(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11月2日(02.11.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/210756 A1

(51) 国際特許分類:
*G03F 7/035* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
*C08G 18/65* (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
*C08G 59/46* (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/016685

(22) 国際出願日： 2023年4月27日(27.04.2023)

(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 2022-075241 2022年4月28日(28.04.2022) 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: 小田桐 悠斗 (**ODAGIRI Yuto**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 中島 孝典(**NAKAJIMA Kosuke**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 小山 尚人 (**KOYAMA Naohito**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 松村 正美(**MATSUMURA Masami**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). ▲高▼嶋 修平(**TAKASHIMA Shuhei**); 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵３８８番地 太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 本多 一郎 (**HONDA Ichiro**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目１４番１号 郵政福祉琴平ビル６階 本多国際特許事務所 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:** PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, DRY FILM, CURED OBJECT, AND ELECTRONIC COMPONENT

**(54) 発明の名称：** 感光性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物および電子部品

**(57) Abstract:** Provided is a photosensitive resin composition or the like that is capable of achieving both low warpage and high reflectance after a reflow process. The present invention is characterized by containing (A) a carboxyl group-containing urethane resin derived from an aliphatic diisocyanate and a diol having an aromatic ring, (B) a bifunctional (meth)acrylate, (C) a photopolymerization initiator, (D) an epoxy resin, and (E) a coloring agent that exhibits a white color.

(57) 要約：低反りとリフロー工程後の高反射率の両立が可能な感光性樹脂組成物等を提供する。（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートと、（Ｃ）光重合開始剤と、（Ｄ）エポキシ樹脂と、（Ｅ）白色を呈する着色剤と、を含有することを特徴とする。

WO 2023/210756 A1

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

# 感光性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物および電子部品

## 技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、ドライフィルム、硬化物および電子部品に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、プリント配線板においては、携帯端末、パソコン、テレビ等の液晶ディスプレイのバックライト、また照明器具の光源など、低電力で発光する発光ダイオード（ＬＥＤ）に直接実装して用いられる用途が増えてきている。この用途に用いられるプリント配線板には、ＬＥＤの光を効率よく利用するために、高反射率であり、ＬＥＤをプリント配線板に実装した際に全体として照度を上げることができるソルダーレジスト膜が求められている。特許文献１～４には、このソルダーレジスト膜に使用できる白色硬化性樹脂組成物が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００９－１４９８７８号公報

特許文献2：特許第４５３８５２１号公報

特許文献3：特許第４５３８４８４号公報

特許文献4：特許第４３４０２７２号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 液晶ディスプレイは電圧を印加することにより偏光状態が変わる液晶と偏光フィルターを組み合わせて構成される光アッテネータ、及びその後方に設置されるバックライトユニットで構成されている。従来の液晶ディスプレイにおいては、バックライトユニットは全面が均一に発光するタイプが長く使

われてきたが、背景の明暗に応じて発光エリアを分割する分割駆動方式により、輝度が必要な箇所のみのＬＥＤを点灯させるローカルディミング技術と組み合わせてコントラストの向上を改善する技術開発が行われている。分割駆動方式においては、導光板を用いて画面の端に並べたＬＥＤの光を画面全体に行き渡らせるようなエッジ型ＬＥＤバックライトや、画面の直下にＬＥＤを実装することにより実現されてきており、分割数が数十から１００前後のものが製品化された。

分割数が小さい場合、本来暗く表示すべき領域にまで光が漏れて明るい領域の輪郭がにじんでしまうハロー効果が目立ってしまい、十分な画像の美しさが得られない。そのため近年、コントラスト向上の観点から、ＬＥＤのサイズを１ｍｍ程度以下にまで縮小したミニＬＥＤを基板に敷き詰めるように並べた直下型ミニＬＥＤバックライトが提案されている。

バックライトユニットに実装するミニＬＥＤの個数の増大、配線密度の拡大、薄型のバックライトの実現などを目標として、従来使われてきたＦＲ４などのＰＣＢ基板に加え、ＴＦＴを平面に構成することが容易でアクティブマトリクス構成を実現しやすいガラス基板や、曲面の実現や薄型化に貢献できるフレキシブル基板（ＦＰＣ）を使う機会も今後拡大することが予想されている。

このような直下型ＬＥＤバックライトユニットを製造する際は、絶縁性と高反射率を備えた白色感光性樹脂組成物を上述したガラス基板の全面に塗布し、露光、現像、熱硬化の各工程を経て、ミニＬＥＤを設置するパターンを形成する。その後、リフロー工程により、形成したパターンの開口部にミニＬＥＤを半田付けするため、さらに熱工程を経ることになる。

また、上述の様な直下型ＬＥＤバックライトユニットは、例えば、大型液晶ディスプレイ向け若しくは小型ディスプレイの多面取り向けに製造されるため、バックライト用のガラス基板も例えば第８世代（２１６０ｍｍ×２４６０ｍｍ）のような大きいものになっている。そのため、絶縁性と高反射率を備えた白色感光性樹脂組成物を用いて上述のミニＬＥＤ設置用のパターン

を形成する場合、白色感光性樹脂組成物をガラス基板に塗布する面積も大きくなる。また、ディスプレイの薄型化、軽量化のため、ガラス基板自体も従来の３ｍｍ程度から、１ｍｍ以下の０．７ｍｍ、０．５ｍｍと薄くなっている。この塗布面積の増加とガラスの薄型化のため、パターン形成の際の各工程、その後のリフロー工程での加熱による白色感光性樹脂組成物の収縮で、ガラス基板が反りやすくなるという問題があった。

このように、従来の白色感光性樹脂組成物では、ディスプレイのバックライトユニットに用いると、リフロー工程後の反りにより基板が曲がってしまうため、ディスプレイの薄型化、軽量化に対応できない等の問題があった。また、ディスプレイのバックライト用途では、リフロー工程後の高反射率の維持も求められるが、従来の白色感光性樹脂組成では、低反りとリフロー工程後の高反射率の両立が難しいとの問題があった。

[0005] 本発明は、このような従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、低反りとリフロー工程後の高反射率の両立が可能な感光性樹脂組成物と、それを用いたドライフィルム、硬化物および電子部品を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意検討した。その結果、芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と二官能の（メタ）アクリレートを含む組成物を用いることでリフロー工程後の高反射率と低反りを両立でき、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートと、（Ｃ）光重合開始剤と、（Ｄ）エポキシ樹脂と、（Ｅ）白色を呈する着色剤と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂とを含有することを特徴とする。ここで、本発明において、（メタ）アクリレートとは、アクリレート、メタアクリレ

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。

[0008] 本発明の感光性樹脂組成物は、芳香環を有するジオールがビスフェノールＡ系アルキレンオキシド付加体ジオールであることが好ましく、また、（Ｅ）白色を呈する着色剤が酸化チタンであることが好ましい。

[0009] 本発明のドライフィルムは、本発明の感光性樹脂組成物を乾燥してなることを特徴とする。また、本発明の硬化物は本発明の感光性樹脂組成物または本発明のドライフィルムから得られることを特徴とする。さらにまた、本発明の電子部品は、硬化物を有することを特徴とする。

## 発明の効果

[0010] 本発明によれば、低反りとリフロー工程後の高反射率の両立が可能な感光性樹脂組成物と、それを用いたドライフィルム、硬化物および電子部品を提供することが可能となる。

## 発明を実施するための形態

[0011] 前述の通り、本発明の感光性樹脂組成物は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と（Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートと（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂とを含み、それにより、リフロー工程後の高反射率と低反りを両立できる。これは、芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂を含むことにより、高反射率を実現し、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と（Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートを含むことにより低反りを実現できることによるものである。以下、本発明の感光性樹脂組成物を構成する各構成要素について詳述する。

[0012] ［（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂］

本発明の感光性樹脂組成物は、応力緩和に効果のあるカルボキシル基含有ウレタン樹脂として、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネ

ートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂を含有する。（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂は、脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート（ａ）と、芳香環を有するジオール（ｂ）との反応で形成されるウレタン結合を有すが、さらにポリカーボネートポリオール（ｃ）と、ジメチロールアルカン酸（ｄ）を含む反応で形成されるウレタン結合を有し、且つ、上記ジメチロールアルカン酸（ｄ）により導入されたカルボキシル基を有することが好ましい。反応に際しては、反応停止剤（末端封止剤）としてモノヒドロキシル化合物（ｅ）を加えてもよい。

