

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 6 月 1 日(01.06.2017)



(10) 国際公開番号

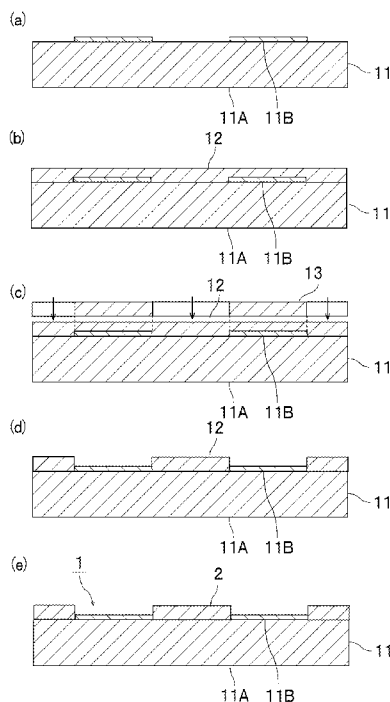
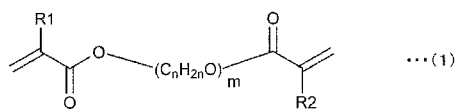
WO 2017/090680 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 265/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/084798
- (22) 国際出願日: 2016 年 11 月 24 日(24.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-228779 2015 年 11 月 24 日(24.11.2015) JP
- (71) 出願人: 積水化学工業株式会社(SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5308565 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: ▲高▼橋 駿夫(TAKAHASHI, Toshio); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP). 中村 秀(NAKAMURA, Shigeru); 〒5220314 滋賀県犬上郡多賀町大字四手字諏訪 5 1 0-5 積水化学工業株式会社内 Shiga (JP). 西村 貴史(NISHIMURA, Takashi); 〒6180021 大阪府三島郡島本町百山 2-1 積水化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 宮▲崎▼・目次特許事務所(MIYAZAKI & METSUGI); 〒5400028 大阪府大阪市中央区常盤町 1 丁目 3 番 8 号 中央大通 F Nビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: CURABLE COMPOSITION AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 硬化性組成物及び電子部品の製造方法



(57) Abstract: Provided is a curable composition capable of suppressing discoloration when a cured product is exposed to a high temperature. The curable composition according to the present invention contains: a carboxyl group containing resin; a first acryl monomer having three or more (meth)acryloyl groups; a second acryl monomer represented by formula (1); a photopolymerization initiator; and titanium oxide. In the formula (1), R1 and R2 represent a hydrogen atom or a methyl group, respectively, n represents an integer of 1 to 6, and m represents an integer of 1 to 30.

(57) 要約: 硬化物が高温下に晒されたときの変色を抑えることができる硬化性組成物を提供する。本発明に係る硬化性組成物は、カルボキシル基含有樹脂と、(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する第1のアクリルモノマーと、下記式(1)で表される第2のアクリルモノマーと、光重合開始剤と、酸化チタンとを含む。前記式(1)中、R1及びR2はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、nは1~6の整数を表し、mは1~30の整数を表す。



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 硬化性組成物及び電子部品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光硬化性化合物と光重合開始剤とを含む硬化性組成物に関する。また、本発明は、上記硬化性組成物を用いる電子部品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] プリント配線板を高温のはんだから保護するための保護膜として、ソルダーレジスト膜が広く用いられている。

[0003] また、様々な電子部品において、プリント配線板の上面に発光ダイオード（以下、LEDと略す）チップが搭載されている。LEDから発せられた光の内、上記プリント配線板の上面側に到達した光も利用するために、プリント配線板の上面に白色ソルダーレジスト膜が形成されていることがある。この場合には、LEDチップの表面からプリント配線板とは反対側に直接照射される光だけでなく、プリント配線板の上面側に到達し、白色ソルダーレジスト膜により反射された反射光も利用できる。従って、LEDから生じた光の利用効率を高めることができる。

[0004] 上記白色ソルダーレジスト膜を形成するための材料の一例として、下記の特許文献1には、(A)カルボキシル基含有樹脂、(B)エポキシ系熱硬化性成分、(C)無機充填物、及び、(D)光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物（光硬化性組成物）が開示されている。上記(A)カルボキシル基含有樹脂に含まれるカルボキシル基の1当量に対し、上記(B)エポキシ系熱硬化性成分に含まれるエポキシ基の当量が1.0以下である。上記(B)エポキシ系熱硬化性成分が、20℃で液状であるエポキシ樹脂の少なくとも一種以上を含有する。上記(C)無機充填物が、酸化チタンを含有する。

[0005] 下記の特許文献2には、(A)カルボキシル基含有樹脂、(B)光重合開始剤、(C)光硬化性モノマー、(D)着色剤、及び、(E)1分子中に2

個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を含有する感光性樹脂組成物（光硬化性組成物）が開示されている。上記感光性樹脂組成物は、上記（C）光硬化性モノマーとして、（C-1）ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、及び、（C-2）ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートを含有する。上記（C-1）と（C-2）との総和当たり、上記（C-1）の割合が60質量%以上である。

[0006] 下記の特許文献3には、ソルダーレジスト膜の形成用途は特に記載されていないが、（A）光硬化性樹脂、（B）光重合開始剤、（C）アルキレンオキシド変性された（メタ）アクリレートモノマー、及び、（D）アルキレンオキシド変性されていない3官能以上の（メタ）アクリレートモノマーを含む光硬化性組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2015-106160号公報

特許文献2：特開2015-59983号公報

特許文献3：特開2014-114402号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] プリント配線板においては、ソルダーレジスト膜は、高温下に晒される。

[0009] 特許文献1に記載のような従来の感光性組成物の硬化物が高温下に晒されると、変色することがある。特に、硬化物が高温下に晒されると、黄変することがある。

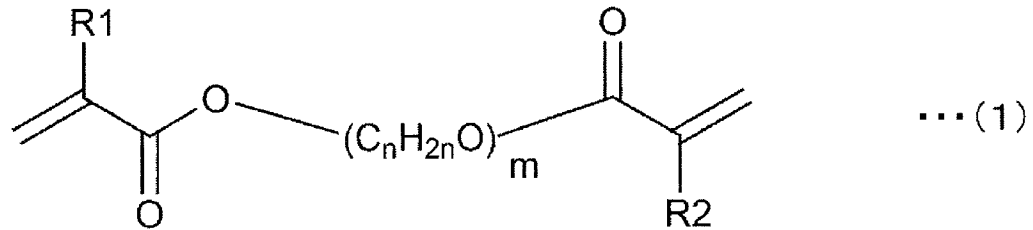
[0010] 本発明の目的は、硬化物が高温下に晒されたときの変色を抑えることができる硬化性組成物を提供することである。また、本発明は、上記硬化性組成物を用いる電子部品の製造方法を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明の広い局面によれば、カルボキシル基含有樹脂と、（メタ）アクリ

ロイル基を3つ以上有する第1のアクリルモノマーと、下記式(1)で表される第2のアクリルモノマーと、光重合開始剤と、酸化チタンとを含む、硬化性組成物が提供される。

[0012] [化1]



[0013] 前記式(1)中、R1及びR2はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、nは1～6の整数を表し、mは1～30の整数を表す。

[0014] 本発明に係る硬化性組成物のある特定の局面では、前記硬化性組成物は、エポキシ化合物を含む。

[0015] 本発明に係る硬化性組成物のある特定の局面では、前記エポキシ化合物が、25℃で固体状である。

[0016] 本発明に係る硬化性組成物のある特定の局面では、前記第1のアクリルモノマーの含有量の前記第2のアクリルモノマーの含有量に対する比が、重量基準で、0.05以上、20以下である。

