

(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2013-228657

(P2013-228657A)

(43) 公開日 平成25年11月7日(2013.11.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/029 (2006.01)	G03F 7/029	2H125
G03F 7/032 (2006.01)	G03F 7/032	5E314
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 502	
H05K 3/28 (2006.01)	G03F 7/004 512	
	H05K 3/28 D	
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 33 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-138826 (P2012-138826)	(71) 出願人	310024066 太陽インキ製造株式会社 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地
(22) 出願日	平成24年6月20日 (2012. 6. 20)	(74) 代理人	100096714 弁理士 本多 一郎
(11) 特許番号	特許第5315441号 (P5315441)	(74) 代理人	100124121 弁理士 杉本 由美子
(45) 特許公報発行日	平成25年10月16日 (2013. 10. 16)	(74) 代理人	100161458 弁理士 篠田 淳郎
(31) 優先権主張番号	特願2012-81851 (P2012-81851)	(72) 発明者	秋山 学 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内
(32) 優先日	平成24年3月30日 (2012. 3. 30)	(72) 発明者	柴▲崎▼ 陽子 埼玉県比企郡嵐山町大字平澤900番地 太陽インキ製造株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物およびプリント配線板

(57) 【要約】

【課題】 基材に対する密着性及び解像性に優れた光硬化性樹脂組成物、およびそれを用いたフィルム、並びに前記光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物、該硬化物を備えたプリント配線板を提供する。

【解決手段】 (A) カルボキシル基含有樹脂、(B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、(C) チタノセン系光重合開始剤、(D) 感光性モノマー、および(E) 重合禁止剤を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

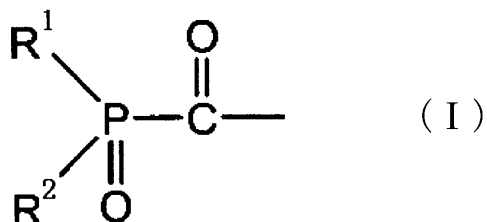
【請求項 1】

- (A) カルボキシ基含有樹脂、
- (B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、
- (C) チタノセン系光重合開始剤、
- (D) 感光性モノマー、および
- (E) 重合禁止剤

を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤が、下記一般式 (I) で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物。



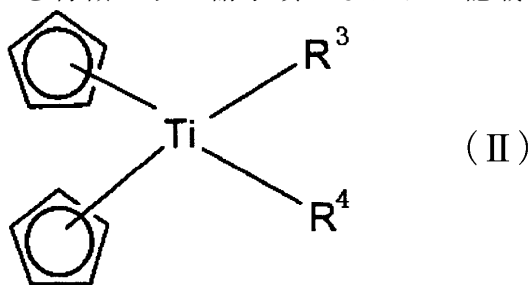
10

(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素原子数 1～6 の直鎖状または分岐状のアルコキシ基、炭素原子数 5～20 のシクロアルキル基、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか 1 種で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基、または、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか 1 種で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアリールカルボニル基を表す。)

20

【請求項 3】

前記 (C) チタノセン系光重合開始剤が、下記一般式 (II) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光硬化性樹脂組成物。



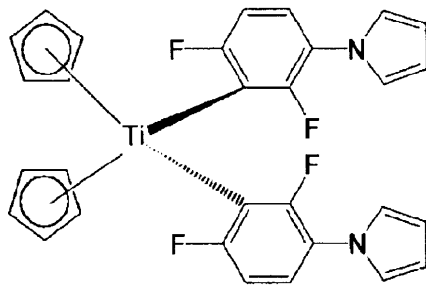
30

(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシアルキルカルボニル基、アリール基および複素環基から選ばれる 1 種以上の置換基で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基を表す。)

【請求項 4】

40

前記 (C) チタノセン系光重合開始剤が、下記式で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物。



【請求項 5】

10

前記（E）重合禁止剤が、ナフタレン誘導体、ナフトキノンおよびナフトキノン誘導体の少なくとも何れか 1 種を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記（A）カルボキシル基含有樹脂が、フェノール化合物を出発原料として得られるカルボキシル基含有樹脂を含むことを特徴とする請求項 1～5 記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物を、フィルム上に塗布乾燥して得られることを特徴とするドライフィルム。

【請求項 8】

20

請求項 1～6 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物、または請求項 7 記載のドライフィルムを硬化させてなることを特徴とする硬化物。

【請求項 9】

請求項 8 記載の硬化物を具備することを特徴と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、光硬化性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物およびプリント配線板に関する。

【背景技術】

30

【0002】

近年、民生用プリント配線板や産業用プリント配線板のソルダーレジスト等の絶縁材として、高精度、高密度の観点から、紫外線照射後、現像することにより画像形成し、熱および光照射の少なくとも何れか一方で仕上げ硬化（本硬化）する液状現像型の硬化性樹脂組成物が使用されている。

【0003】

液状現像型の硬化性樹脂組成物の中でも、環境問題への配慮から、現像液としてアルカリ水溶液を用いるアルカリ現像型の光硬化性樹脂組成物が主流になっている。このようなアルカリ現像型の光硬化性樹脂組成物として、エポキシ樹脂の変性により誘導されたエポキシアクリレート変性樹脂を主成分とするものが一般的に用いられている。

40

【0004】

例えば、特許文献 1 には、ノボラック型エポキシ化合物と不飽和一塩基酸の反応生成物に酸無水物を付加した感光性樹脂、光重合開始剤、希釈剤およびエポキシ化合物からなるソルダーレジスト組成物が開示されている。特許文献 2 には、サリチルアルデヒドと一価フェノールとの反応生成物にエピクロロヒドリンを反応させて得られたエポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加し、さらに多塩基性カルボン酸またはその無水物を反応させて得られる感光性樹脂、光重合開始剤、有機溶剤などからなるソルダーレジスト組成物が開示されている。

【0005】

また、エレクトロニクス機器の軽薄短小化に伴うプリント配線板の高密度化に対応する

50

ため、硬化性樹脂組成物の作業性の向上や高性能化が要求されている。特に最近は、基板の配線のファインパターン化が進み、 $L/S = 10 \mu m / 10 \mu m$ 以下というものも見られるようになってきており、ソルダーレジストもそのようなファインパターンに対応できる性能が求められている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開昭61-243869号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開平3-250012号公報（特許請求の範囲）

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のようなファインピッチの配線パターンでは基材表面の凹凸の影響がより大きく現れ、粗面上では配線パターンが直立しなかったり、エッチングにより配線パターンの根元がえぐられてパターン倒れが起きてしまうことがある。その為、基材上にファインピッチの配線パターンを形成する場合、配線パターンの安定性確保の為、表面が平滑な基材が好適に用いられる。

【0008】

しかしながら、平滑な表面を有する基材上にソルダーレジストなどの絶縁層を形成すると、基材と絶縁層との密着性が悪く、絶縁層が剥がれて浮いたような状態が発生してしまうことがあるという問題があった。また、配線のファインパターン化に対応できるように、ソルダーレジストなどの絶縁層に対して高い解像性が求められている。

20

【0009】

そこで本発明の目的は、基材に対する密着性および解像性に優れた光硬化性樹脂組成物、およびそれを用いたフィルム、並びに前記光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物、該硬化物を備えたプリント配線板を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、チタノセン系光重合開始剤を含有する光硬化性樹脂組成物とすることで、解像性および基材に対する密着性に優れ、平滑な表面を有する基材上に塗布して絶縁層を形成しても、剥がれ、浮きの発生が抑えられることを見出した。ところが、チタノセン系光重合開始剤は可視光に対しても吸収・反応性を示す為、光重合開始剤としてチタノセン系光重合開始剤のみを含む光重合性樹脂組成物では安定性が悪く、短波長をカットしたイエローランプ照射下でも重合反応が開始されてしまうという問題があった。本発明者等は、さらに検討を進めたところ、チタノセン系光重合開始剤と、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤および重合禁止剤とを組み合わせることで、上記課題とともに、作業環境下における安定性の問題も解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

30

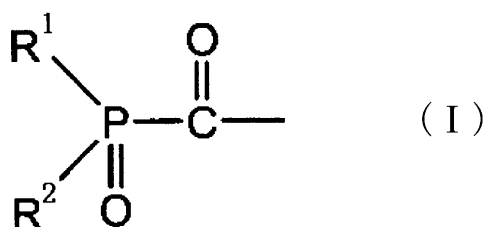
【0011】

即ち、本発明の光硬化性樹脂組成物は、（A）カルボキシル基含有樹脂、（B）アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、（C）チタノセン系光重合開始剤、（D）感光性モノマー、および（E）重合禁止剤を含有することの特徴とするものである。

40

【0012】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記（B）アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤が、下記一般式（I）で表される部分構造を有する化合物であることが好ましい。

