

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190454 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/012393
- (22) 国際出願日: 2023年3月28日(28.03.2023)
- (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 2022-054426 2022年3月29日(29.03.2022) JP
- (71) 出願人: 太陽ホールディングス株式会社 (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 須藤 大作 (SUTO Daisaku); 〒3550215 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 Saitama (JP). 福田 晋一郎 (FUKUDA Shinichiro); 〒3550215 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 Saitama (JP). 岡本 大地 (OKAMOTO Daichi); 〒3550215 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 Saitama (JP). 志村 優之 (SHIMURA Masayuki); 〒3550215 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 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 宮嶋 学, 外 (MIYAJIMA Manabu et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1丁目6番6号 日本生命丸の内ビル 協和特許法律事務所 Tokyo (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PRINTED WIRING BOARD PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物およびプリント配線板の製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a photosensitive resin composition having preferable characteristics required during printed wiring board production, wherein crystallization of a component is suppressed even when exposed to an environment under which an ordinary temperature condition and a low temperature condition are repeated. [Solution] This photosensitive resin composition comprises a carboxy group-containing resin, a photopolymerization initiator, and an organic solvent, wherein an α -aminoacetophenone-based photopolymerization initiator is blended as the photopolymerization initiator, and a petroleum-based solvent, a carbitol acetate, and dipropylene glycol monomethyl ether are blended as the organic solvent.

(57) 要約: [課題] 常温環境と低温環境とを繰り返すような環境に晒された場合であっても成分の結晶化が抑制され、プリント配線板製造時に求められる良好な諸特性を有する感光性樹脂組成物を提供する。[解決手段] カルボキシル基含有樹脂、光重合開始剤および有機溶剤を含む感光性樹脂組成物において、光重合開始剤として α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤、有機溶剤として石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを配合する。

WO 2023/190454 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物およびプリント配線板の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物に関し、特にソルダーレジスト層の形成に好適に用いられる感光性樹脂組成物に関する。さらに、本発明は、該感光性樹脂組成物を用いて形成される硬化物を備えるプリント配線板の製造方法にも関する。

背景技術

[0002] 近年の電子機器の軽薄短小化、高機能化に伴い、電子機器を構成するプリント配線板における部品実装の高密度化、高精度化の必要性が増している。そのような必要性を満たすために、今日では、ソルダーレジスト層は、基板に感光性樹脂組成物を塗布、乾燥し、硬化させることによりパターン形成した後、パターン形成された感光性樹脂組成物を加熱ないし光照射によって本硬化させる、いわゆるフォトソルダーレジストによって形成されるのが主流となっている。

[0003] 一方で、ソルダーレジスト層を形成するための感光性樹脂組成物は、一般的にその製造から実際の使用に至るまでに様々な環境下に置かれ、多くの場合において室温前後の常温環境だけでなく、常温環境と低温環境とを繰り返すような環境に晒されることもある。

[0004] 通常、感光性樹脂組成物は、常温環境における保存安定性については十分に維持されるように調整されているものの、常温環境と低温環境とを繰り返すような環境に晒される場合には、感光性樹脂組成物の組成や性質が損なわれることがある。そして、感光性樹脂組成物の組成や性質が損なわれると、形成されるソルダーレジスト層が十分な性能を発揮しなくなるという問題がある。特に、上述したように部品が高密度かつ高精度に実装されるプリント配線板の製造においては、精緻かつ信頼性が高いソルダーレジスト層を形成する必要があるため、そのような感光性樹脂組成物の組成や性質の変化は大き

な問題となり得る。したがって、感光性樹脂組成物には、多くの場合、常温環境における保存安定性のみならず、常温環境と低温環境とを繰り返すような環境における保存安定性も要求される。そのような要求に対して、例えば、特定の構造を有する多核エポキシ化合物と不飽和基含有モノカルボン酸との反応生成物に多塩基酸無水物をさらに反応させることにより、温度環境が変化しても安定性に優れた感光性樹脂組成物を提供することが提案されている（例えば、特許文献1）。

[0005] しかしながら、感光性樹脂組成物が置かれる環境は様々であり、環境が異なれば発生する問題も異なるため、感光性樹脂組成物においては、該感光性樹脂組成物の使用環境に応じて保存安定性を向上させることが継続的な技術的課題として存在する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-278947号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 感光性樹脂組成物が常温環境と低温環境とを繰り返すような環境に晒される場合には、その一部の成分が結晶化し、感光性樹脂組成物の本来の組成や均質性が損なわれ、その結果、形成されるソルダーレジスト層が十分な性能を発揮しなくなるという問題がある。

[0008] したがって、本発明の目的は、常温環境と低温環境とを繰り返すような環境に晒された場合であっても成分の結晶化が抑制され、プリント配線板製造時に求められる良好な諸特性を有する感光性樹脂組成物を提供することである。また、本発明の別の目的は、上述した良好な諸特性を有する感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化物を備えるプリント配線板の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意研究した結果、カルボキシル基含有樹脂、光重合開始剤および有機溶剤を含む感光性樹脂組成物において、光重合開始剤として α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤を配合し、かつ有機溶剤として石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを配合することにより、上述した課題を解決できるとの知見を得た。本発明はかかる知見によるものである。すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

[0010] [1] カルボキシル基含有樹脂、光重合開始剤および有機溶剤を含む感光性樹脂組成物であって、

前記光重合開始剤が α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤を含み、

前記有機溶剤が石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを含むことを特徴とする、感光性樹脂組成物。

[2] 前記有機溶剤における石油系溶剤とカルビトールアセテート類との質量比が1 : 0.5 ~ 1 : 1である、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 前記有機溶剤における石油系溶剤とジプロピレングリコールモノメチルエーテルとの質量比が1 : 0.7 ~ 1 : 1.2である、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[4] 前記石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルの総含有量が、前記カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して50~90質量部である、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[5] 前記 α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤が2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オンを含む、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[6] ソルダーレジスト層の形成に用いられる、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[7] ソルダーレジスト層を備えるプリント配線板の製造方法であって、[

1]に記載の感光性樹脂組成物を硬化させることにより前記ソルダーレジスト層を形成する工程を含む、方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、常温環境と低温環境とを繰り返すような環境に晒された場合であっても成分の結晶化が抑制され、プリント配線板製造時に求められる良好な諸特性を有する感光性樹脂組成物を提供することができる。さらに、本発明によれば、上述した良好な諸特性を有する感光性樹脂組成物を用いて形成された硬化物を備えるプリント配線板の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] [感光性樹脂組成物]

