

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/132491 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/050472
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 12 日(12.01.2012)
- (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 2011-070603 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 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): 林 利明 (HAYASHI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 有岡 大輔 (ARIOKA, Daisuke) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 石川 博之 (ISHIKAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2-2-13 新宿 TR ビル 4 階 山の手合同国際特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, 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: PHOTSENSITIVE COMPOSITION, PHOTSENSITIVE LAMINATE, PERMANENT PATTERN FORMING METHOD, AND PRINTED BOARD

(54) 発明の名称: 感光性組成物、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板

(57) Abstract: A photosensitive composition which contains an acid-modified ethylenically unsaturated group-containing urethane resin, an ethylenically unsaturated group-containing acrylic resin, a polymerizable compound and a photopolymerization initiator.

(57) 要約: 酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂、エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂、重合性化合物、及び光重合開始剤を含有する感光性組成物である。



WO 2012/132491 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性組成物、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板
技術分野

[0001] 本発明は、感光性組成物、並びに感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板に関する。

背景技術

[0002] 従来より、ソルダーレジスト等の永久パターンを形成するに際して、液状レジストや、支持体上に感光性組成物を塗布し、乾燥することにより感光層を形成させた感光性フィルムが用いられてきている。ソルダーレジスト等の永久パターンを形成する方法としては、例えば、永久パターンが形成される銅張積層板等の基体上に、液状レジストや感光性フィルムを用いて感光層を積層させて積層体を形成し、感光層に対して露光を行い、該露光後、感光層を現像してパターンを形成させ、その後硬化処理等を行うことにより永久パターンを形成する方法などが知られている。

[0003] 前記ソルダーレジストに用いる感光性組成物において絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性の向上を図ることは重要な課題の一つであり、種々の検討がなされている。

[0004] 例えば、光重合性エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、光重合性ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、及び分子量250～650の範囲にある1個の末端（メタ）アクリレート基を有しカルボキシル基を有しない光重合性化合物を含有する光硬化型ソルダーレジストインキが提案されている（特許文献1参照）。

また、（A）アクリル樹脂と、（B）ポリウレタン樹脂と、（C）光重合性化合物と、（D）光重合開始剤と、（E）リン含有化合物と、を含有する感光性樹脂組成物であって、前記（B）ポリウレタン樹脂が、エチレン性不飽和基及び2つ以上の水酸基を有するエポキシアクリレート化合物と、ジイ

ソシアネート化合物と、カルボキシル基を有するジオール化合物との反応生成物である感光性樹脂組成物が提案されている（特許文献2参照）。

[0005] しかし、これらの提案の技術では、エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂を含有することから耐熱衝撃性は優れるものの、絶縁性、及び解像性が十分ではないという問題がある。

[0006] したがって、絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性の全てが優れる感光性組成物の提供が求められているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開昭61-103968号公報

特許文献2：特開2010-282001号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性の全てが優れる感光性組成物の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

本発明の感光性組成物は、酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂、エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂、重合性化合物、及び光重合開始剤を含有することを特徴とする。

発明の効果

[0010] 本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性の全てが優れる感光性組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] （感光性組成物）

本発明の感光性組成物は、酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂と、エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、熱架橋剤、無機フィラーなどのその他の成分を含有する。

[0012] <酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂>

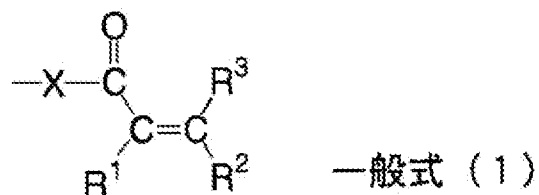
前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂としては、酸基とエチレン性不飽和基とを含有するウレタン樹脂であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。酸基としては、例えば、カルボキシル基などが挙げられる。エチレン性不飽和基を有する官能基としては、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニルフェニル基、アリル基、ビニルエーテル基などが挙げられる。

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂としては、例えば、(i) 側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂、(ii) カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるウレタン樹脂などが挙げられる。

[0013] — (i) 側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂 —

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、その側鎖に、下記一般式(1)～(3)で表される官能基のうち少なくとも1つを有するものが挙げられる。

[0014] [化1]



[0015] ただし、前記一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び1価の基(例えば、1価の有機基)のいずれかを表す。

前記 R^1 としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、メチル基が好ましい。

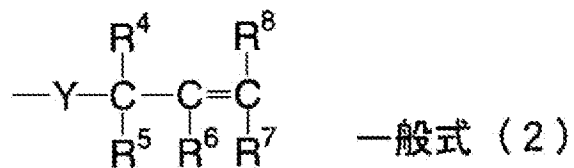
また、前記 R^2 及び R^3 としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、それぞれ独立に、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0016] 前記一般式 (1) 中、 X は、酸素原子、硫黄原子、及び $-N(R^{12})-$ のいずれかを表し、前記 R^{12} は、水素原子、及び 1 価の有機基のいずれかを表す。前記 R^{12} としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、前記 R^{12} としては、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。

[0017] ここで、導入し得る前記置換基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、アミド基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基などが挙げられる。

[0018]

[化2]

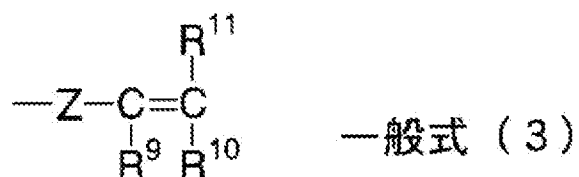


[0019] ただし、前記一般式(2)中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び1価の基(例えば、1価の有機基)のいずれかを表す。

