

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02018/123774

発行日 令和1年10月31日(2019.10.31)

(43) 国際公開日 平成30年7月5日(2018.7.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/101 (2014.01)	C O 9 D 11/101	4 J O 3 8
C09D 4/02 (2006.01)	C O 9 D 4/02	4 J O 3 9
H05K 3/18 (2006.01)	H O 5 K 3/18 D	5 E 3 4 3

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)

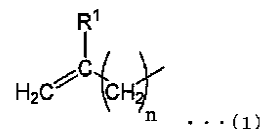
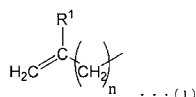
出願番号	特願2018-559104 (P2018-559104)	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2017/045755	(74) 代理人	100103850 弁理士 田中 秀▲てつ▼
(22) 国際出願日	平成29年12月20日(2017.12.20)	(74) 代理人	100066980 弁理士 森 哲也
(31) 優先権主張番号	特願2016-253382 (P2016-253382)	(72) 発明者	大賀 一彦 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
(32) 優先日	平成28年12月27日(2016.12.27)	(72) 発明者	鈴木 快 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	Fターム(参考)	4J038 FA011 FA071 JC02 KA04 LA06 NA04 PA17 PB09 PC02 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光硬化型マスク材用インキ及びその硬化物

(57) 【要約】

耐酸性に優れるマスク材を形成することが可能な光硬化型マスク材用インキを提供する。光硬化型マスク材用インキは、下記式(1)で表される構造単位Zを1分子中に2個以上有する不飽和基含有化合物(A)と、(メタ)アクリロイル基含有化合物(B)と、1分子中に2個以上のメルカプト基を有するチオール化合物(C)と、光重合開始剤(D)と、を含有する。そして、光硬化型マスク材用インキの酸価は、20mg KOH/g以上150mg KOH/g以下である。ただし、下記式(1)中のR¹は水素原子又はメチル基を示し、nは1以上3以下の整数を示す。また、不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子中に存在する2個以上の構造単位Zは、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。

【化1】



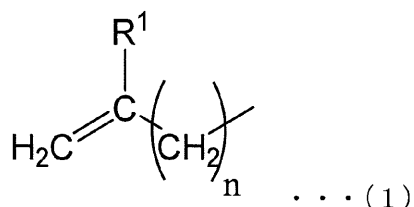
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式（１）で表される構造単位 Z を 1 分子中に 2 個以上有する不飽和基含有化合物（A）と、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）と、1 分子中に 2 個以上のメルカプト基を有するチオール化合物（C）と、光重合開始剤（D）と、を含有し、酸価が 20 mg KOH/g 以上 150 mg KOH/g 以下である光硬化型マスク材用インキ。

ただし、下記式（１）中の R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 n は 1 以上 3 以下の整数を示す。また、前記不飽和基含有化合物（A）においては、同一分子中に存在する 2 個以上の前記構造単位 Z は、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。

【化 1】



【請求項 2】

前記（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）が、カルボキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含む請求項 1 に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 3】

前記（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）が、芳香環構造及び複素環構造から選ばれる少なくとも 1 つの構造を有する化合物を含む請求項 1 又は請求項 2 に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 4】

前記（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）が、エポキシポリ（メタ）アクリレート of 環状カルボン酸無水物付加体を含む請求項 1～3 のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 5】

前記不飽和基含有化合物（A）が、前記式（１）中の n が 1 である前記構造単位 Z を有する化合物を含む請求項 1～4 のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 6】

前記不飽和基含有化合物（A）が、芳香環構造及び複素環構造から選ばれる少なくとも 1 つの構造を有する化合物を含む請求項 1～5 のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 7】

前記不飽和基含有化合物（A）が、（メタ）アリルエステル化合物、（メタ）アリルイソシアヌレート化合物、及び（メタ）アリルカーボネート化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 1～6 のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 8】

前記チオール化合物（C）が有する全てのメルカプト基が、2 級のメルカプト基及び 3 級のメルカプト基の少なくとも一方である請求項 1～7 のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 9】

前記チオール化合物（C）が有するメルカプト基の総数に対する、前記不飽和基含有化合物（A）が有する前記構造単位 Z の総数の比が、0.5 以上 2 以下の範囲内である請求項 1～8 のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 10】

前記不飽和基含有化合物（A）、前記（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、及び前記チオール化合物（C）の合計の含有量を 100 質量部とした場合、前記チオール化合物（C）の含有量は 5 質量部以上 35 質量部以下であり、前記光重合開始剤（D）の含有

10

20

30

40

50

量は 0.01 質量部以上 10 質量部以下である請求項 9 に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 11】

溶剤をさらに含有し、前記溶剤の含有量が該光硬化型マスク材用インキ全体の 2 質量%以下である請求項 10 に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 12】

レオロジーコントロール剤をさらに含有する請求項 1～11 のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキの硬化物。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光硬化型マスク材用インキ及びその硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

プリント配線板等を使用される銅配線は、酸化防止のために、強酸性の無電解錫メッキ液で処理され錫メッキされる。そのため、強酸性の無電解錫メッキ液に耐性を有するマスク材が求められている。例えば特許文献 1～3 には、耐酸性を有するマスク材を形成可能な感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、特許文献 1～3 に開示のマスク材は、強酸性の無電解錫メッキ液に対する耐性は十分とは言えなかった。

20

【0003】

マスク材には、最終製品に残る永久型のマスク材と、メッキ工程後に除去される剥離型のマスク材とがあるが、特に剥離型のマスク材には、十分に満足できる耐酸性を有するものがなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】日本国特許公開公報 2003 年第 268067 号

【特許文献 2】日本国特許公開公報 2005 年第 24591 号

【特許文献 3】日本国特許公報 第 3190251 号

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

そこで、本発明は、上記のような従来技術が有する問題点を解決し、光照射のみで耐酸性に優れるマスク材を形成することが可能な光硬化型マスク材用インキを提供することを課題とする。また、本発明は、耐酸性に優れマスク材となりうる硬化物を提供することを併せて課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

40

前記課題を解決するため、本発明の一態様は以下の [1]～[13] の通りである。

[1] 下記式 (1) で表される構造単位 Z を 1 分子中に 2 個以上有する不飽和基含有化合物 (A) と、(メタ) アクリロイル基含有化合物 (B) と、1 分子中に 2 個以上のメルカプト基を有するチオール化合物 (C) と、光重合開始剤 (D) と、を含有し、酸価が 20 mg KOH/g 以上 150 mg KOH/g 以下である光硬化型マスク材用インキ。

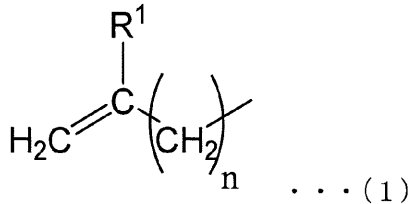
【0007】

ただし、下記式 (1) 中の R¹ は水素原子又はメチル基を示し、n は 1 以上 3 以下の整数を示す。また、前記不飽和基含有化合物 (A) においては、同一分子中に存在する 2 個以上の前記構造単位 Z は、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。

【0008】

50

【化 1】



【0009】

〔2〕 前記（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）が、カルボキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含む〔1〕に記載の光硬化型マスク材用インキ。

10

〔3〕 前記（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）が、芳香環構造及び複素環構造から選ばれる少なくとも1つの構造を有する化合物を含む〔1〕又は〔2〕に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【0010】

〔4〕 前記（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）が、エポキシポリ（メタ）アクリレートの環状カルボン酸無水物付加体を含む〔1〕～〔3〕のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

〔5〕 前記不飽和基含有化合物（A）が、前記式（1）中のnが1である前記構造単位Zを有する化合物を含む〔1〕～〔4〕のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

20

【0011】

〔6〕 前記不飽和基含有化合物（A）が、芳香環構造及び複素環構造から選ばれる少なくとも1つの構造を有する化合物を含む〔1〕～〔5〕のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

〔7〕 前記不飽和基含有化合物（A）が、（メタ）アリルエステル化合物、（メタ）アリルイソシアヌレート化合物、及び（メタ）アリルカーボネート化合物から選ばれる少なくとも1種を含む〔1〕～〔6〕のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【0012】

〔8〕 前記チオール化合物（C）が有する全てのメルカプト基が、2級のメルカプト基及び3級のメルカプト基の少なくとも一方である〔1〕～〔7〕のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

30

〔9〕 前記チオール化合物（C）が有するメルカプト基の総数に対する、前記不飽和基含有化合物（A）が有する前記構造単位Zの総数の比が、0.5以上2以下の範囲内である〔1〕～〔8〕のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

【0013】

〔10〕 前記不飽和基含有化合物（A）、前記（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、及び前記チオール化合物（C）の合計の含有量を100質量部とした場合、前記チオール化合物（C）の含有量は5質量部以上35質量部以下であり、前記光重合開始剤（D）の含有量は0.01質量部以上10質量部以下である〔9〕に記載の光硬化型マスク材用インキ。

40

【0014】

〔11〕 溶剤をさらに含有し、前記溶剤の含有量が該光硬化型マスク材用インキ全体の2質量%以下である〔10〕に記載の光硬化型マスク材用インキ。

〔12〕 レオロジーコントロール剤をさらに含有する〔1〕～〔11〕のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキ。

〔13〕 〔1〕～〔12〕のいずれか一項に記載の光硬化型マスク材用インキの硬化物。

【発明の効果】

【0015】

本発明の光硬化型マスク材用インキは、耐酸性に優れるマスク材を形成することが可能

50

である。また、本発明の硬化物は、耐酸性に優れたマスク材となりうる。

【発明を実施するための形態】

【0016】

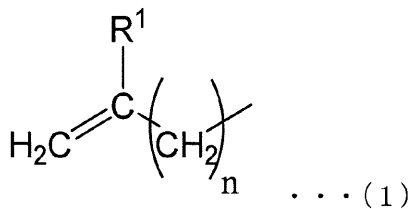
本発明の一実施形態について以下に説明する。本実施形態の光硬化型マスク材用インキは、下記式（１）で表される構造単位Ｚを１分子中に２個以上有する不飽和基含有化合物（Ａ）と、（メタ）アクリロイル基含有化合物（Ｂ）と、１分子中に２個以上のメルカプト基を有するチオール化合物（Ｃ）と、光重合開始剤（Ｄ）と、を含有する。そして、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの酸価は、 20 mg KOH/g 以上 150 mg KOH/g 以下である。

【0017】

ただし、下記式（１）中の R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 n は１以上３以下の整数を示す。また、不飽和基含有化合物（Ａ）においては、同一分子中に存在する２個以上の構造単位Ｚは、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。

【0018】

【化２】



【0019】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキは、上記の構成を有しているため、光を短時間照射することによって硬化させることが可能であり、硬化によって、耐酸性に優れたマスク材を形成することが可能である。すなわち、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物は、耐酸性に優れたマスク材となりうる。よって、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物は、無電解錫メッキ液や電解銅メッキ液等の強酸性の水溶液に対して良好な耐性を有するので、無電解錫メッキ液や電解銅メッキ液を用いたメッキ処理の際のマスク材（保護膜）として好適に使用することができる。

【0020】

また、本実施形態の光硬化型マスク材用インキは、溶剤フリー（無溶剤化）とすることも可能であるため、環境悪化が生じにくく、製造工程の簡略化も可能である。さらに、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物は、マスクを行う基材に対する密着性が優れている。さらに、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物は、アルカリ水溶液を接触させる方法等により、基材から容易に剥離することができる。例えば、温度 50°C 、濃度 $10\text{ 質量\%}$ の水酸化ナトリウム液に 10 分間浸漬することにより、基材から硬化物を容易に剥離することができる。

【0021】

以下に、本実施形態の光硬化型マスク材用インキ及びその硬化物について詳細に説明する。

なお、本明細書においては、「（メタ）アリル」は、メタアリル（すなわち２－メチル－２－プロペニル）及び／又はアリル（すなわち２－プロペニル）を意味する。また、「（メタ）アクリロイル」は、メタクリロイル及び／又はアクリロイルを意味し、「（メタ）アクリレート」は、メタクリレート及び／又はアクリレートを意味し、「（メタ）アクリル」は、メタクリル及び／又はアクリルを意味する。

【0022】

〔１〕式（１）で表される構造単位Ｚを１分子中に２個以上有する不飽和基含有化合物（Ａ）

式（１）で表される構造単位Ｚを１分子中に２個以上有する不飽和基含有化合物（Ａ）（以下、単に「不飽和基含有化合物（Ａ）」と記すこともある。）は、上記式（１）で表

10

20

30

40

50

される構造単位 Z を 1 分子中に 2 個以上有する。上記式 (1) 中の R^1 は、水素原子又はメチル基を示す。また、同一分子中に存在する複数個の R^1 は、全て水素原子であってもよいし、全てメチル基であってもよい。あるいは、同一分子中に存在する複数個の R^1 のうち一部が水素原子であり、残部がメチル基であってもよい。

【0023】

上記式 (1) 中の n は、1 以上 3 以下の整数を示す。同一分子中に存在する複数個の n は、全て同一であってもよいし、全て異なってもよい。あるいは、同一分子中に存在する複数個の n のうち一部が同一の数で、残部が異なる数であってもよい。

不飽和基含有化合物 (A) の数平均分子量は、粘度の観点から、190 以上 4000 以下であることが好ましい。なお、本明細書においては、数平均分子量は、特に断りがない限り、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC 法) によって測定されたポリスチレン (PS) 換算の数平均分子量である。

10

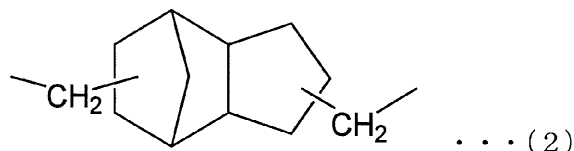
【0024】

不飽和基含有化合物 (A) としては、フェニレン基、置換フェニレン基等の芳香環構造、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロヘキシレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、下記式 (2) で表される構造等の環状脂肪族構造、直鎖状のアルキレン基、分岐鎖状のアルキレン基等の鎖状脂肪族構造、及びトリアジン環、イソシアヌレート環等の複素環構造から選ばれる少なくとも 1 つの構造を、上記式 (1) で表される構造単位 Z とともに分子中に有する化合物が挙げられる。

20

【0025】

【化 3】



【0026】

不飽和基含有化合物 (A) の中で、分子内に芳香環構造を有する単量体化合物の具体例としては、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジアリル、フタル酸アリルメタリル、イソフタル酸アリルメタリル、テレフタル酸アリルメタリル、フタル酸ジメタリル、イソフタル酸メタアリル、テレフタル酸ジメタリル、フタル酸ジ-3-ブテニル、イソフタル酸ジ-3-ブテニル、テレフタル酸ジ-3-ブテニル、フタル酸アリル-3-ブテニル、イソフタル酸アリル-3-ブテニル、テレフタル酸アリル-3-ブテニル、フタル酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、イソフタル酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、テレフタル酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、トリメリット酸トリアリル、ピロメリット酸テトラアリル、トリメリット酸トリメタリル、ピロメリット酸テトラメタリル、トリメリット酸トリ-3-ブテニル、ピロメリット酸テトラ-3-ブテニル、トリメリット酸トリス(3-メチル-3-ブテニル)、ピロメリット酸テトラキス(3-メチル-3-ブテニル)等を挙げることができる。