本発明の感光性樹脂組成物は、カルボキシル基含有樹脂、光重合開始剤および有機溶剤を必須成分として含み、光重合開始剤が α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤を含み、かつ有機溶剤が石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを含むことを特徴とする。本発明の感光性樹脂組成物は、特定の光重合開始剤と特定の有機溶剤とを組み合わせることで配合することにより、感光性樹脂組成物が常温環境と低温環境とを繰り返すような環境に晒された場合（以下、「冷熱サイクル」とも言う。）であっても、光重合開始剤等の成分の結晶化を抑制することができる。すなわち、感光性樹脂組成物に、光重合開始剤として α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤を配合し、さらに有機溶剤として石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルの少なくとも3種を配合することにより、上述したような優れた効果が奏される。その結果、本発明の感光性樹脂組成物は、冷熱サイクル後に用いられる場合であってもその組成や性質が維持され、プリント配線板製造時に求められる良好な諸特性を有し得る。また、感光性樹脂組成物における結晶の発生は、印刷時のピンホール、はじき、印刷版の目詰まり等を引き起こす可能性があり、さらに硬化物（ソルダーレジスト層）表面の凹凸を引き起こす

可能性があることから、結果として感光性樹脂組成物そのものや、それを用いて得られる硬化物および該硬化物を備えるプリント配線板等の歩留りの低下を招く恐れがある。したがって、本発明の感光性樹脂組成物は、上述した冷熱サイクル後の結晶化を抑制することにより、これらの課題をも解決し得るものと言える。

以下、本発明の感光性樹脂組成物の各成分について詳細に説明する。

[0013] (カルボキシル基含有樹脂)

本発明の感光性樹脂組成物において、カルボキシル基含有樹脂としては、分子中にカルボキシル基を有する従来公知の各種樹脂を用いることができる。感光性樹脂組成物がカルボキシル基含有樹脂を含むことにより、感光性樹脂組成物に対しアルカリ現像性を付与することができる。特に、光硬化性や耐現像性の観点から、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樹脂が好ましい。分子中のエチレン性不飽和二重結合は、アクリル酸もしくはメタクリル酸またはそれらの誘導体由来のものであることが好ましい。カルボキシル基含有樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、カルボキシル基含有樹脂としてエチレン性不飽和二重結合を有しないカルボキシル基含有樹脂のみを用いる場合には、後述するような分子中に複数のエチレン性不飽和基を有する化合物、すなわち光重合性モノマーを併用することで、感光性樹脂組成物を光硬化性とする。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。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あり、「(メタ)アクリル酸」、「(メタ)アクリロイル」等の他の類似の表現についても同様である。

[0014] (1) (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樹脂。

- [0015] (2) 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系アルキレンオキサイド付加体ジオール、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ウレタン樹脂。
- [0016] (3) 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等の2官能エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸等のエチレン性不飽和二重結合を有するモノカルボン酸化合物との反応物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。
- [0017] (4) 上述した(2)または(3)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。
- [0018] (5) 上述した(2)または(3)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等の分子内に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。
- [0019] (6) 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。

- [0020] (7) 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。
- [0021] (8) 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ポリエステル樹脂。
- [0022] (9) 1分子中に複数のエポキシ基を有するエポキシ化合物に、p-ヒドロキシフェネチルアルコール等の1分子中に少なくとも1個のアルコール性水酸基と1個のフェノール性水酸基を有する化合物と、(メタ)アクリル酸等の不飽和基含有モノカルボン酸とを反応させ、得られた反応生成物のアルコール性水酸基に対して、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、アジピン酸等の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。
- [0023] (10) 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サイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイ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。
- [0024] (11) 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] (12) 上述した(1)~(11)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。
- [0026] カルボキシル基含有樹脂の酸価は、好ましくは30~150mg KOH/

gであり、より好ましくは50～120mg KOH/gである。カルボキシル基含有樹脂の酸価が30mg KOH/g以上であることにより、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が良好になる。また、酸価が150mg KOH/g以下であることにより、良好なレジストパターンの描画をし易くできる。

[0027] 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、一般的に好ましくは2,000～150,000、より好ましくは5,000～100,000である。重量平均分子量が2,000以上であることにより、タックフリー性能や解像度を向上させることができる。また、重量平均分子量が150,000以下であることにより、感光性樹脂組成物の現像性や貯蔵安定性を向上させることができる。

[0028] 感光性樹脂組成物におけるカルボキシル基含有樹脂の含有量は、固形分換算で、好ましくは10～40質量%、より好ましくは20～35質量%である。カルボキシル基含有樹脂の含有量が10質量%以上であることにより、塗膜強度を向上させることができる。また、カルボキシル基含有樹脂の含有量が40質量%以下であることにより、感光性樹脂組成物の粘性が適当となり、加工性が向上する。

[0029] (光重合性モノマー)

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて光重合性モノマーを配合することができる。光重合性モノマーは、エチレン性不飽和二重結合を有するモノマーである。このような光重合性モノマーとしては、例えば、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)アクリレート等が挙げられる。具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート類；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等のヒドロキシルアルキルアクリレート類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルキレンオキサイド誘導体のモノまたはジアクリレート類；N,N-ジメチル

アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドなどのアクリルアミド類；N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリレート等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またはこれらのアルキレンオキサイド付加物あるいは ϵ -カプロラクトン付加物等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ジアクリレート等のフェノール類またはこれらのアルキレンオキサイド付加物等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、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等のグリシジルエーテルのアクリレート類；前記に限らず、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等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、および前記アクリレートに対応する各メタクリレート類の少なくともいずれか1種から適宜選択して用いることができる。このような光重合性モノマーは、反応性希釈剤としても用いることができる。光重合性モノマーは、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。

[0030] 感光性樹脂組成物における光重合性モノマーの含有量は、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは10~100質量部の割合である。光重合性モノマーの含有量が10質量部以上であることにより、感光性樹脂組成物の光硬化性が良好なものとなり、活性エネルギー線照射後のアルカリ現像においてパターン形成しやすくなる。一方、光重合性モノマーの含有量が100質量部以下であることにより、ハレーションが生じにくく、良好な解像性が得られる。

[0031] 光重合性モノマーは、上述したカルボキシル基含有樹脂として特にエチレン性不飽和二重結合を有しない非感光性のカルボキシル基含有樹脂を用いる

場合、感光性樹脂組成物を光硬化性とするために光重合性モノマーを併用する必要があるため、有効である。

[0032] (光重合開始剤)

本発明の感光性樹脂組成物において、光重合開始剤は α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤を含む。 α -アセトアミノフェノン系光重合開始剤としては、公知のものをいずれも用いることができる。 α -アセトアミノフェノン系光重合開始剤の具体例としては、例えば、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、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)-ブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)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等を挙げることができる。 α -アミノアセトフェノ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。

[0033] 感光性樹脂組成物が光重合開始剤として、ベンゾイル基のパラ位にアルキルチオ基やジアルキルアミノ基等の強い電子供与基が置換している構造を有する α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤を含むことによって、高い硬化性を得ることができる。

