

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4606684号
(P4606684)

(45) 発行日 平成23年1月5日(2011.1.5)

(24) 登録日 平成22年10月15日(2010.10.15)

(51) Int.Cl.		F 1			
G03F	7/027	(2006.01)	G03F	7/027	515
G03F	7/038	(2006.01)	G03F	7/038	501
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
G03F	7/028	(2006.01)	G03F	7/028	
			G03F	7/004	512

請求項の数 14 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2001-571167 (P2001-571167)
 (86) (22) 出願日 平成13年3月28日 (2001. 3. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/002590
 (87) 国際公開番号 W02001/073510
 (87) 国際公開日 平成13年10月4日 (2001. 10. 4)
 審査請求日 平成19年10月30日 (2007. 10. 30)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-90906 (P2000-90906)
 (32) 優先日 平成12年3月29日 (2000. 3. 29)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-373410 (P2000-373410)
 (32) 優先日 平成12年12月7日 (2000. 12. 7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 592218300
 学校法人神奈川大学
 神奈川県横浜市神奈川区六角橋3丁目27番1号
 (73) 特許権者 591021305
 太陽ホールディングス株式会社
 東京都練馬区羽沢二丁目7番1号
 (74) 代理人 100097135
 弁理士 ▲吉▼田 繁喜
 (72) 発明者 西久保 忠臣
 神奈川県藤沢市本藤沢3丁目6番8号
 (72) 発明者 亀山 敦
 神奈川県横浜市神奈川区西神奈川1丁目10番3号クリオ東神奈川壺番館705号室

最終頁に続く

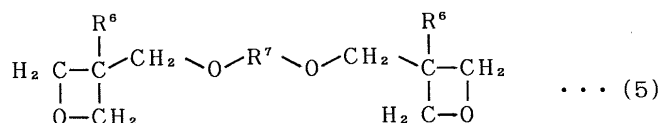
(54) 【発明の名称】 光硬化性・熱硬化性樹脂組成物、その感光性ドライフィルム及びそれを用いたパターン形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を併せ持つ感光性プレポリマー、(B) ラジカル重合開始剤、(C) 希釈剤、(D) 1分子中に少なくとも2個のオキセタンル基を有する熱硬化性成分としてのオキセタン化合物、及び(E) 硬化促進剤を含有し、上記オキセタン化合物(D)が、下記一般式(5)で示されるビスオキセタン化合物又は下記一般式(6)で示される多官能オキセタン化合物であることを特徴とする光硬化性・熱硬化性樹脂組成物。

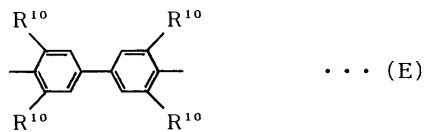
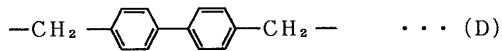
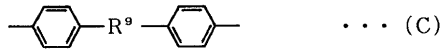
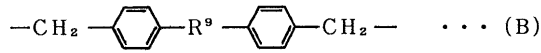
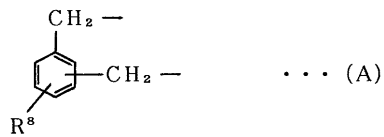
【化1】



式中、R⁶ は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、

R⁷ は、炭素数1～12の線状又は分岐状飽和炭化水素類、炭素数1～12の線状又は分岐状不飽和炭化水素類、下記式(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)で示される芳香族炭化水素類、

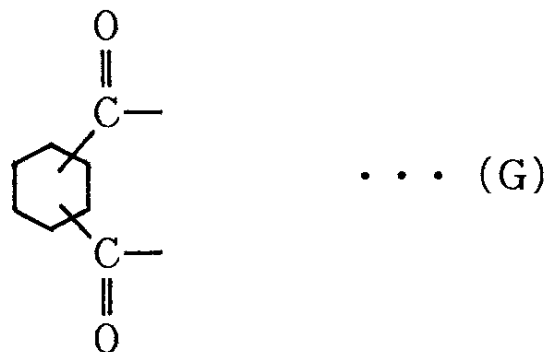
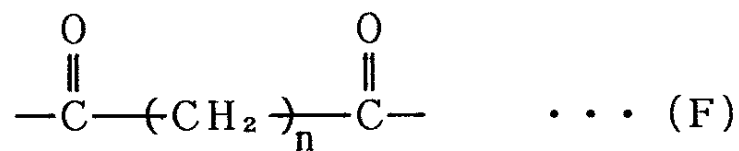
【化 2】



式中、 R^8 は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリアル基、又はアラルキル基を表わし、 R^9 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、又は $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ を表わし、 R^{10} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わす。

もしくは下記式 (F) 及び (G) で示されるカルボニル基を含む直鎖状又は環状のアルキレン類、

【化 3】



10

20

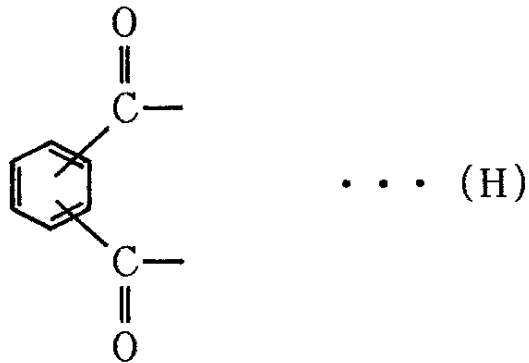
30

40

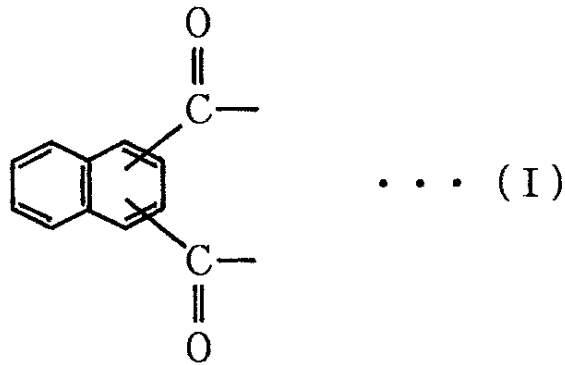
50

式中、nは1～12の整数を表わす。
 又は下記式(H)及び(I)で示されるカルボニル基を含む芳香族炭化水素類から選択される2価の原子価を持った基を表わす。

【化4】



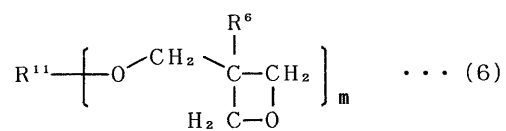
10



20

30

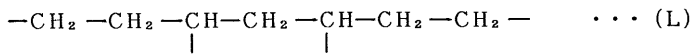
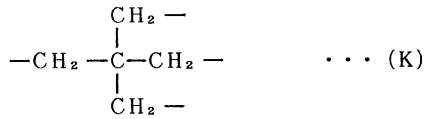
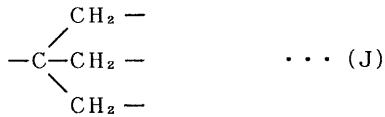
【化5】



式中、mは残基R¹¹に結合している官能基の数を表わし、3以上の整数であり、
 R⁶は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表わし、
 R¹¹は、水酸基含有樹脂残基、下記式(J)、(K)及び(L)で示されるような炭素数1～12の分岐状アルキレン基、

40

【化 6】



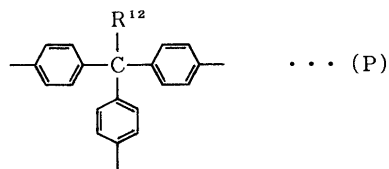
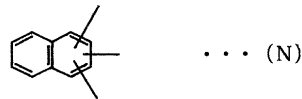
10

又は下記式 (M)、(N) 及び (P) で示される芳香族炭化水素類を表わす。

【化 7】



20



30

式中、 R^{12} は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はアリアル基を表わす。

【請求項 2】

前記感光性プレポリマー (A) が、

(1) 1 分子中に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物 (a) のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸 (b) のカルボキシル基をエステル化反応させ、生成した水酸基にさらに飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られるプレポリマー、

(2) アルキル (メタ) アクリレートとグリシジル (メタ) アクリレートからなる共重合体に (メタ) アクリル酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られるプレポリマー、

40

(3) ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとアルキル (メタ) アクリレートとグリシジル (メタ) アクリレートとの共重合体に (メタ) アクリル酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和の多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られるプレポリマー、

(4) アルキル (メタ) アクリレートと (メタ) アクリル酸との共重合体にグリシジル (メタ) アクリレートを部分的に反応させて得られるプレポリマー、

(5) 1 分子中に少なくとも 2 個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物 (a) と、不飽和モノカルボン酸 (b) と、1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基と、エポキシ基と反応する水酸基以外の 1 個の他の反応性基を有する化合物 (d) との反応生成物 (I) に、飽和又は不飽和の多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られるプレポリマー、

50

(6) 無水マレイン酸等の不飽和多塩基酸無水物とスチレン等のビニル基を有する芳香族炭化水素との共重合体に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを反応させて得られるプレポリマー、及び

