

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011 年 9 月 1 日(01.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/105011 A1

- (51) 国際特許分類:
G03C 5/08 (2006.01) *G03C 1/675* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/000572
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 2 日(02.02.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-042259 2010 年 2 月 26 日(26.02.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 太陽ホールディングス株式会社 (TAIYO HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1768508 東京都練馬区羽沢二丁目 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮部 英和 (MIYABE, Hidekazu) [JP/JP]; 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵 3 8 8 番地太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 大淵 健太郎 (OHBUCHI, Kentaro) [JP/JP]; 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵 3 8 8 番地太陽ホールディングス株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 天城国際特許事務所 (AMAGI INTERNATIONAL PATENT LAW OF-

FICE); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町 5 8 0 番地ソリッドスクエア 東館 4 階 Kana-gawa (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: IMAGE FORMATION METHOD AND PHOTSENSITIVE COMPOSITION USED IN SAID METHOD

(54) 発明の名称: 画像形成方法及びその方法に用いる感光性組成物

(57) Abstract: Disclosed is a dry-type image formation method that does not use a liquid developer and produces excellent contrast, coating properties, and in particular, image stability. Also disclosed is a photosensitive composition used in said method. The disclosed image formation method is characterized by the inclusion of: an exposure step (A) which forms an image pattern by partially exposing a film of a photosensitive composition to light with a wavelength less than 280 nm, said photosensitive composition containing a photoacid generator and an electron-donating dye; and an exposure step (B) which fixes the image pattern by exposing the entire surface to light with a wavelength of at least 280 nm.

(57) 要約: 現像液を用いることなく、高いコントラスト性と優れた塗膜物性を実現でき、特に画像安定性に優れたドライタイプの画像形成方法及びその方法に用いる感光性組成物を提供する。本発明の画像形成方法は、光酸発生剤と電子供与性染料とを含有する感光性組成物の塗膜に対し、280nm未満の波長域の光で部分的に露光を行い、画像パターンを形成する露光工程Aと、280nm以上の波長域の光で全面露光を行い、画像パターンを定着する露光工程Bとを含むことを特徴とする。



WO 2011/105011 A1

明 細 書

発明の名称：画像形成方法及びその方法に用いる感光性組成物 技術分野

[0001] 本発明は、画像形成方法及びその方法に用いる感光性組成物に関し、具体的には、湿式現像法を用いることなく、高コントラスト化と優れた画像安定性の両立を可能にした画像形成方法及びその方法に用いる感光性組成物に関する。

背景技術

[0002] 一般に、フォトリソグラフィー法による画像形成方法は、微細加工性に優れ、作業性の良さから大量生産に適しているため、現在でも印刷業界やエレクトロニクス業界で幅広く用いられている。なかでもアルカリ水溶液による湿式現像法は、環境負荷の低減の観点からも、これまでプリント配線板の製造やソルダーレジストの形成、さらには半導体関連部材の製造などに広く用いられてきている。

[0003] 近年、このような画像形成方法は多岐にわたり、例えば、基材上に反射率の異なる画像を形成し、発光素子からの反射光を受光素子などで読み取る変位センサの製造などMEMS分野などへも利用されるようになってきている。これらへの利用に際し、アルカリ水溶液に対して絶縁劣化しうるウエハ上や腐食性のあるアルミ配線上へのパターニングが必要となるため、画像形成方法としてはフォトリソグラフィー法が必ずしも有用であるとは限らない。

[0004] 現在、これら用途には有機溶剤系の現像液を利用することが多いが、環境負荷低減の観点から好ましくはない。このような点を踏まえ、現像液を用いることなく画像コントラストを形成する技術は、今後広がりを見せる可能性がある。

[0005] このような現像液を用いることなく画像を形成する技術としては、従来から種々検討されている。例えば、光硬化と熱溶融を利用したフォトサーモグラフィーによる画像形成方法は、環境負荷低減の観点からも、廃棄物の問題

がないドライタイプ画像形成方法として期待されている。この方法による画像形成方法の一つとして、染料による発色を利用した発色型感熱記録法が挙げられる。この方法はさらに、ジアゾ基のカップリング反応を利用したジアゾ型感熱記録法とロイコ染料など電子供与性染料を利用したロイコ型感熱記録法の2つに大別される。これら方法の課題としては、高いコントラスト（高発色性）と画像形成後の品質安定性の両立化が挙げられ、発色性に優れるロイコ型の画像形成後の品質安定化に関わる技術、あるいは画像安定性に優れたジアゾ型の高コントラスト化に関わる技術が、数多く検討されてきた（特許文献1、2参照）。

