

(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2004-301941

(P2004-301941A)

(43) 公開日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/029	G03F 7/029	2H025
G03F 7/004	G03F 7/004 5O1	5E314
G03F 7/038	G03F 7/038 5O1	
H05K 1/03	H05K 1/03 610H	
H05K 3/28	H05K 3/28 D	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-92391 (P2003-92391)	(71) 出願人	591021305 太陽インキ製造株式会社 東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
(22) 出願日	平成15年3月28日 (2003.3.28)	(74) 代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦
		(74) 代理人	100091351 弁理士 河野 哲
		(74) 代理人	100088683 弁理士 中村 誠
		(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及びそれを用いたプリント配線基板

(57) 【要約】

【課題】 アルカリ水溶液により現像可能であり、露光時の深部硬化性が高く高解像度が得られ、優れた耐熱性、金めっき耐性、密着性、電気絶縁性を有する硬化物を与え、かつ、加熱を伴う予備乾燥工程、露光工程、熱硬化工程及びはんだ付け工程において、ソルダーレジスト組成物から揮発する成分（ミスト）が少なく光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 1分子中に1個以上のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有樹脂、(B) チタノセン系光重合開始剤、(C) 前記チタノセン系光重合開始剤(B)を除く光重合開始剤、(D) 希釈剤、及び(E) 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を含有する組成物で、前記チタノセン系光重合開始剤(B)の配合量が、前記カルボキシル基含有樹脂(A) 100質量部あたり0.01~0.4質量部である光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 1 分子中に 1 個以上のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有樹脂、(B) チタノセン系光重合開始剤、(C) 前記チタノセン系光重合開始剤 (B) を除く光重合開始剤、(D) 希釈剤、及び (E) 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を含有する組成物で、前記チタノセン系光重合開始剤 (B) の配合量が、前記カルボキシル基含有樹脂 (A) 100 質量部あたり 0.01 ~ 0.4 質量部であることを特徴とする光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

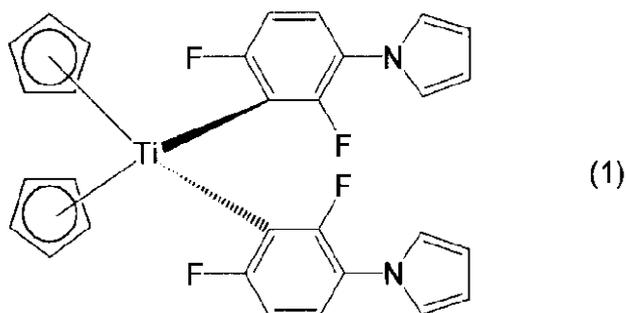
前記カルボキシル基含有樹脂 (A) が、1 分子中に感光性の不飽和二重結合を 2 個以上有するカルボキシル基含有感光性樹脂であることを特徴とする請求項 1 に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記チタノセン系光重合開始剤 (B) が、下記式 (1)

【化 1】



20

で示される化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記チタノセン系光重合開始剤 (B) を除く光重合開始剤 (C) が、アミノアセトフェノン系光重合開始剤であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

30

【請求項 5】

さらに (F) メラミンを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

さらに (G) ノンハロゲン系有機顔料を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いて製造されたソルダーレジスト層及び / 又は樹脂絶縁層を有するプリント配線基板。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光硬化性・熱硬化性樹脂組成物、及びそれを用いてソルダーレジスト層及び / 又は樹脂絶縁層を形成したプリント配線基板に関し、さらに詳しくは、深部硬化性、密着性、解像性に優れ、かつ両面同時露光時の裏回りが無い光硬化性・熱硬化性樹脂組成物と、それを用いて製造した、部品実装時に発生するガスが低減され、金めっき耐性、電気絶縁性等に優れたソルダーレジスト層及び / 又は樹脂絶縁層を有するプリント配線基板に関する。

【0002】

50

【従来の技術】

ソルダーレジストインキは、プリント配線板に部品をはんだ付けする際のはんだブリッジの防止及び回路の保護を目的とするものであり、そのため、密着性、耐薬品性、電気特性などの諸特性が要求されている。近年、プリント配線板製造業界においては、プリント配線板の軽量化、導体回路の高密度化が求められ、これに応じて写真現像法のソルダーレジスト組成物、特にアルカリ水溶液により現像可能な組成物が開発され用いられている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

しかしながら、これまで用いられているソルダーレジスト組成物の場合、画像形成の際に、露光時の塗膜深部の光硬化が不十分であるため、現像時に塗膜が剥離する場合があります、高解像性の画像が得られない大きな要因となっている。そのため、露光時の深部硬化性に優れ、高解像度、高性能のソルダーレジスト組成物の開発に対する要望が高まっているが、現在まで十分に満足しうる材料は見出されていない。

10

【0004】

このような深部硬化性を上げるために、透過性の良い長波長域の紫外線を利用する方法が考えられる。しかし、両面同時露光した場合、ガラスエポキシ基材を透過した紫外線により、裏側の画像が現像残りする現象（裏回り）を発生するという問題がある。

