

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410095440.6

[51] Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

H05K 1/00 (2006.01)

[43] 公开日 2006年5月31日

[11] 公开号 CN 1779568A

[22] 申请日 2004.11.26

[21] 申请号 200410095440.6

[30] 优先权

[32] 2003.11.27 [33] JP [31] 398088/2003

[71] 申请人 太阳油墨制造株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 加藤贤治 糸川弦

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图 2 页

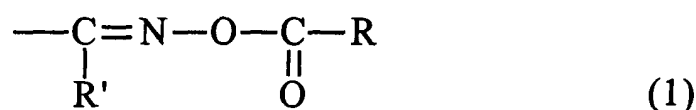
[54] 发明名称

固化性树脂组合物、其固化物以及印刷电路板

[57] 摘要

本发明提供一种通过 350nm ~ 420nm 的活化能量线照射得到表面固化性优良的固化性树脂组合物。本发明的固化性树脂组合物，其含有：具有至少一个不饱和双键的化合物(A)、具有脲酯基的化合物(B)、以及含有硫原子的二苯甲酮化合物(C)，并通过波长为 350nm ~ 420nm 的活化能量线固化。

1. 一种固化性树脂组合物，其含有：具有至少一个不饱和双键的化合物（A）、下式（1）所示的具有脲酯基的化合物（B）、以及含有硫原子的二苯甲酮化合物（C），并通过波长为 350nm~420nm 的活化能量线固化，所述化合物（B）与所述二苯甲酮化合物（C）的配合比例为，相对于 100 重量份的所述化合物（A），所述化合物（B）为 0.01~50 重量份、且所述二苯甲酮化合物（C）为 0.01~40 重量份，



在式（1）中，R 表示具有 1~7 个碳原子的烷基或者苯基，R' 表示氢原子或具有 1~7 个碳原子的烷基或者苯基。

2. 根据权利要求 1 所记载的固化性树脂组合物，其还含有叔胺化合物（D），该叔胺化合物（D）的配合比例为，相对于 100 重量份的所述化合物（A）计该叔胺化合物（D）为 0.01~40 重量份。

3. 根据权利要求 1 所记载的固化性树脂组合物，其还含有环（硫）醚化合物（E），该环（硫）醚化合物（E）的配合比例为，相对于 100 重量份的所述化合物（A）计该环（硫）醚化合物（E）为 10~100 重量份。

4. 根据权利要求 1 所记载的固化性树脂组合物，其中所述化合物（B）为式（1）中 R 为甲基、R' 为氢原子的具有脲酯基的噻吨酮化合物。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所记载的固化性树脂组合物，其是

通过激光固化得到的。

6. 一种权利要求 1~4 中任一项所记载的固化性树脂组合物的固化物。

7. 一种印刷电路板，其形成有权利要求 1~4 中任一项所记载的固化性树脂组合物的固化物的图案。

固化性树脂组合物、其固化物以及印刷电路板

技术领域

本发明涉通过 350nm~420nm 的活化能量射线所固化的固化性树脂组合物、其固化物及其印刷电路板。

背景技术

近年来，随着电子设备向小型化、高性能的发展，对于这些电子设备中所使用的光固化树脂组合物的需求也在不断增加。无论是在使用光固化性树脂组合物的阻焊膜（solder resist）、层间绝缘材料、电镀保护层、耐喷砂用油墨、聚合物光导波路、平板显示器（FPD）用部件、镀层保护膜、滤色器保护膜、触摸式面板等绝缘衬垫等与用途无关的例如可靠性的提高、电路图案的高密度化、图案精度的提高这些方面有所要求。

光固化性树脂组合物在被固化时一般使用紫外（UV）光源，并且广泛适用于凸版、浮雕像和光致抗蚀剂。这样的光固化性树脂组合物含有形成画像主体的有机成分与对紫外线等光线感光的聚合活性种所形成的光聚合引发剂。

此外，近年来考虑到环境问题，而且作为提高该图案精度的技术，使用碱显影型的光固化性树脂组合物，通过曝光、显影形成图案的光蚀刻法是广为人知的。这种碱显影型的光固化树脂组合物的例子可以列举出包含通过向酚醛清漆型环氧树脂与不饱和一元羧酸的反应产物中加入多元酸酐所得到的感光性预聚物作为原料聚合物的组合物（参阅特开昭 61-243869 号公报、特开平 7-50473 号公报、特公平 7-17737 号公报）。

并且，最近，作为一种节省资源或节省能量的、且考虑了环境问题

的光蚀刻法，以激光为光源的直接描图方法（激光直接显像）已经被实用化了。直接描图方法省略了掩模制造步骤，可对各个基板进行比例缩放，因此是一种适合多品种少、批量、交货日期短、高多层基板的制造的方法。

直接描图方法中所使用的光源和波长，根据所使用的光固化性树脂组合物的用途的不同而改变，光源大致可分为使用气体离子激光的类型和使用固体激光的类型。在气体离子激光中使用的是氩气，在固体激光中一般使用半导体激光与 YAG 激光。此外，如果按照所放射的激光的波长范围划分，可将其划分为紫外区域型和可见光区域型，一般使用 365 nm、405 nm 和 488 nm。

同时考虑到操作环境以及保护层的价格，激光的波长正由可见光转向紫外光，此外，从运行成本考虑，光源也正由气体激光转向固体激光。作为固体激光的半导体激光被广泛应用于通信领域以及光电领域，它和其它类型的激光相比，具有小型化、高效率、低电压、低耗电量、寿命长等优点，因此被用作直接描图方法的光源。

在光电领域，使用半导体激光的直接描图方法中所采用的波长为 405 nm、650 nm、780 nm。由于其中 405 nm 的波长短、能量高，从而提高固化性、分辨率，因此，最近经常被使用。

但是，作为现有技术中所使用的光固化性树脂组合物之一的阻焊膜，使用装载有半导体激光的直接描图装置在 405 nm 下对其进行曝光时，由于固化不足导致的显影不完整，就不能得到足够的表面固化性。即，由于不能得到表面固化性，导致产生如下问题：作为阻焊膜的基本特性的对焊料的耐性、对镀金的耐性的降低以及通过压力蒸煮器 (PCT) 和高度加速寿命实验 (HAST) 所评价的可靠性降低。

这种表面固化性降低的一个主要原因被认为是，由于直接描图方法作为一种非接触曝光，以及由于空气中氧气的阻碍，使得涂膜表面附近的自由基产生数减少了的缘故。其它的原因被认为是，现有技术的光聚合引发剂的组分例如使用肟酯 (oxime ester) 化合物的感光性树脂组合

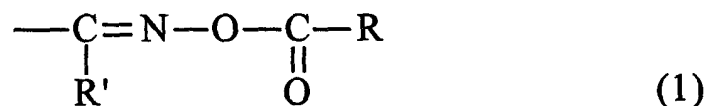
物（参照特开 2001-235858 号公报）和安息香及其衍生物，取代或者非取代的苯醌类等许多物质是已知的（フォトポリマー懇話会編，フォトポリマーハンドブック，第 6 章（工業調査会，1989 年版）），其中任何一种都难以在 350 nm 或以上的低能量范围内具有充分的感光度，因此显影后的涂膜表面产生不完整的现象。并认为前一原因是由于装置的影响所产生的，而后一原因是由光固化性树脂固化物的影响较大所产生的。