[0006] しかしながら、電子部品などの基板周りやMEMSセンサなど、使用環境が厳しい分野へ応用展開できるだけの技術は確立できておらず、これまで感熱記録紙やプルーフ材などの分野にその利用が限られている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭52-89915号公報（特許請求の範囲）

特許文献2：特開昭61-123838号公報（特許請求の範囲）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上述した従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、現像液を用いることなく、高いコントラスト性と高い画像安定性、さらには優れた塗膜物性を実現できるドライタイプの画像形成方法及びその方法に用いる感光性組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の発明者らは、上記目的を達成するために、画像のコントラストを形成する露光工程の波長域と光硬化を行う露光工程の波長域とを分離し、複数回露光することにより、着色部と未着色部をそれぞれ画像定着できることを見出し、先に出願している。

- [0010] この出願の画像形成方法は、光酸発生剤と、電子供与性染料とを含有する感光性組成物の塗膜に対し、異なる波長域で複数回露光することにより、着色部と未着色部とからなる画像コントラストの形成と定着をそれぞれ行うことを特徴としたもので、好ましくは、異なる波長域での複数回露光が、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成する第一露光工程と、第一露光工程の露光波長域とは異なる未着色部が発色しない波長域で全面露光して着色部と未着色部とからなる画像コントラストを光架橋により定着する第二露光工程とを含むことを特徴としている。
- [0011] この出願に係る発明によれば、従来技術とは異なり着色部、未着色部のいずれも光硬化しているため、画像形成後のコントラスト安定性に優れており、従来工法では為し得なかった塗膜物性との両立も可能となる。
- [0012] しかしながら、本発明の発明者らは上記の方法により得られた画像を観察した結果、用途によっては、画像形成後の系内に残存する光酸発生剤の不活性化が新たに問題として残っていることが判明した。すなわち、太陽光などの光に曝されるような使用環境では、塗膜内に残存する光酸発生剤から酸が発生し、意図しない発色（着色）反応が起こってしまうという問題が見出された。
- [0013] そこで、本発明の発明者らは、画像パターン形成後の画像安定性について、地上に到達する太陽光の紫外線成分に着目し、紫外線成分の画像安定性に及ぼす影響を考察することにより、上記課題を解決するに至った。すなわち、本発明の発明者らは、太陽光の紫外線成分が画像安定性に及ぼす影響を少なくするために、本方法での露光波長の分離域について鋭意検討した結果、画像パターン形成を行う露光工程Aの露光波長域を280nm未満とし、光硬化を行い画像定着させる露光工程Bの露光波長域を280nm以上の波長域とすることで、画像安定性を飛躍的に改善できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0014] 一般に紫外線の波長による分類として、波長380～200nmの近紫外線、波長200～10nmの遠紫外線、波長10～1nmの極端紫外線に分

けられる。太陽光には、UVA（400～315 nm）、UVB（315～280 nm）、UVC（280 nm未満）の波長の近紫外線が含まれている。その内、UVA、UVBのみがオゾン層を通過して地表に到達し、UVCは物質による吸収が著しく、大気を通過することができない。

[0015] 本発明では、このような太陽光中のUVCの特性、即ち280 nm未満の光が地表に到達しないという現象をもとに、この波長でのみ活性となる光酸発生剤を画像パターン形成に用いた点に特徴があり、これによって画像パターン形成後の画像安定性が飛躍的に改善できる。

[0016] すなわち、本発明の画像形成方法の一形態によれば、光酸発生剤と電子供与性染料とを含有する感光性組成物の塗膜に対し、280 nm未満の波長域の光で部分的に露光を行い、画像パターンを形成する露光工程Aと、280 nm以上の波長域の光で全面露光を行い、画像パターンを定着する露光工程Bとを含むことを特徴とする。

[0017] ここで、本発明の画像形成方法に用いる感光性組成物は、280 nm未満の波長域の光により酸を発生する光酸発生剤と、電子供与性染料と、光重合開始剤と、エチレン性不飽和基含有化合物とを含有することが好ましい。