30

【0027】

40

また、不飽和基含有化合物 (A) の中で、分子内に環状脂肪族構造を有する単量体化合物の具体例としては、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジアリル、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ジアリル、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジアリル、トリシクロ[5. 2. 1. 0^(2, 6)]デカンジカルボン酸ジアリル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸アリルメタリル、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸アリルメタリル、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸アリルメタリル、トリシクロ[5. 2. 1. 0^(2, 6)]デカンジカルボン酸アリルメタリル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメタリル、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ジメタリル、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメタリル、トリシクロ[5. 2. 1. 0^(2, 6)]デカンジカルボン酸ジメタリル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジメタリル、1, 3-シクロヘキサンジカル

50

ボン酸ジメタリル、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジメタリル、トリシクロ [5. 2. 1. 0^(2, 6)] デカンジカルボン酸ジメタリル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ジ-3-ブテニル、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ジ-3-ブテニル、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ジ-3-ブテニル、トリシクロ [5. 2. 1. 0^(2, 6)] デカンジカルボン酸ジ-3-ブテニル、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、トリシクロ [5. 2. 1. 0^(2, 6)] デカンジカルボン酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)等を挙げることができる。

【0028】

10

不飽和基含有化合物(A)の中で、分子内に複素環構造を有する単量体化合物の具体例としては、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、トリメタリルシアヌレート、トリ-3-ブテニルイソシアヌレート、トリ-3-ブテニルシアヌレート、トリス(3-メチル-3-ブテニル)イソシアヌレート、トリス(3-メチル-3-ブテニル)シアヌレート等を挙げることができる。

【0029】

不飽和基含有化合物(A)の中で、分子内に鎖状脂肪族構造を有する単量体化合物の具体例としては、コハク酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、グルタル酸ジアリル、セバシン酸ジアリル、1, 12-ドデカン二酸ジアリル、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラアリル、コハク酸ジメタリル、アジピン酸ジメタリル、グルタル酸ジメタリル、セバシン酸ジメタリル、1, 12-ドデカン二酸ジメタリル、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラメタリル、コハク酸ジ-3-ブテニル、アジピン酸ジ-3-ブテニル、グルタル酸ジ-3-ブテニル、セバシン酸ジ-3-ブテニル、1, 12-ドデカン二酸ジ-3-ブテニル、1, 2, 3, 4-ブタン酸テトラ-3-ブテニル、コハク酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、アジピン酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、グルタル酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、セバシン酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、1, 12-ドデカン二酸ビス(3-メチル-3-ブテニル)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸テトラキス(3-メチル-3-ブテニル)等の、直鎖状のアルキレン基を有する鎖状脂肪族構造を有する単量体化合物や、2-メチルコハク酸ジアリル、2-メチルコハク酸ジメタリル、2-メチルコハク酸ジ-3-ブテニル、2-メチルコハク酸ビス(3-メチルブテニル)等の分岐鎖状のアルキレン基を有する鎖状脂肪族構造を有する単量体化合物を挙げることができる。

20

30

【0030】

不飽和基含有化合物(A)の中で上記以外の単量体化合物としては、マレイン酸ジアリル、イタコン酸ジアリル、マレイン酸ジメタリル、イタコン酸ジメタリル、マレイン酸ジ-3-ブテニル、イタコン酸ジ-3-ブテニル等の不飽和ポリカルボン酸のポリアルケニルエステルや、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)、ジエチレングリコールビス(メタリルカーボネート)、ジエチレングリコールビス(3-ブテニルカーボネート)、ジエチレングリコールビス(3-メチル-3-ブテニルカーボネート)等のポリ(アルケニルカーボネート)等を挙げることができる。

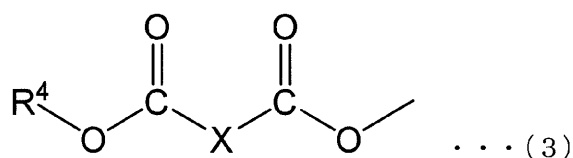
40

【0031】

また、不飽和基含有化合物(A)として、下記式(3)に示す末端構造を複数個有し、下記式(4)に示す構造単位を有するオリゴマーも挙げることができる。

【0032】

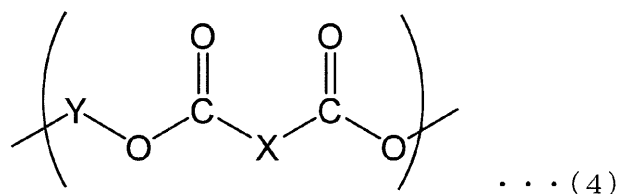
【化4】



50

【0033】

【化5】



【0034】

なお、式(3)中の R^4 は、式(1)で表される構造単位Zを示し、式(3)及び式(4)中のXは、多価カルボン酸から誘導される有機残基を示し、式(4)中のYは、2個以上6個以下の水酸基を有する炭素数2以上44以下の多価アルコールから誘導された有機残基を示す。

ただし、Xは、エステル結合によって、式(1)で表される構造単位Zを有する分岐構造又は式(4)の構造を繰り返し単位とする分岐構造を、さらに有することができる。また、Yは、式(3)の構造又はエステル結合によって、式(3)の構造を有する分岐構造又は式(4)の構造を繰り返し単位とする分岐構造を、さらに有することができる。

【0035】

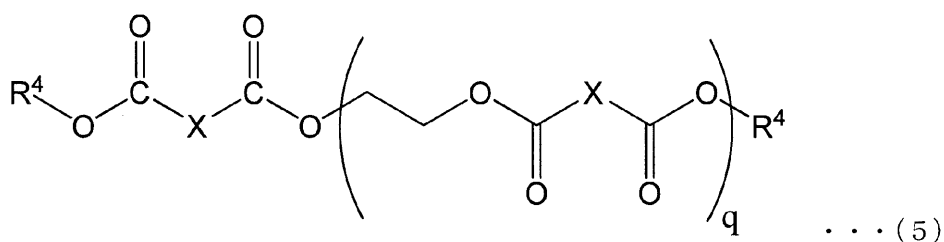
不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子内に存在する複数個の R^4 の全てが同じ基であってもよいし、全てが異なる基であってもよいし、一部が同じ基で他部が異なる基であってもよい。また、不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子内に存在する複数個のXの全てが同じ基であってもよいし、全てが異なる基であってもよいし、一部が同じ基で他部が異なる基であってもよい。

【0036】

すなわち、不飽和基含有化合物(A)は、式(3)の構造を末端基として有し、式(4)で表される構造を繰り返し単位として有する式(5)のオリゴマーであってもよく、式(5)中の $q+1$ 個のXのそれぞれが独立である。例えば、エチレングリコールから誘導される有機残基をYとした例である式(5)のオリゴマーにおいては、 $q+1$ 個のXは、全て異なる種が多価カルボン酸から誘導される有機残基(すなわち、 $q+1$ 種類が多価カルボン酸から誘導される有機残基が一つずつ)であってもよいし、全てが同一種が多価カルボン酸から誘導される有機残基(すなわち、1種類が多価カルボン酸から誘導される有機残基が $q+1$ 個)であってもよい。あるいは、 $q+1$ 個のXのうち一部は同一種が多価カルボン酸から誘導される有機残基であり、他部は別の種類が多価カルボン酸から誘導される有機残基であるといった混合構造であっても差し支えない。さらには、その混合構造も、全部が完全にランダムであってもよいし、一部は繰り返してもかまわない。なお、式(5)中の q は0又は1以上の整数を示す。

【0037】

【化6】



【0038】

さらに、Xの一部又は全部が3個以上のカルボキシ基を有する多価カルボン酸から誘導される有機残基である場合は、そのXの一部又は全部は、エステル結合によって、式(3)の構造を末端基とし式(4)の構造を繰り返し単位とする分岐構造あるいは R^4 を、さらに有することができる。すなわち、例えば、Xに、3価以上の多価カルボン酸から誘導

10

20

30

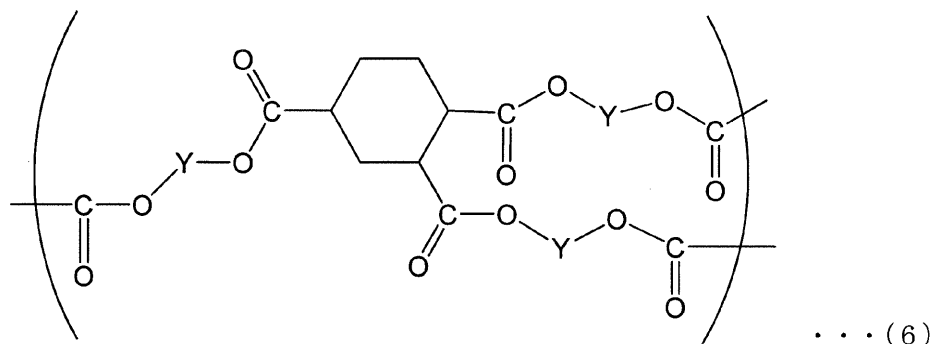
40

50

される有機残基の一例であるシクロヘキサン-1, 2, 4-トリカルボン酸から誘導される有機残基が存在した場合は、式(3)の末端構造と式(4)の繰り返し単位とを有する脂環式アリルエステル化合物は、下記式(6)で表される部分構造を有することができる。

【0039】

【化7】



10

【0040】

式(6)中のYは、それぞれ独立に、2個以上6個以下の水酸基を有する炭素数2以上44以下の多価アルコールから誘導される有機残基を示す。

もちろん、Xの一部又は全部が3個以上のカルボキシ基を有する多価カルボン酸から誘導される有機残基である場合であっても、分岐構造が一切無くてもかまわない。

また、カルボキシ基はそのままの状態に残存していてもかまわない。特に、Xの一部又は全部が3個以上のカルボキシ基を有する多価カルボン酸から誘導される有機残基である場合で分岐構造がない部分は、カルボキシ基がそのままの状態が残ることが考えられるが、不飽和基含有化合物(A)としてはいっこうに差し支えない。

20

【0041】

式(3)又は式(4)におけるXは、多価カルボン酸から誘導される有機残基を表し、同一分子内に存在する複数個のXの全てが同じ基であってもよいし、全てが異なる基であってもよいし、一部が同じ基で他部が異なる基であってもよい。

ここで言う「多価カルボン酸」は、1種のための単体であってもよいし、2種以上の混合物であってもよい。

30

【0042】

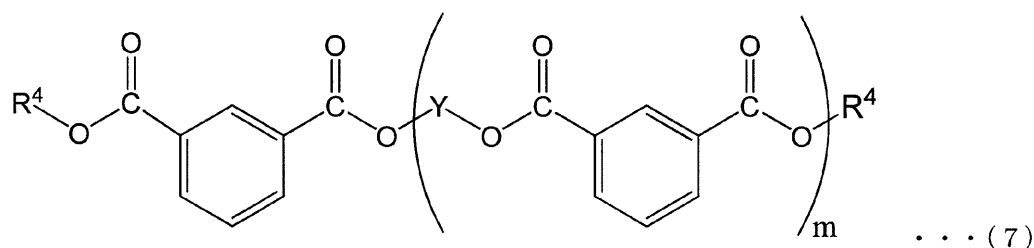
式(4)において、Yは、2個以上6個以下の水酸基を有する炭素数2以上44以下の多価アルコールから誘導される有機残基を示す。不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子内に存在する複数個のYの全てが同じ基であってもよいし、全てが異なる基であってもよいし、一部が同じ基で他部が異なる基であってもよい。

【0043】

例えば、Xが、イソフタル酸から誘導される有機残基である場合は、不飽和基含有化合物(A)は下記式(7)で表される。

【0044】

【化8】



40

【0045】

ここで、式(7)中のYは、それぞれ独立に、2個以上6個以下の水酸基を有する炭素

50

数 2 以上 4 4 以下の多価アルコールから誘導される有機残基を示し、 m は 0 又は 1 以上の整数を示す。

式 (7) 中の m 個の Y は、全て異なる種の多価アルコールから誘導される有機残基（すなわち、 m 種類の多価アルコールから誘導される有機残基が 1 つずつ）であってもよいし、全て同一種の多価アルコールから誘導される有機残基（すなわち、1 種類の多価アルコールから誘導される有機残基が m 個）であってもよい。あるいは、 m 個の Y のうち一部は同一種の多価アルコールから誘導される有機残基であり、他部は別の種類の多価アルコールから誘導される有機残基であるといった混合構造であっても差し支えない。さらには、その混合構造も、全部が完全にランダムであってもよいし、一部は繰り返してもかまわない。

10

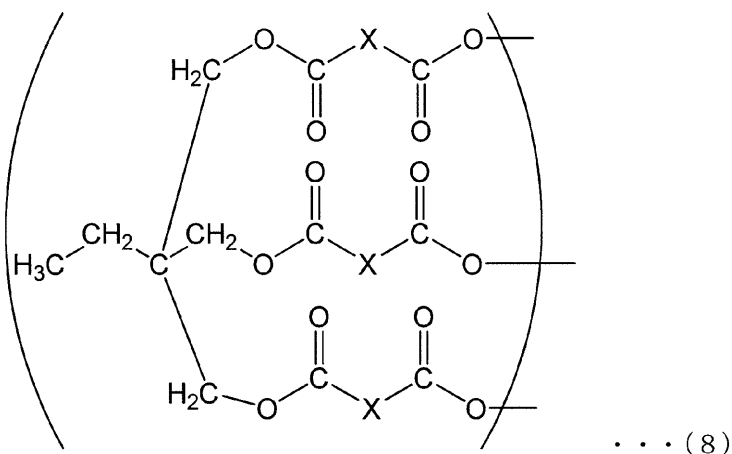
【0046】

さらに、 Y の一部又は全部が 3 個以上の水酸基を有する多価アルコールから誘導される有機残基である場合は、その Y の一部又は全部は、エステル結合によって、式 (3) の構造を末端基とし式 (4) の構造を繰り返し単位とする分岐構造をさらに有することができる。すなわち、例えば、 Y に、3 価のアルコールの一例であるトリメチロールプロパンから誘導される有機残基が存在した場合は、式 (1) の末端構造と式 (4) の繰り返し単位とを有するポリエステル化合物は、下記式 (8) で表される部分構造を有することができる。

【0047】

【化 9】

20



30

【0048】

ここで、式 (8) 中の X は、それぞれ独立に、多価カルボン酸から誘導される有機残基を示す。

もちろん、 Y の一部又は全部が 3 個以上の水酸基を有する多価アルコールから誘導される有機残基である場合であっても、分岐構造が一切無くてもかまわない。

また、水酸基はそのままの状態に残存していてもかまわない。特に、 Y の一部又は全部が 3 個以上の水酸基を有する多価アルコールから誘導される有機残基である場合で分岐構造がない部分は、水酸基がそのままの状態が残ることが考えられるが、不飽和基含有化合物 (A) としてはいっこうに差し支えない。

40

【0049】

式 (4) における Y は、それぞれ独立に、2 個以上 6 個以下の水酸基を有する炭素数 2 以上 4 4 以下の多価アルコールから誘導された一種以上の有機残基を示す。ここで言う「2 個以上 6 個以下の水酸基を有する炭素数 2 以上 4 4 以下の多価アルコール」としては、以下のようなものがあげられる。