发明内容

因此，本发明为了解决特别是由于上述光固化性树脂固化物的影响所导致的缺点，其主要目的在于提供一种通过 350nm~420nm 的活化能量线得到表面固化性优良的固化性树脂组合物。

本发明者为达到上述目的而进行了积极地研究，结果发现，以含有不饱和双键的化合物作为光聚合引发剂，通过同时使用含有特定肟酯基的化合物与特定的二苯甲酮，就可以达到上述目的，从而完成了本发明。

即，本发明提供了一种固化性树脂组合物，其含有：具有至少一个不饱和双键的化合物（A）、下式（1）所示的具有肟酯基化合物（B）、以及含有硫原子的二苯甲酮化合物（C），并通过波长为 350nm~420nm 的活化能量线固化。



在式（1）中，R 表示具有 1~7 个碳原子的烷基或者苯基，R' 表示氢原子或具有 1~7 个碳原子的烷基或者苯基。

此外，本发明提供了一种形成本发明固化性树脂组合物的固化物、以及形成有该固化物的图案的印刷电路板。

本发明的固化性树脂组合物，可通过 350nm~420nm 波长的光所产生的表面固化性优良、并可通过半导体激光进行固化。

附图说明

图1表示实施例1的树脂组合物通过各个波长的光照射所产生的表面固化状态的光谱灵敏度的示意图。

图2表示比较例1的树脂组合物通过各个波长的光照射所产生的表面固化状态的光谱灵敏度的示意图。

图3表示通过电子显微镜显示的实施例1的树脂组合物通过直接描图装置的图案形成状态的示意图。

图4表示通过电子显微镜显示的比较例1的树脂组合物通过直接描图装置的图案形成状态的示意图。

具体实施方式

本发明的固化性树脂组合物含有：具有至少一个不饱和双键的（有机）化合物（A）、上式（1）所示的具有脲酯基化合物（B）、以及含有硫原子的二苯甲酮化合物（C）。

本发明的固化性树脂组合物中所具有的含至少一个不饱和双键的化合物（A）是一种通过光聚合引发剂的作用固化的化合物，并可以是单体、低聚物、预聚物、树脂中的任何一种形态。优选的化合物（A）是：(i) 含有1个或以上的不饱和双键以及1个或以上的羧基的化合物（A-1），以及(ii) 具有1个或以上不饱和双键的化合物（A-2）。

化合物（A-1）具有1个或以上不饱和双键的同时，还含有至少一个羧基。通过活化能量线照射固化化合物（A-1），由于其固化物中存在羧基，因而可以进行碱显影。可以使用现有技术中公知的各种光固化性成分，例如特开昭51-131706号公报、特开昭52-94388号公报、特开昭64-62375号公报、特开平2-97513号公报、特开平2-113252号公报、特开平3-253093号公报、特开平3-289656号公报、特公昭63-46791号公报、特公平1-54390号公报、特公平1-32868号公报、特开2002-363231号公报中所记载的感光性树脂。

化合物(A-1)具体地可以是以下列举的化合物。

即,(1)通过向不饱和羧酸与含不饱和双键的化合物的共聚物中,加合烯属不饱和基作为侧链所得到的含羧基的感光性树脂;

(2)将含有环氧基和不饱和双键的化合物与含有不饱和双键的化合物的共聚物与不饱和羧酸反应,然后使所生成的仲羟基与多元羧酸酐(a)反应所得到的含羧基的感光性树脂;

(3)将具有不饱和双键的酸酐和含有不饱和双键的化合物的共聚物与含有羟基和不饱和双键的化合物反应所得到的含羧基的感光性树脂;

(4)将环氧化合物与不饱和单羧酸反应,所生成的仲羟基再与多元羧酸酐(a)反应所得到的含羧基的感光性树脂;

(5)将含羟基的聚合物与多元羧酐反应得到含羧基的树脂,使其与具有环氧基与不饱和双键的化合物进一步反应所得到的含羧基的感光性树脂;

(6)将多官能团氧杂环丁烷化合物与不饱和单羧酸反应所得到的改性的氧杂环丁烷树脂的伯羟基,进一步与多元羧酐(a)反应所得到的含羧基的感光性树脂;

(7)将多核环氧化合物与不饱和单羧酸的反应产物的羟基,进一步与多元羧酐(a)反应所得到的含羧基的感光性树脂;

(8)向下述通式(I)或(II)所示的含烯属不饱和羧酸与(甲基)丙烯酸酯的单体所形成的共聚物的一部分酸基中,加合含环氧基的不饱和化合物所形成的含羧基的感光性树脂等。

式(I):



式(II):



在式(I)、式(II)中,n为1~10的整数,R表示氢原子或者甲基,X表示碳原子数为1~4的羧酸(酐)基。

并且，本说明书中所述的（甲基）丙烯酸酯是指丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的总称，其它类似表达的情形与此相同。

上述含羧基的树脂中，优选每分子同时含有烯属不饱和基与至少2个羧基，且固体成分的酸值优选为10~150 mg KOH/g，更优选为30~130 mg KOH/g。在酸值不足10 mg KOH/g时，难以通过稀碱水溶液除去未固化的膜，另一方面，如果酸值超过了150 mg KOH/g，固化薄膜的耐水性和电性能可能变差。此外，上述含羧基的树脂的重均分子量范围优选为5000~150000，更优选为5000~100000。如果重均分子量不足5000，指触干燥性（tackfree）变差、曝光后的薄膜耐湿性变差、显影后产生膜损耗、分辨率大为降低。另一方面，如果重均分子量超过150000，则显影性显著恶化，储藏稳定性变差。

作为上述多元羧酐的具体实例，代表性的有：马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲桥四氢邻苯二甲酸酐、甲基甲桥四氢邻苯二甲酸酐、六氯代桥甲撑四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐等二元酸酐；偏苯三酸酐、均苯四酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐等芳香族多元酸酐；另外，还可以举例的是5-(2,5-二氧四氢呋喃基)-3-甲基-3-环戊烯-1,2-二羧酸酐这样的多元羧酸酐衍生物，特别优选四氢邻苯二甲酸酐或者六氢邻苯二甲酸酐。

化合物(A-2)是由丙烯类单体所衍生的含烯属不饱和末端基团的化合物。这里所述的丙烯类单体是指例如（甲基）丙烯酸、 β -糠基丙烯酸、 β -苯乙烯基丙烯酸、肉桂酸、巴豆酸、 α -氰基肉桂酸等或者它们的烷基酯、羟基烷基酯等衍生物，其中特别优选（甲基）丙烯酸或者其烷基酯、羟基烷基酯等衍生物。

