

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5376793号
(P5376793)

(45) 発行日 平成25年12月25日(2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日(2013.10.4)

(51) Int.Cl.	F I				
G03F 7/027 (2006.01)	G03F	7/027	5	1	5
G03F 7/004 (2006.01)	G03F	7/004	5	0	5
G03F 7/029 (2006.01)	G03F	7/004	5	0	1
G03F 7/031 (2006.01)	G03F	7/004	5	1	2
H05K 3/28 (2006.01)	G03F	7/027	5	0	2

請求項の数 8 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-289996 (P2007-289996)	(73) 特許権者	591021305
(22) 出願日	平成19年11月7日(2007.11.7)		太陽ホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2009-116110 (P2009-116110A)		東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
(43) 公開日	平成21年5月28日(2009.5.28)	(74) 代理人	100088683
審査請求日	平成22年9月8日(2010.9.8)		弁理士 中村 誠
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100075672
			弁理士 峰 隆司
		(74) 代理人	100095441
			弁理士 白根 俊郎
		(74) 代理人	100084618
			弁理士 村松 貞男

最終頁に続く

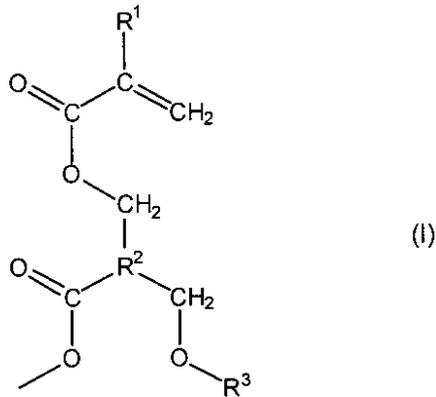
(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物及びその硬化物パターン、並びに該硬化物パターンを具備するプリント配線板

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 一般式(I)で表される構造を含むカルボン酸含有感光性樹脂、(B) 光重合開始剤、及び(C) 1分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有するアルカリ現像可能な光硬化性樹脂組成物であって、(A) カルボン酸含有感光性樹脂が(C) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物を用いて得られ、且つ、カルボン酸含有感光性樹脂(A)の含有率が該組成物の全質量に対して20~60質量%であるアルカリ現像可能な光硬化性樹脂組成物：

【化 1】



10

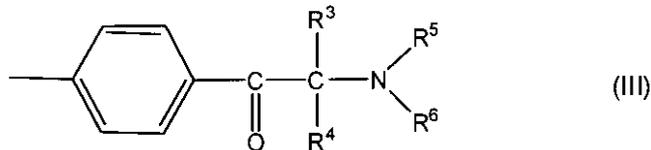
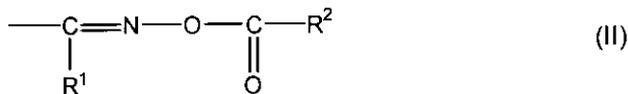
一般式 (I) 中、 R^1 は水素原子もしくはメチル基、 R^2 は炭素数 2 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^3 は酸無水物残基を表す。

【請求項 2】

前記 (B) 光重合開始剤が、
 下記一般式 (II) で表される構造を含むオキシムエステル系光重合開始剤、
 下記一般式 (III) で表される構造を含むアミノアセトフェノン系光重合開始剤、及び
 下記一般式 (IV) で表される構造を含むアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤からなる群から選ばれる 1 種、又は 2 種以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のアルカリ現像可能な光硬化性樹脂組成物：

20

【化 2】



30



一般式 (II) ~ (IV) 中、 R^1 は、水素原子、フェニル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基 (1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルカノイル基またはベンゾイル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい) を表し、

40

R^2 は、フェニル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基 (1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルカノイル基またはベンゾイル基 (炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい) を表し、

50

R³ および R⁴ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基またはアリールアルキル基を表し、

R⁵ および R⁶ は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を表し、または R⁵ および R⁶ は結合して環状アルキルエーテル基を形成してもよく、

R⁷ および R⁸ は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アリール基（ハロゲン原子、アルキル基、若しくはアルコキシ基で置換されていてよい）、または R - C(=O) - 基（ここで R は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基）を表す。但し、R⁷ および R⁸ の双方が R - C(=O) - 基である場合を除く。

【請求項 3】

更に (D) 熱硬化性成分を含むことを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のアルカリ現像可能な光硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

更に (E) 着色剤を含有してなるソルダーレジスト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アルカリ現像可能な光硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を、キャリアフィルムに塗布し乾燥して得られる光硬化性のドライフィルム。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を用いて形成された硬化物パターンであって、パターン形成が活性エネルギー線照射により行われたものである硬化物パターン。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の活性エネルギー線照射によるパターン形成が、波長 350 nm ~ 410 nm の活性エネルギー線を用いた直接描画によるものである硬化物パターン。

【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の硬化物パターンを銅層上に具備するプリント配線板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性エネルギー線に対する感度に優れ、且つ、ソルダーレジストとして有用なアルカリ現像型の光硬化性樹脂組成物に関するものである。

【背景技術】

【0002】

最近プリント配線板用ソルダーレジストの露光手段として、優れた位置合わせ精度の観点からレーザー走査露光が普及している。レーザー露光はフォトマスクを使用せずパターン形成された配線板上のソルダーレジストを走査しながら画像形成するものであるが、従来からあるソルダーレジストではその適正露光量が 200 mJ / cm² 以上であるため露光に非常に時間がかかるという欠点を有しており、レーザー露光に対応するソルダーレジストには非常に高感度化が要求されている。

【0003】

このような背景から高い光重合能力を発揮することができる感光性組成物の提案がなされてきた（例えば、特許文献 1、及び特許文献 2 参照）。しかしながら、これまで提案されてきた感光性組成物の中には確かに高い光重合能力を発揮することができるものが存在するが、レーザーダイレクト露光が施されるには感度が必ずしも充分とはいえず、また感光性組成物に求められる感度以外の諸特性においても必ずしも充分とはいえない。具体的には、特許文献 1 に開示されている組成物は、カルボキシ基含有感光性樹脂の形成に用いる 1 分子中に環状エーテル基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物としてグリシジルメタアクリレートのみ例示されているが、感度が不十分だけでなく付加量を多くすると

10

20

30

40

50

現像性が悪くなる傾向があった。一方、特許文献2で提案されている、アクリレートに対し - カプロラク톤を連鎖的に反応させ分子伸長したカプロラク톤変性アクリレートを使用する場合は、感度が高くなるが指触乾燥性が極めて悪く、はんだ耐熱性も不十分であった。

【0004】

さらにアルカリ現像型のフォトソルダーレジストは、耐久性の点ではまだまだ問題がある。すなわち従来の熱硬化型、溶剤現像型のものに比べてアルカリ現像型のフォトソルダーレジストは耐薬品性、耐水性、耐熱性等が劣る。これは、アルカリ現像型フォトソルダーレジストはアルカリ現像可能とするために親水性基を有するものが主成分となっていることに起因する。これにより、薬液、水、水蒸気等が浸透しやすく、耐薬品性の低下やレジスト皮膜と銅との密着性を低下させる。結果として耐薬品性としてのアルカリ耐性が弱く、特にBGAやCSP等の半導体パッケージにおいては特に耐湿熱性ともいべき耐PCT性(耐プレッシャークッカーテスト性)が必要であるがこのような厳しい条件下においては数時間~数十時間程度しかもたないのが現状である。また、PCT条件下電圧を印加した状態でのPCBT試験ではほとんどの場合、数時間でマイグレーションの発生による不良が確認されているのが現状である。

10

【特許文献1】特開2007-41502号公報(特許請求の範囲)

【特許文献2】特開2007-3590号公報(特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

本発明は、上記問題点に鑑み開発されたものであり、活性エネルギー線に対して高感度であって、その直接描画による露光硬化性に優れ、且つ、現像性、指触乾燥性、はんだ耐熱性、無電解金めっき性、耐アルカリ性、PCT及びPCBT耐性に優れソルダーレジストとして有用なアルカリ現像型の光硬化性樹脂組成物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

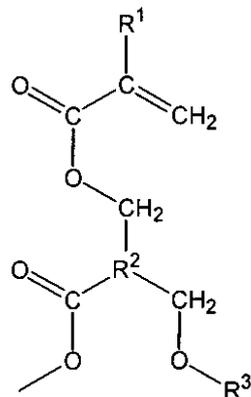
本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、感光性樹脂として特定構造を含むカルボン酸含有感光性樹脂を用い、これに他の成分を組み合わせる光硬化性樹脂組成物により上記課題が解決されることを見出し本発明を完成するに至った。

30

【0007】

すなわち、本発明は、(A)一般式(I)で表される構造を含むカルボン酸含有感光性樹脂、(B)光重合開始剤、(C)1分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物を含有することを特徴とするアルカリ現像可能な光硬化性樹脂組成物である：

【化1】



(I)

40

【0008】

一般式(I)中、R¹は水素原子もしくはメチル基、R²は炭素数2~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R³は水素原子もしくは有機酸エステル残基を表す。

50

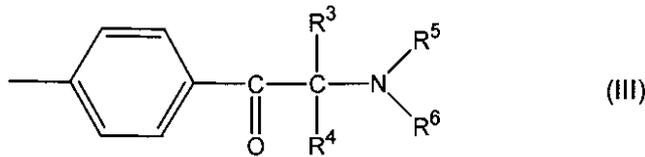
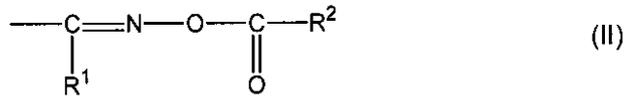
【 0 0 0 9 】