[0034] 感光性樹脂組成物は、上述した α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤に加えて、さらなる光重合開始剤（以下、「その他の光重合開始剤」とも言う。）を含んでいてもよい。その他の光重合開始剤としては、ヒドロキシアセトフェノン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、ベンゾインアルキルエーテル系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、アントラキノン系光重合開始剤、ケタール系光重合開始剤、安息香酸エステル系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤等を挙げることができる。その他の光重合開始剤は、1種を単独で用

いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] 光重合開始剤は、好ましくは α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤のみを含む。また、 α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤としては、好ましくは2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オンが用いられる。 α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤の市販品としては、例えば、IGM Resins社製のOmni rad (登録商標) 907 (2-メチル-1-[4-(メトキシチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン)、369 (2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-4'-モルフォリノブチロフェノン)、369E (2-ベンジル-2-(ジメチルアミノ)-4'-モルフォリノブチロフェノン)、379 (2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オン)等が挙げられる。

[0036] 感光性樹脂組成物における光重合開始剤の含有量は、 α -アミノアセトフェン系光重合開始剤の含有量として、固形分換算で、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは1~20質量部、より好ましくは5~15質量部である。光重合開始剤が上述したその他の光重合開始剤を含み、該その他の光重合開始剤がオキシムエステル系光重合開始剤を除く光重合開始剤である場合、感光性樹脂組成物におけるその他の光重合開始剤の含有量は、固形分換算で、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは1~20質量部、より好ましくは5~15質量部である。また、光重合開始剤が上述したその他の光重合開始剤を含み、該その他の光重合開始剤がオキシムエステル系光重合開始剤である場合、感光性樹脂組成物におけるオキシムエステル系光重合開始剤の含有量は、固形分換算で、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、より好ましくは0.1~5質量部である。 α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤およびその他の光重合開始剤の含有量がそれぞれ上述した範囲にあることにより、感光性樹脂組成物の光硬化性が良好となり、耐剥離性、耐熱性、耐薬

品性等の被膜特性も良好となり、アウトガスの低減効果が得られ、さらにソルダーレジスト塗膜表面での光吸収が良好となり、深部硬化性が低下しにくくなる。さらに、各光重合開始剤の含有量がそれぞれ上述した範囲にあることにより、光重合開始剤が有機溶剤に十分に溶解するため、冷熱サイクル下においても光重合開始剤の結晶化を抑制することができ、その結果、本発明の感光性樹脂組成物が冷熱サイクル後に用いられる場合であってもその組成や性質が維持され、プリント配線板製造時に求められる良好な諸特性を有し得る。

[0037] 本発明の感光性樹脂組成物においては、上述した光重合開始剤と併用して、光開始助剤または増感剤を用いてもよい。光開始助剤または増感剤としては、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等が挙げられる。感光性樹脂組成物の硬化物の深部硬化性という観点から、光開始助剤または増感剤としては、好ましくはチオキサントン化合物および3級アミン化合物が用いられ、より好ましくはチオキサントン化合物が用いられる。上述した光開始助剤および増感剤は、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。

[0038] (熱硬化性成分)

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて熱硬化性成分を配合することができる。本発明で用いられる熱硬化性成分としては、イソシアネート化合物、ブロックイソシアネート化合物、アミノ樹脂、マレイミド化合物、ベンゾオキサジン樹脂、カルボジイミド樹脂、シクロカーボネート化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、エピスルフィド樹脂等の公知慣用のものが挙げられる。熱硬化性成分は、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。これらの中でも好ましい熱硬化性成分はエポキシ樹脂である。

[0039] エポキシ樹脂としては、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、水添ビスフェノールA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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、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、クレゾ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、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、ジグリシジルフタレート樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂、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、CTBN変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0040] エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、三菱ケミカル株式会社製のjER (登録商標) 828、834、1001、1004、DIC株式会社製のEPICLON (登録商標) 840、850、850-S、1050、2055、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のエポトート (登録商標) YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、ダウ・ケミカル社製のD. E. R. (商標) 317、331、661、664、住友化学社製のスミエポキシESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128等のビスフェノールA型エポキシ樹脂；三菱ケミカル社製のjERYL903、DIC社製のEPICLON 152、165、日鉄ケミカル&マテリアル社製のエポトートYDB-400、YDB-500、ダウ・ケミカル社製のD. E. R. 542、住友化学株式会社製のスミエポキシ (登録商標) ESB-400、ESB-700等の臭素化エポキシ樹脂；三菱ケミカル株式会社製のjER (登録商標) 152、154、ダウ・ケミカル社製のD. E. N. (商標) 431、438、DIC株式会社製のEPICLON (登録商標) N-730、N-770、N-865、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のエポトート (登録商標) YDCN-701、YDC

N-704、日本化薬株式会社製のEPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、NC-3000、住友化学株式会社製のスミエポキシ（登録商標）ESCN-195X、ESCN-220、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のYDCN-700-2、YDCN-700-3、YDCN-700-5、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-704A、DIC株式会社製のEPICLON（登録商標）N-680、N-690、N-695等のノボラック型エポキシ樹脂；DIC株式会社製のEPICLON（登録商標）830、三菱ケミカル株式会社製のjER（登録商標）807、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のエポトート（登録商標）YDF-170、YDF-175、YDF-2004等のビスフェノールF型エポキシ樹脂；日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のエポトート（登録商標）ST-2004、ST-2007、ST-3000、三菱ケミカル株式会社製のYX8034等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂；三菱ケミカル株式会社製のjER（登録商標）604、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のエポトート（登録商標）YH-434、住友化学株式会社製のスミエポキシ（登録商標）ELM-120等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；株式会社ダイセル製のセロキサイド（登録商標）2021、エポリード（登録商標）PB3600等の脂環式エポキシ樹脂；三菱ケミカル株式会社製のYL-933、日本化薬株式会社製のEPPN-501、EPPN-502等のトリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂；三菱ケミカル株式会社製のYL-6056、YX-4000、YL-6121等のピキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂またはそれらの混合物；日本化薬株式会社製のEBPS-200、株式会社ADEKA製EPX-30、DIC株式会社製のEXA-1514等のビスフェノールS型エポキシ樹脂；三菱ケミカル株式会社製のjER（登録商標）157S等のビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂；三菱ケミカル株式会社製のjER（登録商標）YL-931等のテトラフェニロールエタン

型エポキシ樹脂；日産化学株式会社製のTEPIC（登録商標）等の複素環式エポキシ樹脂；日油株式会社製のブレンマー（登録商標）DGT等のジグリシジルフタレート樹脂；日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のZX-1063等のテトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂；日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のESN-190、ESN-360、DIC株式会社製のHP-4032、EXA-4750、EXA-4700等のナフタレン型エポキシ樹脂；DIC株式会社製のHP-7200、HP-7200H等のジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；日油株式会社製の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；CTBN変性エポキシ樹脂（例えば、日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製のYR-102、YR-450等）等が挙げられる。