【0005】

また、写真現像法のソルダーレジスト組成物において、予備乾燥工程、露光工程、熱硬化工程、及びはんだ付け工程において、熱風循環式乾燥炉や露光機にレジストインキから発生する揮発成分（ミスト）が付着し、後工程のはんだ付け工程や金めっき工程での実装異常の要因となっている。そのため、予備乾燥工程、露光工程、熱硬化工程及びはんだ付け工程において、レジストインキから揮発する成分（ミスト）が少ないソルダーレジスト組成物の開発に対する要望が高まっているが、現在まで十分に満足しうる材料は見出されていない。

20

【0006】

さらに、大型コンピュータなどの分野においては、電子機器も高密度化あるいは演算機能の高速化に伴い、プリント配線板に対しても導体回路の高密度化が求められ、多層プリント配線板が主流になっている。多層プリント配線板の製造方法としては、従来から積層プレス法が知られているが、この方法では、生産設備が大掛かりとなり、コストが高くなる上、外層にスルーホールめっきが入るため銅厚が大きくなり、ファインパターンの形成が困難となる。このような問題点を克服するため、近年、導体層上に樹脂絶縁膜を交互にビルドアップしていく多層プリント配線板の開発が活発に進められている（ビルドアップ工法）。

30

【0007】

上記ビルドアップ工法においては、写真法によるバイアホールの形成、所謂フォトビア形成の方法として液状レジスト工法が開発され、普及しつつある。この方法は、まず、導体回路が形成された配線板の全面に、導体回路が埋まるように液状の感光性樹脂組成物をスクリーン印刷、カーテンコーティング、スプレーコーティングなどの任意の方法で塗布し、乾燥した後、乾燥塗膜に所定の露光パターンを有するネガフィルムを重ねて紫外線を照射して露光し、次いでネガフィルムを取り除いた後、現像処理して所定のパターンの硬化樹脂絶縁層を形成し、次いで粗化剤により粗面化処理を行った後、無電解めっき、電解めっきなどにより導体層を形成する。このような多層プリント配線板の製造工程においても、用いる感光性樹脂組成物には、露光時の光硬化深度が充分であること、及び形成される層間樹脂絶縁層の導体層に対する密着性や電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性などの特性が優れることが要求される。また、無電解めっき、電解めっきなどにより導体層を形成した後の加熱工程において、層間樹脂絶縁層より発生する揮発成分が要因となる導体層の密着不良を解消すべく、多層プリント配線板においても、用いられる感光性樹脂組成物には揮発成分が少ないことが要望されている。

40

【0008】

50

【特許文献 1】

特開平 1 - 1 4 1 9 0 4 号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記したような事情のもとで、アルカリ水溶液により現像可能であり、露光時の深部硬化性が高く高解像度を得られ、優れた耐熱性、金めっき耐性、密着性、電気絶縁性を有する硬化物を与え、かつ、加熱を伴う予備乾燥工程、露光工程、熱硬化工程及びはんだ付け工程において、ソルダーレジスト組成物から揮発する成分（ミスト）が少ない光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的としてなされたものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

前記目的を達成するために、本発明によれば、(A) 1分子中に1個以上のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有樹脂、(B) チタノセン系光重合開始剤、(C) 前記チタノセン系光重合開始剤(B)を除く光重合開始剤、(D) 希釈剤、及び(E) 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を含有する組成物で、前記チタノセン系光重合開始剤(B)の配合量が、前記カルボキシル基含有樹脂(A) 100質量部あたり0.01~0.4質量部であることを特徴とする光硬化性・熱硬化性樹脂組成物が提供される。

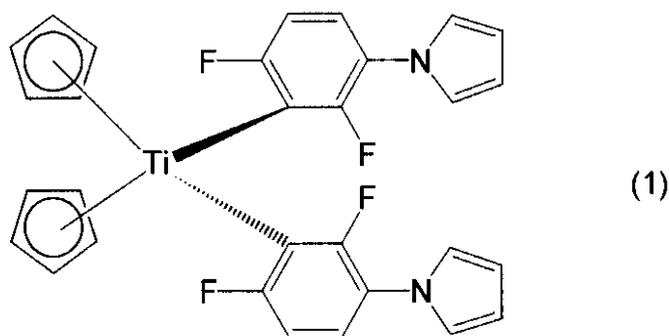
【0011】

本発明において、カルボキシル基含有樹脂(A)は、1分子中に感光性の不飽和二重結合を2個以上有するカルボキシル基含有感光性樹脂であることが好ましい。

【0012】

また、チタノセン系光重合開始剤(B)は、下記式(1)

【化2】



で示される化合物であることが好ましく、チタノセン系光重合開始剤(B)を除く光重合開始剤(C)は、アミノアセトフェノン系光重合開始剤であることが好ましい。

【0013】

また、本発明により提供される光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、更にメラミン(F)を含有することが好ましく、また更にノンハロゲン系有機顔料を含有することが好ましい。

【0014】

さらに本発明によれば、上記光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いて製造されたソルダーレジスト層及び/又は樹脂絶縁層を有するプリント配線基板が提供される。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、近年、プリント配線基板のソルダーレジスト層や樹脂絶縁層に要求されてきている特性を有するアルカリ現像型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、(A) 1分子中に1個以上のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有樹脂、(C) 下記チタノセン系光重合開始剤(B)を除く光重合開始剤、(D) 希釈剤、及び(E) 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を含有する光硬