ここで、一般式 (I) 中の R^3 は、一態様において、酸無水物残基であり得、あるいは、(メタ)アクリル酸残基であり得る。

【 0 0 1 0 】

また、(B) 光重合開始剤は、一般式 (II) で表される構造を含むオキシムエステル系光重合開始剤、一般式 (III) で表される構造を含むアミノアセトフェノン系光重合開始剤、及び一般式 (IV) で表される構造を含むアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤からなる群から選ばれる 1 種、又は 2 種以上の混合物であり得る：

【 化 2 】



10

20

【 0 0 1 1 】

一般式 (II) ~ (IV) 中、 R^1 は、水素原子、フェニル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基 (1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルカノイル基またはベンゾイル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい) を表し、

R^2 は、フェニル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基 (1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 20 のアルカノイル基またはベンゾイル基 (炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい) を表し、

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基またはアリールアルキル基を表し、

R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を表し、または R^5 および R^6 は結合して環状アルキルエーテル基を形成してもよく、

R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アリール基 (ハロゲン原子、アルキル基、若しくはアルコキシ基で置換されていてもよい)、または $R-C(=O)-$ 基 (ここで R は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基) を表す。但し、 R^7 および R^8 の双方が $R-C(=O)-$ 基である場合を除く。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の樹脂組成物は、更に (D) 熱硬化性成分を含み得る。

また、本発明の樹脂組成物は、更に (E) 着色剤を含有してなるソルダーレジストであり得る。

【 0 0 1 3 】

30

40

50

本発明は、他の態様において、上記本発明の光硬化性樹脂組成物を、キャリアフィルムに塗布し乾燥して得られる光硬化性のドライフィルムである。

【0014】

また、本発明は、他の態様において、上記光硬化性樹脂組成物からなる樹脂層を用いて形成された硬化物パターンであって、パターン形成が活性エネルギー線照射により行われたものである硬化物パターンである。ここで、活性エネルギー線照射によるパターン形成は、波長350nm～410nmの活性エネルギー線を用いた直接描画によるものであり得る。

【0015】

また、本発明は、他の態様において、上記硬化物パターンを銅層上に具備するプリント配線板である。

10

【0016】

なお、本明細書において(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸及び/又はメタクリル酸を表す用語として用いられ、他の類似の表現についても同様である。

【発明を実施するための最良の形態】

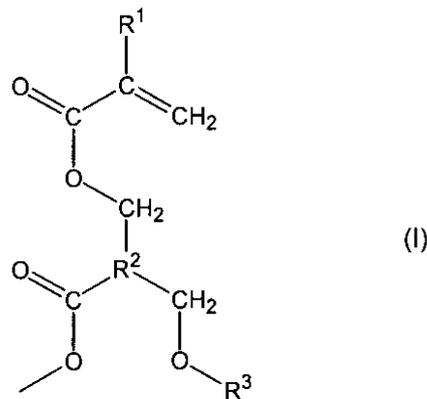
【0017】

以下、本発明の光硬化性樹脂組成物の各構成成分について詳しく説明する。

本発明の光硬化性樹脂組成物に含まれるカルボン酸含有感光性樹脂(A)は、一般式(I)で表される構造を含み、さらに分子中にカルボン酸を含有している。

【化3】

20



30

【0018】

式中、 R^1 は水素原子もしくはメチル基、 R^2 は炭素数2～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^3 は水素原子もしくは有機酸エステル残基を表す。

ここで、 R^3 により表される有機酸エステル残基としては、酸無水物残基、又は(メタ)アクリル酸残基が挙げられ、酸無水物残基の具体例としては、後述する(b)不飽和基含有酸無水物および(d)多塩基酸無水物などが挙げられる。

【0019】

本発明のカルボン酸含有感光性樹脂(A)は、(a)1分子中に少なくとも2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物、(b)不飽和基含有酸無水物、(c)1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、及び(d)多塩基酸無水物を用い、以下に示す手順(1)～(3)に従い得ることができるが、これに限定されるものではない。

40

【0020】

すなわち、

(1) 1分子中に少なくとも2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(a)に対して不飽和基含有酸無水物(b)を反応させ、一分子中に二つの(メタ)アクリル基と一つのカルボキシル基を有する化合物を合成する。得られる化合物に対し、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(c)を反応させた後、更

50

に多塩基酸無水物 (d) を反応させることにより得られる。

【0021】

(1) の系における特徴としては、感光性基の濃度アップにより高感度化に有効であることが挙げられる。また詳細は明らかではないが、現像性の向上も確認された。これは樹脂中のアクリル基濃度の向上に伴い、カルボキシル基を含有していない他の成分との親和性が高くなることによりエマルジョン効果が高くなったためと考えられる。更には架橋密度の上昇に伴う耐アルカリ性、疎水性向上に伴うPCTおよびPCBT耐性の向上も確認された。

【0022】

(2) 1分子中に少なくとも2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(a) 10
(a) に対して不飽和基含有酸無水物(b) を反応させ、一分子中に二つの(メタ)アクリル基と一つのカルボキシル基を有する化合物を合成する。得られる化合物に対し、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(c) を反応させる。得られる化合物に対し、更に1分子中に少なくとも2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(a) を反応させた後、更に多塩基酸無水物を反応させることにより得られる。

【0023】

(2) の系における特徴としては、(1) 同様、感光性基の濃度アップにより高感度化に有効であることが挙げられる。また更なる(2) の系の特徴としては、感光性ユニット(アクリル基) と現像性ユニット(カルボキシル基) が完全に別々であることが挙げられる。この効果により(1) と同等の感度を有したまま(1) より最大現像ライフが延びる結果が確認された。また(1) 同様、現像性の向上、PCTおよびPCBT耐性の向上も確認された。 20

【0024】

(3) 1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(c) と1分子中に少なくとも2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物(a) とを反応させる。得られる化合物に対して不飽和基含有酸無水物(b) を反応させた後、更に多塩基酸無水物(d) を反応させることにより得られる。

【0025】

(3) の系における特徴としては、(1)、(2) 同様、感光性基の濃度アップにより高感度化に有効であることが挙げられる。また(3) についても、(1) 及び(2) と同様、現像性の向上も確認された。但し、(2) とは異なり、感光性ユニット(アクリル基) と現像性ユニット(カルボキシル基) がランダムになる結果、樹脂構造を完全に制御することが困難となる傾向が見られる。 30

【0026】

これら(1) ~ (3) の系はそれぞれ優れた特徴を有しているが、感光性、現像性のバランス、更には得られた硬化物の特性から(2) もしくは(1) が特に好ましいと考えられる。

【0027】

上記(1) から(3) に記載した(A) カルボン酸含有感光性樹脂の合成に用いられる、(a) 1分子中に少なくとも2個の水酸基と1個のカルボキシル基を有する化合物の具体例としては、例えば、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ポリヒドロキシ含有モノカルボン酸類を挙げることができる。特に好ましいものとしては、例えばジメチロールプロピオン酸等を挙げることができる。 40

【0028】

(b) 不飽和基含有酸無水物としては、アクリル酸無水物、メタクリル酸無水物が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0029】

(c) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ化合物としては、公知慣用の各種エポキシ樹脂、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 50

エポキシ樹脂、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノール 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、ピフェノール型エポキシ樹脂、ピキシレノール型エポキシ樹脂、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、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A のノボラック型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル化合物；テレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル化合物；トリグリシジルイソシアヌレート、N, N, N', N' - テトラグリシジルメタキシレンジアミン、N, N, N', N' - テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、N, N - ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミン化合物が用いられる。中でも、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、及びクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が、高感度で耐熱性に優れる硬化塗膜を提供できることから好ましい。さらに、軟化点が 60 以上のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が、指触乾燥性にも優れることからより好ましい。これらの多官能エポキシ化合物は、単独で又は 2 種類以上を併用して用いることもできる。

10

【0030】

(d) 多塩基酸無水物としては、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使用することができる。

20

【0031】

また、(1) ~ (3) で得られたカルボン酸含有感光性樹脂 (A) に対して、更に (e) 1 分子中に環状エーテル基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物を反応させて得られる樹脂を用いても良い。

【0032】

前記 (e) 1 分子中に環状エーテル基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物としては、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル、2 - ヒドロキシペンチル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル、6 - ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレートグリシジルエーテルもしくはグリシジル (メタ) アクリレートなどのエポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー類が挙げられ、これらを単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用することができる。このようなエポキシ基含有エチレン性不飽和モノマー類の中で、特に 4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートグリシジルエーテル、グリシジル (メタ) アクリレートが、適度な生産性、光硬化性を持つため好ましい。

30

【0033】

このような (e) 1 分子中に環状エーテル基とエチレン性不飽和基を併せ持つ化合物の付加量は、酸無水物残基に対して好ましくは 5 % 当量から 40 % 当量であり、更に好ましくは 10 % 当量から 30 % 当量である。付加量が 5 % 当量以上であることは、感度上昇や無電金めっき耐性の向上の観点から好ましく、一方 40 % 当量超えると最大現像ライフが短くなったり、指触乾燥性が悪くなる場合があり好ましくない。これらの化合物 (e) による変性は架橋密度向上による更なる高感度化、耐アルカリ性、PCT 並びに PCB T 耐性に相乗の効果が確認された。

40

【0034】

上記カルボキシル基含有樹脂 (A) の酸価は、好ましくは 40 ~ 200 mg KOH / g の範囲であり、より好ましくは 80 ~ 120 mg KOH / g の範囲である。カルボキシル基含有樹脂の酸価が 40 mg KOH / g 未満であるとアルカリ現像が困難となり、一方、200 mg KOH / g を超えると現像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像液で溶解剥離してし