前記 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0020] 導入し得る置換基としては、前記一般式(1)と同様のものなどが挙げられる。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、及び $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ のいずれかを表す。前記 R^{12} は、前記一般式(1)の R^{12} の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

[0021] [化3]



[0022] ただし、前記一般式(3)中、 $R^9 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び1価の基(例えば、1価の有機基)のいずれかを表す。

前記 R^9 としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、メチル基が好ましい。

前記 R^{10} 及び R^{11} としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0023] ここで、導入し得る置換基としては、前記一般式(1)と同様のものなどが例示される。また、前記一般式(3)中、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、及び置換基を有してもよいフェニレン基のいずれかを表す。前記 R^{13} は、置換基を有してもよいアルキル基であり、これらの中でも、前記 R^{13} は、ラジカル反応性が高い点で、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。

[0024] 前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂は、下記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも1種と、下記一般式(5)で表されるジオール化合物の少なくとも1種と、の反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするウレタン樹脂である。

[0025] $OCN-X^0-NCO \cdots$ 一般式(4)



前記一般式 (4) 及び前記一般式 (5) 中、 X° 、 Y° は、それぞれ独立に2価の有機残基を表す。

[0026] 前記一般式 (4) で表されるジイソシアネート化合物、及び前記一般式 (5) で表されるジオール化合物の少なくともどちらか一方が、前記一般式 (1) ~ (3) で表される基のうち少なくとも1つを有していれば、該ジイソシアネート化合物と該ジオール化合物との反応生成物として、側鎖に前記一般式 (1) ~ (3) で表される基が導入されたウレタン樹脂が生成される。前記方法によれば、ウレタン樹脂の反応生成後に所望の側鎖を置換及び／又は導入するよりも、側鎖に前記一般式 (1) ~ (3) で表される基が導入されたウレタン樹脂を容易に製造することができる。

[0027] 前記一般式 (4) で表されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリイソシアネート化合物とエチレン性不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させることにより得ることできるジイソシアネート化合物などが挙げられる。

[0028] 前記トリイソシアネート化合物としては、特に制限されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2005-250438号公報の段落〔0034〕~〔0035〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0029] 前記エチレン性不飽和基を有する単官能のアルコール又は前記単官能のアミン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2005-250438号公報の段落〔0037〕~〔0040〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0030] ここで、前記ウレタン樹脂の側鎖にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ウレタン樹脂製造の原料として、側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好ましい。前記ジイソシアネート化合物とし

ては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、トリイソシアネート化合物とエチレン性不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物 1 当量とを付加反応させることにより得ることできるジイソシアネート化合物であって、例えば、特開 2005-250438 号公報の段落〔0042〕～〔0049〕に記載された側鎖にエチレン性不飽和基を有する化合物などが挙げられる。

[0031] 前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂は、感光性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、前記エチレン性不飽和基を含有するジイソシアネート化合物以外のジイソシアネート化合物を共重合させることもできる。

[0032] 前記共重合させるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式（6）で表されるジイソシアネート化合物などが挙げられる。



前記一般式（6）中、 L^1 は、置換基（例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲノ基のいずれかが好ましい。）を有していてもよい 2 価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。必要に応じて、 L^1 は、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エステル基、ウレタン基、アミド基、及びウレイド基の少なくともいずれかを有していてもよい。

[0033] 前記一般式（6）で表されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの二量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネー

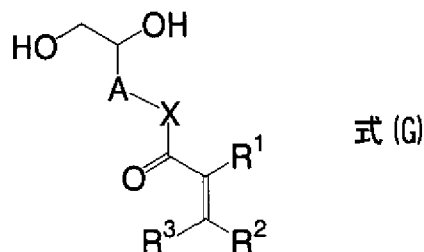
ト、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4，4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2，4（又は2，6）ジイソシアネート、1，3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート化合物；1，3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0034] 前記一般式（5）で表されるジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物などが挙げられる。

[0035] ここで、前記ウレタン樹脂の側鎖にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ウレタン樹脂製造の原料として、側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好ましい。前記側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物等の化合物と、エチレン性不飽和基を含有する、カルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物等の化合物との反応により容易に製造される化合物などが挙げられる。

[0036] 前記側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2005-250438号公報の段落〔0057〕～〔0060〕に記載された化合物、下記一般式（G）で表される特開2005-250438号公報の段落〔0064〕～〔0066〕に記載された化合物などが挙げられる。これらの中でも、下記一般式（G）で表される特開2005-250438号公報の段落〔0064〕～〔0066〕に記載された化合物が好ましい。

[化4]



前記一般式 (G) 中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に水素原子又は 1 価の基 (例えば、1 価の有機基) を表し、A は 2 価の有機残基を表し、X は、酸素原子、硫黄原子、又は $-N(R^{12})-$ を表し、前記 R^{12} は、水素原子、又は 1 価の有機基を表す。

なお、前記一般式 (G) における $R^1 \sim R^3$ 及び X は、前記一般式 (1) における $R^1 \sim R^3$ 及び X と同義であり、好ましい態様もまた同様である。

前記一般式 (G) で表されるジオール化合物に由来するウレタン樹脂を用いることにより、立体障害の大きい 2 級アルコールに起因するポリマー主鎖の過剰な分子運動を抑制効果により、層の被膜強度の向上が達成できるものと考えられる。

[0037] 前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂は、例えば、感光性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、前記側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物以外のジオール化合物を共重合させることができる。

前記側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物以外のジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物などが挙げられる。

[0038] 前記ポリエーテルジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開 2005-250438 号公報の段落 [0068] ～ [0076] に記載された化合物などが挙げられる。