10

20

30

40

50

化性・熱硬化性樹脂組成物に、極微量の(B)チタノセン系光重合開始剤(好ましくは前記式(1)で示されるチタノセン系光重合開始剤)を配合させることにより、プリント配線板に適した深部硬化性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】

すなわち、チタノセン系光重合開始剤(B)は、プリント配線板製造に有用な350nmより短波長域の紫外線の光透過性が著しく低く、多量に配合すると、塗膜表面付近で大部分の紫外線を吸収し、内部硬化性を低下させてしまうが、前記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部あたり、前記チタノセン系光重合開始剤(B)を極微量の0.01~0.4質量部配合させることにより、上記紫外線又は上記紫外線より長波長域の紫外線を吸収・励起し、さらに他の光重合開始剤を励起させ、表面より20~50μm付近の深部硬化性を上げることを見出し、さらに上記光重合開始剤が加熱を伴う予備乾燥工程、露光工程、熱硬化工程及びはんだ付け工程において、ソルダーレジスト組成物から揮発する成分(ミス)が少ないことを見出し、本発明を完成するに至った。

10

【0017】

また、上記組成物に、さらに(F)メラミン(化学物質名:2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン)を配合することにより、金めっき耐性が向上することを見出した。

【0018】

さらにまた、上記式(1)に示されるチタノセン系光重合開始剤には、0.14質量%のハロゲン原子を含んでいるが、他の添加剤、特に有機顔料を(G)ノンハロゲン系有機顔料にすることにより、日本プリント回路工業会で定めているノンハロゲン材料を提供することが可能となる。

20

【0019】

以下、本発明のアルカリ現像型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物の各構成成分について詳細に説明する。

【0020】

まず、前記1分子中に1個以上のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有樹脂(A)としては、カルボキシル基を有する樹脂、具体的にはそれ自体が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及び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が、特に以下に列挙するような樹脂(オリゴマー及びポリマーのいずれでもよい)を好適に使用できる。

30

【0021】

(1)(a)不飽和カルボン酸と(b)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)(a)不飽和カルボン酸と(b)不飽和二重結合を有する化合物の共重合体にエチレン性不飽和基(b)をペンダントとして付加させることによって得られるカルボキシル基含有感光性樹脂、

(3)(c)1分子中にエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と(b)不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(d)不飽和モノカルボン酸を反応させ、生成した第二級の水酸基に(e)飽和又は不飽和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、

40

(4)(f)不飽和二重結合を有する酸無水物と、それ以外の(b)不飽和二重結合を有する化合物の共重合体に、(g)1分子中に水酸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カルボキシル基含有感光性樹脂、

(5)(h)多官能エポキシ化合物と(d)不飽和モノカルボン酸を反応させ、生成した水酸基に、(e)飽和又は不飽和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)(i)水酸基含有ポリマーに、(e)飽和又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、(c)1分子中にエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合

50

物を反応させて得られる水酸基及びカルボキシル基含有感光性樹脂、

(7)(h)多官能エポキシ化合物と、(d)不飽和モノカルボン酸と、(j)1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基と、エポキシ基と反応するアルコール性水酸基以外の1個の反応性基を有する化合物との反応生成物に、(e)飽和又は不飽和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、及び

(8)(k)1分子中に少なくとも2個のオキセタン環を有する多官能オキセタン化合物に、(d)不飽和モノカルボン酸を反応させ、得られた変性オキセタン樹脂中の1級水酸基に対して、(e)飽和又は不飽和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などが挙げられる。

【0022】

これらの中でも、1分子中に感光性の不飽和二重結合を2個以上有するカルボキシル基含有感光性樹脂、特に前記(5)のカルボキシル基含有感光性樹脂が好ましい。

【0023】

上記のようなカルボキシル基含有樹脂(A)は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数の遊離のカルボキシル基を有するため、希アルカリ水溶液による現象が可能になる。

【0024】

また、上記カルボキシル基含有樹脂(A)の酸価は、45~200mg KOH/gの範囲にあることが好ましい。カルボキシル基含有樹脂の酸価が45mg KOH/g未満であるとアルカリ現象が困難となり、一方、200mg KOH/gを超えると現象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たり、場合によっては、露光部と未露光部の区別なく現象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ので好ましくない。

【0025】

前記(1)のカルボキシル基含有樹脂は、(a)不飽和カルボン酸と(b)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ものであり、カルボキシル基を含有するためアルカリ水溶液に対して可溶性である。

【0026】

前記不飽和カルボン酸(a)の具体例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、又はこれらの酸無水物、さらには、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水ピロメリット酸などの酸無水物と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)アクリレート類などの水酸基を有する不飽和化合物との反応生成物等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でもアクリル酸及び/又はメタアクリル酸が好ましい。なお、本明細書において(メタ)アクリレートとは、アクリレートとメタ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。