[0013] （Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂は、例えば脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート（ａ）と、芳香環を有するジオール（ｂ）と、ポリカーボネートポリオール（ｃ）と、ジメチロールアルカン酸（ｄ）と、モノヒドロキシル化合物（ｅ）とを一括混合して反応させてもよく、あるいは脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート（ａ）と、芳香環を有するジオール（ｂ）と、ポリカーボネートポリオール（ｃ）と、ジメチロールアルカン酸（ｄ）とを反応させ、続いて反応停止剤として機能するモノヒドロキシル化合物（ｅ）を反応させてもよい。

また、例えば、ポリカーボネートポリオール（ｃ）と、芳香環を有するジオール（ｂ）と、ジメチロールアルカン酸（ｄ）と、反応停止剤として機能するモノヒドロキシル化合物（ｅ）とを一括混合して、脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート（ａ）と反応させても良い。

反応は、室温～１００℃で撹拌・混合することにより無触媒で進行するが、反応速度を高めるために７０～１００℃に加熱することが好ましい。また、上記（ａ）～（ｄ）成分の反応比率（モル比）としては、（ｂ）：（ｃ）＝１：９～９：１、好ましくは２：８～８：２、（ｂ＋ｃ）：（ｄ）＝９５：５～５：９５、好ましくは８０：２０～１５：８５、（ａ）：（ｂ＋ｃ＋ｄ）＝１：１～２：１、好ましくは１：１～１．５：１、（ａ＋ｂ＋ｃ＋ｄ

）：（ｅ）＝１：０．０１～０．５、好ましくは１：０．０２～０．３の割合が適当である。

[0014] 脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート（ａ）としては、従来公知の各種ポリイソシアネートを使用でき、特定の化合物に限定されない。脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート（ａ）の具体例としては、例えば、ヘキサ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等のジイソシアネートが挙げられる。これらのポリイソシアネートは１種又は２種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。これらのジイソシネートを使用した場合、はんだ耐熱性に優れた硬化物を得ることができる。

[0015] 芳香環を有するジオール（ｂ）としては、ビスフェノールＡ型アルキレンオキシド付加体ジオールが好ましい。具体的には、ビスフェノールＡのエチレンオキシド付加体、プロピレンオキシド付加体、ブチレンオキシド付加体等が挙げられるが、これらの中でもビスフェノールＡのプロピレンオキシド付加体が、はんだ耐熱性向上の観点から好ましい。

[0016] ポリカーボネートポリオール（ｃ）としては、ポリカーボネートジオールが好ましい。ポリカーボネートジオールとしては、１種又は２種以上の直鎖状脂肪族ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－１）、１種又は２種以上の脂環式ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－２）、又はこれら両方のジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－３）が挙げられる。

[0017] 直鎖状脂肪族ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－１）の具体例としては、例えば、１，６－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオール、１，５－ペンタンジオールと１，６－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオール、１，４－ブタンジオールと１，６－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールと１，６

－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオールが挙げられる。

[0018] 脂環式ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－２）の具体例としては、例えば、１，４－シクロヘキサンジメタノールから誘導されるポリカーボネートジオールが挙げられる。

[0019] 直鎖状脂肪族ジオールと脂環式ジオールの両方のジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－３）の具体例としては、例えば、１，６－ヘキサンジオールと１，４－シクロヘキサンジメタノールから誘導されるポリカーボネートジオールが挙げられる。

[0020] 直鎖状脂肪族ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオールは、低反り性や可撓性に優れる傾向がある。また、脂環式ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオールは、結晶性が高くなり、耐錫めっき性、はんだ耐熱性に優れる傾向にある。以上の観点から、これらポリカーボネートジオールは２種以上を組み合わせて用いるか、あるいは直鎖状脂肪族ジオールと脂環式ジオールの両方のジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオールを用いることができる。低反り性や可撓性と、はんだ耐熱性や耐錫めっき性とをバランスよく発現させるには、直鎖状脂肪族ジオールと脂環式ジオールの共重合割合が質量比で３：７～７：３のポリカーボネートジオールを用いるのが好ましい。

[0021] ポリカーボネートジオールは、数平均分子量２００～５，０００のものが好ましいが、ポリカーボネートジオールが構成単位として直鎖状脂肪族ジオールと脂環式ジオールに由来の繰り返し単位を含み、直鎖状脂肪族ジオールと脂環式ジオールの共重合割合が質量比で３：７～７：３である場合は、数平均分子量が４００～２，０００のものが好ましい。

[0022] ジメチロールアルカン酸（ｄ）は、カルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪族カルボン酸であり、その具体例としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等が挙げられる。ジメチロールアルカン酸（ｄ）を

使用することによって、ウレタン樹脂中に容易にカルボキシル基を導入することができる。

[0023] モノヒドロキシル化合物（ｅ）としては、ポリウレタンの末端封止剤となるものであり、分子中にヒドロキシル基を１つ有する化合物であればよく、脂肪族アルコール（ｅ－１）、モノヒドロキシモノ（メタ）アクリレート化合物（ｅ－２）等が挙げられる。

脂肪族アルコール（ｅ－１）の具体例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソブタノール等が挙げられ、モノヒドロキシモノ（メタ）アクリレート化合物（ｅ－２）の具体例としては、２－ヒドロキシエチルアクリレート等が挙げられる。

[0024] 上述したように（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂として、（Ａ）（ａ）ポリイソシアネートと、（ｂ）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と、（ｃ）ポリカーボネートジオールと、（ｄ）ジメチロールアルカン酸とを反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン樹脂を用いた場合が、二官能の（メタ）アクリレートと併用することで、より反りを抑える（低反り）効果があることから好ましい。

[0025] （Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂の重量平均分子量は５００～１００，０００であることが好ましく、８，０００～５０，０００がさらに好ましい。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂の重量平均分子量が５００未満では、硬化膜の伸度、可撓性、並びに強度を損なうことがあり、一方、１００，０００を超えると硬くなり、可撓性を低下させる恐れがある。

[0026] （Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂の酸価は５～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇの範囲

にあることが好ましく、１０～１００ｍｇＫＯＨ／ｇがさらに好ましい。酸価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では熱硬化性成分との反応性が低下し、耐熱性を損ねることがある。一方、酸価が１５０ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、硬化膜の耐アルカリ性、電気特性等のレジストとしての特性が低下する場合がある。なお、樹脂の酸価はＪＩＳ Ｋ５４０７に準拠して測定した値である。

[0027] （Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂の配合量は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部（本発明の感光性樹脂組成物が、後述する（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量１００質量部）に対して、好ましくは３質量部～５０質量部、より好ましくは５質量部～３０質量部、さらに好ましくは５質量部～１５質量部である。

（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂との配合量の比率（Ｆ）／（Ａ）は、１．０～３２．３が好ましく、２．３～２０．０がより好ましい。

[0028] ［（Ｂ）二官能の（メタ）アクリレート］

本発明の感光性樹脂組成物は、二官能の（メタ）アクリレートを含む。（メタ）アクリレートは、エチレン性不飽和基を有するため、活性エネルギー線照射により、光硬化して、本発明の感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液への不溶化を助けるものである。（メタ）アクリレート本発明の（Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートは、二官能であり、それゆえ架橋構造を形成し、特に（Ａ）成分と併用することで硬化塗膜の柔軟性と硬度の向上という相反する物性を満足するものである。尚、三官能以上の（メタ）アクリレートのように単位分子量あたりの官能基数が多くなると重合収縮率がより大きくなるため、配合量を所定の範囲とすることが必要となる。

具体的には、本発明の感光性樹脂組成物中に含まれる（メタ）アクリレート全体を１００質量部としたとき、（Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートの配合量は、好ましくは１５質量部～１００質量部、より好ましくは３０質量部から１００質量部である。三官能以上の（メタ）アクリレートの配合量は、本発明の感光性樹脂組成物中に含まれる（メタ）アクリレート全体を１００質量部としたとき、４０質量部～８０質量部であれば、含まれていても、反りを抑えることができる。四官能以上の（メタ）アクリレートは、本発明の感光性樹脂組成物中に含まれる（メタ）アクリレート全体を１００質量部としたとき、５質量部以下であれば、反りを抑えることができる。

特に、六官能以上の（メタ）アクリレートの場合は、単位分子量あたりの官能基数が多くなることで重合収縮率が大きくなり、反りが悪化するため、本発明の感光性樹脂組成物においては、本発明の感光性樹脂組成物中に含まれる（メタ）アクリレート全体を１００質量部としたとき、１質量部未満が好ましい。