(7) 上記反応物(I)と飽和又は不飽和の多塩基酸無水物(c)と不飽和基含有モノイソシアネート(e)とを反応させて得られるプレポリマーよりなる群から選ばれた少なくとも1種のプレポリマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】

前記重合開始剤(B)が光ラジカル重合開始剤及び/又は熱ラジカル重合開始剤である請求項1に記載の組成物。

【請求項4】

前記希釈剤(C)が、有機溶剤及び/又は光重合性モノマーである請求項1に記載の組成物。

【請求項5】

前記感光性プレポリマー(A)100質量部当り、ラジカル重合開始剤(B)を0.2~30質量部、希釈剤(C)を30~300質量部、オキセタン化合物(D)を5~100質量部含有し、硬化促進剤(E)をオキセタン化合物(D)のオキセタニル基1モルに対して0.1~25モル%の割合で含有する請求項1乃至4のいずれか一項に記載の組成物。

【請求項6】

前記請求項1に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いてソルダーレジストが形成されたプリント配線板。

【請求項7】

前記請求項1に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いて導体回路層間の絶縁層が形成された多層プリント配線板。

【請求項8】

支持フィルム上に、少なくとも前記請求項1に記載の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物の乾燥皮膜層を有することを特徴とする感光性ドライフィルム。

【請求項9】

前記乾燥皮膜層上に、さらに保護フィルムが積層されている請求項8に記載の感光性ドライフィルム。

【請求項10】

前記乾燥皮膜層の上に順次積層された水溶性樹脂層とカバーフィルムをさらに有する請求項8に記載の感光性ドライフィルム。

【請求項11】

前記請求項8に記載の感光性ドライフィルムを、パターン形成しようとする基材上に乾燥皮膜層が接触するように密着せしめ、支持フィルムを剥離した後、パターンマスクを通して露光し、次いで現像を行ない、未露光部分を除去することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項12】

前記請求項9に記載の感光性ドライフィルムを、保護フィルムを剥離して、パターン形成しようとする基材上に乾燥皮膜層が接触するように密着せしめ、支持フィルムを剥離した後、パターンマスクを通して露光し、次いで現像を行ない、未露光部分を除去することを特徴とするパターン形成方法。

【請求項13】

前記請求項8に記載の感光性ドライフィルムを用いてソルダーレジストが形成されたプリント配線板。

【請求項14】

前記請求項8に記載の感光性ドライフィルムを用いて導体回路層間の絶縁層が形成された多層プリント配線板。

【発明の詳細な説明】

10

20

30

40

50

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から形成した感光性ドライフィルムに関し、特に民生用乃至産業用プリント配線基板のソルダーレジストなどの形成に適した光硬化性・熱硬化性樹脂組成物、及び回路基板の製造及び電子部品への実装等のアプリケーションに好適な感光性ドライフィルムに関する。本発明はまた、かかる光硬化性・熱硬化性樹脂組成物や感光性ドライフィルムを用いたパターン形成方法に関する。

背景技術

一般に、民生用乃至産業用プリント配線基板においては、電子部品実装時のはんだ供給に当たって、不要部分へのはんだ不着防止や回路保護を目的として、ソルダーレジストが形成される。このソルダーレジスト用の樹脂組成物としては、高精度、高密度の観点から

10

フォトリソ法にてパターンを形成する現像型ソルダーレジスト組成物が普及しており、なかでも環境への配慮、コストの面から希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプのソルダーレジスト組成物が主流となっている。

このようなソルダーレジスト組成物には、はんだ耐熱性などを向上させるために、通常2個以上のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物が熱硬化性成分として含まれている。しかしながら、この多官能エポキシ化合物は反応性が高いために、これを含有する光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、シェルフ・ライフ（保存寿命）が短く、回路板ブランクへの塗布前に増粘し易いため、一液型に組成することが困難である。そのため、多官能エポキシ化合物を主体とした硬化剤溶液と、感光性プレポリマーを主体とし、これに硬化促進剤等を配合した主剤溶液の二液型に組成し、使用に際してこれらを混合して用いる必要が

20

あり、作業性の点で問題があった。

また、多官能エポキシ化合物を含む光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、ドライフィルムの如き形態にすると、シェルフライフ（保存寿命）が短くなり、0 以下の冷凍保存を行なう必要性があった。つまり、室温保存性に問題があった。しかも、かかるドライフィルムの使用に際しては、温度を室温まで戻す必要があり、作業性の点でも問題があった。

さらに、多官能エポキシ化合物を含有する光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、基材上に塗布し、露光、現像した後に加熱硬化させることによって、多官能エポキシ化合物の架橋反応によって硬度等の特性に優れた硬化皮膜が得られるが、反面、架橋が進み過ぎると塗膜の硬化収縮を生じ、クラックを生じる場合がある。

そこで、本発明の目的は、上記の様な欠点がなく、熱硬化時に硬化収縮を生じる恐れもなく、耐熱性、密着性、電気絶縁性等の諸特性に優れた硬化皮膜を形成でき、それによって絶縁信頼性の向上を図ることができ、また保存安定性に優れて一液型に組成することが可能なアルカリ現像型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。

30

本発明の他の目的は、耐熱性、密着性、電気絶縁性等の諸特性に優れた硬化皮膜を形成し得る、室温保存が可能なアルカリ現像型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物からなる感光性ドライフィルムを提供することにある。

さらに本発明の目的は、上記のような光硬化性・熱硬化性樹脂組成物や感光性ドライフィルムを用いたパターン形成方法及びそれによってソルダーレジストパターンが形成されたプリント配線板を提供することにある。

発明の開示

40

前記目的を達成するために、本発明の第一の側面によれば、(A) 1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を併せ持つ感光性プレポリマー、(B) ラジカル重合開始剤、(C) 希釈剤、(D) 1分子中に少なくとも2個のオキシエタン基を有する熱硬化性成分としてのオキシエタン化合物、及び(E) 硬化促進剤を含有し、上記オキシエタン化合物(D)が、後述する一般式(5)で示されるビスオキシエタン化合物又は後述する一般式(6)で示される多官能オキシエタン化合物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。

上記光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性成分として、四員環のオキシエタン基を有し、これが熱硬化時に感光性プレポリマー(A)のカルボキシル基と反応して主に一級の水酸基が発生する多官能オキシエタン化合物(D)を含有するので、主として二級の水

50

酸基を発生するエポキシ化合物を用いた場合に比べて基板との密着性に優れた硬化皮膜が得られると共に、四員環故に反応後にエチレンユニットが多い分、体積収縮が少なく、韌性に優れ、その結果、耐クラック性にも優れた硬化皮膜が得られる。さらに、多官能オキセタン化合物は多官能エポキシ化合物に比べて反応性が遅いため、これを含む光硬化性・熱硬化性樹脂組成物はシェルフ・ライフ（保存寿命）が長く、一液型に組成することが可能となり、また、室温保存性に優れた感光性ドライフィルムを作成でき、作業性の点でも有利である。

本発明の第二の側面によれば、支持フィルム上に、少なくとも上記光硬化性・熱硬化性樹脂組成物の乾燥皮膜層を有することを特徴とする感光性ドライフィルムが提供される。好適な態様においては、上記乾燥皮膜層上に、さらに保護フィルムが積層されている。

上記感光性ドライフィルムは、ファインパターン形成性に優れると共に、保存安定性、現像性、クラック耐性（韌性）、密着性、硬度等の諸特性に優れる。

本発明の第三の側面によれば、パターン形成方法が提供され、その一つの態様は、上記感光性ドライフィルムを、パターン形成しようとする基材上に乾燥皮膜層が接触するように密着せしめ、支持フィルムを剥離した後、パターンマスクを通して露光し、次いで現像を行ない、未露光部分を除去することを特徴としている。上記乾燥皮膜層上にさらに保護フィルムが積層されている感光性ドライフィルムの場合、保護フィルムを剥離した後、上記のようにパターン形成しようとする基材上に乾燥皮膜層が接触するように密着せしめ、支持フィルムを剥離した後、上記と同様に露光、現像を行なう。光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いる場合、これをパターン形成しようとする基材上に塗布し、乾燥した後、パターンマスクを通して露光し、次いで現像を行ない、未露光部分を除去する。このような方法により、ソルダーレジストパターンなど所定の樹脂絶縁パターンを作業性良く形成できる。

本発明の第四の側面によれば、上記のようにしてソルダーレジストパターンが形成されたプリント配線板が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、前記した課題を解決するために鋭意検討した結果、1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和二重結合を併せ持つ感光性プレポリマーと共に、熱硬化性成分としてオキセタン化合物を用いることにより、得られる光硬化性・熱硬化性樹脂組成物はアルカリ水溶液による現像が可能であると共に、一液型に組成することが可能となること、及びその塗膜を露光、現像後に加熱処理することにより、硬化収縮を生じる恐れもなく、耐熱性、密着性、電気絶縁性等の特性に優れた硬化皮膜を形成できることを見出した。さらに本発明者らは、上記光硬化性・熱硬化性樹脂組成物から室温保存が可能でシェルフライフ（保存寿命）に優れた感光性ドライフィルムを作成できること、及びこの感光性ドライフィルムを構成する乾燥皮膜層（感光性層）を基板上に転写し、露光、現像後に加熱処理することにより、上記と同様に硬化収縮を生じる恐れもなく、耐熱性、密着性、電気絶縁性等の特性に優れた硬化皮膜を形成できることを見出した。

