



(21)申請案號：106145630

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C09D11/101 (2014.01)

C09D4/00 (2006.01)

C09D7/63 (2018.01)

C09D5/20 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/27 日本

2016-253382

(71)申請人：日商昭和電工股份有限公司(日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

(72)發明人：大賀一彦 OOGA, KAZUHIKO (JP)；鈴木快 SUZUKI, KAI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 78 頁

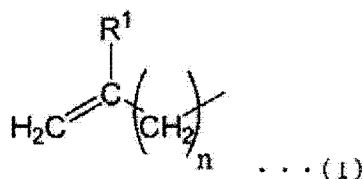
(54)名稱

光硬化型遮罩材用油墨及其硬化物

(57)摘要

本發明係提供能夠形成耐酸性為優異的遮罩材的光硬化型遮罩材用油墨。光硬化型遮罩材用油墨，其係含有：1 分子中具有 2 個以上的下述式(1)所表示的構造單位 Z 的含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、1 分子中具有 2 個以上的巰基的硫醇化合物(C)、與光聚合起始劑(D)。又，光硬化型遮罩材用油墨的酸價為 20 mgKOH/g 以上 150mgKOH/g 以下。其中，下述式(1)中的 R¹ 係表示氫原子或甲基，n 係表示 1 以上 3 以下的整數。又，含不飽和基之化合物(A)中，同一分子中所存在的 2 個以上的構造單位 Z 可分別為相同或相異。

【化1】



【發明說明書】

【中文發明名稱】

光硬化型遮罩材用油墨及其硬化物

【技術領域】

【0001】本發明為關於光硬化型遮罩材用油墨及其硬化物。

【先前技術】

【0002】印刷配線板等中所使用的銅配線，為了抗氧化因而利用強酸性的無電鍍錫液處理來進行鍍錫。因此，要求著對於強酸性的無電鍍錫液為具有耐性的遮罩材。例如專利文獻1~3中揭示著能夠形成具有耐酸性的遮罩材之感光性樹脂組成物。然而，專利文獻1~3所揭示的遮罩材，對於強酸性的無電鍍錫液的耐性並無法稱為充分。

【0003】遮罩材係具有留在最終製品內的永久型遮罩材，與於鍍敷步驟(plating process)後被去除的剝離型遮罩材，但特別是剝離型遮罩材並不具有可充分滿足的耐酸性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1] 日本專利公開公報2003年第268067號

[專利文獻2] 日本專利公開公報2005年第24591號

[專利文獻3] 日本專利公報第3190251號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0005】因此，本發明的課題在於提供能解決如上述般的以往技術所具有的問題點，且僅利用光照射而能夠形成耐酸性為優異的遮罩材的光硬化型遮罩材用油墨。又，本發明的合併課題在於提供能成為耐酸性為優異的遮罩材的硬化物。

[解決課題之手段]

【0006】為了解決前述課題，本發明的一樣態係如以下之[1]~[13]般。

[1].一種光硬化型遮罩材用油墨，其係含有：

1分子中具有2個以上的下述式(1)所表示的構造單位Z的含不飽和基之化合物(A)、

含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、

1分子中具有2個以上的巰基的硫醇化合物(C)、與

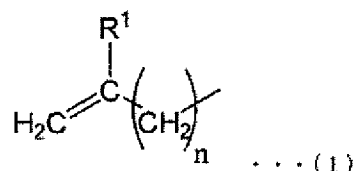
光聚合起始劑(D)，酸價為20mgKOH/g以上150mgKOH/g以下。

【0007】其中，下述式(1)中的 R^1 係表示氫原子或甲基， n 係表示1以上3以下的整數。又，前述含不飽和基之化合物(A)中，同一分子中所存在的2個以上的前述構造單

位Z可分別為相同或相異。

【0008】

【化1】



【0009】 [2].如前述[1]所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)包含具有羧基及(甲基)丙烯酸酯基之化合物。

[3].如前述[1]或[2]所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)包含具有選自芳香環構造及雜環構造中之至少1種構造之化合物。

【0010】 [4].如前述[1]~[3]中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)包含環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物。

[5].如前述[1]~[4]中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含不飽和基之化合物(A)包含具有前述式(1)中的n為1的前述構造單位Z之化合物。

【0011】 [6].如前述[1]~[5]中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含不飽和基之化合物(A)包含具有選自芳香環構造及雜環構造中之至少1種構造之化合物。

[7].如前述[1]~[6]中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含不飽和基之化合物(A)包含選自(甲

基)烯丙基酯化合物、(甲基)烯丙基異三聚氰酸酯化合物、及(甲基)烯丙基碳酸酯化合物中之至少1種。

【0012】[8].如前述[1]~[7]中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述硫醇化合物(C)所具有的全部的巰基為2級巰基及3級巰基之至少一方。

[9].如前述[1]~[8]中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，相對於前述硫醇化合物(C)所具有的巰基的總數，前述含不飽和基之化合物(A)所具有的前述構造單位Z的總數之比為0.5以上2以下的範圍內。

【0013】[10].如前述[9]所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，將前述含不飽和基之化合物(A)、前述含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、及前述硫醇化合物(C)的合計含量設為100質量份時，前述硫醇化合物(C)的含量為5質量份以上35質量份以下，前述光聚合起始劑(D)的含量為0.01質量份以上10質量份以下。

【0014】[11].如前述[10]所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，進而含有溶劑，且前述溶劑的含量為該光硬化型遮罩材用油墨全體的2質量%以下。

[12].如前述[1]~[11]中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，進而含有流變性控制劑。

[13].一種如前述[1]~[12]中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨的硬化物。

[發明的效果]

【0015】本發明的光硬化型遮罩材用油墨係能夠形成耐酸性為優異的遮罩材。又，本發明的硬化物係能夠成為耐酸性為優異的遮罩材。

【實施方式】

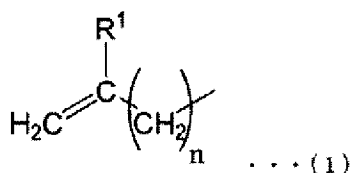
[實施發明之最佳形態]

【0016】對於本發明的一實施形態進行以下之說明。本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨含有：1分子中具有2個以上的下述式(1)所表示的構造單位Z的含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、1分子中具有2個以上的巰基的硫醇化合物(C)、與光聚合起始劑(D)。又，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的酸價為20mgKOH/g以上150mgKOH/g以下。

【0017】其中，下述式(1)中的 R^1 係表示氫原子或甲基， n 係表示1以上3以下的整數。又，含不飽和基之化合物(A)中，同一分子中所存在的2個以上的構造單位Z可分別為相同或相異。

【0018】

【化2】



【0019】本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨，由於具有上述之構成，故能夠藉由短時間照射光從而使其硬

化，並可藉由硬化來形成耐酸性為優異的遮罩材。即，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物能夠成為耐酸性為優異的遮罩材。因此，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物，對於無電鍍錫液或電鍍銅液等的強酸性的水溶液具有良好的耐性，故可適合作為利用無電鍍錫液或電鍍銅液之鍍敷處理時的遮罩材(保護膜)來使用。

【0020】又，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨，由於能夠採取無溶劑化(solvent free)，故不易產生環境之惡化，且亦可簡化製造之步驟。進而，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物，對於施行遮罩的基材的密著性為優異。進而，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物，可藉由接觸鹼水溶液的方法等而容易地自基材上剝離。例如，藉由浸漬在溫度50℃、濃度10質量%的氫氧化鈉液中10分鐘，可容易地將硬化物自基材上來剝離。

【0021】以下，對於本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨及其硬化物進行詳細說明。

尚，本說明書中，「(甲基)烯丙基」係意味著甲基烯丙基(即，2-甲基-2-丙烯基)及/或烯丙基(即，2-丙烯基)。又，「(甲基)丙烯醯基」係意味著甲基丙烯醯基及/或丙烯醯基，「甲基丙烯酸酯」係意味著甲基丙烯酸酯及/或丙烯酸酯，「(甲基)丙烯酸」係意味著甲基丙烯酸及/或丙烯酸。

【0022】

[1]1分子中具有2個以上的式(1)所表示的構造單位Z之含不

飽和基之化合物(A)

1分子中具有2個以上的式(1)所表示的構造單位Z之含不飽和基之化合物(A)(以下，亦有簡稱記載為「含不飽和基之化合物(A)」之情形)，係1分子中具有2個以上的上述式(1)所表示的構造單位Z。上述式(1)中的 R^1 係表示氫原子或甲基。又，同一分子中所存在的多個的 R^1 係可以全部是氫原子、或可以全部是甲基。或者，同一分子中所存在的多個的 R^1 中之一部份為氫原子，其餘部份可以是甲基。

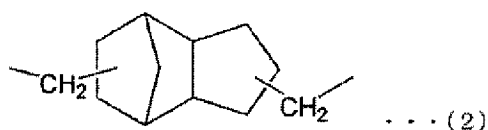
【0023】上述式(1)中的n係表示1以上3以下的整數。同一分子中所存在的多個的n係可以全部相同、或可以全部相異。或者，同一分子中所存在的多個的n中之一部份可以是相同之數，其餘部份可以是不同之數。

含不飽和基之化合物(A)之數量平均分子量，就黏度之觀點而言，以190以上4000以下為較佳。尚，本說明書中，只要沒有特別地說明，數量平均分子量係藉由凝膠滲透層析法(GPC法)所測定的聚苯乙烯(PS)換算之數量平均分子量。

【0024】作為含不飽和基之化合物(A)，可舉出在分子中同時具有上述式(1)所表示的構造單位Z、與選自下述構造中之至少1種構造之化合物，前述構造為：伸苯基、取代伸苯基等的芳香環構造、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、下述式(2)所表示的構造等的環狀脂肪族構造、直鏈狀的伸烷基、支鏈狀的伸烷基等的鏈狀脂肪族構造、及三嗪環、異三聚氰酸酯環等的雜環構造。

【0025】

【化3】



【0026】在含不飽和基之化合物(A)之中，作為分子內具有芳香環構造之單體化合物的具體例，可舉出鄰苯二甲酸二烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯、對苯二甲酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸烯丙基甲基烯丙酯、間苯二甲酸烯丙基甲基烯丙酯、對苯二甲酸烯丙基甲基烯丙酯、鄰苯二甲酸二甲基烯丙酯、間苯二甲酸二甲基烯丙酯、對苯二甲酸二甲基烯丙酯、鄰苯二甲酸二-3-丁烯酯、間苯二甲酸二-3-丁烯酯、對苯二甲酸二-3-丁烯酯、鄰苯二甲酸烯丙基-3-丁烯酯、間苯二甲酸烯丙基-3-丁烯酯、對苯二甲酸烯丙基-3-丁烯酯、鄰苯二甲酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、間苯二甲酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、對苯二甲酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、偏苯三甲酸三烯丙酯、焦蜜石酸四烯丙酯、偏苯三甲酸三甲基烯丙酯、焦蜜石酸四甲基烯丙酯、偏苯三甲酸三-3-丁烯酯、焦蜜石酸四-3-丁烯酯、偏苯三甲酸參(3-甲基-3-丁烯基)酯、焦蜜石酸肆(3-甲基-3-丁烯基)酯等。

【0027】又，在含不飽和基之化合物(A)之中，作為分子內具有環狀脂肪族構造之單體化合物的具體例，可舉出1,2-環己烷二羧酸二烯丙酯、1,3-環己烷二羧酸二烯丙酯、1,4-環己烷二羧酸二烯丙酯、三環[5.2.1.0^(2,6)]癸烷二羧酸二烯丙酯、1,2-環己烷二羧酸烯丙基甲基烯丙酯、

1,3-環己烷二羧酸烯丙基甲基烯丙酯、1,4-環己烷二羧酸烯丙基甲基烯丙酯、三環[5.2.1.0^(2,6)]癸烷二羧酸烯丙基甲基烯丙酯、1,2-環己烷二羧酸二甲基烯丙酯、1,3-環己烷二羧酸二甲基烯丙酯、1,4-環己烷二羧酸二甲基烯丙酯、三環[5.2.1.0^(2,6)]癸烷二羧酸二甲基烯丙酯、1,2-環己烷二羧酸二甲基烯丙酯、1,3-環己烷二羧酸二甲基烯丙酯、1,4-環己烷二羧酸二甲基烯丙酯、三環[5.2.1.0^(2,6)]癸烷二羧酸二甲基烯丙酯、1,2-環己烷二羧酸二-3-丁烯酯、1,3-環己烷二羧酸二-3-丁烯酯、1,4-環己烷二羧酸二-3-丁烯酯、三環[5.2.1.0^(2,6)]癸烷二羧酸二-3-丁烯酯、1,2-環己烷二羧酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、1,3-環己烷二羧酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、1,4-環己烷二羧酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、三環[5.2.1.0^(2,6)]癸烷二羧酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯等。

【0028】在含不飽和基之化合物(A)之中，作為分子內具有雜環構造之單體化合物的具體例，可舉出異三聚氰酸三烯丙酯(triallyl isocyanurate)、三聚氰酸三烯丙酯(triallyl cyanurate)、異三聚氰酸三甲基烯丙酯(trimethallyl isocyanurate)、三聚氰酸三甲基烯丙酯(trimethallyl cyanurate)、異三聚氰酸三-3-丁烯酯、三聚氰酸三-3-丁烯酯、異三聚氰酸參(3-甲基-3-丁烯基)酯、三聚氰酸參(3-甲基-3-丁烯基)酯等。

【0029】在含不飽和基之化合物(A)之中，作為分子內具有鏈狀脂肪族構造之單體化合物的具體例，可舉出琥

珀酸二烯丙酯、己二酸二烯丙酯、戊二酸二烯丙酯、癸二酸二烯丙酯、1,12-十二烷二酸二烯丙酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸四烯丙酯、琥珀酸二甲基烯丙酯、己二酸二甲基烯丙酯、戊二酸二甲基烯丙酯、癸二酸二甲基烯丙酯、1,12-十二烷二酸二甲基烯丙酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸四甲基烯丙酯、琥珀酸二-3-丁烯酯、己二酸二-3-丁烯酯、戊二酸二-3-丁烯酯、癸二酸二-3-丁烯酯、1,12-十二烷二酸二-3-丁烯酯、1,2,3,4-丁酸四-3-丁烯酯、琥珀酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、己二酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、戊二酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、癸二酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、1,12-十二烷二酸雙(3-甲基-3-丁烯基)酯、1,2,3,4-丁烷四羧酸肆(3-甲基-3-丁烯基)酯等的具有直鏈狀的伸烷基之具有鏈狀脂肪族構造之單體化合物、或2-甲基琥珀酸二烯丙酯、2-甲基琥珀酸二甲基烯丙酯、2-甲基琥珀酸二-3-丁烯酯、2-甲基琥珀酸雙(3-甲基丁烯基)酯等的具有支鏈狀的伸烷基之具有鏈狀脂肪族構造之單體化合物。