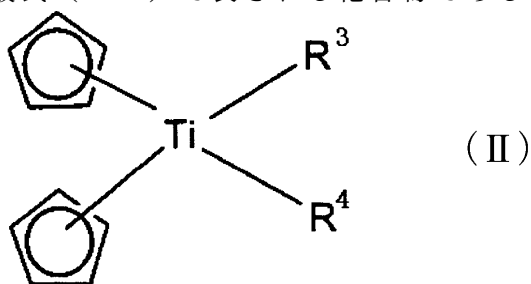


(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素原子数 1～6 の直鎖状または分岐状のアルコキシ基、炭素原子数 5～20 のシクロアルキル基、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか 1 種で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基、または、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか 1 種で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアリールカルボニル基を表す。)

10

【0013】

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記 (C) チタノセン系光重合開始剤が、下記一般式 (II) で表される化合物であることが好ましい。



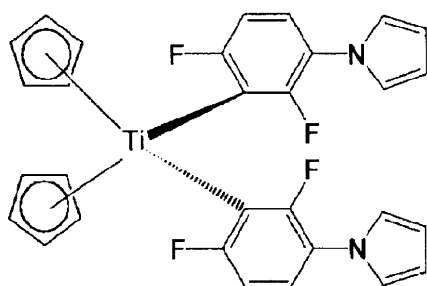
20

(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシアルキルカルボニル基、アリール基および複素環基から選ばれる 1 種以上の置換基で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基を表す。)

【0014】

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記 (C) チタノセン系光重合開始剤が、下記式で表される化合物であることが好ましい。

30



40

【0015】

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記 (E) 重合禁止剤が、ナフタレン誘導体、ナフトキノンおよびナフトキノン誘導体の少なくとも何れか 1 種を含むことが好ましい。

【0016】

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記 (A) カルボキシル基含有樹脂が、フェノール化合物を出発原料として得られるカルボキシル基含有樹脂を含むことが好ましい。

【0017】

本発明のドライフィルムは、上記いずれかの光硬化性樹脂組成物を、フィルム上に塗布乾燥して得られることを特徴とするものである。

【0018】

50

本発明の硬化物は、上記いずれかの光硬化性樹脂組成物、または上記のドライフィルムを硬化させてなることを特徴とするものである。

【0019】

本発明のプリント配線板は、上記の硬化物を具備することを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、基材に対する密着性および解像性に優れ、かつ、作業環境下における安定性およびHAST耐性を備えた光硬化性樹脂組成物、およびそれを用いたフィルム、並びに前記光硬化性樹脂組成物を硬化させてなる硬化物、該硬化物を備えたプリント配線板を提供することが可能となる。

10

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】実施例の密着性評価における剥がれ無しの状態を表す写真図である。

【図2】実施例の密着性評価における剥がれ有りの状態を表す写真図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、(A)カルボキシル基含有樹脂、(B)アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、(C)チタノセン系光重合開始剤、(D)感光性モノマーおよび、(E)重合禁止剤を含有することを特徴とするものである。上記のような構成とすることにより、基材に対する密着性および解像性に優れ、かつ、作業環境下における安定性を備えた光硬化性樹脂組成物とすることができる。ここで、作業環境下における安定性とは、短波長をカットしたイエローランプ照射下、紫外線による露光をしていない状態において、硬化反応が進行しない、もしくは硬化反応の進行が抑制されるという性質である。

20

以下、各成分について詳細に説明する。

【0023】

〔(A)カルボキシル基含有樹脂〕

本発明では、(A)カルボキシル基含有樹脂として、分子中にカルボキシル基を有している従来公知の各種カルボキシル基含有樹脂を使用できるが、特に、分子中に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が、光硬化性や解像性の面から好ましい。エチレン性不飽和二重結合は、アクリル酸もしくはメタアクリル酸またはそれらの誘導体由来であることが好ましい。

30

カルボキシル基含有樹脂の具体例としては、以下のような化合物（オリゴマーおよびポリマーのいずれでもよい）を挙げることができる。

【0024】

(1) 1分子中に複数のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドとを反応させて得られる反応生成物に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られる反応生成物に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。

【0025】

(2) 後述するような2官能またはそれ以上の多官能（固形）エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を反応させ、側鎖に存在する水酸基に2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有感光性樹脂。

40

【0026】

(3) 後述するような2官能（固形）エポキシ樹脂の水酸基をさらにエピクロロヒドリンでエポキシ化した多官能エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を反応させ、生じた水酸基に2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有感光性樹脂。

【0027】

(4) 1分子中に複数のフェノール性水酸基を有する化合物とエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート化合物とを反応させて得られる反応生成物

50

に不飽和基含有モノカルボン酸を反応させ、得られる反応生成物に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。

【0028】

(5) ジイソシアネートと、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビシレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂等の2官能エポキシ樹脂の(メタ)アクリレートもしくはその部分酸無水物変性物、カルボキシル基含有ジアルコール化合物およびジオール化合物の重付加反応によるカルボキシル基含有感光性ウレタン樹脂。

【0029】

(6) (メタ)アクリル酸等の不飽和カルボン酸と、スチレン、 α -メチルスチレン、低級アルキル(メタ)アクリレート、イソブチレン等の不飽和基含有化合物との共重合により得られるカルボキシル基含有非感光性樹脂。

【0030】

(7) 脂肪族ジイソシアネート、分岐脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート等のジイソシアネートと、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等のカルボキシル基含有ジアルコール化合物およびポリカーボネート系ポリオール、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、アクリル系ポリオール、ビスフェノールA系アルキレンオキシド付加体ジオール、フェノール性ヒドロキシル基およびアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物等のジオール化合物の重付加反応によるカルボキシル基含有非感光性ウレタン樹脂。

【0031】

(8) 後述するような2官能オキセタン樹脂にアジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸を反応させ、生じた1級の水酸基に無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等の2塩基酸無水物を付加させたカルボキシル基含有非感光性ポリエステル樹脂。

【0032】

(9) 前記(5)または(7)の樹脂の合成中に、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート等の分子内に1つの水酸基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を加え、末端(メタ)アクリル化したカルボキシル基含有感光性ウレタン樹脂。

【0033】

(10) 前記(5)または(7)の樹脂の合成中に、イソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリアクリレートの等モル反応物など、分子内に1つのイソシアネート基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を加え末端(メタ)アクリル化したカルボキシル基含有感光性ウレタン樹脂。

【0034】

(11) 上記(1)～(10)の樹脂にさらに1分子内に1つのエポキシ基と1つ以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を付加してなるカルボキシル基含有感光性樹脂。

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、メタクリレートおよびそれらの混合物を総称する用語で、他の類似の表現についても同様である。

【0035】

前記のようなカルボキシル基含有樹脂は、バックボーン・ポリマーの側鎖に多数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像が可能になる。

また、前記カルボキシル基含有樹脂の酸価は、40～200mg KOH/gの範囲が適当であり、より好ましくは45～120mg KOH/gの範囲である。カルボキシル基含有樹脂の酸価が40mg KOH/g未満であるとアルカリ現像が困難となり、一方、200mg 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。

10

20

30

40

50

【0036】

また、前記カルボキシル基含有樹脂の重量平均分子量は、樹脂骨格により異なるが、一般的に2,000～150,000、さらには5,000～100,000の範囲にあるものが好ましい。重量平均分子量が2,000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150,000を超えると、現像性が著しく悪くなるることがあり、貯蔵安定性が劣ることがある。

【0037】

このようなカルボキシル基含有樹脂の配合量は、全組成物中に、20～60質量%、好ましくは30～50質量%の範囲が適当である。カルボキシル基含有樹脂の配合量が上記範囲より少ない場合、被膜強度が低下したりするので好ましくない。一方、上記範囲より多い場合、組成物の粘性が高くなったり、塗布性等が低下するので好ましくない。

【0038】

これらカルボキシル基含有樹脂は、前記列举したものに限らず使用することができ、1種類を単独で用いてもよく、複数種を混合しても用いてもよい。特に前記カルボキシル基含有樹脂の中で芳香環を有している樹脂が屈折率が高く、解像性に優れるので好ましく、さらにノボラック構造を有しているものが解像性だけでなく、PCTやクラック耐性に優れているので好ましい。中でも、カルボキシル基含有感光性樹脂(1)、(2)は、PCT耐性などの諸特性を満足しながら、解像性にも優れたソルダーレジストを得ることができるため好ましい。

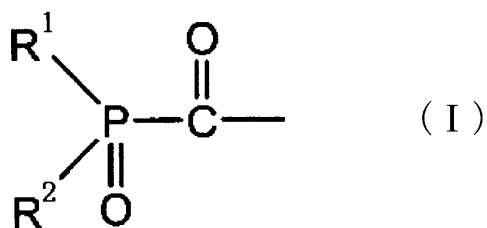
【0039】

〔(B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤〕

上記(B)アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、光重合開始剤や光ラジカル発生剤として公知のアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤であればいずれでもよい。具体例としては、(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、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、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、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルル-ペンチルホスフィンオキサイド、2-メチルベンゾイルジ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フェニルホスフィン酸メチルエステル、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)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ートなどが挙げられる。市販品としては、BASF社製のルシリンTPO、ルシリンTPO-L、LR8953X、イルガキュアー819、イルガキュアー1700などが挙げられる。