すなわち、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、熱硬化性成分として、四員環のオキセタン基を有し、これが熱硬化時に感光性プレポリマー（A）のカルボキシル基と反応して主に一級の水酸基が発生するオキセタン化合物（D）を用いているので、主に二級の水酸基を発生する多官能エポキシ化合物を用いた場合に比べて基板との密着性に優れた硬化皮膜が得られると共に、四員環故に反応後にエチレンユニットが多い分、体積収縮が少なく、韌性に優れ、その結果、耐クラック性にも優れた硬化皮膜が得られる。また、多官能オキセタン化合物は多官能エポキシ化合物に比べて反応性が遅いため、これを含む光硬化性・熱硬化性樹脂組成物はシェルフ・ライフ（保存寿命）が長く、一液型に組成することが可能となり、また室温保存が可能な感光性ドライフィルムを作成でき、かかる一液型の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物や感光性ドライフィルムを用いることにより作業性の点でも有利である。さらに、オキセタン化合物の製法によっては、絶縁信頼性のさらなる向上を達成できるという効果も得られる。

以下、本発明を詳細に説明する。まず、前記（A）成分としては、1分子中にカルボキ

10

20

30

40

50

シル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を併せ持つ感光性プレポリマー（オリゴマー又はポリマー）であれば全て使用でき、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感光性プレポリマーが好ましい。

(1) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物(a)のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸(b)のカルボキシル基をエステル化反応(全エステル化又は部分エステル化、好ましくは全エステル化)させ、生成した水酸基にさらに飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を反応させたもの、

(2) アルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートからなる共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を反応させたもの、

(3) ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートとの共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、さらに飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を反応させたもの、

(4) アルキル(メタ)アクリレートと(メタ)アクリル酸との共重合体にグリシジル(メタ)アクリレートを部分的に反応させたもの、

(5) 1分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物(a)と、不飽和モノカルボン酸(b)と、1分子中に少なくとも2個の水酸基と、エポキシ基と反応する水酸基以外の1個の他の反応性基を有する化合物(d)との反応生成物(I)に、飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を反応させたもの、

(6) 無水マレイン酸等の不飽和多塩基酸無水物とスチレン等のビニル基を有する芳香族炭化水素との共重合体に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを反応させたもの等の不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、及び

(7) 上記反応物(I)と飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)と不飽和基含有モノイソシアネート(e)との反応物等の不飽和基含有ポリカルボン酸ウレタン樹脂等。

上記のような感光性プレポリマー(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付与したものであるため、この感光性プレポリマーを含有する組成物は、希アルカリ水溶液による現像が可能となると同時に、露光、現像後、塗膜を後加熱することにより、別に熱硬化性の配合成分として加えたオキセタン化合物(D)のオキセタニル基と上記側鎖の遊離のカルボキシル基との間で付加反応が起こり、塗膜の耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、無電解金めっき耐性、電気特性、硬度などの諸特性に優れた塗膜が得られる。また、上記感光性プレポリマー(A)の酸価は、その種類によって好適な範囲は異なるが、30~160mg KOH/gの範囲にあることが必要であり、好ましい範囲は40~120mg KOH/gである。酸価が30mg KOH/gより小さい場合にはアルカリ水溶液への溶解性が悪くなり、逆に160mg KOH/gより大きすぎると、硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等のレジストとしての特性を下げる要因となるので、いずれも好ましくない。

前記(1)の樹脂は、後述する如き多官能エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物と、無水フタル酸などの二塩基性酸無水物あるいは無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸無水物類とを反応せしめることによって得られる。この場合、多官能エポキシ化合物と不飽和モノカルボン酸との反応生成物の有する水酸基1個当たり約0.15モル以上の多塩基酸無水物を反応せしめた樹脂が適している。なお、樹脂1分子中のエチレン性不飽和結合の存在数が少ない場合には、光硬化が遅くなるため、ノボラック型エポキシ化合物を原料とすることが望ましいが、インキの粘度を下げる目的でビスフェノールA型エポキシ化合物などを組み合わせて用いることもできる。

一方、前記(2)及び(3)の樹脂のベースポリマーである共重合体は、モノマーとして前記したようにアルキル(メタ)アクリレート及びグリシジル(メタ)アクリレート、あるいはさらにヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートをを用い、これらを公知の方法、例えば溶液重合法等により共重合することにより得られる。前記アルキル(メタ)アクリレートは、アクリル酸もしくはメタクリル酸のアルキルエステルであり、ここでアルキル基は炭素数1~6の脂肪族炭化水素基である。該アルキル(メタ)アクリレートとしては

10

20

30

40

50

、アクリル酸又はメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル等のエステルが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

前記ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートは、アクリル酸もしくはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステルであり、ここでヒドロキシアルキル基は一級水酸基を有する炭素数1~6の脂肪族炭化水素基であることが好ましい。これは、前記共重合体に(メタ)アクリル酸を反応させた後、さらに多塩基酸無水物を反応させる際の反応のし易さの点で、一級の水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを前記共重合体のモノマーの1つとして選定使用することが望ましいからである。このような一級水酸基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの代表例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、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。

10

前記(2)の樹脂のベースとなる共重合体において、アルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートの割合は、モル比で約40:60~80:20が好ましい。一方、前記(3)の樹脂のベースとなる共重合体においては、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキル(メタ)アクリレートとグリシジル(メタ)アクリレートの割合は、モル比で約10~50:10~70:20~60、好ましくは15~30:30~50:30~50である。共重合体に占めるグリシジル(メタ)アクリレートの割合が上記範囲より低すぎると、光硬化性が低下するので好ましくなく、一方、上記範囲を越えた場合には、感光性樹脂の合成反応がスムーズにいかないのが好ましくない。

前記(2)~(4)の樹脂において、各モノマーを共重合することによって得られる共重合体の重合度は、重量平均分子量として、約5,000~70,000、好ましくは10,000~60,000の範囲が望ましい。重量平均分子量が5,000よりも小さいと塗膜の指乾燥性が低下し易くなり、一方、70,000よりも大きくなると現像性が低下し易いので好ましくない。なお、前記各モノマー以外にも、さらにスチレン、メチルスチレン等のビニル化合物も特性に影響のない範囲で使用することができる。

20

前記(5)の樹脂の合成反応は、多官能エポキシ化合物(a)に不飽和モノカルボン酸(b)(又は化合物(d))を反応させ、次いで化合物(d)(又は不飽和モノカルボン酸(b))を反応させる第一の方法と、多官能エポキシ化合物(a)と不飽和モノカルボン酸(b)と化合物(d)を同時に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。上記反応は、多官能エポキシ化合物(a)のエポキシ基1当量に対して、不飽和モノカルボン酸(b)と化合物(d)の総量として約0.8~1.3モルとなる比率で反応させるのが好ましく、特に好ましくは約0.9~1.1モルとなる比率で反応させる。不飽和モノカルボン酸(b)と化合物(d)との使用割合は、不飽和モノカルボン酸(b)と化合物(d)の総量、1モルに対して、化合物(d)の使用量は約0.05~0.5モルが好ましく、特に好ましくは0.1~0.3モルである。

30

上記(5)の樹脂の合成反応において、反応時に希釈剤として後述するような有機溶剤やカルピトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリス(ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の反応性単量体類を使用するのが好ましい。さらに、反応を促進させるために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルフォスフィン、トリフェニルスチピン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等)を使用することが好ましく、該触媒の使用量は、反応原料混合物に対して好ましくは約0.1~1.0質量%である。反応中の重合を防止するために、重合禁止剤(例えば、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等)を使用するのが好ましく、その使用量は反応原料混合物に対して好ましくは約0.01~1質量%である。反応温度は好ましくは約60~150度であり、また反応時間は好ましくは約5~60時間である。このようにして反応生成物(I)を得ることができる

40

50

次に、上記反応生成物 (I) と多塩基酸無水物 (c) との反応は、前記反応生成物 (I) 中の水酸基に対して、水酸基 1 当量当り多塩基酸無水物 (c) を約 0 . 1 ~ 0 . 9 当量反応させるのが好ましい。反応温度は約 6 0 ~ 1 5 0 が好ましく、また反応時間は約 1 ~ 1 0 時間が好ましい。

一方、前記 (7) の不飽和基含有ポリカルボン酸ウレタン樹脂の合成反応は、前記反応生成物 (I) と多塩基酸無水物 (c) を反応させ、次いで不飽和基含有モノイソシアネート (e) を反応させるのが好ましい。反応生成物 (I) と多塩基酸無水物 (c) の反応は前記したように行なうことにより反応させることができる。次いで、反応生成物 (I) と多塩基酸無水物 (c) の反応生成物である不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂中の水酸基に対して、水酸基 1 当量当り不飽和基含有モノイソシアネート (e) を約 0 . 0 5 ~ 0 . 5 当量反応させるのが好ましい。反応温度は、約 6 0 ~ 1 0 0 が好ましい。反応時、触媒 (例えば、ジブチルスズラレート等) を少量添加することが好ましく、反応時間は約 5 ~ 1 5 時間が好ましい。