[0017] 本発明に係る硬化性組成物のある特定の局面では、前記硬化性組成物は、現像処理によりレジスト膜を形成するために用いられる現像型レジスト硬化性組成物である。

[0018] 本発明の広い局面によれば、電子部品本体の表面上に、上述した硬化性組成物を塗布して、組成物層を形成する工程と、前記組成物層に光を照射して、硬化被膜を形成する工程とを備え、前記硬化被膜を形成するために、前記組成物層を現像する、電子部品の製造方法が提供される。

[0019] 本発明に係る電子部品の製造方法のある特定の局面では、前記組成物層がレジスト層であり、前記硬化被膜がレジスト膜である。

発明の効果

[0020] 本発明に係る硬化性組成物は、カルボキシル基含有樹脂と、(メタ)アク

リロイル基を3つ以上有する第1のアクリルモノマーと、式(1)で表される第2のアクリルモノマーと、光重合開始剤と、酸化チタンとを含むので、硬化物が高温下に晒されたときの変色を抑えることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1(a)～(e)は、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物を用いて、電子部品を製造する方法の一例を説明するための断面図である。

[図2]図2(a)～(c)は、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物を用いて、電子部品を製造する方法の他の例を説明するための断面図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明の詳細を説明する。

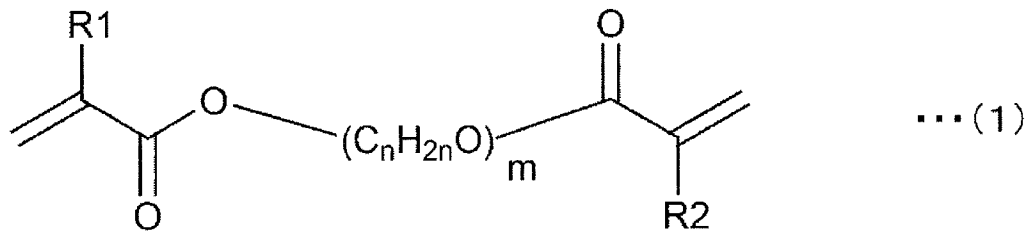
[0023] [硬化性組成物]

本発明に係る硬化性組成物は、光の照射により硬化されて用いられることが好ましい。本発明に係る硬化性組成物は、現像処理により硬化被膜を形成するために用いられることが好ましく、現像処理によりレジスト膜を形成するために用いられることがより好ましい。本発明に係る硬化性組成物は、現像型レジスト硬化性組成物であることが好ましい。本発明に係る硬化性組成物においては、レジスト膜を形成するために現像が行われなくてもよく、本発明に係る硬化性組成物は、非現像型レジスト硬化性組成物であってもよい。本発明に係る硬化性組成物は、ソルダーレジスト用硬化性組成物であることが好ましい。

[0024] 本発明に係る硬化性組成物は、(A)カルボキシル基含有樹脂と、(B)(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する第1のアクリルモノマーと、(C)下記式(1)で表される第2のアクリルモノマーと、(D)光重合開始剤と、(E)酸化チタンとを含む。

[0025]

[化2]



[0026] 上記式（１）中、 $\text{R}1$ 及び $\text{R}2$ はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、 n は 1 ～ 6 の整数を表し、 m は 1 ～ 30 の整数を表す。

[0027] 本発明では、（Ａ）、（Ｄ）、（Ｅ）成分と組み合わせて用いられるアクリルモノマーとして、特定の（Ｂ）第１のアクリルモノマーと（Ｃ）第２のアクリルモノマーとが併用されている。（Ｃ）第２のアクリルモノマーでは、２つの（メタ）アクリロイル基が $-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$ 基に、他の基を介さずに直接結合している。また、（Ｃ）第２のアクリルモノマーでは、２つの（メタ）アクリロイル基の間に、 $-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$ 基のみが存在し、他の基は存在していない。

[0028] 本発明では、上記の構成が備えられているので、硬化物が高温下に晒されたときの変色を抑えることができ、特に耐熱黄変性を高めることができる。さらに、本発明では、上記の構成が備えられているので、硬化物にクラックを生じ難くすることができる。

[0029] （Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）、（Ｅ）成分と組み合わせて用いられるアクリルモノマーとして、２つの（メタ）アクリロイル基が $-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$ 基に、他の基を介さずに直接結合している第２のアクリルモノマーを用いることで、２つの（メタ）アクリロイル基が $-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$ 基に他の基を介して間接的に結合しているアクリルモノマーを用いた場合と比べて、変色を効果的に抑えることができ、特に耐熱黄変性を効果的に高めることができる。また、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｄ）、（Ｅ）成分と組み合わせて用いられるアクリルモノマーとして、２つの（メタ）アクリロイル基の間に、 $-\text{O}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m$ 基のみが存在している第２のアクリルモノマーを用いることで、２つの（メタ）アクリロイ

ル基の間に、 $-\text{O}-\text{(C}_n\text{H}_{2n}\text{O)}_m$ 基以外の基が存在しているアクリルモノマーを用いた場合と比べて、変色を効果的に抑えることができ、特に耐熱黄変性を効果的に高めることができ、クラックの発生を効果的に抑えることができる。

[0030] さらに、本発明では、上記の構成が備えられているので、硬化物の形成時に現像処理を行った場合に、残渣を少なくすることもできる。

[0031] 以下、本発明に係る硬化性組成物に含まれる各成分を詳細に説明する。

[0032] ((A) カルボキシル基含有樹脂)

(A) カルボキシル基含有樹脂は、カルボキシル基を有する重合性重合体であることが好ましい。カルボキシル基を有する重合性重合体は、重合性を有し、重合可能である。(A) カルボキシル基含有樹脂は、(メタ)アクリロイル基を3つ以上有するアクリルモノマー以外の樹脂であり、式(1)で表されるアクリルモノマー以外の樹脂である。(A) カルボキシル基含有樹脂は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0033] (A) カルボキシル基含有樹脂がカルボキシル基を有することで、硬化性組成物の現像性が良好になる。(A) カルボキシル基含有樹脂としては、例えば、カルボキシル基を有するアクリル樹脂、カルボキシル基を有するエポキシ樹脂及びカルボキシル基を有するオレフィン樹脂が挙げられる。なお、「樹脂」は、固形樹脂に限定されず、液状樹脂及びオリゴマーも含む。

[0034] (A) カルボキシル基含有樹脂は、下記のカルボキシル基含有樹脂(a)～(e)であることが好ましい。

[0035] (a) 不飽和カルボン酸と重合性不飽和二重結合を有する化合物との共重合によって得られるカルボキシル基含有樹脂

[0036] (b) カルボキシル基含有(メタ)アクリル共重合樹脂(b1)と、1分子中にオキシラン環及びエチレン性重合性不飽和二重結合を有する化合物(b2)との反応により得られるカルボキシル基含有樹脂

[0037] (c) 1分子中にそれぞれ1個のエポキシ基及び重合性不飽和二重結合を有する化合物と、重合性不飽和二重結合を有する化合物との共重合体、不

飽和モノカルボン酸を反応させた後、生成した反応物の第2級の水酸基に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られるカルボキシル基含有樹脂

[0038] (d) 水酸基含有ポリマーに、飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させた後、生成したカルボキシル基を有するポリマーに、1分子中にそれぞれ1個のエポキシ基及び重合性不飽和二重結合を有する化合物を反応させて得られる水酸基及びカルボキシル基含有樹脂

[0039] (e) 芳香環を有するエポキシ化合物と飽和多塩基酸無水物又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる樹脂、又は芳香環を有するエポキシ化合物と不飽和二重結合を少なくとも1つ有するカルボキシル基含有化合物とを反応させた後、飽和多塩基酸無水物又は不飽和多塩基酸無水物をさらに反応させて得られる樹脂

