

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4538484号  
(P4538484)

(45) 発行日 平成22年9月8日(2010.9.8)

(24) 登録日 平成22年6月25日(2010.6.25)

(51) Int. Cl.		F I	
<b>G03F 7/031 (2006.01)</b>		G03F 7/031	
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>		G03F 7/004	505

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-275227 (P2007-275227)	(73) 特許権者	591021305
(22) 出願日	平成19年10月23日(2007.10.23)		太陽インキ製造株式会社
(65) 公開番号	特開2008-134621 (P2008-134621A)		東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
(43) 公開日	平成20年6月12日(2008.6.12)	(74) 代理人	100058479
審査請求日	平成22年4月28日(2010.4.28)		弁理士 鈴江 武彦
(31) 優先権主張番号	特願2006-288943 (P2006-288943)	(74) 代理人	100091351
(32) 優先日	平成18年10月24日(2006.10.24)		弁理士 河野 哲
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠
早期審査対象出願		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性熱硬化性樹脂組成物およびそれを用いたプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂、(B) 少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤を含む光重合開始剤、(C) エポキシ化合物、(D) ルチル型酸化チタン、および(E) 希釈剤を含むことを特徴とする白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】

前記芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂(A)が、(a) カルボキシル基含有(メタ)アクリル系共重合樹脂と、(b) 1分子中にオキシラン環とエチレン性不飽和基を有する化合物との反応により得られるカルボキシル基を有する共重合系樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】

前記芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂(A)が、脂肪族重合性モノマーから生成されるカルボキシル基含有樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】

前記オキシムエステル系光重合開始剤が、チオキサントン構造を有することを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】

さらに(F) シリカ粒子を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載の

10

20

白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記光硬化性熱硬化性樹脂組成物がソルダーレジスト組成物である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

回路形成されたプリント配線板表面に、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いてソルダーレジスト膜を形成して得られるプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、プリント配線板の永久マスクとしての使用に適し、露光後、アルカリ水溶液で現像することにより画像形成し、その後加熱硬化することにより、高反射率のソルダーレジスト膜を形成することができる光硬化性熱硬化性樹脂組成物、および回路形成されたプリント配線板表面に、該組成物を用いてソルダーレジストパターンを形成して得られるプリント配線板に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板は、一般的に積層板に張り合わせた銅箔の不要部分をエッチングにより除去して回路配線を形成したものであり、電子部品がはんだ付けにより所定の場所に配置されている。このようなプリント配線板の作製には、ソルダーレジスト膜が使用されている。すなわち、ソルダーレジスト膜は、電子部品をはんだ付けする際の回路の保護膜として使用される。ソルダーレジスト膜は、はんだ付けの際に、はんだが不必要な部分に付着するのを防止すると共に、回路導体が空気に直接曝されて、酸素や湿分と反応することを防止する。さらに、回路基板の永久保護膜としても機能する。そのため、密着性、電気絶縁性、はんだ耐熱性、耐溶剤性、耐薬品性などの諸特性が要求される。

20

【0003】

また、プリント配線板は、高密度化実現のため微細化（ファイン化）、多層化およびワンボード化の一途をたどっており、実装方式も、表面実装技術（SMT）へと推移している。そのため、ソルダーレジスト膜も、ファイン化、高解像性、高精度、高信頼性の要求

30

【0004】

このようなソルダーレジストのパターンを形成する技術として、微細なパターンを正確に形成できるフォトレジスト法が、特に環境面の配慮等から、アルカリ現像型のフォトレジスト法が主流となっている。

【0005】

例えば、特許文献 1 および特許文献 2 には、ノボラック型エポキシ樹脂に不飽和モノカルボン酸を反応させ、さらに多塩基酸無水物を付加させた反応生成物をベースポリマーとするアルカリ水溶液で現像可能な液状レジストインキ組成物が開示されている。

【0006】

40

一方で、近年、携帯端末、パソコン、テレビ等の液晶ディスプレイのバックライト、また照明器具の光源など、低電力で発光する発光ダイオード（LED）を、ソルダーレジスト膜が被覆形成されたプリント配線板に直接実装する用途が増えてきている。

