均10個有する数平均分子量1600の多分岐ポリエステルポリオール(a)-1を得た。

10

【0055】

合成例2(多分岐ポリエステルポリオール(a)-2)

合成例1と同様の装置に、イソフタル酸470.3g、グリセリン247.6g、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(分子量325)184.0gを仕込み、220で窒素流下、脱水縮合反応を行った。酸価が0.5mg KOH/gとなったところで反応を終了した。GPC測定及び水酸基価測定の結果、水酸基を平均32個有する数平均分子量7200の多分岐ポリエステルポリオール(a)-2を得た。

20

【0056】

合成例3(多分岐ポリエステルポリオール(a)-3)

合成例1と同様の装置にイソフタル酸513.0g、グリセリン398.1gを仕込み、220で窒素流下、脱水縮合反応を行った。酸価が1mg KOH/gとなったところで反応を終了した。GPC測定及び水酸基価測定の結果、水酸基を平均6個有する数平均分子量700の多分岐ポリエステルポリオール(a)-3を得た。

【0057】

合成例4(多分岐ポリエステルポリオール(a)-4)

合成例1と同様の装置に、イソフタル酸589.8g、グリセリン338.0gを仕込み、240で窒素流下、脱水縮合反応を行った。酸価が0.2mg KOH/gとなったところで反応を終了した。GPC測定及び水酸基価測定の結果、水酸基を平均64個有する数平均分子量13000の多分岐ポリエステルポリオール(a)-4を得た。

30

【0058】

合成例5(ポリエステルポリオール(a)-5)

合成例1と同様の装置に、イソフタル酸470.26g、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(分子量325)1109.7gを仕込み、240で窒素流下、脱水縮合反応を行った。酸価が0.2mg KOH/gとなったところで反応を終了した。GPC測定及び水酸基価測定の結果、水酸基を平均2個有する数平均分子量2600の多分岐ポリエステルポリオール(a)-5を得た。

40

【0059】

多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)の合成例

合成例6(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-1)

攪拌装置、ガス導入管、充填塔、温度計を備えたフラスコに、合成例1で得た化合物(a)-1を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート87.83g、トルヒドロキノン0.25gを加え、攪拌下、空気流下、反応温度120にて反応させた。IR測定にて反応追跡を行い、2380cm⁻¹付近のイソシアネート基由来のピークが消失した時点を反応終点とした。イソシアネート基濃度を測定すると0%であった。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテ-

50

トにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸135.09g、トリフェニルホスフィン1.25gを加え、攪拌下、空気流下、反応温度110にて8時間反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量1000、固形分酸価80mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-1を得た。

【0060】

合成例7(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-2)

合成例5と同様の装置に、合成例1で得た化合物(a)-1を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート80.99g、トルヒドロキノン0.23gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸93.43g、トリフェニルホスフィン1.15gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量1000、固形分酸価60mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-2を得た。

10

【0061】

合成例8(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-3)

合成例5と同様の装置に、合成例2で得た化合物(a)-2を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート87.83g、トルヒドロキノン0.25gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸135.09g、トリフェニルホスフィン1.25gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量1000、固形分酸価80mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-3を得た。

20

【0062】

合成例9(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-4)

合成例5と同様の装置に、合成例2で得た化合物(a)-2を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート80.99g、トルヒドロキノン0.23gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸93.43g、トリフェニルホスフィン1.15gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量1000、固形分酸価60mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-4を得た。

30

【0063】

合成例10(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-5)

合成例5と同様の装置に、合成例1で得た化合物(a)-1を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート126.70g、トルヒドロキノン0.27gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸102.30g、トリフェニルホスフィン1.33gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量700、固形分酸価60mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-5を得た。

40

【0064】

合成例11(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-6)

合成例5と同様の装置に、合成例1で得た化合物(a)-1を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート78.28g、トルヒドロキノン0.24gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリ

50

コールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸132.44g、トリフェニルホスフィン1.22gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量1100、固形分酸価80mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-6を得た。

【0065】

合成例12(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-7)

合成例5と同様の装置に、合成例3で得た化合物(a)-3を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート87.83g、トルヒドロキノン0.25gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリ

10

コールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸135.09g、トリフェニルホスフィン1.25gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリ

コールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量1000、固形分酸価80mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-7を得た。

【0066】

合成例13(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-8)