【0027】

前記不飽和二重結合を有する化合物(b)の具体例としては、スチレン、クロロスチレン、 α -メチルスチレン；置換基としてメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチル、アミル、2-エチルヘキシル、オクチル、カプリル、ノニル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、イソボルニル、メトキシエチル、プトキシエチル、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル等を有する(メタ)アクリレート；ポリエチレングリコールのモノ(メタ)アクリレート又はポリプロピレングリコールのモノ(メタ)アクリレート；酢酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-プトキシメチルアクリルアミド、アクリロニトリル、ビニルエーテル類、もしくはイソブチレン等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。これらの化合物の中でも、好ましくは、スチレン、 α -メチルスチレン、低級(好ましくは炭素数1~

10

20

30

40

50

8) アルキル(メタ)アクリレート、イソブチレンが用いられる。

【0028】

前記(2)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、前記不飽和カルボン酸(a)と前記不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体のカルボキシル基の一部に、エチレン性不飽和基(b')をペンダントとして付加させ、感光性のエチレン性不飽和基(b')を側鎖に導入した樹脂である。共重合体のカルボキシル基の一部は未反応のまま残存するため、得られるカルボキシル基含有感光性樹脂は、アルカリ水溶液に対して可溶性である。そのため、このような樹脂を含有する感光性樹脂組成物から形成した皮膜は、選択的露光後にアルカリ水溶液により安定した現象が可能となる。

【0029】

上記ペンダントとして付加するエチレン性不飽和基(b')としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などがある。このようなエチレン性不飽和基を前記共重合体に付加させる方法は、共重合体のカルボキシル基に、エポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物や(メタ)アクリル酸クロライドを付加反応させる方法などがある。

【0030】

ここでいうエポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物や(メタ)アクリル酸クロライドとしては、グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテル、 α -メチルグリシジル(メタ)アクリレート、クロトン酸グリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートや、(メタ)アクリル酸クロライド、クロトン酸クロライドなどが挙げられる。これらの中でもグリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

【0031】

前記(3)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、(c)1分子中にエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物と前記不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体のエポキシ基に、十分な光硬化深度が得られる程度にまで光硬化性を向上させる割合で、(d)不飽和モノカルボン酸のカルボキシル基を反応させ、該不飽和モノカルボン酸の不飽和二重結合を側鎖に導入すると共に、上記付加反応で生成した第二級の水酸基に(e)飽和又は不飽和多塩基酸無水物を付加反応させ、側鎖にカルボキシル基を導入した樹脂である。

【0032】

上記1分子中にエポキシ基と不飽和二重結合を含有する化合物(c)の具体例としては、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、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0033】

前記不飽和モノカルボン酸(d)の具体例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0034】

一方、飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)の具体例としては、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、無水イタコン酸、メチルエンドメチレン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等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0035】

前記(4)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、(f)不飽和二重結合を有する酸無水物と該酸無水物(f)以外の前記不飽和二重結合を有する化合物(b)の共重合体の酸無水物基に、(g)1分子中に水酸基と不飽和二重結合を有する化合物の水酸基を反応させてハーフエステルとし、該化合物(g)の不飽和二重結合を側鎖に導入した樹脂である。

【0036】

前記不飽和二重結合を有する酸無水物(f)の具体的な例としては、無水マレイン酸、無

10

20

30

40

50

水イタコン酸、さらには無水ピロメリット酸と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)アクリレート類などの水酸基を有する不飽和化合物との部分反応生成物等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、ポリマーを安定して合成できる無水マレイン酸が好ましい。

【0037】

前記1分子中に水酸基と不飽和二重結合を有する化合物(g)の具体例としては、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)アクリレート類;ラクトン変性ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。

10

【0038】

前記したようなカルボキシル基含有感光性樹脂(2)~(4)は、光硬化性に優れると共に、組成物の指触乾燥性に寄与する。

【0039】

前記(5)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、(h)多官能エポキシ化合物のエポキシ基に、前記不飽和モノカルボン酸(d)のカルボキシル基を反応させ、エポキシアクリレートを生成させると共に、上記付加反応で生成した第二級の水酸基に、前記飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)を付加反応させ、側鎖にカルボキシル基を導入した樹脂である。

【0040】

前記多官能エポキシ化合物(h)としては、全てのエポキシ樹脂が使用できる。代表的な例としては、ビスフェノールA型、水添ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビスフェノールAのノボラック型、ピフェノール型、ピキシレノール型、N-グリシジル型等の公知慣用のエポキシ化合物や、市販品として好適なものとしてはダイセル社製EHP E-3150等が挙げられる。さらに、固形のビスフェノール型エポキシ樹脂の水酸基に、エピクロルヒドリンなどのエピハロヒドリンを反応させ、多官能化した多官能ビスフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの中で、特にエポキシ基が多く固形であるフェノールノボラック型、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂や多官能ビスフェノール型エポキシ樹脂を用いることが好ましい。これら多官能エポキシ化合物(h)は、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。

20

30

【0041】

前記多官能エポキシ化合物(h)と不飽和モノカルボン酸(d)の反応割合は、[(エポキシ基の当量数)/(カルボキシル基の当量数)]が好ましくは0.8~1.2、より好ましくは0.9~1.05である。[(エポキシ基の当量数)/(カルボキシル基の当量数)]が0.8未満では、不飽和モノカルボン酸(d)が残るため臭気の問題があり、一方、上記当量数が1.2を超えた場合、エポキシ基が多く残るため、飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)を反応させる段階でゲル化し易くなるので好ましくない。また、生成した第二級の水酸基に対する飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)の反応比率は、最終的に得られる樹脂の酸価が好ましくは45~160mg KOH/gの範囲内となるように調整する。一般的には、多官能エポキシ化合物(h)と不飽和モノカルボン酸(d)の反応で生成する水酸基1当量に対し、酸無水物基が0.3~0.9当量、好ましくは0.5~0.7当量である。