まず、2 価のアルコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオ

50

ール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、C36水添ダイマージオール、C44水添ダイマージオール等が挙げられる。また、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール等の主鎖にエーテル基を含んだ2価のアルコール等も挙げられる。

【0050】

さらに、3価以上の多価アルコールの具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビドール等が挙げられる。

10

もちろん、これらの多価アルコールは、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。言うまでもなく、これらの具体例に限定されるものではない。

【0051】

式(4)の構造における繰返し単位の繰返し回数には、特に制限はない。繰返し回数の異なる様々な化合物を併用しても差し支えない。また、繰返し回数が0である化合物と繰返し回数が1以上の整数である化合物を併用しても、いっこうに問題ない。繰返し回数が0である化合物のみを用いることは、前述した単量体化合物を使用することを意味する。

【0052】

式(4)の構造における繰返し単位の繰返し回数は、通常は0以上50以下の整数であることが好ましく、0以上30以下の整数であることがより好ましく、0以上10以下の整数であることがさらに好ましい。式(4)の構造における繰返し単位の繰返し回数が上記の範囲内であれば、硬化に寄与する基の濃度が十分となるので、硬化時に硬化遅延を起こしたり、硬化物の硬度が不足したりする可能性が低くなる。その結果、硬化物の酸性メッキ液等の酸性溶液への耐性が十分となる。

20

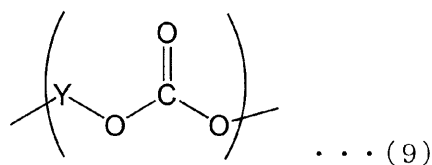
【0053】

さらに、不飽和基含有化合物(A)として、上記式(1)の末端構造と下記式(9)の構造単位とを有するオリゴマーも挙げることができる。式(1)中のR¹は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を示し、nはそれぞれ独立に1以上3以下の整数を示す。式(9)中のYは、それぞれ独立に、2個以上6個以下の水酸基を有する炭素数2以上44以下の多価アルコールから誘導された有機残基を示す。ただし、Yは、カーボネート結合によって、式(1)の基又は式(9)の構造単位を繰返し単位とする分岐構造をさらに有することができる。

30

【0054】

【化10】



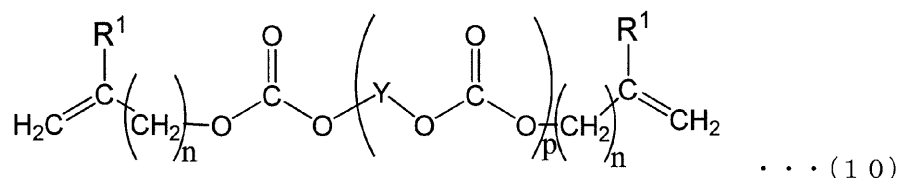
40

【0055】

ここでいう「式(9)中のYは、それぞれ独立に」とは、式(1)の末端構造と式(9)の構造単位からなる繰返し単位とを有するオリゴマーの一例である下記式(10)の化合物においては、その構造中に含まれるp個のYのそれぞれが独立であることを意味する。

【0056】

【化 1 1】



【0057】

式(10)中のp個のYは、全て異なる種の多価アルコールから誘導される有機残基（すなわち、p種類の多価アルコールから誘導される有機残基が1つずつ）であってもよいし、全て同一種の多価アルコールから誘導される有機残基（すなわち、1種類の多価アルコールから誘導される有機残基がp個）であってもよい。あるいは、p個のYのうち一部は同一種の多価アルコールから誘導される有機残基であり、他部は別の種類の多価アルコールから誘導される有機残基であるといった混合構造であっても差し支えない。さらには、その混合構造も、全部が完全にランダムであってもよいし、一部は繰り返してもかまわない。

10

【0058】

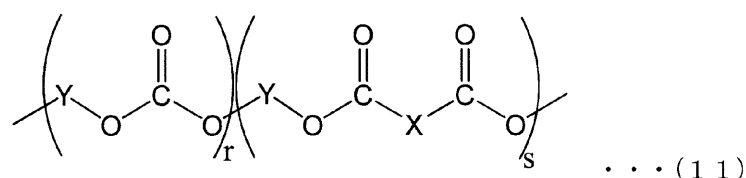
さらに、Yの一部又は全部が3個以上の水酸基を有する多価アルコールから誘導される有機残基である場合は、そのYの一部又は全部は、カーボネート結合によって、式(1)で表される構造又は式(9)の構造を繰り返し単位とする分岐構造をさらに有することができる。

20

さらに、不飽和基含有化合物(A)として、上記式(1)の末端構造と下記式(11)の構造単位とを有するオリゴマーも挙げることができる。

【0059】

【化 1 2】



【0060】

式(1)中の R^1 は水素原子又はメチル基を示し、nは1以上3以下の整数を示す。また、式(11)中のr及びsはそれぞれ0以上の整数を示し、(r+s)は1以上の整数である。

30

式(11)中のXは多価カルボン酸から誘導される有機残基を示し、Yは、2個以上6個以下の水酸基を有する炭素数2以上44以下の多価アルコールから誘導された有機残基を示す。ただし、Xは、エステル結合によって、式(1)の基又は式(11)の構造単位を繰り返し単位とする分岐構造をさらに有することができる。また、Yは、カーボネート結合によって、式(1)の基又は式(11)の構造単位を繰り返し単位とする分岐構造をさらに有することができるし、あるいはエステル結合によって、式(3)の基又は式(11)の構造単位を繰り返し単位とする分岐構造をさらに有することができる。

40

【0061】

この不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子内に存在する複数個の式(1)の構造単位Zはそれぞれ同一であってもよいし異なってもよい。また、この不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子内に存在する複数個のXの構造はそれぞれ同一であってもよいし異なってもよく、同一分子内に存在する複数個のYの構造はそれぞれ同一であってもよいし異なってもよい。

すなわち、式(1)の構造を末端基として有し、且つ、式(11)で表される構造を繰り返し単位として有する不飽和基含有化合物(A)の一例である下記式(12)の化合物においては、その構造中に含まれる(s×u)個のXのそれぞれが独立である。

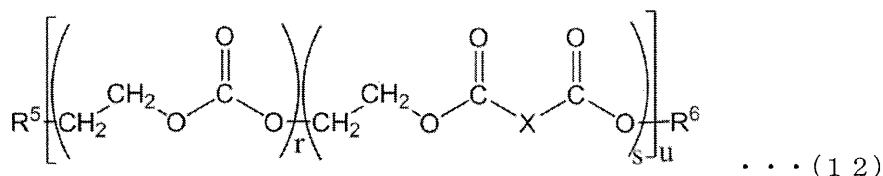
【0062】

50

例えば、エチレングリコールから誘導される有機残基をYとした例である式(12)の化合物においては、 $(s \times u)$ 個のXは、全て異なる種の多価カルボン酸から誘導される有機残基(すなわち、 $(s \times u)$ 種類の多価カルボン酸から誘導される有機残基が一つずつ)であってもよいし、全てが同一種の多価カルボン酸から誘導される有機残基(すなわち、1種類の多価カルボン酸から誘導される有機残基が $(s \times u)$ 個)であってもよい。あるいは、 $(s \times u)$ 個のXのうち一部は同一種の多価カルボン酸から誘導される有機残基であり、他部は別の種類の多価カルボン酸から誘導される有機残基であるといった混合構造であっても差し支えない。さらには、その混合構造も、全部が完全にランダムであってもよいし、一部は繰り返してもかまわない。

【0063】

【化13】

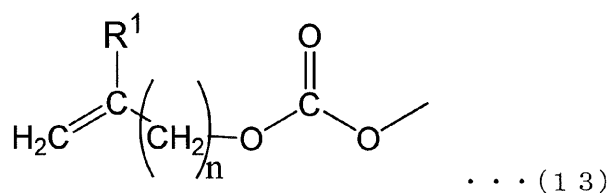


【0064】

式(12)においては、Xは多価カルボン酸から誘導される有機残基を示す。ただし、式(12)中のXは、エステル結合によって、式(1)の基又は式(11)の構造単位を繰り返し単位とする分岐構造をさらに有することができる。ここで、式(11)中のYはエチレン基 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ である。また、式(12)中のr及びsは0又は1以上の整数を示し、 $(r+s)$ は1以上の整数であり、uは1以上の整数を示す。さらに、 R^5 は式(13)を示し、 R^6 は式(1)又は式(14)を示す。さらに、この不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子内に存在する複数個の式(1)の構造単位Zはそれぞれ同一でもよいし異なってもよい。

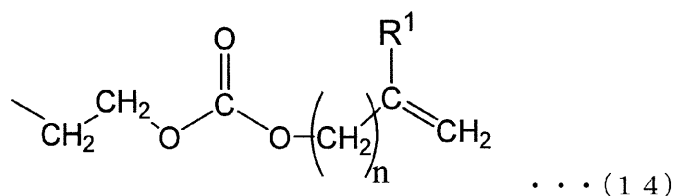
【0065】

【化14】



【0066】

【化15】



【0067】

なお、式(13)中の R^1 は水素原子又はメチル基を示し、nは1以上3以下の整数を示す。また、この不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子内に存在する複数個の式(13)の構造単位は、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。

また、式(14)中の R^1 は水素原子又はメチル基を示し、nは1以上3以下の整数を示す。また、この不飽和基含有化合物(A)においては、同一分子内に存在する複数個の式(14)の構造単位は、それぞれ同一でもよいし異なってもよい。

【0068】

さらに、Xの一部又は全部が、3個以上のカルボキシ基を有する多価カルボン酸から誘

10

20

30

40

50

導される有機残基である場合は、そのXの一部又は全部は、エステル結合によって、式(1)の基又は式(11)の構造単位を繰り返し単位とする分岐構造をさらに有することができる。ここで、式(11)中のYはエチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)である。

酸性メッキ液等の酸性溶液に対する硬化物の耐性を考慮すると、不飽和基含有化合物(A)としては、分子内にフェニレン基、置換フェニレン基等の芳香環構造を有する単量体化合物や、分子内に1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、上記式(2)で表される構造等の環状脂肪族構造を有する単量体化合物や、分子内にトリアジン環、イソシアヌレート環等の複素環構造を有する単量体化合物が好ましい。

【0069】

また、不飽和基含有化合物(A)としては、フェニレン基、置換フェニレン基等の芳香環構造、1,2-シクロヘキシレン基、1,3-シクロヘキシレン基、1,4-シクロヘキシレン基、上記式(2)で表される構造等の環状脂肪族構造、及びトリアジン環、イソシアヌレート環等の複素環構造の群より選ばれる少なくとも1種の構造単位を分子内に有し、且つ、式(3)の末端構造及び式(4)の構造単位を分子内に有するオリゴマーも同様に好ましい。すなわち、上記の環状脂肪族構造、芳香環構造、複素環構造の群より選ばれる少なくとも1種を有する不飽和基含有化合物(A)が好ましい。

【0070】

そして、酸性メッキ液等の酸性溶液に対する硬化物の耐性を考慮すると、不飽和基含有化合物(A)としては、分子内にフェニレン基、置換フェニレン基等の芳香環構造を有する単量体化合物や、分子内にトリアジン環、イソシアヌレート環等の複素環構造を有する単量体化合物がより好ましい。

また、不飽和基含有化合物(A)としては、上記芳香環構造及び上記複素環構造の群より選ばれる少なくとも1種の構造単位を分子内に有し、且つ、式(3)の末端構造及び式(4)の構造単位を分子内に有するオリゴマーも、同様により好ましい。さらに、不飽和基含有化合物(A)としては、上記芳香環構造及び上記複素環構造の群より選ばれる少なくとも1種の構造単位を分子内に有し、且つ、式(1)の末端構造及び式(11)の構造単位を分子内に有するオリゴマーも、同様により好ましい。すなわち、上記の芳香環構造及び複素環構造の群より選ばれる少なくとも1種を有する不飽和基含有化合物(A)が、より好ましい。

【0071】

また、不飽和基含有化合物(A)においては、式(1)中のnが1である構造単位Zを含むことが好ましい。すなわち、不飽和基含有化合物(A)は、アリル基及びメタリル基の少なくとも一方を有する化合物を含むことが好ましく、(メタ)アリルエステル化合物、(メタ)アリルイソシアヌレート化合物、及び(メタ)アリルカーボネート化合物の群より選ばれる少なくとも1種を含むことがさらに好ましい。

【0072】

具体的には、(メタ)アリルエステル化合物としては、アジピン酸ジアリル、アジピン酸メタリル、コハク酸ジアリル、コハク酸ジメタリル、フタル酸ジアリル、フタル酸ジメタリル、イソフタル酸ジアリル、イソフタル酸ジメタリル、テレフタル酸ジアリル、テレフタル酸ジメタリル、トリメリット酸トリアリル等を挙げることができる。(メタ)アリルイソシアヌレート化合物としては、トリアリルイソシアヌレート、トリメタリルイソシアヌレート、ジアリルメチルイソシアヌレート等を挙げることができる。(メタ)アリルカーボネート化合物としては、ジエチレングリコールビス(アリルカーボネート)、1,4-ブタンジオールビス(アリルカーボネート)、1,6-ヘキサジオールビス(アリルカーボネート)、ジエチレングリコールビス(メタリルカーボネート)、1,4-ブタンジオールビス(メタリルカーボネート)、1,6-ヘキサジオールビス(メタリルカーボネート)等を挙げることができる。

【0073】

不飽和基含有化合物(A)は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用して

もよい。

また、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの必須成分である不飽和基含有化合物（A）に属する全ての化合物を混合した混合物のヨウ素価は、60以上400以下の範囲内であることが好ましく、150以上350以下の範囲内であることがさらに好ましい。

【0074】

なお、本明細書に記載のヨウ素価とは、対象となる物質100gと反応するハロゲンの量（単位はグラム）を、ヨウ素のグラム数に換算して表した値であり、JIS K 0070に規定の方法に準拠して測定した値である。

本実施形態の光硬化型マスク材用インキにおいて、不飽和基含有化合物（A）の好ましい配合量は、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の配合量に依存するため、一概には言えない。しかし、硬化物の耐酸性の観点から、不飽和基含有化合物（A）と（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の合計の含有量は、不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、及びチオール化合物（C）の合計の含有量100質量部に対して、65質量部以上95質量部以下であることが好ましく、68質量部以上94質量部以下であることがより好ましく、70質量部以上93質量部以下であることがさらに好ましい。不飽和基含有化合物（A）と（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の合計の含有量が上記の通りであれば、硬化物の酸性メッキ液等の酸性水溶液への耐性が発現されやすい。

【0075】

上記の観点から、不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、及びチオール化合物（C）の合計の含有量100質量部に対する不飽和基含有化合物（A）の好ましい含有量は、5質量部以上35質量部以下であり、より好ましくは7質量部以上32質量部以下であり、特に好ましくは10質量部以上30質量部以下である。

【0076】

〔2〕（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）

次に、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの必須成分である（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）について説明する。（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）は、1個以上の（メタ）アクリロイル基を分子内に有する化合物であれば、特に制限はない。なお、前述の不飽和基含有化合物（A）と（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）との両方に該当する化合物は、不飽和基含有化合物（A）であって（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）ではないと定義する。