前記 (1) 、 (5) 及び (7) の樹脂の合成に用いられる 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 (a) の具体例としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂 (例えば、フェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノール、アルキルフェノールなどのフェノール類とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応させて得られるノボラック類に、エピクロルヒドリン及び/又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるものであり、市販品としては、日本化薬 (株) 製の E O C N - 1 0 3 、 E O C N - 1 0 4 S 、 E O C N - 1 0 2 0 、 E O C N - 1 0 2 7 、 E P P N - 2 0 1 、 B R E N - S ; ダウ・ケミカル社製の D E N - 4 3 1 、 D E N - 4 3 9 ; 大日本インキ化学工業 (株) 製の N - 7 3 0 、 N - 7 7 0 、 N - 8 6 5 、 N - 6 6 5 、 N - 6 7 3 、 N - 6 9 5 、 V H - 4 1 5 0 等) 、ビスフェノール型エポキシ樹脂 (例えば、ビスフェノール A 、 ビスフェノール F 、 ビスフェノール S 、 テトラブロムビスフェノール A などのビスフェノール類にエピクロルヒドリン及び/又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるものや、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物にエピクロルヒドリン及び/又はメチルエピクロルヒドリンを反応させて得られるもの等であり、市販品としては、ジャパンエポキシレジン (株) 製のエピコート 1 0 0 4 、 エピコート 1 0 0 2 ; ダウ・ケミカル社製の D E R - 3 3 0 、 D E R - 3 3 7 等) 、 トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂 (例えば、トリスフェノールメタン、トリスクレゾールメタン等とエピクロルヒドリン及び/又はメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等であり、市販品としては、日本化薬 (株) 製の E P P N - 5 0 1 、 E P P N - 5 0 2 等) 、 トリス (2 , 3 - エポキシプロピル) イソシアヌレート、ピフェニルジグリシジルエーテル、その他、脂環式、アミノ基含有エポキシ樹脂 (例えば、ダイセル化学工業 (株) 製のセロキサイド 2 0 2 1 ; 三井石油化学工業 (株) 製のエポミック V G - 3 1 0 1 ; ジャパンエポキシレジン (株) 製の E - 1 0 3 1 S ; 三菱ガス化学 (株) 製の T E T R A D - X 、 T E T R A D - C ; 日本曹達 (株) 製の E P B - 1 3 、 E P B - 2 7 等) 、 共重合型エポキシ樹脂 (例えば、グリシジルメタクリレートとスチレンの共重合体、グリシジルメタクリレートとスチレンとメチルメタクリレートの共重合体である日本油脂 (株) 製の C P - 5 0 M 、 C P - 5 0 S 、 あるいは、グリシジルメタクリレートとシクロヘキシルマレイミドなどとの共重合体等) 、 カルド型エポキシ樹脂 (例えば、市販品としては、新日鉄化学 (株) 製の E S F - 3 0 0 等) 、 カリックスアレン型エポキシ樹脂、あるいはその他の特殊な構造を有するエポキシ樹脂等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、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、フルオレン骨格を有するカルド型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

次に、前記 (1) 、 (5) 及び (7) の樹脂の合成に用いられる不飽和モノカルボン酸 (b) の具体例としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の 2 量体、メタクリル酸、 - スチリルアクリル酸、 - フルフリルアクリル酸、クロトン酸、 - シアノ桂皮酸、桂皮酸など ; 及び飽和又は不飽和二塩基酸無水物と 1 分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ

10

20

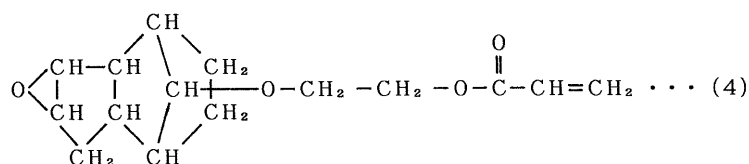
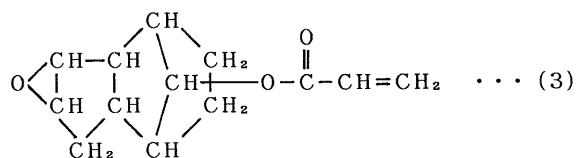
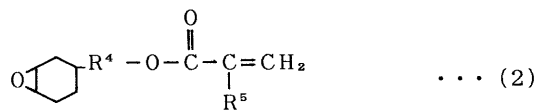
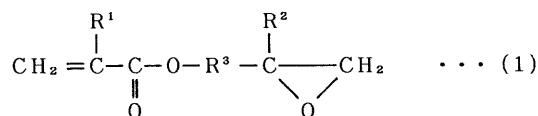
30

40

50

）アクリレート類との反応物あるいは飽和又は不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシジル化合物との反応物である半エステル類、例えば無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラ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等の飽和又は不飽和二塩基酸無水物と、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、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート等の1分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート類を等モル比で反応させて得られた半エステル、あるいは、飽和又は不飽和二塩基酸（例えば、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、フマル酸等）と不飽和モノグリシジル化合物（例えば、グリシジル（メタ）アクリレートや下記式（1）～（4）で示される化合物等）を等モル比で反応させて得られる半エステル等などが挙げられ、これらを単独で又は2種以上を組み合わせることができる。特に好ましくは、光硬化性の観点からアクリル酸やメタクリル酸、特にアクリル酸である。

【化8】



（式中、 R^1 、 R^2 及び R^5 はそれぞれ水素原子又はメチル基を表わし、

R^3 は炭素数1～12の脂肪族炭化水素を表わし、 R^4 は $-\text{CH}_2-$

又は $-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel} \text{C}-(\text{CH}_2)_5-$ を表わす。）

前記（1）～（3）及び（5）～（7）の樹脂の合成に用いられる飽和又は不飽和の多塩基酸無水物（c）としては、代表的なものとして無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、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、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸などの二塩基性酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する

例えば 5 - (2 , 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1 , 2 - ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体などが使用できるが、特にテトラヒドロ無水フタル酸又はヘキサヒドロフタル酸が好ましい。

次に、前記 (5) 及び (7) の樹脂の合成に用いられる 1 分子中に少なくとも 2 個以上の水酸基と、エポキシ基と反応する水酸基以外の 1 個の他の反応性基 (例えば、カルボキシル基、二級アミノ基等) を有する化合物 (d) 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；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。

10

また、前記不飽和モノイソシアネート (e) の具体例としては、例えばメタクリロイルイソシアネート、メタクリロイルオキシエチルイソシアネートや、有機ジイソシアネート (例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等) と前記の 1 分子中に 1 個の水酸基を有する (メタ) アクリレート類を約等モル比で反応させることにより得られる反応生成物等を挙げることができる。

(B) 成分の重合開始剤としては、活性エネルギー線の照射又は加熱によりラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤及びノ又は熱ラジカル重合開始剤を用いることができる。

重合開始剤 (B) として用いられる光ラジカル重合開始剤としては、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する公知の化合物が使用可能であり、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、p - ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p - tert - ブチルトリ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；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、2 - クロロベンゾフェノン、4, 4' - ジクロロベンゾフェノン、4, 4' - ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン類；ベンジル、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、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインエーテル類；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；チオキサントン、2 - クロロチオキサントン、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, 4 - ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；2 - メチルアントラキノン、2 - エチルアントラキノン、2 - tert - ブチルアントラキノン、1 - クロロアントラキノン、2 - アミノアントラキノン、2, 3 - ジフェニルアントラキノン等のアントラキノン類；ベンゾイルパーオキシド、クメンパーオキシド等の有機過酸化物；2, 4, 5 - トリアリールイミダゾール二量体、リボフラビントラブチレート、2 - メルカプトベンゾイミダゾール、2 - メルカプトベンゾオキサゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール等のチオール化合物；2, 4, 6 - トリス - s - トリアジン、2, 2, 2 - トリプロモエタノール、トリプロモメチルフェニルスルホン等の有機ハロゲン化合物；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等が挙げられる。これらの化合物は、単独でいることもでき、また 2 種以上を組み合わせ使用することもできる。さらに、上記のような光ラジカル重合開始剤は、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アミルエステル、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及び、チオジグリコールなどのチオエーテル類；(ケト) クマリン、チオキサンテンなどの増感色素類、及びシアニン、ローダミン、サフラニン、マイカライトグリーン、メチレンブルー等の色素のアルキルホウ酸塩のような光増感剤の 1 種あるいは 2 種以上と組み合わせ用