40

【0042】

前記(6)の水酸基及びカルボキシル基含有感光性樹脂は、(i)水酸基含有ポリマーに、前記飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)を反応させ、生成したカルボン酸の一部に、1分子中にエポキシ基と不飽和二重結合を有する化合物(c)を反応させ、感光基を導入した樹脂である。水酸基含有ポリマー(i)としてはポリビニルアセタールやセルロース等が用いられ、飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)の反応量を調整することにより、組成物の希釈剤に水を用いることができ、現像液は希アルカリ水溶液以外に水を使うことが

50

可能である。

【0043】

前記(7)のカルボキシル基含有感光性樹脂の合成反応は、前記多官能エポキシ化合物(h)に前記不飽和モノカルボン酸(d)(又は1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基と、エポキシ基と反応するアルコール性水酸基以外の1個の反応性基を有する化合物(j))を反応させ、次いで1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基と、エポキシ基と反応するアルコール性水酸基以外の1個の反応性基を有する化合物(j)(又は不飽和モノカルボン酸(d))を反応させ、更に飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)を反応させる第一の方法と、多官能エポキシ化合物(h)と不飽和モノカルボン酸(d)と1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基と、エポキシ基と反応するアルコール性水酸基以外の1個の反応性基を有する化合物(j)を同時に反応させ、更に飽和又は不飽和多塩基酸無水物(e)を反応させる第二の方法とがある。どちらの方法でもよいが、第二の方法が好ましい。

10

【0044】

前記1分子中に少なくとも1個の水酸基と、エポキシ基と反応するアルコール性水酸基以外の1個の反応性基(例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、2級アミノ基等)を有する化合物(j)の具体例としては、グリコール酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロール酢酸、ジメチロール酪酸、ジメチロール吉草酸、ジメチロールカプロン酸等のヒドロキシモノカルボン酸；(ビス)ヒドロキシメチルフェノール、(ビス)ヒドロキシメチルクレゾール、p-ヒドロキシフェニル-2-メタノール、p-ヒドロキシフェニル-3-プロパノール、p-ヒドロキシフェネチルアルコールなどのアメル性水酸基含有フェノール類；ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン等のジアルカノールアミン類等が挙げられる。

20

【0045】

前記(8)のカルボキシル基含有感光性樹脂は、前記(5)のカルボキシル基含有感光性樹脂の出発原料である多官能エポキシ樹脂(h)に代えて、(k)多官能オキセタン化合物を用いた樹脂である。

【0046】

即ち、1分子中に少なくとも2個のオキセタン環を有する多官能オキセタン化合物(k)に不飽和モノカルボン酸(d)を反応させ、生成した主として第一級の水酸基に対してさらに飽和又は不飽和多塩基酸無水物(d)を反応させたカルボキシル基含有感光性樹脂である。このように第一級の水酸基と酸無水物との結合部位は、熱的に切断され難く、熱安定性に優れた樹脂としたものであり、このカルボキシル基含有感光性樹脂を用いることによって耐熱性、熱安定性に優れたアルカリ現像型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を調製できる。

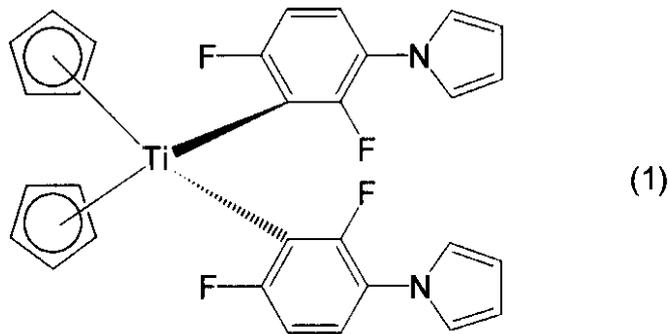
30

【0047】

次に、チタノセン系光重合開始剤(B)としては、ビス(シクロペンタジエニル)-ジ-シクロロ-チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)-ジ-フェニル-チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,3,4,5,6ペンタフルオロフェニル)チタニウム、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス(2,6ジフルオロフェニル)チタニウム、ビス(5-シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムなどが挙げられ、これらの中で、下記式(1)

40

【化3】



10

で示されるビス(5-シクロペンタジエニル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル)チタニウムが光硬化性、供給体制の面から好ましい。

【0048】

これらチタノセン系光重合開始剤(B)の配合量は、カタログなどに記載されている一般的な使用量(組成物中に、0.3~5質量%)とは大幅に異なり、前記1分子中に1個以上のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有樹脂(A)100質量部あたり0.01~0.4質量部、好ましくは0.02~0.1質量部である。チタノセン系光重合開始剤(B)の配合量が、前記1分子中に1個以上のカルボキシル基を有するカルボキシル基含有樹脂(A)100質量部あたり0.2質量部を超えた場合、ガラスエポキシ基板を透過した光により裏回り現象が発生し、また可視光下での保存安定性も低下するので好ましくなく、一方、0.01質量部未満の場合、深部硬化性を上げる効果が少なくなるので好ましくない。