また、前記光重合開始剤は、前記光酸発生剤が酸を発生しない波長域、即ち280 nm以上の波長域の光で感光することができるものが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、地上には到達しない太陽光の紫外線であるUVCの波長域である280 nm未満の波長で画像パターンを形成しているので、太陽光に含まれる紫外線によってコントラスト形成後の画像安定性に影響を及ぼすことはないという本発明特有の効果が発現する。その結果、従来の感熱記録紙やプルーフ材に利用できるばかりではなく、たとえば使用環境の厳しい電子基板やディスプレイ関連分野でのマーキング用途や遮光用途にも幅広く利用でき、さらにはフォトリソグラフィー法では腐食の問題で対処できないアルミ配線上への画像形成が可能となるため、受光素子や変位センサなどMEMS用途にまで応用展開が期待できる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明の画像形成方法について詳細に説明する。

本発明の画像形成方法は、280nm未満の波長域の光により酸を発生する光酸発生剤と電子供与性染料とを含有する感光性組成物の塗膜に対し、異なる波長域で複数回露光することにより、着色部と未着色部とからなる画像パターン（以下、「画像コントラスト」などともいう。）の形成と定着をそれぞれ行うものである。

[0020] 露光工程Aでは、280nm未満の波長域の光で部分的に露光を行うことで、露光部の光酸発生剤が酸を発生し、この酸と電子供与性染料とが反応して発色し、着色部を形成する。また、露光工程Bでは、光酸発生剤が酸を発生しない280nm以上の波長域の光で全面露光を行うことで、発色反応を抑制しながら、光架橋により着色部と未着色部を固着し、画像コントラストを定着する。このような露光工程AとBは、露光波長の分離がなされていれば、各工程の順序、回数は特に制限されない。

[0021] 感光性組成物の塗膜に対して画像を形成するには、感光性組成物中に電子供与性染料と光酸発生剤が含まれることが必要である。光酸発生剤は、感光性組成物中の発色剤である電子供与性染料に対し顕色剤としての効果を示す電子受容性化合物として使用する。具体的には、露光時に光酸発生剤から発生した酸と電子供与性染料との反応、即ち、電子供与性染料と酸とが塗膜内で接触することで発色するものである。

[0022] 一方で、太陽光の紫外線成分が画像安定性に及ぼす影響を少なくするために、280nmで露光波長を分離し280nm未満での露光（露光工程A）にて着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成している。従って、本発明の感光性組成物を構成する電子供与性染料と光酸発生剤は、280nm未満で発色するような化合物が用いられる。

[0023] このような電子供与性染料としては、公知の化合物から、所望の色調に応じて少なくとも1種を適宜選択して使用することができる。例えば、3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド、3

、 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）フタリド、3-（p-ジメチルアミノフェニル）-3-（1, 2-ジメチルインドール-3-イル）フタリド等のトリアリルメタン系化合物、4, 4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミン等のジフェニルメタン系化合物、7-ジメチルアミノ-3-クロロフルオラン、7-ジメチルアミノ-3-クロロ-2-メチルフルオラン、2-フェニルアミノ-3-メチル-6-（N-エチル-N-p-トリルアミノ）フルオラン等のフルオラン系化合物、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルー等のチアジン系化合物、3-メチルースピロジナフトピラン、3-エチルースピロジナフトピラン、3-プロピルースピロジナフトピラン、3-プロピルースピロジベンゾピラン等のスピロ系化合物等が挙げられる。これらの電子供与性染料は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。また、画像安定性を高める公知の手段として、電子供与性染料をカプセル化して使用してもよい。また、これらの電子供与性染料には、発色性を上げるための四臭化炭素のような光酸化剤や、暗発色を防止するキノリノールのような添加剤を配合してもよい。

[0024] 光酸発生剤としては、280nm未満の波長域での露光で酸を発生し、280nm以上の波長域での露光では酸を発生しない公知の光酸発生剤であれば使用することができる。

一般に、感光波長域の強度（感度）は、その濃度に依存するため、光酸発生剤の有する感光波長域の裾が280nmにかかるものであっても、その配合量を制限することによって280nmにかかる強度を低減し、280nm以上の波長域での露光では酸を発生しない光酸発生剤として用いることができる。

[0025] このような光酸発生剤としては、例えばスルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ピリジニウム塩、フェロセン等のオニウム塩、スルホン化合物、スルホン酸エステル、スルホン