[0040] 上記硬化性組成物の溶剤を除く全成分100重量%中、(A)カルボキシル基含有樹脂の含有量は、好ましくは3重量%以上、より好ましくは5重量%以上、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。(A)カルボキシル基含有樹脂の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化性組成物の硬化性、感光性及び現像性が良好になり、現像後に残渣がより一層少なくなる。硬化性組成物の溶剤を除く全成分100重量%は、硬化性組成物が溶剤を含む場合には、硬化性組成物の溶剤を除く全成分100重量%を意味し、硬化性組成物が溶剤を含まない場合には、硬化性組成物100重量%を意味する。

[0041] ((B) (メタ)アクリロイル基を3つ以上有する第1のアクリルモノマー、及び、(C)式(1)で表される第2のアクリルモノマー)

(B)第1のアクリルモノマーは、(メタ)アクリロイル基を3つ以上有する。(B)第1のアクリルモノマーの(メタ)アクリロイル基の数は6以下であってもよく、5以下であってもよい。(B)第1のアクリルモノマーは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0042] (B)第1のアクリルモノマーとしては、多価アルコール、多価アルコールのエチレンオキサイド付加物もしくは多価アルコールのプロピレンオキサ

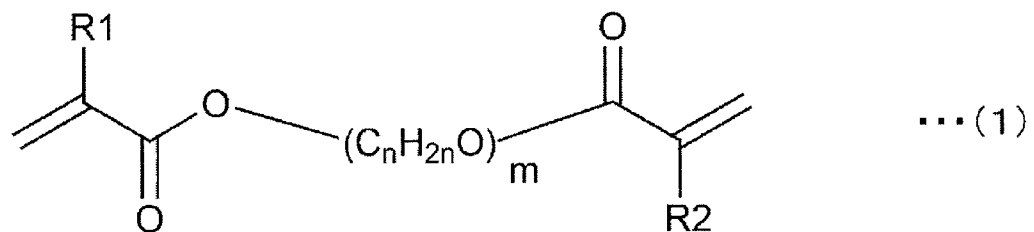
イド付加物の多価（メタ）アクリレート変性物や、フェノール、フェノールのエチレンオキサイド付加物もしくはフェノールのプロピレンオキサイド付加物の（メタ）アクリレート変性物や、グルセリンジグリシジルエーテルもしくはトリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテルの（メタ）アクリレート変性物や、メラミン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0043] 上記多価アルコールとしては、例えば、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及びトリスーヒドロキシエチルイソシアヌレートが挙げられる。上記フェノールの（メタ）アクリレートとしては、例えば、フェノキシ（メタ）アクリレート及びビスフェノールAのジ（メタ）アクリレート変性物が挙げられる。

[0044] 「（メタ）アクリロイル」は、アクリロイルとメタクリロイルとを意味する。「（メタ）アクリル」は、アクリルとメタクリルとを意味する。「（メタ）アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとを意味する。

[0045] （C）第2のアクリルモノマーは、下記式（1）で表される。

[0046] [化3]



[0047] 上記式（1）中、R1及びR2はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、nは1～6の整数を表し、mは1～30の整数を表す。

[0048] 現像性、及び硬化速度を適度に高める観点からは、nは、好ましくは4以下の整数、より好ましくは3以下の整数、更に好ましくは1又は2である。クラック防止性、現像性、及び硬化速度を適度に高める観点からは、mは、好ましくは1以上の整数、好ましくは25以下の整数、より好ましくは20以下の整数、更に好ましくは15以下の整数、特に好ましくは10以下の整数である。

[0049] (C) 第2のアクリルモノマーは、アルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート変性物であることが好ましい。

[0050] 上記硬化性組成物の溶剤を除く全成分100重量%中、(B)第1のアクリルモノマーと(C)第2のアクリルモノマーとの合計の含有量は、好ましくは3重量%以上、より好ましくは5重量%以上、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下である。(B)第1のアクリルモノマーと(C)第2のアクリルモノマーとの合計の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の高温下での変色がより一層抑えられ、現像後に残渣がより一層少なくなる。

[0051] (B)第1のアクリルモノマーの含有量の(C)第2のアクリルモノマーの含有量に対する比((B)第1のアクリルモノマーの含有量/(C)第2のアクリルモノマーの含有量)は、重量基準で、好ましくは0.05以上、より好ましくは1以上、好ましくは20以下、より好ましくは5以下である。(B)第1のアクリルモノマーの含有量が多くなると、光硬化性がより一層良好になる。(C)第2のアクリルモノマーの含有量が多くなると、現像後の残渣がより一層少なくなる。

[0052] ((D) 光重合開始剤)

上記硬化性組成物は、(D) 光重合開始剤を含むので、光の照射により硬化性組成物を硬化させることができる。(D) 光重合開始剤は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0053] (D) 光重合開始剤としては、例えば、アシルフォスフィンオキサイド、ハロメチル化トリアジン、ハロメチル化オキサジアゾール、イミダゾール、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、アントラキノン、ベンズアンスロン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、チオキサントン、安息香酸エステル、アクリジン、フェナジン、チタノセン、 α -アミノアルキルフェノン、オキシム、及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0054] 硬化物の高温下での変色をより一層抑え、耐光性をより一層高くし、硬化物の表面のべたつきをより一層抑制する観点からは、アシルフォスフィンオ

キサイド系光重合開始剤が好ましい。

[0055] 上記硬化性組成物において、(A)カルボキシル基含有樹脂と(B)第1のアクリルモノマーと(C)第2のアクリルモノマーとの合計100重量部に対して、(D)光重合開始剤の含有量は好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは1重量部以上、好ましくは30重量部以下、より好ましくは15重量部以下である。(D)光重合開始剤の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化性組成物の感光性及び硬化性がより一層高くなる。

[0056] ((E)酸化チタン)

上記硬化性組成物が(E)酸化チタンを含むので、反射率が高いレジスト膜などの硬化物を形成できる。(E)酸化チタンを用いることによって、(E)酸化チタン以外の他の無機フィラーを用いた場合と比較して、反射率が高い硬化物を形成できる。(E)酸化チタンは、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0057] (E)酸化チタンは、ルチル型酸化チタン又はアナターゼ型酸化チタンであることが好ましく、ルチル型酸化チタンであることがより好ましい。ルチル型酸化チタンの使用により、硬化物の高温下での変色がより一層抑えられる。上記アナターゼ型酸化チタンは、ルチル型酸化チタンよりも、硬度が低い。このため、アナターゼ型酸化チタンの使用により、硬化物の加工性がより一層高くなる。

[0058] (E)酸化チタンとしては、硫酸法酸化チタン及び塩素法酸化チタン等が挙げられる。硬化物の高温下での変色をより一層抑える観点からは、塩素法酸化チタンであることが好ましい。塩素法酸化チタンは、塩素法により製造された酸化チタンである。

[0059] また、(E)酸化チタン及び(F)無機フィラーの分散性を効果的に高める観点からは、(E)酸化チタンは、ルチル型酸化チタンであることが好ましい。

[0060] (E)酸化チタンは、ケイ素酸化物又はシリコン化合物による表面処理物であるルチル型酸化チタンを含むことが好ましい。(E)酸化チタン10

0重量%中、上記ケイ素酸化物又はシリコン化合物による表面処理物であるルチル型酸化チタンの含有量は好ましくは10重量%以上、より好ましくは30重量%以上、好ましくは100重量%以下である。(E)酸化チタンの全量が、上記ケイ素酸化物又はシリコン化合物による表面処理物であるルチル型酸化チタンであってもよい。上記ケイ素酸化物又はシリコン化合物による表面処理物であるルチル型酸化チタンの使用により、硬化物の高温下での変色がより一層抑えられる。