20

【0049】

本発明の組成物において、上記チタノセン系光重合開始剤(B)と組み合わせて用いる他の光重合開始剤(C)としては、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等のアミノアセトフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-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；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-イソプロピルチオキサントン、4-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；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；又はキサントン類；(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アシルホスフィンオキサイド類など、公知慣用の光重合開始剤が挙げられるが、光硬化性、解像性、硬化塗膜特性の面から、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等のアミノアセトフェノン系光重合開始剤が好ましく、特に加熱時にミスト成分を発生しない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が好ましい。また、これら公知慣用の光重合開始剤を単独で又は2種類以上を組み合わせることができる。

30

40

【0050】

50

これらのチタノセン系光重合開始剤を除く光重合開始剤(C)の配合割合は、前記カルボキシル基含有樹脂(A)100質量部あたり、1.0~20質量部の範囲が好ましい。

【0051】

また、上記光重合開始剤(成分(B)及び(C))と組み合わせて用いることができる増感剤としては、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などが挙げられ、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0052】

さらに、可視領域の吸収を持つクマリン系染料やロイコ染料等を硬化助剤として組み合わせて用いることができる。 10

【0053】

本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、指触乾燥性を得るために、固形又は半固形のカルボキシル基含有感光性樹脂(A)を用いている。このため樹脂を溶解させ、また組成物を塗布方法に適した粘度に調整すべく、光重合性モノマーや有機溶剤等を希釈剤(D)として用いる必要がある。また、光重合性モノマーは、光硬化性を上げることもできる。

【0054】

上記希釈剤(D)として用い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、ジ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、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；ヘキサンジオール、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、トリシクロデカンジメタノール、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；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アクリレート類；各種ウレタンアクリレート類；及びメラミンアクリレート、及び/又は上記アクリレートに対応する各メタクリレート類などが挙げられる。これらの光重合性モノマーは、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。 20 30

【0055】

これら光重合性モノマーの配合量としては、前記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60質量部以下であり、より好ましくは5~40質量部である。60質量部より多い場合は、指触乾燥性が悪くなるので好ましくない。

【0056】

上記希釈剤(D)として用いられる有機溶剤としては、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；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルピトール、メチルカルピトール、ブチルカルピトール、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等のグリコールエーテル類；酢酸エーテル、酢酸ブチル及び上記グリコールエーテル類の酢酸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などが挙げられ、前記光硬化性樹脂(A)と相溶性が良いものが好ましい。 40 50

また、ドライフィルム化に際しては、沸点が150以下の有機溶剤が作業性の面から好ましい。これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0057】

これら有機溶剤の配合量としては、特に限定されることは無いが、通常、前記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300質量部以下であり、コーティング性や乾燥塗膜の膜厚確保の面から100質量部以下がより好ましく、さらに好ましくは50質量部以下の割合である。

【0058】

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(E)としては、従来公知の全ての多官能エポキシ化合物を用いることができ、例えば、ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート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(株)製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成(株)製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128(何れも商品名)等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成(株)製のエポトートYDB-400、YDB-500、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESB-400、ESB-700(何れも商品名)等のブロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート152、エピコート154、大日本インキ化学工業(株)製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-865、東都化成(株)製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、日本化薬(株)製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシESCN-195X、ESCN-220(何れも商品名)等のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業(株)製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート807、東都化成(株)製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004(何れも商品名)等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成(株)製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000(何れも商品名)等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート604、東都化成(株)製のエポトートYH-434、住友化学工業(株)製のスミ-エポキシELM-120(何れも商品名)等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業(株)製のセロキサイド2021(商品名)等の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のYL-933、日本化薬(株)製のEPPN-501、EPPN-502(何れも商品名)等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のYL-6056、YX-4000、YL-6121(何れも商品名)等のピキシレノール型もしくはピフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬(株)製のEBPS-200、旭電化工業(株)製のEPX-30、大日本インキ化学工業(株)製のEXA-1514(何れも商品名)等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコート157S(商品名)等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン(株)製のエピコートYL-931(商品名)等のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；日産化学(株)製のTEPIC(商品名)等の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂(株)製のブレンマーDGT(商品名)等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成(株)製のZX-1063(商品名)等のテトラグリシジルキシレノールエタン樹脂；新日鉄化学(株)製のESN-190、ESN-360、大日本インキ化学工業(株)製のHP-4032、EXA-4750、EXA-4700(何れも商品名)等のナフタレン基含有エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業(株)製のHP-7200、HP-7200H(何れも商品名)等のジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂；日本油脂(株)製のCP-50S、CP-50M(何れも商品名)等のグリシジル

メタアクリレート共重合系エポキシ樹脂；さらに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などの1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物などが挙げられる。これらは、それぞれ単独又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