合成例5と同様の装置に、合成例4で得た化合物(a)-4を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート87.83g、トルヒドロキノン0.25gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリ

20

コールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸135.09g、トリフェニルホスフィン1.25gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリ

コールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量1000、固形分酸価80mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-8を得た。

【0067】

合成例14(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-9)

合成例5と同様の装置に、合成例1で得た化合物(a)-1を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート203.11g、トルヒドロキノン0.29gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリ

30

コールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸117.15g、トリフェニルホスフィン1.44gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリ

コールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量500、固形分酸価60mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-9を得た。

【0068】

合成例15(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-10)

合成例5と同様の装置に、合成例1で得た化合物(a)-1を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート59.03g、トルヒドロキノン0.23gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリ

40

コールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が70%になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸127.11g、トリフェニルホスフィン1.17gを加え、合成例5と同様に反応させた。反応終了後、固形分が65%となるようにジエチレングリ

コールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量1400、固形分酸価80mg KOH/gの多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-10を得た。

【0069】

合成例16(多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A)-11)

合成例5と同様の装置に、合成例1で得た化合物(a)-1を400.00g仕込み、溶解させた後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート72.52g、トルヒドロ

50

ロキノン 0.21 g を加え、合成例 5 と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が 70 % になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸 41.83 g、トリフェニルホスフィン 1.03 g を加え、合成例 5 と同様に反応させた。反応終了後、固形分が 65 % となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量 1000、固形分酸価 30 mg KOH / g の多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A) - 11 を得た。

【0070】

合成例 17 (多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A) - 12)

合成例 5 と同様の装置に、合成例 1 で得た化合物(a) - 1 を 400.00 g 仕込み、溶解させた後、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート 105.68 g、トルヒドロキノン 0.30 g を加え、合成例 5 と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が 70 % になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸 243.79 g、トリフェニルホスフィン 1.50 g を加え、合成例 5 と同様に反応させた。反応終了後、固形分が 65 % となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量 1000、固形分酸価 120 mg KOH / g の多分岐ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A) - 12 を得た。

10

【0071】

合成例 18 (ポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A) - 13)

合成例 5 と同様の装置に、合成例 5 で得た化合物(a) - 5 を 520.00 g 仕込み、溶解させた後、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート 28.23 g、トルヒドロキノン 0.32 g を加え、合成例 5 と同様に反応させた。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が 70 % になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸 30.42 g、トリフェニルホスフィン 1.67 g を加え、合成例 5 と同様に反応させた。反応終了後、固形分が 65 % となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量 2893、固形分酸価 19.3 mg KOH / g のポリエステル(メタ)アクリレート化合物(A) - 13 を得た。

20

【0072】

合成例 19 (ノボラック型アクリレート化合物(E) - 1)

合成例 5 と同様の装置に、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量 212) を 424.00 g 仕込み、溶解させた後、アクリル酸 144.12 g、トリフェニルホスフィン 0.11 g、トルヒドロキノン 0.23 g を加え、攪拌下、空気流下、反応温度 120 で酸価が 1 mg KOH / g になるまで反応させた。反応終了後、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートにて、固形分が 70 % になるように希釈した。ついで、テトラヒドロ無水フタル酸 211.27 g を加え、攪拌下、空気流下、反応温度 110 にて 8 時間反応させた。反応終了後、固形分が 65 % となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量 390、固形分酸価 100 mg KOH / g のノボラック型アクリレート化合物(E) - 1 を得た。

30

【0073】

合成例 20 (ビスフェノール型多官能アクリレート化合物(E) 2)

合成例 5 と同様の装置に、無水ピロメリット酸 70 g と 4 - ヒドロキシブチルアクリレート 97 g、トリフェニルホスフィン 0.3 g を仕込み、さらに反応中の粘度を下げる目的でアクリル酸 46 g を仕込み、空気を吹き込みながら、攪拌下、加熱して温度を 85 ~ 95 に保持し反応させた。反応は IR にて追跡し、未反応の無水ピロメリット酸の吸収(1780 cm⁻¹) が消失するまで継続した。反応には 6 時間を要した。次いで、ビスフェノール F 型エポキシ化合物(大日本インキ化学工業社製の商品名「エピクロン 830 S」) 216 g、トリフェニルホスフィン 1.0 g、モノメチルエーテルヒドロキノン 2.6 部を仕込み、攪拌下、加熱して温度を 110 ~ 120 に保持しながら 10 時間反応させ酸価 1 mg KOH / g の反応生成物を得た。その後、テトラヒドロ無水フタル酸 161.0 g を加え、攪拌下、温度を 100 ~ 110 に保持し、さらに 5 時間反応させるこ