[0041] 感光性樹脂組成物における熱硬化性成分の含有量は、上述したカルボキシル基含有樹脂の含有するカルボキシル基1molあたりに対し、反応する熱硬化性成分の官能基数が0.3~3.0molが好ましく、より好ましくは0.5~2.5molである。

[0042] 特に、熱硬化性成分としてエポキシ樹脂が用いられる場合、感光性樹脂組成物におけるエポキシ樹脂のエポキシ基の当量は、固形分換算で、カルボキシル基含有樹脂のカルボキシル基の当量1に対して0.3~3.0であることが好ましい。エポキシ樹脂のエポキシ基を0.3当量以上とすることで、硬化被膜におけるカルボキシル基の残存を防止して、良好な耐熱性や耐アルカリ性、電気絶縁性等を得ることができる。一方、エポキシ樹脂のエポキシ基を3.0当量以下とすることで、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を防止して、硬化被膜の強度等を良好に確保することができる。

[0043] （熱硬化触媒）

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて熱硬化触媒を配合することができる。本発明で用いられる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；トリフェニルフォスフィン等のリン化合物等が挙げられる。熱硬化触媒の市販品としては、例えば、四国化成工業株式会社製の 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）、サンアプロ株式会社製の U-CAT 3513N（ジメチルアミン系化合物の商品名）、DBU、DBN、U-CAT SA（登録商標）102（いずれも二環式アミジン化合物およびその塩）等が挙げられる。熱硬化触媒は、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いずれか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い。また、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、 2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン、 2-ビニル-2, 4-ジアミノ-S-トリアジン、 2-ビニル-4, 6-ジアミノ-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、 2, 4-ジアミノ-6-メタクリロイルオキシエチル-S-トリアジン・イソシアヌル酸付加物等の S-トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれら密着性付与剤としても機能する化合物を熱硬化触媒と併用する。熱硬化触媒は、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。

[0044] 感光性樹脂組成物における熱硬化触媒の含有量は、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.5~15質量部である。熱硬化触媒の含有量が0.1質量部以上である

ことにより、感光性樹脂組成物の硬化物が耐熱性に優れる。一方、熱硬化触媒の含有量が20質量部以下であることにより、感光性樹脂組成物の保存安定性向上につながる。

[0045] (有機溶剤)

本発明の感光性樹脂組成物は、有機溶剤として石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを含む。石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルは、それぞれ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。これらの3種の有機溶剤を組み合わせ用いることにより、常温環境と低温環境とを繰り返すような環境に晒される冷熱サイクル下においても感光性樹脂組成物の成分を十分に溶解させ、成分が結晶化して析出するのを抑制することが可能となる。その結果、感光性樹脂組成物の組成や性質が維持され、感光性樹脂組成物がプリント配線板製造時に求められる良好な諸特性を有し得る。上述した3種の有機溶剤を組み合わせ用いることにより感光性樹脂組成物の成分の結晶化が抑制することができる。上述した3種の有機溶剤を組み合わせ用いることにより、冷熱サイクル下においても成分の結晶化を抑制することができる理由は定かではないが、以下のように推論できる。すなわち、感光性樹脂組成物に含まれる3種の有機溶剤、石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを用いる場合には、温度変化に対する溶解能の変化が小さく（緩やかであり）、冷熱サイクル下においても感光性樹脂組成物の成分が安定的にこれらの有機溶剤に溶解し得るため、冷熱サイクル下における成分の結晶化を抑制できると考えられる。一方で、仮に常温環境における溶解能が上述した3種の有機溶剤よりも高い溶剤であっても、温度変化に対する溶解能の変化が大きい（急である）場合には、冷熱サイクル下における感光性樹脂組成物の成分の溶解状態が不安定であるため、結果として、冷熱サイクル下における成分の結晶化を十分に抑制できない場合がある。

[0046] 本明細書において石油系溶剤とは、具体的には石油エーテル、石油ナフサ

、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油に由来する、芳香族炭化水素またはその混合物を含む炭化水素系溶剤をいう。石油系溶剤の沸点は特に限定されず、例えば150～200℃が挙げられる。石油系溶剤の炭素数も特に限定されず、例えば炭素数10以上が挙げられる。また、炭素数10以上の芳香族炭化水素は、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン等の芳香族化合物の1個以上の水素が、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、またはエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基等のアルキレン基で置換されることにより形成されていてもよい。

[0047] 石油系溶剤に含まれる芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、イソプロピルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、1-メチル-3-エチルベンゼン、1-メチル-4-エチルベンゼン、1,3,5-トリメチルベンゼン、1-メチル-2-エチルベンゼン、*t*-ブチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、イソブチルベンゼン、*s*-ブチルベンゼン、1-メチル-3-イソプロピルベンゼン、1,2,3-トリメチルベンゼン、1-メチル-4-イソプロピルベンゼン、インダン、1-メチル-2-イソプロピルベンゼン、1,3-ジエチルベンゼン、1-メチル-3-プロピルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン、1-メチル-4-プロピルベンゼン、1,2-ジエチルベンゼン、1,4-ジエチルベンゼン、1,3-ジメチル-5-エチルベンゼン、1-メチル-2-プロピルベンゼン、1,4-ジメチル-2-エチルベンゼン、2-メチルインダン、1-メチルインダン、1,2-ジメチル-4-エチルベンゼン、1,3-ジメチル-2-エチルベンゼン、1,2-ジメチル-3-エチルベンゼン、4-メチルインダン、5-メチルインダン、1,2,3,4-テトラメチルベンゼン、1,3-ジメチル-4-エチルベンゼン、1,2,4,5-テトラメチルベンゼン、1,2,3,5-テトラメチルベンゼン、テトラリン、1-メチルナフタレン、2-メチルナフタレン等が挙げられる。石油系溶剤は、芳香族炭化水素の1種以上を単独で含んでいてもよく、2種以上を組み合わせ含んでいてもよい。

- [0048] 石油系溶剤の市販品としては、例えば、出光興産株式会社製のイプゾール（登録商標）#100、#150、ENEOS株式会社製のT-SOL（商標）100、150、カクタスソルベントP-100、P-150、丸善石油化学株式会社のスワゾール（登録商標）310、1000、安藤パラケミー株式会社製のソルベッソ（登録商標）100、150、200、シェルケミカルズジャパン株式会社製のシェルゾールA100、シェルゾールA150、シェルゾールS等が挙げられる。
- [0049] 本明細書においてカルビトールアセテート類とは、酢酸とジエチレングリコールアルキルエーテルとのエステルをいう。カルビトールアセテート類としては、例えば、酢酸とジエチレングリコールモノメチルエーテルとのエステルであるジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート（メチルカルビトールアセテート）、酢酸とジエチレングリコールモノエチルエーテルとのエステルであるジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（エチルカルビトールアセテート）、酢酸とジエチレングリコールモノブチルエーテルとのエステルであるジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート（ブチルカルビトールアセテート）等が挙げられる。カルビトールアセテート類は、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。カルビトールアセテート類としては、好ましくはジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（エチルカルビトールアセテート）が用いられ、特に好ましくはジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（エチルカルビトールアセテート）が単独で用いられる。
- [0050] 本発明の感光性樹脂組成物において、有機溶剤における石油系溶剤とカルビトールアセテート類との質量比（石油系溶剤の質量：カルビトールアセテート類の質量）は、好ましくは1：0.5～1：1.2、より好ましくは1：0.5～1：1である。
- [0051] また、本発明の感光性樹脂組成物において、有機溶剤における石油系溶剤とジプロピレングリコールモノメチルエーテルとの質量比（石油系溶剤の質量：ジプロピレングリコールモノメチルエーテルの質量）は、好ましくは1