50

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。

【 0 0 3 5 】

また、上記カルボキシル基含有樹脂 (A) の重量平均分子量は、樹脂骨格により異なるが、一般的に 2 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0、さらには 5 0 0 0 ~ 2 0 0 0 0 の範囲にあるものが好ましい。重量平均分子量が 2 0 0 0 未満であると、タックフリー性能が劣ることがあり、露光後の塗膜の耐湿性が悪く現像時に膜減りが生じ、解像度が大きく劣ることがある。一方、重量平均分子量が 5 0 0 0 0 を超えると、現像性が著しく悪くなることがあり、貯蔵安定性が劣ることがある。

【 0 0 3 6 】

このようなカルボキシル基含有樹脂 (A) の配合率は、樹脂組成物の全質量に対し好ましくは 2 0 ~ 6 0 質量%であり、より好ましくは 3 0 ~ 5 0 質量%である。上記範囲より少ない場合、塗膜強度が低下することがあるので好ましくない。一方、上記範囲より多い場合、粘性が高くなったり、レジスト塗布性などが低下することがあるので好ましくない。

【 0 0 3 7 】

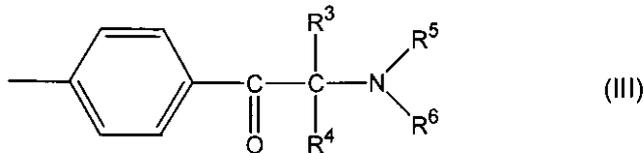
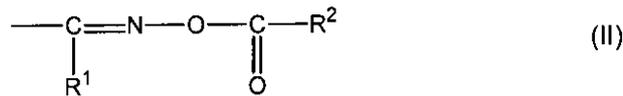
本発明においては、上記カルボン酸含有感光性樹脂 (A) に加え、更に公知慣用のカルボン酸樹脂、特に好ましくは感光性カルボン酸樹脂を加えることができる。

【 0 0 3 8 】

次に、光重合開始剤 (B) について説明する。

光重合開始剤 (B) としては、下記一般式 (II) で表される構造を含むオキシムエステル系光重合開始剤 (B - 1)、下記一般式 (III) で表される構造を含む - アミノアセトフェノン系光重合開始剤 (B - 2)、および下記式 (IV) で表される構造を含むアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤 (B - 3) からなる群から選択される 1 種、又は 2 種以上の光重合開始剤を使用することが好ましい。

【 化 4 】



【 0 0 3 9 】

一般式 (II) ~ (IV) 中、

R¹ は、水素原子、フェニル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基、若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基 (1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 2 0 のアルカノイル基またはベンゾイル基 (炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい) を表し、

R² は、フェニル基 (炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基 (1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数 5 ~ 8 のシクロアルキル基、炭素数 2 ~ 2 0 のアルカノイル基またはベンゾイル基 (炭素数が 1 ~ 6 のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよ

10

20

30

40

50

い)を表し、

R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基またはアリールアルキル基を表し、

R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、または R^5 および R^6 は結合して環状アルキルエーテル基を形成してもよく、

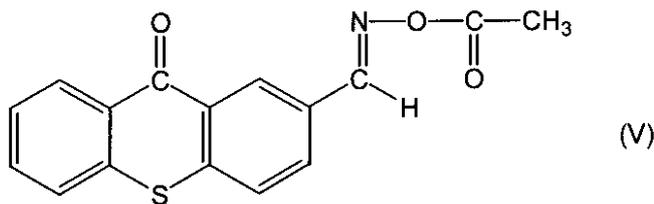
R^7 および R^8 は、それぞれ独立に、炭素数 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルコキシ基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、アリール基（ハロゲン原子、アルキル基、若しくはアルコキシ基で置換されていてもよい）、または $R-C(=O)-$ 基（ここで R は、炭素数 1 ~ 20 の炭化水素基）を表す。但し、 R^7 および R^8 の双方が $R-C(=O)-$ 基である場合を除く。

10

【0040】

前記一般式 (II) で表される基を有するオキシムエステル系光重合開始剤 (B-1) としては、好ましくは、下記式 (V) で表される 2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサテン-9-オン:

【化5】

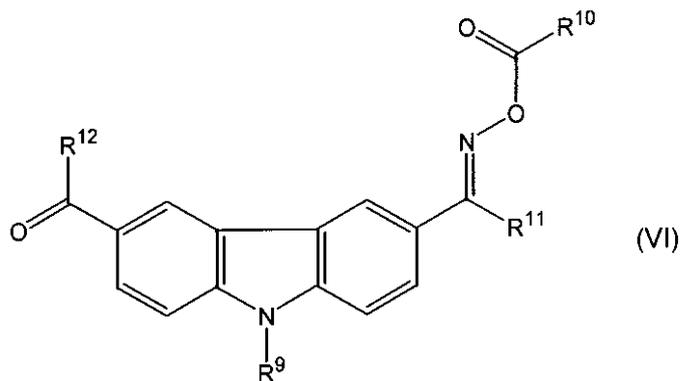


20

【0041】

下記一般式 (VI) で表される化合物:

【化6】



30

【0042】

(式中、

R^9 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 12 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2 ~ 12 のアルカノイル基、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基（アルコキシ基を構成するアルキル基の炭素数が 2 以上の場合、アルキル基は 1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に 1 個以上の酸素原子を有していてもよい）、またはフェノキシカルボニル基を表し、

R^{10} 、 R^{12} は、それぞれ独立に、フェニル基（炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい）、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基（1 個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に

40

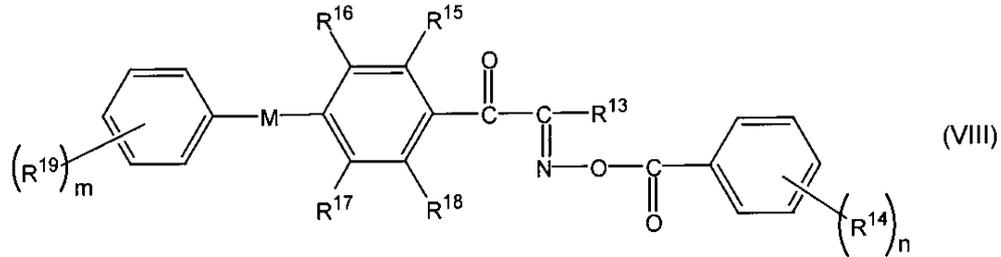
50

1個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数2~20のアルカノイル基またはベンゾイル基(炭素数が1~6のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい)を表し、

R¹¹は、水素原子、フェニル基(炭素数1~6のアルキル基、フェニル基若しくはハロゲン原子で置換されていてもよい)、炭素数1~20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基(1個以上の水酸基で置換されていてもよく、アルキル鎖の中間に1個以上の酸素原子を有していてもよい)、炭素数5~8のシクロアルキル基、炭素数2~20のアルカノイル基またはベンゾイル基(炭素数が1~6のアルキル基若しくはフェニル基で置換されていてもよい)を表す。);及び

下記一般式(VII)で表される化合物:

【化7】



【0043】

(式中、

R¹³、R¹⁴およびR¹⁹は、それぞれ独立に、炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を表し、

R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷およびR¹⁸は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を表し、

Mは、O、S又はNHを表し、

m及びnは、それぞれ独立に、0~5の整数を表す。)

が挙げられる。

【0044】

中でも、式(V)で表される2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサントン-9-オン、および式(VI)で表される化合物がより好ましい。市販品としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のCGI-325、イルガキュアー OXE01、イルガキュアー OXE02等が挙げられる。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。

【0045】

一般式(III)で表される構造を含む -アミノアセトフェノン系光重合開始剤(B-2)としては、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルヒノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-ホルヒノフェニル)-ブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-ホルヒニル)フェニル]-1-ブタノン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノンなどが挙げられる。市販品としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のイルガキュアー907、イルガキュアー369、イルガキュアー379などが挙げられる。

【0046】

一般式(IV)で表される構造を含むアシルホスフィンオキシド系光重合開始剤(B-3)としては、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シド、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シド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキシドなどが挙げられる。市販品としては、BASF社製のルシリンTPO、チバ・スペシャルテ

10

20

30

40

50

イ・ケミカルズ社製のイルガキュア-819などが挙げられる。

【0047】

このような光重合開始剤(B)の配合率は、前記カルボン酸含有感光性樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.01~30質量部、より好ましくは0.5~15質量部の範囲から選ぶことができる。0.01質量部未満であると、銅上での光硬化性が不足し、塗膜が剥離したり、耐薬品性等の塗膜特性が低下するので好ましくない。一方、30質量部を超えると、光重合開始剤(B)のソルダーレジスト塗膜表面での光吸収が激しくなり、深部硬化性が低下する傾向があるために好ましくない。

【0048】

なお、前記式(II)で表される構造を含むオキシムエステル系光重合開始剤の場合、その配合量は、前記カルボン酸含有樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.01~20質量部、より好ましくは0.01~5質量部の範囲から選ぶことが望ましい。

10

【0049】

本発明の組成物には、上述した化合物以外の光重合開始剤や、光重合開始助剤及び増感剤を使用することができ、例えば、ベンゾイン化合物、アセトフェノン化合物、アントラキノン化合物、チオキサントン化合物、ケタール化合物、ベンゾフェノン化合物、キサントン化合物、および3級アミン化合物等を挙げることができる。

【0050】

ベンゾイン化合物の具体例を挙げると、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である。

20

アセトフェノン化合物の具体例を挙げると、例えば、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、1,1-ジクロロアセトフェノンである。

【0051】

アントラキノン化合物の具体例を挙げると、例えば、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンである。

チオキサントン化合物の具体例を挙げると、例えば、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、2,4-ジイソプロピルチオキサントンである。