具体来说，可以列举的有：（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸乙酯、（甲基）丙烯酸丙酯、（甲基）丙烯酸丁酯、（甲基）丙烯酸异丁酯、（甲基）丙烯酸仲丁酯、（甲基）丙烯酸叔丁酯、（甲基）丙烯酸己酯、（甲基）丙烯酸辛酯、（甲基）丙烯酸异辛酯、（甲基）丙烯酸-2-乙基己

酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯;

(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸冰片酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯酯、(甲基)丙烯酸二环戊烯基羟乙基酯等(甲基)丙烯酸脂环基酯;

(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸苯基酯、(甲基)丙烯酸苯基卡必醇酯、(甲基)丙烯酸壬基苯基酯、(甲基)丙烯酸壬基苯基卡必醇酯、(甲基)丙烯酸壬基苯氧基酯等(甲基)丙烯酸芳香基酯;

(甲基)丙烯酸-2-羟乙基酯、(甲基)丙烯酸羟丙基酯、(甲基)丙烯酸羟丁基酯、丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、甘油(甲基)丙烯酸酯、苯氧基羟丙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、以及乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等具有羟基的(甲基)丙烯酸酯;

2-二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-叔丁基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯等具有氨基的(甲基)丙烯酸酯;

磷酸甲基丙烯酰羟乙基酯、双·甲基丙烯酰氧基乙磷酸酯、甲基丙烯酰羟乙基苯基叠氮磷酸酯(苯基P)等含有磷原子的甲基丙烯酸酯;

乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、双·缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯等二丙烯酸酯;

三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等多丙烯酸酯;

双酚S的环氧乙烷改性的二丙烯酸酯、双酚A的环氧乙烷改性的二丙烯酸酯、脂肪酸改性的季戊四醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的环氧

丙烷改性的三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷的环氧丙烷变性的三丙烯酸酯等多元醇多丙烯酸酯；

双(丙烯酰基羟乙基)单羟乙基异氰脲酸酯、三(丙烯酰基羟乙基)异氰脲酸酯、 ϵ -己内酯改性的三(丙烯酰基羟乙基)异氰脲酸酯等具有异氰尿酸骨架的多丙烯酸酯； α, ω -二丙烯酰基-(双乙二醇)-邻苯二甲酸酯、 α, ω -四丙烯酰基-(双三羟甲基丙烷)-四氢邻苯二甲酸酯等聚酯丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酸缩水甘油酯；

(甲基)丙烯酸烯丙酯；

ω -羟基六壬基羟乙基(甲基)丙烯酸酯；多己内酯(甲基)丙烯酸酯；

(甲基)丙烯酰基羟乙基邻苯二甲酸酯；(甲基)丙烯酰基羟乙基琥珀酸酯；

2-羟基-3-苯基丙基丙烯酸酯；

苯基乙基丙烯酸酯等。

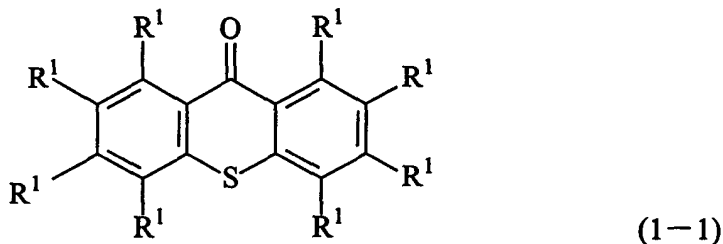
此外，N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等N-乙烯基化合物、聚酯丙烯酸酯、尿烷丙烯酸酯、环氧基丙烯酸酯等具有烯属不饱和基的化合物也适合使用。

这些化合物(A-2)中优选：具有羟基的(甲基)丙烯酸酯、缩水甘油基(甲基)丙烯酸酯、以及尿烷丙烯酸酯，作为具有羟基的(甲基)丙烯酸酯，可列举出：(甲基)丙烯酸2-羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、以及尿烷丙烯酸酯。此外，从提高耐热性方面考虑，优选使用具有3个或以上的烯属不饱和基的化合物。

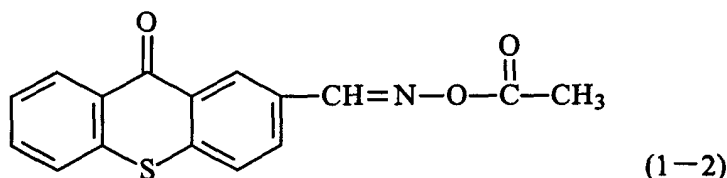
化合物(A-2)作为后述的稀释剂使用也是可以的。例如，可以以一边调整固化性树脂组合物的粘度、一边调整在固化性树脂组合物形成固化物时的耐热性、柔韧性等物理性质为目的而使用。

其次，本发明中所使用的化合物(B)为如上式(1)所示的具有脲酯基的化合物，并可以使用其中的任何一个。例如可以是1,2-辛二酮、

1-[4-(苯硫)-2-(O-苯甲酰肼)] (Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 IRGACURE-OXE)、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(O-乙氧基羰基)肼 (インターナショナルバイオーシンセエティックス公司所制造的 Quantacure PDO)。其中, 优选的组合物 (B) 为噻吨酮化合物, 特别优选具有如下式 (1-1) 所示的噻吨酮化合物:



式 (1-1) 中, 1 个或者 2 个 R^1 为式 (1) 所表示的肼酯基, 其它的 R^1 表示氢、甲基、苯基或者卤素原子。特别优选的化合物 (B) 为如下式 (1-2) 所示的噻吨酮化合物:



优选在本发明的固化性树脂混合物中, 相对于 100 重量份的化合物 (A) 含有 0.01~50 重量份的比例的化合物 (B)。如果相对于 100 重量份的化合物 (A), 化合物 (B) 的含量不足 0.01 重量份, 通过 350nm~420nm 波长范围的光进行的化合物 (A) 的固化就不充分, 固化薄膜的吸湿性变高且 PCT 耐性降低, 并且, 焊料耐热性和耐无电解电镀性也容易降低。另一方面, 如果相对于 100 重量份的化合物 (A), 化合物 (B) 的含量超过 50 重量份, 涂膜的显影性以及固化薄膜的耐无电解电镀性能变差, 并且显示出 PCT 耐性变差的倾向。更优选相对于 100 重量份的化合物 (A) 化合物 (B) 的含量为 0.1~30 重量份。

二苯甲酮化合物 (C) 是一种光增感剂, 如果它是一种含有硫原子

的二苯甲酮化合物，则对其限制并无特别的限制。在这种二苯甲酮化合物（C）中，包含4-苯甲酰二苯硫醚化合物。该化合物的4-苯甲酰基中结合的苯环可以被选自氯原子、甲氧基、乙氧基以及含有1~5个碳原子的烷基中的1个或者2个取代基所取代，和/或未结合苯甲酰基的苯环可以被选自氯原子、甲氧基、乙氧基以及含有1~5个碳原子的烷基中的1个取代基所取代。这种4-苯甲酰二苯硫醚化合物的具体实例是：4-苯甲酰基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚（日本化药公司制造のカヤキュア-BMS）、4-苯甲酰基-4'-乙基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-丙基二苯硫醚、4-邻甲基苯甲酰基二苯硫醚、4-对甲基苯甲酰基二苯硫醚、4-间甲基苯甲酰基二苯硫醚、4-间，间'-二甲基苯甲酰基二苯硫醚、4-邻氯苯甲酰基二苯硫醚、4-对氯苯甲酰基二苯硫醚、4-对叔丁基苯甲酰基二苯硫醚、4-间甲氧基苯甲酰基二苯硫醚等。这些二苯甲酮化合物（C）可以单独使用或者使用两种或多种的混合物。