【0040】

上記(B)アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、下記一般(I)で表される基を有するアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤が好ましい。



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素原子数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素原子数1～6の直鎖状または分岐状のアルコキシ基、炭素原子数5～20のシクロアルキル基、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか1種で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基、または、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか1種で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアリールカルボニル基を表す。)

【0041】

上記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられる。上記炭素原子数1～6の直鎖状または分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられる。上記炭素原子数1～6の直鎖状または分岐状のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基等が挙げられる。上記炭素原子数5～20のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基や、これらのシクロアルキル基がアルキル基、アルコキシ基等で置換されたものが挙げられる。上記アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか1種で置換されていてもよい炭素原子数6～20のアリール基としては、フェニル基、ナフチル基や、これらのアリール基が、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか1種で置換されたものが挙げられる。上記アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか1種で置換されていてもよい炭素原子数7～20のアリールカルボニル基は、A-(C=O)-(A)は、上記アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか1種で置換されていてもよいアリール基を表す)で表される基であり、具体的には、ベンジル基、トリメチルベンジル基等が挙げられる。

10

【0042】

上記(B)アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤は、1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。本発明の光硬化性樹脂組成物中の、上記(B)アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤の含有量は、(A)カルボキシ基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは0.5～50質量部であり、より好ましくは1～30質量部である。

20

【0043】

[(C)チタノセン系光重合開始剤]

(C)チタノセン系光重合開始剤としては、チタノセン構造を有し、400～700nmの光吸収波長において感光可能な公知の光重合開始剤をいずれも用いることができる。チタノセン系光重合開始剤の具体例としては、例えば、ビス(シクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(2-(1-ピル-1-イル)エチル)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-3-(3-(1-ピル-1-イル)プロピル)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-3-(1-ピル-1-イル)メチル)フェニル]チタニウム、ビス(メチルシクロペンタジエニル)-ビス[2, 6-ジフルオロ-3-(1-ピル-1-イル)メチル)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-3-(2, 5-ジメチル-1-ピル-1-イル)メチル)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-3-(2-イソプロピル-5-メチル-1-ピル-1, 6-イル)メチル)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-3-(2-(2-メトキシエチル)-5-メチル-1-ピル-1-イル)メチル)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-3-(3-トリメチルシリル-2, 5-ジメチル-1-ピル-1-イル)メチル)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-3-(2, 5-ジメチル-3-(ビス(2-メトキシエチル)アミノメチル)-1-ピル-1-イル)メチル)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-3-(2, 5-ビス(モルホリノメチル)-1-ピル-1-イル)メチル)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-3-(2, 5-ジメチル-3-(1, 3-ジオキサラン-2-イル)-1-ピル-1-イル)メチル)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-4-(2, 5-ジメチル-1-ピル-1-イル)メチル)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-3-メチル-4-(2-(1-ピル-1-イル)エチル)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

30

40

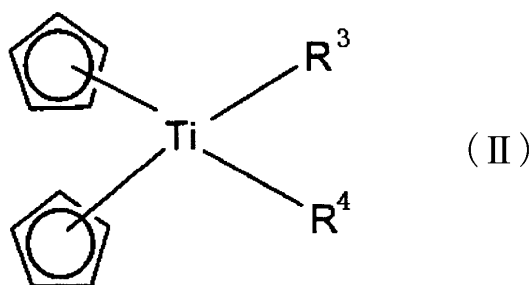
50

ルオロ-3-((2, 3, 4, 5-テトラメチル-1-ピル-1-イル) メチル) 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, 5, 6-テトラフルオロ-4-(3-(1-ピル-1-イル) プロピル) 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-3-(2-(1-ピル-1-イル) プロピル) 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-3-(1-メチル-2-(1-ピル-1-イル) エチル) 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-3-(3-(2-イソインドル-2-イル) プロピル) 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-3-(2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-イソインドル-2-イル) エチル) 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-3-(6-(9-カルバゾル-9-イル) ヘキシル) 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-3-(3-(2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9-オクタヒドロ-1-カルバゾル-9-イル) プロピル) 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-3-(3-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-2-メチル-1-インドル-1-イル) プロピル) 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-3-((アセチルアミノ) メチル) 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-3-(2-(プロピオニルアミノ) エチル) 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-3-(3-(アセチルアミノ) プロピル) 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-3-(4-(ビバロイルアミノ) ブチル) 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-3-(2-(2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) エチル) 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-3-(3-(ベンゾイルアミノ) プロピル) 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-3-((2, 2-ジメチルペンタノイルアミノ) メチル) 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-3-(2-(2, 2-ジメチル-3-クロロプロパノイルアミノ) エチル) 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-3-((2, 2-ジメチル-3-エトキシプロパノイルアミノ) メチル) 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-3-(2-(ラウロイルアミノ) エチル) 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-3-(2-(N-アリルメチルスルホニルアミノ) エチル) 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-3-(3-(N-イソブチルフェニルスルホニルアミノ) プロピル) 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-3-((メチルスルホニルアミノ) メチル) 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-3-(3-(エチルスルホニルアミノ) プロピル) 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-3-(2-(ブチルスルホニルアミノ) エチル) 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-3-(4-(トリルスルホニルアミノ) プロピル) フェニル] チタニウム、ビス(η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)-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る。これらのチタノセン系光重合開始剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。市販品としては、例えば、BASFジャパン社製のイルガキュア-784が挙げられる。

【0044】

また、(C) チタノセン系光重合開始剤として、下記一般式(I I)で表される化合物が好ましく、下記一般式(I I I)で表される化合物がより好ましい。

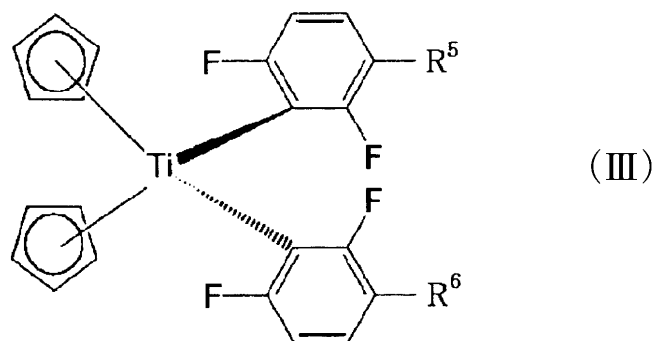
【0045】



(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシアルキルカルボニル基、アリール基および複素環基から選ばれる 1 種以上の置換基で置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基を表す。)

10

【0046】



20

(式中、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に、炭素原子数 2 ～ 14 の直鎖状または分岐状のアルキルカルボニル基、炭素原子数 3 ～ 14 のアルコキシアルキルカルボニル基、または、ヘテロ原子として窒素原子、硫黄原子または酸素原子を有する 5 員環または 6 員環の複素環基を表す。)

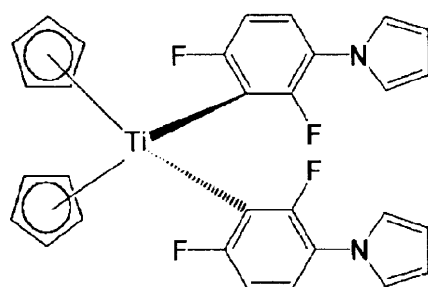
【0047】

上記ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基としては、上記したものと同様のものを挙げることができる。上記アルキルカルボニル基は、カルボニル基に、上記したアルキル基が結合したものである。上記アルコキシアルキルカルボニル基は、カルボニル基に、アルコキシ基で置換されたアルキル基が結合したものである。ヘテロ原子として窒素原子、硫黄原子または酸素原子を有する 5 員環または 6 員環の複素環基としては、ピロリジン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロチオフェン、ピロール、フラン、チオフェン、ピペリジン、テトラヒドロピラン、ピリジン等が挙げられる。

30

【0048】

上記 (C) チタノセン系光重合開始剤としては、下記式で表される化合物が特に好ましい。



40

【0049】

上記チタノセン系光重合開始剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の光硬化性樹脂組成物中の (C) チタノセン系光重合開始剤の含

50

有量としては、(A)カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部であり、より好ましくは0.01~8質量部である。

また、(B):(C)の好適な割合としては1:0.01~1:1、より好ましくは1:0.01~1:0.5である。

【0050】

〔(D)感光性モノマー〕

(D)感光性モノマーは、分子中にエチレン性不飽和基を有する化合物であり、光硬化性樹脂組成物の粘度調整、光硬化性の促進や現像性の向上の為に用いられる。このような化合物としては、慣用公知のポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、カーボネート(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートが使用でき、具体的には、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、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；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またはこれらのエチレオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物、もしくはε-カプロラクトン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、およびこれらのフェノール類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；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多価アクリレート類；上記に限らず、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートジオール、水酸基末端ポリブタジエン、ポリエステルポリオールなどのポリオールを直接アクリレート化、もしくは、ジイソシアネートを介してウレタンアクリレート化したアクリレート類およびメラミンアクリレート、および上記アクリレートに対応する各メタアクリレート類の少なくとも何れか1種などが挙げられる。