40

50

とにより、酸価 100 mg KOH/g の酸変性エポキシメタクリレート化合物を得た。反応終了後、固形分が 65% となるようにジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを加え、アクリル当量 500、固形分酸価 100 mg KOH/g のビスフェノール型多官能アクリレート化合物 (E) - 2 を得た。

【0074】

実施例 1 ~ 13、比較例 1 ~ 2

前記合成例 6 ~ 20 で得られた各樹脂を用いて、表 1、表 2 に示す配合で感光性熱硬化性樹脂組成物を 3 本ロールミルにて混練し作製した。表 1 は、実施例 1 ~ 8 の樹脂内容と組成を示す。

【0075】

【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	
樹脂内容	多分岐ポリエステルポリオール	(a) - 1	(a) - 1	(a) - 2	(a) - 2	(a) - 1	(a) - 1	(a) - 3	(a) - 4	
	1 分子あたりの平均水酸基個数 (数平均分子量/水酸基当量)	10	10	32	32	10	10	6	64	
	多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート	(A) - 1	(A) - 2	(A) - 3	(A) - 4	(A) - 5	(A) - 6	(A) - 7	(A) - 8	
	アクリル当量 (g/e q)	1000	1000	1000	1000	700	1100	1000	1000	
	固形分酸価 (mg KOH/g)	80	60	80	60	60	80	80	80	
組成	多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート	100	100	100	100	100	100	100	100	
	イルガキュア 907 ¹⁾	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	
	アララダイト #260 ²⁾	17.5	13.1	17.5	13.1	13.1	17.5	17.5	17.5	
	BYK-A-555 ³⁾	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1	1.2	1.2	1.2	
	フタロシアニングリーン	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	カルビトールアセテート	2.0	1.7	6.0	5.1	2.8	1.6	0.0	11.0	
	1) 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノアミノプロパン-1 (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ社製光重合開始剤)									
	2) ビスフェノール A 型液体エポキシ樹脂 (旭化成工業製)									
3) アクリル系清浄剤 (BYK ビックケミー)										

10

20

【0076】

表 2 は、実施例 9 ~ 13 及び比較例 1 ~ 2 の樹脂内容と組成を示す。

【表 2】

		実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2
樹脂内容	多分岐ポリエステルポリオール	(a) - 1	(a) - 1	(a) - 1	(a) - 1	(a) - 5		
	1 分子あたりの平均水酸基個数 (数平均分子量/水酸基当量)	10	10	10	10	2		
	多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート	(A) - 9	(A) - 10	(A) - 11	(A) - 12	(A) - 13		
	アクリル当量 (g/e q)	500	1400	1000	1000	2893		
	固形分酸価 (mg KOH/g)	60	80	30	120	19.3		
	比較用エポキシアクリレート						(E) - 1	(E) - 2
アクリル当量 (g/e q)						390	500	
固形分酸価 (mg KOH/g)						100	100	
組成	多分岐ポリエステル (メタ) アクリレート	100	100	100	100	100		
	比較用エポキシアクリレート						100	100
	イルガキュア 907 ¹⁾	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
	アララダイト #260 ²⁾	13.1	17.5	6.6	26.3	4.25	21.9	21.9
	BYK-A-555 ³⁾	1.1	1.2	1.1	1.3	1.1	1.2	1.2
	フタロシアニングリーン	0.6	0.6	0.5	0.6	0.4	0.6	0.6
	カルビトールアセテート	1.2	2.0	1.0	3.0	4.5	4.0	2.5