[0029] （Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートとしては、具体的には、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのジアクリレート類；ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス－ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレオキサイド付加物、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ジアクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールＡジアクリレート、及びこれらのフェノール類のエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などのジアクリレート類；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ジアクリレート類；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ジアクリレート類及びメラミンジアクリレート、及び／又は上記ジアクリレートに対応する各ジメタクリレート類などが挙げられる。

[0030] さらに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂に、ジアクリル酸を反応させたエポキシジアクリレート樹脂や、さらにそのエポキシジアクリレート樹脂の水酸基に、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのヒドロキシアクリレートとイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートのハーフウレタン化合物を反応させたエポキシウレタンジアクリレート化合物などが、挙げられる。このようなエポキシジ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。

[0031] （Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートの配合量は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部（本発明の感光性樹脂組成物が、後述する（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量１００質量部）に対して、５～１００質量部、より好ましくは、５～７０質量部の割合が適当である。前記配合量が、５質量部以上の場合、光硬化性が向上し、活性エネルギー線照射後のアルカリ現像により、パターン形成が良好となるので、好ましい。一方、１００質量部以下の場合、アルカリ水溶液に対する溶解性が良好で、塗膜が脆くなりにくくなるので、好ましい。

[0032] ［（Ｃ）光重合開始剤］

本発明の感光性樹脂組成物は、公知慣用の（Ｃ）光重合開始剤を使用できる。（Ｃ）光重合開始剤は、単独で用いても、または２種以上併用しても良いが、フォトブリーチング効果を有するものが好ましい。フォトブリーチング効果とは、光重合開始剤が光を吸収してラジカルを発生させる際、開裂して分子の共役結合が切れることで、紫外線領域の吸光度が低下し、内部への

紫外線透過を妨げなくなることである。フォトブリーチング効果を有する（Ｃ）光重合開始剤の好ましい例として、モノアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤やビスアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤が挙げられる。モノアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，６－ジメトキシベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、２，６－ジクロロ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、２－メチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ピバロイルフェニルホスフィン酸イソプロピルエステル等が挙げられる。この中でも、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が入手しやすい。

[0033] ビスアシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤としては、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）－２，５－ジメチルフェニルホスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）－４－プロピルフェニルホスフィンオキサイド、ビス－（２，６－ジクロロベンゾイル）－１－ナフチ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）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－トリメチルペンチ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）－２，５－ジメチル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、（２，５，６－トリメチルベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。この中でも、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（ＩＧＭ Ｒｅｓｉｎｓ Ｂ．Ｖ．製、商品名；Ｏｍｎｉｒａｄ ８１９）が入手しやすい。

[0034] また、光重合開始剤の配合量は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部

（本発明の感光性樹脂組成物が、後述する（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量１００質量部）に対して好ましくは１～３０質量部、より好ましくは２～２５質量部である。配合量が上記範囲内であれば、塗膜の光硬化性が良好であり、露光・現像後のパターン形成も良好となる。

[0035] ［（Ｄ）エポキシ樹脂］

本発明の感光性樹脂組成物において、硬化物の耐熱性向上のため、公知慣用の（Ｄ）エポキシ樹脂を用いることができる。（Ｄ）エポキシ樹脂は、単独でまたは２種以上の混合物として用いられる。

エポキシ樹脂の具体例としては、例えば、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、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Ｆ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、Ｎ－グリシジル型エポキシ樹脂、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、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、ジグリシジルフタレート樹脂、ヘテロサイクリックエポキシ樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ε－カプロラクトン変性エポキシ樹脂などが挙げられる。また、難燃性付与のために、塩素、臭素等のハロゲンや燐等の原子がその構造中に導入されたものを使用してもよい。

[0036] 本発明の感光性樹脂組成物における（Ｄ）エポキシ樹脂の配合量は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部（本発明の感光性樹脂組成物が、後述する（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量１００質量部）に対し、５～１５０質量部

、好ましくは１０～８０質量部の割合であることが望ましい。配合量が上記範囲内であれば、感光性樹脂組成物の硬化塗膜のはんだ耐熱性が良好であり、また、プリント配線基板の絶縁保護膜として使用した場合の諸特性、特に電気絶縁性も良好となる。

[0037] [（Ｅ）白色を呈する着色剤]

本発明の感光性樹脂組成物において、（Ｅ）白色を呈する着色剤は、硬化塗膜を白色化するために用いられ、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸カリウム、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、鉛白、硫化亜鉛、チタン酸鉛、チタン酸バリウム等が挙げられる。本発明の（Ｅ）白色を呈する着色剤としては、熱による変色の抑制効果が高いことから、酸化チタンを用いることが好ましい。酸化チタンとしては、硫酸法や塩素法により製造されるものや、ルチル型酸化チタン、アナターゼ型酸化チタン、あるいは含水金属酸化物による表面処理、有機化合物による表面処理を施した酸化チタンを用いることができる。これらの酸化チタンの中でも、ルチル型酸化チタンが好ましい。アナターゼ型酸化チタンは、ルチル型と比較して白色度が高いためによく使用される。しかしながら、アナターゼ型酸化チタンは、光触媒活性を有するために、硬化性樹脂組成物中の樹脂の変色を引き起こすことがある。これに対し、ルチル型酸化チタンは、白色度はアナターゼ型と比較して若干劣るものの、光活性を殆ど有さないために、安定したソルダーレジスト膜を得ることができる。ルチル型酸化チタンとしては、公知のルチル型のものを使用することができる。具体的には、富士チタン工業（株）製ＴＲ－６００、ＴＲ－７００、ＴＲ－７５０、ＴＲ－８４０、石原産業（株）製Ｒ－５５０、Ｒ－５８０、Ｒ－６３０、Ｒ－８２０、ＣＲ－５０、ＣＲ－６０、ＣＲ－９０、チタン工業（株）製ＫＲ－２７０、ＫＲ－３１０、ＫＲ－３８０等を使用することができる。これらのルチル型酸化チタンの中でも、表面が含水アルミナ又は水酸化アルミニウムで処理された酸化チタンを用いることが、組成物中での分散性、保存安定性の観点から特に好ましい。

[0038] 本発明の感光性樹脂組成物における（Ｅ）白色を呈する着色剤の配合量は

、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部（本発明の感光性樹脂組成物が、後述する（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量１００質量部）に対して、５０～５００質量部の範囲が望ましく、好ましくは１００～４５０質量部、より好ましくは１５０～４５０質量部である。（Ｅ）白色を呈する着色剤の配合量が上記範囲内であれば、良好な白色硬化塗膜を形成することが可能で、組成物の粘度も高くなり過ぎず、塗布、成形性が良好で、硬化物も脆くならない。

[0039] ［（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂］

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂を含むことで、熱による変色を抑えることができ、高反射率の塗膜を得ることができる。

[0040] （Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂は、好ましくは、芳香族系でないイソシアネート基を有する化合物と、１分子中に２つ以上のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物と、１分子中に１つのアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物とを反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン樹脂が挙げられる。（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂は、その材料に芳香環を有するジオール（ｂ）や、脂環式ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－２）や、直鎖状脂肪族ジオールと脂環式ジオールの両方のジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－３）を含まないものの、それ以外は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と同様な方法で合成することができる。

芳香族系でないイソシアネート基を有する化合物としては、芳香環を有さないポリイソシアネートが挙げられ、具体的には、上述の脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート（ａ）が挙げられる。

また、ポリイソシアネートは、芳香環を有しなければ、脂肪族ジイソシアネートのポリイソシアネート（ａ）に限定されず、例えば、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，３－ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，４－ジメチレンジイソシアネート、のポリイソシアネートも使用することができる。

１分子中に２つ以上のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物としては、ポリカーボネートジオール、カルボキシル基及び２つ以上のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物が好ましい。ポリカーボネートジオールとしては、１種又は２種以上の直鎖状脂肪族ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－１）が好ましく、具体例としては上述の通りである。カルボキシル基及び２つ以上のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物としては、ジメチロールアルカン酸（ｄ）が好ましく、具体例としては上述の通りである。

１分子中に１つのアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物としては、上述のモノヒドロキシル化合物（ｅ）が好ましく、具体例は上述の通りである。

（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂として、芳香環を有さないポリイソシアネートと、１種又は２種以上の直鎖状脂肪族ジオールに由来の繰り返し単位を構成単位として含むポリカーボネートジオール（ｃ－１）と、ジメチロールアルカン酸（ｄ）と、モノヒドロキシル化合物（ｅ）とを反応させて得られるカルボキシル基含有ウレタン樹脂を用いた場合が、熱による変色を抑えることができ、より高反射率の塗膜を得る効果があることから好ましい。