【0077】

（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の具体例を以下に示す。（メタ）アクリロイル基を分子内に1つ有する化合物の具体例としては、グリシジルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、グリシジルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート等の環状エーテル基を有する（メタ）アクリロイル基含有化合物や、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルエチルアクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、ジシクロペンテニルメタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、ジシクロペンタニルエチルメタクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルメタクリレート等の環状脂肪族基を有する（メタ）アクリロイル基含有化合物があげられる。

【0078】

また、ラウリルアクリレート、イソノニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ラウリルメタクリレート、イソノニルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート等の鎖状脂肪族基

を有する（メタ）アクリロイル基含有化合物や、ベンジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート等の芳香環を有する（メタ）アクリロイル基含有化合物も、（メタ）アクリロイル基を分子内に1つ有する化合物の具体例としてあげることができる。

【0079】

さらに、コハク酸モノ2-（アクリロイロキシ）エチル、フタル酸モノ2-（アクリロイロキシ）エチル、ヘキサヒドロフタル酸モノ2-（アクリロイロキシ）エチル、コハク酸モノ2-（メタクリロイロキシ）エチル、フタル酸モノ2-（メタクリロイロキシ）エチル、ヘキサヒドロフタル酸モノ2-（メタクリロイロキシ）エチル等のカルボキシ基を有する（メタ）アクリロイル基含有化合物も、（メタ）アクリロイル基を分子内に1つ有する化合物の具体例としてあげることができる。

10

【0080】

また、（メタ）アクリロイル基を分子内に2つ以上有する化合物の具体例としては、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の鎖状脂肪族ポリ（メタ）アクリロイル基含有化合物や、トリシクロ[5. 2. 1. 0^(2, 6)]デカンジメタノールジアクリレート、1, 3-シクロヘキサジメタノールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールジアクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^(2, 6)]デカンジメタノールジメタクリレート、1, 3-シクロヘキサジメタノールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサジメタノールジメタクリレート等の環状脂肪族ポリ（メタ）アクリロイル基含有化合物等を挙げることができる。

20

【0081】

また、エポキシポリ（メタ）アクリレート、（ポリ）エステルポリ（メタ）アクリレート、（ポリ）カーボネートポリオールポリ（メタ）アクリレート、水添ポリブタジエンポリ（メタ）アクリレート、（ポリ）ウレタンポリ（メタ）アクリレート等の分子量分布を有するオリゴマーであるポリ（メタ）アクリロイル基含有化合物等も、（メタ）アクリロイル基を分子内に2つ以上有する化合物の具体例として挙げることができる。

30

【0082】

なお、エポキシポリ（メタ）アクリレートとは、エポキシ基を有するエポキシ樹脂と（メタ）アクリロイル基を有するモノカルボン酸を反応させてなる化合物全般を示す。前記エポキシ樹脂は、一分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物であり、具体例として、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、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂が挙げられる。

40

【0083】

また、オルソクレゾール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、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールSノボラック型エポキシ樹脂、メトキシ基含有ノボラック型エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂も、エポキシ樹脂の具体例として挙げることができる。

【0084】

さらに、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂（通称ザイロック樹脂のエポキシ化物）

50

、レゾルシンのジグリシジルエーテル、ハイドロキノンのジグリシジルエーテル、カテコールのジグリシジルエーテル、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等の2官能型エポキシ樹脂も、エポキシ樹脂の具体例として挙げることができる。

【0085】

さらに、トリグリシジルイソシアヌレート、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、ビフェニル変性ノボラック型エポキシ樹脂（ビスメチレン基でフェノール核が連結された多価フェノール樹脂のエポキシ化物）、メトキシ基含有フェノールアラルキル樹脂なども、エポキシ樹脂の具体例として挙げるができる。

10

【0086】

これらのエポキシ樹脂は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

前記エポキシポリ（メタ）アクリレートは、市販品として容易に入手することもできる。例えば、昭和電気株式会社製のVR-77や、共栄化学株式会社製のエポキシエステル40EM、エポキシエステル3002M、エポキシエステル3002A、エポキシエステル3000MK、及びエポキシエステル3000Aや、ダイセルオルネクス株式会社製のEBECRYL600、EBECRYL648、及びEBECRYL3700等が挙げられる。

【0087】

前記エポキシポリ（メタ）アクリレートと同様に、エポキシポリ（メタ）アクリレートの環状カルボン酸無水物付加体も（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）として使用することができる。

20

エポキシポリ（メタ）アクリレートの環状カルボン酸無水物付加体とは、前記エポキシポリ（メタ）アクリレート中の水酸基の一部あるいは全部に環状カルボン酸無水物を付加して得られる、重合性不飽和結合を有するカルボキシル基含有化合物である。

【0088】

エポキシポリ（メタ）アクリレートの環状カルボン酸無水物付加体の原料として使用される環状カルボン酸無水物は、ポリカルボン酸の分子内環状無水物であればよく、例えば、無水フタル酸、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルシクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸無水物、プロパン-1,2-ジカルボン酸無水物等の飽和ジカルボン酸無水物や、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、1-シクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸無水物等の不飽和基含有ジカルボン酸無水物を挙げるができる。これらの中で好ましいものとしては、飽和ジカルボン酸無水物であり、さらに好ましくは、無水コハク酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルシクロヘキサ-1,2-ジカルボン酸無水物、プロパン-1,2-ジカルボン酸無水物であり、特に好ましくは、無水コハク酸、プロパン-1,2-ジカルボン酸無水物である。

30

【0089】

（ポリ）エステルポリ（メタ）アクリレートとは、（メタ）アクリロイルオキシ基以外の1つ以上のエステル結合を有し、且つ、2つ以上の（メタ）アクリレート基を有する化合物である。（ポリ）エステルポリ（メタ）アクリレートは、市販品として容易に入手することもできる。例えば、東亜合成株式会社製のアロニックスM-6100、M-6250、及びM-6500等を挙げることができる。

40

【0090】

（ポリ）カーボネートポリオールポリ（メタ）アクリレートとは、1つ以上のカーボネート基を有し、且つ、2つ以上の（メタ）アクリレート基を有する化合物である。その合成法としては、（メタ）アクリル酸のクロライドとポリカーボネートポリオールとの脱塩酸反応、（メタ）アクリル酸と（ポリ）カーボネートポリオールとの直接脱水反応、（メタ）アクリル酸の低級アルキルエステルと（ポリ）カーボネートポリオールのエステル交換反応等が用いられる。

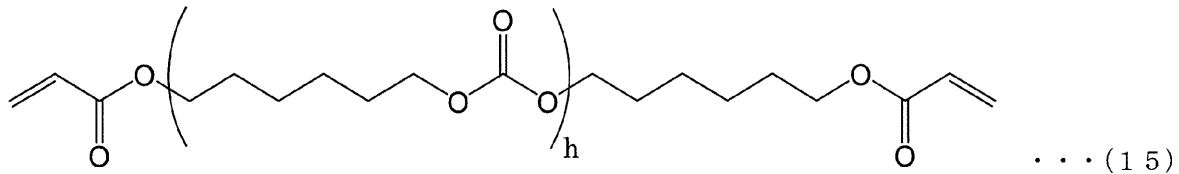
50

【0091】

(ポリ)カーボネートポリオールポリ(メタ)アクリレートは、市販品として容易に入手することもでき、例えば、宇部興産株式会社製のポリカーボネートジオールジアクリレートである下記式(15)の化合物が挙げられる。

【0092】

【化16】



10

【0093】

水添ポリブタジエンポリ(メタ)アクリレートとは、分子中に水添ポリブタジエン構造と(メタ)アクリレート基とを有する化合物である。

その合成法としては、水添ポリブタジエンポリオールと(メタ)アクリル酸のエステル化、水添ポリブタジエンポリオールと(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換反応、水添ポリブタジエンポリオールとイソシアナト基含有(メタ)アクリレートの付加、水添ポリブタジエンポリオール、ポリイソシアネート、及びアルコール性水酸基含有(メタ)アクリレートの付加等が好ましく使用される。

【0094】

水添ポリブタジエンポリ(メタ)アクリレートは、市販品として容易に入手することもできる。例えば、水添ポリブタジエンポリオール、ポリイソシアネート、及びアルコール性水酸基含有アクリレートの付加物である、N I S S O-P B T E A I-1000(日本曹達株式会社製)や、水添ポリブタジエンジアクリレートであるS P B D A-S 30等が挙げられる。

20

【0095】

水添ポリブタジエンポリ(メタ)アクリレートの中では、ウレタン結合を有さない水添ポリブタジエンポリオールと(メタ)アクリル酸のエステル化物、あるいは水添ポリブタジエンポリオールと(メタ)アクリル酸エステルとのエステル交換反応物が好ましい。

(ポリ)ウレタンポリ(メタ)アクリレートとは、分子中に1つ以上のウレタン結合を有し且つ1つ以上の(メタ)アクリレート基を有する化合物であり、ポリオール、ポリイソシアネート、及びヒドロキシ基含有(メタ)アクリレートを必須の原料として、重付加反応を行うことにより得られる化合物、あるいは、ポリオールとイソシアナト基含有(メタ)アクリレートを必須の原料として、重付加反応を行うことにより得られる化合物を挙げることができる。

30

【0096】

また、(ポリ)ウレタンポリ(メタ)アクリレートとしては、エポキシポリ(メタ)アクリレートのヘキサヒドロ無水フタル酸付加物、エポキシポリ(メタ)アクリレートの無水フタル酸付加物、エポキシポリ(メタ)アクリレートの無水コハク酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートのヘキサヒドロ無水フタル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートの無水フタル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートの無水コハク酸付加物、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシ基含有ポリオールと、ポリイソシアネートと、アルコール性水酸基及び(メタ)アクリロイル基を1分子中に有する化合物と、を必須原料成分として用いて製造されるアクリロイル基含有ポリウレタンのような、カルボキシ基を有するポリ(メタ)アクリロイル基含有化合物を挙げることができる。

40

【0097】

さらに、(ポリ)ウレタンポリ(メタ)アクリレートとしては、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシ基含有ポリオールと、イソ

50

シアナト基及び（メタ）アクリロイル基を1分子中に有する化合物と、を必須原料成分として用いて製造されるアクリロイル基含有ポリウレタンのような、カルボキシ基を有するポリ（メタ）アクリロイル基含有化合物を同様に挙げることができる。

【0098】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物の酸性メッキ液等の酸性水溶液への耐性を良好にするには、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）は、芳香環構造及び複素環構造の群より選ばれる少なくとも1つの構造を有することが好ましい。

また、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物を、後述のように塩基性水溶液で剥離するためには、光硬化型マスク材用インキの酸価を20mg KOH/g以上150mg KOH/g以下とし、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）を下記の化合物とすることが好ましい。

10

【0099】

すなわち、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）は、コハク酸モノ2-（アクリロイロキシ）エチル、フタル酸モノ2-（アクリロイロキシ）エチル、ヘキサヒドロフタル酸モノ2-（アクリロイロキシ）エチル、コハク酸モノ2-（メタクリロイロキシ）エチル、フタル酸モノ2-（メタクリロイロキシ）エチル、ヘキサヒドロフタル酸モノ2-（メタクリロイロキシ）エチル等のカルボキシ基を有する単官能（メタ）アクリロイル基含有化合物とすることが好ましい。

【0100】

同様に、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）は、エポキシポリ（メタ）アクリレートのヘキサヒドロ無水フタル酸付加物、エポキシポリ（メタ）アクリレートの無水フタル酸付加物、エポキシポリ（メタ）アクリレートの無水コハク酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートのヘキサヒドロ無水フタル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートの無水フタル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートの無水コハク酸付加物、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシ基含有ポリオールと、ポリイソシアネートと、アルコール性水酸基及び（メタ）アクリロイル基を1分子中に有する化合物と、を必須原料成分として用いて製造されるアクリロイル基含有ポリウレタンのような、カルボキシ基を有するポリ（メタ）アクリロイル基含有化合物とすることが好ましい。

20

30

【0101】

同様に、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）は、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシ基含有ポリオールと、イソシアナト基及び（メタ）アクリロイル基を1分子中に有する化合物と、を必須原料成分として用いて製造されるアクリロイル基含有ポリウレタンのような、カルボキシ基を有するポリ（メタ）アクリロイル基含有化合物とすることが好ましい。

【0102】

これらの（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の中では、エポキシポリ（メタ）アクリレートのヘキサヒドロ無水フタル酸付加物、エポキシポリ（メタ）アクリレートの無水フタル酸付加物、エポキシポリ（メタ）アクリレートの無水コハク酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートのヘキサヒドロ無水フタル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートの無水フタル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレートの無水コハク酸付加物、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシ基含有ポリオールと、ポリイソシアネートと、アルコール性水酸基及び（メタ）アクリロイル基を1分子中に有する化合物と、を必須原料成分として用いて製造されるアクリロイル基含有ポリウレタンがより好ましい。

40

【0103】

また、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸等のカルボキシ基含有ポリオールと、イソシアナト基及び（メタ）アクリロイル基を1分子中に有す

50

る化合物と、を必須原料成分として用いて製造されるアクリロイル基含有ポリウレタンも、同様により好ましい。

さらに好ましいのは、エポキシポリ（メタ）アクリレートの無水コハク酸付加物及びエポキシポリ（メタ）アクリレートの無水コハク酸付加物の少なくとも一方を必須原料成分として用いて製造されるアクリロイル基含有ポリウレタンである。

【0104】

最も好ましいのは、ビスフェノールA型のエポキシポリ（メタ）アクリレートの無水コハク酸付加物、ビスフェノールF型のエポキシポリ（メタ）アクリレートの無水コハク酸付加物、ビスフェノールA型のエポキシポリ（メタ）アクリレートのヘキサヒドロ無水フタル酸付加物、ビスフェノールF型のエポキシポリ（メタ）アクリレートのヘキサヒドロ無水フタル酸付加物、トリグリシジルイソシアヌレートの（メタ）アクリル酸付加物の無水コハク酸付加物、及びトリグリシジルイソシアヌレートの（メタ）アクリル酸付加物のヘキサヒドロ無水フタル酸付加物のうち少なくとも1種を必須原料成分として用いて製造されるアクリロイル基含有ポリウレタンである。

【0105】

なお、前述したように、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物を塩基性水溶液で剥離するためには、光硬化型マスク材用インキの酸価を20mg KOH/g以上150mg KOH/g以下とする必要がある。光硬化型マスク材用インキを基材に印刷して硬化させマスク材を形成し、酸性メッキ液を使用したメッキを施した後にマスク材を剥離するが、マスク材の剥離については、例えば、濃度10質量%の水酸化ナトリウム水溶液に10分間浸漬することにより、基材から剥離可能であることが望まれている。そのためには、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの酸価は、30mg KOH/g以上130mg KOH/g以下の範囲内であることがより好ましく、35mg KOH/g以上120mg KOH/g以下の範囲内であることがさらに好ましく、50mg KOH/g以上100mg KOH/g以下の範囲内であることが特に好ましい。