イミド、ジスルホニルジアゾメタン化合物およびジスルホニルメタン化合物等を挙げることができ、単独で又は２種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0026] 具体的な一例としては、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリス（４－メチルフェニル）スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリス（４－メチルフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル－４－メチルフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニル－２，４，６－トリメチルフェニルスルホニウムｐ－トルエンスルホネート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス（４－ｔ－ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｔ－ブチルスルホニル）ジアゾメタンなどが挙げられる。

[0027] 上記した光酸発生剤の中でも、画像安定性の観点からビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（ｔ－ブチルスルホニル）ジアゾメタンのように感光波長域が２８０ｎｍよりも短波長であり、２８０ｎｍ以上での感光性がほとんどみられないものがより望ましい。

[0028] なお、上記した配合量に制限のかかる光酸発生剤を用いる場合に、十分な発色ができない場合には、発色性を高めることを目的として、必要に応じて光酸発生剤から生成した酸により新たに酸を発生して連鎖的に酸を増殖させる酸増殖剤を配合することができる。

[0029] このような酸増殖剤としては、光酸発生剤から発生した酸の作用により酸を発生し、且つ、この酸が電子供与性染料の顕色剤として作用するだけの酸強度を有するものであれば特に限定されない。例えば、酸で解離可能なｔ－ブチル基、アセタール基などの保護基を有したフェノール誘導体やカルボン酸誘導体、スルホン酸エステルや燐酸エステル類などが挙げられる。

[0030] 露光工程Ａにおける露光波長は２８０ｎｍ未満であるので、その光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、エキシマーレーザー

など公知の光源を用いることができる。

[0031] これらの中でも、コントラスト形成とその後の画像安定性の観点から、露光工程Aと露光工程Bの露光域がオーバーラップしない光源が好ましく、例えばAr₂エキシマーレーザー（126nm）、Kr₂エキシマーレーザー（146nm）、F₂エキシマーレーザー（157nm）、Xe₂エキシマーレーザー（172nm）、ArClエキシマーレーザー（175nm）、ArFエキシマーレーザー（193nm）、KrBrエキシマーレーザー（207nm）、KrClエキシマーレーザー（223nm）、KrFエキシマーレーザー（248nm）などの280nm未満にのみ波長分布をもつものが好ましい。

さらにこれらの中でも、ArFエキシマーレーザー（193nm）、KrBrエキシマーレーザー（207nm）、KrClエキシマーレーザー（223nm）、KrFエキシマーレーザー（248nm）がより好ましい。

[0032] この際、後述する感光性組成物を構成する光重合開始剤が感光してラジカルを発生し、エチレン性不飽和基含有化合物の光重合が開始する場合があり、この場合は、着色部の形成と同時に一定の定着が行われる。

[0033] 露光工程Aにおいて、着色部の形成と同時に一定の定着が行われる場合には、発色が不十分とならないためにも、光重合が優先しないようにすることが好ましい。この点、光酸発生剤は、光重合開始剤とは異なり酸素阻害を受けないことから、酸素雰囲気下での露光でも安定して酸が供給できるという利点があるため、公知の真空密着方式などの接触露光方式やプロキシミティ露光などの非接触露光方式、ダイレクトイメージング方式など自由に選択できる。特に280nm未満の波長域を有効活用するため、フォトマスクを必要としないレーザーによるダイレクトイメージング方式がより好ましい。一方で、後述する画像コントラストを定着する工程では、光架橋度が低下して硬化塗膜物性が低下しないためにも、発色反応を抑制しつつ塗膜全体を光重合させることが好ましい。

[0034] なお、このような画像コントラストを形成する露光工程Aでは、露光によ

り発生した酸を塗膜内で拡散させるために、露光後加熱処理（Post Exposure Bake: PEB）を行うことができる。この露光後加熱処理（PEB）としては、公知の方法、条件を適用することができる。

[0035] 次に、露光工程Bでは、上述のようにして感光性組成物の塗膜に対して形成した画像コントラストを定着するために露光工程Aとは異なる波長域、すなわち未着色部が発色しない280nm以上の波長域で露光し、光架橋により塗膜全体を硬化させる。

[0036] 本発明において、電子供与性染料の発色反応は、光酸発生剤が感光して発生した酸との平衡反応であるため、優れた画像安定性を確保するためには酸の供給源を絶つことが必須であるとともに、架橋反応によって塗膜内での染料と酸の接触を抑制するのが好ましい。