【0007】

そこで、LEDの光を効率よく利用するために、高反射率のソルダーレジスト膜を有するプリント配線板が求められている。

【特許文献 1】特公平 1 - 54390 号

【特許文献 2】特公平 7 - 17737 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0008】

高反射率のソルダーレジスト膜は、白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いて形成できると考えられる。しかしながら、白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、それ自身が高い反射率を有するので、光を照射した際に、その硬化に必要な光を十分に吸収することができず、パターン潜像を正確に形成することが困難となり、解像性に劣る。

## 【0009】

従って本発明の目的は、高反射率のソルダーレジスト膜を形成できる光硬化性熱硬化性樹脂組成物であって、光を照射した際にパターン潜像を正確に形成することができる白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物、およびこの白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いて形成される高反射率のソルダーレジスト膜を有するプリント配線板を提供することにある。

10

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本発明者等は鋭意研究した結果、光重合開始剤として少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤を含むことにより、反射率が高い白色の樹脂組成物であっても、光を照射した際に正確にパターン潜像を形成することができ、良好な解像性を有することを見出した。また、芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂と白色顔料としてルチル型酸化チタンを使用することにより、樹脂の芳香環および酸化チタンの光活性に起因する、光による樹脂の劣化（黄変）を抑えることができ、高反射率を長期間に渡って達成することができる。

20

## 【0011】

すなわち、本発明の第1の側面によれば、(A)芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂、(B)少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤含む光重合開始剤、(C)エポキシ化合物、(D)ルチル型酸化チタン、および(E)希釈剤を含むことを特徴とする白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物が提供される。

## 【0012】

また、本発明の他の側面によれば、回路形成されたプリント配線板表面に、第1の側面による白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いてソルダーレジスト膜を形成して得られるプリント配線板が提供される。

## 【発明の効果】

30

## 【0013】

本発明によれば、ソルダーレジストとして使用することにより、高反射率のソルダーレジスト膜を形成できる光硬化性熱硬化性樹脂組成物であって、光を照射した際にパターン潜像を正確に形成することができ、良好な解像性を有する白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物、およびこの光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いて形成された高反射率を有するソルダーレジスト膜を有するプリント配線板を提供することができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0014】

以下、本発明をさらに詳しく説明する。

## 【0015】

40

本発明の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、(A)芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂、(B)少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤含む光重合開始剤、(C)エポキシ化合物、(D)ルチル型酸化チタン、および(E)希釈剤を含む。

## 【0016】

芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂(A)としては、芳香環を持たないカルボキシル基を有する樹脂であれば、それ自体に感光性の不飽和二重結合を1個以上有する感光性のカルボキシル基含有樹脂、および感光性の不飽和二重結合を有さないカルボキシル基含有樹脂のいずれも使用可能であり、特定のものに限定されるものではない。このような芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂(A)が、脂肪族重合性モノマーから生成されるカルボキシル基含有樹脂が好ましい。また、特に以下に列挙する樹脂の中で芳香環を有

50

さないもの（オリゴマーまたはポリマーのいずれでもよい）を好適に使用することができる。すなわち、

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

（２）カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合樹脂に、１分子中にオキシラン環とエチレン性不飽和基を有する化合物との反応により得られる感光性のカルボキシル基含有樹脂、

（３）１分子中にそれぞれ１個のエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と、不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、不飽和モノカルボン酸を反応させ、生成した第２級の水酸基に飽和または不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる感光性のカルボキシル基含有樹脂、

（４）水酸基含有ポリマーに、飽和または不飽和多塩基酸無水物を反応させた後、生成したカルボン酸に、１分子中にそれぞれ１個のエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られる感光性の水酸基およびカルボキシル基含有樹脂である。

【 0 0 1 7 】

これらの中でも、上記（２）の感光性のカルボキシル基含有樹脂である、（a）カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合樹脂と、（b）１分子中にオキシラン環とエチレン性不飽和基を有する化合物との反応により得られるカルボキシル基を有する共重合系樹脂が好ましい。

【 0 0 1 8 】

（a）のカルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合樹脂は、（メタ）アクリル酸エステルと、１分子中に１個の不飽和基と少なくとも１個のカルボキシル基を有する化合物とを共重合させて得られる。共重合樹脂（a）を構成する（メタ）アクリル酸エステルとしては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、２-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、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性２-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のグリコール変性（メタ）アクリレート類などが挙げられる。これらは単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。なお、本明細書中において、（メタ）アクリレートとは、アクリレートおよびメタアクリレートを総称する用語であり、他の類似の表現についても同様である。