30

【0052】

ケタール化合物の具体例を挙げると、例えば、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である。

ベンゾフェノン化合物の具体例を挙げると、例えば、ベンゾフェノン、4-ベンゾイルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-エチルジフェニルスルフィド、4-ベンゾイル-4'-プロピルジフェニルスルフィドである。

【0053】

3級アミン化合物の具体例を挙げると、例えば、エタノールアミン化合物、ジアルキルアミノベンゼン構造を有する化合物、例えば、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン(日本曹達社製ニツソキュア-MABP)、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(保土ヶ谷化学社製EAB)などのジアルキルアミノベンゾフェノン、7-(ジエチルアミノ)-4-メチル-2H-1-ベンゾピラン-2-オン(7-(ジエチルアミノ)-4-メチルクマリン)等のジアルキルアミノ基含有クマリン化合物、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル(日本化薬社製カヤキュア-EPA)、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル(インターナショナルバイオ-シンセエティックス社製Quantacure DMB)、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-プトキシ)エチル(インターナショナルバイオ-シンセエティックス社製Quantacure BEA)、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエチルエステル(日本化薬社製カヤキュア-DMBI)、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル(Van Dyk社製Esolol 507)、4,4'-ジエ

40

50

チルアミノベンゾフェノン（保土ヶ谷化学社製 E A B ）である。

【 0 0 5 4 】

上記した中でも、チオキサントン化合物および 3 級アミン化合物が好ましい。チオキサントン化合物が含まれることは、深部硬化性の面から好ましく、中でも、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, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物が好ましい。

【 0 0 5 5 】

このようなチオキサントン化合物の配合率としては、上記カルボン酸含有感光性樹脂（A）100 質量部に対して、好ましくは 20 質量部以下、より好ましくは 10 質量部以下の割合である。チオキサントン化合物の配合率が多すぎると、厚膜硬化性が低下して、製品のコストアップに繋がるので、好ましくない。

10

【 0 0 5 6 】

3 級アミン化合物としては、ジアルキルアミノベンゼン構造を有する化合物が好ましく、中でも、ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物、最大吸収波長が 350 ~ 410 nm にあるジアルキルアミノ基含有クマリン化合物が特に好ましい。ジアルキルアミノベンゾフェノン化合物としては、4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノンが、毒性も低く好ましい。最大吸収波長が 350 ~ 410 nm にあるジアルキルアミノ基含有クマリン化合物は、最大吸収波長が紫外線領域にあるため、着色が少なく、無色透明な感光性組成物はもとより、着色顔料を用い、着色顔料自体の色を反映した着色ソルダーレジスト膜を提供することが可能となる。特に、7 - (ジエチルアミノ) - 4 - メチル - 2 H - 1 - ベンゾピラン - 2 - オンが波長 400 ~ 410 nm のレーザー光に対して優れた増感効果を示すことから好ましい。

20

【 0 0 5 7 】

このような 3 級アミン化合物の配合率としては、上記カルボン酸含有樹脂（A）100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 20 質量部、より好ましくは 0.1 ~ 10 質量部の割合である。3 級アミン化合物の配合率が 0.1 質量部未満であると、十分な増感効果を得ることができない傾向にある。20 質量部を超えると、3 級アミン化合物による乾燥ソルダーレジスト塗膜の表面での光吸収が激しくなり、深部硬化性が低下する傾向がある。

【 0 0 5 8 】

これらの光重合開始剤、光重合開始助剤および増感剤は、単独で又は 2 種類以上の混合物として使用することができる。

30

【 0 0 5 9 】

このような光重合開始剤（B）、光重合開始助剤、および増感剤の総量は、前記カルボン酸含有樹脂（A）100 質量部に対して 35 質量部以下となる範囲であることが好ましい。35 質量部を超えると、これらの光吸収により深部硬化性が低下する傾向にある。

【 0 0 6 0 】

次に、分子中に 2 個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（C）について説明する。

【 0 0 6 1 】

本発明の光硬化性樹脂組成物に用いられる分子中に 2 個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物（C）は、活性エネルギー線照射により、光硬化して、前記エチレン性不飽和基含有カルボン酸含有感光性樹脂（A）を、アルカリ水溶液に不溶化、又は不溶化を助けるものである。このような化合物としては、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ジアクリレート類；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多価アクリレート類；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

40

50

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多価アクリレート類；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。

【 0 0 6 2 】

さらに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂に、アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート樹脂や、さらにそのエポキシアクリレート樹脂の水酸基に、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのヒドロキシアクリレートとイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートのハーフウレタン化合物を反応させたエポキシウレタンアクリレート化合物などが挙げられる。このようなエポキシアクリレート系樹脂は、指触乾燥性を低下させることなく、光硬化性を向上させることができる。

10

【 0 0 6 3 】

このような分子中に2個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物(C)の配合率は、前記カルボン酸含有感光性樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1~100質量部、より好ましくは5~70質量部の割合である。前記配合率が1質量部未満の場合、光硬化性が低下し、活性エネルギー線照射後のアルカリ現像によるパターン形成が困難となるので好ましくない。一方、100質量部を超える場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が低下して塗膜が脆くなる傾向があるので好ましくない。

【 0 0 6 4 】

次に、熱硬化性成分(D)について説明する。

本発明の光硬化性樹脂組成物には、耐熱性を付与するために、熱硬化性成分(D)を加えることができる。特に好ましいのは分子中に2個以上の環状エーテル基及び／又は環状チオエーテル基(以下、環状(チオ)エーテル基と略す)を有する熱硬化性成分(D)である。

20

【 0 0 6 5 】

このような分子中に2つ以上の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分(D)うとしては、分子中に3、4または5員環の環状エーテル基、又は環状チオエーテル基のいずれか一方又は2種類の基を2個以上有する化合物を挙げることができ、例えば、分子内に少なくとも2つ以上のエポキシ基を有する化合物、すなわち多官能エポキシ化合物(D-1)、分子内に少なくとも2つ以上のオキセタン基を有する化合物、すなわち多官能オキセタン化合物(D-2)、分子内に2個以上の環状チオエーテル基を有する化合物、すなわちエピスルフィド化合物(D-3)などが挙げられる。

30

【 0 0 6 6 】

前記多官能エポキシ化合物(D-1)としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製のエピコート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社製のエピクロン840、エピクロン850、エピクロン1050、エピクロン2055、東都化成社製のエポトートYD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウケミカル社製のD.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社のアラルガイド6071、アラルガイド6084、アラルガイドGY250、アラルガイドGY260、住友化学工業社製のスミ-エポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128、旭化成工業社製のA.E.R.330、A.E.R.331、A.E.R.661、A.E.R.664等(何れも商品名)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社製のエピコートYL903、大日本インキ化学工業社製のエピクロン152、エピクロン165、東都化成社製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウケミカル社製のD.E.R.542、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルガイド8011、住友化学工業社製のスミ-エポキシESB-400、ESB-700、旭化成工業社製のA.E.R.711、A.E.R.714等(何れも商品名)のプロム化エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のエピコート152、エピコート154、ダウケミカル社製のD.E.N.431、D.E.N.438、大日本インキ化学工業社製のエピクロンN-730、エピクロンN-770、エピクロンN-

40

50

865、東都化成社製のエポトートYDCN-701、YDCN-704、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルグイドECN1235、アラルグイドECN1273、アラルグイドECN1299、アラルグイドXPY307、日本化薬社製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化学工業社製のスミ-エポキシESCN-195X、ESCN-220、旭化成工業社製のA.E.R.ECN-235、ECN-299等(何れも商品名)のノボラック型エポキシ樹脂；大日本インキ化学工業社製のエピクロン830、ジャパンエポキシレジン社製エピコート807、東都化成社製のエポトートYDF-170、YDF-175、YDF-2004、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルグイドXPY306等(何れも商品名)のビスフェノールF型エポキシ樹脂；東都化成社製のエポトートST-2004、ST-2007、ST-3000(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社製のエピコート604、東都化成社製のエポトートYH-434、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルグイドMY720、住友化学工業社製のスミ-エポキシELM-120等(何れも商品名)のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルグイドCY-350(商品名)等のヒダントイン型エポキシ樹脂；ダイセル化学工業社製のセロキサイド2021、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルグイドCY175、CY179等(何れも商品名)の脂環式エポキシ樹脂；ジャパンエポキシレジン社製のYL-933、ダウケミカル社製のT.E.N.、EPPN-501、EPPN-502等(何れも商品名)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社製のYL-6056、YX-4000、YL-6121(何れも商品名)等のビシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂又はそれらの混合物；日本化薬社製EBPS-200、旭電化工業社製EPX-30、大日本インキ化学工業社製のEXA-1514(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社製のエピコート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社製のエピコートYL-931、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルグイド163等(何れも商品名)のテトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製のアラルグイドPT810、日産化学工業社製のTEPIC等(何れも商品名)の複素環式エポキシ樹脂；日本油脂社製ブレンマーDGT等のジグリシジルフタレート樹脂；東都化成社製ZX-1063等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；新日鉄化学社製ESN-190、ESN-360、大日本インキ化学工業社製HP-4032、EXA-4750、EXA-4700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社製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樹脂；日本油脂社製CP-50S、CP-50M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；エポキシ変性のポリブタジエンゴム誘導体(例えばダイセル化学工業製PB-3600等)、CTBN変性エポキシ樹脂(例えば東都化成社製のYR-102、YR-450等)等が挙げられるが、これらに限られるものではない。これらのエポキシ樹脂は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも特にノボラック型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂又はそれらの混合物が好ましい。

【0067】

前記多官能オキセタン化合物(D-2)としては、ビス[(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、1,4-ビス[(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレートやそれらのオリゴマー又は共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタンアルコールとノボラック樹脂、ポリ(p-ヒ