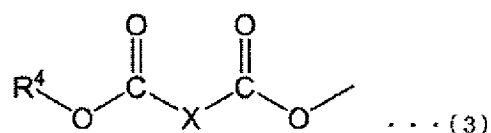
【0030】在含不飽和基之化合物(A)之中，作為上述以外之單體化合物，可舉出馬來酸二烯丙酯、伊康酸二烯丙酯、馬來酸二甲基烯丙酯、伊康酸二甲基烯丙酯、馬來酸二-3-丁烯酯、伊康酸二-3-丁烯酯等的不飽和聚羧酸的聚烯基酯、或二乙二醇雙(烯丙基碳酸酯)、二乙二醇雙(甲基丙烯基碳酸酯)、二乙二醇雙(3-丁烯基碳酸酯)、二乙二醇雙(3-甲基-3-丁烯基碳酸酯)等的聚(烯基碳酸酯)等。

【0031】又，作為含不飽和基之化合物(A)，亦可舉

出具有多個下述式(3)所表示的末端構造、並具有下述式(4)所表示的構造單位之寡聚物。

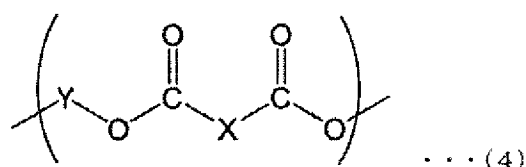
【0032】

【化4】



【0033】

【化5】



【0034】尚，式(3)中的 R^4 係表示式(1)所表示的構造單位Z，式(3)及式(4)中的X係表示由多元羧酸所衍生的有機殘基，式(4)中的Y係表示由具有2個以上6個以下的羥基之碳數2以上44以下的多元醇所衍生的有機殘基。

其中，X可藉由酯鍵進而具有下述支鏈構造：具有式(1)所表示的構造單位Z的支鏈構造、或將式(4)的構造作為重複單位的支鏈構造。又，Y可藉由式(3)的構造或酯鍵進而具有下述支鏈構造：具有式(3)的構造的支鏈構造、或將式(4)的構造作為重複單位的支鏈構造。

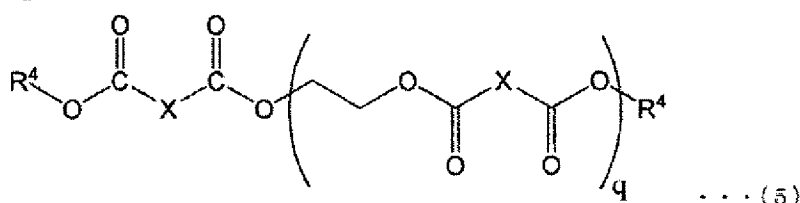
【0035】含不飽和基之化合物(A)中，同一分子內所存在的多個的 R^4 之全部可以是相同的基、或全部可以是不同的基，一部份可以是相同的基而其他部份可以是不同的基亦可。又，含不飽和基之化合物(A)中，同一分子內所

存在的多個的X之全部可以是相同的基、或全部可以是不同的基，一部份可以是相同的基而其他部份可以是不同的基亦可。

【0036】即，含不飽和基之化合物(A)可以是：具有式(3)的構造來作為末端基、並具有式(4)所表示的構造來作為重複單位之式(5)的寡聚物，式(5)中的 $q+1$ 個的X係分別為獨立。例如將由乙二醇所衍生的有機殘基作為Y的例子之式(5)的寡聚物中， $q+1$ 個的X係可以是全部由不同種的多元羧酸所衍生的有機殘基(即，由 $q+1$ 種類的多元羧酸所衍生的有機殘基為各1個)，也可以是全部由相同種的多元羧酸所衍生的有機殘基(即，由1種類的多元羧酸所衍生的有機殘基為 $q+1$ 個)。或者即使是 $q+1$ 個的X之中一部份係由相同種的多元羧酸所衍生的有機殘基，其他部份係由其他種類的多元羧酸所衍生的有機殘基之類的混合構造亦可。進而，該混合構造可以是全部完全為無規、或即使一部份重複亦可。尚，式(5)中的 q 係表示0或1以上的整數。

【0037】

【化6】

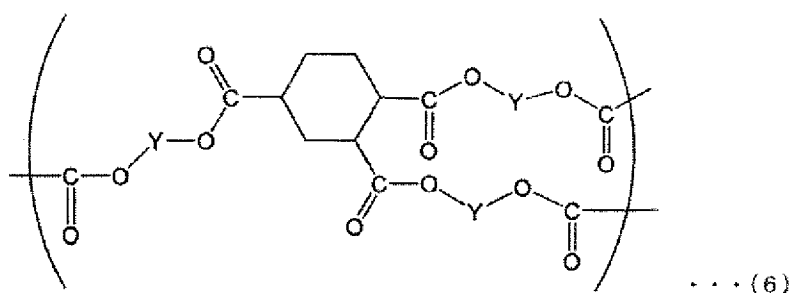


【0038】進而，若X的一部份或全部係由具有3個以上的羧基的多元羧酸所衍生的有機殘基之情形時，該X的一部份或全部可藉由酯鍵進而具有將式(3)的構造作為末端

基並將式(4)的構造作為重複單位的支鏈構造或是 R^4 。即，例如，在X中存在著由3價以上的多元羧酸所衍生的有機殘基(作為一例，如由環己烷-1,2,4-三羧酸所衍生的有機殘基)之情形時，具有式(3)的末端構造與式(4)的重複單位之脂環式烯丙基酯化合物，係可具有下述式(6)所表示的部份構造。

【0039】

【化7】



【0040】式(6)中的Y係分別獨立表示由具有2個以上6個以下的羥基之碳數2以上44以下的多元醇所衍生的有機殘基。

當然，X的一部份或全部亦可以是由具有3個以上的羧基的多元羧酸所衍生的有機殘基之情形，或是完全不存在支鏈構造。

又，羧基亦可以該狀態下直接殘留。特別是，X的一部份或全部若是由具有3個以上的羧基的多元羧酸所衍生的有機殘基之情形時，無支鏈構造的部份係認為是羧基以該狀態下直接殘留，但其亦可作為含不飽和基之化合物(A)而不受任何影響。

【0041】式(3)或式(4)中的X係表示由多元羧酸所衍生

的有機殘基，同一分子內所存在的多個的X之全部可以是相同的基、或全部可以是不同的基，一部份可以是相同的基而其他部份可以是不同的基亦可。

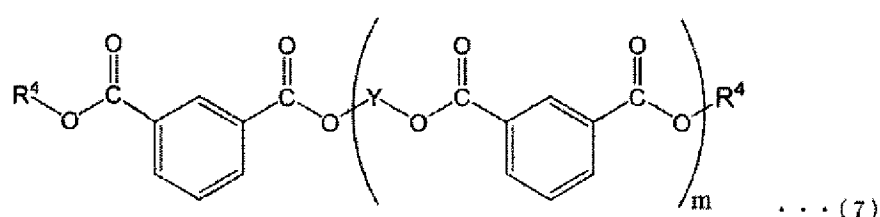
於此所言之「多元羧酸」係可以是僅1種的單質、或可以是2種以上的混合物。

【0042】式(4)中，Y係表示由具有2個以上6個以下的羥基之碳數2以上44以下的多元醇所衍生的有機殘基。含不飽和基之化合物(A)中，同一分子內所存在的多個的Y之全部可以是相同的基、或全部可以是不同的基，一部份可以是相同的基而其他部份可以是不同的基亦可。

【0043】例如，X若由間苯二甲酸所衍生的有機殘基之情形時，含不飽和基之化合物(A)係以下述式(7)所表示。

【0044】

【化8】



【0045】於此，式(7)中的Y係分別獨立表示由具有2個以上6個以下的羥基之碳數2以上44以下的多元醇所衍生的有機殘基，m係表示0或1以上的整數。

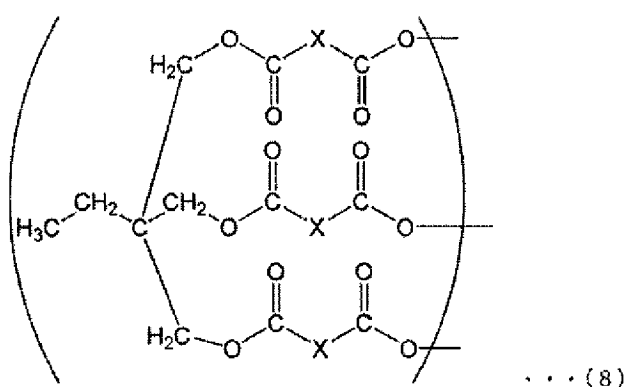
式(7)中的m個的Y係可以是全部由不同種的多元醇所衍生的有機殘基(即，由m種類的多元醇所衍生的有機殘基為各1個)，也可以是全部由相同種的多元醇所衍生的有機

殘基(即，由1種類的多元醇所衍生的有機殘基為m個)。或者即使是m個的Y之中一部份係由相同種的多元醇所衍生的有機殘基，其他部份係由其他種類的多元醇所衍生的有機殘基之類的混合構造亦可。進而，該混合構造可以是全部完全為無規、或即使一部份重複亦可。

【0046】進而，若Y的一部份或全部係由具有3個以上的羥基之多元醇所衍生的有機殘基之情形時，該Y的一部份或全部可藉由酯鍵進而具有將式(3)的構造作為末端基並將式(4)的構造作為重複單位的支鏈構造。即，例如，在Y中存在著由3價之醇(作為一例，如三羥甲基丙烷)所衍生的有機殘基之情形時，具有式(1)的末端構造與式(4)的重複單位之聚酯化合物，係可具有下述式(8)所表示的部份構造。

【0047】

【化9】



【0048】於此，式(8)中的X係分別獨立表示由多元羧酸所衍生的有機殘基。

當然，Y的一部份或全部亦可以由具有3個以上的羥基之多元醇所衍生的有機殘基之情形，或是完全不存在支

鏈構造。

又，羥基亦可以該狀態下直接殘留。特別是，Y的一部份或全部若是由具有3個以上的羥基之多元醇所衍生的有機殘基之情形時，無支鏈構造的部份係認為是羥基以該狀態下直接殘留，但其亦可作為含不飽和基之化合物(A)而不受任何影響。

【0049】式(4)中的Y係分別獨立表示由具有2個以上6個以下的羥基之碳數2以上44以下的多元醇所衍生的一種以上的有機殘基。作為於此所言之「具有2個以上6個以下的羥基之碳數2以上44以下的多元醇」，可舉出如以下般。

首先，作為2元的醇之具體例，可舉出乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,9-壬二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,12-十二烷二醇、1,4-環己烷二甲醇、C36氫化二聚物二醇、C44氫化二聚物二醇等。又，亦可舉出二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、聚乙二醇等的在主鏈中包含醚基的2元的醇等。

【0050】進而，作為3元以上的多元醇之具體例，可舉出甘油、三羥甲基丙烷、三羥甲基乙烷、參(2-羥基乙基)異三聚氰酸酯、季戊四醇、二季戊四醇、山梨糖醇等。

當然，該等的多元醇係可使用單獨1種、或亦可併用2

種以上。更不用遑論，並非被限定於該等的具體例。

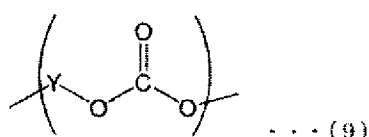
【0051】式(4)的構造中重複單位的重複次數並無特別限制。即使是併用重複次數不同的各種化合物也可以。又，即使是併用重複次數為0的化合物與重複次數為1以上的整數的化合物也沒有問題。僅使用重複次數為0的化合物係意味著使用前述之單體化合物。

【0052】式(4)的構造中重複單位的重複次數係通常以0以上50以下的整數為較佳，以0以上30以下的整數為又較佳，以0以上10以下的整數為更佳。式(4)的構造中重複單位的重複次數若為上述之範圍內時，因為有助於硬化的基的濃度變得充分，故可降低於硬化時引起的硬化延遲、或硬化物的硬度不足之情形。其結果，硬化物對於酸性鍍敷液等的酸性溶液的耐性將變得充分。

【0053】進而，作為含不飽和基之化合物(A)，亦可舉出具有上述式(1)的末端構造與下述式(9)的構造單位的寡聚物。式(1)中的 R^1 係分別獨立表示為氫原子或甲基， n 係分別獨立表示為1以上3以下的整數。式(9)中的Y係分別獨立表示由具有2個以上6個以下的羥基之碳數2以上44以下的多元醇所衍生的有機殘基。其中，Y可藉由碳酸酯鍵進而具有將式(1)的基或式(9)的構造單位作為重複單位的支鏈構造。

【0054】

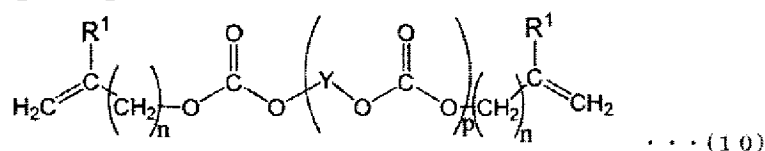
【化10】



【0055】於此所謂的「式(9)中的Y係分別獨立」，係指在具有式(1)的末端構造與由式(9)的構造單位所成之重複單位的寡聚物(作為一例，如下述式(10)的化合物)中，意味著該構造中所包含的p個的Y為分別獨立之意。