【 0 0 1 9 】

また、１分子中に１個の不飽和基と少なくとも１個のカルボキシル基を有する化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、不飽和基とカルボン酸の間が鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸、例えば、 $\alpha$ -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、２-アクリロイルオキシエチルコハク酸、２-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ラクトン変性等によりエステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸、さらにはマレイン酸等のカルボキシル基を分子中に２個以上含むものなどが挙げられる。これらは単独で用いても、２種以上を混合して用いてもよい。

【 0 0 2 0 】

（b）１分子中にオキシラン環とエチレン性不飽和基を有する化合物としては、１分子中にエチレン性不飽和基とオキシラン環を有する化合物であればよく、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、 $\alpha$ -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、３，４-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、３，４-エポキシシクロヘキシルエチル

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルブチル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアミノアクリレート等を挙げることができる。中でも、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートが好ましい。これら(b)1分子中にオキシラン環とエチレン性不飽和基を有する化合物は、単独で用いても2種以上を混合して用いてもよい。

【0021】

芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂(A)は、その酸価が50~200mg KOH/gの範囲にあることが必要である。酸価が50mg KOH/g未満の場合には、弱アルカリ水溶液での未露光部分の除去が難しい。200mg KOH/gを超えると、硬化被膜の耐水性、電気特性が劣るなどの問題がある。また、カルボキシル基含有樹脂(A)の重量平均分子量は、5,000~100,000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が5000未満であると指触乾燥性が著しく劣る傾向がある。また、重量平均分子量が100,000を超えると現像性、貯蔵安定性が著しく悪化する問題を生じるために好ましくない。

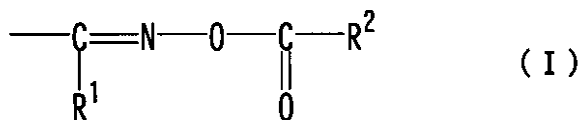
10

【0022】

本発明に用いられる少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤含む光重合開始剤(B)中のオキシムエステル系光重合開始剤は、下記式(I)で表される基を有する化合物であればよく、中でも、チオキサントン構造を有する化合物が好ましい。このようなチオキサントン構造を有する化合物としては、下記式(II)の化合物を挙げることができる。

20

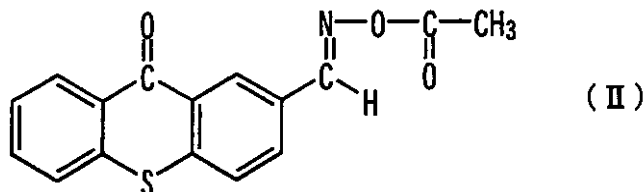
【化1】



【0023】

(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1~7のアルキル基、またはアリール基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1~7のアルキル基、またはアリール基を表す)。

【化2】



30

【0024】

本発明の樹脂組成物に含まれる光重合開始剤の中にオキシムエステル系光重合開始剤を含むことによって、白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物であっても、光を照射した際にパターン潜像を正確に形成することができる。本発明の光重合開始剤としては、オキシムエステル系光重合開始剤を単独で用いてもよいし、少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤を含んでいれば、他の光重合開始剤を併用して用いてもよい。本発明においてオキシムエステル系光重合開始剤と共に用いられる他の光重合開始剤としては、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等のベンゾインとベンゾイン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、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、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等のアセトフェノン類；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、2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタノン等の

40

50

アミノアルキルフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-ター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等のアントラキノン類；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；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；キサントン類；(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-ペンチ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、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、エチル-2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィネイト等のホスフィンオキサイド類；各種パーオキサイド類；チタノセン系開始剤などが挙げられる。これらのオキシムエステル系光重合開始剤と併用される他の光重合開始剤は、1種類でもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

## 【0025】

本発明の少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤含む光重合開始剤(B)は、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、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光増感剤等と併用しても良い。