[0061] ケイ素酸化物又はシリコン化合物による表面処理物であるルチル型酸化チタンとしては、例えば、ルチル塩素法酸化チタンである石原産業社製の品番：CR-90や、ルチル硫酸法酸化チタンである石原産業社製の品番：R-550等が挙げられる。

[0062] (E)酸化チタンの平均粒子径は好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは0.15 μm 以上、好ましくは1 μm 以下、より好ましくは0.5 μm 以下である。

[0063] (E)酸化チタンにおける平均粒径は、体積基準粒度分布曲線において積算値が50%のときの粒径値である。該平均粒径は、例えばレーザ光式粒度分布計を用いて測定可能である。該レーザ光式粒度分布計の市販品としては、Beckman Coulter社製「LS 13 320」等が挙げられる。

[0064] 上記硬化性組成物の溶剤を除く成分100重量%中、(E)酸化チタンの含有量は、好ましくは3重量%以上、より好ましくは10重量%以上、更に好ましくは15重量%以上、好ましくは80重量%以下、より好ましくは75重量%以下、更に好ましくは70重量%以下である。(E)酸化チタンの含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の高温下での変色がより一層抑えられる。さらに、塗工に適した粘度を有する硬化性組成物を容易に調製できる。

[0065] ((F)無機フィラー)

上記硬化性組成物は、(F)酸化チタンとは異なる無機フィラーを含んで

いてもよい。(F) 無機フィラーは、酸化チタンとは異なる無機フィラーである。(F) 無機フィラーは1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0066] (F) 無機フィラーの具体例としては、シリカ、アルミナ、マイカ、ベリリア、チタン酸カリウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、ホウ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、焼成クレー等のクレー、タルク、炭化ケイ素、架橋アクリルの樹脂粒子及びシリコン粒子等が挙げられる。

[0067] 硬化物の高温下での変色をより一層抑え、硬化物の耐光性をより一層高くし、硬化物の表面のべたつきをより一層抑制する観点からは、上記硬化性組成物は、タルク又はシリカを含むことが好ましく、シリカを含むことがより好ましい。上記硬化性組成物は、タルクを含んでいてもよい。

[0068] (F) 無機フィラーの平均粒子径は好ましくは0.1 μm 以上、より好ましくは0.2 μm 以上、好ましくは10 μm 以下、より好ましくは5 μm 以下である。

[0069] (F) 無機フィラーにおける平均粒径は、体積基準粒度分布曲線において積算値が50%のときの粒径値である。該平均粒径は、例えばレーザ光式粒度分布計を用いて測定可能である。該レーザ光式粒度分布計の市販品としては、Beckman Coulter社製「LS 13 320」等が挙げられる。

[0070] 上記硬化性組成物100重量%中、(F) 無機フィラーの含有量は、好ましくは0.1重量%以上、より好ましくは1重量%以上、更に好ましくは3重量%以上、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。(F) 無機フィラーの含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の高温下での変色がより一層抑

えられ、硬化物の耐光性がより一層高くなり、硬化物の表面のべたつきがより一層抑えられる。

[0071] 上記硬化性組成物 100 重量%中、(E) 酸化チタンと (F) 無機フィラーのとの合計の含有量は、好ましくは 5 重量%以上、より好ましくは 10 重量%以上、更に好ましくは 20 重量%以上、好ましくは 80 重量%以下、より好ましくは 60 重量%以下、更に好ましくは 40 重量%以下である。(E) 酸化チタンと (F) 無機フィラーとの合計の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の高温下での変色がより一層抑えられ、硬化物の耐光性がより一層高くなり、硬化物の表面のべたつきがより一層抑えられる。

[0072] 上記硬化性組成物において、(E) 酸化チタンの含有量の (F) 無機フィラーの含有量に対する比 $\left((E) \text{ 酸化チタンの含有量} / (F) \text{ 無機フィラーの含有量} \right)$ は、重量基準で、好ましくは 0.1 以上、より好ましくは 1 以上、好ましくは 50 以下、より好ましくは 30 以下である。

[0073] ((G) エポキシ化合物)

硬化物の切り出し加工性を高めることなどを目的として、上記硬化性組成物は、(G) エポキシ化合物を含むことが好ましい。また、(G) エポキシ化合物の使用により、硬化性組成物の硬化性も良好になる。(G) エポキシ化合物は、(A) カルボキシル基含有樹脂以外のエポキシ化合物である。(G) エポキシ化合物は、1 種のみが用いられてもよく、2 種以上が併用されてもよい。

[0074] (G) エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂、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、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型樹脂、臭素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂

、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、キレート型エポキシ樹脂、グリオキザール型エポキシ樹脂、アミノ基含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエンフェノリック型エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂及び ϵ -カプロラクトン変性エポキシ樹脂が挙げられる。(G)エポキシ化合物は、1種のみが用いられてもよく、2種以上が併用されてもよい。

[0075] (G)エポキシ化合物は、(A)カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基と反応して、硬化性組成物を硬化させるように作用することが好ましい。

[0076] 硬化物の高温下での変色をより一層抑え、かつ現像後の残渣をより一層少なくする観点からは、(G)エポキシ化合物は、25℃で液状ではないことが好ましく、25℃で固体状であることが好ましい。

[0077] (G)エポキシ化合物が25℃で液状ではないことは、試験するエポキシ樹脂が結晶化している場合は、試験するエポキシ樹脂100gを80℃の温度で24時間保持した後、0.5時間以内に25℃まで冷却し、25℃に到達後の経過時間が1時間以内の試験サンプルについて、以下の2つの条件のいずれかを満たすことを意味する。

[0078] 即ち、(1)垂直にした試験管（内径30ミリメートル、高さ120ミリメートルの平底円筒型のガラス製のものとする。）に試験サンプルを試験管の底からの高さが55ミリメートルとなるまで入れ、試料の温度を25℃に管理した状態で攪拌棒で1分間攪拌した直後に該試験管を水平にした場合に、該試験サンプルの移動面の先端が試験管の底からの距離が60ミリメートルの部分を通過するまでの時間が90秒以上である場合に「25℃で液状でない」とする。

[0079] (2)試験サンプルを25℃の条件下でB型粘度計にて測定した場合に、3,000,000センチポイズ以上である場合に「25℃で液状でない」とする。

[0080] (G)エポキシ化合物が25℃で固体状であることは、上記2つの条件(1)及び(2)のいずれも満たすことを意味する。

[0081] 上記硬化性組成物において、（Ａ）カルボキシル基含有樹脂１００重量部に対して、（Ｇ）エポキシ化合物の含有量は好ましくは０．１重量部以上、より好ましくは１重量部以上、好ましくは５０重量部以下、より好ましくは３０重量部以下である。（Ｇ）エポキシ化合物の含有量が上記下限以上及び上記上限以下であると、硬化物の電気絶縁性がより一層高くなる。

[0082] （（Ｈ）溶剤）

上記硬化性組成物は、（Ｈ）溶剤を含んでいてもよい。（Ｈ）溶剤は、１種のみが用いられてもよく、２種以上が併用されてもよい。

[0083] （Ｈ）溶剤は、一般的には、有機溶剤である。上記有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン化合物、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化合物、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、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル化合物、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、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、ジエチレングリコールモノエ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、炭酸プロピレン等のエステル化合物、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素化合物、石油エーテル、ナフサ等の石油系溶剤並びに二塩基酸エステル等が挙げられる。上記二塩基酸エステルは、ＤＢＥと呼ばれている溶剤である。