30

【0077】

各組成物の性能評価を表 3 に示す。

【0078】

【表 3】

評価項目	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
指触乾燥性	○	○	○	○	○	○	×	○
アルカリ現像性	○	○	○	○	○	○	○	×
感 度	6	6	6	6	7	4	5	4
密着性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐折性	○	○	○	○	○	○	○	○
反り性	○	○	○	○	○	○	○	○
はんだ耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○
耐薬品性	○	○	○	○	○	○	×	○
PCT耐性	○	○	○	○	○	○	○	○
ガラス転移温度 (°C)	116	111	108	106	114	101	110	114
	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	比較例 1	比較例 2	
指触乾燥性	○	○	○	○	○	○	○	
アルカリ現像性	○	○	×	○	×	○	○	
感 度	8	0	5	5	0	9	6	
密着性	△	△	○	○	○	△	△	
耐折性	×	○	○	○	○	×	×	
反り性	×	○	○	○	○	×	△	
はんだ耐熱性	○	△	○	○	△	○	○	
耐薬品性	○	×	○	○	×	○	○	
PCT耐性	○	△	○	×	×	×	○	
ガラス転移温度 (°C)	121	89	106	116	65	140	117	

10

【 0 0 7 9 】

性能評価は下記の方法により行った。

(1) 指触乾燥性 (溶剤乾燥除去時のタック性)

上記各実施例及び比較例の組成物を、銅箔基板上にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80 で 30 分間乾燥し、放冷しながら、塗膜表面温度が 40 、及び室温 (23) 時点で、塗膜の指触乾燥性を指にて確認した。判定基準は以下の通りである。

20

：タックが全くない ；タックが少しある。×：タックがある。

【 0 0 8 0 】

(2) アルカリ現像性

上記各実施例及び比較例の組成物を、銅箔基板上にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80 で 30 分間乾燥し、室温まで放冷した後、30 の 1% Na₂CO₃ 水溶液をスプレー圧 0.2 MPa の条件で 60 秒間現像を行い、乾燥塗膜の現像残りの有無を目視で確認した。判定基準は以下の通りである。

：完全に現像されている。 ；一部塗膜が残っている。×：塗膜が完全に残っている。

30

【 0 0 8 1 】

(3) 感度

上記各実施例及び比較例の組成物を、銅箔基板 (厚さ 1.6 mm) 上にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80 で 30 分間乾燥し、室温まで放冷した後、塗膜にステップラブレット (コダック No. 2、21 段) をのせ、露光量 400 mJ / cm² の条件で露光し、30 の 1% Na₂CO₃ 水溶液をスプレー圧 0.2 MPa の条件で 60 秒間現像を行い、残存塗膜の段数を目視で数えることにより評価した。

【 0 0 8 2 】

(4) 密着性

上記各実施例及び比較例の組成物を、ポリイミドフィルム (厚さ 50 μm) 上にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80 で 30 分間乾燥し、室温まで放冷した後、露光量 400 mJ / cm² の条件で露光し、熱風乾燥炉にて 150 で 60 分間硬化させ、室温まで放冷した (膜厚 20 μm)。その硬化塗膜の密着性を JIS D0202 に従い、以下の基準で評価した。

40

：碁盤目の数が完全に残るもの。 ；碁盤目の数が 100 個未満、60 個以上残るもの。×：碁盤目の数が 60 個未満しか残らなかったもの。

【 0 0 8 3 】

(5) 耐折性

上記各実施例及び比較例の組成物を、ポリイミドフィルム (厚さ 25 μm) 上にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80 で 30 分間乾燥し、室温まで放冷した後

50

、露光量 400 mJ/cm^2 の条件で露光し、熱風乾燥炉にて 150°C で60分間硬化させ、室温まで放冷した（膜厚 $20 \mu\text{m}$ ）。その硬化塗膜の耐折性は、得られた硬化塗膜を 180° 折り曲げ、その部分を顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

○：硬化塗膜にクラックがないもの。 △：硬化塗膜に若干クラックがあるもの。

×：硬化塗膜にクラックがあるもの。

【0084】

(6) 反り性

上記各実施例及び比較例の組成物を、 5 cm 角のポリイミドフィルム（厚さ $25 \mu\text{m}$ ）上にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80°C で30分間乾燥し、室温まで放冷した後、露光量 400 mJ/cm^2 の条件で露光し、熱風乾燥炉にて 150°C で60分間硬化させ、室温まで放冷した（膜厚 $20 \mu\text{m}$ ）。その硬化塗膜の反り性は、 5 cm 角フィルムの四隅が反り上がった高さを定規にてはかり、その平均値を以下の基準で評価した。