【0051】

さらに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等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等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等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等が挙げられる。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。

【0052】

上記のような分子中にエチレン性不飽和基を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。特に1分子内に4個から6個のエチレン性不飽和基を有する化合物が光反応性と解像性の観点から好ましく、さらに1分子内に2個のエチレン性不飽和基を有する化合物を用いると、硬化物の線熱膨張係数が低下し、PCT時における剥がれの発生が低減されることから好ましい。

【0053】

上記のような分子中にエチレン性不飽和基を有する化合物の配合量は、前記(A)カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、5~100質量部が好ましい。配合量が、5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り、パターン形成が困難となることがある。一方、100質量部を超えた場合、希アルカリ水溶液に対する溶解性が低下して、塗膜が脆くなることがある。より好ましくは、1~70質量部である。

【0054】

〔（E）重合禁止剤〕

本発明の光硬化性樹脂組成物は、組成物の保存安定性向上のため、（E）重合禁止剤を添加することが好ましい。（E）重合禁止剤としては、慣用公知の（熱）重合禁止剤を用いることができる。（E）重合禁止剤としては、例えば、フェノチアジン、ヒドロキノン、N-フェニルナフチルアミン、クロラニール、ピロガロール、ベンゾキノン、ト-ブチルカテコール、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒ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、ナフトキノンまたはナフトキノン誘導体、例えば、4-メトキシ-1-ナフトール、2-ヒドロキシ1, 4-ナフトキノン等が挙げられ、中でもナフトキノンまたはナフトキノン誘導体が好ましい。

10

【0055】

上記重合禁止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明の光硬化性樹脂組成物中の重合禁止剤の含有量としては、（A）カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～5質量部であり、より好ましくは0.05～3質量部である。

【0056】

（その他の光重合開始剤）

本発明の光硬化性樹脂組成物は、その効果を阻害しない限りにおいて、上記したアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤以外の光重合開始剤を含んでいてもよい。そのような光重合開始剤としては、オキシムエステル基を有するオキシムエステル系光重合開始剤、アルキルフェノン系光重合開始剤、α-アミノアセトフェノン系光重合開始剤を挙げることができる。

20

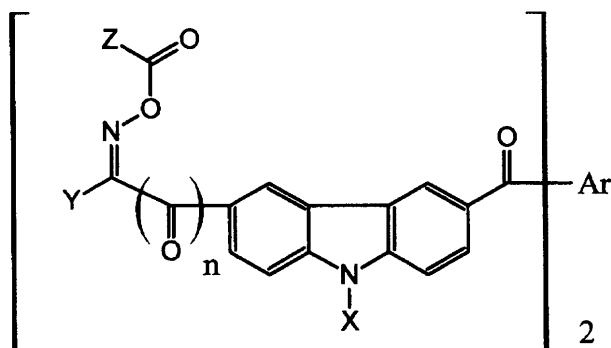
【0057】

特に、上記オキシムエステル系開始剤が添加量も少なくても済み、アウトガスが抑えられるため、PCT耐性やクラック耐性に効果があり好ましい。

【0058】

オキシムエステル系光重合開始剤としては、市販品として、BASFジャパン社製のCGI-325、イルガキュアー OXE01、イルガキュアー OXE02、ADEKA社製N-1919、NCI-831などが挙げられる。また、分子内に2個のオキシムエステル基を有する光重合開始剤も好適に用いることができ、具体的には、下記一般式で表されるカルバゾール構造を有するオキシムエステル化合物が挙げられる。

30



40

（式中、Xは、水素原子、炭素原子数1～17のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、フェニル基、フェニル基（炭素原子数1～17のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1～8のアルキル基を持つアルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基により置換されている）、ナフチル基（炭素原子数1～17のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1～8のアルキル基を持つアルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基により置換されている）を表し、Y、Zはそれぞれ、水素原子、炭素原子数1～17のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、ハロゲン基、フェニル基、フェニル基（炭素原子数1～17のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1～8のアルキル基を持つアルキルア

50

ミノ基またはジアルキルアミノ基により置換されている)、ナフチル基(炭素原子数1~17のアルキル基、炭素原子数1~8のアルコキシ基、アミノ基、炭素原子数1~8のアルキル基を持つアルキルアミノ基またはジアルキルアミノ基により置換されている)、アンスリル基、ピリジル基、ベンゾフリル基、ベンゾチエニル基を表し、Arは、結合か、炭素原子数1~10のアルキレン、ビニレン、フェニレン、ビフェニレン、ピリジレン、ナフチレン、チオフェン、アントリレン、チエニレン、フリレン、2,5-ピロールジイル、4,4'-スチルベンジイル、4,2'-スチレンジイルで表し、nは0か1の整数である。)

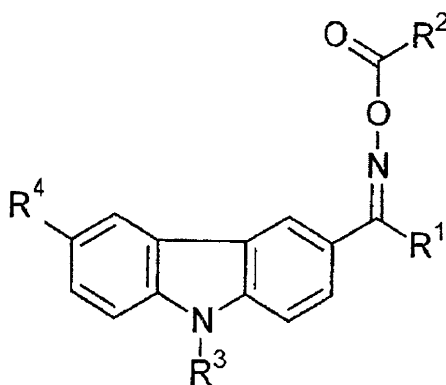
【0059】

特に、前記一般式中、X、Yが、それぞれメチル基またはエチル基であり、Zはメチルまたはフェニルであり、nは0であり、Arは、結合か、フェニレン、ナフチレン、チオフェンまたはチエニレンであることが好ましい。

10

【0060】

また、好ましいカルバゾールオキシムエステル化合物として、下記一般式で表すことができる化合物を挙げることができる。



20

(式中、R¹は、炭素原子数1~4のアルキル基、または、ニトロ基、ハロゲン原子もしくは炭素原子数1~4のアルキル基で置換されていてもよいフェニル基を表す。

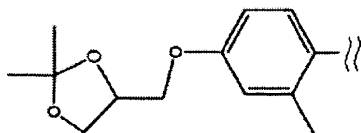
R²は、炭素原子数1~4のアルキル基、炭素原子数1~4のアルコキシ基、または、炭素原子数1~4のアルキル基もしくはアルコキシ基で置換されていてもよいフェニル基を表す。

30

R³は、酸素原子または硫黄原子で連結されていてもよく、フェニル基で置換されていてもよい炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数1~4のアルコキシ基で置換されていてもよいベンジル基を表す。

R⁴は、ニトロ基、または、X-C(=O)-で表されるアシル基を表す。

Xは、炭素原子数1~4のアルキル基で置換されていてもよいアリール基、チエニル基、モルホリノ基、チオフェニル基、または、下記式で示される構造を表す。)



40

【0061】

その他、特開2004-359639号公報、特開2005-097141号公報、特開2005-220097号公報、特開2006-160634号公報、特開2008-094770号公報、特表2008-509967号公報、特表2009-040762号公報、特開2011-80036号公報記載のカルバゾールオキシムエステル化合物等を挙げることができる。

【0062】

アルキルフェノン系光重合開始剤の市販品としてはBASFジャパン社製イルガキュア

50

ー184、ダロキュアー1173、イルガキュアー2959、イルガキュアー127などの α -ヒドロキシアルキルフェノンタイプが挙げられる。

【0063】

α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤としては、具体的には2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)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、BASFジャパン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。

10

【0064】

また、光重合開始剤としてはBASFジャパン製のイルガキュア389も好適に用いることが出来る。

【0065】

(光開始助剤、増感剤)

本発明の光硬化性樹脂組成物は、その効果を阻害しない限りにおいて、光重合開始剤他に、光開始助剤、増感剤を用いることができる。好適に用いることができる光開始助剤および増感剤としては、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、3級アミン化合物、およびキサントン化合物などを挙げることができる。

20

【0066】

ベンゾイン化合物としては、具体的には、例えばベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどが挙げられる。

【0067】

アセトフェノン化合物としては、具体的には、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などが挙げられる。

【0068】

アントラキノン化合物としては、具体的には、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-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノンなどが挙げられる。

30

【0069】

チオキサントン化合物としては、具体的には、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などが挙げられる。

【0070】

ケタール化合物としては、具体的には、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などが挙げられる。

【0071】

ベンゾフェノン化合物としては、具体的には、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などが挙げられる。

40

【0072】

3級アミン化合物としては、具体的には、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、市販品では、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン(日本曹達(株)製ニッソキュアーMABP)、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン(保土ヶ谷化学(株)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)などのジアルキルアミノ基含有クマリン化合物、