[0084] 上記硬化性組成物１００重量％中、（Ｈ）溶剤の含有量好ましくは５重量％以上、より好ましくは１０重量％以上、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは３０重量％以下である。

[0085] （（Ｉ）酸化防止剤）

硬化物の高温下での変色をより一層抑える観点からは、上記硬化性組成物

は、(1) 酸化防止剤を含んでいてもよい。(1) 酸化防止剤は、ルイス塩基性部位を有することが好ましい。硬化物の高温下での変色をより一層抑える観点からは、(1) 酸化防止剤は、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤又はアミン系酸化防止剤であることが好ましく、フェノール系酸化防止剤であることがより好ましい。

[0086] 上記フェノール系酸化防止剤の市販品としては、IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、IRGANOX 245、IRGANOX 259、及びIRGANOX 295（以上、いずれもチバジャパン社製）、アデカスタブ AO-30、アデカスタブ AO-40、アデカスタブ AO-50、アデカスタブ AO-60、アデカスタブ AO-70、アデカスタブ AO-80、アデカスタブ AO-90、及びアデカスタブ AO-330（以上、いずれもADEKA社製）、Sumilizer GA-80、Sumilizer MDP-S、Sumilizer BBM-S、Sumilizer GM、Sumilizer GS (F)、及びSumilizer GP（以上、いずれも住友化学工業社製）、HOSTANOX O10、HOSTANOX O16、HOSTANOX O14、及びHOSTANOX O3（以上、いずれもクラリアント社製）、アンテージ BHT、アンテージ W-300、アンテージ W-400、及びアンテージ W500（以上、いずれも川口化学工業社製）、並びにSEENOX 224M、及びSEENOX 326M（以上、いずれもシプロ化成社製）等が挙げられる。

[0087] 上記リン系酸化防止剤としては、シクロヘキシルフォスフィン及びトリフェニルフォスフィン等が挙げられる。上記リン系酸化防止剤の市販品としては、アデカスタブ PEP-4C、アデカスタブ PEP-8、アデカスタブ PEP-24G、アデカスタブ PEP-36、アデカスタブ HP-10、アデカスタブ 2112、アデカスタブ 260、アデカスタブ 522A、アデカスタブ 1178、アデカスタブ 1500、アデカスタブ

C、アデカスタブ 135A、アデカスタブ 3010、及びアデカスタブ TPP（以上、いずれもADEKA社製）、サンドスタブ P-E PQ、及びホスタノックス PAR24（以上、いずれもクラリアント社製）、並びにJP-312L、JP-318-O、JPM-308、JPM-313、JPP-613M、JPP-31、JPP-2000PT、及びJPH-3800（以上、いずれも城北化学工業社製）等が挙げられる。

[0088] 上記アミン系酸化防止剤としては、トリエチルアミン、ジシアンジアミド、メラミン、エチルジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-トリル-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン及び第四級アンモニウム塩誘導体等が挙げられる。

[0089] (A) カルボキシル基含有樹脂100重量部に対して、(I) 酸化防止剤の含有量は好ましくは0.1重量部以上、より好ましくは5重量部以上、好ましくは30重量部以下、より好ましくは15重量部以下である。(I) 酸化防止剤の含有量が上記下限以上及び上限以下であると、硬化物の高温下での変色がより一層抑えられる。

[0090] (他の成分)

上記硬化性組成物は、着色剤、充填剤、消泡剤、硬化剤、硬化促進剤、離型剤、表面処理剤、難燃剤、粘度調節剤、分散剤、分散助剤、表面改質剤、可塑剤、抗菌剤、防黴剤、レベリング剤、安定剤、カップリング剤、タレ防止剤又は蛍光体等を含んでいてもよい。

[0091] 上記硬化性組成物は、例えば、各配合成分を攪拌混合した後、3本ロールにて均一に混合することにより調製できる。

[0092] 上記硬化性組成物を硬化させるために用いられる光源としては、紫外線又は可視光線等の活性エネルギー線を発光する照射装置が挙げられる。上記光源としては、例えば、超高圧水銀灯、Deep UVランプ、高圧水銀灯、低圧水銀灯、メタルハライドランプ及びエキシマレーザーが挙げられる。これらの光源は、硬化性組成物の構成成分の感光波長に応じて適宜選択される。

。光の照射エネルギーは、所望とする厚み又は硬化性組成物の構成成分により適宜選択される。光の照射エネルギーは、一般に、 $10 \sim 3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲内である。

[0093] [電子部品及び電子部品の製造方法]

本発明に係る電子部品の製造方法は、電子部品本体の表面上に、上記硬化性組成物を塗布して、組成物層を形成する工程と、上記組成物層に光を照射して、硬化被膜形成する工程とを備える。本発明に係る電子部品の製造方法では、上記硬化被膜を形成するために、上記組成物層を現像してもよい。上記組成物層がレジスト層であることが好ましく、上記硬化被膜がレジスト膜であることが好ましい。

[0094] 現像処理を行わない場合には、電子部品本体の表面上に、部分的にかつ複数の箇所に、上記光硬化性組成物を塗布することができる。

[0095] 電子部品本体の熱劣化を防ぐ観点からは、上記硬化被膜を形成するために、熱硬化剤の作用により上記組成物層を熱硬化させないことが好ましい。電子部品本体の熱劣化を防ぐ観点からは、上記硬化被膜を形成するために、 150°C 以上に加熱しないことが好ましく、 100°C 以上に加熱しないことがより好ましい。

[0096] 上記硬化被膜を形成するために、粗化処理が行われないことが好ましい。

[0097] 以下、図面を参照しつつ、本発明の具体的な電子部品の製造方法を説明する。以下に説明する実施形態では、上記組成物層がレジスト層であり、上記硬化被膜がレジスト膜である。レジスト膜を形成するために、非現像型レジスト光硬化性組成物が用いられている。

[0098] 図1(a)～(e)は、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物を用いて、電子部品を製造する方法の一例を説明するための断面図である。

[0099] 先ず、図1(a)に示すように、塗布対象部材11を用意する。塗布対象部材11は、電子部品本体である。塗布対象部材11として、基板11Aが用いられており、基板11Aの表面上に複数の電極11Bが配置されている。

[0100] 次に、図 1 (b) に示すように、塗布対象部材 11 の表面上に、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物（現像型レジスト硬化性組成物として使用）を塗布して、レジスト層 12（組成物層）を形成する。図 1 (b) では、塗布対象部材 11 の表面上に、全体に、レジスト層 12 を形成している。次に、図 1 (c) に示すように、マスク 13 を介して、電極 11 B 間上のレジスト層 12 のみに光を照射する。その後、図 1 (d) に示すように、現像し、電極 11 B 上に位置し、光が照射されていないレジスト層 12 を部分的に除去する。レジスト層 12 を部分的に除去した後、残存しているレジスト層 12 を熱硬化させる。この結果、図 1 (e) に示すように、塗布対象部材 11（電子部品本体）の表面上に、レジスト膜 2 が形成された電子部品 1 を得る。