【0056】

【化11】



【0057】式(10)中的p個的Y係可以是全部由不同種的多元醇所衍生的有機殘基(即，由p種類的多元醇所衍生的有機殘基為各1個)，也可以是全部由相同種的多元醇所衍生的有機殘基(即，由1種類的多元醇所衍生的有機殘基為p個)。或者即使是p個的Y之中一部份係由相同種的多元醇所衍生的有機殘基，其他部份係由其他種類的多元醇所衍生的有機殘基之類的混合構造亦可。進而，該混合構造可以是全部完全為無規、或即使一部份重複亦可。

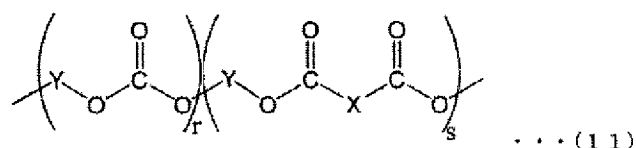
【0058】進而，若Y的一部份或全部係由具有3個以上的羥基之多元醇所衍生的有機殘基之情形時，該Y的一部份或全部可藉由碳酸酯鍵進而具有將式(1)所表示的構造或式(9)的構造作為重複單位的支鏈構造。

進而，作為含不飽和基之化合物(A)，亦可舉出具有

上述式(1)的末端構造與下述式(11)的構造單位的寡聚物。

【0059】

【化12】



【0060】式(1)中的 R^1 係表示氫原子或甲基， n 係表示1以上3以下的整數。又，式(11)中的 r 及 s 係分別表示為0以上的整數， $(r+s)$ 係1以上的整數。

式(11)中的 X 係表示由多元羧酸所衍生的有機殘基， Y 係表示由具有2個以上6個以下的羥基之碳數2以上44以下的多元醇所衍生的有機殘基。其中， X 可藉由酯鍵進而具有將式(1)的基或式(11)的構造單位作為重複單位的支鏈構造。又， Y 可藉由碳酸酯鍵進而具有將式(1)的基或式(11)的構造單位作為重複單位的支鏈構造，或者可藉由酯鍵進而具有將式(3)的基或式(11)的構造單位作為重複單位的支鏈構造。

【0061】該含不飽和基之化合物(A)中，同一分子內所存在的多個的式(1)的構造單位 Z 係可分別相同或亦可相異。又，該含不飽和基之化合物(A)中，同一分子內所存在的多個的 X 的構造係可分別相同或亦可相異，在同一分子內所存在的多個的 Y 的構造係可分別相同或亦可相異。

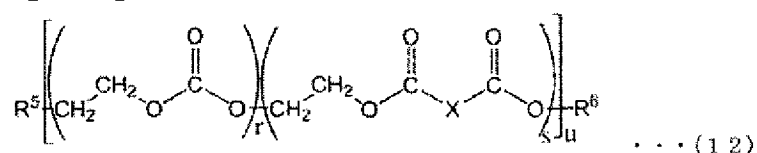
即，在具有式(1)的構造來作為末端基、且具有式(11)所表示的構造來作為重複單位之含不飽和基之化合物(A)(作為一例，如下述式(12)的化合物)中，該構造中所包

含之(s×u)個的X係分別為獨立。

【0062】例如，將由乙二醇所衍生的有機殘基作為Y的例子之式(12)的化合物中，(s×u)個的X係可以是全部由不同種的多元羧酸所衍生的有機殘基(即，由(s×u)種類的多元羧酸所衍生的有機殘基為各1個)，也可以是全部由相同種的多元羧酸所衍生的有機殘基(即，由1種類的多元羧酸所衍生的有機殘基為(s×u)個)。或者即使是(s×u)個的X中之一部份係由相同種的多元羧酸所衍生的有機殘基，其他部份係由其他種類的多元羧酸所衍生的有機殘基之類的混合構造亦可。進而，該混合構造可以是全部完全為無規、或即使一部份重複亦可。

【0063】

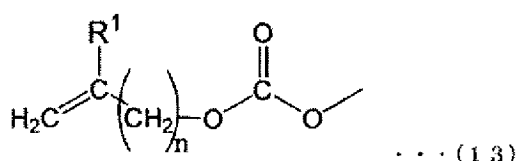
【化13】



【0064】式(12)中，X係表示由多元羧酸所衍生的有機殘基。其中，式(12)中的X可藉由酯鍵進而具有將式(1)的基或式(11)的構造單位作為重複單位的支鏈構造。於此，式(11)中的Y係伸乙基(-CH₂CH₂-)。又，式(12)中的r及s係表示0或1以上的整數，(r+s)為1以上的整數，u係表示1以上的整數。進而，R⁵係表示式(13)，R⁶係表示式(1)或式(14)。進而，該含不飽和基之化合物(A)中，同一分子內所存在的多個的式(1)的構造單位Z係可分別相同或亦可相異。

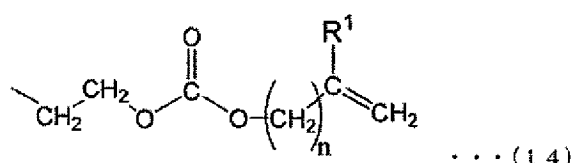
【 0065 】

【化14】



【 0066 】

【化15】



【 0067 】 尚，式(13)中的 R^1 係表示氫原子或甲基， n 係表示1以上3以下的整數。又，該含不飽和基之化合物(A)中，同一分子內所存在的多個的式(13)的構造單位可分別為相同或相異。

又，式(14)中的 R^1 係表示氫原子或甲基， n 係表示1以上3以下的整數。又，該含不飽和基之化合物(A)中，同一分子內所存在的多個的式(14)的構造單位可分別為相同或相異。

【 0068 】 進而，若X的一部份或全部係由具有3個以上的羧基的多元羧酸所衍生的有機殘基之情形時，該X的一部份或全部可藉由酯鍵進而具有將式(1)的基或式(11)的構造單位作為重複單位的支鏈構造。於此，式(11)中的Y係伸乙基(-CH₂CH₂-)。

若考慮硬化物對於酸性鍍敷液等的酸性溶液的耐性時，作為含不飽和基之化合物(A)較佳為：分子內具有伸

苯基、取代伸苯基等的芳香環構造的單體化合物、或分子內具有1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、上述式(2)所表示的構造等的環狀脂肪族構造的單體化合物、或分子內具有三嗪環、異三聚氰酸酯環等的雜環構造的單體化合物。

【0069】又，作為含不飽和基之化合物(A)，以分子內具有選自伸苯基、取代伸苯基等的芳香環構造、1,2-伸環己基、1,3-伸環己基、1,4-伸環己基、上述式(2)所表示的構造等的環狀脂肪族構造、及三嗪環、異三聚氰酸酯環等的雜環構造之群中之至少1種構造單位、且分子內具有式(3)的末端構造及式(4)的構造單位的寡聚物，同樣地亦為較佳。即，以具有選自上述之環狀脂肪族構造、芳香環構造、雜環構造之群中之至少1種的含不飽和基之化合物(A)為較佳。

【0070】又，若考慮硬化物對於酸性鍍敷液等的酸性溶液的耐性時，作為含不飽和基之化合物(A)又較佳為：分子內具有伸苯基、取代伸苯基等的芳香環構造的單體化合物、或分子內具有三嗪環、異三聚氰酸酯環等的雜環構造的單體化合物。

又，作為含不飽和基之化合物(A)，以分子內具有選自上述芳香環構造及上述雜環構造之群中之至少1種構造單位、且分子內具有式(3)的末端構造及式(4)的構造單位的寡聚物，同樣地亦為又較佳。進而，作為含不飽和基之化合物(A)，以分子內具有選自上述芳香環構造及上述雜

環構造之群中之至少1種構造單位、且分子內具有式(1)的末端構造及式(11)的構造單位的寡聚物，同樣地亦為又較佳。即，以具有選自上述之芳香環構造及雜環構造之群中之至少1種的含不飽和基之化合物(A)為又較佳。

【0071】又，含不飽和基之化合物(A)中，係以包含式(1)中的n為1的構造單位Z為較佳。即，含不飽和基之化合物(A)係以包含具有烯丙基及甲基丙烯基之至少一方的化合物為較佳，以包含選自(甲基)烯丙基酯化合物、(甲基)烯丙基異三聚氰酸酯化合物、及(甲基)烯丙基碳酸酯化合物之群中之至少1種為更佳。

【0072】具體而言，作為(甲基)烯丙基酯化合物，可舉出

己二酸二烯丙酯、己二酸甲基烯丙酯、琥珀酸二烯丙酯、琥珀酸二甲基烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、鄰苯二甲酸二甲基烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯、間苯二甲酸二甲基烯丙酯、對苯二甲酸二烯丙酯、對苯二甲酸二甲基烯丙酯、偏苯三甲酸三烯丙酯等。作為(甲基)烯丙基異三聚氰酸酯化合物，可舉出異三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三甲基烯丙酯、異三聚氰酸二烯丙基甲酯等。作為(甲基)烯丙基碳酸酯化合物，可舉出二乙二醇雙(烯丙基碳酸酯)、1,4-丁二醇雙(烯丙基碳酸酯)、1,6-己二醇雙(烯丙基碳酸酯)、二乙二醇雙(甲基丙烯基碳酸酯)、1,4-丁二醇雙(甲基丙烯基碳酸酯)、1,6-己二醇雙(甲基丙烯基碳酸酯)等。

【0073】含不飽和基之化合物(A)係可使用單獨1種類、或亦可併用2種類以上。

又，混合屬於含不飽和基之化合物(A)(其係本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的必須成分)的全部的化合物而成之混合物，該碘價係以60以上400以下的範圍內為較佳，以150以上350以下的範圍內為更佳。

【0074】尚，本說明書中所記載的碘價，係指將與成為對象的物質100g進行反應的鹵素的量(單位為公克)，換算成碘的公克數來表示的值，並根據JIS K 0070中規定的方法來測定的值。

本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨中，含不飽和基之化合物(A)之較佳的調配量，係取決於含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)的調配量，故不能一概而論。但，就硬化物的耐酸性之觀點而言，相對於含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、及硫醇化合物(C)之合計含量100質量份，含不飽和基之化合物(A)與含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)之合計含量較佳為65質量份以上95質量份以下，又較佳為68質量份以上94質量份以下，更佳為70質量份以上93質量份以下。含不飽和基之化合物(A)與含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)之合計含量若如上述般時，硬化物將易於展現出對於酸性鍍敷液等的酸性水溶液的耐性。

【0075】就上述之觀點而言，相對於含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、及硫醇化合物

(C)之合計含量100質量份，含不飽和基之化合物(A)之較佳的含量為5質量份以上35質量份以下，又較佳為7質量份以上32質量份以下，特佳為10質量份以上30質量份以下。

【0076】

[2]含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)

接下來，對於本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的必須成分的含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)進行說明。含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)係只要分子內具有1個以上的(甲基)丙烯酸酯基的化合物即可，並無特別限制。尚，將相當於前述之含不飽和基之化合物(A)與含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)之雙方之化合物定義為含不飽和基之化合物(A)，而非含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)。

【0077】將含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)的具體例表示如下。作為分子內具有1個(甲基)丙烯酸酯基的化合物的具體例，可舉出丙烯酸縮水甘油酯、丙烯酸四氫糠酯、甲基丙烯酸縮水甘油酯、甲基丙烯酸四氫糠酯等的具有環狀醚基之含(甲基)丙烯酸酯基之化合物、或丙烯酸環己酯、丙烯酸異苄酯、丙烯酸二環戊烯酯、丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、丙烯酸二環戊二烯酯、丙烯酸二環戊二烯乙酯、丙烯酸4-*tert*-丁基環己酯、甲基丙烯酸環己酯、甲基丙烯酸異苄酯、甲基丙烯酸二環戊烯酯、甲基丙烯酸二環戊烯氧基乙酯、甲基丙烯酸二環戊烯酯、甲基丙烯酸二環戊烯基乙酯、甲基丙烯酸4-*tert*-丁基環己酯等的具有環狀脂肪族基之含(甲基)丙烯酸酯基之化合物。

【0078】又，丙烯酸月桂酯、丙烯酸異壬酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸tert-丁酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異戊酯、甲基丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸異壬酯、甲基丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸異丁酯、甲基丙烯酸tert-丁酯、甲基丙烯酸異辛酯、甲基丙烯酸異戊酯等的具有鏈狀脂肪族基之含(甲基)丙烯醯基之化合物、或丙烯酸苄酯、丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸苄酯、甲基丙烯酸苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-苯氧基丙酯等的具有芳香環之含(甲基)丙烯醯基之化合物，也可舉例作為分子內具有1個(甲基)丙烯醯基的化合物的具體例。

【0079】進而，琥珀酸單2-(丙烯醯氧基)乙酯、鄰苯二甲酸單2-(丙烯醯氧基)乙酯、六氫鄰苯二甲酸單2-(丙烯醯氧基)乙酯、琥珀酸單2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、鄰苯二甲酸單2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、六氫鄰苯二甲酸單2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯等的具有羧基之含(甲基)丙烯醯基之化合物，也可舉例作為分子內具有1個(甲基)丙烯醯基的化合物的具體例。

【0080】又，作為分子內具有2個以上(甲基)丙烯醯基的化合物的具體例，可舉出，1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,9-壬二醇二丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯等的含鏈狀脂肪族

聚(甲基)丙烯酸酯之化合物、或三環[5.2.1.0^(2,6)]癸烷二甲醇二丙烯酸酯、1,3-環己烷二甲醇二丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇二丙烯酸酯、三環[5.2.1.0^(2,6)]癸烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、1,3-環己烷二甲醇二甲基丙烯酸酯、1,4-環己烷二甲醇二甲基丙烯酸酯等的含環狀脂肪族聚(甲基)丙烯酸酯之化合物等。

【0081】又，環氧聚(甲基)丙烯酸酯、(聚)酯聚(甲基)丙烯酸酯、(聚)碳酸酯多元醇聚(甲基)丙烯酸酯、氫化聚丁二烯聚(甲基)丙烯酸酯、(聚)胺基甲酸酯聚(甲基)丙烯酸酯等的具有分子量分布的寡聚物之含聚(甲基)丙烯酸酯之化合物等，也可舉例作為分子內具有2個以上(甲基)丙烯酸酯的化合物的具體例。