优选在本发明的固化性树脂组合物中，相对于每100重量份的化合物（A）含有0.01~40重量份比例的二苯甲酮化合物（C）。如果相对于100重量份的化合物（A），二苯甲酮化合物（C）的含量不足0.01重量份，通过350nm~420nm波长范围的光，固化性树脂组合物的表面固化不充分，固化涂膜的光泽就难以实现，且固化薄膜的吸湿性变高且PCT耐性、焊料耐热性和耐无电解电镀性也容易降低。另一方面，如果相对于100重量份的化合物（A），二苯甲酮化合物（C）的含量超过40重量份，涂膜的显影性以及固化薄膜的耐无电解电镀性能变差，并且显示出PCT耐性变差的倾向。更优选相对于100重量份的感光性树脂成分，二苯甲酮化合物（C）的含量为0.1~20重量份。

本发明的固化性树脂组合物可以含有作为光固化促进剂的叔胺化合物（D）。这些叔胺化合物（D）可列举出乙醇胺类、4,4'-二甲基氨基二苯甲酮（日本曹达公司制造的Nisso cure-MABP）、4-二甲基氨基安息香酸乙酯（日本化药公司制造のカヤキュア-EPA）、2-二甲基氨基安息香酸乙酯（インターナショナルバイオーシンセエティックス公司所制

造的 Quantacure DMB)、4-二甲基氨基安息香酸乙酯 (インターナショナルバイオーシンセエティックス公司所制造的 Quantacure BEA)、对甲基氨基安息香酸异戊基乙基酯 (日本化薬公司制造のカヤキュアー DMBI)、4-二甲基氨基安息香酸 2-乙基己酯 (Van Dyk 公司制造, Esolol 507)、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮 (保土ヶ谷化学公司制造的 EAB)、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮 (Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 IRGACURE-369)、N,N-二甲基氨基苯甲醛、N,N-二甲基氨基苯乙酮等。优选的叔胺化合物 (D) 为三乙醇胺、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮和 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-丁烷-1-酮, 后者的化合物具有作为光聚合引发剂的作用。

本发明的固化性树脂组合物中, 相对于每 100 重量份的化合物 (A) 使用 0.01~40 重量份的, 优选 0.1~20 重量份的比例的叔胺化合物 (D)。在相对于 100 重量份的化合物 (A), 叔胺化合物 (D) 的含量不足 0.01 重量份时, 就不能充分发挥叔胺化合物在 350nm~420nm 波长范围内的提高固化性、降低固化薄膜的吸湿性、提高 PCT 耐性、提高耐热性和耐无电解电镀性的效果。另一方面, 如果相对于 100 重量份的化合物 (A), 叔胺化合物 (D) 的含量超过 40 重量份, 涂膜的显影性以及固化薄膜的耐无电解电镀性能变差, 并且 PCT 耐性也变差。

本发明的固化性树脂组合物可以含有作为热固化成分的含氧原子或者硫原子的 3、4 或 5 元环的环(硫)醚基的环(硫)醚化合物 (E)。环(硫)醚化合物 (E) 使固化物的粘附性、耐热性提高。环(硫)醚化合物 (E) 优选含有 2 个或以上的环(硫)醚基, 例如在每个分子中至少含有 2 个或以上的环氧基的化合物, 即多官能团性环氧基化合物 (E-1), 和/或每个分子中至少含有 2 个或以上的氧杂环丁烷基团的化合物, 即多官能团性氧杂环丁烷化合物 (E-2) 也是合适使用的。此外, 在每个分子内含有至少 2 个或以上的硫杂丙烷环的化合物, 即环硫化物树脂 (E-3) 也是合适使用的。

作为多官能团性环氧基化合物 (E-1), 可以列举出例如, 日本环氧

树脂公司制造的 epikote 828、epikote 834、epikote 1001、epikote 1004，大日本油墨化学工业公司制造的 epiclon 840、epiclon 850、epiclon 1050、epiclon 2055，东都化成公司制造的 Epo Tohto YD-011、YD-013、YD-127、YD-128，Dow Chemical 公司制造的 D.E.R. 317、D.E.R. 331、D.E.R. 661、D.E.R. 664，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite 6071、Araldite6084、Araldite GY 250、Araldite GY 260，住友化学工业公司制造的 Sumi-epoxy ESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128，旭化成工业公司制造的 A.E.R. 330、A.E.R. 331、A.E.R. 661、A.E.R. 664 等（全部为商品名）的双酚 A 型环氧树脂 日本环氧树脂公司制造的 epikote YL 903，大日本油墨化学工业公司制造的 epiclon 152、epiclon 165，东都化成公司制造的 Epo Tohto YDB-400、YDB-500，Dow Chemical 公司制造的 D.E.R. 542，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite 8011，住友化学工业公司制造的 Sumi-epoxy ESB-400、ESB-700，旭化成工业公司制造的 A.E.R. 711、A.E.R. 714 等（全部为商品名）的溴代环氧树脂；日本环氧树脂公司制造的 epikote152、epikote154，Dow Chemical 公司制造的 D.E.N. 431、D.E.N. 438，大日本油墨化学工业公司制造的 epiclon N-730、epiclon N-770、epiclon N-865，东都化成公司制造的 Epo Tohto YDCN-701、YDCN-704，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite ECN 1235、Araldite ECN 1273、Araldite ECN 1299、Araldite XPY 307，日本化药公司制造的 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306，住友化学工业公司制造的 Sumi-epoxy ESCN-195X、ESCN-220，旭化成工业公司制造的 A.E.R. ECN 235、ECN 299 等（全部为商品名）的酚醛清漆环氧树脂；大日本油墨化学工业公司制造的 epiclon 830，日本环氧树脂公司制造的 epikote 807，东都化成公司制造的 Epo Tohto YDF-170、YDF-175、YDF-2004，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite XPY306 等（全部为商品名）的双酚 F 型环氧树脂；东都化成公司制造的 Epo Tohto ST-2004、ST-2007、ST-3000 等（商品名）的加氢双酚 A 型环氧树脂；日本环氧树脂公司制造的 epikote 604、东都化