## 【0026】

少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤含む光重合開始剤(B)の配合量は、芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して好ましくは1~30質量部、より好ましくは2~25質量部である。少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤含む光重合開始剤(B)の配合量が1質量部未満の場合、光硬化性が低下し、露光・現像後のパターン形成が困難になるので好ましくない。一方、30質量部を超えた場合、厚膜硬化性が低下し、またコスト高の原因となるので好ましくない。

20

## 【0027】

次に、エポキシ化合物(C)としては、各種エポキシ樹脂を用いることができ、例えばビスフェノールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート(例えば日産化学(株)製のTEPIC-H(S-トリアジン環骨格面に対し3個のエポキシ基が同一方向に結合した構造をもつ体)や、TEPIC(体と、S-トリアジン環骨格面に対し1個のエポキシ基が他の2個のエポキシ基と異なる方向に結合した構造をもつ体との混合物)等)などの複素環式エポキシ樹脂、ピキシレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂などの希釈剤に難溶性のエポキシ樹脂や、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型またはクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキサール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、 $\epsilon$ -カプロラクトン変性エポキシ樹脂などの希釈剤に可溶性のエポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

30

## 【0028】

エポキシ化合物(C)の配合量は、芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂(A)100質量部に対して好ましくは5~70質量部、より好ましくは5~60質量部である。エポキシ化合物(C)の配合量が70質量部を超えると、現像液での未露光部分の溶解性が低下し、現像残りが発生しやすくなり、実用上使用することが難しい。一方、5質量部未満であると、カルボキシル基含有樹脂(A)のカルボキシル基が未反応の状態に残存するため、硬化塗膜の電気特性、はんだ耐熱性、耐薬品性が十分に得られ難くなる傾向がある。

40

## 【0029】

芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂(A)のカルボキシル基と、エポキシ化合物(C)のエポキシ基とは、開環重合により反応するが、希釈剤(E)や組成物中の他の物質に易溶性エポキシ樹脂を用いた場合、乾燥時の熱により架橋が進みやすい。そのため、

50

架橋反応を抑制して乾燥時間を長くとりたい場合には、難溶性のエポキシ樹脂単独で、または易溶性のエポキシ樹脂と共に用いることが望ましい。

【0030】

本発明では、白色顔料として、ルチル型酸化チタン(D)を用いることも特徴の1つとしている。アナターゼ型酸化チタンは、ルチル型と比較して白色度が高いためによく使用される。しかしながら、アナターゼ型酸化チタンは、光触媒活性を有するために、光硬化性熱硬化性樹脂組成物中の樹脂の変色を引き起こすことがある。これに対し、ルチル型酸化チタンは、白色度はアナターゼ型と比較して若干劣るものの、光活性を殆ど有さないために、安定したソルダーレジスト膜を得ることができる。ルチル型酸化チタン(D)としては、公知のルチル型のものを使用することができる。具体的には、富士チタン工業(株)製TR-600、TR-700、TR-750、TR-840、石原産業(株)製R-550、R-580、R-630、R-820、CR-50、CR-60、CR-90、チタン工業(株)製KR-270、KR-310、KR-380等を使用することができる。

10

【0031】

ルチル型酸化チタン(D)の配合量は、芳香環を有さないカルボキシ基含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは50~300質量部、より好ましくは60~260質量部である。配合量が300質量部を超えると、光硬化性が低下し、硬化深度が低くなり好ましくない。一方、50質量部未満であると、隠ぺい力が小さく、高反射率のソルダーレジスト膜を得ることができない。

20

【0032】

また、本発明では、シリカ粒子(F)を併用すると、より深い硬化深度を有する光硬化性熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。これは、シリカの屈折率が、芳香環を有さないカルボキシ基含有樹脂(A)と比較的近いためと考えられる。

【0033】

このようなシリカ粒子(F)としては、公知のものを使用することができる。例えば、球状シリカ(アドマテックス社製アドマファインSO-E1、SO-E2、SO-E5等)、微粉状酸化ケイ素、無定形シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカ等を挙げることができる。これらシリカ粒子は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。シリカ粒子(F)の配合量は、芳香環を有さないカルボキシ基含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは50~200質量部である。