[0041] 本発明の感光性樹脂組成物における（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の配合量は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部（本発明の感光性樹脂組成物が、後述する（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂

を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量１００質量部）に対して、好ましくは５０質量部～９７質量部、より好ましくは６０質量部～９５質量部である。

[0042] ［（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂（（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂および（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂を除く）］

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂として、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂および（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂を除いたカルボキシル基含有樹脂を含んでもよい。

本発明の感光性樹脂組成物における（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂の配合量は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂および（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂とを含めた合計量１００質量部中に５０質量部以下、好ましくは２０質量部以下である。この範囲の配合量であれば、本発明の感光性樹脂組成物の効果を損ねることなく、（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂に起因する効果も得ることができる。

（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂としては、公知慣用のカルボキシル基含有樹脂を用いることができるが、（Ａ）成分および（Ｆ）成分のカルボキシル基含有ウレタン樹脂と併用することで、より熱による変色を抑えることができ、高反射率の硬化塗膜を得られることから、以下に挙げるカルボキシル基含有樹脂が好ましい。

（１）（ａ）カルボキシル基含有（メタ）アクリル系共重合樹脂と、（ｂ）１分子中にオキシラン環とエチレン性不飽和基を有する化合物との反応により得られるカルボキシル基を有する共重合系樹脂。

（２）（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、イソブチレン等から選ば

れる不飽和基含有化合物との共重合により得られるスチレン骨格を有するカルボキシル基含有樹脂（オリゴマーおよびポリマーのいずれでもよい）。なお、低級アルキルとは、炭素原子数１～５のアルキル基を指す。

[0043] 本発明の感光性樹脂組成物においては、熱硬化反応を促進させ、密着性、耐薬品性、耐熱性等の特性をより一層向上させるために熱硬化触媒を配合することができる。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（株）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）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ジン化合物及びその塩）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及び／又はオキセタニル基とカルボキシル基の反応を促進するものであればよく、単独で又は２種以上を混合して使用してもかまわない。また、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン、２，４－ジアミノ－６－メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－２，４－ジアミノ－Ｓ－トリアジン、２－ビニル－４，６－ジアミノ－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物、２，４－ジアミノ－６－

メタクリロイルオキシエチル－Ｓ－トリアジン・イソシアヌル酸付加物等のＳ－トリアジン誘導体を用いることもでき、好ましくはこれら密着性付与剤としても機能する化合物を熱硬化触媒と併用する。

[0044] これら熱硬化触媒は単独で又は２種以上を混合して用いることができ、その配合量は、通常の量的割合で充分であり、例えば、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部（本発明の感光性樹脂組成物が、（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量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。

[0045] 本発明の感光性樹脂組成物においては、（Ａ）～（Ｆ）および（Ｇ）の各成分を容易に溶解又は分散させるため、あるいは塗工に適した粘度に調整するために有機溶剤を使用することができる。有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、ニトロベンゼン、シクロヘキサン、イソホロン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、カルビトールアセテート、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、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、メトキシプロピオン酸エチル、エトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム及び塩化メチレン等を挙げることができる。有機溶剤の配合量は、所望の粘度に応じて適宜設定できる。

[0046] 本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、ポリイミド等の基材との密着性を向上させるために、公知慣用のメルカプト化合物や密着促進剤を含有

することができる。メルカプト化合物としては、２－メルカプトプロピオン酸、トリメチロールプロパントリス（２－チオプロピオネート）、２－メルカプトエタノール、２－アミノチオフェノール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、３－メルカプト－プロピルトリメトキシシランなどのメルカプト基含有シランカップリング剤などが挙げられる。密着促進剤としては、例えば、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、２－メルカプトベンズイミダゾール、２－メルカプトベンズオキサゾール、２－メルカプトベンズチアゾール、３－モルホリノメチル－１－フェニル－トリアゾール－２－チオン、５－アミノ－３－モルホリノメチル－チアゾール－２－チオン、２－メルカプト－５－メチルチオ－チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ基含有ベンゾトリアゾール、ビニルトリアジンなどがある。これらは、それぞれ単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。その配合量は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部（本発明の感光性樹脂組成物が、（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量１００質量部）当たり、１０質量部以下の範囲が適当である。これらの化合物の配合量が上記範囲内である場合、これらの化合物は、架橋反応に必要な（Ｄ）エポキシ樹脂のエポキシ基と必要以上に反応せず、架橋密度が下がることはない。

[0047] 高分子材料の多くは、一度酸化が始まると、次々と連鎖的に酸化劣化が起き、高分子素材の機能低下をもたらすことから、本発明の硬化性樹脂組成物には酸化を防ぐために、（１）発生したラジカルを無効化するようなラジカル補足剤又は／及び（２）発生した過酸化物を無害な物質に分解し、新たなラジカルが発生しないようにする過酸化物分解剤などの酸化防止剤を添加することができる。

[0048] ラジカル補足剤として働く酸化防止剤としては、例えば、４－ｔ－ブチル

カテコール、２－ｔ－ブチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、２，２－メチレン－ビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、１，３，５－トリス（３’，５’－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－Ｓ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）トリオン等のフェノール系、メタキノン、ベンゾキノン等のキノン系化合物、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－セバケート等のアミン系化合物等が挙げられる。

[0049] ラジカル補足剤は市販のものであってもよく、例えば、アデカスタブ（登録商標）ＡＯ－３０、アデカスタブＡＯ－３３０、アデカスタブＡＯ－２０、アデカスタブＬＡ－７７、アデカスタブＬＡ－５７、アデカスタブＬＡ－６７、アデカスタブＬＡ－６８、アデカスタブＬＡ－８７（いずれも（株）ＡＤＥＫＡ製）、Ｉｒｇａｎｏｘ（登録商標） １０１０、Ｉｒｇａｎｏｘ １０３５、Ｉｒｇａｎｏｘ １０７６、Ｉｒｇａｎｏｘ １１３５、Ｔｉｎｕｖｉｎ（登録商標） １１１ＦＤＬ、Ｔｉｎｕｖｉｎ １２３、Ｔｉｎｕｖｉｎ １４４、Ｔｉｎｕｖｉｎ １５２、Ｔｉｎｕｖｉｎ ２９２、Ｔｉｎｕｖｉｎ ５１００（いずれもＢＡＳＦジャパン（株）製）等が挙げられる。

[0050] 過酸化物分解剤として働く酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト等のリン系化合物、ペンタエリスリトールテトララウリルチオプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリル３，３’－チオジプロピオネート等の硫黄系化合物等が挙げられる。過酸化物分解剤は市販のものであってもよく、例えば、アデカスタブＴＰＰ（（株）ＡＤＥＫＡ製）、アデカスタブ ＡＯ－４１２Ｓ（（株）ＡＤＥＫＡ製）、スミライザー（登録商標）ＴＰＳ（住友化学（株）製）等が挙げられる。酸化防止剤は、１種を単独で又は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0051] 本発明の感光性樹脂組成物は、酸化防止剤の他に、紫外線吸収剤を使用することができる。このような紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾエート誘導体、ベンゾトリアゾール誘導体、トリアジン誘導体、ベンゾチアゾール誘導体、シンナメート誘導体、アントラニレート誘導体、ジベンゾイルメタン誘導体等が挙げられる。

[0052] ベンゾフェノン誘導体としては、例えば、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－ベンゾフェノン２－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－n－オクトキシベンゾフェノン、２，２’－ジヒドロキシ－４－メトキシベンゾフェノン及び２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0053] ベンゾエート誘導体としては、例えば、２－エチルヘキシルサリチレート、フェニルサリチレート、ｐ－ｔ－ブチルフェニルサリチレート、２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート及びヘキサデシル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。

[0054] ベンゾトリアゾール誘導体としては、例えば、２－（２’－ヒドロキシ－５’－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）エンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’－ｔ－ブチル－５’－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２’－ヒドロキシ－５’－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール及び２－（２’－ヒドロキシ－３’，５’－ジ－ｔ－アミルフェニル）ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0055] トリアジン誘導体としては、例えば、ヒドロキシフェニルトリアジン、ビスエチルヘキシルオキシフェノールメトキシフェニルトリアジン等が挙げられる。