50

4-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬（株）製カヤキュアー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ー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-ブトキシ）エチル（インターナショナルバイオー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amilエチルエステル（日本化薬（株）製カヤキュアー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Esol 507）、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン（保土ヶ谷化学（株）製EAB）などが挙げられる。

【0073】

これらのうち、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。特に、チオキサントン化合物が含まれることが、深部硬化性の面から好ましい。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などのチオキサントン化合物を含むことが好ましい。

10

【0074】

このようなチオキサントン化合物の配合量としては、前記カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、20質量部以下であることが好ましい。チオキサントン化合物の配合量が20質量部を超えると、厚膜硬化性が低下するとともに、製品のコストアップに繋がる。より好ましくは10質量部以下である。

【0075】

また、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350～450nmの範囲内にあるジアルキルアミノ基含有クマリン化合物およびケトクマリン類が特に好ましい。

20

【0076】

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。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350～410nmと紫外線領域にあるため、着色が少なく、無色透明な光硬化性組成物のもとより、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-2H-1-ベンゾピラン-2-オンが、波長400～410nm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。

30

【0077】

このような3級アミン化合物の配合量としては、前記（A）カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、0.1～20質量部であることが好ましい。3級アミン化合物の配合量が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。一方、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。より好ましくは0.1～10質量部である。

【0078】

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

40

このような光重合開始剤、光開始助剤、および増感剤の総量は、前記（A）カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して35質量部以下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。

【0079】

本発明の光硬化性樹脂組成物には、熱硬化成分を加えることができる。熱硬化成分を加えることにより耐熱性が向上することが期待できる。本発明に用いられる熱硬化成分としては、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体等のアミノ樹脂、ブロックイソシアネート化合物、シクロカーボネート化合物、多官能エ

50

ポキシ化合物、多官能オキセタン化合物、エピスルフィド樹脂、ビスマレイミド、カルボジイミド樹脂等の公知の熱硬化性樹脂が使用できる。特に好ましいのは、分子中に複数の環状エーテル基および環状チオエーテル基（以下、環状（チオ）エーテル基と略す）の少なくとも何れか１種を有する熱硬化成分である。

【００８０】

上記の分子中に複数の環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化成分は、分子中に３、４または５員環の環状（チオ）エーテル基のいずれか一方または２種類の基を複数有する化合物であり、例えば、分子内に複数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、分子内に複数のオキセタニル基を有する化合物、すなわち多官能オキセタン化合物、分子内に複数の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樹脂等が挙げられる。

10

【００８１】

前記多官能エポキシ化合物としては、ＡＤＥＫＡ社製のアダカサイザーＯ－１３０Ｐ、アダカサイザーＯ－１８０Ａ、アダカサイザーＤ－３２、アダカサイザーＤ－５５等のエポキシ化植物油；三菱化学社製のｊＥＲ８２８、ｊＥＲ８３４、ｊＥＲ１００１、ｊＥＲ１００４、ダイセル化学工業社製のＥＨＰＥ３１５０、ＤＩＣ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、住友化学工業社製のスミーエポキシ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；ＹＤＣ－１３１２、ヒドロキノ型エポキシ樹脂、ＹＳＬＶ－８０ＸＹビスフェノール型エポキシ樹脂、ＹＳＬＶ－１２０ＴＥチオエーテル型エポキシ樹脂（いずれも東都化成社製）；三菱化学社製のｊＥＲＹＬ９０３、ＤＩＣ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、住友化学工業社製のスミーエポキシ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）のブロム化エポキシ樹脂；三菱化学社製のｊＥＲ１５２、ｊＥＲ１５４、ダウケミカル社製のＤ．Ｅ．Ｎ．４３１、Ｄ．Ｅ．Ｎ．４３８、ＤＩＣ社製のエピクロンＮ－７３０、エピクロンＮ－７７０、エピクロンＮ－８６５、東都化成社製のエポトートＹＤＣＮ－７０１、ＹＤＣＮ－７０４、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ーエポキシ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；日本化薬社製ＮＣ－３０００、ＮＣ－３１００等のビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂；ＤＩＣ社製のエピクロン８３０、三菱化学社製ｊＥＲ８０７、東都化成社製のエポトートＹＤＦ－１７０、ＹＤＦ－１７５、ＹＤＦ－２００４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；三菱化学社製のｊＥＲ６０４、東都化成社製のエポトートＹＨ－４３４、住友化学工業社製のスミーエポキシ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；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等（何れも商品名）の脂環式エポキシ樹脂；三菱化学社製の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；三菱化学社製のＹＬ－６０５６、ＹＸ－４０００、ＹＬ－６１２１（何れも商品名）等のビスフェノール型もしくはビスフェノール型エポキシ樹脂またはそれらの混合物；日本化薬社製ＥＢＰＳ－２００、ＡＤＥＫＡ社製ＥＰＸ－３０、ＤＩＣ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；三菱化学社製のｊＥＲ１５７Ｓ（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；三菱化学社製のｊＥＲＹＬ－９３１等（何

20

30

40

50

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;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ールエタン樹脂;新日鐵化学社製ESN-190、ESN-360、DIC社製HP-4032、EXA-4750、EXA-4700等のナフタレン基含有エポキシ樹脂;DIC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、単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも特にノボラック型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂またはそれらの混合物が好ましい。

10

【0082】

多官能オキセタン化合物としては、例えば、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また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、またはシルセスキオキサン等の水酸基を有する樹脂とのエーテル化物等が挙げられる。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

【0083】

分子中に複数の環状チオエーテル基を有する化合物としては、例えば、三菱化学社製のビスフェノールA型エビスルフィド樹脂YL7000等が挙げられる。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ビスルフィド樹脂なども用いることができる。

30

【0084】

このような分子中に複数の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化成分の配合量は、前記(A)カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基1当量に対して、0.6~2.5当量が好ましい。配合量が0.6未満である場合、硬化物中にカルボキシル基が残り、耐熱性、耐アルカリ性、電気絶縁性等が低下する。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、塗膜の強度等が低下する。より好ましくは、0.8~2.0当量である。

40

【0085】

さらに、他の熱硬化成分としては、メラミン誘導体、ベンゾグアナミン誘導体等のアミノ樹脂が挙げられる。例えばメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物およびメチロール尿素化合物等がある。さらに、アルコキシメチル化メラミン化合物、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン化合物、アルコキシメチル化グリコールウリル化合物およびアルコキシメチル化尿素化合物は、それぞれのメチロールメラミン化合物、メチロールベンゾグアナミン化合物、メチロールグリコールウリル化合物およびメチロール尿素化合物のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。このアルコキシメチル基の種類については特に限定されるものではなく、例えばメトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブト

50

キシメチル基等とすることができる。特に人体や環境に優しいホルマリン濃度が0.2%以下のメラミン誘導体が好ましい。

【0086】

これらの市販品としては、例えば、サイメル300、同301、同303、同370、同325、同327、同701、同266、同267、同238、同1141、同272、同202、同1156、同1158、同1123、同1170、同1174、同UFR65、同300（いずれも三井サイアナミッド社製）、ニカラックMx-750、同Mx-032、同Mx-270、同Mx-280、同Mx-290、同Mx-706、同Mx-708、同Mx-40、同Mx-31、同Ms-11、同Mw-30、同Mw-30HM、同Mw-390、同Mw-100LM、同Mw-750LM、（いずれも三和ケミカル社製）等を挙げることができる。このような熱硬化成分は単独または2種以上を併用することができる。

10

【0087】

本発明の光硬化性樹脂組成物には、1分子内に複数のイソシアネート基またはブロック化イソシアネート基を有する化合物を加えることができる。このような1分子内に複数のイソシアネート基またはブロック化イソシアネート基を有する化合物としては、ポリイソシアネート化合物、またはブロックイソシアネート化合物等が挙げられる。なお、ブロック化イソシアネート基とは、イソシアネート基がブロック剤との反応により保護されて一時的に不活性化された基であり、所定温度に加熱されたときにそのブロック剤が解離してイソシアネート基が生成する。上記ポリイソシアネート化合物、またはブロックイソシアネート化合物を加えることにより硬化性および得られる硬化物の強靱性を向上することが確認された。

20

【0088】

このようなポリイソシアネート化合物としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートまたは脂環式ポリイソシアネートが用いられる。

芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、例えば、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、o-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネートおよび2,4-トリレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0089】

脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、4,4-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）およびイソホロンジイソシアネート等が挙げられる。

30

【0090】

脂環式ポリイソシアネートの具体例としてはビスシクロヘプタントリイソシアネートが挙げられる。並びに先に挙げられたイソシアネート化合物のアダクト体、ビューレット体およびイソシアヌレート体等が挙げられる。

【0091】

ブロックイソシアネート化合物としては、イソシアネート化合物とイソシアネートブロック剤との付加反応生成物が用いられる。ブロック剤と反応し得るイソシアネート化合物としては、例えば、上述のポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