30

【0034】

本発明で使用される希釈剤(E)としては、光重合性モノマー及び/又は有機溶剤が挙げられる。光重合性モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブチ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モノ又はジアクリレート類；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あるいはプロピレンオキサイド付加物などのアクリレート類；グル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などのグリシジルエーテルのアクリレート類；メラミンアクリレート；及び/又は上記アクリレート類に対応するメタクリレート類等を挙げることができる。

40

【0035】

一方、有機溶剤としては、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；メチルセロソルブ、

50

エチルセロソルブ、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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロレングリコールモノエチルエーテル、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、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート及び上記グリコールエーテル類のエステル化物などのエステル類；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類；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を挙げることができる。

【0036】

10

上記のような希釈剤（E）は、単独で又は2種以上の混合物として用いることができる。芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂（A）100質量部に対して、20～300質量部の希釈剤（E）を用いることが好ましい。前記希釈剤の使用目的は、光重合性モノマーは、塗布しやすい状態にするだけでなく、活性エネルギー線硬化性樹脂を希釈し、光重合性を増強するものであり、一方、有機溶剤は、乾燥させることにより造膜せしめたるためである。従って、用いる希釈剤に応じて、フォトマスクを塗膜に接触させる接触方式あるいは非接触方式のいずれかの露光方式が用いられる。

【0037】

さらに、本発明の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物においては、酸化防止剤およびヒンダードアミン系光安定剤を含有させることにより、より熱劣化や光劣化を減少させることができる。酸化防止剤としては、特に限定されるものではないが、好ましくはヒンダードフェノール系化合物である。ヒンダードフェノール系化合物としては、例えばノクラック200、ノクラックM-17、ノクラックSP、ノクラックSP-N、ノクラックNS-5、ノクラックNS-6、ノクラックNS-30、ノクラック300、ノクラックNS-7、ノクラックDAH（以上いずれも大内新興化学工業（株）製）；MARK AO-30、MARK AO-40、MARK AO-50、MARK AO-60、MARK AO616、MARK AO-635、MARK AO-658、MARK AO-15、MARK AO-18、MARK 328、MARK AO-37（以上いずれもアデカア-ガス化学（株）製）；イルガノックス245、イルガノックス259、イルガノックス565、イルガノックス1010、イルガノックス1035、イルガノックス1076、イルガノックス1081、イルガノックス1098、イルガノックス1222、イルガノックス1330、イルガノックス1425WL（以上いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカル社製）などが挙げられる。

20

30

【0038】

また、ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、チヌピン622LD、チヌピン144；CHIMASSORB 944LD、CHIMASSORB 119FL（以上いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカル社製）；MARK LA-57、LA-62、LA-67、LA-63、LA-68（以上いずれもアデカア-ガス化学（株）製）；サノールLS-770、LS-765、LS-292、LS-2626、LS-1114、LS-744（以上いずれも三共ライフテック（株）製）などが挙げられる。

40

【0039】

上記酸化防止剤および光安定剤は、芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂（A）100質量部に対して0.1～10質量部添加することが好ましい。

【0040】

さらに、必要に応じて、硬化促進剤、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤、難燃助剤等が使用できる。

【0041】

本発明の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、液状、ペースト状の形態で提供することができる。

【0042】

50



本発明の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を、必要に応じて希釈して塗布方法に適した粘度に調整する。これを、回路形成されたプリント配線板に、スクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法等の方法により塗布し、例えば70～90の温度で組成物に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させることにより、タックフリーの塗膜を形成できる。その後、フォトマスクを通して選択的に活性エネルギー線により露光し、未露光部をアルカリ水溶液により現像してレジストパターンを形成することにより、本発明のプリント配線板を得ることができる。ここで用いられるアルカリ水溶液としては、0.5～5重量%の炭酸ナトリウム水溶液が一般的であるが、他のアルカリ水溶液を使用することも可能である。他のアルカリ水溶液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、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、アミン類等のアルカリ水溶液を挙げることができる。また、露光するための照射光源としては、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などを用いることができる。その他、レーザー光線なども活性光線として利用できる。

#### 【0043】

このようにして得られたソルダーレジスト膜の耐熱性を向上させるために、100～200の熱、紫外線または遠赤外線により、ソルダーレジスト膜を二次硬化させることが望ましい。