: 0.7 ~ 1 : 1.2 である。

[0052] 上述した3種の有機溶剤は、それぞれ本発明の感光性樹脂組成物の調製時に配合されるものであってもよく、本発明の感光性樹脂組成物を構成するカルボキシル基含有樹脂等の各成分の調製時に配合されるもの、各成分の溶剤として含まれるものであってもよい。好ましくは、上述した3種の有機溶剤は、いずれも本発明の感光性樹脂組成物の調製時に配合されるものである。

[0053] 有機溶剤は、上述した石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルに加えて、さらなる溶剤成分を含んでいてもよい。さらなる溶剤成分としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、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類；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、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、炭酸プロピレン等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類等の公知慣用の溶剤成分を用いることができる。これらのさらなる成分は、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。

[0054] 感光性樹脂組成物における有機溶剤の含有量は、本発明の効果が奏される限り特に制限されないが、カルボキシル基含有樹脂（固形分）100質量部に対して、石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルの総含有量が、好ましくは50~90質量部となるように調整される。また、有機溶剤が上述したさらなる溶剤成分を含む場合、感光性樹脂組成物における有機溶剤の含有量は、石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルの総含有量が上述した範囲であり、かつすべて有機溶剤成分の総含有量が、カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して、好ましくは100~150質量部

となるように調整される。

[0055] 本発明において、有機溶剤の揮発乾燥は、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等（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。

[0056] （フィラー）

本発明の感光性樹脂組成物は、その塗膜の物理的強度等を上げるために、必要に応じてフィラーを含有してもよい。このようなフィラーとしては、公知の無機または有機フィラーを用いることができるが、特に硫酸バリウム、球状シリカ、ハイドロタルサイトおよびタルクが好ましく用いられる。さらに、難燃性を得るために金属酸化物、水酸化アルミ等の金属水酸化物を体質顔料フィラーとしても用いることができる。

[0057] フィラーの含有量は、固形分換算で、感光性樹脂組成物の全質量に対して40質量%以下であることが好ましい。フィラーの含有量が40質量%を超える場合、感光性樹脂組成物の粘度が高くなり、塗布、成形性が低下し、硬化物が脆くなる。より好ましくは5～40質量%である。

[0058] （その他の添加成分）

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて着色剤、光開始助剤、シアネート化合物、エラストマー、メルカプト化合物、ウレタン化触媒、チキソ化剤、密着促進剤、ブロック共重合体、連鎖移動剤、重合禁止剤、銅害防止剤、酸化防止剤、防錆剤、有機ベントナイト、モンモリロナイト等の増粘剤、シリコーン系、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いずれか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、フォスフィン酸塩、燐酸エステル誘導体、フォスファゼン化合物等のリン化合物等の難燃剤等の成分をさらに配合することができる。これらは、電子材料の分野において公知の物を用いることができる。

[0059] 本発明の感光性樹脂組成物は、液状として用いてもよく、後述するドライフィルム化して用いてもよい。また、液状として用いる場合は、1液性であ

ってもよく、2液性以上であってもよい。

[0060] [ドライフィルム]

本発明の感光性樹脂組成物は、第一のフィルムと、この第一のフィルム上に形成される感光性樹脂組成物からなる樹脂層とを備えたドライフィルムの形態とすることもできる。本発明における第一のフィルムとは、基板等の基材と、ドライフィルム上に形成された感光性樹脂組成物からなる層（樹脂層）側とが接するように加熱等によりラミネートして一体成形する際には、少なくとも樹脂層に接着しているものをいう。第一のフィルムはラミネート後の工程において、樹脂層から剥離しても良い。特に本発明においては露光後の工程において、樹脂層から剥離することが好ましい。ドライフィルム化に際しては、本発明の感光性樹脂組成物を上記有機溶剤で希釈して適切な粘度に調整し、コンマコーター、ブレードコーター、リップコーター、ロッドコーター、スクイズコーター、リバーズコーター、トランスファロールコーター、グラビアコーター、スプレーコーター等で第一のフィルム上に均一な厚さに塗布し、通常、50～130℃の温度で1～30分間乾燥して膜を得ることができる。塗布膜厚については特に制限はないが、一般に、乾燥後の膜厚で、1～150μm、好ましくは10～60μmの範囲で適宜選択される。

[0061] 第一のフィルムとしては、公知のものであれば特に制限なく用いることができ、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリイミドフィルム、ポリアミドイミドフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリスチレンフィルム等の熱可塑性樹脂からなるフィルムを好適に用いることができる。これらの中でも、耐熱性、機械的強度、取扱性等の観点から、ポリエステルフィルムが好ましい。また、これらフィルムの積層体を第一のフィルムとして用いることもできる。

[0062] また、上述したような熱可塑性樹脂フィルムは、機械的強度向上の観点から、一軸方向または二軸方向に延伸されたフィルムであることが好ましい。

[0063] 第一のフィルムの厚さは、特に制限されるものではないが、例えば、10

$\mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ とすることができる。

[0064] 第一のフィルム上に本発明の感光性樹脂組成物の樹脂層を形成した後、さらに、樹脂層の表面に塵が付着するのを防ぐ等の目的で、樹脂層の表面に剥離可能な第二のフィルムを積層することが好ましい。第二のフィルムとは、基板等の基材と、ドライフィルム上に形成された感光性樹脂組成物からなる層（樹脂層）側とが接するように加熱等によりラミネートして一体成形する際に、ラミネート前に樹脂層から剥離されるものをいう。剥離可能な第二のフィルムとしては、例えば、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、表面処理した紙等を用いることができる。第二のフィルムは、該第二のフィルムを剥離する際の樹脂層と第一のフィルムとの接着力よりも樹脂層と第二のフィルムとの接着力がより小さいものであればよい。

[0065] 第二のフィルムの厚さは、特に限定されるものではないが、例えば、 $10 \mu\text{m} \sim 150 \mu\text{m}$ とすることができる。