成公司制造的 Epo TohtoYH-434、Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 AralditeMY720、住友化学工业公司制造的 Sumi-epoxyELM-120 等（全部为商品名）的缩水甘油基胺型环氧树脂；Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite CY-350（全部为商品名）等乙内酰脲环氧树脂；DAICEL 化学工业公司制造的セロキサイド 2021，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite CY-175、CY-179 等（全部为商品名）的脂环式环氧树脂；日本环氧树脂公司制造的 YL-933、Dow Chemical 公司制造的 T.E.N.、EPPN-501、EPPN-502 等（全部为商品名）的三羟基苯基甲烷型环氧树脂；日本环氧树脂公司制造的 YL-6056、YX-4000、YL-6121 等（全部为商品名）的双二甲基酚或双酚型环氧树脂及它们的混合物；日本化药公司制造的 EBPS-200、旭电化工业公司制造的 EPX-30、大日本油墨化学工业公司制造的 EXA-1514（商品名）等双酚 S 型环氧树脂；日本环氧树脂公司制造的 epikote 157S（商品名）等双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂；日本环氧树脂公司制造的 epikote YL-931、Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite 163 等（全部为商品名）的四苯酚基乙烷型环氧树脂；Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite PT810、日产化学工业公司制造的 TEPIC 等（全部为商品名）的杂环环氧树脂；日本油脂公司制造的ブレンマー-DGT 等邻苯二甲酸二缩水甘油酯树脂；东都化成公司制造的 ZX-1063 等四缩水甘油基二甲苯酚基乙烷树脂；新日铁化学公司制造的 ESN-190、ESN-360，大日本油墨化学工业公司制造的 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等含萘基的环氧树脂；大日本油墨化学工业公司制造的 HP-7200、HP-7200H 等具有二环戊二烯骨架的环氧树脂；日本油脂公司制造的 CP-50S、CP-50M 等的甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚类环氧树脂；以及环己基马来酰亚胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚环氧树脂；环氧改性的聚丁二烯橡胶衍生物（例如 DAICEL 化学工业公司制造的 PB-3600 等）、CTBN 改性的环氧树脂（例如东都化成公司制造的 YR-102、YR-450 等）等，但并不限于这些例子。这些树脂可以单独使用或者将其两种或多种组合使用。这其中特别优选

酚醛清漆环氧树脂、杂环式环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂或它们的混合物。

作为多官能团环氧基化合物 (E-2)，可以列举出双[(3-甲基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]醚、双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]醚、1,4-双[(3-甲基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁基)甲酯、丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲酯、甲基丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲酯以及它们的低聚物或者共聚物等氧杂环丁烷类，以及氧杂环丁烷与酚醛清漆环氧树脂、聚(对羟基苯乙烯)、cardo (カルド) 型双酚类、杯芳烃 (Calixarene) 类、间苯二酚杯芳烃 (Calixresorcinearene) 类、或者倍半硅氧烷 (Silsesquioxanes) 等具有羟基树脂的醚化物。其它例子还有含氧杂环丁烷环的不饱和单体与(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物。

作为环硫化合物 (E-3)，可以列举出日本环氧树脂公司制造的双酚 A 型环硫树脂 YL7000 等。此外，使用同样的合成方法，以硫原子置换酚醛清漆型环氧树脂种的环氧基的氧原子所得到的环硫树脂等也是可以使用的。

相对于 100 重量份的化合物 (A)，可以使用 10~100 重量份的，优选使用 25~60 重量份的比例的环(硫)醚化合物 (E)。在相对于 100 重量份的化合物 (A) 中，环(硫)醚化合物 (E) 的含量不足 10 重量份时，就不能充分发挥环(硫)醚化合物所具有的降低固化薄膜吸湿性、提高 PCT 耐性、提高焊料耐热性和耐无电解电镀性的效果。另一方面，如果相对于 100 重量份的化合物 (A) 中，环(硫)醚化合物 (E) 的含量超过 100 重量份，涂膜的显影性以及固化薄膜的耐无电解电镀性变差，并且显示出 PCT 耐性也变差。

在使用上述环(硫)醚化合物 (E) 时，优选使用热固化的催化剂。这种热固化催化剂，可以列举出咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-

(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑衍生物；二氰基二酰胺、苄基二甲胺、4-(二甲基氨基)-N,N-二甲苄胺、4-甲氧基-N,N-二甲苄胺、4-甲基-N,N-二甲苄胺等胺化合物，己二酸酰肼、癸二酸酰肼等酰肼化合物，三苯基磷等磷化合物等，以及市售的化合物例如四国化成工业公司制造的2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（全部都是咪唑类化合物的商品名），SUN APOLLO公司制造的U-CAT3503N、U-CAT3502T（全部都是二甲胺嵌段异氰酸酯化合物的商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002（全部都是二环脒化合物及其盐）等；并且不限于上述这些，能促进环（硫）醚基与环（硫）醚基或者与羧基的反应的化合物即可，这些化合物可以单独使用或者将其两种或多种混合使用。此外，作为热固化性催化剂，可以使用也具有粘附性添加剂功能的三聚氰二胺、乙酰三聚氰二胺、苯并三聚氰二胺、三聚氰胺、2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰羟乙基-S-三嗪、2-乙基-4,6-二氨基-S-三嗪、2-乙基-4,6-二氨基-S-三嗪·异氰脲酸加合物、2,4-二氨基-6-甲基丙烯酰羟乙基-S-三嗪·异氰脲酸加合物等S-三嗪衍生物。优选将这些还具有粘附性添加剂功能的化合物与上述热固化催化剂同时使用。

热固化催化剂的混合量为通常量的比例就足够了，例如相对于100重量份的化合物（A）或者环（硫）醚化合物（E），热固化催化剂的量为0.1~20重量份，优选0.5~15.0重量份的比例。

此外，本发明的固化性树脂组合物可以含有用于光固化的增感剂，在这样的增感剂中，含有噻吨酮化合物。噻吨酮化合物的具体可列举出：1-氯-4-丙氧基噻吨酮（Nihon SiberHegner公司制造的Spcedcure CPTX）、2-氯噻吨酮（日本化药公司制造のカヤキュア-CTX）、二异丙基噻吨酮（日本化药公司制造のカヤキュア-DITX）、2,4-二甲基噻吨酮（日本化药公司制造のカヤキュア-RTX）、2-异丙基噻吨酮（日本化药公司制造のカヤキュア-ITX）等。

可以以相对于100重量份的化合物（A）为0.01重量份~50重量份

的、优选 0.1~30 重量份的比例使用噻吨酮化合物。在噻吨酮化合物的比例相对于 100 重量份的化合物 (A) 不足 0.01 重量份时, 就不能充分发挥噻吨酮化合物所具有的在 350nm~420nm 范围内提高固化性、降低固化薄膜吸湿性、提高 PCT 耐性、提高焊料耐热性和耐无电解电镀性的效果。另一方面, 如果相对于 100 重量份的化合物 (A) 噻吨酮化合物的含量超过 50 重量份, 涂膜的显影性以及固化薄膜的耐无电解电镀性能变差, 并且 PCT 耐性也变差。