40

【0092】

イソシアネートブロック剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、クロロフェノールおよびエチルフェノール等のフェノール系ブロック剤；ε-カプロラクタム、δ-パレロラクタム、γ-ブチロラクタムおよびβ-プロピオラクタム等のラクタム系ブロック剤；アセト酢酸エチルおよびアセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレング

50

リコールモノメチルエーテル、ベンジルエーテル、グリコール酸メチル、グリコール酸ブチル、ジアセトンアルコール、乳酸メチルおよび乳酸エチル等のアルコール系ブロック剤；ホルムアルデヒドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、シクロヘキサノオキシム等のオキシム系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、トールブチルメルカプタン、チオフェノール、メチルチオフェノール、エチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系ブロック剤；コハク酸イミドおよびマレイン酸イミド等のイミド系ブロック剤；キシリジン、アニリン、ブチルアミン、ジブチルアミン等のアミン系ブロック剤；イミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；メチレンイミンおよびプロピレンイミン等のイミン系ブロック剤等が挙げられる。

10

【0093】

ブロックイソシアネート化合物は市販のものであってもよく、例えば、スミジュールBL-3175、BL-4165、BL-1100、BL-1265、デスモジュールTPLS-2957、TPLS-2062、TPLS-2078、TPLS-2117、デスモサム2170、デスモサム2265（いずれも住友バイエルウレタン社製）、コロネート2512、コロネート2513、コロネート2520（いずれも日本ポリウレタン工業社製）、B-830、B-815、B-846、B-870、B-874、B-882（いずれも三井武田ケミカル社製）、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80T（いずれも旭化成ケミカルズ社製）等が挙げられる。なお、スミジュールBL-3175、BL-4265はブロック剤としてメチルエチルオキシムを用いて得られるものである。このような1分子内に複数のイソシアネート基、またはブロック化イソシアネート基を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0094】

このような1分子内に複数のイソシアネート基またはブロック化イソシアネート基を有する化合物の配合量は、前記（A）カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、1～100質量部が好ましい。配合量が1質量部未満の場合、十分な塗膜の強靱性が得られない。一方、100質量部を超えた場合、保存安定性が低下する。より好ましくは、2～70質量部である。

【0095】

30

（熱硬化触媒）

分子中に複数の環状（チオ）エーテル基を有する熱硬化成分を使用する場合、熱硬化触媒を含有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等が挙げられる。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-CAT（登録商標）3503N、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およびその塩）等が挙げられる。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およびオキセタン基の少なくとも何れか1種とカルボキシル基の反応を促進するものであればよく、単独または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

40

50

ートリアジン、2-ビニル-2,4-ジアミノ-S-ートリアジン、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-ートリアジン・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-ートリアジン・イソシアヌル酸付加物等のS-ー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熱硬化触媒と併用する。

【0096】

これら熱硬化触媒の配合量は、通常の量的割合で充分であり、例えば前記(A)カルボキシル基含有樹脂または分子中に複数の環状(チオ)エーテル基を有する熱硬化成分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。

【0097】

(無機フィラー)

本発明の光硬化性樹脂組成物は、無機フィラーを含有することが好ましい。無機フィラーは、光硬化性樹脂組成物の硬化物の硬化収縮を抑制し、密着性、硬度などの特性を向上させるために使用される。無機フィラーとしては、例えば、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、無定形シリカ、結晶性シリカ、ノイブルグ珪土、溶融シリカ、球状シリカ、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、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、等が挙げられる。

【0098】

また、本発明の光硬化性樹脂組成物は、さらに、屈折率が1.50~1.65の範囲にあるフィラーを含むことが好ましい。特に、屈折率が1.50~1.65の範囲にあるフィラーが、Ba、MgおよびAlの少なくとも何れか1種を含むことが好ましい。

【0099】

上記無機フィラーの平均粒子径は5μm以下であることが好ましい。配合割合は、上記光硬化性樹脂組成物の全固形分を基準として75質量%以下が好ましく、より好ましくは0.1~60質量%である。無機フィラーの配合割合が75質量%を超えると、組成物の粘度が高くなり、塗布性が低下したり、光硬化性樹脂組成物の硬化物が脆くなることがある。

【0100】

(エラストマー)

本発明の光硬化性樹脂組成物には、官能基を有するエラストマーを添加することができる。官能基を有するエラストマーを加えることで、コーティング性が向上し、塗膜の強度も向上することが期待できる。官能基を有するエラストマーとしては、例えば商品名を挙げるとR-45HT、Poly bd HTP-9(以上、出光興産(株)製)、エポリード PB3600(ダイセル化学工業(株)製)、デナレックス R-45EPT(ナガセケムテックス(株)製)、Ricon 130、Ricon 131、Ricon 134、Ricon 142、Ricon 150、Ricon 152、Ricon 153、Ricon 154、Ricon 156、Ricon 157、Ricon 100、Ricon 181、Ricon 184、Ricon 130MA8、Ricon 130MA13、Ricon 130MA20、Ricon 131MA5、Ricon 131MA10、Ricon 131MA17、Ricon 131MA20、Ricon 184MA6、Ricon 156MA17(以上、サートマー社製)などがある。ポリエステル系エラストマー、ポリウレタン系エラストマー、ポリエステルウレタン系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、ポリエステルアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、オレフィン系エラストマーを用いることができる。また、種々の骨格を有するエポキシ樹脂の一部または全部のエポキシ基を両末端カルボン酸変性型ブタジエン-アクリロニトリルゴムで変性した樹脂なども使用できる。さらには、エポキシ含有ポリブタジエン系エラストマー、アクリル含有ポリブタジエン系エラストマー、水酸基含有ポリブタジエン系エラストマー、水酸基含有イソプレン系エラストマーなども使用することができる。これらエラストマーの配合量は、前記(A)カルボキシル基含有樹脂

10

20

30

40

50

100質量部に対して、好ましくは3～124質量部の範囲が適当である。また、これらのエラストマーは、1種を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0101】

(メルカプト化合物)

本発明で用いる光硬化性樹脂組成物には、必要に応じてメルカプト化合物を添加しても良い。メルカプト化合物を加えることにより、PCT耐性とHAST耐性が向上することが期待できる。これは、密着性が向上するためと考えられる。

【0102】

メルカプト化合物としては、例えばメルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、メルカプトブタノール、メルカプトプロパンジオール、メルカプトブタンジオール、ヒドロキシベンゼンチオールおよびその誘導体である、1-ブタンチオール、ブチル-3-メルカプトプロピオネート、メチル-3-メルカプトプロピオネート、2, 2-(エチレンジオキシ)ジエタンチオール、エタンチオール、4-メチルベンゼンチオール、ドデシルメルカプタン、プロパンチオール、ブタンチオール、ペンタンチオール、1-オクタチオール、シクロペンタンチオール、シクロヘキサチオール、チオグリセロール、4, 4-チオビスベンゼンチオール等が挙げられる。

【0103】

これらの市販品としては、例えばBMPA、MPM、EHMP、NOMP、MBMP、STMP、TMMP、PEMP、DPMP、およびTEMPIC(以上、堺化学工業(株)製)、カレンズMT-PE1、カレンズMT-BD1、およびカレンズ-NR1(以上、昭和電工(株)製)等を挙げることができる。

【0104】

さらに、複素環を有するメルカプト化合物として、例えば、メルカプト-4-ブチロラクトン(別名: 2-メルカプト-4-ブタノリド)、2-メルカプト-4-メチル-4-ブチロラクトン、2-メルカプト-4-エチル-4-ブチロラクトン、2-メルカプト-4-ブチロチオラクトン、2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-メトキシ-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-エトキシ-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-メチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-(2-メトキシ)エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、N-(2-エトキシ)エチル-2-メルカプト-4-ブチロラクタム、2-メルカプト-5-バレロラクトン、2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-メチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-(2-メトキシ)エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、N-(2-エトキシ)エチル-2-メルカプト-5-バレロラクタム、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルチオチアゾール、2-メルカプト-6-ヘキサノラクタム、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン(三協化成(株)製: 商品名ジスネットF)、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン(三協化成(株)製: 商品名ジスネットDB)、および2-アニリノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン(三協化成(株)製: 商品名ジスネットAF)等が挙げられる。

これらの中でも、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(川口化学工業(株)製: 商品名アクセルM)、3-メルカプト-4-メチル-4H-1, 2, 4-トリアゾール、5-メチル-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チオール、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾールが好ましい。

【0105】

このようなメルカプト化合物の配合量は、前記(A)カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、0.01質量部以上、10.0質量部以下が適当であり、さらに好ましくは0.05質量部以上、5質量部以下である。0.01質量部未満では、メルカプト化合物添加の効果としての密着性の向上が確認されず、一方、10.0質量部を超えると、光硬化性樹脂組成物の現像不良、乾燥管理幅の低下などを引き起こすおそれがあるので好ま

しくない。これらのメルカプト化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用することもできる。

【0106】

(着色剤)