[0066] なお、ドライフィルムは、上記第二のフィルム上に本発明の感光性樹脂組成物を塗布、乾燥させることにより樹脂層を形成して、その表面に第一のフィルムを積層するものであってもよい。すなわち、本発明においてドライフィルムを製造する際に本発明の感光性樹脂組成物を塗布するフィルムとしては、第一のフィルムおよび第二のフィルムのいずれを用いてもよい。

[0067] (硬化物)

本発明の硬化物は、上述した本発明の感光性樹脂組成物またはドライフィルムの樹脂層を硬化して得られるものであり、ソルダーレジスト層に求められる良好な解像性を有する。また、上述した本発明の感光性樹脂組成物は、冷熱サイクル下であっても成分の結晶化が抑制され、その組成や性質が維持されるため、そのような冷熱サイクルに晒された後に用いられる場合であっても、形成される硬化物の良好な解像性が維持される。

[0068] (プリント配線板)

本発明のプリント配線板は、本発明の感光性樹脂組成物またはドライフィ

ルムの樹脂層から得られる硬化物を有するものである。本発明のプリント配線板の製造方法としては、例えば、本発明の感光性樹脂組成物を、上述した有機溶剤を用いて塗布方法に適した粘度に調整して、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、バーコート法、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た後、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）させることで、タックフリーの樹脂層を形成する。また、ドライフィルムの場合、ラミネーター等により樹脂層が基材と接触するように基材上に貼り合わせた後、第一のフィルムを剥がすことにより、基材上に樹脂層を形成する。

[0069] プリント配線板の基材としては、あらかじめ銅等により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、フッ素樹脂・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サイド・シアネート等を用いた高周波回路用銅張積層板等の材質を用いたもので、全てのグレード（FR-4等）の銅張積層板、その他、金属基板、ポリイミドフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレート（PEN）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。

[0070] ドライフィルムの基材上への貼合は、真空ラミネーター等を用いて、加圧および加熱下で行うことが好ましい。このような真空ラミネーターを用いることにより、回路形成された基板を用いた場合に、回路基板表面に凹凸があっても、ドライフィルムが回路基板に密着するため、気泡の混入がなく、また、基板表面の凹部の穴埋め性も向上する。加圧条件は、0.1～2.0 MPa程度であることが好ましく、また、加熱条件は、40～120℃であることが好ましい。

[0071] 本発明の感光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等（蒸気による空気が加熱方式の熱源を備えたものを用いて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。

[0072] 基材上に樹脂層を形成後、所定の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し、未露光部を希アルカリ水溶液(例えば、0.3~3質量%炭酸ソーダ水溶液)により現像して硬化物のパターンを形成する。ドライフィルムの場合には、露光後、ドライフィルムから第一のフィルムを剥離して現像を行うことにより、基材上にパターンニングされた硬化物を形成する。なお、特性を損なわない範囲であれば、露光前にドライフィルムから第一のフィルムを剥離して、露出した樹脂層を露光および現像しても良い。さらに、硬化物に活性エネルギー線を照射後に加熱硬化(例えば、100~220℃)、もしくは加熱硬化後に活性エネルギー線を照射、または、加熱硬化のみで最終仕上げ硬化(本硬化)させることにより、密着性、硬度等の諸特性に優れた硬化物を形成する。

[0073] 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。直描機のランプ光源またはレーザー光源としては、最大波長が350~450nmの範囲にあるものでよい。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10~1000mJ/cm²、好ましくは20~800mJ/cm²の範囲内とすることができる。

[0074] 現像方法としては、ディッピング法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法等によることができ、現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類等のアルカリ水溶液を用いることができる。

[0075] 本発明の感光性樹脂組成物の硬化にあたっては、必要に応じて、上述した活性エネルギー線照射による露光および現像の後に紫外線を照射してさらな

る硬化を促進してもよく（ポストUV）、加熱して熱硬化を促進させてもよい（ポストキュア）。ポストUV、ポストキュアの処理を行うことにより、感光性樹脂組成物の硬化物の耐熱性、耐薬品性、耐吸湿性、密着性、電気特性等の諸特性をさらに向上させることができる。

実施例

[0076] 以下、実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例において、「部」および「%」の記載は、特に断りのない限りいずれも質量基準である。

[0077] [感光性樹脂組成物の調製]

（カルボキシル基含有樹脂の合成例）

感光性樹脂組成物の調製前に、下記に示す手順に従って、本実施例で用いられるカルボキシル基含有樹脂を調製した。

まず、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（E P I C L O N（登録商標）N-695、大日本インキ化学工業株式会社製、エポキシ当量220）220部を攪拌機および還流冷却器を備える四つ口フラスコに入れ、3-メトキシ-3-メチル-1-ブチルアセテート（ソルフィットAC）206部を添加して加熱、溶解した。次いで、重合禁止剤（ヒドロキノン）0.1部、および反応触媒（トリフェニルフォスフィン）2.0部を添加した。得られた混合物を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。得られた反応生成物を80～90℃まで冷却し、テトラヒドロフタル酸無水物91.2部を添加して8時間反応させ、冷却して、エチレン性不飽和結合およびカルボキシル基を併せ持つ感光性プレポリマーを得た。得られた感光性プレポリマーは、不揮発分65%、固形物の酸価87.8 mg KOH/gを有していた。

[0078] 次いで、下記表1に示す各成分を、同表に示す量（固形分量、同表中に記載される有機溶剤は感光性樹脂組成物の調製時に配合された量）で混合し、攪拌機にて予備混合した後、3本ロールミルを用いて混練し、実施例1～4および比較例1～2の各感光性樹脂組成物を調製した。なお、表1中の各成

分の詳細は以下の通りである。

カルボキシル基含有樹脂（上述した合成例により得られたカルボキシル基含有樹脂）

熱硬化性成分 1：フェノールノボラック型エポキシ樹脂（RE-306-SA9、日本化薬株式会社製）

熱硬化性成分 2：脂環式エポキシ樹脂（エポリード（登録商標）PB3600、株式会社ダイセル製）

熱硬化性成分 3：ビフェノール型エポキシ樹脂（YX-4000、三菱ケミカル株式会社製）

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

その他の添加成分 1：消泡剤（KS-66、信越化学工業株式会社製）

その他の添加成分 2：増粘剤（ORBEN-MF、白石工業株式会社製）

その他の添加成分 3：青色顔料

その他の添加成分 4：黄色顔料

熱硬化触媒：メラミン

フィラー：表面処理硫酸バリウム（B-30、堺化学工業株式会社製）

光重合開始剤 1： α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤（Omni-rad（登録商標）379、IGM Resins社製）

光重合開始剤 2： α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤（Omni-rad（登録商標）369E、IGM Resins社製）

光重合開始剤 3： α -ヒドロキシアセトフェノン系光重合開始剤（液状光重合開始剤、Omni-rad（登録商標）1173、IGM Resins社製）

有機溶剤 1：アルコール系溶剤（ソルフィットAC、株式会社クラレ製）

有機溶剤 2：カルビトールアセテート類（エチルカルビトールアセテート（ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート））