10

○：反り上がりが 1 mm 未満のもの。 △：反り上がりが 1 mm 以上 5 mm 未満のもの。 ×

：反り上がりが 5 mm 以上のもの。

【0085】

(7) はんだ耐熱性

上記各実施例及び比較例の組成物を、銅箔基板上（ 1.6 mm ）にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80°C で30分間乾燥し、室温まで放冷した後、露光量 400 mJ/cm^2 の条件で露光し、熱風乾燥炉にて 150°C で60分間硬化させ、室温まで放冷した（膜厚 $20 \mu\text{m}$ ）。得られた硬化塗膜にロジン系フラックスを塗布し、 260°C のはんだ槽に10秒間浸漬し（2回）、塗膜の状態を以下の基準で評価した。

20

○：硬化塗膜にふくれ、剥がれ、変色がないもの。 △：硬化塗膜に若干ふくれ、剥がれ、変色があるもの。 ×：硬化塗膜にふくれ、剥がれ、変色があるもの。

【0086】

(8) 耐薬品性

上記各実施例及び比較例の組成物を、銅箔基板上（ 1.6 mm ）にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80°C で30分間乾燥し、室温まで放冷した後、露光量 400 mJ/cm^2 の条件で露光し、熱風乾燥炉にて 150°C で60分間硬化させ、室温まで放冷した（膜厚 $20 \mu\text{m}$ ）。次に 10% 塩酸に30分間全面浸漬した後、密着性を JIS D0202 に従い、以下の基準で評価した。

30

○：碁盤目の数が完全に残り、膨れや変色がない。 ×：碁盤目の数が1個以上剥がれたり、膨れや変色のあるもの。

【0087】

(9) PCT耐性

上記各実施例及び比較例の組成物を、銅箔基板上（ 1.6 mm ）にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80°C で30分間乾燥し、室温まで放冷した後、露光量 400 mJ/cm^2 の条件で露光し、熱風乾燥炉にて 150°C で60分間硬化させ、室温まで放冷した（膜厚 $20 \mu\text{m}$ ）。得られた硬化塗膜のPCT耐性を条件 121°C 、飽和50時間にて以下の基準で評価した。

40

○：硬化塗膜にふくれ、剥がれ、変色がないもの。 △：硬化塗膜に若干ふくれ、剥がれ、変色があるもの。 ×：硬化塗膜にふくれ、剥がれ、変色があるもの。

【0088】

(10) ガラス転移温度

上記各実施例及び比較例の組成物を、テフロン（登録商標）板にスクリーン印刷にて全面塗布し、熱風乾燥炉にて 80°C で30分間乾燥し、室温まで放冷した後、露光量 400 mJ/cm^2 の条件で露光し、熱風乾燥炉にて 150°C で60分間硬化させ、室温まで放冷した（膜厚 $20 \mu\text{m}$ ）。その後、硬化塗膜をテフロン（登録商標）板より引き剥がし、評価サンプルを得た。この評価サンプルのガラス転移温度をDMA法により測定した。

50

【産業上の利用可能性】**【0089】**

本発明の化合物は、例えば、フレキシブルプリント配線基板用のソルダーレジスト用感光性熱硬化性樹脂組成物等に適用可能である。また、本発明の化合物を用いて製造した感光性熱硬化性樹脂組成物は、紫外線硬化性、アルカリ水溶液による現像性、耐薬品性、電気絶縁性、密着性、耐折性などの優れた性質を示し実用性が極めて高い。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AB01 AB07 AD02 AD10 AE18 BA02 BA03 BA04 BA05 BA07
BA08 BA09 BA10 BD04A BF09 BF10 BF23 BF30 CA02 CA06
CB04A CB05A CB10A CC05A CD03 FC03 FC04 FC05 FC08 FC35
FC36 GA14 HA01 HA02 HB01 HB02 HB06 JC142 KH01
4J036 AB01 AB07 AC01 AC02 AC08 AD08 AD21 AF06 AF08 AH01
AH04 DB17 EA04 FA10 JA08 JA09
4J127 AA01 AA03 AA04 BB041 BB091 BB221 BB281 BB301 BC061 BC151
BD121 BD141 BE41Z BE411 BE51Y BE511 BF22X BF221 BF24X BF241
BF27X BF271 BF40X BF401 BF41X BF411 BG05X BG051 BG12X BG121
BG13X BG131 BG16Z BG161 BG17Y BG17Z BG171 BG18X BG181 BG27Y
BG271 CA01 DA52 FA18 FA38