【0106】

上記の酸価を達成するためには、例えば、不飽和基含有化合物（A）と（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）との少なくとも一方が、カルボキシル基を有する化合物を含むことが好ましく、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）がカルボキシ基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含むことがより好ましい。

（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の分子量は特に限定されないが、硬化物の耐酸性の観点から、数平均分子量が200以上であることが好ましい。

【0107】

また、光硬化型マスク材用インキの酸価を20mg KOH/g以上150mg KOH/g以下とするためには、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）はカルボキシル基を有することが好ましく、その好ましい酸価は、50mg KOH/g以上185mg KOH/g以下であり、より好ましい酸価は60mg KOH/g以上180mg KOH/g以下であり、さらに好ましい酸価は70mg KOH/g以上175mg KOH/g以下である。

【0108】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキにおいて、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の好ましい配合量は、不飽和基含有化合物（A）の配合量に依存するため、一概には言えない。しかし、硬化物の耐酸性の観点から、不飽和基含有化合物（A）と（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の合計の含有量は、不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、及びチオール化合物（C）の合計の含有量100質量部に対して、70質量部以上95質量部以下であることが好ましく、75質量部以上94質量部以下であることがより好ましく、80質量部以上93質量部以下であることがさらに好ましい。不飽和基含有化合物（A）と（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）の合計の含有量が上記の通りであれば、硬化物の酸性メッキ液等の酸性水溶液への耐性が発現されやすい。

【0109】

上記の観点から、不飽和基含有化合物（Ａ）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（Ｂ）、及びチオール化合物（Ｃ）の合計の含有量１００質量部に対する（メタ）アクリロイル基含有化合物（Ｂ）の好ましい含有量は、３５質量部以上９０質量部以下であり、さらに好ましくは４３質量部以上８７質量部以下であり、特に好ましくは５０質量部以上８３質量部以下である。

【０１１０】

〔３〕１分子中に２個以上のメルカプト基を有するチオール化合物（Ｃ）

次に、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの必須成分である１分子中に２個以上のメルカプト基を有するチオール化合物（Ｃ）について説明する。チオール化合物（Ｃ）は、１分子中に２個以上のメルカプト基を有する化合物であれば、特に制限はない。なお、前述の（メタ）アクリロイル基含有化合物（Ｂ）とチオール化合物（Ｃ）との両方に該当する化合物は、チオール化合物（Ｃ）であって（メタ）アクリロイル基含有化合物（Ｂ）ではないと定義する。また、前述の不飽和基含有化合物（Ａ）とチオール化合物（Ｃ）との両方に該当する化合物は、不飽和基含有化合物（Ａ）であってチオール化合物（Ｃ）ではないと定義する。

【０１１１】

１分子中に２個のメルカプト基を有するチオール化合物（Ｃ）の例としては、ブタンジオールビス（２－メルカプトアセテート）、ヘキサンジオールビス（２－メルカプトアセテート）、エタンジオールビス（２－メルカプトアセテート）、ブタンジオールビス（２－メルカプトアセテート）、２，２’－（エチレンジチオ）ジエタンチオール、エチレングリコールビス（３－メルカプト－２－メチルプロピオネート）、プロピレングリコールビス（３－メルカプト－２－メチルプロピオネート）、ジエチレングリコールビス（３－メルカプト－２－メチルプロピオネート）、ブタンジオールビス（３－メルカプト－２－メチルプロピオネート）、オクタンジオールビス（３－メルカプト－２－メチルプロピオネート）、ビス（３－メルカプト－２－メチルプロピル）フタレート等の１分子中に２個の１級のメルカプト基を有する化合物や、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、ビス（１－メルカプトエチル）フタレート、ビス（２－メルカプトプロピル）フタレート、ビス（３－メルカプトブチル）フタレート、エチレングリコールビス（３－メルカプトブチレート）、プロピレングリコールビス（３－メルカプトブチレート）、ジエチレングリコールビス（３－メルカプトブチレート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトブチレート）、オクタンジオールビス（３－メルカプトブチレート）、エチレングリコールビス（２－メルカプトプロピオネート）、プロピレングリコールビス（２－メルカプトプロピオネート）、ジエチレングリコールビス（２－メルカプトプロピオネート）、ブタンジオールビス（２－メルカプトプロピオネート）、オクタンジオールビス（２－メルカプトプロピオネート）、エチレングリコールビス（２－メルカプトプロピオネート）、プロピレングリコールビス（２－メルカプトプロピオネート）、ジエチレングリコールビス（２－メルカプトプロピオネート）、ブタンジオールビス（２－メルカプトプロピオネート）、オクタンジオールビス（２－メルカプトプロピオネート）、エチレングリコールビス（４－メルカプトバレレート）、プロピレングリコールビス（４－メルカプトイソバレレート）、ジエチレングリコールビス（４－メルカプトバレレート）、ブタンジオールビス（４－メルカプトバレレート）、オクタンジオールビス（４－メルカプトバレレート）、エチレングリコールビス（３－メルカプトバレレート）、プロピレングリコールビス（３－メルカプトバレレート）、ジエチレングリコールビス（３－メルカプトバレレート）、ブタンジオールビス（３－メルカプトバレレート）、オクタンジオールビス（３－メルカプトバレレート）等の１分子中に２個の２級のメルカプト基を有する化合物や、エチレングリコールビス（２－メルカプトイソブチレート）、プロピレングリコールビス（２－メルカプトイソブチレート）、ジエチレングリコールビス（２－メルカプトイソブチレート）、ブタンジオールビス（２－メルカプトイソブチレート）、オクタンジオールビス（２－メルカプトイソブチレート）等の１分子中に２個の３級のメルカプト基を有する化合物等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

【0112】

1分子中に3個のメルカプト基を有するチオール化合物(C)の例としては、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプト-2-メチルプロピオネート)等の1分子中に3個の1級のメルカプト基を有する化合物や、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(4-メルカプトバレレート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトバレレート)、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン等の1分子中に3個の2級のメルカプト基を有する化合物や、トリメチロールプロパントリス(2-メルカプトイソブチレート)等の1分子中に3個の3級のメルカプト基を有する化合物等を挙げることができる。

10

【0113】

1分子中に4個のメルカプト基を有するチオール化合物(C)の例としては、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)等の1分子中に4個の1級のメルカプト基を有する化合物や、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプト-2-プロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトイソブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(4-メルカプトバレレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトバレレート)等の1分子中に4個の2級のメルカプト基を有する化合物や、ペンタエリスリトールテトラキス(2-メルカプトイソブチレート)等の1分子中に4個の3級のメルカプト基を有する化合物等を挙げることができる。

20

【0114】

1分子に6つのメルカプト基を有するチオール化合物(C)の例としては、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプト-2-メチルプロピオネート)等の1分子中に6個の1級のメルカプト基を有する化合物や、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトイソブチレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(4-メルカプトバレレート)、ジペンタエリスリトールヘキサキス(3-メルカプトバレレート)等の1分子中に6個の2級のメルカプト基を有する化合物や、ジペンタエリスリトールヘキサキス(2-メルカプトイソブチレート)等の1分子中に6個の3級のメルカプト基を有する化合物等を挙げることができる。

30

【0115】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキの酸性メッキ液耐性とポットライフを考慮すると、チオール化合物(C)としては、1分子中に2個の2級のメルカプト基を有する化合物、1分子中に2個の3級のメルカプト基を有する化合物、1分子中に3個の2級のメルカプト基を有する化合物、1分子中に3個の3級のメルカプト基を有する化合物、1分子中に4個の2級のメルカプト基を有する化合物、1分子中に4個の3級のメルカプト基を有する化合物、1分子中に6個の2級のメルカプト基を有する化合物、1分子中に6個の3級のメルカプト基を有する化合物等の、1分子中に1級のメルカプト基を有さず且つ2級のメルカプト基の数及び3級のメルカプト基の数の総数が2個以上である化合物が好ましい。すなわち、チオール化合物(C)が有する全てのメルカプト基が、2級のメルカプト基又は3級のメルカプト基であることが好ましい。

40

【0116】

さらに好ましいチオール化合物(C)としては、1, 4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオン、及びトリメチロールプロパントリス(3-メ

50

ルカプトブチレート)があげられる。

【0117】

チオール化合物(C)の分子量は特に限定されるものではないが、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物の耐酸性向上の観点から、数平均分子量は200以上1000以下であることが好ましい。

チオール化合物(C)は、市販品として容易に入手することもできる。市販品として入手可能である1分子中に2個以上の2級のメルカプト基を含有する2級チオール化合物としては、1,4-ビス(3-メルカプトブチルオキシ)ブタン(商品名:カレンズMT

BD1, 昭和電工株式会社製)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(商品名:カレンズMT PE1, 昭和電工株式会社製)、1,3,5-トリリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン(商品名:カレンズMT NR1, 昭和電工株式会社製)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)(商品名:TPMB, 昭和電工株式会社製)等が挙げられる。

【0118】

チオール化合物(C)のメルカプト基の数に対する不飽和基含有化合物(A)中の式(1)で表される構造単位Zの総数の比([式(1)で表される構造単位Zの総数]/[メルカプト基の数])は、0.5以上2以下の範囲内であることが好ましく、0.7以上1.5以下の範囲内であることがより好ましく、0.8以上1.3以下の範囲内であることがさらに好ましい。前記比が上記のような値となるように不飽和基含有化合物(A)及びチオール化合物(C)の含有量を決定することができる。

【0119】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキにおける不飽和基含有化合物(A)、(メタ)アクリロイル基含有化合物(B)、及びチオール化合物(C)の合計の含有量を100質量部とした場合、チオール化合物(C)の含有量は5質量部以上35質量部以下であることが好ましく、6質量部以上32質量部以下であることがより好ましく、7質量部以上30質量部以下であることがさらに好ましい。

【0120】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキに用いられるチオール化合物(C)において、全てのメルカプト基が第二級炭素原子又は第三級炭素原子に結合している(すなわち、2級のメルカプト基又は3級のメルカプト基である)場合には、本実施形態の光硬化型マスク材用インキはポットライフや保存安定性に優れている。

なお、本実施形態の光硬化型マスク材用インキには、発明の効果が損なわれない範囲の量であれば、チオール化合物(C)以外のメルカプト基含有化合物(すなわち、1分子中に1個のメルカプト基を有する化合物)を配合してもよい。ただし、チオール化合物(C)以外のメルカプト基含有化合物の配合量は、硬化性、耐酸性等の維持の観点から、チオール化合物(C)を含む全てのメルカプト基含有化合物の含有量の20質量%以下であることが好ましい。

【0121】

〔4〕光重合開始剤(D)

次に、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの必須成分である光重合開始剤(D)について説明する。本実施形態の光硬化型マスク材用インキに用いられる光重合開始剤(D)は、光照射によって感光し、重合性のラジカルを発生する化合物あるいは化合物の組み合わせであれば、特に制限はない。

【0122】

可視光線、紫外線の照射による重合で用いられる光重合開始剤(D)の具体例としては、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタン-1,1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチ

ル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等のアセトフェノン又はその誘導体があげられる。

【0123】

また、ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-トリメチルシリルベンゾフェノン等のベンゾフェノン又はその誘導体や、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン又はその誘導体も、光重合開始剤(D)の具体例としてあげられる。

10

【0124】

さらに、メチルフェニルグリオキシレート、ベンゾインジメチルケタール、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シサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシサイド、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シサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-エトキシフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-ビフェニルホスフィンオキシサイド、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シサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2-ナフチルホスフィンオキシサイド、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シサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-クロルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-2,4-ジメトキシフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-デシルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)-4-オクチルフェニルホスフィンオキシサイド、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シサイド、ビス(2,6-ジクロロベンゾイル)フェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジクロロ-3,4,5-トリ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シサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2,5-フェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-ビフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-エトキシビフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-2-ナフチルホスフィンオキシサイド、ビス(2-メチル-1-ナフトイル)-4-プロピルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2-クロル-1-ナフトイル)-2,5-ジメチルフェニルホスフィンオキシサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,6-トリメチルベンチルホスフィンオキシサイド等のビスアシルホスフィンオキシサイド化合物も、光重合開始剤(D)の具体例としてあげられる。

20

30

【0125】

さらに、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シサイド、2,4,6-トリメトキシベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシサイド等のアシルホスフィンオキシサイド化合物や、ビス(η 5-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス[2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)フェニル]チタニウム等のチタノセン化合物も、光重合開始剤(D)の具体例としてあげられる。

40

【0126】

さらに、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類や、メチルフェニルグリオキシレート、ベンゾインジメチルケタール、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の化合物も、光重合開始剤(D)の具体例としてあげられる。

なお、例えば、ベンゾ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等の水

50

索引抜タイプの光重合開始剤に対して優れた促進機能を有する、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどの一般的に光重合促進剤と呼ばれている化合物も、本明細書では光重合開始剤（D）に含まれるものと定義する。

【0127】

また、光重合開始剤（D）は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を併用することもできる。

上記の光重合開始剤（D）の中で好ましいものとしては、アシルフォスフィンオキシド化合物、ビスアシルフォスフィンオキシド化合物、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-メチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1, 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンがあげられる。

10

【0128】

そして、特に好ましい光重合開始剤（D）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シド、2, 4, 6-トリメトキシベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、及び1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンがあげられる。

これら好ましい光重合開始剤（D）についても、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0129】

20

また、光重合の後に熱重合を行う場合や、光重合と熱重合を同時に行う場合など、光重合と熱重合を併用する場合には、光重合開始剤（D）とともに有機過酸化物等の熱重合開始剤を併用してもよい。

不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、及びチオール化合物（C）の合計の含有量を100質量部とした場合、光重合開始剤（D）の含有量は0.01質量部以上10質量部以下であることが好ましく、0.1質量部以上7質量部以下であることがより好ましく、0.2質量部以上5質量部以下であることがさらに好ましい。

【0130】

〔5〕重合禁止剤

30

本実施形態の光硬化型マスク材用インキは、不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、チオール化合物（C）、及び光重合開始剤（D）を含有することに加えて、その保存安定性の向上のために、必要に応じて重合禁止剤を含有してもよい。

【0131】

重合禁止剤の具体例としては、4-メトキシフェノール、4-メトキシ-1-ナフトール、1, 4-ジメトキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシナフタレン、4-メトキシ-2-メチル-1-ナフトール、4-メトキシ-3-メチル-1-ナフトール、1, 4-ジメトキシ-2-メチルナフタレン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 2-ジヒドロキシ-4-メトキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシ-4-メトキシナフタレン、1, 4-ジヒドロキシ-2-メトキシナフタレン、1, 4-ジメトキシ-2-ナフトール、1, 4-ジヒドロキシ-2-メチルナフタレン、ピロガロール、2-メチルヒドロキノン、ターシャリーブチルヒドロキノン、4-メトキシフェノール、N-ニトロソーN-フェニルヒドロシアンアルミニウム等が挙げられる。これらの重合禁止剤は、1種を単独で使用してもよいし2種以上を組み合わせ併用してもよい。光硬化型マスク材用インキの保存安定性の観点から、重合禁止剤としては、4-メトキシフェノール、ピロガロールがより好ましい。

40

【0132】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキにおける重合禁止剤の含有量は特に限定されないが、光硬化型マスク材用インキの保存安定性の観点から、不飽和基含有化合物（A）、