#### 【0044】

本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されたソルダーレジスト膜は、高反射率を有し、また、耐熱性、耐溶剤性並びに電気特性等のソルダーレジストに要求される性質を有する。本発明により形成されたソルダーレジストは、加速劣化試験後も高い反射率を保つ。

#### 【実施例】

#### 【0045】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0046】

芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂の合成

攪拌機、温度計、還流冷却器、滴下ロートおよび窒素導入管を備えた2リットル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、およ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(日本油脂(株)製パーブチルO)21.4gを加えて90に加熱した。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、およびラクトン変性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)製プラクセル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(日本油脂(株)製パーオイルTCP)21.4g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、窒素雰囲気で行った。

#### 【0047】

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(株)製サイクロマーA200)363.9g、開環触媒としてジメチルベンジルアミン3.6g、重合抑制剤としてヒドロキノンモノメチルエーテル1.80gを加え、100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行った。16時間後、固形分の酸価が108.9mg KOH/g、重量平均分子量が25,000の、芳香環を有さないカルボキシル基含有樹脂を53.8重量%(不揮発分)含む溶液を得た。以下、この反応溶液をA-1ワニスと呼ぶ。

#### 【0048】

実施例1～6、比較例1～6

表1および2に従って各成分を配合、攪拌して3本ロールにて分散させてそれぞれ光硬化性熱硬化性樹脂組成物とした。表中の数字は、質量部を示す。

10

20

30

40

50

【表1】

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
A-1 ワニス	186	186	186	186	186	186
R820	180	180	180	180	180	180
828	37	37	37	37	37	37
SO-E5	110	110	110	110	110	110
開始剤1	1		1	1	1	1
開始剤2		1				
開始剤3			9	18		
開始剤4	9	9			18	
開始剤5	9	9	9			18
モノマー	15	15	15	15	15	15
KS-66	3	3	3	3	3	3
溶剤	20	20	20	20	20	20

10

【0049】

【表2】

表2

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A-1 ワニス	186	186	186	186	186	186
R820	180	180	180	180	180	180
828	37	37	37	37	37	37
SO-E5	110	110	110	110	110	110
開始剤1						
開始剤2						
開始剤3	19			38		
開始剤4		19			38	
開始剤5			19			38
モノマー	15	15	15	15	15	15
KS-66	3	3	3	3	3	3
溶剤	20	20	20	20	20	20

30

【0050】

R820：石原産業社製ルチル型酸化チタン

828：ジャパンエポキシレジン製 ビスフェノールA型エポキシ樹脂

SO-E5：アドマテック製球状シリカ

開始剤1：2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサントン-9-オン  
(オキシムエステル系光重合開始剤)開始剤2：チバスペシャルティケミカルズ製 OXE02  
(オキシムエステル系光重合開始剤)

開始剤3：チバスペシャルティケミカルズ製 IRGACURE 907

開始剤4：チバスペシャルティケミカルズ製 IRGACURE 369

開始剤5：チバスペシャルティケミカルズ製 DAROCUR TPO

40

50

モノマー：ジペンタエリスリトルヘキサアクリレート  
 KS-66：信越シリコン製シリコンオイル  
 溶剤：カルピトールアセテート。

【0051】

各光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いて形成されるソルダーレジスト膜の諸性質を調べるために、以下のようにして試験し、評価を行った。

【0052】

(1) 解像性

各光硬化性熱硬化性樹脂組成物を、100mm×150mmの大きさを1.6mmの厚さのFR-4銅張り積層板にスクリーン印刷法にて、膜厚40μmとなるように100メッシュポリエステルバイアス製の版を使用してベタで印刷し、80℃で10分間熱風循環式乾燥炉にて乾燥させた。さらにそれぞれの上記乾燥塗膜に、同様の方法で光硬化性熱硬化性樹脂組成物を重ねて印刷して、80℃で20分間熱風循環式乾燥炉にて乾燥させた。プリント配線板用露光機オーク製作所製HMW-680GWを用いて、80μmおよび100μmのラインを描画させるマスクパターンを使用し、500mJ/cm<sup>2</sup>の積算光量で紫外線露光した。その後、30℃で1%の炭酸ナトリウム水溶液を現像液として、プリント配線板用現像機にて60秒間現像し、続いて150℃で60分間、熱風循環式乾燥炉で熱硬化を行い、試験片を作製した。この試験片に残存しているライン幅を確認し、解像性の評価とした。結果を表3および4に示す。この中で、80μmのラインが残存しているものを二重丸、100μmのラインが残存しているものを丸印、100μmのラインが残存していないものをバツ印とした。