此外, 本发明的固化性树脂组合物可以含有各种稀释剂。这样的稀释剂的例子是酮类、芳香烃类、乙二醇醚类、乙二醇醚醋酸酯类、酯类、醇类、脂肪烃、石油类溶剂等。更具体地, 是甲基乙基酮、环己酮等酮类, 甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香烃类; 溶纤剂、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、卡比醇、甲基卡比醇、丁基卡比醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等乙二醇醚类; 二丙二醇甲基醚醋酸酯、丙二醇甲基醚醋酸酯、丙二醇乙基醚醋酸酯、丙二醇丁基醚醋酸酯等乙二醇醚醋酸酯; 醋酸乙酯、醋酸丁酯以及上述乙二醇醚类的醋酸酯化合物等酯类; 乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类; 辛烷、癸烷等脂肪烃; 石油醚、石脑油、加氢石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂。

这样的稀释剂可以单独使用或者以其两种或多种的混合物使用, 其适宜的使用量的范围是相对于 100 重量份的化合物 (A) 为 10~60 重量份, 优选 15~50 重量份的比例。由于在使用比这更多的量时指触干燥性变差, 故不优选。

此外, 本发明的固化性树脂组合物可以含有填充物。填充剂的例子可以列举出球状氧化硅 (例如 Admatechs 公司制造のアドマファイン SO-E2)、含有尿烷颗粒的有机填充物、其它的硫酸钡、钛酸钡、氧化硅粉末 (微粉状氧化硅、无定形氧化硅、结晶性氧化硅、熔融氧化硅、球状氧化硅)、滑石、粘土、碳酸镁、碳酸钙、氧化铝、氢氧化铝、云母等公知常用的无机填充物。这些填充物可以单独使用或者将其 2 种或以

上组合使用。

根据需要本发明的固化性树脂组合物可以进一步地与酞菁·蓝、酞菁·绿、碘绿、二重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑、萘黑等公知常用的着色剂配合使用，与氢醌、氢醌单甲醚、叔丁基儿茶酚、连苯三酚、酚噻嗪等公知常用的热聚合抑制剂配合使用，与微粉氧化硅、有机膨润土、蒙脱土等公知常用的增粘剂配合使用，与硅酮类、氟类、高分子类消泡剂和/或流平剂配合使用，与咪唑类、噻唑类、三唑类等硅烷偶合剂等公知常用的添加剂类混合使用。

另外，本发明的固化性树脂组合物可以是液状、糊状或干膜的形态。

本发明的固化性树脂组合物适合用于油墨、塑料、纸印刷、薄膜涂料、家具涂料等的各种涂料、FRP、衬料，以及电子领域的绝缘清漆、绝缘座、层压板、印刷基板、液状保护层、干膜、抗蚀剂保护层油墨、液晶显示器用的滤色器或者黑色矩阵用颜料保护膜、或者涂层用保护膜成分、半导体密封剂、阻焊膜、层间绝缘材料、镀层保护层、蚀刻保护层、耐喷砂用油墨、聚合物光导波路、平板显示器（FPD）用部件、滤色器用保护膜、触摸式面板等绝缘衬垫。

在基材上，可以通过丝网印刷法、幕式涂布法、喷涂法、辊涂法、模涂法、旋转涂法、棒涂法、浸渍法等涂布方法涂布本发明的固化性树脂组合物，通过例如在60~100℃的温度下使组合物中所含有的有机稀释剂挥发干燥（暂时干燥），可形成指触干燥性良好、显影寿命长的涂膜。

作为基材，可以列举的有使用纸酚、纸环氧树脂、玻璃布环氧树脂、玻璃聚酰亚胺、玻璃布/无纺布环氧树脂、玻璃布/纸环氧树脂、合成纤维环氧树脂、氟·聚乙烯·PPO·氰酸酯等高频电路用的铜箔叠层板等的所有等级的（FR-4）的铜箔叠层板、其它的聚酰亚胺薄膜、PET薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶片板等。

在涂布本发明的固化性树脂组合物之前，可以对基材通过抛光研磨、浮石擦洗研磨、喷射擦洗研磨、刷研磨等物理研磨、黑化处理、MEC

公司所製造的 CZ-5480、CZ-8100（优选）、マクダミッド公司製造のマルチボンド、东海电化工业公司製造のテック A-7、テック F-1 等单独或者组合进行化学研磨等的前处理。

在涂布本发明的固化性树脂组合物之后所进行的挥发干燥可以使用热风循环式干燥炉、IR 炉、电热板、对流烘箱（通过使用以装备有由蒸汽将空气加热的方法的热源的装置而使干燥器的热风进行对流接触的方式，或者通过喷嘴吹入热风的方式）进行。

如上所述，可以在涂布本发明的固化性树脂组合物、挥发干燥后，对所得的涂膜进行曝光（活化能量线的照射），例如可以进行图像曝光。涂布膜的曝光部分（通过活化能量线照射的部分）被固化。

在曝光时，可以使用直接描图装置（例如通过计算机的 CAD 数据使用直接激光描图图像的激光直接显像装置）、分步曝光机、近接式曝光机等作为曝光装置。此外，可以使用激光、近紫外线、紫外线、电子束、X 射线等为主的电磁波作为活化能量线。可以使用气体激光、固体激光等可见光激光、紫外线激光等作为激光，可以使用氩气激光、CO₂ 激光、YAG 激光、可变波长激光、纤维激光、从动式 Q 开关激光、半导体激光作为激光源。作为除激光之外的照射光源，可以使用低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、准分子激光（エキシマラ）灯、氙白热灯、电子闪光灯、照相用投光照明灯、氙灯或者金属卤化物灯等。但是，本发明的固化性树脂组合物的组成的特征在于它特别地通过 350nm~420nm 的活化能量线固化，因此优选使用激光作为活化能量线。其中，在 355 nm、360 nm、405 nm 附近的波长下，本发明的固化性树脂组合物显示出极好的表面固化性。上述直接描图装置也可以使用例如日本オルポテック公司製造的、旭光学工业公司製造的、ボール・セミコンダクター所製造的任何一种装置。

曝光后，通过将未曝光部分显影，可以得到本发明的固化性树脂组合物图案。可以通过浸渍法、喷淋法、喷洒法、涂画法进行显影。作为显影液，当化合物（A）具有羧基时，可以使用氢氧化钾、氢氧化钠、

碳酸钠、碳酸钾、磷酸钠、硅酸钠、氨、胺类等碱性水溶液。此外，在通过有机溶剂显影时，可以使用丙酮、甲苯、甲基乙基酮等有机溶剂。

当本发明的固化性树脂组合物含有热固化成分时，在上述显影后，可以通过例如在大约 140~180°C 的温度下加热使其热固化，形成具有极好粘附性、硬度、焊料耐热性、耐药品性、耐化学试剂性、电绝缘性、耐电腐蚀性的绝缘涂膜。