50

(メタ)アクリロイル基含有化合物(B)、及びチオール化合物(C)の合計の含有量100質量部に対して1質量部未満であることが好ましく、0.05質量部以上0.8質量部以下であることがより好ましく、0.07質量部以上0.7質量部以下であることがさらに好ましい。

【0133】

〔6〕溶剤

本実施形態の光硬化型マスク材用インキは、その他の成分として溶剤を含有してもよいし、溶剤を含有しなくてもよいが、溶剤を実質的に含有しないことが好ましい。溶剤を含有しない場合は、ソルベントフリーであるため、本実施形態の光硬化型マスク材用インキによる環境悪化が生じにくい。

本実施形態の光硬化型マスク材用インキを製造する際に各成分に由来して不可避免的に溶剤が含まれてしまう場合であっても、溶剤の含有量は該光硬化型マスク材用インキ全体の2質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは1質量%以下であり、特に好ましくは0.5質量%以下である。

【0134】

〔7〕光硬化型マスク材用インキに添加し得るその他の成分

本実施形態の光硬化型マスク材用インキは、不飽和基含有化合物(A)、(メタ)アクリロイル基含有化合物(B)、チオール化合物(C)、及び光重合開始剤(D)を含有することに加えて、任意成分である重合禁止剤を含有してもよく、さらに、本発明の目的を損なわない範囲内であれば、その他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、レオロジーコントロール剤、消泡剤、着色剤等を挙げることができる。

【0135】

レオロジーコントロール剤とは、一般的には塗料に添加することにより塗料のレオロジー物性をコントロールする作用を奏する添加剤をいい、チクソトロピック剤、沈降防止剤、タレ止め剤、増粘剤等の各種の名称で呼ばれるものである。

レオロジーコントロール剤には無機系レオロジーコントロール剤と有機系レオロジーコントロール剤があり、いずれのレオロジーコントロール剤でも使用することができる。

【0136】

無機系レオロジーコントロール剤としては、アエロジル(登録商標)に代表されるフェームドシリカ等を挙げることができる。

有機系レオロジーコントロール剤としては、脂肪酸アמיד系レオロジーコントロール剤や、エチルセルロース系レオロジーコントロール剤等を挙げることができる。脂肪酸アמיד系レオロジーコントロール剤は、市販品として容易に入手することもでき、その例としては、楠本化成株式会社製のディスパロン(登録商標)6500、ディスパロン(登録商標)6650、ディスパロン(登録商標)6700等を挙げることができる。エチルセルロース系レオロジーコントロール剤は、市販品として容易に入手することもでき、その例としては、ダウ・ケミカル社製のETHOCCEL(登録商標)45、ETHOCCEL(登録商標)100、ETHOCCEL(登録商標)200等を挙げることができる。

【0137】

これらレオロジーコントロール剤の配合量は特に限定されないが、光硬化型マスク材用インキの印刷性の観点から、不飽和基含有化合物(A)、(メタ)アクリロイル基含有化合物(B)、及びチオール化合物(C)の総量100質量部に対して、10質量部未満であることが好ましく、0.1質量部以上5質量部以下であることがより好ましい。

本実施形態の光硬化型マスク材用インキの25.0℃における粘度は、1Pa・s以上200Pa・s以下であることが好ましく、10Pa・s以上150Pa・s以下であることがより好ましく、30Pa・s以上130Pa・s以下であることがさらに好ましい。

【0138】

なお、本明細書に記載の粘度は、回転型粘度計により測定した粘度である。例えば、Brookfield社製のコーン／プレート型粘度計(型式：DV-II+Pro、スピ

10

20

30

40

50

ドルの型番：C P E－52）に、光硬化型マスク材用インキを約0.5ml装填して、温度25.0℃、回転速度3.0rpmの条件で粘度を測定し、測定開始から7分経過後に測定された粘度を光硬化型マスク材用インキの粘度とすることができる。

【0139】

光硬化型マスク材用インキの粘度が1Pa・s以上200Pa・s以下の範囲内であれば、基材へ印刷した後の光硬化型マスク材用インキの流れ出しが大きくなりやすく、光硬化型マスク材用インキの基材への転写性も良好であり、ボイドやピンホールの発生も抑制できる。

また、本実施形態の光硬化型マスク材用インキのチクソトロピー指数は、1.1以上2.5以下の範囲内であることが好ましく、1.1以上2.0以下の範囲内であることがより好ましく、1.1以上1.5以下の範囲内であることがさらに好ましい。

10

【0140】

なお、本明細書に記載のチクソトロピー指数は、以下のようにして算出した値である。すなわち、上記のコーン／プレート型粘度計に光硬化型マスク材用インキを約0.5ml装填して、温度25.0℃、回転速度0.1rpmの条件で粘度を測定し、測定開始から7分経過後に測定された粘度の値を、上記のコーン／プレート型粘度計に光硬化型マスク材用インキを約0.5ml装填して、温度25.0℃、回転速度1.0rpmの条件で粘度を測定し、測定開始から7分経過後に測定された粘度の値で除した値である。

【0141】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキは、消泡剤を含有することができる。消泡剤の具体例としては、BYK－077（ビッケミー・ジャパン社製）、SNデフォーマー470（サンノプロ株式会社製）、TSA750S（GE東芝シリコン社製）、シリコンオイルSH－203（東レ・シリコン社製）等のシリコン系消泡剤や、ダッポーSN－348（サンノプロ株式会社製）、ダッポーSN－354（サンノプロ株式会社製）、ダッポーSN－368（サンノプロ株式会社製）等のアクリル重合体系消泡剤や、サーフィノールDF－110D（日信化学工業株式会社製）、サーフィノールDF－37（日信化学工業株式会社製）等のアセチレンジオール系消泡剤や、FA－630（信越化学工業株式会社製）等のフッ素含有シリコン系消泡剤等を挙げることができる。

20

【0142】

〔8〕光硬化型マスク材用インキの調製

30

本実施形態の光硬化型マスク材用インキは、不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、チオール化合物（C）、及び光重合開始剤（D）、並びに、必要に応じて重合禁止剤、酸化防止剤、及びその他の成分を適宜混合して調製することができる。

【0143】

不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、チオール化合物（C）、及び光重合開始剤（D）は、それぞれ1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、それぞれの成分の配合量は前述の通りである。

本実施形態の光硬化型マスク材用インキの調製方法は特に限定されるものではなく、不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、チオール化合物（C）、光重合開始剤（D）をはじめとする光硬化型マスク材用インキの各原料を混合、分散できる方法であればよい。混合、分散する方法の例としては、以下の各方法が挙げられる。

40

（イ）各原料をガラスビーカー、缶、プラスチックカップ、アルミカップ等の容器に装入し、攪拌棒、へら等により混練する。

（ロ）各原料をダブルヘリカルリボン翼、ゲート翼等により混練する。

（ハ）各原料をプラネタリーミキサーにより混練する。

（ニ）各原料をビーズミルにより混練する。

（ホ）各原料を3本ロールにより混練する。

（ヘ）各原料をエクストルーダー型混練押し出し機により混練する。

50

(ト) 各原料を自転・公転ミキサーにより混練する。

【0144】

各原料の添加、混合は任意の順序で行うことができ、全原料を同時に添加してもよいし、逐次に添加してもよい。

光重合開始剤(D)を使用する際には、上記各原料の取扱、混合等の硬化前の処理を、光重合開始剤(D)が感光する吸収波長の光を遮断するフィルターを通した照明下、又は、光重合開始剤(D)が感光する吸収波長の光の非照射下など、硬化処理以前に光重合開始剤(D)が作用しない条件下で行うことができる。

【0145】

また、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物を微パターンのマスク材として使用する場合には、光硬化型マスク材用インキの印刷法としてスクリーン印刷法を好ましく用いることができるが、スクリーン印刷法での印刷性を良好にするためには、光硬化型マスク材用インキが一定範囲のチクソトロピー指数を有することが望ましい。なお、ここでいう「チクソトロピー指数」とは、前述した通りである。

【0146】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキの印刷性を良好にするためには、光硬化型マスク材用インキの25℃でのチクソトロピー指数が1.1以上5.0以下の範囲内であることが好ましく、1.5以上4.5以下の範囲内であることがより好ましく、1.7以上4.0以下の範囲内であることがさらに好ましい。

光硬化型マスク材用インキの25℃でのチクソトロピー指数が1.1以上2.5以下の範囲内であれば、印刷された光硬化型マスク材用インキが流動してしまうことが抑制されるため、一定の厚さを有する光硬化型マスク材用インキの塗膜を形成することが容易となる。その結果、印刷パターンを維持しやすくなるとともに、印刷された光硬化型マスク材用インキの塗膜の消泡性も良好に維持できる。

【0147】

〔9〕光硬化型マスク材用インキの硬化方法及び硬化物

本実施形態の光硬化型マスク材用インキに対して、該光硬化型マスク材用インキが感光可能な光を照射することによって、光硬化型マスク材用インキが硬化して硬化物が得られる。硬化時に使用する光は、光重合開始剤(D)が感光可能な光である必要があり、具体例としては可視光線、紫外線、近赤外線が挙げられる。

【0148】

紫外線や可視光線により本実施形態の光硬化型マスク材用インキを硬化させる際の光源としては、種々のものを使用することができる。例えば、ブラックライト、UV-LEDランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、ハロゲンランプが挙げられる。

ここでブラックライトとは、可視光線と300nm以下の波長の紫外線とをカットした特殊外管ガラスに近紫外発光蛍光体を被着し、300nm以上430nm以下(ピーク350nm付近)の波長の近紫外線だけを放射するランプのことである。また、UV-LEDランプとは、紫外線を発する発光ダイオードを使用したランプのことである。これら光源のうち、高圧水銀ランプ及びメタルハライドランプが、硬化性の観点から好ましい。また、ランニングコスト等の経済性を考慮すると、LEDランプ(UV-LEDランプ)が好ましい。

【0149】

光の照射量は、本実施形態の光硬化型マスク材用インキを硬化させるのに十分な量であればよく、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの組成、使用量、厚さ、形成する硬化物の形状などに応じて選択することができる。例えば、本実施形態の光硬化型マスク材用インキを塗布して形成した塗布膜に対して波長365nmの紫外線を照射する場合は、好ましくは100mJ/cm²以上5000mJ/cm²以下の露光量、より好ましくは300mJ/cm²以上3000mJ/cm²以下の露光量を採用することができる。

【0150】

本実施形態の光硬化型マスク材用インキを例えば基材上に塗布して塗布膜を形成する場合の塗布（塗工）方法は、特に限定されない。例えば、スプレー法やディップ法その他、ナチュラルコーター、カーテンフローコーター、コンマコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、キスロール、スクイーズロール、リバースロール、エアブレード、ナイフベルトコーター、フローティングナイフ、ナイフオーバーロール、ナイフオンブランケット、インクジェット印刷機、スクリーン印刷機等を用いた方法が挙げられる。ただし、光硬化型マスク材用インキの硬化物を微細パターンの保護膜として用いる場合には、印刷パターンを精度よく制御できる点において、スクリーン印刷機が最も好ましい。

【0151】

次に、本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物を含む配線の保護膜（マスク材）及びその保護膜の製造方法について説明する。

本実施形態の光硬化型マスク材用インキの硬化物を含む配線の保護膜（マスク材）の製造方法は、以下の工程1及び工程2を含む。

<工程1>

配線を有する基板上に、本実施形態の光硬化型マスク材用インキを印刷する工程。

【0152】

<工程2>

工程1において基板上に印刷された光硬化型マスク材用インキの印刷部分の一部又は全部に、光硬化型マスク材用インキに含有される光重合開始剤（D）のうち少なくとも1種が重合性のラジカル種を発生することのできる波長の光を照射することにより、光硬化型マスク材用インキを硬化させる工程。

【0153】

工程1は、本実施形態の光硬化型マスク材用インキを印刷して塗膜を得る工程である。印刷方法に特に制限はなく、例えば、スクリーン印刷法、ロールコーター法、スプレー法、カーテンコーター法等によってプリント配線基板の全面に塗布して塗膜を得ることができる。印刷物の形状パターンをコントロールするという観点では、スクリーン印刷法が好ましい。

【0154】

工程2は、工程1で得られた塗膜の一部又は全部に、光重合開始剤（D）の少なくとも1種が重合性のラジカル種を発生することのできる波長の光を照射することにより、光硬化型マスク材用インキを硬化させる工程である。

工程2で使用される光は、具体的には可視光線、紫外線、近赤外線を使用することができるが、一般的には、紫外線、可視光線を含む光を使用する場合が多く且つ好ましい。特に好ましくは、紫外線を含むことである。

【0155】

照射される光が紫外線や可視光線である場合は、硬化のための照射光源に特に制限はなく、例えば、ブラックライト、UV-LEDランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電ランプ、ハロゲンランプなどを用いることができる。

この際の光の照射量（露光量）は、光硬化型マスク材用インキの組成等により異なるが、波長365nmの紫外線を照射する場合は、 100 mJ/cm^2 以上 5000 mJ/cm^2 以下の範囲内であることが好ましく、 300 mJ/cm^2 以上 3000 mJ/cm^2 以下の範囲内であることがより好ましい。

【0156】

また、保護膜（マスク材）の厚さは、用途に応じ適宜設定すればよいが、一般的には、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

なお、本実施形態は本発明の一例を示したものであって、本発明は本実施形態に限定されるものではない。また、本実施形態には種々の変更又は改良を加えることが可能であり

10

20

30

40

50

、その様な変更又は改良を加えた形態も本発明に含まれ得る。

【実施例】

【0157】

以下に実施例及び比較例を示して、本発明をより詳細に説明する。不飽和基含有化合物（A）、（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）、チオール化合物（C）、及び光重合開始剤（D）等の各種原料を混合して、実施例1～21及び比較例1～6の光硬化型マスク材用インキを調製した。光硬化型マスク材用インキの調製に用いた各種原料について、以下に説明する。

【0158】

なお、ヨウ素価は、JIS K0070に規定の方法に準拠して測定した。また、光硬化型マスク材用インキの粘度は、以下の方法により測定した。すなわち、Brookfield社製のコーン／プレート型粘度計（型式：DV-II+Pro、スピンドルの型番：CPE-52）に、光硬化型マスク材用インキを約0.5ml装填して、温度25.0℃、回転速度3.0rpmの条件で粘度を測定し、測定開始から7分経過後に測定された粘度を光硬化型マスク材用インキの粘度とした。