20

30

40

50

いることができる。

前記光ラジカル重合開始剤の好ましい組合せは、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 (例えばチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、イルガキュア - 907) と、2 - クロロチオキサントン (例えば日本化薬 (株) 製カヤキュア - CTX) や 2, 4 - ジエチルチオキサントン (例えば日本化薬 (株) 製カヤキュア - DETX)、2 - イソプロピルチオキサントン、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジフェニルサルファイド等との組合せである。また、上記のような光ラジカル重合開始剤の使用量の好適な範囲は、前記感光性プレポリマー (A) 100 質量部に対して 0.2 ~ 30 質量部、好ましくは 2 ~ 10 質量部となる割合である。光ラジカル重合開始剤の配合割合が 0.2 質量部未満の場合には光硬化性が悪くなり、一方、30 質量部より多い場合には硬化塗膜の特性が悪くなり、また、保存安定性が悪くなるので好ましくない。

10

本発明において使用し得る熱ラジカル重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、アセチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド等の有機過酸化物、2, 2' - アゾビスイソプロチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2 - メチルプロチロニトリル、2, 2' - アゾビス - 2, 4 - ジバレロニトリル、1, 1' - アゾビス (1 - アセトキシ - 1 - フェニルエタン)、1' - アゾビス - 1 - シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル - 2, 2' - アゾビスイソプロチレイト、4, 4' - アゾビス - 4 - シアノバリックアシッド、2 - メチル - 2, 2' - アゾビスプロパンニトリル等のアゾ系開始剤が挙げられ、より好ましいものとしてはノンシアン、ノンハロゲンタイプの 1, 1' - アゾビス (1 - アセトキシ - 1 - フェニルエタン) が挙げられる。熱ラジカル重合開始剤は、前記感光性プレポリマー (A) 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部、好ましくは 0.5 ~ 5 質量部の割合で用いられる。

20

また、熱ラジカル重合開始剤として有機過酸化物のうち硬化速度の小さいものを用いる場合には、トリブチルアミン、トリエチルアミン、ジメチル - p - トルイジン、ジメチルアニリン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の三級アミン、あるいはナフテン酸コバルト、オクトエ酸コバルト、ナフテン酸マンガン等の金属石鹸を促進剤として用いることができる。

30

さらに、前記 (C) 成分の希釈剤としては有機溶剤及び/又は光重合性モノマーが使用できる。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、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類；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、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

40

有機溶剤の使用目的は、前記感光性プレポリマー (A) を溶解し、希釈せしめ、それによって液状として基板上に塗布し、次いで仮乾燥させることにより造膜せしめ、接触露光を可能とするため、あるいはまた、支持フィルム上に塗布し、次いで仮乾燥させることにより造膜せしめ、感光性ドライフィルムを作成可能とするためである。有機溶剤の使用量は特定の割合に限定されるものではないが、前記感光性プレポリマー (A) 100 質量部に対して 30 ~ 300 質量部程度の範囲が適当であり、選択する塗布方法等に応じて適宜設定できる。

50

一方、光重合性モノマーの代表的なものとしては、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、N-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチロ-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、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、メラミンアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルジアクリレート、グリセリントリグリシジルエーテルトリアクリレート、イソボルニルアクリレート、シクロペントジエンモノ-あるいはジ-アクリレートや、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アクリレート類、及び上記アクリレートに対応する各メタアクリレート類、多塩基酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとのモノ-、ジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステルなどが挙げられ、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

10

上記光重合性モノマーの使用目的は、前記感光性プレポリマーを希釈せしめ、塗布しやすい状態にするとともに、光重合性を与えるものであり、好適な使用量は前記感光性プレポリマー(A)100質量部に対し3~50質量部の割合である。3質量部未満の場合は光硬化性付与効果が充分ではなく、一方、50質量部を超えると指触乾燥性が低下するため好ましくない。

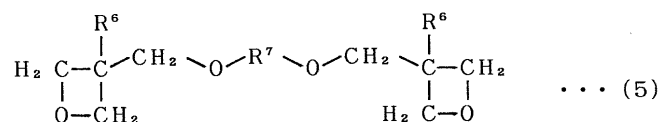
20

本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、前記した各成分の他に、さらに熱硬化性成分として(D)1分子中に少なくとも2個のオキセタン基を有するオキセタン化合物を含有し、これによって、各種樹脂絶縁層の形成、エッチングレジストやマーキングインキなどとしての用途の他、プリント配線板のソルダーレジスト形成に好適に用いることができる。

分子中に2つのオキセタン環を有する化合物の代表例としては、下記一般式(5)で示されるビスオキセタン類が挙げられる。

30

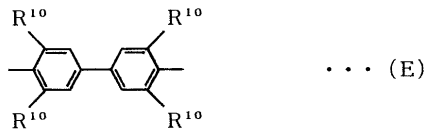
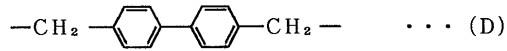
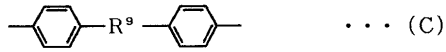
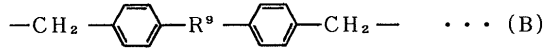
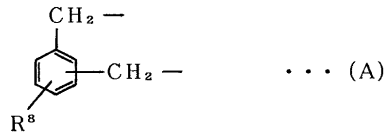
【化9】



上記一般式(5)において、R⁶は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を表わし、R⁷は、炭素数1~12の線状又は分岐状飽和炭化水素類、炭素数1~12の線状又は分岐状不飽和炭化水素類、下記式(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)で示される芳香族炭化水素類、式(F)及び(G)で示されるカルボニル基を含む直鎖状又は環状のアルキレン類、式(H)及び(I)で示されるカルボニル基を含む芳香族炭化水素類から選択される2つの原子価を持った基である。

40

【化10】

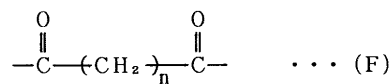


10

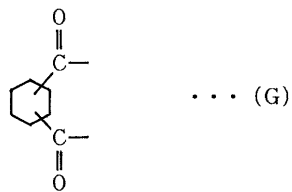
20

式中、 R^8 は、水素原子、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基、アリアル基、又はアラルキル基を表わし、 R^9 は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、又は $-C(CF_3)_2-$ を表わし、 R^{10} は、水素原子又は炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わす。

【化 1 1】

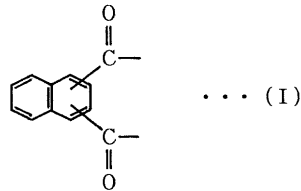
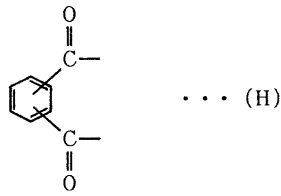


30



式中、 n は 1 ~ 12 の整数を表わす。

【化 1 2】

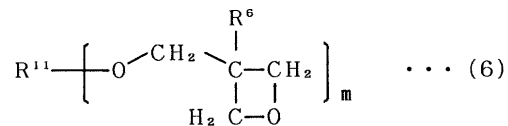


10

分子中に3つ以上のオキセタン環を有する化合物の代表例としては、下記一般式(6)で示されるような化合物の他、オキセタンとノボラック樹脂、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、カルド型オキセタン樹脂、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン、又はシルセスキオキサン等のシリコーン樹脂類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等も挙げられる。

20

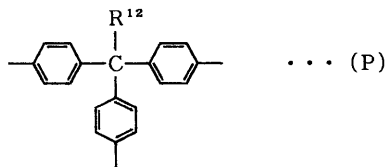
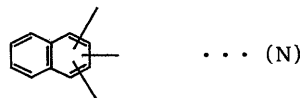
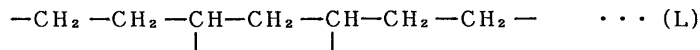
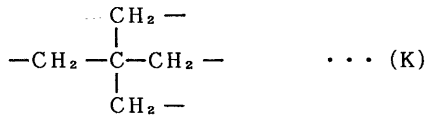
【化13】



上記一般式(6)において、R⁶は前記と同じ意味であり、R¹¹は、前記エーテル化物の水酸基含有樹脂残基、下記式(J)、(K)及び(L)で示されるような炭素数1~12の分岐状アルキレン基、式(M)、(N)及び(P)で示される芳香族炭化水素類である。また、mは残基R¹¹に結合している官能基の数を表わし、3以上の整数、好ましくは3~5000の整数である。

30

【化14】



式中、 R^{12} は、水素原子、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、又はアリール基を表わす。

前記したような多官能オキセタン化合物 (D) 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が、特に前記希釈剤 (C) に難溶性の微粒状のオキセタン樹脂、あるいは難溶性のオキセタン樹脂と可溶性のオキセタン樹脂を組み合わせる用いることが好ましい。上記熱硬化性成分としての多官能オキセタン化合物 (D) の配合量は、前記感光性プレポリマー (A) 100 質量部に対して 5 ~ 100 質量部の割合が適当であり、好ましくは 15 ~ 60 質量部である。

硬化促進剤 (E) としては、三級アミン、三級アミン塩、四級オニウム塩、三級ホスフィン、イミダゾール誘導体又はクラウンエーテル錯体 (例えば、18-クラウン-6/カリウムフェノキシド、カリウムベンゾエーテル、KCl、KBr、アンモニウムアセテート等) の中から任意に選択することが可能であり、これらを単独で又は 2 種以上混合して用いてもよい。その他、ホスホニウムイリドなども使用できる。