【0059】

これら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(E)の配合量は、前記カルボキシル基含有樹脂(A)のカルボキシル基1当量に対して、エポキシ基が好ましくは0.6~2.0当量、より好ましくは0.8~1.6当量である。エポキシ基の配合量が0.6当量未満の場合、カルボキシル基が残存し、耐アルカリ性や電気絶縁性が低下するので好ましくない。一方、エポキシ基の配合量が2.0当量を超えた場合、過剰なエポキシ樹脂が可塑剤として働き、塗膜強度が低下するので好ましくない。

10

【0060】

また、これら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(E)と前記カルボキシル基含有樹脂の反応促進剤として、アミン類、ジシアンジアミド、尿素誘導体、メラミン、S-トリアジン化合物、グアナミン化合物、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物及びその誘導体等の公知のエポキシ硬化促進剤を併用することができる。これらを併用し熱硬化させることにより、硬化塗膜の耐熱性、耐薬品性、密着性、鉛筆硬度などの諸特性を向上させることができる。

【0061】

これらの中で、特に(F)メラミン(化学物質名：1,3,5-トリアミノ-1,3,5-トリアジン)を併用することにより、金めっき耐性を大幅に向上することができる。

20

【0062】

これら反応促進剤の配合量としては、前記ポリカルボン酸樹脂(A)100質量部に対し20質量部以下である。

【0063】

本発明の光硬化性・熱硬化性組成物は、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を使用することができるが、ハロゲン規制に対応するため、(G)ノンハロゲン系有機顔料や無機顔料で着色することが好ましい。

30

【0064】

これら着色剤の配合割合は、前記カルボキシル基含有樹脂化合物(A)100質量部に対し20質量部以下であり、上記範囲より多い場合、光硬化性が低下するので好ましくない。

【0065】

さらに本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物には、特性を向上させるために無機及び/又は有機フィラーを添加することもできる。無機フィラーとしては硫酸バリウム、チタン酸バリウム、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、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、本発明の組成物中に、0~

40

【0066】

有機フィラーとしては、エポキシ系、ゴム系、アクリル系、ウレタン系、ポリイミド系、ポリアミド系などの高分子化合物の微粒子が使用でき、粒径は10 μ m以下が好ましく、本発明の組成物中に、0~30質量%の割合で配合することができる。

【0067】

本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の公知慣用の重合禁止剤；アスベスト、オルベン、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及び/又はレベリ

50

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配合することができる。

【0068】

以上のような成分組成を有する光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を以下のように用いて、ソルダーレジスト層及び/又は樹脂絶縁層を形成したプリント配線基板を提供することができる。

【0069】

本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、例えば、必要に応じて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、カーテンコート法等の方法により塗布し、約60～100の温度で組成物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できる。また、上記組成物をプラスチックフィルム上に塗布し、乾燥させてフィルムとして巻き取ったものを基材上に張り合わせることにより、樹脂絶縁層を形成できる。その後、接触式（又は非接触方式）により、パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に紫外線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液（例えば0.3～3%炭酸ソーダ水溶液）により現像してレジストパターンが形成される。さらに、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、前記カルボキシ基含有樹脂（A）のカルボキシ基と、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（E）のエポキシ基が反応し、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、耐吸湿性、PCT耐性、密着性、電気特性などの諸特性に優れた硬化塗膜を形成することができる。

【0070】

ここで、塗膜を光硬化させるための紫外線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が適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光源として利用し、直接描画することができる。

【0071】

また、上記現像に用いられる希アルカリ水溶液としては、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、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、特に、炭酸ナトリウムが好ましい。

【0072】

【実施例】

以下に合成例、実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が以下の実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。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「質量部」及び「質量%」を表わす。

【0073】

合成例1（カルボキシ基含有感光性樹脂（A）の合成）

温度計、攪拌機、滴下口、及び還流冷却器を備えた三口フラスコに、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、エピクロンN-680、エポキシ当量=217）217部を、カルピトールアセテート196.5部に加熱溶解した。重合禁止剤としてヒドロキノン0.2部、触媒としてトリフェニルホスフィン1.0部を加え、アクリル酸72.0部（1.0当量）を徐々に加えながら、85～105で16時間反応させた。更に、テトラヒドロ無水フタル酸76.0部（0.5当量）を加え、80～90で8時間付加反応を行なった。このようにして得られたワニスは、不揮発分65質量%で、固形分酸価が76.9mg KOH/gのカルボキシ基含有感光性樹脂であった。以下、このワニスをAワニスと称す。

【0074】

実施例1、2、3、4及び比較例1、2

上記合成例1で得られたAワニスを用いて、表1に示す配合割合で各成分を配合し、3本ロールミルを用いて混練して、各光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を調製した。

【0075】

10

20

30

40

50

【表 1】

成分 (質量部)	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
Aワニス (不揮発分=65 質量%)	154.0	154.0	154.0	154.0	154.0	154.0
チタノセン系 光重合開始剤* ¹	0.04	0.2	0.4	0.04	—	1.2
アミノアセトフェノン系 光重合開始剤* ²	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
DPHA* ³	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
DPM* ⁴	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
#150* ⁵	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
クレゾールノボラック型 エポキシ樹脂ワニス* ⁶	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
メラミン	6.0	6.0	6.0	—	6.0	6.0
フタロシアニンプール	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
シリコーン系消泡剤	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
シリカ粉	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
硫酸バリウム	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
合計	351.84	352.0	352.2	345.84	351.8	353.0
<p>* 1 ; 式(1)で示される化合物</p> <p>* 2 ; 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</p> <p>* 3 ; 日本化薬(株)製、 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート</p> <p>* 4 ; ジプロピレングリコールモノメチルエーテル</p> <p>* 5 ; 出光石油化学(株)製、 石油系炭化水素(イプゾール#150)</p> <p>* 6 ; クレゾールノボラック型エポキシ樹脂を、カルビトールアセテートで溶かした不揮発分75%のワニス</p>						