【0159】

（i）不飽和基含有化合物（A）

不飽和基含有化合物（A）として、以下の9つの化合物A1～A9を用いた。

（A1）ジアリルイソフタレート（株式会社大阪ソーダ製、ヨウ素価206）。以下「DAIP」と記すこともある。

（A2）トリメチロールプロパンジアリルエーテル（株式会社大阪ソーダ製のネオアリルT-20）。以下「ネオアリルT-20」と記すこともある。

（A3）トリアリルイソシアヌレート（日本化成株式会社製）。以下「TAIC」と記すこともある。

【0160】

（A4）ジアリルフタレート（株式会社大阪ソーダ製）。以下「DAP」と記すこともある。

（A5）ジエチレングリコールビスアリルカーボネート。以下「DEGAC」と記すこともある。

（A6）後述する合成例4により合成したアルケニルエステルであるジイソプレニルスクシナート。以下「DIPS」と記すこともある。

（A7）後述する合成例5により合成したアルケニルエステルであるジメタリルアジベート。以下「DMA」と記すこともある。

（A8）後述する合成例7により合成したアルケニルエステル。以下「アリルエステル化合物1」と記すこともある。

（A9）後述する合成例8により合成したアルケニルエステル。以下「アリルエステル化合物2」と記すこともある。

【0161】

（ii）（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）

（メタ）アクリロイル基含有化合物（B）として、以下の8つの化合物B1～B8を用いた。

（B1）ビスフェノールAグリシジルエーテルアクリル酸付加物（共栄社化学株式会社製のエポキシエステル3000A）。以下「エポキシエステル3000A」と記すこともある。

（B2）2-アクリロイロキシエチルコハク酸（共栄社化学株式会社製のHOA-MS）。以下「HOA-MS」と記すこともある。

（B3）2-アクリロイロキシエチルフタル酸（共栄社化学株式会社製のHOA-MPL）。以下「HOA-MPL」と記すこともある。

（B4）後述する合成例1により合成したカルボキシ基含有エポキシアクリレート。以下「カルボキシ基含有アクリレート1」と記すこともある。

(B5) 後述する合成例2により合成したカルボキシ基含有エポキシアクリレート。
以下「カルボキシ基含有アクリレート2」と記すこともある。

(B6) 後述する合成例3により合成したカルボキシ基含有エポキシアクリレート。
以下「カルボキシ基含有アクリレート3」と記すこともある。

(B7) 後述する合成例3'により合成したカルボキシ基含有エポキシアクリレート。
以下「カルボキシ基含有アクリレート4」と記すこともある。

(B8) イソシアヌル酸エチレノキシド変性トリアクリレート（東亜合成株式会社製のM-315）。以下「M-315」と記すこともある。

【0162】

(iii) チオール化合物 (C)

10

チオール化合物 (C) として、以下の3つの化合物C1～C3を用いた。

(C1) ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)（昭和電気株式会社製のPE-1）。以下「PE-1」と記すこともある。

(C2) ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート（淀化学株式会社製のPETG、チオール当量119 g/eq）。以下「PETG」と記すこともある。

(C3) トリメチロールプロパントリスチオグリコレート（淀化学株式会社製のTMTG）。以下「TMTG」と記すこともある。

【0163】

(iv) 光重合開始剤 (D)

20

光重合開始剤 (D) として、以下の化合物D1を用いた。

(D1) 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド（BASF社製のIRGACURE TPO）。以下「IRGACURE TPO」と記すこともある。

【0164】

(v) レオロジーコントロール剤

レオロジーコントロール剤として、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドによって処理したフュームドシリカ（日本アエロジル株式会社製のAerossil（登録商標）R-974）を用いた。以下「アエロジル」と記すこともある。

【0165】

30

(vi) 消泡剤

消泡剤として、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製のシリコン系消泡剤TSA-750Sを用いた。以下「TSA-750S」と記すこともある。

(vii) 重合禁止剤

重合禁止剤として、ピロガロールを用いた。

以下に、前述したカルボキシ基含有エポキシアクリレートの合成例1、2、3、3'と、アルケニルエステルの合成例4、5、7、8について説明する。

【0166】

(合成例1)

温度計、塩化カルシウム管付還流冷却器、及び攪拌機を装着した容量1リットルの四口セパラブルフラスコに、ビスフェノールA系エポキシ樹脂のアクリル酸付加物であるエポキシアクリレート（50℃での粘度：217.0 dPa・s）250.0 gと、ヘキサヒドロ無水フタル酸132.5 gと、4-メトキシフェノール0.1 gと、トリフェニルフォスフィン0.75 gとを投入し、オイルバスを用いて四口セパラブルフラスコ内の温度を80℃に昇温した。

40

【0167】

四口セパラブルフラスコの内温を78～82℃に維持しつつ、四口セパラブルフラスコの内容物を攪拌して、反応を2時間行った。その後、オイルバスを用いて四口セパラブルフラスコの内温を120℃に昇温し、そのまま3時間反応を継続して、エポキシポリ（メタ）アクリレートの環状カルボン酸無水物付加体であるカルボキシ基含有エポキシアクリ

50

レート（カルボキシ基含有アクリレート1）を得た。このカルボキシ基含有アクリレート1の酸価は、116mg KOH/gであった。

【0168】

（合成例2）

温度計、塩化カルシウム管付還流冷却器、及び攪拌機を装着した容量1リットルの四口セパラブルフラスコに、ビスフェノールA系エポキシ樹脂のアクリル酸付加物であるエポキシアクリレート（50℃での粘度：217.0 dPa・s）250.0gと、無水コハク酸75.0gと、4-メトキシフェノール0.1gと、トリフェニルホスフィン0.65gとを投入し、オイルバスを用いて四口セパラブルフラスコ内の温度を70℃に昇温した。

10

【0169】

四口セパラブルフラスコの内温を70～75℃に維持しつつ、四口セパラブルフラスコの内容物を攪拌して、反応を2時間行った。その後、オイルバスを用いて四口セパラブルフラスコの内温を120℃に昇温し、そのまま3時間反応を継続して、エポキシポリ（メタ）アクリレートの環状カルボン酸無水物付加体であるカルボキシ基含有エポキシアクリレート（カルボキシ基含有アクリレート2）を得た。このカルボキシ基含有アクリレート2の酸価は、117mg KOH/gであった。

【0170】

（合成例3）

温度計、塩化カルシウム管付還流冷却器、及び攪拌機を装着した容量1リットルの四口セパラブルフラスコに、ビスフェノールA系エポキシ樹脂のアクリル酸付加物であるエポキシアクリレート（50℃での粘度：217.0 dPa・s）250.0gと、3-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸及び4-メチルヘキサヒドロ無水フタル酸の混合物157.5gと、4-メトキシフェノール0.1gと、トリフェニルホスフィン0.80gとを投入し、オイルバスを用いて四口セパラブルフラスコ内の温度を70℃に昇温した。

20

【0171】

四口セパラブルフラスコの内温を70～75℃に維持しつつ、四口セパラブルフラスコの内容物を攪拌して、反応を2時間行った。その後、オイルバスを用いて四口セパラブルフラスコの内温を120℃に昇温し、そのまま3時間反応を継続して、エポキシポリ（メタ）アクリレートの環状カルボン酸無水物付加体であるカルボキシ基含有エポキシアクリレート（カルボキシ基含有アクリレート3）を得た。このカルボキシ基含有アクリレート3の酸価は、118mg KOH/gであった。

30

【0172】

（合成例3'）

温度計、塩化カルシウム管付還流冷却器、及び攪拌機を装着した容量1リットルの四口セパラブルフラスコに、ビスフェノールA系エポキシ樹脂のアクリル酸付加物であるエポキシアクリレート（50℃での粘度：217.0 dPa・s）200.0gと、無水コハク酸78.0gと、4-メトキシフェノール0.1gと、トリフェニルホスフィン0.65gとを投入し、オイルバスを用いて四口セパラブルフラスコ内の温度を70℃に昇温した。

40

【0173】

四口セパラブルフラスコの内温を70～75℃に維持しつつ、四口セパラブルフラスコの内容物を攪拌して、反応を2時間行った。その後、オイルバスを用いて四口セパラブルフラスコの内温を120℃に昇温し、そのまま3時間反応を継続して、エポキシポリ（メタ）アクリレートの環状カルボン酸無水物付加体であるカルボキシ基含有エポキシアクリレート（カルボキシ基含有アクリレート4）を得た。このカルボキシ基含有アクリレート4の酸価は、150mg KOH/gであった。

【0174】

（合成例4）

攪拌機及びディーンスターク装置付き還流冷却器を装着した容量2リットルの三口丸底

50

フラスコに、無水コハク酸（東京化成株式会社製）380.3 gと、イソプレノール（株式会社クラレ製）851.0 gと、トルエン600 gと、p-トルエンスルホン酸13.3 gとを投入し、温度を70℃に調整したオイルバスで加熱しながら、三口丸底フラスコの内容物を攪拌して、反応を2時間行った。その後、攪拌したまま、オイルバスの温度を125℃に昇温し、反応を継続した。反応中に生成する水は、ディーンスターク装置を用いて三口丸底フラスコから除去した。

【0175】

反応を13時間続けた後に反応を終了し、三口丸底フラスコ内の溶液を容量3リットルの分液ロートに移した。その後、濃度5質量%の水酸化ナトリウム水溶液100 gを分液ロートに入れ、分液ロートを振盪したら、液が水相と有機相の2相に分離するまで静置した。分離した水相を除去したら、濃度1質量%の水酸化ナトリウム水溶液200 gを分液ロートに入れ、上記と同様に振盪、静置、水相除去の操作を行った。次に、濃度1質量%の塩化ナトリウム水溶液200 gを分液ロートに入れ、上記と同様に振盪、静置、水相除去を行うという操作を2回繰り返した。

10

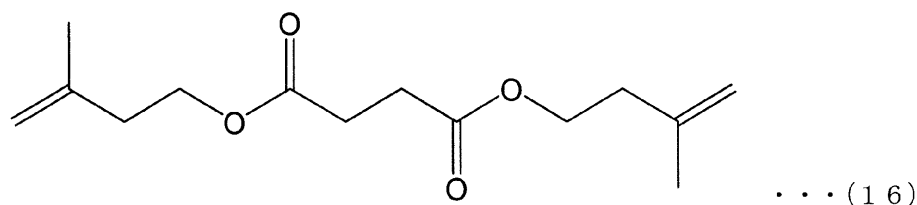
【0176】

分液ロートから有機相を取り出し、エバポレーターを用いて有機相からトルエン及び過剰のイソプレノールを留去した。そして、蒸留装置を用いて、トルエン及び過剰のイソプレノールを留去した有機相の減圧蒸留を行い、870 gの無色透明液体を得た。この無色透明液体は、式(16)で表されるジイソプレニルスクシナートである。

20

【0177】

【化17】



【0178】

(合成例5)

攪拌機及びディーンスターク装置付き還流冷却器を装着した容量2リットルの三口丸底フラスコに、アジピン酸（東京化成株式会社製）511.5 gと、メタリルアルコール（東京化成株式会社製）656.2 gと、トルエン600 gと、p-トルエンスルホン酸13.3 gとを投入し、温度を125℃に調整したオイルバスで加熱しながら、三口丸底フラスコの内容物を攪拌して、反応を行った。反応中に生成する水は、ディーンスターク装置を用いて三口丸底フラスコから除去した。

30

【0179】

反応を15時間続けた後に反応を終了し、三口丸底フラスコ内の溶液を容量3リットルの分液ロートに移した。その後、濃度5質量%の水酸化ナトリウム水溶液100 gを分液ロートに入れ、分液ロートを振盪したら、液が水相と有機相の2相に分離するまで静置した。分離した水相を除去したら、濃度1質量%の水酸化ナトリウム水溶液200 gを分液ロートに入れ、上記と同様に振盪、静置、水相除去の操作を行った。次に、濃度1質量%の塩化ナトリウム水溶液200 gを分液ロートに入れ、上記と同様に振盪、静置、水相除去を行うという操作を2回繰り返した。

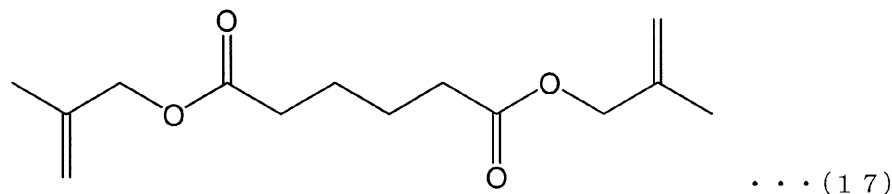
40

【0180】

分液ロートから有機相を取り出し、エバポレーターを用いて有機相からトルエン及び過剰のメタリルアルコールを留去した。そして、蒸留装置を用いて、トルエン及び過剰のメタリルアルコールを留去した有機相の減圧蒸留を行い、801 gの無色透明液体を得た。この無色透明液体は、式(17)で表されるジメタリルアジペートである。

【0181】

【化 18】



【0182】

(合成例6)

攪拌機及びディーンスターク装置付き還流冷却器を装着した容量2リットルの三口丸底フラスコに、無水コハク酸（東京化成株式会社製）380.3gと、アリルアルコール（昭和電工株式会社製）581.0gと、トルエン600gと、p-トルエンスルホン酸13.3gとを投入し、温度を70℃に調整したオイルバスで加熱しながら、三口丸底フラスコの内容物を攪拌して、反応を2時間行った。その後、攪拌したまま、オイルバスの温度を125℃に昇温し、反応を継続した。反応中に生成する水は、ディーンスターク装置を用いて三口丸底フラスコから除去した。

【0183】

反応を13時間続けた後に反応を終了し、三口丸底フラスコ内の溶液を容量3リットルの分液ロートに移した。その後、濃度5質量%の水酸化ナトリウム水溶液100gを分液ロートに入れ、分液ロートを振盪したら、液が水相と有機相の2相に分離するまで静置した。分離した水相を除去したら、濃度1質量%の水酸化ナトリウム水溶液200gを分液ロートに入れ、上記と同様に振盪、静置、水相除去の操作を行った。次に、濃度1質量%の塩化ナトリウム水溶液200gを分液ロートに入れ、上記と同様に振盪、静置、水相除去を行うという操作を2回繰り返した。

分液ロートから有機相を取り出し、エバポレーターを用いて有機相からトルエン及び過剰のアリルアルコールを留去した。そして、蒸留装置を用いて、トルエン及び過剰のアリルアルコールを留去した有機相の減圧蒸留を行い、630gの無色透明液体を得た。この無色透明液体はコハク酸ジアリルである。

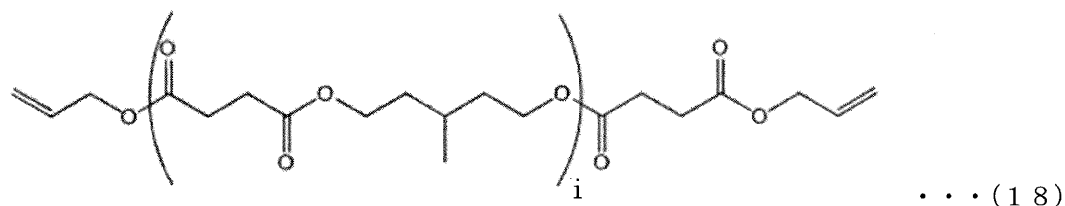
【0184】

(合成例7)

蒸留装置を装着した容量1リットルの三口フラスコに、合成例6で合成したコハク酸ジアリル396.4gと、3-メチル-1,5-ペンタンジオール118.2gと、ジオクチル錫オキサイド0.26gとを仕込み、窒素気流下で180℃に加熱して、生成するアリルアルコールを留去した。アリルアルコールが105g程度留出したところで、反応系内を1.33kPaまで減圧し、アリルアルコールの留出速度を速めた。理論量のアリルアルコールが留出した後に、さらに1時間加熱し、さらに温度180℃、圧力0.13kPaで1時間保持したら、反応系内を冷却して、398.5gのアルケニルエステルを得た。このアルケニルエステルは、式(18)で表されるアリルエステル化合物1である。式(18)中のiは0又は1以上の整数であり、且つ、iの平均値は1である。