在制造本发明的印刷电路板时，在上述图案的形成方法中，作为基材，使用印刷有电路线路的基材。

实施例

下面通过给出具体的实施例以及比较例具体说明本发明，本发明并不限于下述实施例所述的内容。

合成例 1

向一个配备有搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗和氮气导入管的 2 升的可分离式烧瓶中，加入 508 g 二丙二醇单甲醚（日本乳化剂公司制造 MFDG），加热到 110°C 之后，在总计 3 小时的时间内滴入 174 g 含烯属不饱和基的羧酸（上式 (I) 中，R 为甲基，n 为 2 的化合物）、174 g 甲基丙烯酸、77 g 甲基丙烯酸乙酯、222 g MFDG 以及 12.0 g 叔丁基过氧-2-乙基己酸酯（日本油脂公司制造パーブチル O）。加入后熟化 3 小时、合成含有羧基的干燥聚合物（共聚物），接着向该干聚合物中加入 289 g 3,4-环氧环己基甲基丙烯酸酯（DAICEL 化学工业公司制造的サイクロマー A200）、3.0 g 三苯基磷、1.3 g 甲基氢醌，在 100°C 温度下反应 10 小时。反应是在空气/氮气的混合气氛下进行的。由此，得到酸值为 80 mg KOH/g、双键当量（每 1 摩尔不饱和基的树脂的质量（g））450、重均分子量 25,000 的活化能量线固化性树脂 A（含有烯属不饱和基的羧酸/（甲基）丙烯酸酯共聚物的含环氧基的不饱和化合物）的溶液。

合成例 2

向一个配备有搅拌器、温度计、回流冷凝管、滴液漏斗和氮气导入

管的 2 升的可分离式烧瓶中,加入 660 g 甲苯酚酚醛清漆型环氧树脂(日本化药株式会社公司制造 EOCN-104S,软化点 92°C,环氧当量 220)、421.3 g 卡必醇醋酸酯以及 180.6 g 溶剂石脑油,加热、搅拌至 90°C,使之溶解。接着,当冷却到 60°C 温度后,加入 216 g 丙烯酸、4.0 g 三苯基磷、1.3 g 甲基氢醌,在 100°C 温度下反应 12 小时。由此,得到酸值为 0.2 mg KOH/g 的反应产物。接着加入 241.7 g 四氢邻苯二甲酸,加热至 90°C 搅拌使之溶解,反应 6 小时,由此得到酸值为 50 mg KOH/g、双键当量(每 1 摩尔不饱和基的树脂的质量(g)) 400、重均分子量 7,000 的活化能量线固化性树脂 B(甲苯酚酚醛清漆型环氧改性的丙烯酸酯树脂的多元酸酐加合物)的溶液。

将这样得到的合成例 1、2 的树脂溶液与表 1 所示的各种成分按照表 1 所示的比例(重量份)混合,在搅拌机中预备混合后,使用 3 辊式辊压机混炼,配制阻焊膜用感光树脂组合物。然后,使用 Eriksen 公司制造的研磨度计测定其粒度,结果为 15 μm 或以下。

接着,通过丝网印刷法在基板上涂布 20 μm 厚度的如上配制的感光性树脂组合物,在 80°C 的热风循环式干燥炉中干燥 30 分钟后,使用摄谱仪(MESSTEK 制造的 RM-23)一边进行氮清洗一边使用活化能量线照射 60 分钟(光源:氙灯,USHIO 制造的 XB-10201AA-A)。然后,通过使用 30°C 的 1 质量%的碳酸钠水溶液显影得到固化涂膜。

接着按照下面的方法进行对所得阻焊膜用感光性树脂组合物的固化涂膜的光谱灵敏度进行实验。即,在 200 nm~800 nm 的照射波长内进行测定,波长为 405nm 时,目视观测 405 nm 下的表面光泽。评价的标准为即使只显示很少的表面光泽也记为良好,而不显示表面光泽的就记为不良。评价结果一并记录在表 1 中。

此外,借助光谱灵敏度测定通过各种波长的光照射的实施例 1 和比较例 1 的树脂组合物表面固化状态,其结果各自如图 1 和图 2 所示。如图 1 所示,实施例 1 的树脂组合物通过 405 nm 的光照射显示出表面光泽,表面固化性优异。另一方面,如图 2 所示,比较例 1 的树脂组合物

通过 405 nm 的光照射不显示出表面光泽。

此外，通过丝网印刷法在基板上涂布 20 μm 厚度的上述感光性树脂组合物，在 80 $^{\circ}\text{C}$ 的热风循环式干燥炉中干燥 30 分钟后，使用安装有 405 nm 半导体激光的直接描图装置（日立ピアメカニクス公司制造的 DE-S）进行曝光。然后，通过使用 30 $^{\circ}\text{C}$ 的 1 质量%的碳酸钠水溶液显影得到固化涂膜。

接着使用直接描图装置对如上得到的阻焊膜用感光性树脂组合物的固化涂膜进行图案形成实验。即，图案为线条/间隙=50/50 (μm)、405 nm 的波长进行 80 mJ/cm^2 的照射，形成显影后的图像，立即检查有无残留的线条。评价的标准为即使只显示出很少的残留的情形就记为良好，而没有残留的记为不良。评价结果一并记录在表 1 中。

表 1

	实施例		比较例						
	1	2	1	2	3	4	5	6	7
固化性树脂 A	195	-	195	195	195	195	195	195	-
固化性树脂 B	-	154	-	-	-	-	-	-	154
光聚合引发剂 A	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3	-	5.3
光聚合引发剂 B	5	5	5	5	5	5	5	5	5
增感剂 A	-	-	-	0.5	-	-	-	-	-
增感剂 B	-	-	-	-	0.5	-	-	-	-
增感剂 C	-	-	-	-	-	0.5	-	-	-
增感剂 D	-	-	-	-	-	-	0.5	-	-
增感剂 E	0.5	0.5	-	-	-	-	-	0.5	-
环氧树脂 A	23	23	23	23	23	23	23	23	23
环氧树脂 B	5	5	5	5	5	5	5	5	5
环氧树脂 C	28	28	28	28	28	28	28	28	28
聚合性单体 A	20	20	20	20	20	20	20	20	20
聚合性单体 B	15	15	15	15	15	15	15	15	15
热固化催化剂 A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
热固化催化剂 B	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
颜料 A	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
颜料 B	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
添加剂 A	3	3	3	3	3	3	3	3	3
填充剂 A	150	150	150	150	150	150	150	150	150
通过光谱感光度计测得的表面光泽	良好	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良
图案形成性	良好	良好	不良	不良	不良	不良	不良	不良	不良

在表 1 中，各组分为如下所述：

光聚合引发剂 A：上式 (1-2) 的化合物 (2-乙酰氧基肟基甲基) 噻吨-9-酮

光聚合引发剂 B：2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁烷-1-酮 (Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 IRGACURE-369)

增感剂 A: 4-二甲基安息香酸乙酯 (日本化药公司制造的カヤキュア-EPA)

增感剂 B: 4,4'-二乙氨基二苯甲酮 (保土ヶ谷化学公司制造的 EAB)

增感剂 C: 双(η⁵-2,4-环戊二烯-1-基)-双-(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1基)苯基)钛 (Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 IRGACURE-784)

增感剂 D: 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物 (Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 IRGACURE-819)

增感剂 E: 4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚 (日本化药公司制造的カヤキュア-BMS)