[0101] 図 2 (a) ～ (c) は、本発明の一実施形態に係る硬化性組成物を用いて、電子部品を製造する方法の他の例を説明するための断面図である。

[0102] 図 2 (a) に示すように、塗布対象部材 11 を用意する。次に、図 2 (b) に示すように、塗布対象部材 11 の表面上に、本発明の第 2 の実施形態に係る硬化性組成物（非現像型レジスト硬化性組成物として使用）を塗布して、レジスト層 12 X（組成物層）を形成する。図 2 (b) では、塗布対象部材 11 の表面上に、部分的にかつ複数の箇所に、上記硬化性組成物を塗布し、複数のレジスト層 12 X を形成している。具体的には、基板 11 A の表面上の複数の電極 11 B の間に、複数のレジスト層 12 X を形成している。レジスト層 12 X は、例えばレジストパターンである。例えば、レジスト層 12 X は、現像型レジスト硬化性組成物を用いることを想定したときに、現像後に残存させて形成されるレジスト層部分に対応する位置にのみ形成されている。レジスト層 12 X は、現像型レジスト硬化性組成物を用い、現像により除去されるレジスト層部分に対応する位置に形成されていない。

[0103] 次に、レジスト層 12 X に光を照射する。例えば、レジスト層 12 X の塗布対象部材 11 側とは反対側から、レジスト層 12 X に光を照射する。この結果、図 2 (c) に示すように、レジスト層 12 X が光硬化し、レジスト膜

2 X（硬化被膜）が形成される。この結果、塗布対象部材 1 1（電子部品本体）の表面上に、レジスト膜 2 X が形成された電子部品 1 X が得られる。

[0104] 硬化性組成物の塗布方法は、例えば、ディスペンサーによる塗布方法、スクリーン印刷による塗布方法、及びインクジェット装置による塗布方法等が挙げられる。製造効率に優れることから、スクリーン印刷が好ましい。硬化性組成物をパターン印刷することが好ましい。

[0105] なお、図 1（a）～（e）及び図 2（a）～（c）を用いて説明したレジスト膜を備える電子部品の製造方法は、一例であり、電子部品の製造方法は、適宜変更することができる。

[0106] 本発明では、塗布対象部材の表面に光硬化性組成物を 1 層塗布する毎に光を照射し硬化物層（レジスト層など）を形成してもよく、また 2 層以上塗布を行った後に光を照射して硬化物層を形成してもよい。

[0107] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されない。

[0108] 以下、本発明の具体的な実施例及び比較例を挙げることにより、本発明を明らかにする。

[0109] 実施例及び比較例では、以下の材料 1）～ 17）を用いた。

[0110] 1）アクリルポリマー 1（カルボキシル基含有樹脂、下記合成例 1 で得られたアクリルポリマー 1）

（合成例 1）

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、溶剤であるエチルカルビトールアセテートと、触媒であるアゾビスイソブチロニトリルとを入れ、窒素雰囲気下で 80℃ に加熱し、メタクリル酸とメチルメタクリレートとを 30：70 のモル比で混合したモノマーを 2 時間かけて滴下した。滴下後、1 時間攪拌し、温度を 120℃ に上げた。その後、冷却した。得られた樹脂の全てのモノマー単位の総量のモル量に対するモル比が 10 となる量のグリシジルアクリレートを加え、触媒として臭化テトラブチルアンモニウムを用い 100℃ で 30 時間加熱して、グリシジルアクリレートと

カルボキシル基とを付加反応させた。冷却後、フラスコから取り出して、固形分酸価60mg KOH/g、重量平均分子量15000、二重結合当量1000のカルボキシル基含有樹脂を50重量%（不揮発分）含む溶液を得た。以下、この溶液をアクリルポリマー1と呼ぶ。

- [0111] 2) DPHA（第1のアクリルモノマー、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ダイセル・オルネクス社製）
- [0112] 3) TMPTA（第1のアクリルモノマー、トリメチロールプロパントリアクリレート、ダイセル・オルネクス社製）
- [0113] 4) A-200（第2のアクリルモノマー、ポリエチレングリコールジアクリレート、新中村化学工業社製）
- [0114] 5) A-400（第2のアクリルモノマー、ポリエチレングリコールジアクリレート、新中村化学工業社製）
- [0115] 6) A-600（第2のアクリルモノマー、ポリエチレングリコールジアクリレート、新中村化学工業社製）
- [0116] 7) A-1000（第2のアクリルモノマー、ポリエチレングリコールジアクリレート、新中村化学工業社製）
- [0117] 8) APG-400（第2のアクリルモノマー、ポリプロピレングリコールジアクリレート、新中村化学工業社製）
- [0118] 8) APTMG-65（第2のアクリルモノマー、ポリテトラメチレングリコールジアクリレート、新中村化学工業社製）
- [0119] 9) BPE-1300N（他のアクリルモノマー、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、新中村化学工業社製）
- [0120] 10) ABE-300（他のアクリルモノマー、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、新中村化学工業社製）
- [0121] 11) 157S（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、25℃で固体状（固体））
- [0122] 12) JER828（ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱化学社製、

25℃で液状)

[0123] 13) TPO (光ラジカル発生剤である光重合開始剤、BASFジャパン社製)

[0124] 14) CR-50 (酸化チタン、石原産業社製)

[0125] 15) FH105 (タルク、富士タルク社製)

[0126] 16) KS-7710 (コンパウンド型シリコンオイル、ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製)

[0127] 17) ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (MFDG、溶剤、日本乳化剤社製)

[0128] (実施例1)

合成例1で得られたアクリルポリマー1を15重量部と、DPHA (第1のアクリルモノマー、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ダイセル・オルネクス社製) 5重量部と、A-200 (第2のアクリルモノマー、ポリエチレングリコールジアクリレート、新中村化学工業社製) 1重量部と、157S (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、25℃で固体) 8重量部と、TPO (光ラジカル発生剤である光重合開始剤、BASFジャパン社製) 2重量部と、CR-50 (酸化チタン、石原産業社製) 40重量部と、FH105 (タルク、富士タルク社製) 10重量部と、KS-7710 (コンパウンド型シリコンオイル、ポリジメチルシロキサン、信越化学工業社製) 1重量部と、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル (MFDG、溶剤、日本乳化剤社製) 30重量部とを配合し、混合機 (シンキー社製「練太郎ARE-310」) にて3分間混合した後、3本ロールにて混合し、混合物を得た。その後、ARE-310を用いて、得られた混合物を3分間脱泡することにより、硬化性組成物であるレジスト材料を得た。

[0129] (実施例2～15及び比較例1～5)

使用した材料の種類及び配合量を下記の表1, 2に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、硬化性組成物であるレジスト材料を得た

。

[0130] (評価)

(1) 測定サンプルの作製

80 mm×90 mm、厚さ0.8 mmのFR-4基板を用意した。この基板上に、スクリーン印刷法により、100メッシュのポリエステルバイアス製の版を用いて、ベタパターンでレジスト材料を印刷した。印刷後、80℃のオーブン内で20分間乾燥させ、レジスト材料層を基板上に形成した。次に、所定のパターンを有するフォトマスクを介して、紫外線照射装置を用い、レジスト材料層に波長365 nmの紫外線を、照射エネルギーが400 mJ/cm²となるように100 mW/cm²の紫外線照度で4秒間照射した。その後、未露光部のレジスト材料層を除去してパターンを形成するために、炭酸ナトリウムの1重量%水溶液(25℃)にレジスト材料層を30秒間浸漬して現像し、基板上にレジスト膜を形成した。その後、150℃のオーブン内で1時間加熱しレジスト膜を後硬化させることにより、測定サンプルとしてのレジスト膜を得た。得られたレジスト膜の厚みは20 μmであった。

[0131] (2) 耐熱性及び耐熱黄変性

測定サンプルを加熱オーブン内に入れ、270℃で5分間加熱した。

[0132] 色彩・色差計(コニカミノルタ社製「CR-400」)を用いて、熱処理される前の評価サンプルのL*、a*、b*を測定した。また熱処理された後の評価サンプルのL*、a*、b*を測定し、これら2つの測定値からΔE*a*bを求めた。熱処理された後の評価サンプルのΔE*a*bから、耐熱性(耐熱変色性)を以下の基準で判定した。また、熱処理前後の評価サンプルのb*の変化量から、耐熱黄変性を以下の基準で判定した。