【0076】

(1) 感度

上記のようにして得られた各組成物を、ガラスエポキシ基板にスクリーン印刷法で乾燥膜厚が約20 μ mになるように全面印刷し、熱風循環式乾燥炉で80 $^{\circ}$ C、20分乾燥し、評価基板を作製した。この評価基板に、コダックNo. 2のステップタブレットを当て、2000mJ/cm²で露光し、1.0質量%炭酸ナトリウム水溶液で60秒間現像処理し、塗膜が完全に除去されている段数を評価した。

【0077】

(2) 裏回り性

紫外線吸収剤を含まない1.6mmガラスエポキシ基板の両面に、スクリーン印刷法で乾燥膜厚が約20 μ mとなるように全面印刷し、第一面に所望のネガフィルムを密着させ、その上から2000mJ/cm²の紫外線を照射させた後、1.0質量%炭酸ナトリウム水

溶液で60秒間現像処理した後、第二面に現像性を評価した。

【0078】

：現像残り（裏回り）は、見られなかった

：一部に、現像残り（裏回り）発生

×：全面に、現像残り（裏回り）発生

前記実施例1、2、3、4及び比較例1、2で得られた光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を、35 μm 銅箔で回路形成されたプリント配線板に、スクリーン印刷法により、乾燥膜厚が20 μm 及び40 μm となるようにそれぞれ全面印刷した。その後、熱風循環式乾燥機で80、15分乾燥した。所望のネガフィルムを密着させ、その上から200 mJ/cm^2 の紫外線を照射させた後、1.0質量%炭酸ナトリウム水溶液で60秒間現像処理し、さらに熱風循環式乾燥機により150、60分間熱硬化させ、硬化塗膜を得た。このようにして得られた硬化塗膜特性を、以下のように評価した。

10

【0079】

（3）はんだ耐熱性

硬化塗膜をJISC-6481の試験方法に従って、260のはんだ槽に10秒浸漬後にセロハンテープによるピーリングを行う試験を1サイクルとした計3サイクルを行った後の塗膜状態を評価した。

【0080】

：全く剥がれ、フクレ等がないもの

：ほんの僅かに剥がれ、又はフクレのあるもの

×：硬化塗膜に剥がれがあるもの

20

（4）無電解金めっき耐性

市販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0.5 μm 、金0.03 μm の条件でめっきを行い、テープピーリングにより、硬化塗膜の剥がれの有無やめっきのしみ込みの有無を評価した。

【0081】

：全く剥がれがないもの

：ほんの僅かに剥がれのあるもの

×：硬化塗膜に剥がれがあるもの。

30

【0082】

【表2】

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
感度		6段	7段	7段	6段	6段	8段
裏回り性		○	○	△	○	○	×
はんだ耐熱性	20 μm	○	○	○	○	○	○
	40 μm	○	○	○	○	△	○
無電解金めっき耐性	20 μm	○	○	○	△	△	○
	40 μm	○	△	△	△	×	○

40

【0083】

表2から明らかのように、チタノセン系光重合開始剤（B）を、全く入れていない比較例1は、裏回りは発生しないが、厚膜時のはんだ耐熱性、無電解金めっき耐性が劣っている。これは、厚膜時の深部硬化性が劣っていることに起因する。また、チタノセン系光重合開始剤（B）を、カルボキシル基含有樹脂（A）100質量部あたり、1.2質量部配合した比較例2は、裏回りを発生している。尚、実施例1からメラミンを除いた実施例4は

50

、無電解金めっき耐性が少し劣っていた。

【 0 0 8 4 】

【 発 明 の 効 果 】

以上のように、本発明に係る光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、光重合開始剤として、極微量のチタノセン系光重合開始剤（B）と、他の光重合開始剤（C）を併用させることにより、深部硬化性に優れ、かつ両面同時露光時の裏回りが無く、さらに厚膜時の無電解金めっき耐性等に優れた硬化塗膜を形成できることから、信頼性の高いプリント配線板を効率良く、安価に生産することが可能となる。また、露光工程、加熱を伴う熱硬化工程及びはんだ付け工程において光重合開始剤に由来するミストが発生せず、作業環境を汚染することが少なくなるという効果もある。さらに、ノンハロゲン系有機顔料等を併用することにより、ノンハロゲン化も可能となる。

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 植田 千穂

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵3 8 8 番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

(72)発明者 栗原 弘司

埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵3 8 8 番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

Fターム(参考) 2H025 AA02 AA10 AA14 AB15 AC01 AD01 BC13 BC42 BC53 BC85

CA27 CA39 CB30 CC17

5E314 AA24 AA25 AA27 BB01 FF01 GG11 GG17