环氧树脂 A: 酚醛清漆型环氧树脂 (日本化药公司制造的 EPPN-201)

环氧树脂 B: 甲苯酚酚醛清漆型环氧树脂 (大日本油墨公司制造的 RN695)

环氧树脂 C: 对二甲酚型环氧树脂 (日本环氧树脂公司制造的 YX-4000)

聚合性单体 A: 二季戊四醇六丙烯酸酯 (日本化药公司制造的 DPHA)

聚合性单体 B: 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (日本化药公司制造的 TMPTA)

热固化催化剂 A: 二氰基二酰胺 (油化シェルエボキシ公司制造)

热固化催化剂 B: 2,4-二氨基-6-[2'-甲基咪唑-(1')]-乙基-S-三嗪 (四国化成工业公司制造的 2MZ-AP)

颜料 A: 酞菁蓝

颜料 B: 蒽醌类颜料

添加剂: 硅酮消泡剂 (信越化学工业公司制造的 KS-66)

填充剂 A: 熔融氧化硅 (龍森公司制造的ヒューズレックス WX)。

由表 1 中所示的结果可知: 本发明通过同时使用由含有硫原子的二苯甲酮化合物 (C) 与含有脲酯基的化合物 (B) 混合得到的光聚合引

发剂组合物，使用 405 nm 的光照射得到表面涂膜光泽性，即良好的表面固化性。而且，用于该聚合物引发剂不对树脂（化合物（A））的骨架产生影响，使用 405 nm 的光照射，能够实现涂膜表面光泽性，即优良的表面固化性。

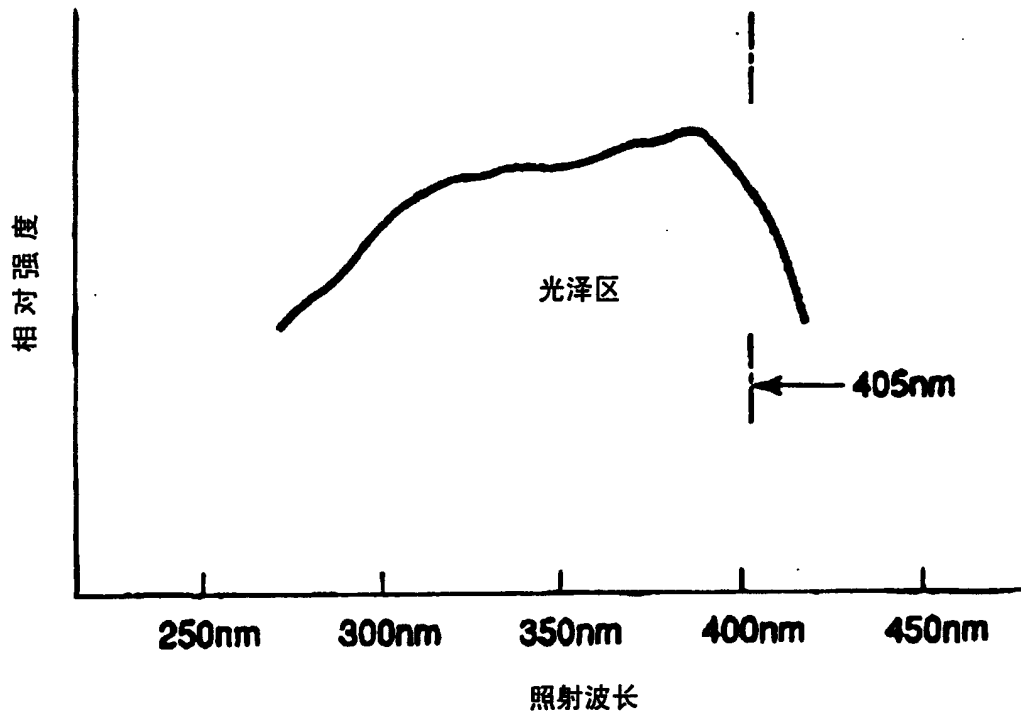


图1

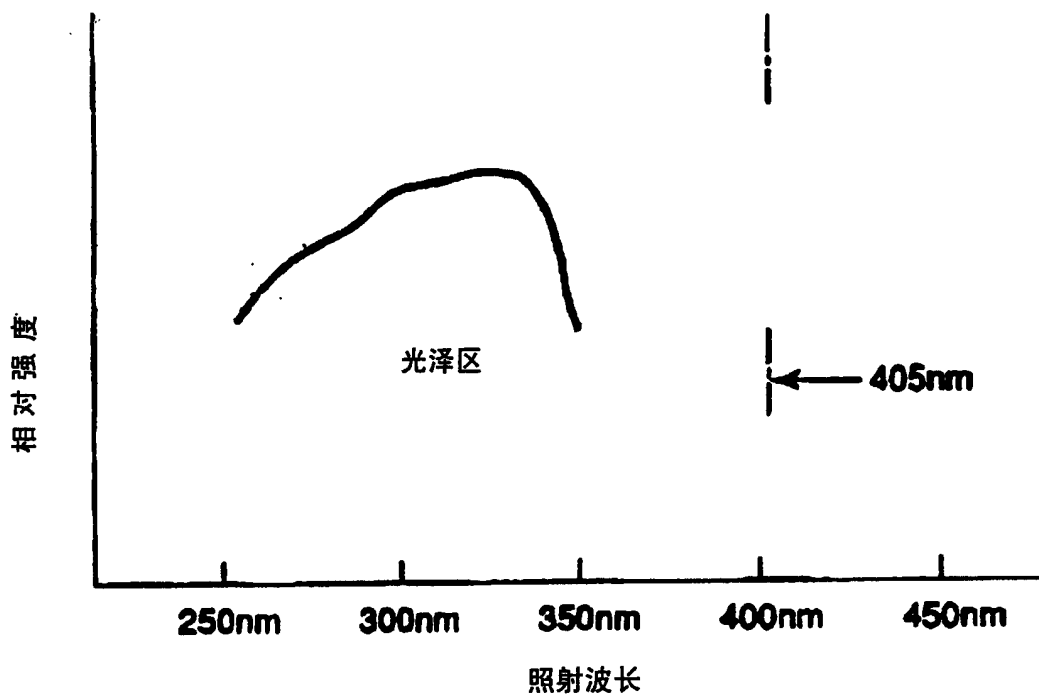


图2

图 4

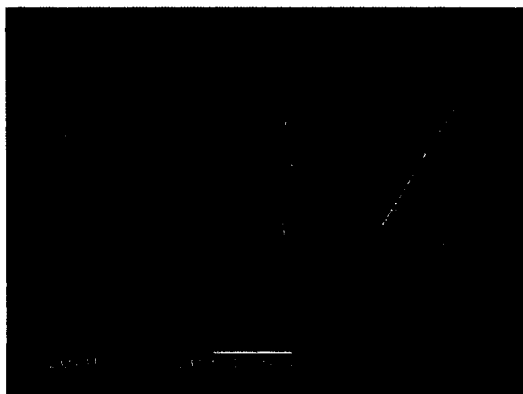


图 3