[0133] [耐熱性の判定基準]

○: ΔE*a*bが0.5以下

△: ΔE*a*bが0.5を超え、1以下

×: ΔE*a*bが1を超える

[0134] [耐黄変性の判定基準]

〇〇：b*の変化量が1.0下

○：b*が1.0を超え、1.5以下

△：b*が1.5を超え、2.0以下

×：b*が2.0を超える

[0135] (3) クラック防止性

測定サンプルを加熱オーブン内に入れ、270℃で5分間加熱した。270℃で5分間加熱した後の測定サンプルにおいて、レジスト膜におけるクラックの発生状態を確認した。また、測定サンプルを加熱オーブン内に入れ、270℃で10分間加熱した。270℃で10分間加熱した後の測定サンプルにおいて、レジスト膜におけるクラックの発生状態を確認した。

[0136] [クラック防止性の判定基準]

〇〇：クラックが発生していない

○：最大長さが500μm未満のわずかなクラックが発生している

△：最大長さが500μm以上、1000μm未満のクラックが発生している

×：最大長さが1000μm以上のクラックが発生している

[0137] (4) 現像性

測定サンプルの未露光部のレジスト残渣、即ちレジスト材料層が除去され、パターン形成された銅表面に残っているレジスト残渣を観察した。この残渣から、現像性を以下の基準で判定した。

[0138] [現像性の判定基準]

〇〇：銅表面にレジスト材料層が全く残っておらず、銅色がはっきりと見える

○：銅表面にごくわずかにレジスト材料層が残っているが、銅色がはっきりと見える

△：銅表面にわずかにレジスト材料層が残っており、銅色が白くかすんでいる

×：銅表面にレジスト材料層が残っており、銅色が見えない

[0139] 組成及び結果を下記の表 1, 2 に示す。

[0140] [表1]

配合成分 (重量部)	カルボキシル基含有樹脂	アクリルポリマー-1	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	15
第1のアクリルモノマー	DPHA	TMPTA	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
			5	1	5	5			2.5	2.5	5		5	5	5	5	5	5
								5	2.5	2.5		5						
	第2のアクリルモノマー	A-200	1	5	0.5			1		1	0.5	0.5						1
						1		1			0.5	0.5	1					
													1					
														1				
															1			
	他のアクリルモノマー	A-PTMG-65																
第2のアクリルモノマー	エポキシ化合物	157S	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	光重合開始剤	TPO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
			40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
			10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	無機フイラー	KS-7710	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
			30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	有機溶剤	ジプロピレングリコールメチルエーテル	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
評価	耐熱性(耐熱変色性)(ΔE^* abの評価)	耐熱変色性(b*の評価)	00	0	0	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
評価	クラック防止性(270℃、5分)	クラック防止性(270℃、10分)	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
評価	現像性	現像性	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00
			00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00	00

[0141]

[表2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
配合成分 (重量部)	カルボキシシル基含有樹脂	15	15	15	15	15
	第1のアクリルモノマー	5			5	5
	第2のアクリルモノマー		10	5		
	他のアクリルモノマー				1	1
	エポキシ化合物	8	8	8	8	8
	光重合開始剤	2	2	2	2	2
評価	酸化チタン	40	40	40	40	40
	無機フィラー	10	10	10	10	10
	消泡剤	1	1	1	1	1
	有機溶剤	30	30	30	30	30
	耐熱性(耐熱変色性)(ΔE^*ab の評価)	○	×	△	×	×
	耐熱黄変性(b*の評価)	△	×	×	×	×
		×	×	×	×	×
		×	×	×	×	×
		△	○	○	△	△

符号の説明

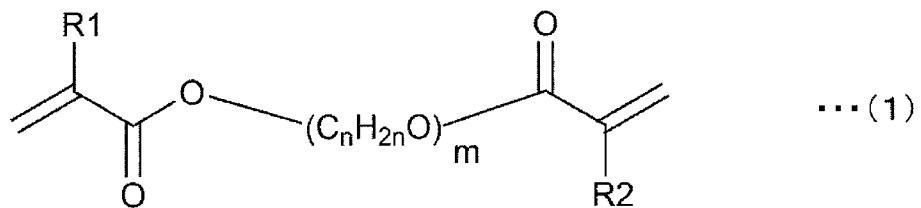
- [0142] 1, 1 X…電子部品
 2, 2 X…レジスト膜
 1 1…塗布対象部材(電子部品本体)
 1 1 A…基板
 1 1 B…電極
 1 2, 1 2 X…レジスト層

1 3 …マスク

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシル基含有樹脂と、
 (メタ) アクリロイル基を3つ以上有する第1のアクリルモノマーと、
 と、
 下記式(1)で表される第2のアクリルモノマーと、
 光重合開始剤と、
 酸化チタンとを含む、硬化性組成物。

[化1]



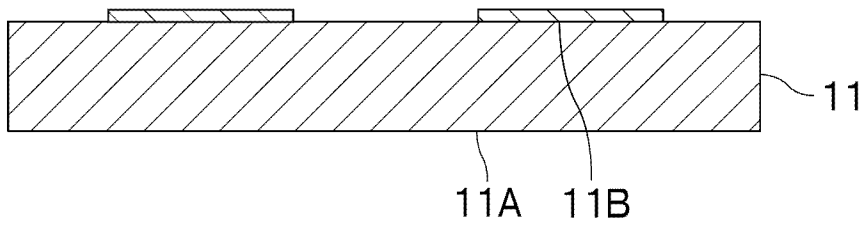
前記式(1)中、R1及びR2はそれぞれ、水素原子又はメチル基を表し、nは1～6の整数を表し、mは1～30の整数を表す。

- [請求項2] エポキシ化合物を含む、請求項1に記載の硬化性組成物。
- [請求項3] 前記エポキシ化合物が、25℃で固体状である、請求項2に記載の硬化性組成物。
- [請求項4] 前記第1のアクリルモノマーの含有量の前記第2のアクリルモノマーの含有量に対する比が、重量基準で、0.05以上、20以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項5] 現像処理によりレジスト膜を形成するために用いられる現像型レジスト硬化性組成物である、請求項1～4のいずれか1項に記載の硬化性組成物。
- [請求項6] 電子部品本体の表面上に、請求項1～5のいずれか1項に記載の硬化性組成物を塗布して、組成物層を形成する工程と、
 前記組成物層に光を照射して、硬化被膜を形成する工程とを備え、
 前記硬化被膜を形成するために、前記組成物層を現像する、電子部品の製造方法。

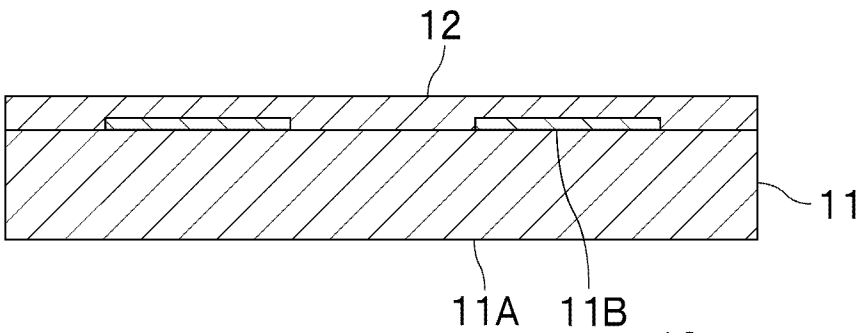
[請求項7] 前記組成物層がレジスト層であり、前記硬化被膜がレジスト膜である、請求項6に記載の電子部品の製造方法。