[0039] 前記ポリエステルジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて

て適宜選択することができ、例えば、特開２００５－２５０４３８号公報の段落〔００７７〕～〔００７９〕、段落〔００８３〕～〔００８５〕におけるＮｏ．１～Ｎｏ．８及びＮｏ．１３～Ｎｏ．１８に記載された化合物などが挙げられる。

[0040] 前記ポリカーボネートジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開２００５－２５０４３８号公報の段落〔００８０〕～〔００８１〕及び段落〔００８４〕におけるＮｏ．９～Ｎｏ．１２に記載された化合物などが挙げられる。

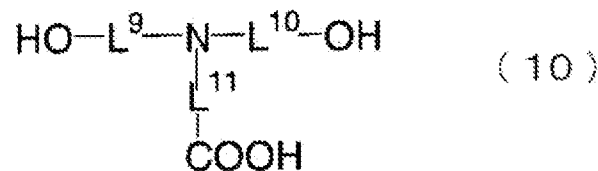
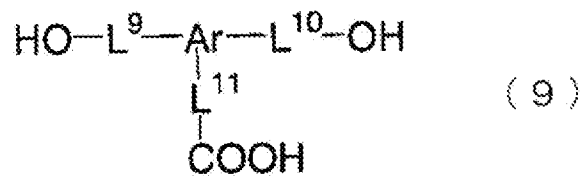
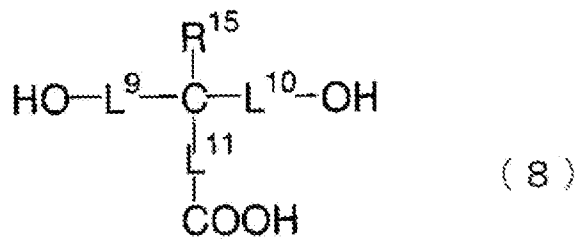
[0041] また、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂の合成には、上述したジオール化合物の他に、イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物を併用することもできる。

前記イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開２００５－２５０４３８号公報の段落〔００８７〕～〔００８８〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0042] 更に、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂の合成には、上述したジオール化合物の他に、カルボキシル基を有するジオール化合物を併用することもできる。前記カルボキシル基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式（８）～（１０）で表される化合物などが挙げられる。

[0043]

[化5]



[0044] 前記一般式(8)中、 R^{15} としては、水素原子、置換基(例えば、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子($-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$)、 $-CONH_2$ 、 $-COOR^{16}$ 、 $-OR^{16}$ 、 $-NHCONHR^{16}$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-NHCOR^{16}$ 、 $-OCONHR^{16}$ (ここで、前記 R^{16} は、炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数7~15のアラルキル基を表す。))などの各基が含まれる。)を有していてもよいアルキル基、前記置換基を有していてもよいアラルキル基、前記置換基を有していてもよいアリール基、前記置換基を有していてもよいアルコキシ基、前記置換基を有していてもよいアリーロキシ基を表す。これらの中でも、水素原子、炭素数1~8個のアルキル基、炭素数6~15個のアリール基が好ましい。

前記一般式(8)~(10)中、 L^9 、 L^{10} 、 L^{11} は、それぞれ同一でもよいし、相違していてもよく、単結合、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲノ基の各基が好ましい)を有し

ていてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。これらの中でも、炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリーレン基が好ましく、炭素数1～8個のアルキレン基がより好ましい。また、必要に応じ、前記 $L^9 \sim L^{11}$ 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、エーテル基を有していてもよい。なお、前記 R^{15} 、 L^7 、 L^8 、 L^9 のうちの2個又は3個で環を形成してもよい。

前記一般式(9)中、 A_r としては、置換基を有していてもよい3価の芳香族炭化水素基を表すものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数6～15個の芳香族基が好ましい。

[0045] 上記一般式(8)～(10)で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミドなどが挙げられる。

[0046] このようなカルボキシル基の存在により、ウレタン樹脂に水素結合性とアルカリ可溶性といった特性を付与できる点で好ましい。より具体的には、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂が、更に側鎖にカルボキシル基を有する樹脂であり、より具体的には、側鎖のエチレン性不飽和基が、 $0.05 \text{ mmol/g} \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.5 \text{ mmol/g} \sim 2.7 \text{ mmol/g}$ であることがより好ましく、 $0.75 \text{ mmol/g} \sim 2.4 \text{ mmol/g}$ であることが特に好ましく、且つ、側鎖にカルボキシル基を有することが好ましく、酸価が、 $20 \text{ mg KOH/g} \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $30 \text{ mg KOH/g} \sim 110$

mg KOH/g であることがより好ましく、 $35 \text{ mg KOH/g} \sim 100 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。

なお、前記酸価は、例えば、JIS K0070に準拠して測定することができる。ただし、サンプルが溶解しない場合は、溶媒としてジオキサン又はテトラヒドロフランなどを使用する。

[0047] また、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂の合成には、上述したジオール化合物の他に、テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させた化合物を併用することもできる。

前記テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させた化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2005-250438号公報の段落〔0095〕～〔0101〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0048] 前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂は、上記ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を、非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。合成に使用されるジイソシアネート及びジオール化合物のモル比 ($M_a : M_b$) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、 $1 : 1 \sim 1.2 : 1$ が好ましく、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

[0049] また、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂としては、ポリマー末端、主鎖にエチレン性不飽和基を有するものも好適に使用される。ポリマー末端、主鎖にエチレン性不飽和基を有することにより、更に、感光性組成物と側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂との間、又は側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂間で架橋反応性が向上し、光硬化物強度が増す。その結果、側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂を平版印刷版等に使用した際、強靱性に優れる材料を与えることができる。