ドロキシスチレン)、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、又はシルセスキオキサンなどの水酸基を有する樹脂とのエーテル化物などが挙げられる。その他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体なども挙げられる。

【0068】

前記エピスルフィド化合物(D-3)としては、例えば、ジャパンエポキシレジン社製のビスフェノールA型エピスルフィド樹脂YL7000などが挙げられる。また、同様の合成方法を用いて、ノボラック型エポキシ樹脂のエポキシ基の酸素原子を硫黄原子に置き換えたエピスルフィド樹脂なども用いることができる。

【0069】

前記分子中に2つ以上の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分(D)の配合率は、前記カルボン酸含有感光性樹脂(A)のカルボキシル基1当量に対して、好ましくは0.6~2.5当量、より好ましくは、0.8~2.0当量となる範囲である。分子中に2つ以上の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化性成分(D)の配合量が0.6当量未満である場合、ソルダーレジスト膜にカルボキシル基が残る原因となり、その場合には耐熱性、耐アルカリ性、電気絶縁性などが低下するので、好ましくない。一方、2.5当量を超える場合、低分子量の環状(チオ)エーテル基が乾燥塗膜に残存することにより、塗膜の強度などが低下する場合があるので好ましくない。

【0070】

本願発明の光硬化性樹脂組成物に熱硬化性成分(D)を使用する場合、熱硬化触媒を併用することが好ましい。そのような熱硬化触媒としては、例えば、イミダゾール、2-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；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-メトキシ-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等のアミン化合物、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド等のヒドラジン化合物；トリフェニルホスフィン等のリン化合物など、また市販されているものとしては、例えば四国化成工業社製の2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(いずれもイミダゾール系化合物の商品名)、サンアプロ社製のU-CAT3503N、U-CAT3502T(いずれもジメチルアミンのブロックイソシアネート化合物の商品名)、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002(いずれも二環式アミン化合物及びその塩)などが挙げられる。特に、これらに限られるものではなく、エポキシ樹脂やオキセタン化合物の熱硬化触媒、もしくはエポキシ基及びノ又はオキセタン基とカルボキシル基の反応を促進するものであればよく、単独で又は2種以上を混合して使用してもかまわない。また、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、2-ビニル-2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2,4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のS-トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれら密着性付与剤としても機能する化合物を前記熱硬化触媒と併用する。

【0071】

これら熱硬化触媒の配合率は、通常の量的割合で充分であり、例えばカルボン酸含有感光性樹脂(A)または熱硬化性成分(D)100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.5~15.0質量部である。

【0072】

次に、本発明の光硬化性樹脂組成物において用いることができる着色剤(E)について説明する。

本発明の光硬化性樹脂組成物には、着色剤を配合することができる。着色剤としては、

10

20

30

40

50

赤、青、緑、黄、黒などの慣用公知の着色剤を使用することができ、顔料、染料、色素のいずれでもよい。但し、環境負荷低減並びに人体への影響の観点からハロゲンおよびアゾ化合物を含有しないことが好ましい。

【 0 0 7 3 】

青色着色剤：

青色着色剤としてはフタロシアニン系、アントラキノン系があり、顔料系はピグメント (Pigment) に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス (C. I. ; ザ ソサイエティ オブ ダイヤーズ アンド カラリスト (The Society of Dyers and Colourists) 発行) 番号が付されているものを挙げるができる：Pigment Blue 15、Pigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:2、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、Pigment Blue 15:6、Pigment Blue 16、Pigment Blue 60。

10

【 0 0 7 4 】

染料系としては、Solvent Blue 35、Solvent Blue 63、Solvent Blue 68、Solvent Blue 70、Solvent Blue 83、Solvent Blue 87、Solvent Blue 94、Solvent Blue 97、Solvent Blue 122、Solvent Blue 136、Solvent Blue 67、Solvent Blue 70等を使用することができる。上記以外にも、金属置換もしくは無置換のフタロシアニン化合物も使用することができる。

【 0 0 7 5 】

緑色着色剤：

緑色着色剤としては、同様にフタロシアニン系、アントラキノン系があり、具体的には Pigment Green 7、Pigment Green 36、Solvent Green 3、Solvent Green 5、Solvent Green 20、Solvent Green 28等を使用することができる。上記以外にも、金属置換もしくは無置換のフタロシアニン化合物も使用することができる。

20

【 0 0 7 6 】

黄色着色剤：

黄色着色剤としてはモノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、アントラキノン系等があり、具体的には以下のものが挙げられる。

【 0 0 7 7 】

アントラキノン系：Solvent Yellow 163、Pigment Yellow 24、Pigment Yellow 108、Pigment Yellow 193、Pigment Yellow 147、Pigment Yellow 199、Pigment Yellow 202。

30

【 0 0 7 8 】

イソインドリノン系：Pigment Yellow 110、Pigment Yellow 109、Pigment Yellow 139、Pigment Yellow 179、Pigment Yellow 185。

【 0 0 7 9 】

縮合アゾ系：Pigment Yellow 93、Pigment Yellow 94、Pigment Yellow 95、Pigment Yellow 128、Pigment Yellow 155、Pigment Yellow 166、Pigment Yellow 180。

【 0 0 8 0 】

ベンズイミダゾロン系：Pigment Yellow 120、Pigment Yellow 151、Pigment Yellow 154、Pigment Yellow 156、Pigment Yellow 175、Pigment Yellow 181。

【 0 0 8 1 】

モノアゾ系：Pigment Yellow 1, 2, 3, 4, 5, 6, 9, 10, 12, 61, 62, 62:1, 65, 73, 74, 75, 97, 100, 104, 105, 111, 116, 167, 168, 169, 182, 183。

40

【 0 0 8 2 】

ジスアゾ系：Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 126, 127, 152, 170, 172, 174, 176, 188, 198。

【 0 0 8 3 】

赤色着色剤：

赤色着色剤としてはモノアゾ系、ジスアゾ系、アゾレーキ系、ベンズイミダゾロン系、ペリレン系、ジケトピロロピロール系、縮合アゾ系、アントラキノン系、キナクリドン系などがあり、具体的には以下のものが挙げられる。

50

【 0 0 8 4 】

モノアゾ系 : Pigment Red 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 12, 14, 15, 16, 17, 21, 22, 23, 31, 32, 112, 114, 146, 147, 151, 170, 184, 187, 188, 193, 210, 245, 253, 258, 266, 267, 268, 269。

【 0 0 8 5 】

ジスアゾ系 : Pigment Red 37, 38, 41。

【 0 0 8 6 】

モノアゾレーキ系 : Pigment Red 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 49:1, 49:2, 50:1, 52:1, 52:2, 53:1, 53:2, 57:1, 58:4, 63:1, 63:2, 64:1, 68。

【 0 0 8 7 】

ベンズイミダゾロン系 : Pigment Red 171, Pigment Red 175, Pigment Red 176, Pigment Red 185, Pigment Red 208。

【 0 0 8 8 】

ペリレン系 : Solvent Red 135, Solvent Red 179, Pigment Red 123, Pigment Red 149, Pigment Red 166, Pigment Red 178, Pigment Red 179, Pigment Red 190, Pigment Red 194, Pigment Red 224。

【 0 0 8 9 】

ジケトピロロピロール系 : Pigment Red 254, Pigment Red 255, Pigment Red 264, Pigment Red 270, Pigment Red 272。

【 0 0 9 0 】

縮合アゾ系 : Pigment Red 220, Pigment Red 144, Pigment Red 166, Pigment Red 214, Pigment Red 220, Pigment Red 221, Pigment Red 242。

【 0 0 9 1 】

アンスラキノ系 : Pigment Red 168, Pigment Red 177, Pigment Red 216, Solvent Red 149, Solvent Red 150, Solvent Red 52, Solvent Red 207。

【 0 0 9 2 】

キナクリドン系 : Pigment Red 122, Pigment Red 202, Pigment Red 206, Pigment Red 207, Pigment Red 209。

その他、色調を調整する目的で紫、オレンジ、茶色、黒などの着色剤を加えても良い。

【 0 0 9 3 】

具体的に例示すれば、Pigment Violet 19, 23, 29, 32, 36, 38, 42, Solvent Violet 13, 36, C.I.ピグメントオレンジ 1, C.I.ピグメントオレンジ 5, C.I.ピグメントオレンジ 13, C.I.ピグメントオレンジ 14, C.I.ピグメントオレンジ 16, C.I.ピグメントオレンジ 17, C.I.ピグメントオレンジ 24, C.I.ピグメントオレンジ 34, C.I.ピグメントオレンジ 36, C.I.ピグメントオレンジ 38, C.I.ピグメントオレンジ 40, C.I.ピグメントオレンジ 43, C.I.ピグメントオレンジ 46, C.I.ピグメントオレンジ 49, C.I.ピグメントオレンジ 51, C.I.ピグメントオレンジ 61, C.I.ピグメントオレンジ 63, C.I.ピグメントオレンジ 64, C.I.ピグメントオレンジ 71, C.I.ピグメントオレンジ 73, C.I.ピグメントブラウン 23, C.I.ピグメントブラウン 25, C.I.ピグメントブラック 1, C.I.ピグメントブラック 7 等がある。

【 0 0 9 4 】

着色剤の具体的な配合比率は、用いる着色剤の種類や他の添加剤等の種類にも影響されるので一概には言えないが、本発明の感光性樹脂組成物のカルボン酸含有感光性樹脂 100 質量部に対して 0 質量部から 5 質量部配合することが好ましい。より好ましくは 0.05 質量部から 3 質量部で用いることができる特に好ましい着色剤は、青と緑はフタロシアニン系、アントラキノ系、黄はアントラキノ系、赤はジケトピロロピロール系、アントラキノ系で、且つ八口ゲン原子を含まないものである。また、顔料系の青および緑は耐熱性の観点から好ましく、染料系の青、緑、及び赤色着色剤は感度及び解像性の観点で好ましい。