有機溶剤 3：石油系溶剤（イプゾール#150、出光興産株式会社製）

有機溶剤 4：ジプロピレングリコールモノメチルエーテル

有機溶剤5：メチルエチルケトン

[0079] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
カルボキシル基含有樹脂		94.9	94.9	94.9	94.9	94.9	94.9
熱硬化性成分	1	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7	15.7
	2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2	27.2
	3	10	10	10	10	10	10
光重合性モノマー		15	15	15	15	15	15
その他の添加成分	1	3	3	3	3	3	3
	2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	3	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
熱硬化触媒		1	1	1	1	1	1
フィラー	1	106	106	106	106	106	106
光重合開始剤	1	9	9	10	0	9	0
	2	0	0	0	0	0	10
	3	0	0	0	10	0	0
有機溶剤	1	0	0	0	0	0	51.1
	2	17.5	22.8	17.5	17.5	0	0
	3	26.5	34.5	26.5	26.5	0	11
	4	22.5	29.2	22.5	22.5	22.5	22.5
	5	0	0	0	0	44.0	0
合計		350.1	370.1	351.1	351.1	350.1	369.2
冷熱サイクルによる 結晶発生の評価結果	1回	◎	◎	◎	◎	○	◎
	2回	◎	◎	◎	◎	×	○
	3回	◎	◎	○	◎	×	×
乾燥管理幅の評価結果		○	○	○	○	×	△
だれ性の評価結果		◎	○	◎	×	○	×
印刷性の評価結果		◎	◎	◎	◎	×	○
指触乾燥性の評価結果		○	○	○	△	* -	* -

*「-」は未評価であることを示す。

[0080] [冷熱サイクルによる結晶発生の評価]

実施例および比較例の各感光性樹脂組成物の冷熱サイクルによる結晶発生を、以下の手順に従って評価した。実施例および比較例の各感光性樹脂組成

物50gを量り取り、常温下で1日放置した後、4℃以下でさらに一日放置するのを1サイクルとして、1～3回の各サイクル後の感光性樹脂組成物を作製した。

[0081] ガラス棒の両端にテープを巻き付けて200μmのギャップを形成した塗布用ガラス棒を用いて、得られた各サイクル後の感光性樹脂組成物をガラス基板に塗工し、80℃で20分間乾燥させて、冷熱サイクルによる結晶発生の評価用基板を作製した。各評価用基板を目視にて観察し、各評価基板における結晶の有無を確認し、各感光性樹脂組成物における冷熱サイクルによる結晶発生を以下の評価基準に従って評価した。結果を表1に示す。

◎：最大径200μm以下の結晶が観察されない。

○：最大径200μm以下の結晶が1個以上2個以下観察される。

×：最大径200μm以下の結晶が3個以上観察される。

[0082] [乾燥管理幅の評価]

バフロール研磨された縦150mm、横95mm、厚さ1.6mmの回路パターン形成されたFR-4基板の表面に、3回の冷熱サイクル後の実施例および比較例の各感光性樹脂組成物をスクリーン印刷して乾燥後の膜厚が200μmとなるように塗工し、80℃で60分、65分および70分の3条件でそれぞれ乾燥させて、乾燥塗膜を有する乾燥管理幅評価用基板を作製した。

[0083] 各乾燥管理幅評価用基板について、液温30℃の1質量%の炭酸ナトリウム水溶液を現像液として、プリント配線板用現像機にて60秒間現像を行った。現像後に各乾燥管理幅評価用基板を目視で観察して乾燥塗膜（現像残り）の有無を確認し、各感光性樹脂組成物の乾燥管理幅を以下の評価基準に従って評価した。結果を表1に示す。

○：80℃で60分、65分および70分乾燥したいずれの乾燥管理幅評価基板でも現像残りが発生しない。

△：80℃で60分、65分および70分乾燥した乾燥管理幅評価用基板のうち1つの乾燥管理幅評価用基板で現像残りが発生する。

×：80℃で60分、65分および70分乾燥した乾燥管理幅評価用基板のうち少なくとも2つの乾燥管理幅評価用基板で現像残りが発生する。

[0084] [だれ性評価]

縦150mm、横95mm、厚さ1.6mmの銅張積層板の表面に、シリンジを用いて、3回の冷熱サイクル後の各感光性樹脂組成物を0.15ml滴下し、1分間放置した後に銅張積層板をラックに立てかけた。なお、銅張積層板は、感光性樹脂組成物を滴下した表面の反対側の表面と水平面とのなす角が80°となるようにラックに立てかけた。次いで、ラックに立てかけた状態で感光性樹脂組成物を150℃で30分間乾燥させて、だれ性評価用基板を作製した。

[0085] 各だれ性評価用基板について、感光性樹脂組成物のだれの長さ（滴下した側の端部から、感光性樹脂組成物がだれて伸びた側の端部までの長さ）を測定し、各感光性樹脂組成物のだれ性を以下の評価基準に従って評価した。結果を表1に示す。

◎：だれの長さが1cm以内である。

○：だれの長さが1cm超2cm以内である。

×：だれの長さが2cm超である。

[0086] [印刷性（版離れ）評価]

バフロール研磨された縦150mm、横95mm、厚さ1.6mmのFR-4基板の表面に、3回の冷熱サイクル後の実施例および比較例の各感光性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が20μmとなるようにスクリーン印刷で印刷した。感光性樹脂組成物が印刷された直後から感光性樹脂組成物と印刷版とが離れるまでの時間を測定し、各感光性樹脂組成物の印刷性（版離れ）を以下の評価基準に従って評価した。結果を表1に示す。

◎：印刷後に感光性樹脂組成物と印刷版とが離れるまでの時間が1秒以内である。

○：印刷後に感光性樹脂組成物と印刷版とが離れるまでの時間が1秒超2秒以内である。

×：印刷後に感光性樹脂組成物と印刷版とが離れるまでの時間が2秒超である。

[0087] [指触乾燥性評価]

バフロール研磨された縦150mm、横95mm、厚さ1.6mmの銅張積層板の表面に、3回の冷熱サイクル後の実施例および比較例の各感光性樹脂組成物をスクリーン印刷で乾燥後の膜厚が20 μ mとなるように全面に印刷し、80℃で30分間乾燥させて、感光性樹脂組成物の乾燥塗膜を有する指触乾燥性評価用基板を作製した。

[0088] 各指触乾燥性評価用基板に手指（人差し指）を指先の全体が接触するくらいの強さで3秒間押しつけた後、接触部分を目視で観察して指紋の有無を確認し、各感光性樹脂組成物の指触乾燥性を以下の評価基準に従って評価した。結果を表1に示す。