[0037] そのため、光酸発生剤が感光せず、光重合開始剤のみが感光するような280nm以上の波長域で露光することにより、発色に関わる酸の発生を防ぎ、塗膜全体の光架橋のみを進行させ、画像コントラストを定着することができる。かかる定着を効果的に行うためには、特に感光性組成物を構成する光重合開始剤の選定が有効である。即ち、光重合開始剤としては、光酸発生剤の感光波長域と重ならない感光波長域を有する、即ち光酸発生剤が酸を発生しない280nm以上の波長域で感光するものを使用することが好ましい。

[0038] 光重合開始剤としては、上述のとおり上記光酸発生剤が酸を発生しない波長域に感光域を有することが必須条件となるため、その選択は光酸発生剤との組み合わせに大きく依存する。即ち、光重合開始剤が感光する波長域と光酸発生剤が酸を発生する波長域とが重ならない感光する波長域のみ存在するもの、或いは光重合開始剤が感光する波長域と光酸発生剤が酸を発生する波長域とが重なる波長域の他に、光重合開始剤のみがもつ感光波長域が存在するものであれば、特に限定はされない。本発明においては、光酸発生剤は280nm未満の波長域での露光によって酸を発生するものを利用するため、光重合開始剤としては280nm以上の波長域の露光に対してラジカルを発生するものが利用できる。

[0039] このような光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、アミノアセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンジルケタール系、アシルホスフィンオキシド系、オキシムエーテル系、オキシムエステル系、チタノセン系などの公知のラジカル光重合開始剤が挙げられ、併用している光酸発生剤が光活性を示さない280nm以上の波長域に吸収、光活性を示し、かかる波長域に高い感光性を有する光重合開始剤を使用することが特に好ましい。これらの光重合開始剤は単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。これらの光重合開始剤は、安息香酸系や第三級アミン系など公知の光重合促進剤の単独あるいは2種類以上と組み合わせ用いることができる。

[0040] また、感光波長域を任意に設定できる開始系として、例えばクマリン、シアニン、スクアリウムなどの色素とラジカル発生剤を組み合わせた公知の2分子複合開始系を利用することもできる。例えば、ラジカル発生剤としてのイミダゾール二量体と色素としてのアクリジン色素やトリアジン系色素との組み合わせ、ラジカル発生剤としてのN-フェニルグリシンと色素としてのケトクマリン系の組み合わせ、ラジカル発生剤としてのヨードニウム塩と各種色素との組み合わせ、ラジカル発生剤としてのトリアジン系化合物と色素としての芳香族ケトン誘導体との組み合わせ、などが知られている。また、シアニン、ローダミン、サフラニン等の色素のアルキル硼酸塩も有効な可視光開始剤として知られており、これら公知の光重合開始剤系も用いることができる。

[0041] このように、画像コントラストを定着する露光工程Bは、感光性組成物を構成するエチレン性不飽和基含有化合物と光重合開始剤のみを反応させて、この工程での着色（光酸発生剤の感光）を抑えながら塗膜全体の光架橋を進行させるものである。これにより、末着色部の硬化はもちろんのこと、露光工程Aで感光した着色部の再硬化も進行するため、画像安定性に優れる画像の定着ができる。

[0042] 露光工程Bで利用する波長域は、上述のとおり感光性組成物中の光酸発生

剤が酸を発生しない波長域であることが好ましい。また、本工程での未着色部のカブリを防ぐためには、露光の波長域を光酸発生剤が酸を発生させる波長域からできる限り離すことが好ましい。本発明に用いられる光酸発生剤は、UVC領域、すなわち280nm未満の波長域で酸を発生するため、本工程ではそれより長波長側であれば、単線でも混合線でも構わない。

[0043] 露光工程Bの光源としては、光架橋による画像定着という目的に応じた波長域の活性線を発振できるものであれば適宜選択して用いることができる。

例えば、公知の低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどの他、アルゴンイオンレーザー、ヘリウムネオンレーザー、ヘリウムカドミウムレーザー、色素レーザー、半導体レーザー、YAGレーザーなど公知のレーザーが挙げられる。

[0044] 露光工程Bにおける波長域の分離方法に関しては、各種レーザー類で、直接分離することも可能であり、さらには300nm以下の光をカットするフィルターやPETやPENなどのフィルム類あるいはガラス越しに露光することで、発振波長分布の広い露光源であっても容易に波長域の分離が可能である。