三級アミンとしては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、DBU (1, 8-ジアザビシクロ [5.4.0]ウンデカ-7-エン)、DBN (1, 5-ジアザビシクロ [4.3.0]ノナ-5-エン)、DABCO (1, 4-ジアザビシクロ [2.2.2]オクタン)、ピリジン、N, N'-ジメチル-4-アミノピリジンなどが挙げられる。

三級アミン塩としては、例えば、サンアプロ (株) 製の U-CAT シリーズなどが挙げられる。

さらに、三級アミン又は三級ホスフィンと、カルボン酸あるいは酸性の強いフェノール類との付加反応により形成される四級オニウム塩も反応促進剤として使用可能である。これらは、反応系に添加する前に四級塩を形成するか、もしくはそれぞれを別に添加して反応系中で四級塩形成を行なわせるいずれの方法でもよい。具体的には、トリブチルアミンと酢酸により得られるトリブチルアミン酢酸塩、トリフェニルホスフィンと酢酸により形成されるトリフェニルホスフィン酢酸塩等が挙げられる。

10

20

30

40

50

四級オニウム塩としては、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アルソニウム塩、スチボニウム塩、オキシニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、スタンニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。特に好ましいものは四級アンモニウム塩及び四級ホスホニウム塩である。四級アンモニウム塩の具体例としては、テトラ - n - ブチルアンモニウムクロライド (T B A C)、テトラ - n - ブチルアンモニウムブロミド (T B A B)、テトラ - n - ブチルアンモニウムアイオダイド (T B A I)、及びテトラ - n - ブチルアンモニウムアセテート (T B A A c) 等が挙げられる。四級ホスホニウム塩の具体例としては、

テトラ - n - ブチルホスホニウムクロライド (T B P C)、テトラ - n - ブチルホスホニウムブロミド (T B P B)、テトラ - n - ブチルホスホニウムアイオダイド (T B B I)、

テトラフェニルホスホニウムクロライド (T P P C)、テトラフェニルホスホニウムブロミド (T P P B)、テトラフェニルホスホニウムアイオダイド (T P P I)、エチルトリフェニルホスホニウムブロミド (E T P P B)、エチルトリフェニルホスホニウムアセテート (E T P P A c) などが挙げられる。

三級ホスフィンとしては、炭素数 1 ~ 12 個のアルキル基又はアリール基を有する三価の有機リン化合物であればよい。具体例としては、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

イミダゾール誘導体としては、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などが挙げられる。具体的に市販されているものとしては、例えば四国化成 (株) 製の 2 M Z - A、2 M Z - O K、2 P H Z、2 P 4 B H Z、2 P 4 M H Z などが挙げられる。また経時安定性向上を図るものとして、旭チバ (株) 製のノバキュア H X - 3 7 2 1、H X - 3 7 4 8、H X 3 7 4 1、H X - 3 0 8 8、H X 3 7 2 2、H X - 3 7 4 2、H X - 3 9 2 1 H P、H X - 3 9 4 1 H P、H X 3 6 1 3 等も挙げられる。

ホスホニウムイリドとしては、ホスホニウム塩と塩基との反応により得られる化合物であれば公知の物が使用可能であるが、取扱いの容易さから安定性の高い物の方が好ましい。具体的な例としては、(ホルミルメチレン)トリフェニルホスフィン、(アセチルメチレン)トリフェニルホスフィン、(ピバロイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(ベンゾイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(p - メトキシベンゾイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(p - メチルベンゾイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(p - ニトロベンゾイルメチレン)トリフェニルホスフィン、(ナフトイル)トリフェニルホスフィン、(メトキシカルボニル)トリフェニルホスフィン、(ジアセチルメチレン)トリフェニルホスフィン、(アセチルシアノ)トリフェニルホスフィン、(ジシアノメチレン)トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

硬化促進剤 (E) の使用量は、オキセタン基 1 モルに対して 0 . 1 ~ 2 5 モル % の範囲であり、さらに好ましくは 0 . 5 ~ 2 0 モル % であり、より好ましくは 1 ~ 1 5 モル % である。硬化促進剤の使用量がオキセタン基に対して 0 . 1 モル % よりも少ないと実用的な速度で反応が進行し難く、一方、2 5 モル % よりも多量に使用しても顕著な反応促進効果は見られないため、経済性の点で好ましくない。

前記したように、多官能オキセタン化合物は多官能エポキシ化合物に比べて反応性が遅く安定しているため、これを含有する光硬化性・熱硬化性樹脂組成物はシェルフ・ライフ (保存寿命) が長く、一液型に組成することが可能となり、また室温保存可能な感光性ドライフィルムを作成できる。しかしながら、組成物調製から使用開始までに又は支持フィルム上への塗布までに比較的時間を要する場合、前記のような熱硬化性成分を予め前記光硬化性・熱硬化性樹脂組成物に混合しておいた場合には回路板ブランクへの塗布前又は支持フィルムへの塗布前に増粘し易いので、塗布に際して両者を混合して用いるのが望ましい。すなわち、前記多官能オキセタン化合物 (D) を主体とした硬化剤溶液と、前記感光性プレポリマー (A) を主体とし、これに前記硬化促進剤 (E) 等を配合した主剤溶液の二液型に組成し、使用に際して又は支持フィルムへの塗布に際してこれらを混合して用い

10

20

30

40

50

ることが好ましい。また、前記した光重合性モノマーや充填剤、着色顔料等を前記熱硬化性成分としての多官能オキセタン化合物(D)の有機溶剤溶液に混合することもできる。

さらに本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物には、前記した熱硬化性成分としての多官能オキセタン化合物使用の効果を増やさない範囲で、熱硬化性成分の一部としてエポキシ化合物を混合することもできる。このエポキシ化合物としては、分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物であれば全て使用可能であり、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、ビス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、脂環式エポキシ樹脂、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などの公知慣用のエポキシ化合物が挙げられる。これらのエポキシ化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。エポキシ化合物としては、使用する希釈剤(C)に難溶性及び可溶性のいずれのエポキシ化合物も使用可能であるが、現像性等の点からは難溶性の室温で固形もしくは半固形の微粒状エポキシ化合物又はこれと可溶性エポキシ化合物の混合物を用いることが好ましい。

さらに、熱硬化反応を促進するために、前記したような四級アンモニウム塩類、四級ホスホニウム塩類、三級アミン類、イミダゾール類、ジシアンジアミドなどの公知のエポキシ硬化促進剤を少量併用することができる。

また、本発明の組成物には、密着性、硬度などの特性を向上させる目的で、必要に応じて硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素粉、無定形シリカ、タルク、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、ガラス繊維、炭素繊維、雲母粉などの公知慣用の無機充填剤が配合でき、その配合割合は組成物の0~60質量%の範囲が適当であり、好ましくは5~40質量%である。さらに必要に応じて、フタロシアニン・ブルー、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラックなどの公知慣用の着色剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、tert-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、アスベスト、微粉シリカなどの公知慣用の増粘剤、シリコン系、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、シランカップリング剤など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。

本発明の感光性ドライフィルムの製造に際しては、前述したような本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を必要に応じて塗布方法に適した粘度に調整し、適当な支持フィルム、例えば可撓性のベースフィルム上に塗布した後、乾燥し、例えば約60~100の温度で組成物中に含まれる有機溶剤を揮発乾燥させることにより、タックフリーの光硬化性・熱硬化性の乾燥皮膜層を有する感光性ドライフィルムとする。支持フィルム上に形成された乾燥皮膜層は、未使用時、この上に保護フィルムを積層して保存することが好ましい。

支持フィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが使用できる。この支持フィルムの厚さは、15~125μmの範囲が適当である。

塗膜の形成には、アプリケーション、バーコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンフローコーターなどを用いたコーティング方法や、スクリーン印刷法などが採用で

10

20

30

40

50

きる。塗膜の厚さは、乾燥後の厚さで10～150 μm の範囲が適当である。

乾燥皮膜層上に積層する保護フィルムは、未使用時の乾燥皮膜を安定に保護しておくためのものであり、使用時に除去される。従って、未使用時には剥がれず、使用時には容易に剥がすことができるように、適度な離型性を有する必要がある。このような条件を満たす保護フィルムとしては、PETフィルム、ポリプロピレンフィルム、PEフィルムなどが使用できる。また、シリコンをコーティング又は焼き付けした上記フィルムを用いてもよい。この保護フィルムの厚さは15～100 μm 程度が好ましい。

また、光硬化性・熱硬化性樹脂組成物の酸素減感作用を防止すると共に、露光時に密着されるパターン形成用のフォトマスクの粘着を防止するために、乾燥皮膜層上にさらに水溶性樹脂組成物の層を形成することができる。このような感光性ドライフィルムの場合には、水溶性樹脂組成物の層上に保護フィルムを積層して保存される。水溶性樹脂組成物の層は、ポリビニルアルコール又は部分けん化ポリ酢酸ビニルの5～20質量%水溶液を乾燥膜厚1～10 μm となるように塗布、乾燥することにより形成される。