○：手指を3秒間接触させた後に指紋が残らない。

△：手指を3秒間接触させた後に指紋の一部が残る。

[0089] 表1に示す評価結果から、各実施例の感光性樹脂組成物においては、冷熱サイクルによる結晶発生が十分に抑制され、かつ冷熱サイクル後に用いた場合であってもプリント配線板製造時に求められる良好な諸特性（乾燥管理幅、だれ性および印刷性）が奏されることが分かる。すなわち、カルボキシル基含有樹脂、光重合開始剤および有機溶剤を含む感光性樹脂組成物において、光重合開始剤として α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤を配合し、かつ、有機溶剤として石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを配合することにより、冷熱サイクルによる結晶発生の十分な抑制、およびプリント配線板製造時に求められる良好な諸特性が達成されることが分かる。一方、各比較例の感光性樹脂組成物においては、いずれも冷熱サイクルによる結晶発生の十分な抑制とプリント配線板製造時に求められる良好な諸特性が両立されないことが分かる。

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシル基含有樹脂、光重合開始剤および有機溶剤を含む感光性樹脂組成物であって、
前記光重合開始剤が α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤を含み、
前記有機溶剤が石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルを含むことを特徴とする、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記有機溶剤における石油系溶剤とカルビトールアセテート類との質量比が1 : 0.5 ~ 1 : 1.2である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記有機溶剤における石油系溶剤とジプロピレングリコールモノメチルエーテルとの質量比が1 : 0.7 ~ 1 : 1.2である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記石油系溶剤、カルビトールアセテート類およびジプロピレングリコールモノメチルエーテルの総含有量が、前記カルボキシル基含有樹脂100質量部に対して50~90質量部である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記 α -アミノアセトフェノン系光重合開始剤が2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イルフェニル)-ブタン-1-オンを含む、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] ソルダーレジスト層の形成に用いられる、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] ソルダーレジスト層を備えるプリント配線板の製造方法であって、請求項1に記載の感光性樹脂組成物を硬化させることにより前記ソルダーレジスト層を形成する工程を含む、方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/031</i> (2006.01)i; <i>H05K 3/28</i> (2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/031; H05K3/28 D		
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) G03F7/004; G03F7/031; H05K3/28		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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 2019-174788 A (TAIYO INK MFG. LTD.) 10 October 2019 (2019-10-10) claims, paragraphs [0043]-[0049], examples 1, 3-5, 7-11, comparative example 1	1-7
X	JP 2019-179201 A (TAIYO INK MFG. LTD.) 17 October 2019 (2019-10-17) claims, examples 24-25	1-7
X	JP 2017-003967 A (TAIYO INK MFG. LTD.) 05 January 2017 (2017-01-05) claims, paragraph [0031], examples 1-4, comparative examples 1-3	1-7
X	JP 2014-235376 A (TAIYO INK MFG. LTD.) 15 December 2014 (2014-12-15) claims, paragraph [0071], examples 1-2, 4-19, comparative examples 1-4	1-7
X	WO 2014/002294 A1 (TAIYO INK (SUZHOU) CO., LTD.) 03 January 2014 (2014-01-03) claims, comparative example 1	1-2, 4, 6-7
X	JP 2008-116813 A (TAIYO INK MFG. LTD.) 22 May 2008 (2008-05-22) comparative examples 2-3	1-2, 4, 6-7
X	JP 2016-065942 A (TAIYO INK MFG. LTD.) 28 April 2016 (2016-04-28) comparative example 4	1, 3-4, 6-7
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 06 June 2023		Date of mailing of the international search report 20 June 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/012393

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-027363 A (TAIYO INK MFG. LTD.) 18 February 2016 (2016-02-18) examples	1-7
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/012393

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2019-174788	A	10 October 2019	CN 110320749	A

JP	2019-179201	A	17 October 2019	(Family: none)	

JP	2017-003967	A	05 January 2017	(Family: none)	

JP	2014-235376	A	15 December 2014	TW 201523141	A

				CN 105190438	A
				KR 10-2016-0016817	A

WO	2014/002294	A1	03 January 2014	US 2015/0079505	A1
				claims, comparative example 1	
				CN 103513515	A
				KR 10-2014-0121862	A
				TW 201400982	A

JP	2008-116813	A	22 May 2008	(Family: none)	

JP	2016-065942	A	28 April 2016	KR 10-2016-0035994	A
				TW 201621465	A

JP	2016-027363	A	18 February 2016	US 2015/0382473	A1
				examples	
				CN 105278251	A
				KR 10-2016-0002335	A
				TW 201601608	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/031(2006.01)i; H05K 3/28(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/031; H05K3/28 D		
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）） G03F7/004; G03F7/031; H05K3/28 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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 2019-174788 A（太陽インキ製造株式会社）10.10.2019（2019-10-10） 特許請求の範囲、[0043] - [0049]、実施例1, 3-5, 7-11, 比較例1	1-7
X	JP 2019-179201 A（太陽インキ製造株式会社）17.10.2019（2019-10-17） 特許請求の範囲、実施例24-25	1-7
X	JP 2017-003967 A（太陽インキ製造株式会社）05.01.2017（2017-01-05） 特許請求の範囲、[0031]、実施例1-4, 比較例1-3	1-7
X	JP 2014-235376 A（太陽インキ製造株式会社）15.12.2014（2014-12-15） 特許請求の範囲、[0071]、実施例1-2, 4-19, 比較例1-4	1-7
X	WO 2014/002294 A1（太陽油墨（蘇州）有限公司）03.01.2014（2014-01-03） 特許請求の範囲、比較例1	1-2, 4, 6-7
X	JP 2008-116813 A（太陽インキ製造株式会社）22.05.2008（2008-05-22） 比較例2-3	1-2, 4, 6-7
X	JP 2016-065942 A（太陽インキ製造株式会社）28.04.2016（2016-04-28） 比較例4	1, 3-4, 6-7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、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	06.06.2023	国際調査報告の発送日 20.06.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 福田 由紀 2C 9112 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/012393

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-174788	A	10.10.2019	CN	110320749	A	
JP	2019-179201	A	17.10.2019	(ファミリーなし)			
JP	2017-003967	A	05.01.2017	(ファミリーなし)			
JP	2014-235376	A	15.12.2014	TW	201523141	A	
				CN	105190438	A	
				KR	10-2016-0016817	A	
WO	2014/002294	A1	03.01.2014	US	2015/0079505	A1	
				claims, comparative example 1			
				CN	103513515	A	
				KR	10-2014-0121862	A	
				TW	201400982	A	
JP	2008-116813	A	22.05.2008	(ファミリーなし)			
JP	2016-065942	A	28.04.2016	KR	10-2016-0035994	A	
				TW	201621465	A	
JP	2016-027363	A	18.02.2016	US	2015/0382473	A1	
				examples			
				CN	105278251	A	
				KR	10-2016-0002335	A	
				TW	201601608	A	