【0082】尚，所謂的環氧聚(甲基)丙烯酸酯，係表示使具有環氧基的環氧樹脂與具有(甲基)丙烯酸酯的單羧酸進行反應而成的化合物整體。前述環氧樹脂係一分子中具有2個以上環氧基的化合物，作為具體例，可舉出雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚AD型環氧樹脂、氫化雙酚A型環氧樹脂、氫化雙酚F型環氧樹脂、氫化雙酚S型環氧樹脂、氫化雙酚AD型環氧樹脂、四溴雙酚A型環氧樹脂等的雙酚型環氧樹脂。

【0083】又，鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、萘酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂、溴化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、烷基苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚S酚醛清漆型環氧樹脂、甲

氧基含有酚醛清漆型環氧樹脂、溴化苯酚酚醛清漆型環氧樹脂等的酚醛清漆型環氧樹脂，也可舉例作為環氧樹脂的具體例。

【0084】進而，苯酚芳烷基型環氧樹脂(通稱Xylok樹脂的環氧化物)、間苯二酚的二縮水甘油醚、氫醌的二縮水甘油醚、兒茶酚的二縮水甘油醚、聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等的2官能型環氧樹脂，也可舉例作為環氧樹脂的具體例。

【0085】進而，三縮水甘油基異三聚氰酸酯、三苯基甲烷型環氧樹脂、四苯基乙烷型環氧樹脂、二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂、聯苯改性酚醛清漆型環氧樹脂(苯酚核經雙亞甲基連結的多元酚樹脂的環氧化物)、含甲氧基的苯酚芳烷基樹脂等，也可舉例作為環氧樹脂的具體例。

【0086】該等的環氧樹脂係可使用單獨1種、或亦可組合2種以上來使用。

前述環氧聚(甲基)丙烯酸酯係亦能以市售品而容易取得。可舉例如昭和電工股份有限公司製的VR-77、或共榮社化學股份有限公司製的Epoxy ester 40EM、Epoxy ester 3002M、Epoxy ester 3002A、Epoxy ester 3000MK、及Epoxy ester 3000A、或Daicel-allnex股份有限公司製的EBECRYL600、EBECRYL648、及EBECRYL3700等。

【0087】與前述環氧聚(甲基)丙烯酸酯相同地，環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物亦可使用作為含(甲

基)丙烯醯基之化合物(B)。

環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物，係指對前述環氧聚(甲基)丙烯酸酯中之羥基的一部或者全部加成環狀羧酸酐，而得到具有聚合性不飽和鍵的含羧基的化合物。

【0088】作為環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物的原料而被使用的環狀羧酸酐，只要是聚羧酸的分子內環狀酐即可，可舉例如鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、3-甲基環己烷-1,2-二羧酸酐、丙烷-1,2-二羧酸酐等的飽和二羧酸酐、或馬來酸酐、檸康酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、1-環己烯-1,2-二羧酸酐等的含不飽和基的二羧酸酐。該等之中，作為較佳者為飽和二羧酸酐，更較佳為琥珀酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、3-甲基環己烷-1,2-二羧酸酐、丙烷-1,2-二羧酸酐，特佳為琥珀酸酐、丙烷-1,2-二羧酸酐。

【0089】(聚)酯聚(甲基)丙烯酸酯，係指具有除(甲基)丙烯醯氧基以外之1個以上的酯鍵、且具有2個以上的(甲基)丙烯酸酯基的化合物。(聚)酯聚(甲基)丙烯酸酯係亦能以市售品而容易取得。可舉例如東亞合成股份有限公司製的Aronox M-6100、M-6250、及M-6500等。

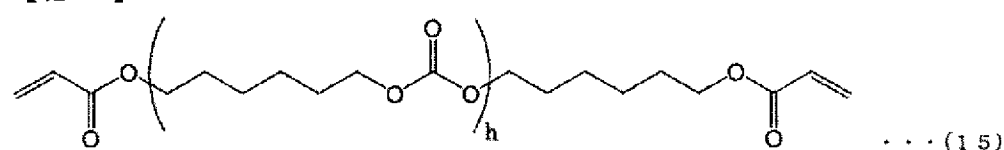
【0090】(聚)碳酸酯多元醇聚(甲基)丙烯酸酯，係指具有1個以上的碳酸酯基、且具有2個以上的(甲基)丙烯酸酯基的化合物。作為其合成法係可使用：(甲基)丙烯酸的氯化物與聚碳酸酯多元醇的脫鹽酸反應、(甲基)丙烯酸與

(聚)碳酸酯多元醇的直接脫水反應、(甲基)丙烯酸的低階烷基酯與(聚)碳酸酯多元醇的酯交換反應等。

【0091】(聚)碳酸酯多元醇聚(甲基)丙烯酸酯係亦能以市售品而容易取得，可舉例如宇部興產股份有限公司製的聚碳酸酯二醇二丙烯酸酯之下述式(15)的化合物。

【0092】

【化16】



【0093】氫化聚丁二烯聚(甲基)丙烯酸酯，係指分子中具有氫化聚丁二烯構造與(甲基)丙烯酸酯基的化合物。

作為其合成法較佳可使用：氫化聚丁二烯多元醇與(甲基)丙烯酸的酯化、氫化聚丁二烯多元醇與(甲基)丙烯酸酯的酯交換反應、氫化聚丁二烯多元醇與含異氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯的加成、氫化聚丁二烯多元醇、聚異氰酸酯、及含醇性羥基的(甲基)丙烯酸酯的加成等。

【0094】氫化聚丁二烯聚(甲基)丙烯酸酯係亦能以市售品而容易取得。可舉例如氫化聚丁二烯多元醇、聚異氰酸酯、及含醇性羥基的丙烯酸酯的加成物之 NISSO-PBTEAI-1000(日本曹達股份有限公司製)、或氫化聚丁二烯二丙烯酸酯之 SPBDA-S30 等。

【0095】氫化聚丁二烯聚(甲基)丙烯酸酯之中，較佳為：不具有胺基甲酸酯鍵的氫化聚丁二烯多元醇與(甲基)丙烯酸的酯化物、或者氫化聚丁二烯多元醇與(甲基)丙

酸酯的酯交換反應物。

(聚)胺基甲酸酯聚(甲基)丙烯酸酯，係指分子中具有1個以上的胺基甲酸酯鍵，且具有1個以上的(甲基)丙烯酸酯基的化合物，可舉出將多元醇、聚異氰酸酯、及含羥基的(甲基)丙烯酸酯作為必須的原料，並藉由進行聚加成反應而得到的化合物、或者將多元醇與含異氰酸酯基的(甲基)丙烯酸酯作為必須的原料，並藉由進行聚加成反應而得到的化合物。

【0096】又，作為(聚)胺基甲酸酯聚(甲基)丙烯酸酯，可舉出將環氧聚(甲基)丙烯酸酯的六氫鄰苯二甲酸酐加成物、環氧聚(甲基)丙烯酸酯的鄰苯二甲酸酐加成物、環氧聚(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的六氫鄰苯二甲酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的鄰苯二甲酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的琥珀酸酐加成物、2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸等的含羧基的多元醇、聚異氰酸酯、與1分子中具有醇性羥基及(甲基)丙烯醯基的化合物作為必須原料成分來使用，而製成的含丙烯醯基的聚胺基甲酸酯之類的具有羧基的含聚(甲基)丙烯醯基的化合物。

【0097】進而，作為(聚)胺基甲酸酯聚(甲基)丙烯酸酯，同樣地可舉出將2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸等的含羧基的多元醇、與1分子中具有異氰酸酯基及(甲基)丙烯醯基的化合物作為必須原料成分來使用，而製成

的含丙烯醯基的聚胺基甲酸酯之類的具有羧基的含聚(甲基)丙烯醯基的化合物。

【0098】就本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物對於酸性鍍敷液等的酸性水溶液的耐性成為良好而言，含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)係以具有選自芳香環構造及雜環構造之群中之至少1種構造為較佳。

又，為了將本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物如後述般利用鹼性水溶液來進行剝離，故以將光硬化型遮罩材用油墨的酸價設為20mgKOH/g以上150mgKOH/g以下，並將含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)設為下述之化合物為較佳。

【0099】即，含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)係較佳設為：琥珀酸單2-(丙烯醯氧基)乙酯、鄰苯二甲酸單2-(丙烯醯氧基)乙酯、六氫鄰苯二甲酸單2-(丙烯醯氧基)乙酯、琥珀酸單2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、鄰苯二甲酸單2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯、六氫鄰苯二甲酸單2-(甲基丙烯醯氧基)乙酯等的具有羧基的含單官能(甲基)丙烯醯基之化合物。

【0100】相同地，含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)係較佳為：將環氧聚(甲基)丙烯酸酯的六氫鄰苯二甲酸酐加成物、環氧聚(甲基)丙烯酸酯的鄰苯二甲酸酐加成物、環氧聚(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的六氫鄰苯二甲酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的鄰苯二甲酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的琥珀酸酐加成物、2,2-

二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸等的含羧基的多元醇、聚異氰酸酯、與1分子中具有醇性羥基及(甲基)丙烯醯基的化合物作為必須原料成分來使用，而製成的含丙烯醯基的聚胺基甲酸酯之類的具有羧基的含聚(甲基)丙烯醯基的化合物。

【0101】相同地，含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)係較佳為：將2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸等的含羧基的多元醇、與1分子中具有異氰酸酯基及(甲基)丙烯醯基的化合物作為必須原料成分來使用，而製成的含丙烯醯基的聚胺基甲酸酯之類的具有羧基的含聚(甲基)丙烯醯基的化合物。

【0102】該等的含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)之中又較佳為：將環氧聚(甲基)丙烯酸酯的六氫鄰苯二甲酸酐加成物、環氧聚(甲基)丙烯酸酯的鄰苯二甲酸酐加成物、環氧聚(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的六氫鄰苯二甲酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的鄰苯二甲酸酐加成物、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯的琥珀酸酐加成物、2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸等的含羧基的多元醇、聚異氰酸酯、與1分子中具有醇性羥基及(甲基)丙烯醯基的化合物作為必須原料成分來使用，而製成的含丙烯醯基的聚胺基甲酸酯。

【0103】又，將2,2-二羥甲基丙酸、2,2-二羥甲基丁酸等的含羧基的多元醇、與1分子中具有異氰酸酯基及(甲

基)丙烯酸鹽基的化合物作為必須原料成分來使用，而製成的含丙烯酸鹽基的聚胺基甲酸酯，同樣地亦為又較佳。

更佳為，將環氧聚(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物及環氧聚(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物之至少一方作為必須原料成分來使用而製成的含丙烯酸鹽基的聚胺基甲酸酯。

【0104】最佳為，將雙酚A型的環氧聚(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物、雙酚F型的環氧聚(甲基)丙烯酸酯的琥珀酸酐加成物、雙酚A型的環氧聚(甲基)丙烯酸酯的六氫鄰苯二甲酸酐加成物、雙酚F型的環氧聚(甲基)丙烯酸酯的六氫鄰苯二甲酸酐加成物、三縮水甘油基異三聚氰酸酯的(甲基)丙烯酸加成物的琥珀酸酐加成物、及三縮水甘油基異三聚氰酸酯的(甲基)丙烯酸加成物的六氫鄰苯二甲酸酐加成物之中至少1種作為必須原料成分來使用而製成的含丙烯酸鹽基的聚胺基甲酸酯。

【0105】尚，如前述般，為了將本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物利用鹼性水溶液來進行剝離，故必須將光硬化型遮罩材用油墨的酸價設為20mgKOH/g以上150mgKOH/g以下。將光硬化型遮罩材用油墨印刷在基材上並使其硬化從而形成遮罩材，並於施予使用酸性鍍敷液的鍍敷後將遮罩材剝離，但關於遮罩材的剝離，以藉由例如浸漬在濃度10質量%的氫氧化鈉水溶液中10分鐘，而可從基材上來剝離為宜。因此，以本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的酸價設為30mgKOH/g以上130mgKOH/g以下

的範圍內為又較佳，以 35mgKOH/g 以上 120mgKOH/g 以下的範圍內為更佳，以 50mgKOH/g 以上 100mgKOH/g 以下的範圍內為特佳。

【0106】為了達成上述之酸價，例如，含不飽和基之化合物(A)與含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)之至少一方係以包含具有羧基的化合物為較佳，以含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)為包含具有羧基及(甲基)丙烯酸酯基的化合物為又較佳。

含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)的分子量並無特別限定，但就硬化物的耐酸性之觀點而言，以數量平均分子量為 200 以上為較佳。

【0107】又，為了將光硬化型遮罩材用油墨的酸價設為 20mgKOH/g 以上 150mgKOH/g 以下，含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)係以具有羧基為較佳，其較佳的酸價為 50 mgKOH/g 以上 185mgKOH/g 以下，又較佳的酸價為 60 mgKOH/g 以上 180mgKOH/g 以下，更佳的酸價為 70 mgKOH/g 以上 175mgKOH/g 以下。

【0108】本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨中，含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)之較佳的調配量，係取決於含不飽和基之化合物(A)的調配量，故不能一概而論。但，就硬化物的耐酸性之觀點而言，相對於含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)、及硫醇化合物(C)之合計含量 100 質量份，含不飽和基之化合物(A)與含(甲基)丙烯酸酯基之化合物(B)之合計含量較佳為 70 質量份以上

95質量份以下，又較佳為75質量份以上94質量份以下，更佳為80質量份以上93質量份以下。含不飽和基之化合物(A)與含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)之合計含量若為上述般時，硬化物將易於展現出對於酸性鍍敷液等的酸性水溶液的耐性。

【0109】就上述之觀點而言，相對於含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、及硫醇化合物(C)之合計含量100質量份，含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)之較佳的含量為35質量份以上90質量份以下，更佳為43質量份以上87質量份以下，特佳為50質量份以上83質量份以下。

【0110】

[3]1分子中具有2個以上的巰基的硫醇化合物(C)