[0050] ポリマー末端にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、以下に示す方法がある。即ち、上述した側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂の合成の工程での、ポリマー末端の残存イソシアネート基と、アルコール類又はアミン類等で処理する工程において、エチレン性不飽和基を有するアルコール類又はアミン類等を用いればよい。

このような化合物としては、具体的には、先に、エチレン性不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物として挙げられた例示化合物と同様のものを挙げることができる。

なお、エチレン性不飽和基は、導入量の制御が容易で導入量を増やすことができ、また、架橋反応効率が向上するといった観点から、ポリマー末端よりもポリマー側鎖に導入されることが好ましい。

[0051] 導入されるエチレン性不飽和基を有する官能基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、架橋硬化膜形成性の点で、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルフェニル基が好ましく、メタクリロイル基、アクリロイル基がより好ましく、架橋硬化膜の形成性と生保存性との両立の点で、メタクリロイル基が特に好ましい。

また、メタクリロイル基の導入量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、エチレン性不飽和基当量としては、 $0.05 \text{ mmol/g} \sim 3.0 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.5 \text{ mmol/g} \sim 2.7 \text{ mmol/g}$ がより好ましく、 $0.75 \text{ mmol/g} \sim 2.4 \text{ mmol/g}$ が特に好ましい。

[0052] 主鎖にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、主鎖方向にエチレン性不飽和基を有するジオール化合物をウレタン樹脂の合成に用いる方法がある。前記主鎖方向にエチレン性不飽和基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、*cis*-2-ブテン-1,4-ジオール、*trans*-2-ブテン-1,4-ジオール、ポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

[0053] 前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂は、該特定ウレタン

樹脂とは異なる構造を有するウレタン樹脂を含むアルカリ可溶性高分子を併用することも可能である。例えば、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂は、は、主鎖及び／又は側鎖に芳香族基を含有したウレタン樹脂を併用することが可能である。

[0054] 前記 (i) 側鎖にエチレン性不飽和基を有するウレタン樹脂の具体例としては、例えば、特開 2005-250438 号公報の段落 [0293] ~ [0310] に示された P-1 ~ P-31 のポリマーなどが挙げられる。これらの中でも、段落 [0308] 及び [0309] に示された P-27 及び P-28 のポリマーが好ましい。

[0055] - (ii) カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるウレタン樹脂 -

前記カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるウレタン樹脂は、ジイソシアネートと、カルボン酸基含有ジオールとを必須成分とするカルボキシル基含有ポリウレタンと、分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるウレタン樹脂である。目的に応じて、ジオール成分として、重量平均分子量 300 以下の低分子ジオールや重量平均分子量 500 以上の低分子ジオールを共重合成分として加えてもよい。

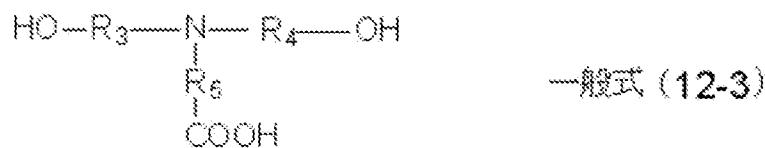
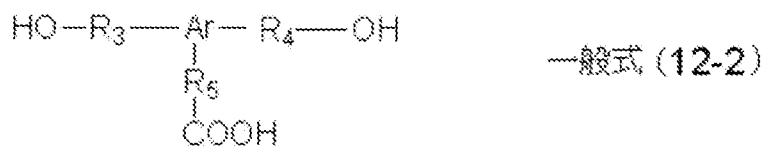
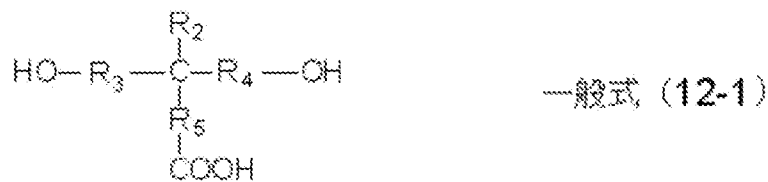
前記ウレタン樹脂を用いることにより、無機充填剤との安定した分散性や耐クラック性や耐衝撃性に優れることから、耐熱性、耐湿熱性、密着性、機械特性、電気特性が向上する。

[0056] また、前記ウレタン樹脂としては、置換基を有していてもよい二価の脂肪族及び芳香族炭化水素のジイソシアネートと、C 原子及び N 原子のいずれかを介して COOH 基と 2 つの OH 基を有するカルボン酸含有ジオールとを必須成分とした反応物であって、得られた反応物と、-COO- 結合を介して分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるものであってもよい。

[0057] また、前記ウレタン樹脂としては、下記一般式 (11) で示されるジイソ

シアネートと、下記一般式（１２－１）～（１２－３）で示されるカルボン酸基含有ジオールから選ばれた少なくとも１種とを必須成分とし、目的に応じて下記一般式（１３－１）～（１３－５）で示される重量平均分子量が８００～３，０００の範囲にある高分子ジオールから選ばれた少なくとも１種との反応物であって、得られた反応物と、下記一般式（１４－１）～（１４－１６）で示される分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるものであってもよい。

[化6]