[図1]

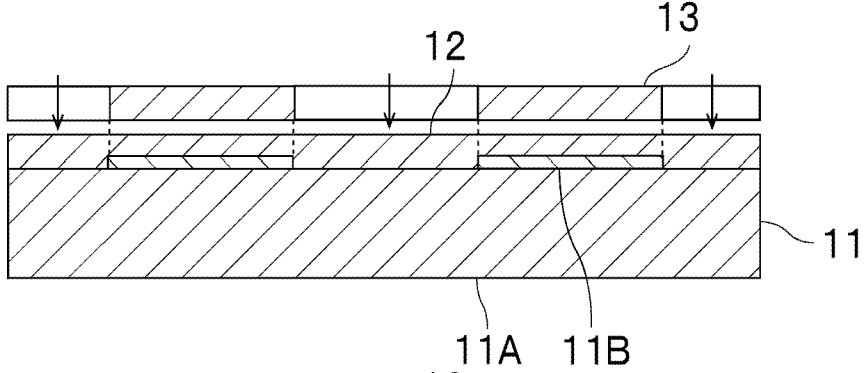
(a)



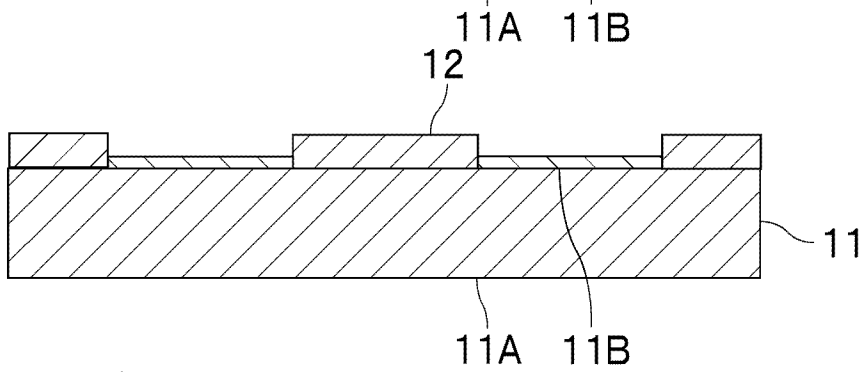
(b)



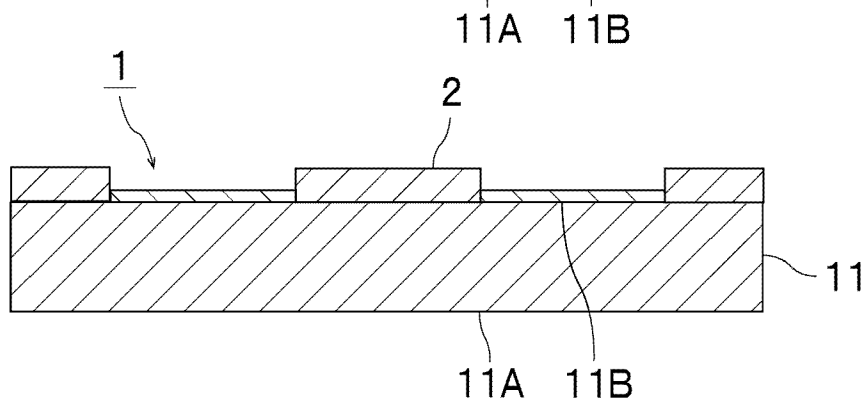
(c)



(d)

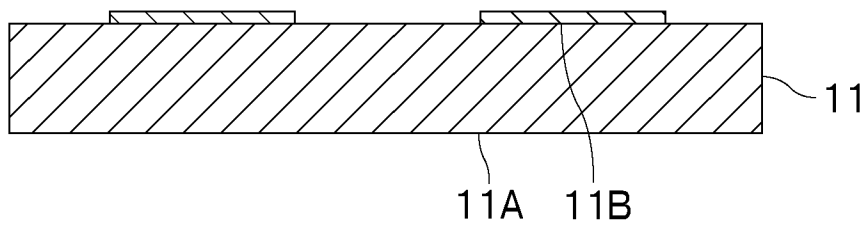


(e)

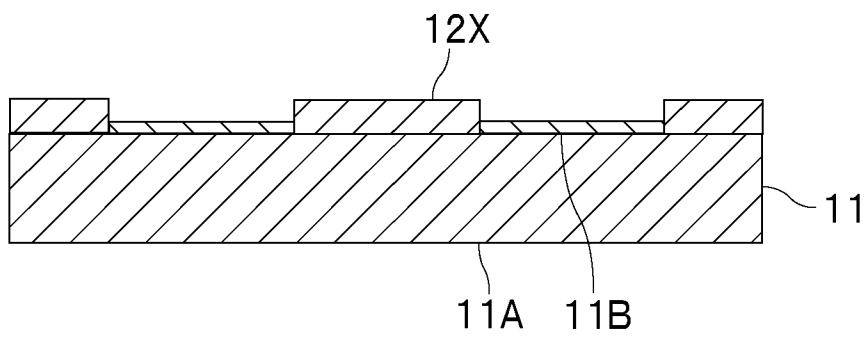


[図2]

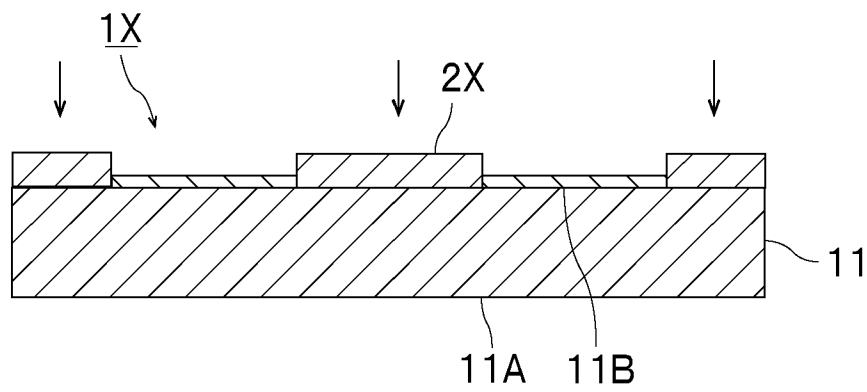
(a)



(b)



(c)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/084798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F265/02(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/44, C08F265/02, G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-53254 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 15 March 2012 (15.03.2012), claims; paragraphs [0043], [0044], [0057], [0063]; examples (Family: none)	1-7
X	WO 2015/012228 A1 (Toray Industries, Inc.), 29 January 2015 (29.01.2015), claims; paragraphs [0065], [0094] to [0096]; examples & US 2016/0161847 A1 claims; paragraphs [0080], [0108] to [0110]; examples & CN 105378615 A & KR 10-2016-0034907 A & TW 201510665 A	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December 2016 (13.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F265/02(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F2/44, C08F265/02, G03F7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2012-53254 A（積水化学工業株式会社）2012.03.15, 特許請求の範囲, [0043], [0044], [0057], [0063], 実施例 ファミリーなし	1-7
X	WO 2015/012228 A1（東レ株式会社）2015.01.29, 特許請求の範囲, [0065], [0094]-[0096], 実施例 & US 2016/0161847 A1, 特許請求の範囲, [0080], [0108]-[0110], 実施例 & CN 105378615 A & KR 10-2016-0034907 A & TW 201510665 A	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13.12.2016

国際調査報告の発送日

27.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

繁田 えい子

4 J

9342

電話番号 03-3581-1101 内線 3457