接下來，對於本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的必須成分的1分子中具有2個以上的巰基的硫醇化合物(C)進行說明。硫醇化合物(C)只要是1分子中具有2個以上的巰基的化合物即可，並無特別限制。尚，將相當於前述之含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)與硫醇化合物(C)之雙方之化合物定義為硫醇化合物(C)，而非含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)。又，將相當於前述之含不飽和基之化合物(A)與硫醇化合物(C)之雙方之化合物定義為含不飽和基之化合物(A)，而非硫醇化合物(C)。

【0111】作為1分子中具有2個的巰基的硫醇化合物(C)之例，可舉出丁二醇雙(2-巰基乙酸酯)、己二醇雙(2-

巯基乙酸酯)、乙二醇雙(2-巯基乙酸酯)、丁二醇雙(2-巯基乙酸酯)、2,2'-(乙烯二硫代)二乙硫醇、乙二醇雙(3-巯基-2-丙酸甲酯)、丙二醇雙(3-巯基-2-丙酸甲酯)、二乙二醇雙(3-巯基-2-丙酸甲酯)、丁二醇雙(3-巯基-2-丙酸甲酯)、辛二醇雙(3-巯基-2-丙酸甲酯)、鄰苯二甲酸雙(3-巯基-2-甲基丙基)酯等的1分子中具有2個1級巯基的化合物、或1,4-雙(3-巯基丁噻氧基)丁烷、鄰苯二甲酸雙(1-巯基乙基)酯、鄰苯二甲酸雙(2-巯基丙基)酯、鄰苯二甲酸雙(3-巯基丁基)酯、乙二醇雙(3-巯基丁酸酯)、丙二醇雙(3-巯基丁酸酯)、二乙二醇雙(3-巯基丁酸酯)、丁二醇雙(3-巯基丁酸酯)、辛二醇雙(3-巯基丁酸酯)、乙二醇雙(2-巯基丙酸酯)、丙二醇雙(2-巯基丙酸酯)、二乙二醇雙(2-巯基丙酸酯)、丁二醇雙(2-巯基丙酸酯)、辛二醇雙(2-巯基丙酸酯)、乙二醇雙(2-巯基丙酸酯)、丙二醇雙(2-巯基丙酸酯)、二乙二醇雙(2-巯基丙酸酯)、丁二醇雙(2-巯基丙酸酯)、辛二醇雙(2-巯基丙酸酯)、乙二醇雙(4-巯基戊酸酯)、丙二醇雙(4-巯基異戊酸酯)、二乙二醇雙(4-巯基戊酸酯)、丁二醇雙(4-巯基戊酸酯)、辛二醇雙(4-巯基戊酸酯)、乙二醇雙(3-巯基戊酸酯)、丙二醇雙(3-巯基戊酸酯)、二乙二醇雙(3-巯基戊酸酯)、丁二醇雙(3-巯基戊酸酯)、辛二醇雙(3-巯基戊酸酯)等的1分子中具有2個2級巯基的化合物、或乙二醇雙(2-巯基異丁酸酯)、丙二醇雙(2-巯基異丁酸酯)、二乙二醇雙(2-巯基異丁酸酯)、丁二醇雙(2-巯基異丁酸酯)、辛二醇雙(2-巯基異丁酸酯)等的1分子

中具有2個3級巰基的化合物等。

【0112】作為1分子中具有3個巰基的硫醇化合物(C)之例，可舉出三羥甲基丙烷參(2-巰基乙酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-巰基-2-丙酸甲酯)等的1分子中具有3個1級巰基的化合物、或三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)、三羥甲基丙烷參(2-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(4-巰基戊酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-巰基戊酸酯)、1,3,5-參(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等的1分子中具有3個2級巰基的化合物、或三羥甲基丙烷參(2-巰基異丁酸酯)等的1分子中具有3個3級巰基的化合物等。

【0113】作為1分子中具有4個巰基的硫醇化合物(C)之例，可舉出季戊四醇肆(2-巰基乙酸酯)、季戊四醇肆(3-巰基丙酸酯)等的1分子中具有4個1級巰基的化合物、或二季戊四醇六(3-巰基丁酸酯)、季戊四醇肆(2-巰基丙酸酯)、季戊四醇肆(3-巰基-2-丙酸酯)、季戊四醇肆(2-巰基異丁酸酯)、季戊四醇肆(4-巰基戊酸酯)、季戊四醇肆(3-巰基戊酸酯)等的1分子中具有4個2級巰基的化合物、或季戊四醇肆(2-巰基異丁酸酯)等的1分子中具有4個3級巰基的化合物等。

【0114】作為1分子中具有6個巰基的硫醇化合物(C)之例，可舉出二季戊四醇六(3-巰基-2-丙酸甲酯)等的1分子中具有6個1級巰基的化合物、或二季戊四醇六(3-巰基丁酸酯)、二季戊四醇六(2-巰基丙酸酯)、二季戊四醇六

(2-巰基異丁酸酯)、二季戊四醇六(4-巰基戊酸酯)、二季戊四醇六(3-巰基戊酸酯)等的1分子中具有6個2級巰基的化合物、或二季戊四醇六(2-巰基異丁酸酯)等的1分子中具有6個3級巰基的化合物等。

【0115】若考慮本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的酸性鍍敷液耐性與可使用時間(pot life)時，作為硫醇化合物(C)，係以1分子中具有2個2級巰基的化合物、1分子中具有2個3級巰基的化合物、1分子中具有3個2級巰基的化合物、1分子中具有3個3級巰基的化合物、1分子中具有4個2級巰基的化合物、1分子中具有4個3級巰基的化合物、1分子中具有6個2級巰基的化合物、1分子中具有6個3級巰基的化合物等的「1分子中不具有1級巰基且2級巰基數及3級巰基數的總數為2個以上的化合物」為較佳。即，硫醇化合物(C)所具有全部的巰基係以2級巰基或3級巰基為較佳。

【0116】作為更佳的硫醇化合物(C)，可舉出1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷、季戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)、1,3,5-參(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、及三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)。

【0117】硫醇化合物(C)的分子量並無特別限定，但就本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物的耐酸性提升之觀點而言，數量平均分子量係以200以上1000以下為較佳。

硫醇化合物(C)係亦能以市售品而容易取得。作為可

取得的市售品之1分子中含有2個以上的2級巰基的2級硫醇化合物，可舉出1,4-雙(3-巰基丁醯氧基)丁烷(商品名：Karenz MT BD1，昭和電工股份有限公司製)、季戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)(商品名：Karenz MT PE1，昭和電工股份有限公司製)、1,3,5-參(3-巰基丁醯氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮(商品名：Karenz MT NR1，昭和電工股份有限公司製)、三羥甲基丙烷參(3-巰基丁酸酯)(商品名TPMB、昭和電工股份有限公司製)等。

【0118】相對於硫醇化合物(C)的巰基數之含不飽和基之化合物(A)中的式(1)所表示的構造單位Z的總數之比([式(1)所表示的構造單位Z的總數]/[巰基數])係以0.5以上2以下的範圍內為較佳，以0.7以上1.5以下的範圍內為又較佳，以0.8以上1.3以下的範圍內為更佳。以前述比能成為如上述般之值之方式，來決定含不飽和基之化合物(A)及硫醇化合物(C)的含量。

【0119】若將本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨中之含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、及硫醇化合物(C)之合計含量設為100質量份時，硫醇化合物(C)的含量係以5質量份以上35質量份以下為較佳，以6質量份以上32質量份以下為又較佳，以7質量份以上30質量份以下為更佳。

【0120】本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨中所使用的硫醇化合物(C)中，若全部的巰基係與第二級碳原子或第三級碳原子鍵結之情形時，(即，2級巰基或3級巰

基)，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的可使用時間或保存穩定性為優異。

尚，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨中，只要不損及發明的效果的範圍的量，亦可調配硫醇化合物(C)以外的含巰基之化合物(即，1分子中具有1個巰基的化合物)。但，硫醇化合物(C)以外的含巰基之化合物的調配量，就硬化性、耐酸性等的維持之觀點而言，以包含硫醇化合物(C)的全部的含巰基之化合物的含量的20質量%以下為較佳。

【0121】

[4]光聚合起始劑(D)

接下來，對於本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的必須成分的光聚合起始劑(D)進行說明。本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨中所使用的光聚合起始劑(D)，只要是藉由光照射而感光、並產生聚合性的自由基的化合物或者化合物的組合即可，並無特別限制。

【0122】作為藉由可見光線、紫外線的照射而聚合並能使用的光聚合起始劑(D)的具體例，可舉出苯乙酮、二乙氧基苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁酮-1、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮等的苯乙酮或其衍生物。

【0123】又，二苯甲酮、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、4,4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、4-三甲基甲矽烷基二苯甲酮等的二苯甲酮或其衍生物、或苯偶姻、苯偶姻乙基醚、苯偶姻丙基醚、苯偶姻異丁基醚、苯偶姻異丙基醚等的苯偶姻或其衍生物，也可舉例作為光聚合起始劑(D)的具體例。

【0124】進而，甲基苯基乙醛酸酯、苯偶姻二甲基縮酮、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-4-乙氧基苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-4-聯苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-4-丙基苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-2-萘基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-1-萘基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-4-氯苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-2,4-二甲氧基苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-癸基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-4-辛基苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、雙(2,6-二氯苯甲醯基)-苯基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、雙(2,6-二氯-3,4,5-三甲氧基苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、雙(2,6-二氯-3,4,5-三甲氧基苯甲醯基)-4-乙氧基苯基氧化膦、雙(2-甲基-1-萘甲醯基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、雙(2-甲基-1-萘甲醯基)-2,5-苯基氧化膦、雙(2-甲基-1-萘甲醯基)-4-聯苯基氧化膦、雙(2-甲基-1-萘甲醯基)-4-乙氧基聯苯基氧化膦、雙(2-甲基-1-萘甲醯

基)-2-萘基氧化膦、雙(2-甲基-1-萘甲醯基)-4-丙基苯基氧化膦、雙(2-氯-1-萘甲醯基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,6-三甲基戊基氧化膦等的雙醯基氧化膦化合物，也可舉例作為光聚合起始劑(D)的具體例。

【0125】進而，2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、2,4,6-三甲氧基苯甲醯-二苯基氧化膦等的醯基氧化膦化合物、或雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙[2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基]鈦等的二茂鈦化合物，也可舉例作為光聚合起始劑(D)的具體例。

【0126】進而，2,4-二乙基噻吨酮、2-異丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等的噻吨酮類、或甲基苯基乙醛酸酯、苯偶姻二甲基縮酮、p-二甲基胺基苯甲酸異戊基酯、p-二甲基胺基苯甲酸乙酯等的化合物，也可舉例作為光聚合起始劑(D)的具體例。

尚，例如，對於二苯甲酮系光聚合起始劑、噻吨酮系光聚合起始劑等的氫脫除型的聚合起始劑為具有優異的促進機能的p-二甲基胺基苯甲酸異戊基酯、p-二甲基胺基苯甲酸乙酯等的一般被稱為光聚合促進劑的化合物，在本說明書中也定義為被包含在光聚合起始劑(D)內。

【0127】又，光聚合起始劑(D)係可使用單獨1種、或亦可併用2種以上。

上述之光聚合起始劑(D)之中作為較佳者，可舉出醯基氧化膦化合物、雙醯基氧化膦化合物、2-甲基-1-[4-(甲

硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁酮-1、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、及1-羥基環己基苯基酮。

【0128】又，作為特佳的光聚合起始劑(D)，可舉出2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦、2,4,6-三甲氧基苯甲醯-二苯基氧化膦、及1-羥基環己基苯基酮。

關於該等較佳的光聚合起始劑(D)，也可使用單獨1種、或亦可併用2種以上。

【0129】又，於光聚合之後進行熱聚合之情形時、或同時進行光聚合與熱聚合之情形時等，對於併用光聚合與熱聚合之情形，可將光聚合起始劑(D)與有機過氧化物等的熱聚合起始劑一起併用。

將含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、及硫醇化合物(C)之合計含量設為100質量份時，光聚合起始劑(D)的含量係以0.01質量份以上10質量份以下為較佳，以0.1質量份以上7質量份以下為又較佳，以0.2質量份以上5質量份以下為更佳。

【0130】

[5]聚合抑制劑

本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨，除了含有含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、硫醇化合物(C)、及光聚合起始劑(D)以外，為了提升該保存穩定性，可因應所需含有聚合抑制劑。

【0131】作為聚合抑制劑的具體例，可舉出4-甲氧基

苯酚、4-甲氧基-1-萘酚、1,4-二甲氧基萘、1,4-二羥基萘、4-甲氧基-2-甲基-1-萘酚、4-甲氧基-3-甲基-1-萘酚、1,4-二甲氧基-2-甲基萘、1,2-二羥基萘、1,2-二羥基-4-甲氧基萘、1,3-二羥基-4-甲氧基萘、1,4-二羥基-2-甲氧基萘、1,4-二甲氧基-2-萘酚、1,4-二羥基-2-甲基萘、焦棓酚、2-甲基氫醌、叔丁基氫醌、4-甲氧基苯酚、N-亞硝基-N-苯基羥基胺鋁等。該等的聚合抑制劑係可使用單獨1種或亦可組合2種以上來併用。就光硬化型遮罩材用油墨的保存穩定性之觀點而言，作為聚合抑制劑係以4-甲氧基苯酚、焦棓酚為又較佳。

【0132】本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨中之聚合抑制劑的含量並無特別限定，但就光硬化型遮罩材用油墨的保存穩定性之觀點而言，相對於含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、及硫醇化合物(C)之合計含量100質量份，以未滿1質量份為較佳，以0.05質量份以上0.8質量份以下為又較佳，以0.07質量份以上0.7質量份以下為更佳。

【0133】

[6]溶劑

本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨，作為其他成分，可含有溶劑、或亦可不含有溶劑，但較佳為實質上不含有溶劑。不含有溶劑之情形時，由於為無溶劑化，故不易因本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨而產生環境之惡化。

製造本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨時，即使是來自各成分並且不可避免而包含溶劑之情形時，溶劑的含量係以該光硬化型遮罩材用油墨全體的2質量%以下為較佳。更佳為1質量%以下，特佳為0.5質量%以下。

【0134】

[7]光硬化型遮罩材用油墨中能夠添加的其他成分

本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨，除了含有含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、硫醇化合物(C)、及光聚合起始劑(D)以外，可含有任意成分的聚合抑制劑，進而，只要不損及本發明目的之範圍內，亦可含有其他成分。作為其他成分，可舉出流變性控制劑、消泡劑、著色劑等。