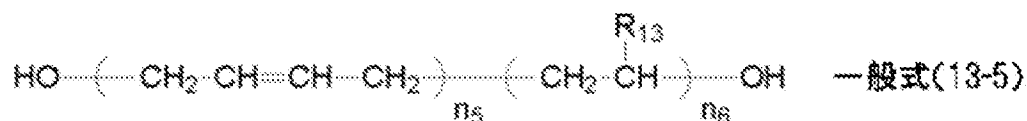
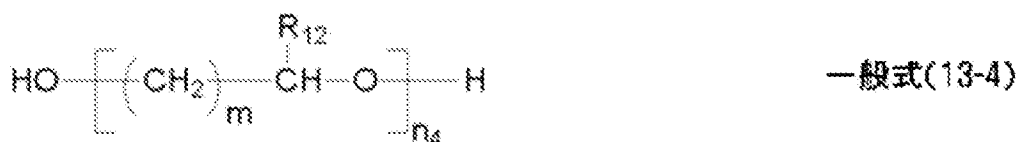
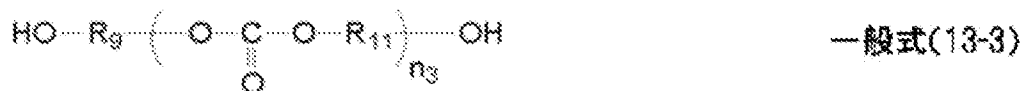
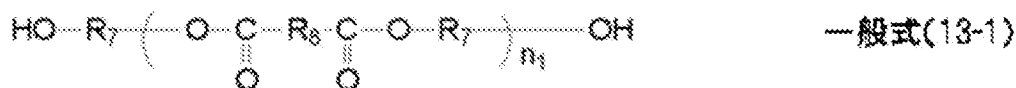


ただし、前記一般式（１１）中、 R_1 は、置換基（例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基のいずれかが好ましい）を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。必要に応じ、前記 R_1 は、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基のいずれかを有していてもよい。前記一般式（１２－１）中、 R_2 は、水素原子、置換基（例えば、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子（ $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ ）、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{OR}_6$ 、 $-\text{NHCONHR}_6$ 、 $-\text{NHCOOR}_6$ 、 $-\text{NHCOR}_6$ 、

$-\text{OCONHR}_6$ 、 $-\text{CONHR}_6$ （ここで、 R_6 は、炭素数1～10のアルキル基、炭素数7～15のアラルキル基のいずれかを表す）、などの各基が含まれる）を有していてもよいアルキル基、前記置換基を有していてもよいアラルキル基、前記置換基を有していてもよいアリール基、前記置換基を有していてもよいアルコキシ基、又は前記置換基を有していてもよいアリーロキシ基を表す。これらの中でも、水素原子、炭素数1個～3個のアルキル基、炭素数6個～15個のアリール基が好ましい。前記一般式（12-1）、（12-2）及び（12-3）中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ同一でも相異していてもよく、単結合、置換基（例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基の各基が好ましい）を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。これらの中でも、炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリーレン基が好ましく、炭素数1～8個のアルキレン基が更に好ましい。また、必要に応じ、前記 R_3 、 R_4 及び R_5 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、エーテル基のいずれかを有していてもよい。なお、前記 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 のうちの2個又は3個で環を形成してもよい。 A_r は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素を表し、炭素数6個～15個の芳香族基が好ましい。

[0058]

[化7]



ただし、前記一般式(13-1)～(13-3)中、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ同一でもよいし、相異していてもよく、二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。前記 R_7 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は、それぞれ炭素数2個～20個のアルキレン基又は炭素数6個～15個のアリーレン基が好ましく、炭素数2個～10個のアルキレン又は炭素数6個～10個のアリーレン基がより好ましい。前記 R_8 は、炭素数1個～20個のアルキレン基又は炭素数6個～15個のアリーレン基を表し、炭素数1個～10個のアルキレン又は炭素数6個～10個のアリーレン基がより好ましい。また、前記 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} 中には、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エーテル基、カルボニル基、エステル基、シアノ基、オレフィン基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、又はハロゲン原子などがあってもよい。

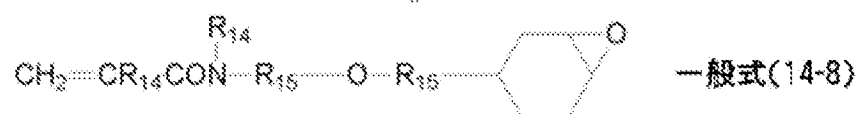
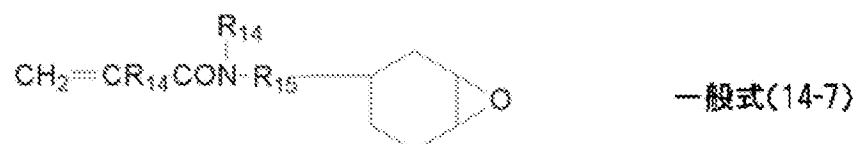
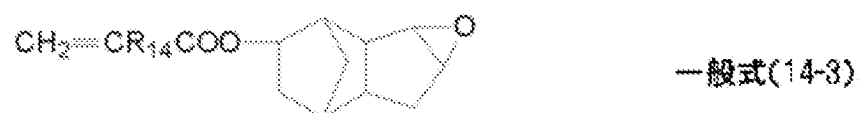
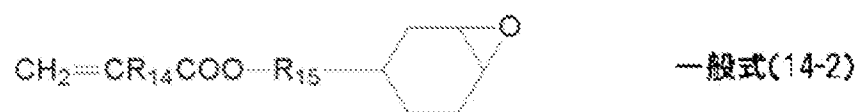
前記一般式(13-4)中、 R_{12} は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。水素原子、炭素数1個～10個のアルキル基、炭素数6個～15個のアリール基、炭素数7個～1

5個のアラルキル、シアノ基又はハロゲン原子が好ましく、水素原子、炭素数1個～6個のアルキル及び炭素数6個～10個のアリール基がより好ましい。また、前記 R_{12} 中には、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、アルコキシ基、カルボニル基、オレフィン基、エステル基又はハロゲン原子などがあってもよい。