[0056] 紫外線吸収剤は、市販のものであってもよく、例えば、Ｔｉｎｕｖｉｎ ＰＳ、Ｔｉｎｕｖｉｎ ９９－２、Ｔｉｎｕｖｉｎ １０９、Ｔｉｎｕｖｉ

ｎ　３８４－２、Ｔｉｎｕｖｉｎ　９００、Ｔｉｎｕｖｉｎ　９２８、Ｔｉｎｕｖｉｎ　１１３０、Ｔｉｎｕｖｉｎ　４００、Ｔｉｎｕｖｉｎ　４０５、Ｔｉｎｕｖｉｎ　４６０、Ｔｉｎｕｖｉｎ　４７９（いずれもＢＡＳＦジャパン（株）製）等が挙げられる。

[0057] 本発明の感光性樹脂組成物には、さらに必要に応じて、密着性、硬度、耐熱性等の特性を上げる目的で、無機フィラー及び有機フィラーよりなる群から選ばれた少なくとも１種のフィラーを含有することができる。無機フィラーとしては、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、酸化珪素、無定形シリカ、タルク、クレー、ハイドロタルサイト、雲母粉等が挙げられ、有機フィラーとしては、シリコンパウダー、ナイロンパウダー、フッ素パウダー等が挙げられる。上記フィラーの中でも、低吸湿性、低体積膨張性に特に優れるのは、シリカである。シリカは溶融、結晶性を問わず、これらの混合物であってもかまわないが、特にカップリング剤等で表面処理したシリカの場合、電気絶縁性を向上させることができるので好ましい。フィラーの平均粒径は、２５μｍ以下、より好ましくは１０μｍ以下、さらに好ましくは３μｍ以下であることが望ましい。これら無機及び／又は有機フィラーの配合量は、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂の合計量１００質量部（本発明の感光性樹脂組成物が、（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂を含む場合、（Ａ）成分、（Ｆ）成分および（Ｇ）成分も加えた合計量１００質量部）当たり、１５０質量部以下が適当であり、好ましくは５０質量部以下の割合である。フィラーの配合量が上記割合であれば、硬化塗膜の耐折性が良好である。

[0058] さらに本発明の感光性樹脂組成物中には、本発明の効果を損なわない限り、前記成分以外の他の添加剤を添加してもよい。添加剤としては、有機ベントナイト、モンモリロナイト等の公知慣用の増粘剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤及び／又はレベリング剤、ガラス繊維、炭素繊維、窒化ホウ素繊維等の繊維強化材などが挙げられる。さらに、必要に応じて、

公知慣用の熱重合禁止剤、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系等のシランカップリング剤、分散剤、消泡剤、可塑剤、発泡剤、難燃剤、帯電防止剤、老化防止剤、抗菌・防黴剤等を添加できる。

[0059] 熱重合禁止剤は、重合性化合物の熱的な重合又は経時的な重合を防止するために用いることができる。熱重合禁止剤としては、例えば、４－メトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル又はアリール置換ハイドロキノン、ｔ－ブチルカテコール、ピロガロール、２－ヒドロキシベンゾフェノン、４－メトキシ－２－ヒドロキシベンゾフェノン、塩化第一銅、クロラニル、ナフチルアミン、β－ナフトール、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－クレゾール、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ピクリン酸、４－トルイジン、メチレンブルー、銅と有機キレート剤反応物、サリチル酸メチル、及びフェノチアジン、ニトロソ化合物、ニトロソ化合物とＡＩとのキレート等が挙げられる。

[0060] （感光性樹脂組成物の調整、使用方法）

以上のような組成を有する感光性樹脂組成物は、前記した各成分あるいはさらに必要に応じて後述する成分を、混合機、例えばディスパー、ニーダー、３本ロールミル、ビーズミル等を用いて、溶解又は分散することにより得られる。その際、エポキシ基やフェノール性ヒドロキシル基に対して不活性な溶剤を使用してもよい。このような不活性溶剤としては、前述した有機溶剤が好ましい。

[0061] 本発明の感光性樹脂組成物は、カーテンコーティング法、ロールコーティング法、スプレーコーティング法及びディップコーティング法など従来公知の種々の方法でプリント基板に塗布することができる他、ドライフィルム又はプリプレグ等様々の形態、用途に使用することができる。その使用方法や用途により様々な溶剤を用いることができるが、場合によっては良溶媒だけでなく貧溶剤を用いることも差し支えない。

[0062] 本発明の感光性樹脂組成物は、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。その後接触式（又は非接触方式）により、パターンを形成したフォトマスクを通して選択的に活性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により現像してレジストパターンが形成される。さらに、例えば約１４０～１８０℃の温度にて５分～６０分加熱して熱硬化（ポストキュア）させることにより、（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂や（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂のカルボキシル基（あるいはさらにフェノール性ヒドロキシル基）と、熱硬化性成分の（Ｄ）エポキシ樹脂（あるいは含有している場合にはさらに他の熱硬化性成分の環状（チオ）エーテル基）が反応し、基材に対する密着性、耐折性、低反り性、無電解金めっき耐性、はんだ耐熱性、電気絶縁性等の特性に加えて、柔軟性と高反射率が高いレベルでバランス良く達成され、且つ経時による反射率の低下が少ない白色硬化塗膜が形成される。

[0063] 上記基材としては、ガラス基板の他、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－フェノール樹脂、紙－エポキシ樹脂、ガラス布－エポキシ樹脂、ガラス－ポリイミド、ガラス布／不織布－エポキシ樹脂、ガラス布／紙－エポキシ樹脂、合成繊維－エポキシ樹脂、フッ素樹脂・ポリエチレン・ＰＰＯ・シアネートエステル等の複合材を用いた全てのグレード（ＦＲ－４等）の銅張積層板、ポリイミドフィルム、ＰＥＴフィルム、セラミック基板、ウエハ板等を用いることができる。

[0064] 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又は熱硬化（ポストキュア）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て乾燥機内の熱風を向流接触せしめる方法及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。

[0065] 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、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）、メタルハライドランプを搭載した露光機、（超）高圧水銀ランプを搭載した露光機、水銀ショートアークランプを搭載した露光機、もしくは（超）高圧水銀ランプなどの紫外線ランプを使用した直接描画装置を用いることができる。活性エネルギー線としては、最大波長が３５０～４５０ｎｍの範囲にあるレーザー光を用いていればガスレーザー、固体レーザーどちらでもよい。また、その露光量は膜厚等によって異なるが、一般には５～８００ｍＪ／ｃｍ$^2$、好ましくは５～５００ｍＪ／ｃｍ$^2$の範囲内とすることができる。上記直接描画装置としては、例えば日本オルボテック（株）製等のものを使用することができ、最大波長が３５０～４５０ｎｍのレーザー光を発振する装置であればいずれの装置を用いてもよい。

[0066] 上記現像方法としては、ディッピング法、シャワー法、スプレー法、ブラシ法等によることができ、現像液としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。

[0067] 本発明の感光性樹脂組成物は、液状で直接基材に塗布する方法以外にも、予めポリエチレンテレフタレート等のフィルム（第１のフィルム）に感光性樹脂組成物を塗布・乾燥して形成した樹脂層を有するドライフィルムの形態で使用することもできる。本発明の感光性樹脂組成物をドライフィルムとして使用する場合を以下に示す。

[0068] ドライフィルムは、第１のフィルムと、樹脂層と、必要に応じて用いられる剥離可能な第２のフィルムとが、この順序に積層された構造を有するものである。この樹脂層は、例えば感光性樹脂組成物を第１のフィルム又は第２のフィルムに塗布、乾燥して得られる層である。第１のフィルムに樹脂層を形成した後に、第２のフィルムをその上に積層するか、第２のフィルムに樹

脂層を形成し、この積層体を第１のフィルムに積層すればドライフィルムが得られる。

[0069] 第１のフィルムとしては、２～１５０μｍの厚みのポリエステルフィルム等の熱可塑性フィルムが用いられる。

樹脂層は、感光性樹脂組成物をブレードコーター、リップコーター、コンマコーター、フィルムコーター等で第１のフィルム又は第２のフィルムに１０～１５０μｍの厚さで均一に塗布し乾燥して形成される。

第２のフィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等を使用することができるが、樹脂層との接着力が、第１のフィルムよりも小さいものが良い。

[0070] ドライフィルムを用いて基板上に保護膜（永久保護膜）を作製するには、第２のフィルムを剥がし、樹脂層と回路形成された基材を重ね、ラミネーター等を用いて張り合わせ、回路形成された基材上に樹脂層を形成する。形成された樹脂層に対し、前記と同様に露光、現像、加熱硬化すれば、硬化塗膜を形成することができる。第１のフィルムは、露光前又は露光後のいずれかに剥離すればよい。