【0135】所謂的流變性控制劑，通常指藉由添加於塗料中從而發揮控制塗料的液流物性的作用之添加劑，有被稱為觸變劑、防沉澱劑、防流掛劑、增稠劑等的各種的名稱。

流變性控制劑可分為有無機系流變性控制劑與有機系流變性控制劑，任何的流變性控制劑皆可使用。

【0136】作為無機系流變性控制劑，可舉出Aerosil(註冊商標)所代表之氣相法二氧化矽等。

作為有機系流變性控制劑，可舉出脂肪酸醯胺系流變性控制劑、或乙基纖維素系流變性控制劑等。脂肪酸醯胺系流變性控制劑係亦能以市售品而容易取得，作為其例，可舉出楠本化成股份有限公司製的Disparlon(註冊商標)

6500、Disparlon(註冊商標)6650、Disparlon(註冊商標)6700等。乙基纖維素系流變性控制劑係也可為容易取得的市售品，作為其例，可舉出Dow Chemical公司製的Ethocel(註冊商標)45、Ethocel(註冊商標)100、Ethocel(註冊商標)200等。

【0137】該等流變性控制劑的調配量並無特別限定，但就光硬化型遮罩材用油墨的印刷性之觀點而言，相對於含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、及硫醇化合物(C)的總量100質量份，以未滿10質量份為較佳，以0.1質量份以上5質量份以下為又較佳。

本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨，在25.0℃下的黏度較佳為1Pa.s以上200Pa.s以下，又較佳為10Pa.s以上150Pa.s以下，更佳為30Pa.s以上130Pa.s以下。

【0138】尚，本說明書中記載的黏度係藉由旋轉型黏度計所測定的黏度。例如在Brookfield公司製的圓錐-平板式型黏度計(型式：DV-II+Pro、導軸軸承的型號：CPE-52)中，裝填光硬化型遮罩材用油墨約0.5ml，以溫度25.0℃、旋轉速度3.0rpm之條件下來測定黏度，並可將從測定開始至經過7分鐘後所測定的黏度來作為光硬化型遮罩材用油墨的黏度。

【0139】光硬化型遮罩材用油墨的黏度若為1Pa.s以上200Pa.s以下的範圍內時，對基材印刷後的光硬化型遮罩材用油墨的流出將難以變大，光硬化型遮罩材用油墨之對於基材的轉印性亦為良好，也可抑制空隙或針孔的產

生。

又，本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的觸變性指數，係以1.1以上2.5以下的範圍內為較佳，以1.1以上2.0以下的範圍內為又較佳，以1.1以上1.5以下的範圍內為更佳。

【0140】尚，本說明書所記載的觸變性指數係如下述之方式所算出之值。即，將在上述之圓錐-平板式型黏度計中裝填光硬化型遮罩材用油墨約0.5ml，以溫度25.0℃、旋轉速度0.1rpm之條件下測定黏度，並從測定開始經過7分鐘後所測定的黏度值，除以在上述之圓錐-平板式型黏度計中裝填光硬化型遮罩材用油墨約0.5ml，以溫度25.0℃、旋轉速度1.0rpm之條件下來測定黏度，並從測定開始經過7分鐘後所測定的黏度值之後所得之值。

【0141】本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨係可含有消泡劑。作為消泡劑的具體例，可舉出BYK-077(BYK Japan公司製)、SNDEFOAMER 470(Sannopco股份有限公司製)、TSA750S(GE Toshiba Silicone公司製)、Silicone oil SH-203(Toray silicone公司製)等的聚矽氧系消泡劑、或DAPPO SN-348(Sannopco股份有限公司製)、DAPPO SN-354(Sannopco股份有限公司製)、DAPPO SN-368(Sannopco股份有限公司製)等的丙烯酸聚合物系消泡劑、或SURFYNOL DF-110D(日信化學工業股份有限公司製)、SURFYNOL DF-37(日信化學工業股份有限公司製)等的乙炔二醇系消泡劑、或FA-630(信越化學工業股份有限公司

製)等的含氟的聚矽氧系消泡劑等。

【0142】

[8]光硬化型遮罩材用油墨的調製

本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨係可將含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、硫醇化合物(C)、及光聚合起始劑(D)、以及因應所需的聚合抑制劑、抗氧化劑、及其他成分進行適當混合來調製。

【0143】含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、硫醇化合物(C)、及光聚合起始劑(D)係可分別使用單獨1種、或亦可併用2種以上，分別成分的調配量係如前述般。

本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的調製方法並無特別限定，只要是可將以含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、硫醇化合物(C)、光聚合起始劑(D)為首之光硬化型遮罩材用油墨的各原料進行混合、分散的方法即可。作為混合、分散的方法之例，可舉出以下之各方法。

(ㄅ)將各原料裝入玻璃燒杯、罐、塑膠杯、鋁杯等的容器中，藉由攪拌棒、抹刀等來進行混煉。

(ㄆ)將各原料藉由雙螺旋攪拌翼、聞翼等來進行混煉。

(ㄇ)將各原料藉由行星式混合機來進行混煉。

(ㄋ)將各原料藉由珠磨機來進行混煉。

(ㄌ)將各原料藉由三輥機來進行混煉。

(ㄉ)將各原料藉由擠壓機型混煉擠出機來進行混煉。

(ㄋ)將各原料藉由自轉・公轉攪拌機來進行混煉。

【0144】各原料的添加、混合係可依任意的順序來進行，可同時地添加全部原料，或亦可逐次地添加。

使用光聚合起始劑(D)時，可將上述各原料的操作、混合等的硬化前的處理，採用將光聚合起始劑(D)為感光的吸收波長的光線被遮斷的通過濾波器之照明下、或光聚合起始劑(D)為感光的吸收波長的光為非照射下等，在硬化處理以前光聚合起始劑(D)為不發揮作用的條件下來進行。

【0145】又，將本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物使用作為微圖型遮罩材之情形時，作為光硬化型遮罩材用油墨的印刷法可較佳使用網板印刷法，但為了使在網板印刷法中的印刷性成為良好，故以光硬化型遮罩材用油墨具有一定範圍的觸變性指數為宜。尚，於此所謂的「觸變性指數」係如前述般。

【0146】為了使本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的印刷性成為良好，故光硬化型遮罩材用油墨在25℃的觸變性指數係以1.1以上5.0以下的範圍內為較佳，以在1.5以上4.5以下的範圍內為又較佳，以在1.7以上4.0以下的範圍內為更佳。

光硬化型遮罩材用油墨在25℃的觸變性指數若為1.1以上2.5以下的範圍內時，由於可抑制經印刷的光硬化型遮罩材用油墨的流動，故將可容易地形成具有一定的厚度

的光硬化型遮罩材用油墨的塗膜。其結果，可容易地維持印刷圖型之同時，亦可良好地維持經印刷的光硬化型遮罩材用油墨的塗膜的消泡性。

【0147】

[9]光硬化型遮罩材用油墨的硬化方法及硬化物

對於本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨，藉由照射該光硬化型遮罩材用油墨所能夠感光的光線，使光硬化型遮罩材用油墨硬化從而得到硬化物。硬化時所使用的光線，必須是光聚合起始劑(D)能夠感光的光線，作為具體例，可舉出可見光線、紫外線、近紅外線。

【0148】 作為藉由紫外線或可見光線來使本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨硬化時的光源，可使用各種光源。可舉例如黑光燈、UV-LED燈、低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、氙燈、無電極放電燈、鹵素燈。

於此，所謂黑光燈係指在可見光線與300nm以下的波長的紫外線為經攔截的特殊外管玻璃上被覆近紫外發光螢光體，並僅放射300nm以上430nm以下(波峰350nm附近)的波長的近紫外線的燈。又，所謂UV-LED燈係指使用發出紫外線的發光二極體的燈。該等光源之中，高壓水銀燈及金屬鹵素燈就硬化性之觀點而言為較佳。又，若考慮運轉成本等的經濟性時，以LED燈(UV-LED燈)為較佳。

【0149】 光的照射量，只要是能使本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨充分的硬化的量即可，可因應本實施形

態的光硬化型遮罩材用油墨的組成、使用量、厚度、所形成的硬化物的形狀等來進行選擇。例如，對於塗佈本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨所形成的塗佈膜來照射波長365nm的紫外線之情形時，可採用較佳為 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下的曝光量，又較佳為 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下的曝光量。

【0150】將本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨例如塗佈在基材上來形成塗佈膜之情形時，塗佈(塗覆)方法並無特別限定。例如，除了噴霧法或浸漬法以外，可舉出使用自然塗佈機(natural coater)、簾幕式淋塗機、缺角輪塗佈機、凹版塗佈機、微凹版塗佈機、模塗機、簾式塗佈機、接觸輥、擠壓輥、逆轉輥、氣刀、刮刀帶型塗佈器、浮刀、輥襯刮刀、墊襯刮刀、噴墨印刷機、網版印刷機等的方法。其中，將光硬化型遮罩材用油墨的硬化物使用作為微細圖型的保護膜之情形時，就可精度良好地控制印刷圖型之觀點而言，以網版印刷機為最佳。

【0151】接下來，對於包含本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物之配線的保護膜(遮罩材)及其保護膜的製造方法來進行說明。

包含本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物之配線的保護膜(遮罩材)的製造方法，係包含下述步驟1及步驟2。

<步驟 1>

在具有配線的基板上，印刷本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨之步驟。

【0152】

<步驟2>

步驟1中，對於被印刷於基板上的光硬化型遮罩材用油墨的印刷部份的一部份或全部，照射光硬化型遮罩材用油墨中所含有的光聚合起始劑(D)中的至少1種為可產生聚合性的自由基種的波長的光線，藉此來使光硬化型遮罩材用油墨硬化之步驟。

【0153】 步驟1係印刷本實施形態的光硬化型遮罩材用油墨從而得到塗膜之步驟。印刷方法並無特別限制。藉由例如網版印刷法、輥塗佈機法、噴霧法、簾幕式塗佈機法等，在印刷配線基板的全面來進行塗佈，從而可得到塗膜。就控制印刷物的形狀圖型之觀點而言，以網版印刷法為較佳。

【0154】 步驟2係對於步驟1所得的塗膜的一部份或全部，照射光聚合起始劑(D)的至少1種為可產生聚合性的自由基種的波長的光線，藉此來使光硬化型遮罩材用油墨硬化之步驟。

步驟2中所使用的光，具體而言可使用可見光線、紫外線、近紅外線，但一般而言使用包含紫外線、可見光線的光為大多數且為較佳。特佳為包含紫外線。

【0155】 所照射的光為紫外線或可見光線之情形時，用於硬化的照射光源並無特別限制，可使用例如黑光燈、

UV-LED燈、低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、氙燈、無電極放電燈、鹵素燈等。

此時的光的照射量(曝光量)係依光硬化型遮罩材用油墨的組成等而有所不同，但若照射波長365nm的紫外線之情形時，以 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下的範圍內為較佳，以 $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下的範圍內為又較佳。

【0156】又，保護膜(遮罩材)的厚度係因應用途來進行適當設定即可，但一般而言以 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下為較佳，以 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下為又較佳，以 $2\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下為更佳。

尚，本實施形態係表示本發明的一例，而本發明並非被限定於本實施形態中。又，本實施形態中係能夠加入各種的變更或改良，故加入如此般的變更或改良之形態亦被包含在本發明中。

[實施例]

【0157】以下為表示實施例及比較例，來更詳細說明本發明。混合含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、硫醇化合物(C)、及光聚合起始劑(D)等的各種原料，從而調製實施例1~21及比較例1~6的光硬化型遮罩材用油墨。關於光硬化型遮罩材用油墨的調製中使用的各種原料，說明如下述。

【0158】尚，碘價係根據JIS K0070所規定的方法來進行測定。又，光硬化型遮罩材用油墨的黏度係依據下述的方法來進行測定。即，在Brookfield公司製的圓錐-平板式型黏度計(型式：DV-II+Pro、導軸軸承的型號：CPE-52)中，裝填光硬化型遮罩材用油墨約0.5ml，以溫度25.0℃、旋轉速度3.0rpm的條件下來測定黏度，將從測定開始至經過7分鐘後所測定的黏度作為光硬化型遮罩材用油墨的黏度。

【0159】

(i)含不飽和基之化合物(A)

作為含不飽和基之化合物(A)，使用以下的9種化合物A1~A9。

(A1)間苯二甲酸二烯丙酯(Osaka-soda股份有限公司製，碘價206)。以下亦記載為「DAIP」。

(A2)三羥甲基丙烷二烯丙基醚(Osaka-soda股份有限公司製的Neoallyl T-20)。以下亦記載為「Neoallyl T-20」。

(A3)異三聚氰酸三烯丙酯(日本化成股份有限公司製)。以下亦記載為「TAIC」。

【0160】(A4)鄰苯二甲酸二烯丙酯(Osaka-soda股份有限公司製)。以下亦記載為「DAP」。

(A5)二乙二醇雙烯丙基碳酸酯。以下亦記載為「DEGAC」。

(A6)藉由後述之合成例4所合成的烯基酯的琥珀酸二異丙基酯。以下亦記載為「DIPS」。

(A7)藉由後述之合成例5所合成的烯基酯的己二酸二甲基烯丙酯。以下亦記載為「DMA」。

(A8)藉由後述之合成例7所合成的烯基酯。以下亦記載為「烯丙基酯化合物1」。

(A9)藉由後述之合成例8所合成的烯基酯。以下亦記載為「烯丙基酯化合物2」。

【0161】

(ii)含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)