さらに、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、赤、青、緑、黄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。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ことができる。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含有しないことが好ましい。

10

【0107】

赤色着色剤：

赤色着色剤としてはモノアゾ系、ジズアゾ系、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。

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。

ジズアゾ系：Pigment Red 37, 38, 41。

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。

20

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。

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。

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。

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。

30

アントラキノ系：Pigment Red 168、Pigment Red 177、Pigment Red 216、Solvent Red 149、Solvent Red 150、Solvent Red 52、Solvent Red 207。

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

【0108】

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、下記のようなものを挙げることができる：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。

40

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。

【0109】

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、アントラキノ系、ペリレン系があり、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

50

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。

【0110】

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、アントラキノ系等があり、具体的には以下のものが挙げられる。

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

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

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。 10

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。

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。

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。

【0111】

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よい。

具体的に例示すれば、Pigment Violet 19、23、29、32、36、38、42、Solvent Violet 3、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。 20

【0112】

前記したような着色剤は適宜配合できるが、前記（A）カルボキシル基含有樹脂または熱硬化性成分 100 質量部に対して、10 質量部以下とすることが好ましい。より好ましくは 0.1～5 質量部である。 30

【0113】

（有機溶剤）

さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記カルボキシル基含有樹脂の合成や組成物の調製のため、または基材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。

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 40 50

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である。このような有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合物として用いてもよい。

【0114】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、ラジカル補足剤、過酸化剤分解剤等の酸化防止剤、紫外線吸収剤、密着促進剤、微粉シリカ、有機ベントナイト、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤およびレベリング剤の少なくとも何れか1種、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、防錆剤、難燃剤等のような公知の添加剤類を配合することができる。

【0115】

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の方法により塗布し、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を形成できる。また、上記組成物をキャリア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ドライフィルムの場合、ラミネーター等により光硬化性樹脂組成物層が基材と接触するように基材上に張り合わせた後、キャリアフィルムを剥がすことにより、樹脂絶縁層を形成できる。

【0116】

上記基材としては、予め回路形成されたプリント配線板やフレキシブルプリント配線板の他、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・ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンオキシド・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。

【0117】

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ブンなど（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。

【0118】

本発明の光硬化性樹脂組成物を塗布し、溶剤を揮発乾燥した後に得られた塗膜に対し、露光（活性エネルギー線の照射）を行うことにより、露光部（活性エネルギー線により照射された部分）が硬化する。また、接触式（または非接触方式）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により直接パターン露光し、未露光部を希アルカリ水溶液（例えば0.3～3wt%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。

【0119】

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、高圧水銀灯ランプ、超高圧水銀灯ランプ、メタルハライドランプ、水銀ショートアークランプ等を搭載し、350～450nmの範囲で紫外線を照射する装置であればよく、さらに、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）も用いることができる。直描機のレーザー光源としては、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。画像形成のための露光量は膜厚等によって異なるが、一般には20～800mJ/cm²、好ましくは20～600mJ/cm²の範囲内とすることができる。

【0120】

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

10

20

30

40

50

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。

【0121】

本発明の光硬化性樹脂組成物は、プリント配線板の永久被膜として好適であり、中でもソルダーレジストや層間絶縁材料として好適である。

【実施例】

【0122】

以下、実施例、比較例により本発明を更に詳細に説明する。本発明は以下の実施例、比較例に限定されることはない。

【0123】

(合成例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にオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(DIC社製、EPICLON N-695、軟化点95℃、エポキシ当量214、平均官能基数7.6)1070g、アクリル酸360g、およびヒドロキノン1.5gを仕込み、100℃に加熱攪拌し、均一溶解した。次いで、トリフェニルホスフィン4.3g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)415g、テトラヒドロ無水フタル酸456.0gを仕込み、110℃で4時間反応を行い、冷却後、固形分酸価89mg KOH/g、固形分65%のカルボキシル基含有樹脂を得た。これを樹脂溶液A-1とする。

【0124】

(合成例2)

温度計、窒素導入装置兼アルキレンオキシド導入装置および攪拌装置を備えたオートクレーブに、ノボラック型クレゾール樹脂(昭和電工(株)製、商品名「ショーノールCRG951」、OH当量:119.4)119.4g、水酸化カリウム1.19gおよびトルエン119.4gを仕込み、攪拌しつつ系内を窒素置換し、加熱昇温した。次に、プロピレンオキシド63.8gを徐々に滴下し、125~132℃、0~4.8kg/cm²で16時間反応させた。その後、室温まで冷却し、この反応溶液に89%リン酸1.56gを添加混合して水酸化カリウムを中和し、不揮発分62.1%、水酸基価が182.2g/eq.であるノボラック型クレゾール樹脂のプロピレンオキシド反応溶液を得た。これは、フェノール性水酸基1当量当りアルキレンオキシドが平均1.08モル付加しているものであった。得られたノボラック型クレゾール樹脂のアルキレンオキシド反応溶液293.0g、アクリル酸43.2g、メタンスルホン酸11.53g、メチルヒドロキノン0.18gおよびトルエン252.9gを、攪拌機、温度計および空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を10ml/分の速度で吹き込み、攪拌しながら、110℃で12時間反応させた。反応により生成した水は、トルエンとの共沸混合物として、12.6gの水が留出した。その後、室温まで冷却し、得られた反応溶液を15%水酸化ナトリウム水溶液35.35gで中和し、次いで水洗した。その後、エバポレーターにてトルエンをジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート118.1gで置換しつつ留去し、ノボラック型アクリレート樹脂溶液を得た。次に、得られたノボラック型アクリレート樹脂溶液332.5gおよびトリフェニルホスフィン1.22gを、攪拌器、温度計および空気吹き込み管を備えた反応器に仕込み、空気を10ml/分の速度で吹き込み、攪拌しながら、テトラヒドロフタル酸無水物60.8gを徐々に加え、95~101℃で6時間反応させた。固形物の酸価88mg KOH/g、固形分71%のカルボキシル基含有樹脂を得た。これを樹脂溶液A-2とする。

【0125】

上記樹脂溶液を用いて、表1に示す配合(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、実施例1~6、比較例1~6の光硬化性樹脂組成物を調製した。

なお、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

10

20

30

40

50

ータによる粒度測定にて評価したところ、それぞれ15 μm以下であった。

【0126】

【表1】

配合成分	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂溶液A-1	154	—	—	—	—	—	154	154	—	—		—
樹脂溶液A-2	—	141	141	141	141	141	—	—	141	141	141	141
光重合開始剤B-1	10	10	10	10	5	10	—	15	5	—	—	10
光重合開始剤B-2	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—
光重合開始剤B-3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	—	—	—	1.0	0.2	0.2
光重合開始剤B-4	—	—	—	—	—	—	15	—	10	—	10	—
重合禁止剤C-1	0.1	0.1	0.1	—	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	—
重合禁止剤C-2	—	—	—	1.0	0.5	0.5	—	—	—	—	—	—
フィラーD-1	80	—	80	80	80	50	80	80	80	80	80	80
フィラーD-2	—	—	—	—	—	30	—	—	—	—	—	—
フィラーD-3	—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—
感光性モノマー※1	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
熱硬化性樹脂※2	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
熱硬化性樹脂※3	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
熱硬化触媒※4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
顔料※5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
顔料※6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
シリコン系消泡剤	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
有機溶剤※7	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

10

20

30

40

50

光重合開始剤 B-1 : 2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド
 光重合開始剤 B-2 : ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィン
 光重合開始剤 B-3 : ビス (η⁵-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -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
 光重合開始剤 B-4 : 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

重合禁止剤 C-1 : 4-メトキシ 1-ナフトール 川崎化成工業社製キノパワー MNT

重合禁止剤 C-2 : フェノチアジン 精工化学社製

フィラー D-1 : 硫酸バリウム 堺化学工業社製 B-30

フィラー D-2 : シリカ アドマテック社製 SO-E2

フィラー D-3 : タルク 日本タルク社製 SG-2000

※1 : ジペンタエリストールヘキサアクリレート

※2 : フェノールノボラック型エポキシ樹脂

※3 : トリグリシジルイソシアヌレート

※4 : メラミン

※5 : Pigment Blue 15:3

※6 : Pigment Yellow 147

※7 : ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

【0127】

(特性評価)

上記各実施例および比較例それぞれの光硬化性樹脂組成物を基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥させた後、室温まで放冷する。この基板を高圧水銀灯搭載露光装置 (水銀ショートアークランプ搭載 オーク製作所社製露光機) を用いて最適露光量にて露光し、温度: 30℃、スプレー圧: 0.2MPa、現像液: 1質量%炭酸ナトリウム水溶液の条件で60秒間現像を行いパターンを得た。さらに、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、160℃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) について、以下のように特性を評価した。最適露光量は、露光の際にステップタブレット (Stouffer社 T4105C) を介して露光し、現像後に残存するステップタブレットの段数が8段の時を最適露光量とした。

【0128】

(解像性)