## 実施例

[0071] 以下に実施例および比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものではない。

[0072] （ワニスＡ－１（（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂）の合成）

撹拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリオール成分として１，５－ペンタンジオールと１，６－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオール（数平均分子量８００）を２８８ｇ（０．３６ｍｏｌ）、ビスフェノールＡ型プロピレンオキシド付加体ジオール（（株）ＡＤＥＫＡ製、ＢＰＸ３３、数平均分子量５００）４５ｇ（０．０９ｍｏｌ）、ジメチロールアルカン酸としてジメチロールブタン酸を８１．４ｇ（０．５５ｍｏｌ）、及び分子量調整剤（反応停止剤）としてｎ－ブタノール１１

．８ｇ（０．１６ｍｏｌ）、溶媒としてカルビトールアセテート（（株）ダイセル製）２５０ｇを仕込み、６０℃で全ての原料を溶解した。ポリオール成分を攪拌しながら、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを２００．９ｇ（１．０８ｍｏｌ）を滴下した。滴下終了後、８０℃で撹拌しながら反応を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル（２２８０ｃｍ$^{-1}$）が消失したことを確認して反応を終了した。固形分が５０質量％となるようにカルビトールアセテートを添加し、希釈剤を含有する粘稠液体のポリウレタン樹脂、ワニスＡ－１を得た。得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量は１８，３００、固形分の酸価は５０．３ｍｇＫＯＨ／ｇであった。尚、平均分子量は、ゲル担体液体クロマトグラフィー（ＨＬＣ－８１２０　ＧＰＣ　東ソー（株）製）を用い、ポリスチレンに換算した値で求めた。

[0073] （ワニスＡ－２（（Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂）の合成）

撹拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、ポリオール成分として１，５－ペンタンジオールと１，６－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオール（数平均分子量８００）を１８０ｇ（０．２２５ｍｏｌ）、ビスフェノールＡ型プロピレンオキシド付加体ジオール（（株）ＡＤＥＫＡ製、ＢＰＸ３３、数平均分子量５００）１１２．５ｇ（０．２２５ｍｏｌ）、ジメチロールアルカン酸としてジメチロールブタン酸を８１．４ｇ（０．５５ｍｏｌ）、及び分子量調整剤（反応停止剤）としてｎ－ブタノール１１．８ｇ（０．１６ｍｏｌ）、溶媒としてカルビトールアセテート（（株）ダイセル製）２５０ｇを仕込み、６０℃で全ての原料を溶解した。ポリオール成分を攪拌しながら、滴下ロートにより、ポリイソシアネートとしてトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを２００．９ｇ（１．０８ｍｏｌ）を滴下した。滴下終了後、８０℃で撹拌しながら反応を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル（２２８０ｃｍ$^{-1}$）が消失したことを確認して反応を終了した。固形分が５０質量％となるよう

にカルビトールアセテートを添加し、希釈剤を含有する粘稠液体のポリウレタン樹脂、ワニスＡ－２を得た。得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量は１８，０００、固形分の酸価は５０．０ｍｇＫＯＨ／ｇであった。尚、平均分子量は、ゲル担体液体クロマトグラフィー（ＨＬＣ－８１２０　ＧＰＣ　東ソー（株）製）を用い、ポリスチレンに換算した値で求めた。

[0074] （ワニスＢ－１（（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂）の合成）

撹拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、１，５－ペンタンジオールと１，６－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオール（旭化成（株）製、ＴＪ５６５０Ｊ、数平均分子量８００）を２４００ｇ（３モル）、ジメチロールプロピオン酸を６０３ｇ（４．５モル）、及びモノヒドロキシル化合物として２－ヒドロキシエチルアクリレートを２３８ｇ（２．６モル）投入した。次いで、ポリイソシアネートとしてイソホロンジイソシアネート１８８７ｇ（８．５モル）を投入し、撹拌しながら６０℃まで加熱して停止し、反応容器内の温度が低下し始めた時点で再度加熱して８０℃で撹拌を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル（２２８０ｃｍ$^{-1}$）が消失したことを確認して反応を終了した。固形分が５０質量％となるようにカルビトールアセテートを添加し、固形分酸価５０ｍｇＫＯＨ／ｇのワニスＢ－１を得た。

[0075] （ワニスＢ－２（（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂）の合成）

撹拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、２つ以上のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物として１，５－ペンタンジオールと１，６－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオール（旭化成（株）Ｔ５６５０Ｊ、数平均分子量８００）を２４００ｇ（３．０モル）、ジメチロールブタン酸を６０３ｇ（４．５モル）、及びモノヒドロキシル化合物として２－ヒドロキシエチルアクリレートを２３８ｇ（２．６モル）投入した。次に、芳香族系でないイソシアネート基を有する化合物としてヘキサ

メチレンジイソシアネート１５１２ｇ（６．５モル）を投入し、撹拌しながら６０℃まで加熱して停止し、反応容器内の温度が低下し始めた時点で再度加熱して８０℃で撹拌を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル（２２８０ｃｍ$^{-1}$）が消失したことを確認して反応を終了した。次いで、固形分が５０質量％となるようにカルビトールアセテートを添加し、希釈剤を含有する粘稠液体のカルボキシル基含有ウレタン樹脂、ワニスＢ－２を得た。得られたカルボキシル基含有ウレタン樹脂の固形分の酸価は４９．８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0076] （ワニスＣ－１（（Ａ）’ジオール由来ではない芳香環を有するカルボキシル基含有ウレタン樹脂）の合成）

撹拌装置、温度計、コンデンサーを備えた反応容器に、２つ以上のアルコール性ヒドロキシル基を有する化合物として１，５－ペンタンジオールと１，６－ヘキサンジオールから誘導されるポリカーボネートジオール（数平均分子量８００）を３６０ｇ（０．４５ｍｏｌ）、ジメチロールブタン酸を８１．４ｇ（０．５５ｍｏｌ）、及び分子量調整剤（反応停止剤）としてｎ－ブタノール１１．８ｇ（０．１６ｍｏｌ）を投入した。次に、芳香族イソシアネートとしてトリレンジイソシアネート１８７．９ｇ（１．０８ｍｏｌ）を投入し、撹拌しながら６０℃まで加熱して停止し、反応容器内の温度が低下し始めた時点で再度加熱して８０℃で撹拌を続け、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収スペクトル（２２８０ｃｍ$^{-1}$）が消失したことを確認して反応を終了した。次いで、固形分が５０質量％となるようにカルビトールアセテートを添加し、希釈剤を含有する粘稠液体のカルボキシル基含有ウレタン樹脂、ワニスＣ－１を得た。得られたカルボキシル基含有ウレタン樹脂の固形分の酸価は４９．５ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0077] （ワニスＤ－１（（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂）の合成）

温度計、撹拌機、滴下ロートおよび還流冷却器を備えたフラスコに、溶媒としてのジプロピレングリコールモノメチルエーテル３２５．０質量部を１１０℃まで加熱し、メタクリル酸１７４．０質量部、ε－カプロラクトン変

性メタクリル酸（平均分子量３１４）１７４．０質量部、メタクリル酸メチル７７．０質量部、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル２２２．０質量部、および、重合触媒としてのｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート（日油（株）製、パーブチルＯ）１２．０質量部の混合物を、３時間かけて滴下し、さらに１１０℃で３時間攪拌し、重合触媒を失活させて、樹脂溶液を得た。この樹脂溶液を冷却後、（株）ダイセル製サイクロマーＭ１００を２８９．０質量部、トリフェニルホスフィン３．０質量部およびハイドロキノンモノメチルエーテル１．３質量部を加え、１００℃に昇温し、攪拌することによってエポキシ基の開環付加反応を行い、固形分４５．５質量％、固形分酸価が７９．８ｍｇＫＯＨ／ｇのワニスＤ－１を得た。

[0078]（ワニスＤ－２（（Ｇ）他のカルボキシル基含有樹脂）の合成）

攪拌機と冷却管を備えた２，０００ｍｌのフラスコに、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル３７７ｇを入れ、窒素気流下で９０℃に加熱した。スチレン１０４．２ｇ、メタクリル酸２４６．５ｇ、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）（富士フィルム和光純薬（株）製：Ｖ－６０１）２０．７ｇを混合溶解したものを、４時間かけてフラスコに滴下した。このようにして、カルボキシル基含有樹脂溶液を得た。このカルボキシル基含有樹脂溶液は、固形分酸価が１２０ｍｇＫＯＨ／ｇ、固形分が５０％、分子量は２０，０００である。なお、得られたカルボキシル基含有樹脂の質量平均分子量は、（株）島津製作所製ポンプＬＣ－６ＡＤと昭和電工（株）製カラムＳｈｏｄｅｘ（登録商標）ＫＦ－８０４，ＫＦ－８０３，ＫＦ－８０２を三本つないだ高速液体クロマトグラフィーにより測定した。