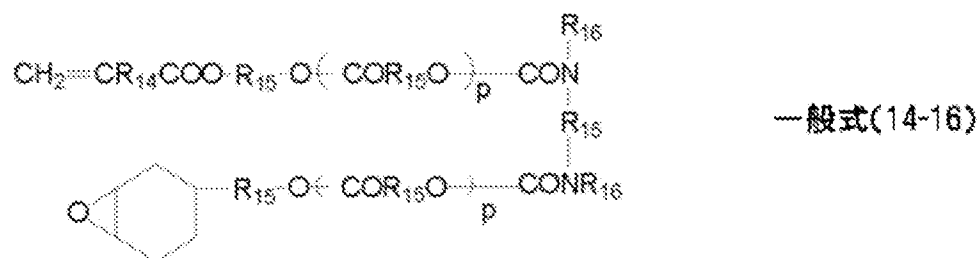
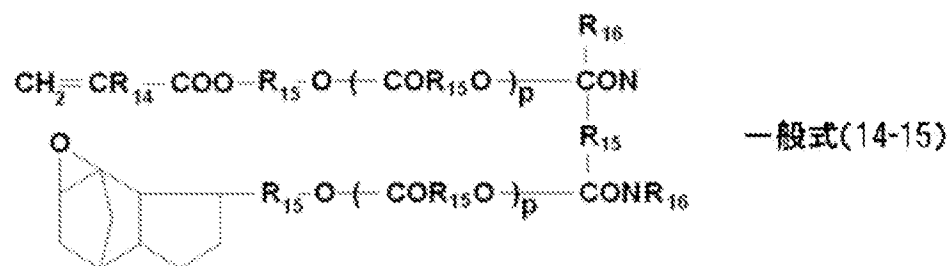
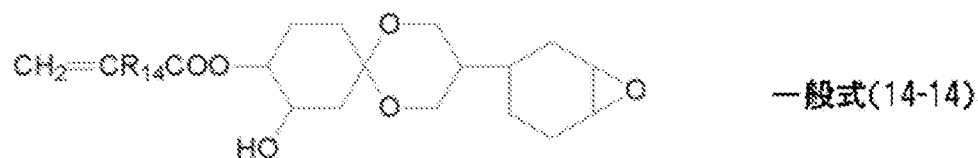
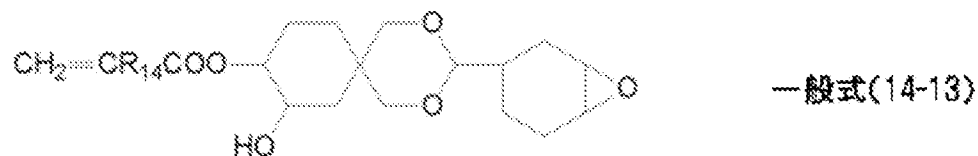
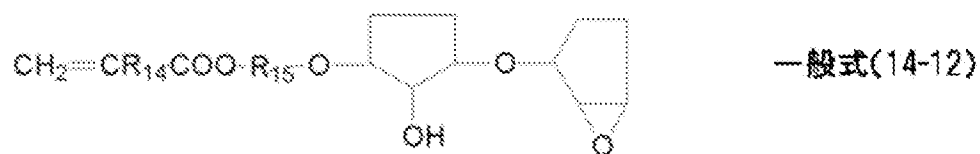
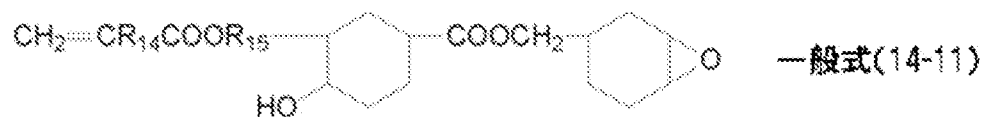
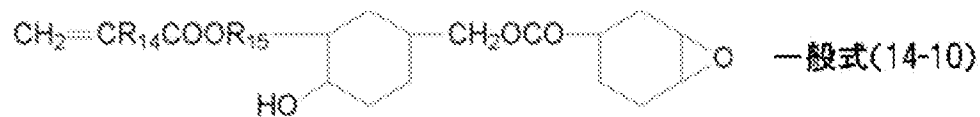
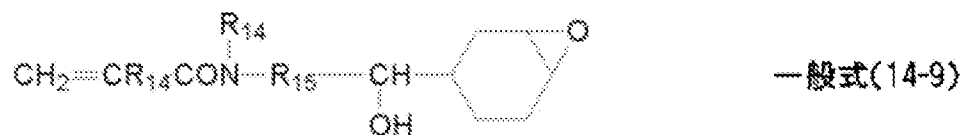
前記一般式(13-5)中、 R_{13} は、アリール基又はシアノ基を表し、炭素数6個～10個のアリール基又はシアノ基が好ましい。前記一般式(13-4)中、 m は、2～4の整数を表す。前記一般式(13-1)～(13-5)中、 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 及び n_5 は、それぞれ2以上の整数を表し、2～100の整数が好ましい。前記一般式(13-5)中、 n_6 は、0又は2以上の整数を示し、0又は2～100の整数が好ましい。

[0059]

[化8]



[化9]



ただし、前記一般式(14-1)～(14-16)中、 R_{14} は、水素原子又はメチル基を表し、 R_{15} は、炭素数1～10のアルキレン基を表し、 R_{16}