なお、水溶性樹脂組成物の水溶液にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを添加することもできる。この水溶液の調製に際しては、液の粘度及び消泡性を考慮して、溶剤、例えばメタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトンなど、あるいは市販の水溶性消泡剤などを添加することもできる。

本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を用いたパターン形成方法について説明すると、まず、必要に応じて塗布方法に適した粘度に調整し、これを例えば、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、ディップ法、スプレーコート法、ロールコート法、スピコート法等の方法により塗布し、例えば約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、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光線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液（例えば0.5～5%炭酸ソーダ水溶液）により現像してレジストパターンを形成できる。さらに、例えば約140～200の温度に加熱して熱硬化させる。これにより、前記熱硬化性成分の硬化反応に加えて、光硬化性樹脂成分の重合促進ならびに熱硬化性成分との共重合を通して、得られるレジスト皮膜の耐熱性、耐はんだ付着性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、無電解金めっき耐性、電気特性、印刷性、及び硬度などの諸特性を向上させることができる。

また、ビルドアップ多層プリント配線板の層間絶縁層として用いる場合にも、同様にしてパターンを形成することができる。

次に、本発明の感光性ドライフィルムを用いたパターン形成方法について説明する。

まず、保護フィルムを有する感光性ドライフィルムの場合にはその保護フィルムを剥離し、パターン形成しようとする基材上に乾燥皮膜層が接触するように密着せしめ、支持フィルムを剥離して、光硬化性・熱硬化性樹脂組成物からなる乾燥皮膜層を転写する。転写方法としては、被処理基材を予め加熱しておく熱圧着方式が好ましい。また、真空下で圧着する真空圧着方法を用いてもよい。被処理基材は、感光性ドライフィルムを使用する目的に応じて任意に選択できるが、例えばプリント配線板のソルダーレジストとして用いる場合には、予め回路形成されたプリント配線板に転写する。また、ビルドアップ多層プリント配線板の層間絶縁層として用いる場合には、内層板に転写する。

転写後の乾燥皮膜層は、パターンマスクを通して露光し、次いで現像を行ない、未露光部分を除去することによりパターン形成される。

例えば、ソルダーレジスト形成の場合には、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活性光線により露光し、未露光部を希アルカリ水溶液（例えば0.5～5%炭酸ソーダ水溶液）により現像してレジストパターンを形成できる。さらに、例えば約140～200の温度に加熱して熱硬化させる。これにより、前記熱硬化性成分の硬化反応に加えて、光硬化性樹脂成分の重合促進並びに熱硬化性成分との架橋反応により、得られるレジスト皮膜の耐熱性、耐はんだ付着性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、無電解金めっき耐性、電気特性、印刷性、及び硬度などの諸特性を向上させることができる。

上記現象に使用される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、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、有機アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

また、光硬化させ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が適当である。その他、レーザー光線、電子線なども露光用活性光線として利用できる。

以下に実施例及び比較例を示して本発明についてより具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の例示のためのみのものであり、本発明を限定するものではない。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り全て「質量部」を示す。

10

感光性プレポリマーの調製

合成例 1

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、登録商標「エピクロン」N-695、エポキシ当量：220）220部を攪拌機及び還流冷却器の付いた四つ口フラスコに入れ、カルピトールアセテート214部を加え、加熱溶解した。次に、重合禁止剤としてヒドロキノン0.1部と、反応触媒としてジメチルベンジルアミン2.0部を加えた。この混合物を95～105℃に加熱し、アクリル酸72部を徐々に滴下し、16時間反応させた。この反応生成物を80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物106部を加え、8時間反応させ、冷却後取り出した。

このようにして得られたエチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を併せ持つ感光性樹脂は、不揮発分65%、固形分酸価100mg KOH/g、重量平均分子量Mw約3500であった。以下この樹脂溶液をワニスaと称す。

20

なお、得られた樹脂の重量平均分子量の測定は、（株）島津製作所製ポンプLC-804、KF-803、KF-802を三本つないだ高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

合成例 2

温度計、攪拌機、滴下ロート、及び還流冷却器を備えたフラスコに、メチルメタクリレートとグリシジルメタクリレートをモル比が4：6となるように仕込み、溶媒としてカルピトールアセテート、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用い、窒素雰囲気下、80℃で4時間攪拌し、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を冷却し、重合禁止剤としてメチルヒドロキノン、触媒としてテトラブチルホスホニウムブロミドを用い、アクリル酸を95～105℃で16時間の条件下で上記樹脂のグリシジル基に対して100%付加させた。この反応生成物を80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物を8時間反応させ、冷却後取り出した。

30

このようにして得られたエチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を併せ持つ感光性樹脂は、不揮発分65%、固形分酸価100mg KOH/g、Mw約15000であった。以下この樹脂溶液をワニスbと称す。

合成例 3

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、エピコート1004、エポキシ当量：917）350部とエピクロルヒドリン925部をジメチルスルホキシド463部に溶解させた後、攪拌下70℃で99%NaOH61部を100分間かけて添加した。添加後さらに70℃で3時間反応を行ない、反応終了後水250部を加えて水洗を行なった。油分分離後、油層より大半のジメチルスルホキシド及び過剰の未反応エピクロルヒドリンを減圧下で分留回収し、残留した副製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2時間反応させた。反応終了後、水200部で2回水洗を行ない油分分離後、油層よりメチルイソブチルケトンを分留回収して、エポキシ当量318のエポキシ樹脂を得た。得られたエポキシ樹脂は、エポキシ当量から計算すると、出発物質ビスフェノールA型エポキシ樹脂におけるアルコール性水酸基5.3個のうち4.8個がエポキシ化されたものであった。

40

50

このエポキシ樹脂 318 部及びカルピトールアセテート 351 部をフラスコに仕込み、90 に加熱・攪拌し、溶解した。この溶液にメチルヒドロキノン 0.4 部、アクリル酸 72 部及びトリフェニルホスフィン 4 部を加え、90 ~ 95 で 36 時間反応させ、酸価が 2.2 mg KOH / g の反応生成物を得た。この反応溶液を室温まで冷却した後、テトラヒドロフタル酸無水物 137 部を加え、85 に加熱反応させた。

このようにして得られたエチレン性不飽和結合及びカルボキシル基を併せ持つ感光性樹脂は、不揮発分 60 %、固形分酸価 96 mg KOH / g、Mw 約 8800 であった。以下この樹脂溶液をワニス c と称す。

下記実施例及び比較例で用いた原材料を表 1 に示す。

【表 1】

成分		化学品名又は商品名	
主 剤	感光性プレポリマー	合成例 1 により得られたワニス a 合成例 2 により得られたワニス b 合成例 3 により得られたワニス c	
	フィラー	シリカ	
	光ラジカル重合開始剤	2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン	
	着色顔料	フタロシアニングリーン	
	硬化促進剤	a	テトラフェニルホスホニウムブロミド
		b	イミダゾール
		c	ジシアンジアミド
	希釈剤	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	
シリコーン系消泡剤	KS-66 (信越化学工業(株)製)		
添加剤	有機ベントナイト		
硬 化 剤	光重合性モノマー	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	
	エポキシ樹脂	TEPIC (日産化学工業(株)製)	
	オキシタン樹脂	a	テレフタレートビスオキシタン (宇部興産(株)製)
		b	キシリレンビスオキシタン (東亜合成(株)製)
希釈剤	ジプロピレングリコールモノメチルエーテル		

実施例 1 ~ 5 及び比較例 1

表 2 に示す配合割合で主剤の各成分を配合し、3 本ロールミルを用いて混練して主剤を調製した。一方、硬化剤についても、同様に表 2 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硬化剤を調製した。このようにして調製された 2 液形態の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、使用に際して主剤と硬化剤を混合して用いた。

【表 2】

10

20

30

成分と配合量 (部)		実施例					比較例	
		1	2	3	4	5	1	
主 剤	ワニス (固形分)	a	100	-	-	100	100	100
		b	-	100	-	-	-	-
		c	-	-	100	-	-	-
	フィラー	30	30	30	30	30	30	
	光ラジカル重合開始剤	10	10	10	10	10	10	
	着色顔料	1	1	1	1	1	1	
	硬化促進剤	a	-	-	-	-	3.5	-
		b	3.5	3.5	3.5	3.5	-	-
		c	-	-	-	-	-	0.5
	希釈剤	10	10	10	10	10	10	
シリコーン系消泡剤	1	1	1	1	1	1		
添加剤	5	5	5	5	5	5		
硬 化 剤	光重合性モノマー	20	20	20	20	20	20	
	エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	30	
	オキセタン樹脂	a	30	30	30	-	30	-
		b	-	-	-	30	-	-
希釈剤	5	5	5	5	5	5		

10

性能評価：

20

(1) 保存安定性

前記のようにして調製した2液形態の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物について、混合して50で1週間放置した後の状態を観察して保存安定性を評価した。その結果、比較例1に係る樹脂組成物については固化してしましたが、実施例1～5に係る樹脂組成物についてはゲル化せずに液状を維持することができた。即ち、本発明に係る樹脂組成物は保存安定性に優れ、1液型に組成することが可能である。