【表3】

表3

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
解像性	◎	◎	◎	○	◎	○

【0053】

【表4】

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
解像性	×	×	×	×	×	×

【0054】

表3から明らかなように、少なくとも1種のオキシムエステル系光重合開始剤を含む本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いた実施例1～6においては、良好な解像性が得られることがわかる。一方、表4のオキシムエステル系光重合開始剤を含まない比較例1～3は、実施例に含まれる光重合開始剤量と同量の開始剤を含むが、現像後にラインが残存せず、良好な解像性を有さないことがわかる。そこで、比較例4～6において、解像性を上げることを目的として倍量の光重合開始剤を用いているが、この場合にも現像後にラインは残存しなかった。

【0055】

(2) 耐光性

実施例1～6の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を、100mm×150mmの大きさを1.6mmの厚さのFR-4銅張り積層板にスクリーン印刷法にて、膜厚40μmとなるように100メッシュポリエステルバイアス製の版を使用してベタパターンで印刷し、80

で30分間に渡って熱風循環式乾燥炉にて乾燥させた。プリント配線板用露光機オーク製作所製HMW-680GWを用いて、30mm角のネガパターンを残すように、500mJ/cm<sup>2</sup>の積算光量で紫外線露光した。その後、30で1%の炭酸ナトリウム水溶液を現像液として、プリント配線板用現像機にて60秒間現像し、続いて150で60分間、熱風循環式乾燥炉で熱硬化を行い、特性試験用の試験片を作製した。

【0056】

得られた試験片をミノルタ製色彩色差計CR-400で測定した。その後UVコンベア炉(出力150W/cm<sup>2</sup>メタルハライドランプコールドミラー)で50J/cm<sup>2</sup>、100J/cm<sup>2</sup>、150J/cm<sup>2</sup>の光を照射して加速劣化させた。結果を表5および6に示す。

【表5】

表5

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
初期値	Y	77.06	78.29	79.17	76.24	77.24	76.82
	L*	90.36	90.91	91.31	89.97	90.43	90.24
	a*	0.33	0.03	0.53	0.05	0.72	0.52
	b*	3.96	3.02	4.26	3.97	4.63	3.46
150J/cm <sup>2</sup> 照射	Y	72.15	72.90	72.80	75.11	74.37	77.35
	L*	89.52	89.68	90.95	88.94	89.10	89.19
	a*	0.82	0.67	0.08	0.13	0.93	0.39
	b*	3.18	3.39	3.16	4.40	5.96	3.50
	ΔE*ab	1.25	1.44	1.24	1.12	1.89	1.06
	目視評価	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0057】

【表6】

表6

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
初期値	Y	72.15	72.90	72.80	72.80	66.77	73.26
	L*	88.04	88.40	88.35	88.35	85.39	88.57
	a*	0.32	0.60	0.57	0.59	0.92	0.44
	b*	4.02	4.22	2.96	3.05	6.74	3.09
150J/cm <sup>2</sup> 照射	Y	69.11	71.48	78.83	68.13	60.37	67.81
	L*	86.56	87.72	86.42	86.07	82.04	85.91
	a*	1.21	0.90	0.89	0.99	1.48	1.09
	b*	5.89	6.52	4.32	11.24	14.67	9.57
	ΔE*ab	2.55	2.42	2.38	8.51	8.63	7.03
	目視評価	◎	◎	◎	×	×	×

【0058】

表5において、YはXYZ表色系の反射率を示し、L\*は、L\*a\*b\*表色系の明度を表わす。a\*は赤方向、-a\*は緑方向、b\*は黄方向、-b\*は青方向を示し、ゼロに近いほど彩度がないことを示す。E\*abは、色の変化を示す。この値が小さいほど

10

20

30

40

50

色の変化が小さいことを示す。目視評価項目については、二重丸は変色を感じられない、丸印は殆ど変色がない、三角印はやや変色がある、バツ印は明らかな変色があることを示す。