作為含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)，使用以下的8種化合物B1~B8。

(B1)雙酚A縮水甘油醚丙烯酸加成物(共榮社化學股份有限公司製的Epoxy ester 3000A)。以下亦記載為「Epoxy ester 3000A」。

(B2)琥珀酸2-丙烯醯氧基乙酯(共榮社化學股份有限公司製的HOA-MS)。以下亦記載為「HOA-MS」。

(B3)鄰苯二甲酸2-丙烯醯氧基乙酯(共榮社化學股份有限公司製的HOA-MPL)。以下亦記載為「HOA-MPL」。

(B4)藉由後述之合成例1所合成的含羧基的環氧基丙烯酸酯。以下亦記載為「含羧基的丙烯酸酯1」。

(B5)藉由後述之合成例2所合成的含羧基的環氧基丙烯酸酯。以下亦記載為「含羧基的丙烯酸酯2」。

(B6)藉由後述之合成例3所合成的含羧基的環氧基丙烯酸酯。以下亦記載為「含羧基的丙烯酸酯3」。

(B7)藉由後述之合成例3'所合成的含羧基的環氧基丙

烯酸酯。以下亦記載為「含羧基的丙烯酸酯4」。

(B8)異三聚氰酸環氧乙烷改性三丙烯酸酯(東亞合成股份有限公司製的M-315)。以下亦記載為「M-315」。

【0162】

(iii)硫醇化合物(C)

作為硫醇化合物(C)使用以下的3種化合物C1~C3。

(C1)季戊四醇肆(3-巰基丁酸酯)(昭和電工股份有限公司製的PE-1)。以下亦記載為「PE-1」。

(C2)季戊四醇肆硫代乙醇酸酯(淀化學股份有限公司製的PETG、硫醇當量119g/eq)。以下亦記載為「PETG」。

(C3)三羥甲基丙烷參硫代乙醇酸酯(淀化學股份有限公司製的TMTG)。以下亦記載為「TMTG」。

【0163】

(iv)光聚合起始劑(D)

作為光聚合起始劑(D)使用以下的化合物D1。

(D1)2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦(BASF公司製的IRGACURE TPO)。以下亦記載為「IRGACURE TPO」。

【0164】

(v)流變性控制劑

作為流變性控制劑，使用藉由2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基氧化膦來作處理的氣相法二氧化矽(Japan Aerosil股份有限公司製的Aerosil(註冊商標)R-974)。以下亦記載為「Aerosil」。

【 0165】**(vi)消泡劑**

作為消泡劑，使用 Momentive Performance Materials Japan公司製的聚矽氧系消泡劑 TSA-750S。以下亦記載為「TSA-750S」。

(vii)聚合抑制劑

作為聚合抑制劑使用焦棓酚。

以下對於前述之含羧基的環氧基丙烯酸酯之合成例 1、2、3、3'，與烯基酯之合成例 4、5、7、8來進行說明。

【 0166】**(合成例 1)**

在安裝附有溫度計、氯化鈣管的迴流冷卻器、及攪拌機的容量1公升的四頸分液瓶中，投入雙酚 A系環氧樹脂之丙烯酸加成物的環氧基丙烯酸酯(在 50℃ 的黏度：217.0 dPa.s)250.0g、六氫鄰苯二甲酸酐 132.5g、4-甲氧基苯酚 0.1g、與三苯基膦 0.75g，並使用油浴將四頸分液瓶內的溫度昇溫至 80℃。

【 0167】一邊將四頸分液瓶的內溫維持在 78~82℃，同時攪拌四頸分液瓶的內容物從而進行反應 2 小時。之後，使用油浴將四頸分液瓶的內溫升溫至 120℃，並直接繼續反應 3 小時，從而得到環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物的含羧基的環氧基丙烯酸酯(含羧基的丙烯

酸酯 1)。該含羧基的丙烯酸酯 1 的酸價為 116mgKOH/g。

【0168】

(合成例 2)

在安裝附有溫度計、氯化鈣管的迴流冷卻器、及攪拌機的容量 1 公升的四頸分液瓶中，投入雙酚 A 系環氧樹脂之丙烯酸加成物的環氧基丙烯酸酯 (在 50℃ 的黏度：217.0 dPa.s) 250.0g、琥珀酸酐 75.0g、4-甲氧基苯酚 0.1g、與三苯基膦 0.65g，並使用油浴將四頸分液瓶內的溫度昇溫至 70℃。

【0169】一邊將四頸分液瓶的內溫維持在 70~75℃，同時攪拌四頸分液瓶的內容物從而進行反應 2 小時。之後，使用油浴將四頸分液瓶的內溫升溫至 120℃，並直接繼續反應 3 小時，從而得到環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物的含羧基的環氧基丙烯酸酯 (含羧基的丙烯酸酯 2)。該含羧基的丙烯酸酯 2 的酸價為 117mgKOH/g。

【0170】

(合成例 3)

在安裝附有溫度計、氯化鈣管的迴流冷卻器、及攪拌機的容量 1 公升的四頸分液瓶中，投入雙酚 A 系環氧樹脂之丙烯酸加成物的環氧基丙烯酸酯 (在 50℃ 的黏度：217.0 dPa.s) 250.0g、3-甲基六氫鄰苯二甲酸酐及 4-甲基六氫鄰苯二甲酸酐的混合物 157.5g、4-甲氧基苯酚 0.1g、與三苯基膦 0.80g，並使用油浴將四頸分液瓶內的溫度昇溫至 70℃。

【0171】一邊將四頸分液瓶的內溫維持在70~75℃，同時攪拌四頸分液瓶的內容物從而進行反應2小時。之後，使用油浴將四頸分液瓶的內溫升溫至120℃，並直接繼續反應3小時，從而得到環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物的含羧基的環氧基丙烯酸酯(含羧基的丙烯酸酯3)。該含羧基的丙烯酸酯3的酸價為118mgKOH/g。

【0172】

(合成例3')

在安裝附有溫度計、氯化鈣管的迴流冷卻器、及攪拌機的容量1公升的四頸分液瓶中，投入雙酚A系環氧樹脂之丙烯酸加成物的環氧基丙烯酸酯(在50℃的黏度：217.0dPa.s)200.0g、琥珀酸酐78.0g、4-甲氧基苯酚0.1g、與三苯基磷0.65g，並使用油浴將四頸分液瓶內的溫度昇溫至70℃。

【0173】一邊將四頸分液瓶的內溫維持在70~75℃，同時攪拌四頸分液瓶的內容物從而進行反應2小時。之後，使用油浴將四頸分液瓶的內溫升溫至120℃，並直接繼續反應3小時，從而得到環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物的含羧基的環氧基丙烯酸酯(含羧基的丙烯酸酯4)。該含羧基的丙烯酸酯4的酸價為150mgKOH/g。

【0174】

(合成例4)

在安裝附有攪拌機及Dean-Stark裝置的迴流冷卻器的容量2公升的三頸圓底燒瓶中，投入琥珀酸酐(東京化成股

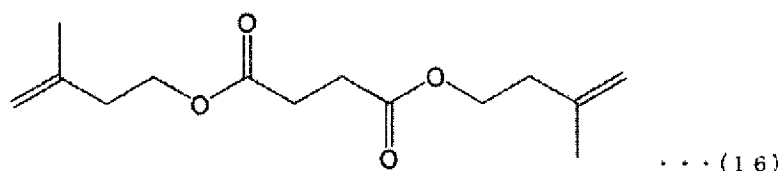
份有限公司製)380.3g、異戊二烯醇(isoprenol/份有限公司Kuraray製)851.0g、甲苯600g、與p-甲苯磺酸13.3g，利用溫度調整成70℃的油浴一邊加熱，一邊攪拌三頸圓底燒瓶的內容物並進行反應2小時。之後，在攪拌狀態下，將油浴的溫度昇溫至125℃並繼續進行反應。反應中所生成的水係使用Dean-Stark裝置從三頸圓底燒瓶來去除。

【0175】持續反應13小時後結束反應，將三頸圓底燒瓶內的溶液移至容量3公升的分液漏斗中。之後，將濃度5質量%的氫氧化鈉水溶液100g放入分液漏斗中，將分液漏斗進行振盪時，使液體靜置到分離成為水相與有機相的2相為止。將分離的水相去除時，將濃度1質量%的氫氧化鈉水溶液200g放入分液漏斗中，進行與上述相同的振盪、靜置、水相去除的操作。接下來，將濃度1質量%的氯化鈉水溶液200g放入分液漏斗中，重複2次進行與上述相同的振盪、靜置、水相去除之類的操作。

【0176】從分液漏斗中取出有機相，並使用蒸發器從有機相來餾除甲苯及過量的異戊二烯醇。又，使用蒸餾裝置，將甲苯及過量的異戊二烯醇為已餾除的有機相進行減壓蒸餾，從而得到870g的無色透明液體。該無色透明液體係式(16)所表示的琥珀酸二異平基酯。

【0177】

【化17】



【 0178】

(合成例 5)

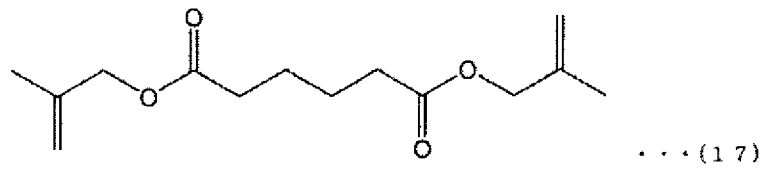
在安裝附有攪拌機及 Dean-Stark 裝置的迴流冷卻器的容量 2 公升的三頸圓底燒瓶中，投入己二酸(東京化成股份有限公司製)511.5g、甲基丙烯酸醇(東京化成股份有限公司製)656.2g、甲苯 600g、與 p-甲苯磺酸 13.3g，利用溫度調整成 125℃ 的油浴一邊加熱，一邊攪拌三頸圓底燒瓶的內容物並進行反應。反應中所生成的水係使用 Dean-Stark 裝置從三頸圓底燒瓶來去除。

【 0179】 持續反應 15 小時後結束反應，將三頸圓底燒瓶內的溶液移至容量 3 公升的分液漏斗中。之後，將濃度 5 質量%的氫氧化鈉水溶液 100g 放入分液漏斗中，將分液漏斗進行振盪時，使液體靜置到分離成為水相與有機相的 2 相為止。將分離的水相去除時，將濃度 1 質量%的氫氧化鈉水溶液 200g 放入分液漏斗中，進行與上述相同的振盪、靜置、水相去除的操作。接下來，將濃度 1 質量%的氯化鈉水溶液 200g 放入分液漏斗中，重複 2 次進行與上述相同的振盪、靜置、水相去除之類的操作。

【 0180】 從分液漏斗中取出有機相，使用蒸發器從有機相來餾除甲苯及過量的甲基丙烯酸醇。又，使用蒸餾裝置，將甲苯及過量的甲基丙烯酸醇為已餾除的有機相進行減壓蒸餾，從而得到 801g 的無色透明液體。該無色透明液體係式(17)所表示的己二酸二甲基烯丙酯。

【 0181】

【化18】



【 0182】

(合成例 6)

在安裝附有攪拌機及 Dean-Stark 裝置的迴流冷卻器的容量 2 公升的三頸圓底燒瓶中，投入琥珀酸酐(東京化成股份有限公司製)380.3g、烯丙醇(昭和電工股份有限公司製)581.0g、甲苯 600g、與 p-甲苯磺酸 13.3g，利用溫度調整成 70℃ 的油浴一邊加熱，一邊攪拌三頸圓底燒瓶的內容物並進行反應 2 小時。之後，在攪拌狀態下，將油浴的溫度昇溫至 125℃ 並繼續進行反應。反應中所生成的水係使用 Dean-Stark 裝置從三頸圓底燒瓶來去除。

【0183】持續反應 13 小時後結束反應，將三頸圓底燒瓶內的溶液移至容量 3 公升的分液漏斗中。之後，將濃度 5 質量%的氫氧化鈉水溶液 100g 放入分液漏斗中，將分液漏斗進行振盪時，使液體靜置到分離成為水相與有機相的 2 相為止。將分離的水相去除時，將濃度 1 質量%的氫氧化鈉水溶液 200g 放入分液漏斗中，進行與上述相同的振盪、靜置、水相去除的操作。接下來，將濃度 1 質量%的氯化鈉水溶液 200g 放入分液漏斗中，重複 2 次進行與上述相同的振盪、靜置、水相去除之類的操作。

從分液漏斗中取出有機相，並使用蒸發器從有機相來餾除甲苯及過量的烯丙醇。又，使用蒸餾裝置，將甲苯及

過量的烯丙醇為已餾除的有機相進行減壓蒸餾，從而得到630g的無色透明液體。該無色透明液體係琥珀酸二烯丙酯。

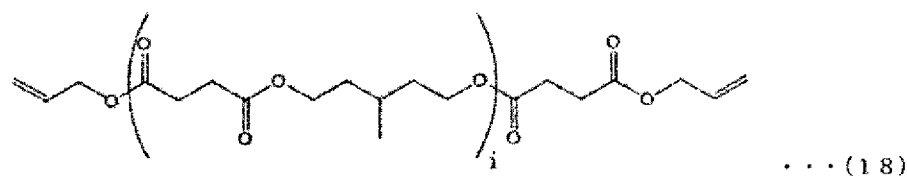
【0184】

(合成例7)

在安裝蒸餾裝置的容量1公升的三頸燒瓶中，裝入合成例6所合成的琥珀酸二烯丙酯396.4g、3-甲基-1,5-戊二醇118.2g、與二辛基氧化錫0.26g，在氮氣流下加熱至180℃從而餾除所生成的烯丙醇。當烯丙醇餾出105g左右時，將反應系內減壓至1.33kPa，從而加快烯丙醇的餾出速度。在理論量的烯丙醇餾出後，若進而加熱1小時，進而以溫度180℃、壓力0.13kPa下保持1小時，將反應系內冷卻從而得到398.5g的烯基酯。該烯基酯係式(18)所表示的烯丙基酯化合物1。式(18)中的i為0或1以上的整數、且i的平均值為1。

【0185】

【化19】



【0186】

(合成例8)

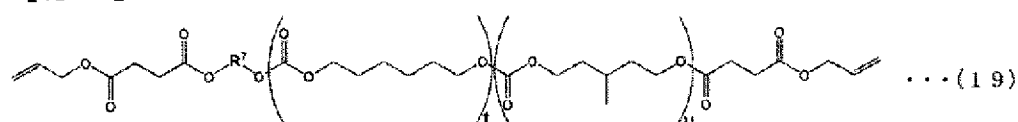
在安裝蒸餾裝置的容量1公升的三頸燒瓶中，裝入合成例6所合成的琥珀酸二烯丙酯396.4g、聚碳酸酯二醇