は、炭素数 1 ～ 10 の炭化水素基を表す。p は、0 又は 1 ～ 10 の整数を表す。

[0060] また、前記ウレタン樹脂は、更に他の成分として、カルボン酸基非含有の低分子量ジオールを共重合させてもよく、該低分子量ジオールとしては、前記一般式 (13-1) ～ (13-5) で表され、重量平均分子量が 500 以下のものである。該カルボン酸基非含有低分子量ジオールは、アルカリ溶解性が低下しない限り、また、硬化膜の弾性率が十分低く保つことができる範囲で添加することができる。

[0061] 前記ウレタン樹脂としては、特に、一般式 (11) で示されるジイソシアネートと、一般式 (12-1) ～ (12-3) で示されるカルボン酸基含有ジオールから選ばれた少なくとも 1 種とを必須成分とし、目的に応じて、一般式 (13-1) ～ (13-5) で示される重量平均分子量が 800 ～ 3,000 の範囲にある高分子ジオールから選ばれた少なくとも 1 種や、一般式 (13-1) ～ (13-5) で示される重量平均分子量が 500 以下のカルボン酸基非含有の低分子量ジオールとの反応物に、更に一般式 (14-1) ～ (14-16) のいずれかで示される分子中に 1 個のエポキシ基と少なくとも 1 個の (メタ) アクリル基を有する化合物を反応して得られる、酸価が 20 mg KOH/g ～ 120 mg KOH/g であるアルカリ可溶性光架橋性ウレタン樹脂が好適である。

[0062] これらの高分子化合物は、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0063] ーカルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるウレタン樹脂の合成法ー

前記ウレタン樹脂の合成方法としては、上記ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知な触媒を添加し、加熱することにより合成される。使用するジイソシアネート及びジオール化合物のモル比は好ましくは、0.8 : 1 ～ 1.2 : 1 であり、ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類又は

アミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

[0064] ー ジイソシアネート ー

前記一般式 (11) で示されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0021〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0065] ー 高分子量ジオール ー

前記一般式 (13-1) ~ (13-5) で示される高分子量ジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0022〕~〔0046〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0066] ー カルボン酸基含有ジオール ー

また、前記一般式 (12-1) ~ (12-3) で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0047〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0067] ー カルボン酸基非含有低分子量ジオール ー

前記カルボン酸基非含有低分子量ジオールとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0048〕に記載された化合物などが挙げられる。

前記カルボン酸基非含有ジオールの共重合量としては、低分子量ジオール中の95モル%以下が好ましく、80%以下がより好ましく、50%以下が特に好ましい。前記共重合量が、95モル%を超えると現像性のよいウレタン樹脂が得られないことがある。

[0068] 前記 (ii) カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるウレタン樹脂の具体例としては、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0314〕~〔0315〕に示されたU1~U13、U1~U4、U6~U11のポリマ

ーにおけるエポキシ基及びエチレン性不飽和基含有化合物としてのグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（商品名：サイクロマーA400（ダイセル化学社製））、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（商品名：サイクロマーM400（ダイセル化学社製））に代えたポリマーなどが挙げられる。

[0069] ー酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の重量平均分子量ー

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2,000～60,000が好ましく、3,000～50,000がより好ましく、3,000～30,000が特に好ましい。前記重量平均分子量が2,000未満であると、硬化膜の高温時の十分な低弾性率が得られないことがあり、60,000を超えると、塗布適性及び現像性が悪化することがある。一方、重量平均分子量が2,000～60,000であると、前記感光性樹脂組成物を感光性ソルダーレジストに用いた場合には、クラック耐性、耐熱性に優れ、アルカリ性現像液による非画像部の現像性に優れる。

なお、前記重量平均分子量は、例えば、高速GPC装置（東洋曹達工業株式会社製HLC-802A）を使用して、0.5質量%のTHF溶液を試料溶液とし、カラムはTSKgel HZM-M 1本を使用し、200 μ Lの試料を注入し、前記THF溶液で溶離して、25℃で屈折率検出器あるいはUV検出器（検出波長254nm）により測定することができる。

[0070] ー酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の酸価ー

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、20mg KOH/g～120mg KOH/gが好ましく、30mg KOH/g～110mg KOH/gがより好ましく、35mg KOH/g～100mg KOH/gが特に好ましい。前記酸価が、20mg KOH/g未満であると現像性が不十分となることがあり、120mg KOH/gを超えると現像速度が高すぎるため

現像のコントロールが難しくなることがある。

なお、前記酸価は、例えば、J I S K 0 0 7 0 に準拠して測定することができる。ただし、サンプルが溶解しない場合は、溶媒としてジオキサン又はテトラヒドロフランなどを使用する。

[0071] ー酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂のエチレン性不飽和基当量ー

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂のエチレン性不飽和基当量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.05\text{ mmol/g} \sim 3\text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.5\text{ mmol/g} \sim 2.7\text{ mmol/g}$ がより好ましく、 $0.75\text{ mmol/g} \sim 2.4\text{ mmol/g}$ が特に好ましい。前記エチレン性不飽和基当量が、 0.05 mmol/g 未満であると、硬化膜の耐熱性が劣ることがあり、 3 mmol/g を超えると、硬化膜の脆性が上がることもある。

前記エチレン性不飽和基当量は、例えば、臭素価を測定することにより求めることができる。なお、前記臭素価は、例えば、J I S K 2 6 0 5 に準拠して測定することができる。

[0072] ー酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の含有量ー

前記感光性組成物中の前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂と前記エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂との合計質量における前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の割合としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $55\text{ 質量}\% \sim 95\text{ 質量}\%$ が好ましく、 $65\text{ 質量}\% \sim 75\text{ 質量}\%$ がより好ましい。前記割合が、 $55\text{ 質量}\%$ 未満であると、耐熱衝撃性が低下することがあり、 $95\text{ 質量}\%$ を超えると、絶縁性が低下することがある。前記割合が、前記より好ましい範囲内であると、絶縁性、及び耐熱衝撃性ともに非常に優れる点で有利である。