銅箔基板上に、評価用ネガマスクとしてビア開口径60μmを有するネガパターンを使用して光硬化性樹脂組成物の開口パターンを作製し、得られた評価基板の開口部のボトム部分での径を1000倍の走査型電子顕微鏡にて観察および測長を行い、以下の評価条件にて評価した。

◎ : 径が55μm超～60μm以下

○ : 径が50μm超～55μm以下

× : 径が50μm以下

【0129】

(密着性)

表面粗さRa=700nmの基板上に、評価用ネガマスクとしてライン幅100μmを有するネガパターンを使用して光硬化性樹脂組成物のラインパターンを作製し、得られた評価基板のラインの断面形状を光学顕微鏡にて観察を行い、以下の評価条件にて評価した。なお、剥がれ無しの一例を表す写真図を図1に、剥がれ有りの一例を表す写真図を図2に示す。図1、図2は、光硬化性樹脂組成物のラインパターンの断面形状を光学顕微鏡に接続したカメラで撮影した写真図である。剥がれ有りの写真では、ラインの両端が浮き上がっているような状態が見てとれる。

○ : 剥がれ無し

× : 剥がれ有り

【0130】

(HAST耐性)

クシ型電極（ライン／スペース＝50 μm ／50 μm ）が形成されたBT基板に、光硬化性樹脂組成物の硬化塗膜を形成し評価基板を作成した。この評価基板を、130℃、湿度85%の雰囲気下の高温高湿槽に入れ、電圧12Vを荷電し、168時間、槽内HAST試験を行った。168時間経過時の槽内絶縁抵抗値を下記の判断基準に従い評価した。

○：10⁸ Ω 超△：10⁶～10⁸ Ω ×：10⁶ Ω 未満

【0131】

(作業環境安定性)

実施例1～6、比較例1～6それぞれの光硬化性樹脂組成物を銅箔基板上にスクリーン印刷で全面塗布し、80℃の熱風循環式乾燥炉で30分間乾燥させた後、室温まで放冷する。この基板を照明がイエローランプ、室温25℃の実験室にて12時間放置した後、温度：30℃、スプレー圧：0.2MPa、現像液：1質量%炭酸ナトリウム水溶液で60秒間現像する。現像後の基板を下記の判断基準に従い評価した。残渣の発生は、イエローランプ下で光硬化反応が進行するということであり、安定性にかけるということである。

○：残渣なし

△：わずかに残渣あり

×：残渣あり

【0132】

【表2】

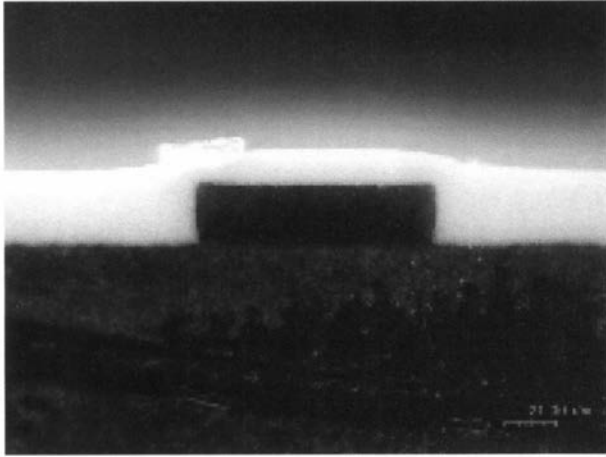
評価結果	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
解像性	○	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	×	×	○
密着性	○	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○	○
HAST耐性	△	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○	○
作業環境安定性	△	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×

【0133】

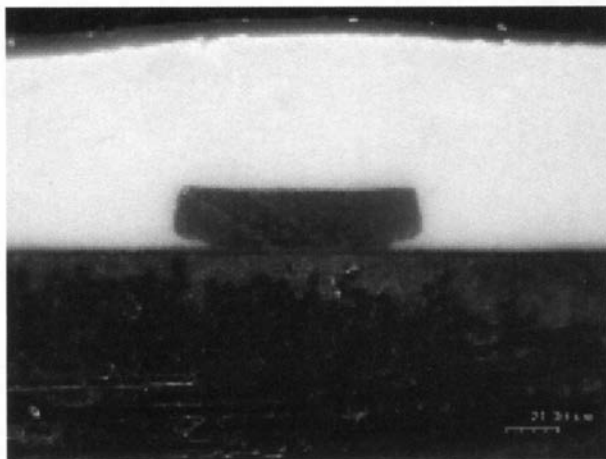
表2に示すように、実施例1から6までにおいては、何れも解像性および密着性に優れており、またHAST耐性や作業環境安定性においても問題なかった。

一方、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤およびチタノセン系光重合開始剤の少なくとも何れか1種を欠く比較例1から5までにおいては、各実施例に比して、解像性および密着性の少なくとも何れか1つの特性が劣ることとなった。また、重合禁止剤を欠く比較例6は、各実施例に比して、作業環境安定性が劣ることとなった。

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成25年4月23日(2013.4.23)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

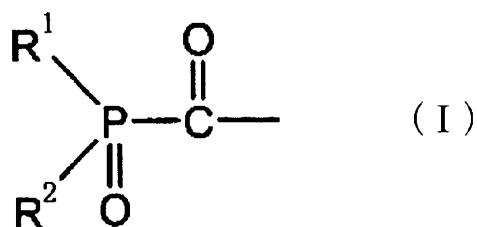
【請求項 1】

- (A) カルボキシル基含有樹脂、
- (B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、
- (C) チタノセン系光重合開始剤、
- (D) 感光性モノマー、
- (E) 重合禁止剤、および
- (F) 熱硬化成分

を含有することを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

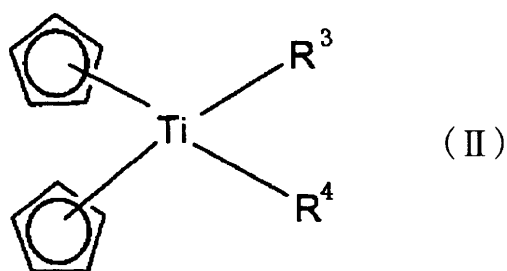
前記 (B) アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤が、下記一般式 (I) で表される部分構造を有する化合物であることを特徴とする請求項 1 記載の光硬化性樹脂組成物。



(式中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素原子数 1～6 の直鎖状または分岐状のアルキル基、炭素原子数 1～6 の直鎖状または分岐状のアルコキシ基、炭素原子数 5～20 のシクロアルキル基、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか 1 種で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基、または、アルキル基およびアルコキシ基の少なくとも何れか 1 種で置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のアリールカルボニル基を表す。)

【請求項 3】

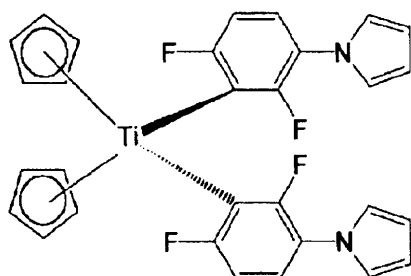
前記 (C) チタノセン系光重合開始剤が、下記一般式 (I I) で表される化合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光硬化性樹脂組成物。



(式中、 R^3 および R^4 はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシアルキルカルボニル基、アリール基および複素環基から選ばれる 1 種以上の置換基で置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のアリール基を表す。)

【請求項 4】

前記 (C) チタノセン系光重合開始剤が、下記式で表される化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物。



【請求項 5】

前記 (E) 重合禁止剤が、ナフタレン誘導体、ナフトキノンおよびナフトキノン誘導体の少なくとも何れか 1 種を含むことを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (A) カルボキシ基含有樹脂が、フェノール化合物を出発原料として得られるカルボキシ基含有樹脂を含むことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物を、フィルム上に塗布乾燥して

得られることを特徴とするドライフィルム。

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれか一項記載の光硬化性樹脂組成物、または請求項 7 記載のドライフィルムを硬化させてなることを特徴とする硬化物。

【請求項 9】

請求項 8 記載の硬化物を具備することを特徴とするプリント配線板。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

即ち、本発明の光硬化性樹脂組成物は、（A）カルボキシル基含有樹脂、（B）アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤、（C）チタノセン系光重合開始剤、（D）感光性モノマー、（E）重合禁止剤、および（F）熱硬化成分を含有することを特徴とするものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード (参考)
H 0 5 K 3/28 F

(72)発明者 峰岸 昌司

埼玉県比企郡嵐山町大字平澤 9 0 0 番地 太陽インキ製造株式会社内

F ターム (参考) 2H125 AC36 AC54 AC56 AC63 AD02 AD07 AD34 AE03P AE06P AE14P
AN24P AN34P AN39P AN88P AN94P AP09P AP11P AP15P BA01P BA09P
BA16P BA20P BA22P BA33P CA13 CB05 CC01 CC15
5E314 AA27 AA32 BB06 CC15 DD06 DD07 EE03 EE09 GG11