【 0 0 9 5 】

10

20

30

40

50

本発明の光硬化性樹脂組成物は、その塗膜の物理的強度等を上げるために、必要に応じて、フィラーを配合することができる。このようなフィラーとしては、公知慣用の無機又は有機フィラーを使用することができるが、特に硫酸バリウム、球状シリカおよびタルクが好ましく用いられる。さらに、1個以上のエチレン性不飽和基を有する化合物や前記多官能エポキシ樹脂(D-1)にナノシリカを分散したHanse-Chemie社製のNANOCRYL(商品名)XP 0396、XP 0596、XP 0733、XP 0746、XP 0765、XP 0768、XP 0953、XP 0954、XP 1045(何れも製品グレード名)や、Hanse-Chemie社製のNANOPOX(商品名)XP 0516、XP 0525、XP 0314(何れも製品グレード名)なども使用できる。これらを単独で又は2種以上配合して使用することができる。

10

【0096】

これらフィラーの配合率は、上記カルボン酸含有感光性樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは300質量部以下、より好ましくは0.1~300質量部、特に好ましくは、0.1~150質量部である。フィラーの配合率が、300質量部を超える場合、感光性組成物の粘度が高くなり印刷性が低下したり、硬化物が脆くなる場合があるので好ましくない。

【0097】

さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記カルボン酸含有感光性樹脂(A)の合成や組成物の調製のため、又は基板やキャリアフィルムに塗布するための粘度調整のため、有機溶剤を使用することができる。

20

【0098】

このような有機溶剤としては、ケトン類、芳香族炭化水素類、グリコールエーテル類、グリコールエーテルアセテート類、エステル類、アルコール類、脂肪族炭化水素、石油系溶剤などが挙げることができる。より具体的には、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、カルビトール、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；酢酸エチル、酢酸ブチル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのエステル類；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る。このような有機溶剤は、単独で又は2種以上の混合物として用いられる。

30

【0099】

本発明の光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、t-ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジンなどの公知慣用の熱重合禁止剤、微粉シリカ、有機ペントナイト、モンモリロナイトなどの公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系などの消泡剤及び/又はレベリング剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤、酸化防止剤、防錆剤などのような公知慣用の添加剤類を配合することができる。

40

【0100】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、例えば前記有機溶剤で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により塗布した後、約60~100の温度で組成物中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に形成される。また、本発明の樹脂組成物をキャリアフィルム上に塗布し、乾燥させてドライフィルムとし、これを巻き取ったものを基材上に張り合わせるにより、樹脂絶縁層を形成できる。

50

【 0 1 0 1 】

上記のようにして得られた塗膜、又はキャリアフィルム上の樹脂層（前記「塗膜」と共にこれらを「樹脂層」と称する。）を、活性エネルギー線の照射により露光し、露光部（活性エネルギー線により照射された部分）を硬化させる。

【 0 1 0 2 】

具体的には、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活性エネルギー線により露光もしくはレーザーダイレクト露光機等を用い活性エネルギー線の直接描画によりパターン露光し、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、前記カルボン酸含有樹脂（A）のカルボキシル基と、分子中に2個以上の環状エーテル基及び/又は環状チオエーテル基を有する熱硬化性成分が反応し、耐熱性、耐薬品性、耐吸湿性、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。

10

【 0 1 0 3 】

上記基材としては、紙フェノール、紙エポキシ、ガラス布エポキシ、ガラスポリイミド、ガラス布/不織布エポキシ、ガラス布/紙エポキシ、合成繊維エポキシ、フッ素・ポリエチレン・PPO・シアネートエステル等を用いた高周波回路用銅張積層版等の材質を用いたもので全てのグレード（FR-4等）の銅張積層版、その他ポリイミドフィルム、PETフィルム、ガラス基板、セラミック基板、ウエハ板等を挙げることができる。

20

【 0 1 0 4 】

本発明の光硬化性樹脂組成物を塗布した後に行う揮発乾燥としては、熱風循環式乾燥炉、IR炉、ホットプレート、コンベクションオープンなど（蒸気による空気加熱方式の熱源を備えたものを用い乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方法およびノズルより支持体に吹き付ける方式）を用いて行うことができる。

【 0 1 0 5 】

上記活性エネルギー線照射に用いられる露光機としては、紫外線照射装置、及び直接描画装置（例えばコンピューターからのCADデータにより直接レーザーで画像を描くレーザーダイレクトイメージング装置）を用いることができる。活性エネルギー線としては、最大波長が350～410nmの範囲にあるレーザー光を用いていればガスレーザー、固体レーザーどちらでもよい。また、その露光量は膜厚等によって異なるが、一般には5～200mJ/cm²、好ましくは5～100mJ/cm²、さらに好ましくは5～50mJ/cm²の範囲内とすることができる。上記直接描画装置としては、例えば日本オルボテック社製、ペンタックス社製等のものを使用することができ、最大波長が350～410nmのレーザー光を発振する装置であればいずれの装置を用いてもよい。

30

【 0 1 0 6 】

前記現像方法としては、ディッピング法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法等によることができ、現像液としては、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、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

40

【実施例】

【 0 1 0 7 】

以下に実施例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではないことはもとよりである。

【 0 1 0 8 】

<カルボン酸含有感光性樹脂（A）の合成>

樹脂合成例1（A-1）

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート600gにジメチロールプロピオン酸442.2部（3.3モル）、無水メタクリル酸1031.8部（6.7モル）、メチルヒドロキノン3.0部、トリフェニルフォスフィン8.5部を加え95で8時間反応を行った。次いでジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート800g、オ

50

ルソ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、E P I C L O N N - 6 9 5、軟化点95、エポキシ当量214、平均官能基数7.6〕2140g(グリシジル基数(芳香環総数):10.0モル)、メチルヒドロキノン3.0部、カルピトールアセテート1000部を仕込み、攪拌しながら90に加熱し、反応混合物を溶解した。次いで反応液を60まで冷却し、トリフェニルフォスフィン10.0部を仕込み、100に加熱し、約30時間反応を行った。次に、これにテトラヒドロ無水フタル酸912部(6.0モル)を仕込み、95に加熱し、約6時間反応を行った後、これを冷却し、固型分の酸価が74mg KOH/gの固型分濃度65%のカルボン酸含有感光性樹脂(ワニスA-1)を得た。

【0109】

樹脂合成例2(A-2)

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート800gにジメチロールプロピオン酸442.2部(3.3モル)、無水メタクリル酸1031.8部(6.7モル)、メチルヒドロキノン3.0部、トリフェニルフォスフィン8.5部を加え95で8時間反応を行った。次いでジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート1000g、オルソ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、E P I C L O N N - 6 9 5、軟化点95、エポキシ当量214、平均官能基数7.6〕2846.2g(グリシジル基数(芳香環総数):13.3モル)、ジメチロールプロピオン酸442.2部(3.3モル)、メチルヒドロキノン3.0部、カルピトールアセテート1300部を仕込み、攪拌しながら90に加熱し、反応混合物を溶解した。次いで反応液を60まで冷却し、トリフェニルフォスフィン12.0部を仕込み、100に加熱し、約25時間反応を行った。次に、これにテトラヒドロ無水フタル酸1064部(7.0モル)を仕込み、95に加熱し、約6時間反応を行った後、これを冷却し、固型分の酸価が67mg KOH/gの固型分濃度65%のカルボン酸含有感光性樹脂(ワニスA-2)を得た。

【0110】

樹脂合成例3(A-3)

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート600gにジメチロールプロピオン酸670部(5.0モル)、メチルヒドロキノン1.5部、トリフェニルフォスフィン7.5部を加え、攪拌しながら80に加熱し溶解させた。この中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750gに溶解させた無水メタクリル酸770部(5.0モル)を2時間かけて徐々に滴下し、その後5時間反応を行った。次いでオルソ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、E P I C L O N N - 6 9 5、軟化点95、エポキシ当量214、平均官能基数7.6〕2140g(グリシジル基数(芳香環総数):10.0モル)、メチルヒドロキノン3.5部、カルピトールアセテート1100部を仕込み、攪拌しながら90に加熱し、反応混合物を溶解した。次いで反応液を60まで冷却し、トリフェニルフォスフィン12.0部を仕込み、100に加熱し、約25時間反応を行った。次に、これにテトラヒドロ無水フタル酸1064部(7.0モル)を仕込み、95に加熱し、約6時間反応を行った後、これを冷却し、固型分の酸価が85mg KOH/gの固型分濃度65%のカルボン酸含有感光性樹脂(ワニスA-3)を得た。

【0111】

樹脂合成例4(A-4)

エポキシ当量800、軟化点79のビスフェノールF型固型エポキシ樹脂400部をエピクロルヒドリン925部とジメチルスルホキシド462.5部を溶解させた後、攪拌下70で98.5%NaOH81.2部を100分かけて添加した。添加後さらに70で3時間反応を行なった。次いで過剰の未反応エピクロルヒドリンおよびジメチルスルホキシドの大半を減圧下に留去し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物をメチルイソブチルケトン750部に溶解させ、さらに30%NaOH10部を加え70で1時間反応させた。反応終了後、水200部で2回水洗を行った。油水分離後、油層よ