500.3g、與二辛基氧化錫0.7g，在氮氣流下加熱至170℃從而餾除所生成的烯丙醇。該聚碳酸酯二醇之原料的二醇係1,6-己二醇與3-甲基-1,5-戊二醇，該莫耳比係1,6-己二醇：3-甲基-1,5-戊二醇=10:90。又，該聚碳酸酯二醇的羥基價為224.3mgKOH/g。

【0187】當烯丙醇餾出105g左右時，將反應系內減壓至1.33kPa，從而加快烯丙醇的餾出速度。在理論量的烯丙醇餾出後，若進而加熱1小時、進而以溫度170℃、壓力0.13kPa下保持1小時，將反應系內冷卻從而得到781.0g的烯基酯。該烯基酯係式(19)所表示的烯丙基酯化合物2。式(19)中的 R^7 係表示伸己基或3-甲基伸戊基。又，式(19)中的j及k係分別獨立表示為0或1以上的整數。

【0188】

【化20】



接下來，對於調配上述之各原料從而調製光硬化型遮罩材用油墨之例來進行說明。

【0189】

(實施例1)

將含不飽和基之化合物(A)的間苯二甲酸二烯丙酯19.6質量份、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)的Epoxy ester 3000A 41.5質量份、含丙烯醯基的化合物(B)的HOA-MS 20質量份、硫醇化合物(C)的PETG 18.9質量份、光聚合起始

劑 (D) 的 IRGACURE TPO 2.0 質量份、流變性控制劑的 Aerosil3 質量份、消泡劑的 TSA-750S 0.5 質量份、與聚合抑制劑的焦棓酚 0.2 質量份，使用 Thinky 股份有限公司製的自轉公轉型攪拌機除泡練太郎 ARE310 來進行混合，從而調製光硬化型遮罩材用油墨。

【0190】所得的光硬化型遮罩材用油墨在 25℃ 的黏度為 25000mPa.s。又，光硬化型遮罩材用油墨的全體的酸價為 49.1mgKOH/g。尚，於此所謂的「光硬化型遮罩材用油墨的全體」係指構成光硬化型遮罩材用油墨的成分的總量之意，例如，實施例 1 之情形時，意味 DAIP、Epoxy ester 3000A、HOA-MS、PETG、IRGACURE TPO、Aerosil(註冊商標)R-974、TSA-750S 及焦棓酚的總量。進而，光硬化型遮罩材用油墨的硫醇/烯比(即，光硬化型遮罩材用油墨所具有的巰基的數量與含不飽和基之化合物(A)所具有的不飽和基(碳-碳雙鍵)的數量之比)為 1.00。將該等光硬化型遮罩材用油墨的黏度、酸價、及硫醇/烯比表示於表 1、2。

【0191】

[表1]

		實施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
含不飽和基之化合物 (A)	DAIP	19.6								14.9		13.5		13.5
	Neollyl T-20								9.1					
	TAIC										12			
	DAP		19.6	14.6	18.9	18.9	18.9	9.4	9.1				13.5	
	DEGAC											8		
	DIPS												7.4	
	DMA													7.4
	烯丙基酯化合物 1													
	烯丙基酯化合物 2													
	Epoxy ester 3000A	41.5	46.5	35	30	30	30			15	15			
含(甲基)丙烯酸酯基 之化合物(B)	HOA-MS	20	15					25						
	HOA-MPL			20	12	12	12		12					
	含羧基的丙烯酸酯 1				20				50	55	55	55	55.6	55.6
	含羧基的丙烯酸酯 2					20								
	含羧基的丙烯酸酯 3						20	56.1						
	含羧基的丙烯酸酯 4													
	M-315			16.5										
	PE-1											23.5	23.5	23.5
	PETG	18.9	18.9	13.9										
	TMTG				19.1	19.1	19.1	9.5	19.8	15.1	18			
含(甲基)丙烯酸酯基 之化合物(C)	IRGACURE TPO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Aerosil	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	消泡劑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	聚合抑制劑	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	硫醇/烯比	1.00	1.00	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	酸價 (mgKOH/g)	49.1	36.8	40.2	46.1	46.2	46.4	124.0	79.0	60.4	60.4	60.4	61.0	61.0
	黏度 (mPa·s)	25000	30000	15000	45000	46000	44000	92000	40000	110000	125000	72000	78000	80000
	評估													

*) 各成分的調配的單位為質量份。

[表2]

		實施例														比較例					
		14	15	16	17	18	19	20	21	1	2	3	4	5	6						
調配*)	含不飽和基之化合物 (A)	DAIP	11.7	10		10				18											
		Neocetyl T-20																			
		TAIC	7	10	10	10															
		DAP						19.6	11.6												50
		DEGAC																			
		DIPS																			
		DMA					10														
		烯丙基酯化合物 1					19.6														
		烯丙基酯化合物 2					19.6														
		Epoxy ester 3000A	20					46.5		65	80	60	75	65							
		HOA-MS						15	21.6			20	5								
		HOA-MPL																			
	含(甲基)丙烯酸酯基之化合物 (B)	含羧基的丙烯酸酯 1	40																		
		含羧基的丙烯酸酯 2				62	64.4	51.9													
		含羧基的丙烯酸酯 3		62	52																
		含羧基的丙烯酸酯 4																			
評估		M-315			15																15
	硫醇化合物 (C)	PE-1		18	23	18	16	18.5													
		PETG	21.3					18.9		17	20	10	10	10	50						
		TMTG																			10
	光聚合起始劑 (D)	IRGACURE TPO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						
	流變性控制劑	Aerosil	3	3	3	3	3	0	3	3	3	3	3	3	3						
	消泡劑	TSA-750S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5						
	聚合抑制劑	焦磷酸	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0												
	硫醇/烯比		1.00	1.57	0.73	1.57	1.00	1.00	1.01	1.02											0.87
	酸價 (mgKOH/g)		43.9	69.2	58.1	68.6	71.3	57.4	38.2												
	黏度 (mPa·s)		65000	93000	134000	110000	130000	100000	30000	100000	87000	50000	113000	102000	1500						

*) 各成分的調配的單位為質量份。

【 0193】

(實施例 2~21 及比較例 1~6)

除了將各原料的種類及調配量變更成如表 1、2 所表示般以外，進行與實施例 1 相同的操作，來分別調製實施例 2~21 及比較例 1~6 的光硬化型遮罩材用油墨。表 1、2 中之各原料的調配量的數值係表示質量份。實施例 2~21 及比較例 1~6 的光硬化型遮罩材用油墨的黏度、酸價、及硫醇/烯比係如表 1、2 所表示般。

接下來，分別評估如上述般之方式所得的實施例 1~21 及比較例 1~6 的光硬化型遮罩材用油墨的保存穩定性、與實施例 1~21 及比較例 1~6 的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物的鍍錫耐性及鹼剝離性，並將結果表示於表 3。以下來說明評估方法。

【 0194】

(保存穩定性的評估方法)

將光硬化型遮罩材用油墨在室溫 (23℃) 下放置 3 天，利用目視來確認是否有產生不均化或凝膠化。若 3 天以上未產生不均化及凝膠化之情形時，則評估保存穩定性為優異，並在表 3 中係表示「A」。在經過 3 天以前的階段即呈增稠之情形時，則評估保存穩定性為差，並在表 3 中係表示「B」。在經過 3 天以前的階段即呈硬化之情形時，則評估保存穩定性為特差，並在表 3 中係表示「C」。

【 0195】

(鍍錫耐性的評估方法)

使用桿塗機，在銅/聚醯亞胺層合基板(住友金屬鑛山股份有限公司製的S'PERFLEX)上，將光硬化型遮罩材用油墨塗佈成厚度 $20\mu\text{m}$ 的膜狀。又，使用Eyegraphics公司製的輸送帶型UV照射機ECS-4011GX(高壓水銀燈)，對光硬化型遮罩材用油墨的膜照射曝光量 $2\text{J}/\text{cm}^2$ 的UV光來使其硬化，從而得到被覆著由厚度 $20\mu\text{m}$ 的層狀的硬化物所成的塗膜之銅/聚醯亞胺層合基板。

【0196】將所得的銅/聚醯亞胺層合基板利用濃度5質量%的硫酸水溶液來進行洗淨處理後，在Ishihara Chemical股份有限公司製的無電鍍錫液580M12Z中，以 60°C 下浸漬4分鐘從而施予鍍錫處理。將銅/聚醯亞胺層合基板從無電鍍錫液中取出，並重複在溫水中的洗淨後，使用送風式恆溫乾燥機以 120°C 下加熱90分鐘，從而施予共晶處理。

【0197】上述鍍錫處理中，利用目視來確認有無來自銅/聚醯亞胺層合基板的塗膜的剝落，將無塗膜的剝落者設為「A」，有塗膜的剝落者設為「C」來進行評估。

又，於上述鍍錫處理後，使用Keyence股份有限公司製的顯微鏡VHX-900，來觀察在塗膜與銅之間是否有鍍錫潛入，若無潛入者設為「A」、有潛入但未滿 1mm 者設為「B」、有 1mm 以上的潛入者設為「C」來進行評估。

【0198】

(鹼剝離性的評估方法)

於上述鍍錫處理後，將銅/聚醯亞胺層合基板浸漬在

溫度 50℃、濃度 10 質量 % 的氫氧化鈉水溶液中 10 分鐘。
又，將塗膜從銅/聚醯亞胺層合基板剝離或溶解、且未殘留在銅/聚醯亞胺層合基板上之情形時設為「A」，將殘留有塗膜之情形時設為「C」來進行評估。

【0199】

[表3]

	實施例																				比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	1	2	3	4	5	6	
保存穩定性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	B	B	C	C
鍍錫耐性(剝落)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	C
鍍錫耐性(潛入)	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	B	B	B	B	B	B	C
鹼蝕蝕性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	C	C	A	C	C	C

【0200】由表3之結果可得知，相較於比較例1~6的光硬化型遮罩材用油墨，實施例1~21的光硬化型遮罩材用油墨的保存穩定性為優異。又可得知，相較於比較例1~6的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物，實施例1~21的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物除了耐酸性為優異以外，同時可藉由鹼而容易地從基材上剝離。因此，實施例1~21的光硬化型遮罩材用油墨的硬化物係可適合作為遮罩材。



201835251

【發明摘要】

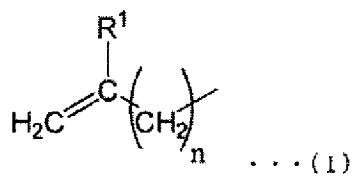
【中文發明名稱】

光硬化型遮罩材用油墨及其硬化物

【中文】

本發明係提供能夠形成耐酸性為優異的遮罩材的光硬化型遮罩材用油墨。光硬化型遮罩材用油墨，其係含有：1分子中具有2個以上的下述式(1)所表示的構造單位Z的含不飽和基之化合物(A)、含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、1分子中具有2個以上的巰基的硫醇化合物(C)、與光聚合起始劑(D)。又，光硬化型遮罩材用油墨的酸價為20mgKOH/g以上150mgKOH/g以下。其中，下述式(1)中的R¹係表示氫原子或甲基，n係表示1以上3以下的整數。又，含不飽和基之化合物(A)中，同一分子中所存在的2個以上的構造單位Z可分別為相同或相異。

【化1】



【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種光硬化型遮罩材用油墨，其係含有：

1分子中具有2個以上的下述式(1)所表示的構造單位Z
的含不飽和基之化合物(A)、

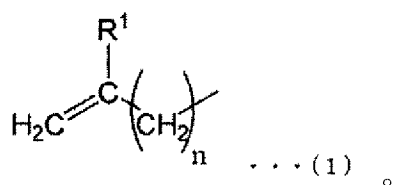
含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)、

1分子中具有2個以上的巰基的硫醇化合物(C)、與
光聚合起始劑(D)，

酸價為20mgKOH/g以上150mgKOH/g以下，

其中，下述式(1)中的 R^1 係表示氫原子或甲基， n 係表示1以上3以下的整數，又，前述含不飽和基之化合物(A)中，同一分子中所存在的2個以上的前述構造單位Z可分別為相同或相異，

【化1】



【第2項】

如請求項1所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)包含具有羧基及(甲基)丙烯醯基之化合物。

【第3項】

如請求項1或請求項2所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)包含具有選

自芳香環構造及雜環構造中之至少1種構造之化合物。

【第4項】

如請求項1~3中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含(甲基)丙烯醯基之化合物(B)包含環氧聚(甲基)丙烯酸酯之環狀羧酸酐加成物。

【第5項】

如請求項1~4中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含不飽和基之化合物(A)包含具有前述式(1)中的n為1的前述構造單位Z之化合物。

【第6項】

如請求項1~5中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含不飽和基之化合物(A)包含具有選自芳香環構造及雜環構造中之至少1種構造之化合物。

【第7項】

如請求項1~6中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述含不飽和基之化合物(A)包含選自(甲基)烯丙基酯化合物、(甲基)烯丙基異三聚氰酸酯化合物、及(甲基)烯丙基碳酸酯化合物中之至少1種。

【第8項】

如請求項1~7中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，前述硫醇化合物(C)所具有的全部的巰基為2級巰基及3級巰基之至少一方。

【第9項】

如請求項1~8中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油

墨，其中，相對於前述硫醇化合物(C)所具有的巰基的總數，前述含不飽和基之化合物(A)所具有的前述構造單位Z的總數之比為0.5以上2以下的範圍內。

【第10項】

如請求項9所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，將前述含不飽和基之化合物(A)、前述含(甲基)丙烯酸鹽基之化合物(B)、及前述硫醇化合物(C)的合計含量設為100質量份時，前述硫醇化合物(C)的含量為5質量份以上35質量份以下，前述光聚合起始劑(D)的含量為0.01質量份以上10質量份以下。

【第11項】

如請求項10所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，進而含有溶劑，且前述溶劑的含量為該光硬化型遮罩材用油墨全體的2質量%以下。

【第12項】

如請求項1~11中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨，其中，進而含有流變性控制劑。

【第13項】

一種如請求項1~12中任一項所記載之光硬化型遮罩材用油墨的硬化物。