[0045] 以上説明したような本発明の画像形成方法において、用いる感光性組成物としては、感光して光架橋するものであればよく、例えば、上述した光重合開始剤とエチレン性不飽和基含有化合物を含むことが好ましい。

[0046] エチレン性不飽和基含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのジアクリレート類；ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリスーヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレオキサイド付加物もしくはプロピレオキサイド付加物などの多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、及びこれらのフェノール類のエチレオキサイド付加物もしくはプロピレオキサイド付加物などの多価アクリレート類；グリセリンジグリシジル

エーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジレイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの多価アクリレート類；及びメラミンアクリレート、及び／又は上記アクリレートに対応する各メタクリレート類などが挙げられる。

[0047] また、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂にアクリル酸を反応させたエポキシアクリレート樹脂や、このエポキシアクリレート樹脂の水酸基に、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのヒドロキシアクリレートとイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートのハーフウレタン化合物を反応させたエポキシウレタンアクリレート化合物などが挙げられる。このようなエポキシアクリレート系樹脂は、指触乾燥性を低下させることなく、光硬化性を向上させることができる。このようなエチレン性不飽和基含有化合物は、目的用途に応じて、単独または２種類以上を任意に組み合わせて用いることができる。

[0048] また、露光工程Aにおいて、感光性組成物に用いる化合物の構造によっては露光による酸発生効率の低下が生じる場合がある。そのため、例えば、芳香族基を有する化合物が本質的に280nm未満の領域のいずれかに大きな吸収を示すため、非芳香族系のベース樹脂で構成された組成物を用いることにより、短波長の光線に対する透明性を向上でき、感度を向上させることができる。

[0049] さらに、本発明に用いる感光性組成物には、粘度調整を目的として、必要に応じて有機溶剤を配合することができる。このような有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソル

ブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸プロピレン等のエステル類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤など、公知の有機溶剤を用いることができる。これらの有機溶剤は、単独で又は２種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0050] また、上記成分のほかに、必要に応じて種々の添加剤、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の無機フィラーや、アクリルビーズやウレタンビーズなどの有機フィラーなどの充填剤、カップリング剤、消泡剤、レベリング剤等の塗料用添加剤などを配合することができる。

[0051] なお、本発明の画像形成方法において、画像を形成する対象となる塗膜は、感光性組成物からなるものであればよく、例えば、感光性組成物をスクリーン印刷法やカーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法、スピコート法などの方法に基材上に塗布し、例えば60～80℃の温度で15～60分間加熱乾燥して得られるもの、あるいは、感光性組成物からなるドライフィルムを用いて得られるものなどがある。

実施例

[0052] 以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されないことは勿論である。尚、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て質量基準である。

[0053] 表1に示す種々の成分、割合（質量部）にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3本ロールミルで混練して、組成物1～7を得た。

[0054]

[表1]

		組成物例						
		1	2	3	4	5	6	7
アクリレート樹脂ワニス*1		154.0	154.0	154.0	154.0	154.0	154.0	154.0
多官能アクリレート*2		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
光重合開始剤	*3	2.0	2.0	2.0	—	—	2.0	—
	*4	—	—	—	2.0	—	—	2.0
	*5	—	—	—	—	2.0	—	—
光酸発生剤	*6	5.0	—	—	—	—	—	—
	*7	—	5.0	—	—	—	—	—
	*8	—	—	25.0	25.0	25.0	—	—
	*9	—	—	—	—	—	30.0	30.0
消泡剤*10		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
電子供与性染料*11		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
総量		232.0	232.0	252.0	252.0	252.0	257.0	257.0

* 1 : ユニディックR-100 (固形分 65%) (DIC社製)

* 2 : ネオマーDA-600 (三洋化成工業社製)

* 3 : IRGACURE 907 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

* 4 : CGI-325 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

* 5 : IRGACURE 369 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

* 6 : アデカオプトマーSP-066 (ADEKA社製)

* 7 : TS-01 (三和ケミカル社製)

* 8 : WPAG-170 (和光純薬工業社製)

* 9 : アデカオプトマーSP-152 (固形分 50%) (ADEKA社製)

* 10 : KS-66 (信越シリコーン社製)

* 11 : S-205 (山田化学工業社製)

[0055] <試験基板の作成>

表 1 の組成物例 1 ～ 7 の感光性組成物をバフ研磨した銅ベタ基板上に、それぞれスクリーン印刷にて全面印刷し、80℃で30分間乾燥することで基板上に無色透明の塗膜を形成した。