(2) 現像性

前記実施例1～5及び比較例1の各光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を、それぞれ銅張基板上にスクリーン印刷で全面塗布した。次いで、80で30分間加熱して乾燥させた。その後、これら基板にネガフィルムを介して所定の露光量にて全面露光を行なった。次いで、1wt.%のNa₂CO₃水溶液を現像液として用いスプレー圧2kg/cm²の条件下にて1分間現像し、それらの現像性については、顕微鏡を用いて以下の基準にて目視判定した。

30

：細かいところまで完全に現像できたもの

：基板表面に薄く現像できない部分があるもの

：現像ができていない部分があるもの

×：ほとんど現像されていないもの

(3) 密着性

前記実施例1～5及び比較例1の各光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を、回路形成されたプリント配線板にスクリーン印刷で約20μmの膜厚でそれぞれ全面塗布し、前記(2)現像性の試験と同条件にて樹脂パターンを形成した。この基板を、150(比較例1の場合)又は180(実施例1～5の場合)にて1時間熱硬化を行ない、評価基板を作製し、JIS D 0202の試験法に従ってそれぞれの基板にゴパン目状にクロスカットを入れ、次いでセロハン粘着テープによるピーリング試験後の剥がれの状態を以下の基準にて目視判定した。

40

：100/100で全く変化が認められないもの

：100/100で線の際が僅かに剥がれたもの

：50/100～90/100

×：0/100～50/100

(4) クラック耐性

50

前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 の各光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を、前記 (3) 密着性の試験と同条件にて評価基板を作製した。この基板を、1 2 5 × 3 0 分と - 5 5 × 3 0 分で 1 0 0 0 サイクルのヒートサイクル試験に供し、クラック発生の有無を調べた。

(5) はんだ耐熱性

前記実施例 1 ~ 5 及び比較例 1 の各光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を、前記 (3) 密着性の試験と同条件にて評価基板を作製した。ロジン系フラックスを塗布した評価基板を、予め 2 6 0 に設定したはんだ槽に 3 0 秒間浸漬し、イソプロピル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・剥れ・変色について評価した。

- ：全く変化が認められないもの
 - ：ほんの僅かに変化したもの
 - ：塗膜の膨れ、剥がれが 2 0 % 以下のもの
 - ×：塗膜の膨れ、剥がれが 2 0 % 以上のもの
- 上記各試験の結果を表 3 にまとめて示す。

10

【表 3】

特 性	実 施 例					比較例
	1	2	3	4	5	1
現像性	◎	◎	○	◎	◎	◎
密着性	◎	○	◎	◎	○	◎
クラック耐性	無し	無し	無し	無し	無し	有り
はんだ耐熱性	◎	○	◎	◎	○	◎
備考	熱硬化については、エポキシ樹脂及びオキセタン樹脂の最適硬化温度 (エポキシ樹脂：1 5 0 °C、オキセタン樹脂：1 8 0 °C) で実施した。					

20

表 3 に示す結果から明らかなように、本発明の実施例 1 ~ 5 で得られた光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、従来の組成物に比べて保存安定性に優れ、また従来の硬化皮膜の諸特性を悪化させることなく、クラック耐性に優れた硬化皮膜が得られることがわかる。なお、絶縁抵抗についても測定したところ、従来の硬化皮膜と同様の結果が得られた。

感光性ドライフィルムの作成

前記合成例 1 ~ 3 で得られた感光性プレポリマー (ワニス a、b、c) を、以下の実施例 6 ~ 8 及び比較例 2 に示すような成分組成となるように 3 本ロールミルにて混練し、光硬化性・熱硬化性樹脂組成物を得た。次いで、得られた組成物を、厚さ 4 0 m m の支持フィルム (P E T フィルム) 上に乾燥膜厚 3 0 μ m となるように塗布し、8 0 で 2 0 分間乾燥し、その上に 2 0 μ m のポリエチレン (P E) フィルムを保護フィルムとして積層し、感光性ドライフィルムを作成した。

30

実施例 6

- 感光性プレポリマー：ワニス a 1 0 0 部
- 光ラジカル重合開始剤：イルガキュア 9 0 7 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 1 0 部
- 着色顔料：フタロシアニングリーン 1 部
- フィラー：硫酸バリウム 3 0 部
- 添加剤： 5 部
- 光重合性モノマー：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 2 0 部
- オキセタン化合物：キシリレンビスオキセタン (東亜合成 (株) 製) 3 0 部
- 硬化促進剤：テトラフェニルホスホニウムブロミド 2 部
- 希釈剤：ジプロピレングリコールモノメチルエーテル 5 部

40

計 2 0 3 部

実施例 7、8

感光性プレポリマーを、ワニス b、ワニス c にそれぞれ変更したこと以外は、実施例 6

50

と同一成分組成とした。

比較例 2

感光性プレポリマー：ワニス a	1 0 0 部	
光ラジカル重合開始剤：イルガキュアー 9 0 7 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)	1 0 部	
着色顔料：フタロシアニングリーン	1 部	
フィラー：硫酸バリウム	3 0 部	
添加剤：	5 部	
光重合性モノマー：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	2 0 部	
エポキシ化合物：TEPIC(日産化学工業(株)製)	3 0 部	10
硬化促進剤：ジシアンジアミド	2 部	
希釈剤：ジプロピレングリコールモノメチルエーテル	5 部	
	計 2 0 3 部	

基板上への転写：

感光性ドライフィルムの保護フィルムを剥離して、ラミネータを用いて感光面(乾燥皮膜層側)を基板上に熱圧着し、支持フィルムを剥離することにより、感光性ドライフィルムの乾燥皮膜層を基板上に転写した。

パターン形成：

基板上に転写された上記乾燥皮膜層に、所定のパターンを有するネガマスクを接触させ、 500 mJ/cm^2 の光量にて露光を行ない、その後、未露光部分を、1wt%炭酸ナトリウム水溶液にて90秒間スプレー現像して除去し、実施例6~8については180で60分間、また比較例2については150で60分間の加熱硬化を行ない、パターンを形成した。

性能評価：

(5a) はんだ耐熱性：

実施例6~8及び比較例2の成分組成にて形成した感光性ドライフィルムの乾燥皮膜層を、上記転写方法にて基材に転写し、これを実施例6~8については180で60分間、また比較例2については150で60分間、それぞれ熱硬化処理を行なって評価基板を作製した。

この評価基板を用い、前記(5)はんだ耐熱性の試験と同様にして、目視による転写層の膨れ・剥がれ・変色について評価した。判定基準は前記(5)はんだ耐熱性と同様である。

(1a) 保存安定性：

実施例6~8及び比較例2の成分組成にて形成した感光性ドライフィルムの乾燥皮膜層を、上記転写方法にて基材に転写し、試験基板を作製した。これを-20、0、25の各恒温槽内にて保存を行なった後、7日後にそれぞれ基板を取り出し、所定の露光、現像を行ない現像性について、顕微鏡を用いて以下に示すような基準にて保存安定性の確認を行なった。

：細かいところまで完全に現像できたもの

：基板表面に薄く現像出来ない部分があるもの

：現像が出来ていない部分があるもの

x：殆ど現像されていないもの

(3a) 密着性：

前記(5a)はんだ耐熱性の試験と同条件にて試験基板を作製し、前記(3)密着性と同様の試験方法及び判定基準で評価した。

上記各試験の結果を表4にまとめて示す。

【表4】

10

20

30

40

特 性	実 施 例			比較例
	6	7	8	2
はんだ耐熱性	◎	◎	◎	◎
密着性	◎	◎	◎	◎
保存安定性	-20℃	◎	◎	◎
	0℃	◎	◎	○
	25℃	◎	◎	×

表4に示す結果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から作成した感光性ドライフィルムは、従来の組成物から作成したものに比べて室温での保存安定性が格段に優れていた。

10

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の光硬化性・熱硬化性樹脂組成物は、シェルフ・ライフ（保存寿命）が長く、一液型に組成することが可能であると共に、ファインパターン形成性、保存安定性、現像性に優れ、クラック耐性（靱性）、密着性、硬度等の諸特性に優れる硬化物が得られることから、塗料、印刷インキ、接着剤、レジスト材料等に有用であり、特にプリント配線基板のソルダーレジストとして有用である。また、かかる光硬化性・熱硬化性樹脂組成物から形成される本発明の感光性ドライフィルムは、室温保存性に優れると共に、上記のような諸特性に優れる利点を有することから、各種レジスト材料や絶縁材料、特にプリント配線基板のソルダーレジストや、ビルドアップ多層プリント配線板の層間絶縁材料などとして有用である。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 佐々木 正樹
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
- (72)発明者 日馬 征智
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内
- (72)発明者 小野寺 誠也
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内

審査官 前田 佳与子

- (56)参考文献 特開平11-065116(JP,A)
特開平01-203424(JP,A)
特開平07-330865(JP,A)
特開2001-222103(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/00-7/42