【0059】

表5から明らかな通り、本発明の組成物を用いた実施例1～6においては、加速劣化後も、反射率は大きく低下せず、明度の変化も小さく、および色の変化である  $E^*ab$  の値が小さいことがわかる。また、目視評価でも変色は全くないが、殆どない。

【0060】

表6から、実施例の倍量の光重合開始剤を用いている比較例4～6は、加速劣化後、反射率 $Y$ および明度 $L^*$ は共に低い値となり、および色の変化である  $E^*ab$  の値も大きい。また、目視評価においても、変色が認められる。このことから、倍量の光重合開始剤を用いても解像性は改善されない上に、さらに耐光性にも劣ることがわかった。

【0061】

(3) 耐熱性

(2)と同様に作製した各試験片に、ロジン系フラックスを塗布して260℃のはんだ槽で10秒間フローさせた。その後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセートで洗浄し、乾燥させた後に、セロハン粘着テープによるピールテストを行い、塗膜の剥がれについて評価した。結果を表7および8に示す。ここで、丸印は、塗膜の剥がれがなかったこと、バツ印は、塗膜の剥がれがあったことを示す。

【0062】

(4) 耐溶剤性

(2)と同様に作製した各試験片を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセートに30分間浸漬し、乾燥させた後に、セロハン粘着テープによるピールテストを行い、塗膜の剥がれと変色について評価した。結果を表7および8に併せて示す。ここで、丸印は、塗膜の剥がれや変色がなかったこと、バツ印は、塗膜の剥がれや変色があったことを示す。

【0063】

(5) 鉛筆硬度試験

(2)と同様に作製した各試験片に、芯の先が平らになるように研がれたBから9Hの鉛筆を、約45°の角度で押し付けて、塗膜の剥がれが生じない鉛筆の硬さを記録した。結果を、表7および8に併せて示す。

【0064】

(6) 絶縁抵抗試験

FR-4銅張り積層板の代わりにIPC-B-25テストパターンのクシ型電極Bクーポンを用いること以外は(2)と同様の条件で試験片を作製した。この試験片に、DC500Vのバイアスを印加し、絶縁抵抗値を測定した。結果を、表7および8に併せて示す。

【表7】

表7

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
耐熱性	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度試験	7H	7H	7H	7H	7H	7H
絶縁抵抗試験(Ω)	1×10 <sup>13</sup> 以上	1×10 <sup>13</sup> 以上	1×10 <sup>13</sup> 以上	1×10 <sup>13</sup> 以上	1×10 <sup>13</sup> 以上	1×10 <sup>13</sup> 以上

【0065】

10

20

30

40

【表 8】

表 8

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
耐熱性	○	○	○	○	○	○
耐溶剤性	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度試験	7H	7H	7H	7H	7H	7H
絶縁抵抗 試験(Ω)	$1 \times 10^{13}$ 以上	$5 \times 10^{12}$	$1 \times 10^{13}$ 以上	$1 \times 10^{13}$ 以上	$1 \times 10^{13}$ 以上	$1 \times 10^{13}$ 以上

10

## 【0066】

表 7 から明らかなように、本発明の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を用いた実施例 1 ~ 6 において、ソルダーレジスト膜に要求される良好な耐熱性、耐溶剤性、密着性および電気絶縁性を有することがわかった。

## 【0067】

上記の結果から、光重合開始剤にオキシムエステル系光重合開始剤を含むことによって、良好な耐光性、耐熱性、耐溶剤性、密着性および電気絶縁性の性質を保ったまま、高い解像性が得られるということがわかった。

## 【0068】

以上詳述した通り、本発明によれば、高反射率のソルダーレジスト膜を形成することができる白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。本発明の白色の光硬化性熱硬化性樹脂組成物は、光を照射した際にパターン潜像を正確に形成することができ、良好な解像性を有する。

20

---

フロントページの続き

(74)代理人 100084618

弁理士 村松 貞男

(74)代理人 100092196

弁理士 橋本 良郎

(72)発明者 大胡 義和

埼玉県比企郡嵐山町大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 宇敷 滋

埼玉県比企郡嵐山町大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

審査官 倉持 俊輔

(56)参考文献 特開2005-182004(JP,A)

特開2007-249148(JP,A)

特開2005-101047(JP,A)

特開2005-316449(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18