[0079]（感光性樹脂組成物の調製）

得られた各ワニス（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ｂ－１）、（Ｂ－２）、（Ｃ－１）、（Ｄ－１）および（Ｄ－２）を用いて、表１に示す種々の成分を表記の割合（質量部）にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、３本ロールミルで混練し、実施例１～１２および比較例１～７の感光性樹脂組成物を調製した。表中の値は、特に断りが無い限り、質量部である。また、各ワニス

および他の成分の表中の値は、固形分表記である。

[0080] [表1]

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| (A)芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂 | ワニスA-1 (*1) | 50 | 30 | 10 | 5 | 3 | 10 | | 30 | 30 | 30 | 10 | 10 | | | 30 | 30 | 100 | | |
| | ワニスA-2 (*2) | | | | | | | 50 | | | | | | | | | | | | |
| (F)芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂 | ワニスB-1 (*3) | 50 | 70 | 90 | 95 | 97 | | 50 | 70 | 70 | 70 | 70 | 70 | | 70 | 70 | 70 | | | |
| | ワニスB-2 (*4) | | | | | | 90 | | | | | | | | | | | | | |
| (A)ジオール由来でない芳香環を有するカルボキシル基含有ウレタン樹脂 | ワニスC-1 (*5) | | | | | | | | | | | | | | 30 | | | | | |
| | UXE-3000 (*6) | | | | | | | | | | | | | 100 | | | | | | |
| (G)他のカルボキシル基含有樹脂 | ワニスD-1 (*7) | | | | | | | | | | | 20 | | | | | | | 100 | |
| | ワニスD-2 (*8) | | | | | | | | | | | | 20 | | | | | | | |
| | ZFR-1401H (*9) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | 100 |
| (B)二官能の(メタ)アクリレート | BPE-900 (*10) | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | 25 | | 10 | 5 | 10 | 10 | 25 | 25 | | 25 | 25 | 25 | 25 |
| | A-BPE-4 (*11) | | | | | | | | 25 | | | | | | | | | | | |
| 三官能の(メタ)アクリレート | M350 (*12) | | | | | | | | | 15 | 20 | 15 | 15 | | | | | | | |
| 六官能の(メタ)アクリレート | DPHA (*13) | | | | | | | | | | | | | | | 25 | | | | |
| (C)光重合開始剤 | アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤 (*14) | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| 消泡剤 | KS-66 (*15) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 分散剤 | Disperbyk-111 (*16) | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 酸化防止剤 | Irganox1010 (*17) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 熱硬化触媒 | DICY (*18) | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| (F)白色を呈する着色剤 | CR-90 (*19) | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |
| (D)エポキシ樹脂 | JER828 (*20) | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | | 40 | 40 | 40 |
| 合計 | | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 432 | 392 | 432 | 432 | 432 |
| (F)/(A)比率 | | 1 | 2.3 | 9 | 19 | 32.3 | 9 | 1 | 2.3 | 2.3 | 2.3 | 7.0 | 7.0 | - | - | 2.3 | - | - | - | - |

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 | 比較例4 | 比較例5 | 比較例6 | 比較例7 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 解像性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | × | × | ○ | ○ |
| 耐熱性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |
| 反射率 | 硬化後 | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ | × |
| | リフロー後 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ◎ | ◎ | × | ○ | ○ | × | × | ◎ | × |
| 反り | 硬化後 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ | ○ | × | ○ | ◎ | × | × |
| | リフロー後 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | × | × | × | × | ◎ | × | × |
| 余めっき耐性 | | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ | ○ | ○ |

[0081] （＊１） （Ａ）成分：上記で合成したワニスＡ－１

（＊２）　（Ａ）成分：上記で合成したワニスＡ－２

（＊３）　（Ｆ）成分：上記で合成したワニスＢ－１

（＊４）　（Ｆ）成分：上記で合成したワニスＢ－２

（＊５）　（Ａ）’成分：上記で合成したワニスＣ－１

（＊６）　（Ａ）’成分：日本化薬（株）製ビスフェノールＡ骨格を有するカルボキシル基含有ウレタン樹脂　商品名：ＵＸＥ－３０００

（＊７）　（Ｇ）成分の説明（１）に記載の他のカルボキシル基含有樹脂に該当：上記で合成したワニスＤ－１

（＊８）　（Ｇ）成分の説明（２）に記載の他のカルボキシル基含有樹脂に該当：上記で合成したワニスＤ－２

（＊９）　（Ｇ）成分：日本化薬（株）製ビスフェノールＢ骨格を有するカルボキシル基含有樹脂　商品名：ＺＦＲ－１４０１Ｈ

（＊１０）（Ｂ）成分：新中村化学工業（株）製ビスフェノールＡ型二官能メタクリレート　商品名：ＢＰＥ－９００

（＊１１）（Ｂ）成分：　新中村化学工業（株）製ビスフェノールＡ型二官能アクリレート　商品名：Ａ－ＢＰＥ－４

（＊１２）　三官能の（メタ）アクリレート：東亞合成（株）製トリメチロールプロパンＥＯ変性トリアクリレート　商品名：Ｍ－３５０

（＊１３）　六官能の（メタ）アクリレート：日本化薬（株）製ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート　商品名：ＤＰＨＡ

（＊１４）（Ｃ）成分：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アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤

（＊１５）　信越化学工業（株）製シリコーン系消泡剤　商品名：ＫＳ－６６

（＊１６）　ビックケミー・ジャパン（株）製湿潤分散剤　商品名：Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ－１１１

（＊１７）　ＢＡＳＦジャパン（株）製フェノール系酸化防止剤　商品名：Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０

（＊１８）　三菱ケミカル（株）製ジシアンシアミド　商品名：ＤＩＣＹ７

（＊１９）（Ｅ）成分：石原産業（株）製ルチル型酸化チタン　商品名：ＣＲ－９０

（＊２０）（Ｄ）成分：三菱ケミカル（株）製ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂　商品名：ｊＥＲ８２８

[0082]　このようにして得た実施例１～１２および比較例１～７の感光性樹脂組成物に対して下記の評価を行った。これらの結果を表１中に併せて示す。

[0083]（評価用基板の作製）

実施例１～１２および比較例１～７の感光性樹脂組成物をバフ研磨により前処理した銅ベタ基板上にスクリーン印刷で乾燥後の膜厚が３０μｍになるように全面塗布した。その後、８０℃の熱風循環式乾燥炉で３０分間乾燥させた後、メタルハライドランプ搭載の露光装置（ＨＭＷ－６８０－ＧＷ２０：（株）オーク製作所製）を用いて９００ｍＪ／ｃｍ$^2$の露光量で露光し、現像（３０℃、０．２ＭＰａ、１質量％$Na_2CO_3$水溶液）を６０秒間行った。その後、熱風循環式乾燥炉にて１５０℃で６０分の条件で硬化させて硬化塗膜を形成し、評価用基板を作製した。

[0084]（解像性の評価）

評価用基板を作製する際、Ｌ／Ｓ（ライン／スペース）＝１００／３００μｍおよび１５０／２５０μｍのネガフィルムを用いた。現像後、１００μｍおよび１５０μｍのラインについて評価した。解像性の評価基準は以下の通りとした。

◎：基板上に１５０μｍおよび１００μｍのいずれのラインも形成されており、パターンの欠けが見られない。

○：基板上に１５０μｍのラインが形成されており、１００μｍのラインにはパターンの欠けが見られる。

×：基板上に１５０μｍおよび１００μｍのいずれのラインも残っていない。

[0085]（耐熱性の評価）

上記で得られた各評価用基板にロジン系フラックスを塗布し、予め２６０℃に設定したはんだ槽に１０秒間浸漬した。次いで、変性アルコールでフラックスを洗浄した後、硬化塗膜の膨れ・剥がれを目視で評価した。耐熱性の評価基準は以下の通りとした。