10

20

30

40

50

リメチルイソブチルケトンを蒸留回収して、エポキシ当量 290、軟化点 62 のエポキシ樹脂 (a-1) 370 部を得た。

【0112】

次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 600 g にジメチロールプロピオン酸 442.2 部 (3.3 モル)、無水メタクリル酸 1031.8 部 (6.7 モル)、メチルヒドロキノン 3.0 部、トリフェニルフォスフィン 8.5 部を加え 95 で 8 時間反応を行った。次いでジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 700 g、エポキシ樹脂 (a-1) 2900 部 (10 モル)、メチルヒドロキノン 3.0 部、カルピトールアセテート 1000 部を仕込み、90 に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を 60 に冷却し、トリフェニルフォスフィン 16.7 部を仕込み、100 に加熱し、約 32 時間反応させた。次に、これに無水コハク酸 786 部 (7.86 モル)、カルピトールアセテート 450 部を仕込み、95 に加熱し、約 6 時間反応し、冷却後、固形分の酸価が 85 mg KOH / g の固形分の濃度 65% のカルボン酸含有感光性樹脂 (ワニス A-4) を得た。

10

【0113】

樹脂合成例 5 (A-5)

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 700 g にジメチロールプロピオン酸 442.2 部 (3.3 モル)、無水メタクリル酸 1031.8 部 (6.7 モル)、メチルヒドロキノン 3.0 部、トリフェニルフォスフィン 8.5 部を加え 95 で 8 時間反応を行った。次いでジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 950 g、オルソ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-695、軟化点 95、エポキシ当量 214、平均官能基数 7.6〕2140 g (グリシジル基数 (芳香環総数) : 10.0 モル)、メチルヒドロキノン 3.0 部、カルピトールアセテート 1000 部を仕込み、90 に加熱し攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで反応液を 60 まで冷却し、トリフェニルフォスフィン 10.0 部を仕込み、100 に加熱し、約 30 時間反応を行った。次に、これにテトラヒドロ無水フタル酸 1140.0 部 (7.5 モル) を仕込み、95 に加熱し、約 6 時間反応を行った。さらに、得られた反応液にグリシジルメタクリレート 213.0 g (1.5 モル) を仕込み、115 で 4 時間反応を行い、固形分の酸価が 68 mg KOH / g の固形分濃度 65% のカルボン酸含有感光性樹脂 (ワニス A-5) を得た。

20

30

【0114】

比較合成例 1 (R-1)

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 600 g にオルソ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-695、軟化点 95、エポキシ当量 214、平均官能基数 7.6〕1070 g (グリシジル基数 (芳香環総数) : 5.0 モル)、アクリル酸 360 g (5.0 モル)、及びヒドロキノン 1.5 g を仕込み、100 に加熱攪拌し、均一な溶液を得た。次いで、トリフェニルホスフィン 4.3 g を仕込み、110 に加熱して 2 時間反応後、120 に昇温してさらに 12 時間反応を行った。得られた反応液に芳香族系炭化水素 (ソルベッソ 150) 415 g、テトラヒドロ無水フタル酸 456.0 g (3.0 モル) を仕込み、110 で 4 時間反応を行い、冷却後、固形分酸価 89 mg KOH / g、固形分 65% の樹脂溶液を得た。これをワニス R-1 とする。

40

【0115】

比較合成例 2 (R-2)

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート 650 g にオルソ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-695、軟化点 95、エポキシ当量 214、平均官能基数 7.6〕1070 g (グリシジル基数 (芳香環総数) : 5.0 モル)、アクリル酸 360 g (5.0 モル)、及びヒドロキノン 1.5 g を仕込み、100 に加熱攪拌し、均一な溶液を得た。次いで、トリフェニルホスフィン 4.3 g を仕込み、110 に加熱して 2 時間反応後、更にトリフェニルホ

50

スフィン 1.6 g を追加し、120 に昇温してさらに 12 時間反応を行った。得られた反応液に芳香族系炭化水素（ソルベッソ 150）525 g、テトラヒドロ無水フタル酸 608 g（4.0 モル）を仕込み、110 で 4 時間反応を行った。さらに、得られた反応液にグリシジルメタクリレート 142.0 g（1.0 モル）を仕込み、115 で 4 時間反応を行い、固形分酸価 77 mg KOH / g、固形分 65% の樹脂溶液を得た。これをワニス R - 2 とする。

【0116】

比較合成例 3（R - 3）

エポキシ当量 800、軟化点 79 のビスフェノール F 型固型エポキシ樹脂 400 部をエピクロルヒドリン 925 部とジメチルスルホキシド 462.5 部を溶解させた後、攪拌下 70 で 98.5% NaOH 81.2 部を 100 分かけて添加した。添加後さらに 70 で 3 時間反応を行なった。次いで過剰の未反応エピクロルヒドリンおよびジメチルスルホキシドの大半を減圧下に留去し、副生塩とジメチルスルホキシドを含む反応生成物をメチルイソブチルケトン 750 部に溶解させ、さらに 30% NaOH 10 部を加え 70 で 1 時間反応させた。反応終了後、水 200 部で 2 回水洗を行った。油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトン蒸留回収して、エポキシ当量 290、軟化点 62 のエポキシ樹脂（a - 1）370 部を得た。エポキシ樹脂（a - 1）2900 部（10 当量）、アクリル酸 720 部（10 当量）、メチルヒドロキノン 2.8 部、カルピトールアセテート 1950 部を仕込み、90 に加熱、攪拌し、反応混合物を溶解した。次いで、反応液を 60 に冷却し、トリフェニルフォスフィン 16.7 部を仕込み、100 に加熱し、約 32 時間反応し、酸価が 1.0 mgKOH/g の反応物を得た。次に、これに無水コハク酸 786 部（7.86 モル）、カルピトールアセテート 423 部を仕込み、95 に加熱し、約 6 時間反応を行い、固形分酸価 100 mg KOH / g、固形分 65% の樹脂溶液を得た。これをワニス R - 3 とする。

【0117】

実施例 1

上記合成例の樹脂溶液を用い、表 1 に示す各種成分を各割合（質量部）にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3 本ロールミルで混練し、光硬化性樹脂組成物を調製した。ここで、得られた光硬化性樹脂組成物の分散度をエリクセン社製グラインドメータによる粒度測定にて評価したところ 15 μm 以下であった。

10

20

30

【表 1】

表1

(組成物例)	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
ワニス(A-1)	155	155	-	-	-	-	-	-	-	-
ワニス(A-2)	-	-	155	-	-	-	-	-	-	-
ワニス(A-3)	-	-	-	155	-	-	-	-	-	-
ワニス(A-4)	-	-	-	-	155	-	-	-	-	-
ワニス(A-5)	-	-	-	-	-	155	-	-	-	-
ワニス(R-1)	-	-	-	-	-	-	155	155	-	-
ワニス(R-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	155	-
ワニス(R-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	155
光重合開始剤(B-1)* ¹	1	-	-	1	1	1	1	-	1	1
光重合開始剤(B-1)* ²	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
光重合開始剤(B-2)* ³	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
光重合開始剤(B-3)* ⁴	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-
化合物(C-1)* ⁵	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
熱硬化性成分(D-1)* ⁶	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
熱硬化性成分(D-1)* ⁷	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
熱硬化触媒 メラミン	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
着色剤(E-1)* ⁸	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
着色剤(E-2)* ⁹	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫酸バリウム* ¹⁰	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
シリコーン系消泡剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
有機溶剤 DPM* ¹¹	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(備考)										
*1 2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサンテン-9-オン										
*2 エタノン,1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(0-アセチルオキシム) (イルガキュア OXE 02;チバスペシャルティ-ケミカルズ製)										
*3 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 (イルガキュア 907;チバスペシャルティ-ケミカルズ製)										
*4 2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド										
*5 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA/日本化薬製)										
*6 フェノールノボラック型エポキシ樹脂(DEN-431:ダウケミカル社製)										
*7 ビキシレノール型エポキシ樹脂(YX-4000:ジャパンエポキシレジン社製)										
*8 C.I.Pigment Blue 15:3										
*9 C.I.Pigment yellow147										
*10 堺化学社製 硫酸バリウム B30										
*11 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル										

【 0 1 1 8 】

性能評価：

< 最適露光量 >

調製した上記光硬化性樹脂組成物各々を、銅厚 3.5 μm の回路パターン基板上に、当該基板をパフロール研磨後、水洗し、乾燥してからスクリーン印刷法により全面に塗布し、80 の熱風循環式乾燥炉で 30 分間乾燥させる。乾燥後、最大波長 355 nm の半導体レーザーを搭載した直接描画装置（オルボテック社製Paragon8000）、高圧水銀灯を搭載した直接描画露光機（超高圧水銀灯ランプ搭載直描露光機大日本スクリーン社製Marculex）または高圧水銀灯搭載の露光装置（水銀ショートアークランプ搭載ORC社製露光機）を用いてステップタブレット（KodakNo2）を介して露光し、現像（30、0.2 MPa、1質量%炭酸ナトリウム水溶液）を 60 秒で行った際残存するステップタブレットのパタ

10

20

30

40

50

ーンが7段の時を最適露光量とした。

【0119】

<指触乾燥性>

調製した上記光硬化性樹脂組成物各々を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80 で20分乾燥し、室温まで放冷する。この基板にPET製ネガフィルムを当て、ORC社製(HMW680 - GW20)で一分間減圧条件下圧着させ、その後ネガフィルムを剥がしたときのフィルムの張り付き状態を評価した。

【0120】

: フィルムは抵抗無く剥がれる。

【0121】

: フィルムは剥がれるが塗膜に跡が少しついている。

【0122】

x: フィルムを剥がすときに抵抗があり、塗膜に跡がはっきりとついている。

【0123】

<最大現像ライフ>

調製した上記光硬化性樹脂組成物各々を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80 で乾燥する。当該乾燥開始後20分から80分までの間、10分おきに基板を取り出し室温まで放冷する。この基板に30 の1%Na₂CO₃水溶液をスプレー圧2kg/cm²の条件で60秒間現像を行い、残渣が残らない最大許容乾燥時間を最大現像ライフとした。