[0056] このようにして塗膜を形成した基板について、以下の条件にて画像を形成

し（実施例 1～5、比較例 1～5）、画像コントラスト、タック性、耐溶剤性、画像安定性などの塗膜特性の評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

[0057] <試験条件>

[露光工程 A（画像コントラスト形成工程）]

（1）露光条件 1

露光工程 A として、光源に 248 nm を発振する KrF エキシマーレーザーを用い、上記試験基板に対し、1000 mJ/cm² でパターンニングを行った。その後、80℃で10分間のPEB処理（露光後加熱処理）を行った。

（2）露光条件 2

露光工程 A として、光源にメタルハライドランプを用い、上記試験基板に対し、所定のパターンを形成したネガマスクを介して全光波長領域で1000 mJ/cm²の光照射を行った。その後、80℃で10分間のPEB処理（露光後加熱処理）を行った。

[0058] [露光工程 B（画像コントラスト定着工程）]

（3）露光条件 3

露光工程 B として、露光工程 A で露光を終えた後、300 nm 以下の波長をカットするためにPETフィルム越しにメタルハライドランプを用いて真空密着露光を行い、塗膜全体を1000 mJ/cm²で光照射し、画像を形成した塗膜を有する基板（画像形成基板）を得た。

（4）露光条件 4

露光工程 B として、露光工程 A で露光を終えた後、405 nm の波長を発振する直描露光機を用い、塗膜全体を1000 mJ/cm²で光照射し、画像を形成した塗膜を有する基板（画像形成基板）を得た。

[0059] <塗膜特性の評価>

（1）画像コントラスト

実施例 1～5、比較例 1～5 で得られた画像形成基板について、画像コントラストを目視で確認した。評価基準は以下のとおりである。

発色あり…露光後の発色が見られる。

発色なし…露光前後に色彩変化なし。

[0060] (2) タック性

実施例 1～5、比較例 1～5 で得られた画像形成基板について、各露光工程後のタック性（指触性）により、塗膜の硬化状態を評価した。評価基準は以下のとおりである。

○…指触時に塗膜表面に指跡が全く残らない。

×…指触時に塗膜表面に指跡が残る。

[0061] (3) 耐溶剤性

実施例 1～5、比較例 1～5 で得られた画像形成基板について、着色部と未着色部のそれぞれを、アセトンによるラビングテストを 50 回行い、塗膜の溶解、剥がれを目視で確認し、この評価により、塗膜の硬化性を確認した。評価基準は以下のとおりである。

○…ラビングテスト後の塗膜の溶解、剥がれ無し。

×…ラビングテスト後の塗膜の溶解、剥がれ有り。

[0062] (4) 画像安定性

実施例 1～5、比較例 1～5 で得られた画像形成基板について、UVカット蛍光灯下で 1 ヶ月間放置し、未着色部のカブリを目視で確認することにより、画像安定性（耐光性）を評価した。評価基準は以下のとおりである。

○…放置後の未着色部のカブリは見られず、画像コントラストが維持された状態。

△…放置後の未着色部のカブリが見られるが、画像コントラストの判別は可能な状態。

×…放置後の未着色部のカブリが見られ、画像コントラストの判別がつかない状態。

[0063]

[表2]

		実施例					比較例				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	組成物例	1	2	3	4	5	6	7	6	7	6
露光条件	露光工程A	1	1	1	1	1	2	2	2	2	1
	露光工程B	3	3	3	3	3	—	—	4	4	3
塗膜特性	露光前タック性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	画像コントラスト (露光工程A後発色)	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	画像コントラスト (露光工程B後発色)	なし	なし	なし	なし	なし	—	—	なし	なし	あり
	露光後タック性 (着色部)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	露光後タック性 (未着色部)	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
	耐溶剤性 (着色部)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐溶剤性 (未着色部)	○	○	○	○	○	×	×	×	○	○
	画像安定性 (耐候性)	○	○	○	○	○	×	×	×	△	—

[0064] 表2に示す評価結果から明らかなように、本発明にかかる画像形成方法に対応した組成物1～5を用いた実施例1～5では、画像コントラストが形成でき、さらに、その後の画像安定性に優れることがわかる。