【0185】

【化 19】



【0186】

(合成例8)

蒸留装置を装着した容量1リットルの三口フラスコに、合成例6で合成したコハク酸ジ

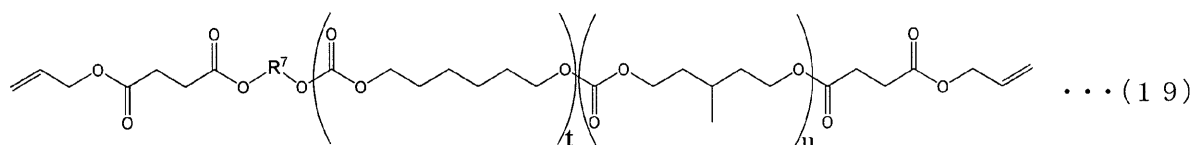
アリル 396.4 g と、ポリカーボネートジオール 500.3 g と、ジオクチル錫オキサイド 0.7 g を仕込み、窒素気流下で 170℃ に加熱して、生成するアリルアルコールを留去した。このポリカーボネートジオールの原料であるジオールは、1,6-ヘキサンジオールと 3-メチル-1,5-ペンタンジオールであり、そのモル比は 1,6-ヘキサンジオール：3-メチル-1,5-ペンタンジオール＝10：90 である。また、このポリカーボネートジオールの水酸基価は 224.3 mg KOH/g である。

【0187】

アリルアルコールが 105 g 程度留出したところで、反応系内を 1.33 kPa まで減圧し、アリルアルコールの留出速度を速めた。理論量のアリルアルコールが留出した後に、さらに 1 時間加熱し、さらに温度 170℃、圧力 0.13 kPa で 1 時間保持したら、反応系内を冷却して、781.0 g のアルケニルエステルを得た。このアルケニルエステルは、式 (19) で表されるアリルエステル化合物 2 である。式 (19) 中の R^7 は、ヘキシレン基又は 3-メチルペンチレン基を示す。また、式 (19) 中の j 及び k は、それぞれ独立に 0 又は 1 以上の整数を示す。

【0188】

【化 20】



次に、上記の各原料を配合して光硬化型マスク材用インキを調製した例について説明する。

【0189】

(実施例 1)

不飽和基含有化合物 (A) であるジアリルイソフタレート 19.6 質量部と、(メタ)アクリロイル基含有化合物 (B) であるエポキシエステル 3000A 41.5 質量部と、アクリロイル基含有化合物 (B) である HOA-MS 20 質量部と、チオール化合物 (C) である PETG 18.9 質量部と、光重合開始剤 (D) である IRGACURE TPO 2.0 質量部と、レオロジーコントロール剤であるアエロジル 3 質量部と、消泡剤である TSA-750S 0.5 質量部と、重合禁止剤であるピロガロール 0.2 質量部とを、株式会社シンキー製の自転公転型攪拌機あわとり練太郎 ARE 310 を用いて混合して、光硬化型マスク材用インキを調製した。

【0190】

得られた光硬化型マスク材用インキの 25℃での粘度は 25000 mPa・s であった。また、光硬化型マスク材用インキの全体の酸価は 49.1 mg KOH/g であった。なお、ここでの「光硬化型マスク材用インキの全体」とは、光硬化型マスク材用インキを構成する成分の総量を意味し、例えば、実施例 1 の場合には、DAIP、エポキシエステル 3000A、HOA-MS、PETG、IRGACURE TPO、Aerosil (登録商標) R-974、TSA-750S 及びピロガロールの総量を意味する。さらに、光硬化型マスク材用インキのチオール／エン比 (すなわち、光硬化型マスク材用インキが有するメルカプト基の数と不飽和基含有化合物 (A) が有する不飽和基 (炭素-炭素二重結合) の数との比である。) は 1.00 であった。これら光硬化型マスク材用インキの粘度、酸価、及びチオール／エン比を表 1、2 に示す。

【0191】

【表 1】

		実施例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
配合*)	不飽和基含有化合物 (A)	DAIP	19.6							14.9		13.5		13.5
		ネオアリルト-20							9.1					
		TAIC									12			
		DAP		19.6	14.6	18.9	18.9	9.4	9.1				13.5	
		DEGAC										8		
		DIPS											7.4	
		DMA												7.4
		アリルエステル化合物1												
		アリルエステル化合物2												
		エポキシエステル3000A	41.5	46.5	35	30	30			15	15			
配合*)	(メタ)アクリロイル 基含有化合物(B)	HOA-MS	20	15				25						
		HOA-MPL			20	12	12		12					
		カルボキシ基含有アクリレート1												
		カルボキシ基含有アクリレート2												
		カルボキシ基含有アクリレート3												
		カルボキシ基含有アクリレート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	9.5	19.8	15.1	18			
評価	チオール化合物(C)		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	光重合開始剤(D)	IRGACURE TPO	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	レオジン-コントロール剤	アエロジル	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	消泡剤	TSA-750S	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	重合禁止剤	ピロガロール	1.00	1.00	1.02	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	チオール/エン比		49.1	36.8	40.2	46.1	46.2	46.4	79.0	60.4	60.4	60.4	61.0	61.0
	酸価(mgKOH/g)		25000	30000	15000	45000	46000	44000	40000	110000	125000	72000	78000	80000
	粘度(mPa・s)													

*) 各成分の配合の単位は質量部である。

【表 2】

		実施例										比較例					
		14	15	16	17	18	19	20	21	1	2	3	4	5	6		
配合*)	不飽和基含有化合物 (A)	DAIP	11.7	10		10					18						
		ネオアリルト-20															
		TAIC	7	10	10	10											
		DAP															
		DEGAC						19.6	11.6						50		
		DIPS															
		DMA						10									
		アリルエステル化合物1					19.6										
		アリルエステル化合物2						19.6									
	エポキシエステル3000A	20						46.5		65	80	60	75	65			
	HOA-MS							15	21.6			20	5				
	HOA-MPL																
	(メタ)アクリロイル 基含有化合物(B)	カルボキシ基含有アクリレート1	40														
		カルボキシ基含有アクリレート2				62	64.4	51.9									
カルボキシ基含有アクリレート3			62	52													
カルボキシ基含有アクリレート4																	
M-315				15										15			
チオール化合物(C)	PE-1		18	23	18	16	18.5					10	10				
	PETG	21.3						18.9		17	20	10	10	10	50		
	TMTG													10			
	光重合開始剤(D)	IRGACURE TPO	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2		
	レオゾームコントロール剤	アエロジル	3	3	3	3	3	0	3	3	3	3	3	3	3		
消泡剤	TSA-750S	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
	重合禁止剤	ピロガロール	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0								
	チオール/エン比		1.00	1.57	0.73	1.57	1.00	0.00	1.00	1.02					0.87		
評価	酸価(mgKOH/g)	43.9	69.2	58.1	68.6	71.3	57.4	38.2	130.1			49.2	12.3				
	粘度(mPa・s)	65000	93000	134000	110000	130000	100000	30000	100000	54000	87000	50000	113000	102000	1500		

*) 各成分の配合の単位は質量部である。

(実施例 2 ～ 2 1 及び比較例 1 ～ 6)

各原料の種類及び配合量を表 1、2 に示す通りに変更した点以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、実施例 2 ～ 2 1 及び比較例 1 ～ 6 の光硬化型マスク材用インキをそれぞれ調製した。表 1、2 における各原料の配合量の数値は、質量部を示す。実施例 2 ～ 2 1 及び比較例 1 ～ 6 の光硬化型マスク材用インキの粘度、酸価、及びチオール／エン比は、表 1、2 に示す通りである。

次に、上記のようにして得られた実施例 1 ～ 2 1 及び比較例 1 ～ 6 の光硬化型マスク材用インキの保存安定性と、実施例 1 ～ 2 1 及び比較例 1 ～ 6 の光硬化型マスク材用インキの硬化物の錫メッキ耐性及びアルカリ剥離性をそれぞれ評価し、結果を表 3 に示す。以下に評価方法を説明する。

【0194】

(保存安定性の評価方法)

光硬化型マスク材用インキを室温 (2 3 ℃) で 3 日間放置し、不均化又はゲル化が生じているか否かを目視で確認した。不均化及びゲル化が 3 日以上生じなかった場合は、保存安定性が優れていると評価し、表 3 においては「A」と示す。3 日経過する以前の段階で増粘した場合は、保存安定性が劣っていると評価し、表 3 においては「B」と示す。3 日経過する以前の段階で硬化した場合は、保存安定性が特に劣っていると評価し、表 3 においては「C」と示す。

【0195】

(錫メッキ耐性の評価方法)

バーコーターを用いて、銅／ポリイミド積層基板 (住友金属鉱山株式会社製のエスパーフレックス) 上に光硬化型マスク材用インキを厚さ 2 0 μ m の膜状に塗布した。そして、光硬化型マスク材用インキの膜に、アイグラフィックス社製のコンベア型 UV 照射機 EC S - 4 0 1 1 G X (高圧水銀ランプ) を用いて露光量 2 J / c m ² の UV 光を照射して硬化させ、厚さ 2 0 μ m の層状の硬化物からなる塗膜が被覆された銅／ポリイミド積層基板を得た。

【0196】

得られた銅／ポリイミド積層基板を濃度 5 質量 % の硫酸水溶液で洗浄処理した後に、石原ケミカル株式会社製の無電解錫メッキ液 5 8 0 M 1 2 Z 中に 6 0 ℃ で 4 分間浸漬して、錫メッキ処理を施した。銅／ポリイミド積層基板を無電解錫メッキ液から取り出し、温水での洗浄を繰り返した後に、送風式恒温乾燥機を用いて 1 2 0 ℃ で 9 0 分間加熱して、共晶処理を施した。

【0197】

上記錫メッキ処理において、銅／ポリイミド積層基板からの塗膜の剥がれがあるか否かを目視で確認し、塗膜の剥がれがなかったものを「A」、塗膜の剥がれがあったものを「C」と評価した。

また、上記錫メッキ処理後に、株式会社キーエンス製のマイクロスコープ V H X - 9 0 0 を用いて、塗膜と銅との間に錫メッキが潜り込んでいるか否かを観察し、潜り込みがなかったものを「A」、潜り込みはあるが 1 m m 未満のものを「B」、1 m m 以上の潜り込みがあったものを「C」と評価した。

【0198】

(アルカリ剥離性の評価方法)

上記錫メッキ処理後に、銅／ポリイミド積層基板を温度 5 0 ℃ 、濃度 1 0 質量 % の水酸化ナトリウム水溶液中に 1 0 分間浸漬した。そして、塗膜が銅／ポリイミド積層基板から剥離又は溶解し、銅／ポリイミド積層基板上に塗膜が残らなかった場合は「A」、塗膜が残った場合は「C」と評価した。

【0199】

10

20

30

40

【表 3】

	実施例																					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
保存安定性	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
錫メッキ耐性(剥がれ)	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
錫メッキ耐性(潜り込み)	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	C
アルカリ剥離性	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

10

20

30

40

【0200】

表3の結果より、実施例1～21の光硬化型マスク材用インキは、比較例1～6の光硬化型マスク材用インキに比べて保存安定性が優れていることが分かる。また、実施例1～21の光硬化型マスク材用インキの硬化物は、比較例1～6の光硬化型マスク材用インキの硬化物に比べて、耐酸性に優れるとともに、アルカリによって基材から容易に剥離することが分かる。よって、実施例1～21の光硬化型マスク材用インキの硬化物は、マスク材として好適である。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/045755

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C09D4/02 (2006.01) i, C09D5/20 (2006.01) i, C09D7/40 (2018.01) i,
C09D123/20 (2006.01) i, C09D133/04 (2006.01) i, C09D163/10 (2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C09D4/02, C09D5/20, C09D7/40, C09D123/20, C09D133/04, C09D163/10

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 Y	JP 60-110725 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 17 June 1985, claims, page 1, lower right column, line 10 to page 2, upper left column, line 15, page 3, lower right column, line 6 to page 4, upper left column, line 17, page 4, lower right column, lines 5-20, page 5, upper left column, lines 12-20, page 5, lower left column, lines 1-5, examples (in particular, example 4) etc. (Family: none)	1-7, 11-13 8-10
X Y	JP 2008-512524 A (OPHTONIX, INC.) 24 April 2008, claims, paragraphs [0029]-[0075], [0080], [0112]-[0113], [0126] etc. & US 2006/0052547 A1, claims, examples, paragraph [0079]	1-7, 11-13 8-10
Y	JP 2012-017448 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 26 January 2012, claims, paragraphs [0004], [0019], [0023] etc. & CN 102939321 A	8-10
A	WO 2014/203779 A1 (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 24 December 2014, claims, examples etc. & US 2016/0145392 A1, claims, examples & CN 105121513 A & KR 10-2015-0133795 A	1-13

☐ 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 22 March 2018 (22.03.2018)	Date of mailing of the international search report 03 April 2018 (03.04.2018)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 4 5 7 5 5													
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D4/02(2006.01)i, C09D5/20(2006.01)i, C09D7/40(2018.01)i, C09D123/20(2006.01)i, C09D133/04(2006.01)i, C09D163/10(2006.01)i															
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C09D4/02, C09D5/20, C09D7/40, C09D123/20, C09D133/04, C09D163/10															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年				
日本国実用新案公報	1922-1996年														
日本国公開実用新案公報	1971-2018年														
日本国実用新案登録公報	1996-2018年														
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y	JP 60-110725 A (昭和高分子株式会社) 1985.06.17, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄10行-第2頁左上欄15行, 第3頁右下欄6行-第4頁左上欄17行, 第4頁右下欄5-20行, 第5頁左上欄12行-20行, 第5頁左下欄1-5行, 実施例 (特に, 実施例4) 等 (ファミリーなし)	1-7, 11-13 8-10													
☒ 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。															
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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)</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「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	「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	「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)	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献														
「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	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの														
「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	「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														
「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)	「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														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 22.03.2018		国際調査報告の発送日 03.04.2018													
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 井上 恵理 電話番号 03-3581-1101 内線 3483													

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 4 5 7 5 5
C (続き) . 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 Y	JP 2008-512524 A (オフソニックス, インク) 2008.04.24, 特許請求の範囲, 段落[0029]-[0075], [0080], [0112]-[0113], [0126]等 & US 2006/0052547 A1, Claims, Examples, 段落[0079]	1-7, 11-13 8-10
Y	JP 2012-017448 A (昭和電工株式会社) 2012.01.26, 特許請求の範囲, 段落[0004], [0019], [0023]等 & CN 102939321 A	8-10
A	WO 2014/203779 A1 (昭和電工株式会社) 2014.12.24, 特許請求の範囲, 実施例等 & US 2016/0145392 A1, Claims, Examples & CN 105121513 A & KR 10-2015-0133795 A	1-13

フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

Fターム(参考) 4J039 AD21 BC20 BC54 BE27 CA02 EA06 EA44 EA48 FA01 GA10
GA16
5E343 BB24 BB34 BB67 CC62 DD33 GG20

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。