【0124】

特性試験:

(塗膜特性評価基板の作製)

上記光硬化性樹脂組成物各々を、パターン形成された銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80 で20分乾燥し、室温まで放冷する。この基板に最大波長355nmの半導体レーザーを搭載した直接描画装置をもちいて最適露光量でソルダーレジストパターンを露光し、30 の1%Na₂CO₃水溶液をスプレー圧2kg/cm²の条件で60秒間現像を行い、レジストパターンを得た。この基板を、UVコンベア炉にて積算露光量1000mJ/cm²の条件で紫外線照射した後、150 で60分加熱して硬化した。得られたプリント基板(評価基板)に対して以下のように特性を評価した。

【0125】

<はんだ耐熱性>

ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め260 に設定したはんだ槽に浸漬し、変性アルコールでフラックスを洗浄した後、目視によるレジスト層の膨れ・剥がれについて評価した。判定基準は以下のとおりである。

【0126】

*: 10秒間浸漬を6回以上繰り返しても剥がれが認められない。

【0127】

: 10秒間浸漬を3回以上繰り返しても剥がれが認められない。

【0128】

: 10秒間浸漬を3回以上繰り返すと少し剥がれる。

【0129】

x: 10秒間浸漬を3回以内にレジスト層に膨れ、剥がれがある。

【0130】

<耐無電解金めっき性>

市販品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0.5μm、金0.03μmの条件でめっきを行い、目視によりレジスト層の剥がれの有無やめっきのしみ込みの有無を評価した後、テープピーリングによりレジスト層の剥がれの有無を評価した。判定基準は以下のとおりである。

【0131】

10

20

30

40

50

* : 染み込み、剥がれが見られない。

【 0 1 3 2 】

: めっき後に少し染み込みが確認されるが、テープピール後は剥がれない。

【 0 1 3 3 】

: めっき後にほんの僅かしみ込みが見られ、テープピール後に剥がれも見られる。

【 0 1 3 4 】

x : めっき後に剥がれが有る。

【 0 1 3 5 】

< 耐アルカリ性 >

評価基板を 10 vol% NaOH 水溶液に室温で 30 分間浸漬し、染み込みや塗膜の溶け出しを目視にて確認し、さらにテープピールによる剥がれを確認した。 10

【 0 1 3 6 】

: 染み込みや溶け出しが無く、さらにテープピール後に剥がれが確認されない。

【 0 1 3 7 】

: 染み込みや溶け出しが無く、テープピール後、僅かに剥がれが認められる。

【 0 1 3 8 】

x : 染み込み溶け出し、もしくはテープピール後に剥がれがある。

【 0 1 3 9 】

< PCT 耐性 >

評価基板を、PCT 装置 (エスベック株式会社製 HAST SYSTEM TPC - 4 12 MD) を用いて、121、飽和、0.2 MPa の条件で 50 時間処理し、塗膜の状態を目視にて確認し、さらにテープピールによる剥がれを確認した。判定基準は以下の通りである。 20

【 0 1 4 0 】

: 染み込みや溶け出しが無く、さらにテープピール後に剥がれが確認されない。

【 0 1 4 1 】

: 染み込みや溶け出しが無く、テープピール後、僅かに剥がれが認められる。

【 0 1 4 2 】

x : 染み込み溶け出し、もしくはテープピール後に剥がれがある。

【 0 1 4 3 】

< PCB 耐性 >

銅箔基板に代えて IPC B - 25 のクシ型電極 B クーポンを用い、上記の条件で評価基板を作製し、このクシ型電極に DC 30 V のバイアス電圧を印加し、PCT 装置 (エスベック株式会社製 HAST SYSTEM TPC - 4 12 MD) を用いて、121、湿度 97% の条件で 96 時間処理し、変色、マイグレーションの有無を評価した。判定基準は以下の通りである。

【 0 1 4 4 】

* : 変色、マイグレーションが発生していないもの。

【 0 1 4 5 】

: ほんの僅か変色、マイグレーションが発生しているもの。 40

【 0 1 4 6 】

: 変色、マイグレーションが発生しているもの。

【 0 1 4 7 】

x : 変色が著しく、マイグレーションが一方の電極から他の電極まで達しているもの。

【 0 1 4 8 】

< 電気特性 >

銅箔基板に代えて IPC B - 25 のクシ型電極 B クーポンを用い、上記の条件で評価基板を作製し、このクシ型電極に DC 100 V のバイアス電圧を印加し、85、湿度 85% の恒温恒湿槽にて 1,000 時間後のマイグレーションの有無を確認した。判定基準は以下のとおりである。 50

【 0 1 4 9 】

：全く変化が認められないもの。

【 0 1 5 0 】

：ほんの僅か変化したもの。

【 0 1 5 1 】

×：マイグレーションが発生しているもの。

【 0 1 5 2 】

< 塗膜の色 >

硬化物の色を目視にて判断した。

【 0 1 5 3 】

結果を表 2 に示す。

【表 2】

表2

(組成物例)	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
色調	緑	緑	緑	緑	緑	緑	緑	緑	緑	緑
高圧水銀灯露光感度(mJ/cm ²)	60	110	60	80	250	50	120	300	70	400
高圧水銀灯直描露光感度(mJ/cm ²)	60	110	60	80	250	50	120	300	70	400
355nm レーザー露光感度(mJ/cm ²)	70	130	60	100	300	60	150	350	80	450
指触乾燥性	○	○	○	○	△	○	△	△	○	×
最大現像ライフ(分)	60	60	70	60	50	60	50	50	40	40
はんだ耐熱性	○*	○	○	○	△	○*	○	○	○	×
耐無電解金めっき性	○*	○*	○*	○	○	○*	△	△	○	△
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△
PCT耐性	○	○	○	○	△	○	△	×	△	×
PCBT耐性	○*	○	○*	○	○	○*	△	×	△	○
電気特性	○*	○	○*	○	△	○*	△	△	○	△

【 0 1 5 4 】

実施例 2

< ドライフィルム評価 >

実施例 1 において使用した組成物例 1 をメチルエチルケトンにて希釈し、PETフィルム上に塗布して 80 で 30 分乾燥し、厚さ 20 μm の感光性樹脂組成物層を形成した。さらにその上にカバーフィルムを貼り合わせてドライフィルムを得た。その後、カバーフィルムを剥がし、パターン形成された銅箔基板に、フィルムを熱ラミネートし、次いで、実施例 1 の塗膜特性評価に用いられた基板と同様の条件で露光した。露光後キャリアフィルムを剥がし、150 の熱風乾燥器で 60 分加熱硬化を行い、試験基板を作製した。得られた硬化皮膜を有する試験基板について、前述した試験方法及び評価方法にて、各特性の評価試験を行なった。結果を表 3 に示す。

10

20

30

40

【表 3】

表3

(組成物例)	例 1
高圧水銀灯露光感度(mJ/cm ²)	60
高圧水銀灯直描露光感度(mJ/cm ²)	60
355nm レーザー露光感度(mJ/cm ²)	70
指触乾燥性	○
最大現像ライフ(分)	60
はんだ耐熱性	○*
耐無電解金めっき性	○*
耐アルカリ性	○
PCT耐性	○
PCBT耐性	○*
電気絶縁性	○*

10

【 0 1 5 5 】

実施例 1 および 2 における表 2 および表 3 に示された結果からわかるように、本発明のカルボン酸含有感光性樹脂 (A) を含有してなる光硬化性樹脂組成物は、従来の樹脂と比較して高感度であり、且つ、現像性、指触乾燥性、はんだ耐熱性、無電解金めっき耐性、耐アルカリ性、PCT耐性、PCBT耐性に優れ、レジスト用インキとして有用である。また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、i 線や h 線などの単色光もしくはレーザー光に対しても、また高圧水銀灯などの紫外線光源に対しても、高感度で対応が可能なが判る。

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 F 290/06	(2006.01)	G 0 3 F	7/029
C 0 8 G 59/42	(2006.01)	G 0 3 F	7/031
		H 0 5 K	3/28
		H 0 5 K	3/28
		C 0 8 F	290/06
		C 0 8 G	59/42

(74)代理人 100103034
 弁理士 野河 信久

(74)代理人 100119976
 弁理士 幸長 保次郎

(74)代理人 100153051
 弁理士 河野 直樹

(74)代理人 100140176
 弁理士 砂川 克

(74)代理人 100101812
 弁理士 勝村 紘

(74)代理人 100092196
 弁理士 橋本 良郎

(74)代理人 100100952
 弁理士 風間 鉄也

(74)代理人 100070437
 弁理士 河井 将次

(74)代理人 100124394
 弁理士 佐藤 立志

(74)代理人 100112807
 弁理士 岡田 貴志

(74)代理人 100111073
 弁理士 堀内 美保子

(74)代理人 100134290
 弁理士 竹内 将訓

(74)代理人 100127144
 弁理士 市原 卓三

(74)代理人 100141933
 弁理士 山下 元

(72)発明者 伊藤 信人
 埼玉県比企郡嵐山町大蔵 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 有馬 聖夫
 埼玉県比企郡嵐山町大蔵 3 8 8 番地 太陽インキ製造株式会社嵐山事業所内

審査官 大瀧 真理

(56)参考文献 特開 2 0 0 6 - 0 1 6 5 3 4 (J P , A)
 特開平 0 6 - 3 4 8 0 0 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 1 9 9 2 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 0 3 6 1 0 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

G03F 7/004 - 7/038