[0065] なお、従来の画像形成方法を用いた比較例1～3では、画像コントラストは形成できるが、未着色部が十分に硬化していないため、画像安定性が悪く画像コントラストが維持できないことがわかる。本発明者らが先に提案した画像形成方法を用いた比較例4では、かかる形成方法に対応した組成物7を用いることで、画像安定性が良化する傾向が見られたが、不十分であることがわかる。また、本発明の画像形成方法を用いた比較例5においては、本発明にかかる画像形成方法に対応した組成物を用いていないため、画像コントラストが形成できない。

請求の範囲

- [請求項1] 光酸発生剤と電子供与性染料とを含有する感光性組成物の塗膜に対し、280nm未満の波長域の光で部分的に露光を行い、画像パターンを形成する露光工程Aと、
- 280nm以上の波長域の光で全面露光を行い、画像パターンを定着する露光工程Bと
- を含むことを特徴とする画像形成方法。
- [請求項2] 前記光酸発生剤が280nm未満の波長域の光で酸を発生するものであることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。
- [請求項3] 露光工程Aにおいて、光架橋による定着も同時に行うことを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。
- [請求項4] 請求項1から請求項3の何れか一項に記載の画像形成方法により形成した光硬化画像。
- [請求項5] 280nm未満の波長域の光により酸を発生する光酸発生剤、電子供与性染料、光重合開始剤及びエチレン性不飽和基含有化合物を含有することを特徴とする感光性組成物。
- [請求項6] 前記光重合開始剤は、280nm以上の波長域の光で感光することを特徴とする請求項5に記載の感光性組成物。
- [請求項7] 前記光重合開始剤は、280nm未満の波長域の光でも感光することを特徴とする請求項6に記載の感光性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000572

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03C5/08(2006.01) i, G03C1/675(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)

G03C5/08, G03C1/675

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 57-2034 A (Konishiroku Photo Industry Co., Ltd.), 07 January 1982 (07.01.1982), claims; page 14, upper left column, line 13 to upper right column, line 17; example 1 (Family: none)	1-7
X	JP 51-13569 B1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 30 April 1976 (30.04.1976), claims; examples 2 to 4 & US 3775123 A & DE 2155108 A & FR 2112479 A & NL 7115275 A	1-2

☒ 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
18 February, 2011 (18.02.11)

Date of mailing of the international search report
01 March, 2011 (01.03.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/000572

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 52-141633 A (Nippon Hoso Kyokai), 26 November 1977 (26.11.1977), claims; examples 4 to 5, 7, 9 (Family: none)	1-2
X	JP 49-11124 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 January 1974 (31.01.1974), claims; example 1 (Family: none)	1-2
X	JP 2006-15740 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims; paragraphs [0370] to [0418] & US 2005/0271981 A1 & EP 1602480 A1 & DE 602005003712 D & AT 380656 T	5-7
X	JP 5-45868 A (Kimoto Co., Ltd.), 26 February 1993 (26.02.1993), claims; paragraphs [0025] to [0027] (Family: none)	5-7
X	JP 1-257841 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 13 October 1989 (13.10.1989), claims; example 1 (Family: none)	5-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03C5/08(2006.01)i, G03C1/675(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 (I P C))

Int.Cl. G03C5/08, G03C1/675

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 57-2034 A (小西六写真工業株式会社) 1982.01.07, 特許請求の範囲, 第14頁左上欄第13行-右上欄第17行, 実施例1 (ファミリーなし)	1-7
X	JP 51-13569 B1 (旭化成工業株式会社) 1976.04.30, 特許請求の範囲, 実施例2-4 & US 3775123 A & DE 2155108 A & FR 2112479 A & NL 7115275 A	1-2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 2 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

中村 博之

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

3 7 0 9

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	JP 52-141633 A (日本放送協会) 1977. 11. 26, 特許請求の範囲, 実施例 4-5, 実施例 7, 実施例 9 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 49-11124 A (松下電器産業株式会社) 1974. 01. 31, 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	1-2
X	JP 2006-15740 A (富士写真フイルム株式会社) 2006. 01. 19, 特許請求の範囲, [0370]-[0418] & US 2005/0271981 A1 & EP 1602480 A1 & DE 602005003712 D & AT 380656 T	5-7
X	JP 5-45868 A (株式会社きもと) 1993. 02. 26, 特許請求の範囲, [0025]-[0027] (ファミリーなし)	5-7
X	JP 1-257841 A (日本合成化学工業株式会社) 1989. 10. 13, 特許請求の範囲, 実施例 1 (ファミリーなし)	5-7