〇：硬化塗膜に膨れおよび剥がれがなかった。

×：硬化塗膜に膨れおよび剥がれがあった。

[0086]（反射率の評価）

上記で得られた各評価用基板上に形成された硬化塗膜の４５０ｎｍにおける反射率を分光測色計（コニカミノルタ（株）製、型番：ＣＭ－５）にて測定した。評価結果を表１中の「硬化後」の行に示す。反射率の評価基準は以下の通りとした。

◎：反射率が９０％以上であった。

〇：反射率が８６％以上、９０％未満であった。

×：反射率が８６％未満であった。

また、上記評価用基板について、リフロー装置（エイテックテクトロン（株）製ＮＩＳ－２０－８２Ｃ）を用いて、最高温度２６０℃、１０秒の設定でリフロー工程を１回行った。その後、上記評価と同様の基準で反射率を測定、評価を行った。評価結果を表１中の「リフロー後」の行に示す。

[0087]（反りの評価）

上記評価用基板を作製する際、各感光性樹脂組成物を１８μｍの銅箔上に塗布して、乾燥後の膜厚が３０μｍになるように塗膜を形成した。その後、８０℃の熱風循環式乾燥炉で３０分間乾燥させた後、メタルハライドランプ搭載の露光装置（ＨＭＷ－６８０－ＧＷ２０：（株）オーク製作所製）を用いて９００ｍＪ／ｃｍ$^2$の露光量でベタ露光し、現像（３０℃、０．２ＭＰａ、１ｗｔ％$Na_2CO_3$水溶液）を６０秒間行った。得られた銅箔上に形成された塗膜を銅箔ごと５ｃｍ×５ｃｍ片に切り出して、熱風循環式乾燥炉にて１５０℃で６０分加熱硬化後に室温に戻した。切り出した５×５ｃｍ片の各銅箔付き硬化塗膜（以下、サンプルという）を作業台に静置１時間後、作業

台の表面からサンプルの四端の高さを定規で測定し、合計した同様の試験をサンプルごとに３回行い、３回の試験の平均値を求めた。評価結果を表１中の「硬化後」の行に示す。反りの評価基準は以下の通りとした。

尚、この反りの評価では、評価用基板の基材として、本発明の課題に挙げたガラスでなく銅箔を用いている。ガラスは銅箔よりも反りにくいため、上記サンプルと同じサイズで同様の試験を行うと、反りの値が小さすぎて評価の判定が非常に難しい。そのため、評価の判定が明確になるように、反りの大きい銅箔を用いて試験を行った。この反りの評価基準で良好な反り低減効果があれば、ガラスの場合でも十分な反り低減効果があると考えられる。

◎：高さ合計が２０ｍｍ未満であった。

○：高さ合計が２０ｍｍ以上４０ｍｍ未満であった。

△：高さ合計が４０ｍｍ以上６０ｍｍ未満であった。

×：高さ合計が６０ｍｍ以上であった。

また、上記評価用基板について、リフロー装置（エイテックテクトロン社製ＮＩＳ－２０－８２Ｃ）を用いて、最高温度２６０℃、１０秒の設定でリフロー工程を１回行った。その後、上記評価と同様の基準で反射率を測定、評価を行った。評価結果を表１中の「リフロー後」の行に示す。

[0088]（無電解金めっき耐性の評価）

上記評価用基板を作製する際、硫酸処理済の銅厚１８μｍの回路パターン基板上に、Ｌ／Ｓ（ライン／スペース）＝１００／３００μｍのネガフィルムを用いて、レジストパターン(硬化塗膜)を形成した。そのうえで、得られた評価用基板に対し市販の無電解ニッケルめっき浴及び無電解金めっき浴を用いて、ニッケル５μｍ、金０．０３μｍの条件で金めっきを行い、レジストパターンの剥がれの有無やめっきのしみ込みの有無を評価した後、テープピーリングによりレジストパターンの剥がれの有無を評価した。無電解金めっき耐性の評価基準は以下の通りとした。

○：めっきの染み込み、レジストパターンの剥がれが見られない。

△：めっき後にほんの僅か染み込みが見られ、テープピール後にレジストパ

ターンの剥がれも見られる。

×：めっき後にレジストパターンの剥がれがある。

[0089] 以上のように、本発明によれば、低反りとリフロー工程後の高反射率の両立が可能な感光性樹脂組成物を提供することができることが分かる。

# 請求の範囲

[請求項1] （Ａ）芳香環を有するジオールと脂肪族ジイソシアネートから誘導されるカルボキシル基含有ウレタン樹脂と、
（Ｂ）二官能の（メタ）アクリレートと、
（Ｃ）光重合開始剤と、
（Ｄ）エポキシ樹脂と、
（Ｅ）白色を呈する着色剤と、
（Ｆ）芳香環を有さないカルボキシル基含有ウレタン樹脂と
を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

[請求項2] さらに、前記芳香環を有するジオールがビスフェノールＡ系アルキレンオキシド付加体ジオールであることを特徴とする請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ｅ）白色を呈する着色剤が酸化チタンであることを特徴とする請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 請求項１に記載の感光性樹脂組成物を乾燥してなることを特徴とするドライフィルム。

[請求項5] 請求項１に記載の感光性樹脂組成物または請求項４に記載のドライフィルムから得られることを特徴とする硬化物。

[請求項6] 請求項５に記載の硬化物を有することを特徴とする電子部品。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
**PCT/JP2023/016685**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

***G03F 7/035***(2006.01)i; ***C08G 18/65***(2006.01)i; ***C08G 59/46***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G03F 7/027***(2006.01)i; ***H05K 1/03***(2006.01)i

FI: G03F7/035; G03F7/027 502; G03F7/004 501; G03F7/004 505; G03F7/004 512; C08G59/46; C08G18/65; H05K1/03 610B

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)

G03F7/035; C08G18/65; C08G59/46; G03F7/004; G03F7/027; H05K1/03

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)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | JP 2013-101185 A (KANEKA CORP) 23 May 2013 (2013-05-23)<br>claims, examples | 1-6 |
| A | JP 2015-199907 A (TAIYO INK MFG CO LTD) 12 November 2015 (2015-11-12)<br>claims, examples | 1-6 |
| A | JP 2013-029780 A (FUJIFILM CORP) 07 February 2013 (2013-02-07)<br>claims, examples | 1-6 |
| A | JP 5564144 B1 (TAIYO INK MFG CO LTD) 30 July 2014 (2014-07-30)<br>claims, examples | 1-6 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| **07 June 2023** | **20 June 2023** |
| Name and mailing address of the ISA/JP<br>**Japan Patent Office (ISA/JP)**<br>**3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915**<br>**Japan** | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
**Information on patent family members**

International application No.
**PCT/JP2023/016685**

| Patent document cited in search report | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date (day/month/year) |
|---|---|---|---|
| JP 2013-101185 A | 23 May 2013 | (Family: none) | |
| JP 2015-199907 A | 12 November 2015 | TW 201542674 A | |
| | | KR 10-2016-0110438 A | |
| JP 2013-029780 A | 07 February 2013 | (Family: none) | |
| JP 5564144 B1 | 30 July 2014 | CN 103926791 A | |
| | | KR 10-2014-0092252 A | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/016685

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/035(2006.01)i; C08G 18/65(2006.01)i; C08G 59/46(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; H05K 1/03(2006.01)i
FI: G03F7/035; G03F7/027 502; G03F7/004 501; G03F7/004 505; G03F7/004 512; C08G59/46; C08G18/65; H05K1/03 610B

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））

G03F7/035; C08G18/65; C08G59/46; G03F7/004; G03F7/027; H05K1/03

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）

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 2013-101185 A (株式会社カネカ) 23.05.2013 (2013-05-23)<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-6 |
| A | JP 2015-199907 A (太陽インキ製造株式会社) 12.11.2015 (2015-11-12)<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-6 |
| A | JP 2013-029780 A (富士フイルム株式会社) 07.02.2013 (2013-02-07)<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-6 |
| A | JP 5564144 B1 (太陽インキ製造株式会社) 30.07.2014 (2014-07-30)<br>特許請求の範囲，実施例 | 1-6 |

☐ 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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 07.06.2023 | 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）
高橋　純平 2C 5706
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/JP2023/016685

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2013-101185 A | 23.05.2013 | （ファミリーなし） | |
| JP 2015-199907 A | 12.11.2015 | TW 201542674 A | |
| | | KR 10-2016-0110438 A | |
| JP 2013-029780 A | 07.02.2013 | （ファミリーなし） | |
| JP 5564144 B1 | 30.07.2014 | CN 103926791 A | |
| | | KR 10-2014-0092252 A | |