[0073] <エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂>

前記エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂としては、光重合開始剤によって発生したラジカルにより重合しうるエチレン性不飽和基を含有するアクリル樹脂であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

。前記エチレン性不飽和基を有する官能基としては、例えば、アクリレート基、メタクリレート基、アリル基、ビニルエーテル基、ビニルフェニル基などが挙げられる。

前記エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステル(A)とエチレン性不飽和基を有し且つ少なくとも1個の酸基を有する化合物(B)から得られる共重合体(以下、「共重合体」と称することがある)の一部の酸基に、エポキシ基を有する(メタ)アクリレート(C)を付加させた変性共重合体(以下、「変性共重合体」と称することがある)であることが、耐熱性に優れる点から好ましい。

なお、本発明において、(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸エステル、及びメタクリル酸エステルを意味し、(メタ)アクリレートとは、アクリレート、及びメタクリレートを意味する。

[0074] — (メタ)アクリル酸エステル(A) —

前記(メタ)アクリル酸エステル(A)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロカトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類；ベンジル(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート類などが挙げられる。これらの中でも、ベンジル(メタ)アクリレートが低吸水性の点で好ましい。

[0075] エチレン性不飽和基を含有し且つ少なくとも 1 個の酸基を有する化合物 (B) –

前記エチレン性不飽和基を含有し且つ少なくとも 1 個の酸基を有する化合物 (B) としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルフェノール、エチレン性不飽和基とカルボン酸の間に鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸などが挙げられる。

前記エチレン性不飽和基とカルボン酸の間に鎖延長された変性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、 β -カルボキシエチル (メタ) アクリレート、2-アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、ラクトン変性等のエステル結合を有する不飽和モノカルボン酸、エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸などが挙げられる。

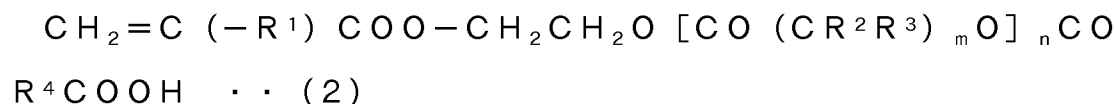
これらは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

[0076] –ラクトン変性不飽和モノカルボン酸–

前記ラクトン変性不飽和モノカルボン酸としては、具体的には、例えば、(メタ) アクリル酸をラクトン変性した化合物であって下記式 (1) で表される化合物が挙げられる。



また、末端水酸基を酸無水物により酸変性させたラクトン変性物であって下記式 (2) で表される化合物が挙げられる。

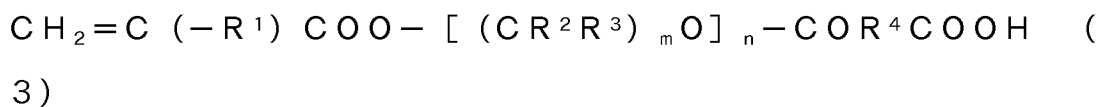


ただし、前記式 (1)、(2) 中、 R^1 は、水素原子、及びメチル基のいずれかを表す。 m 個の R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、及びエチル基のいずれかを表し、互いに異なってもよい。 R^4 は、炭素数 1～10 の 2 価の脂肪族飽和炭化水素基、炭素数 2～10 の 2 価の不飽和炭化水素基、炭素数 3～6 の 2 価の脂環式飽和炭化水素基、炭素数 3～6 の不飽和炭化水素基、 p -キシリレン基、及びフェニレン基のいずれかを表す。

mは4～8の整数、nは1～10の整数を表す。

[0077] ―エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸―

前記エーテル結合を有する変性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、
(メタ) アクリル酸にエチレンオキサイド等のエポキシ化合物を付加させ、
付加物の分子末端水酸基を酸無水物により変性した酸変性物であって下記式
(3) で表される化合物が挙げられる。



ただし、前記式(3)中、 R^1 は、水素原子、及びメチル基のいずれかを表す。 m 個の R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、及びブチル基のいずれかを表し、互いに異なってもよい。 R^4 は、炭素数1～10の2価の脂肪族飽和炭化水素基、炭素数2～10の2価の不飽和炭化水素基、炭素数3～6の2価の脂環式飽和炭化水素基、及び炭素数3～6の2価の不飽和炭化水素基、*p*-キシリレン、及びフェニレン基のいずれかを表す。 m 及び n は1～10の整数を表す。

[0078] ―エポキシ基を有する(メタ)アクリレート(C)―

前記エポキシ基を有する(メタ)アクリレート(C)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、グリシジル(メタ)アクリレートが好ましい。

[0079] ―変性共重合体の製造方法―

前記エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂の製造方法として、前記変性共重合体の製造方法について以下にその一例を説明する。

まず、前記共重合体を製造する。前記共重合体の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、溶液重合などの公知のアクリル樹脂の製造方法が挙げられる。

続いて、前記共重合体の一部の酸基に、前記エポキシ基を有する(メタ)

アクリレート（C）を付加させ、前記変性共重合体を製造する。

前記付加量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記付加においては、溶媒、及び触媒を用いることが好ましい。

前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、特開2009-086376号公報の段落〔0020〕に記載の溶媒などが挙げられる。

前記触媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる、例えば、特開2009-086376号公報の段落〔0021〕～〔0025〕に記載の触媒などが挙げられる。

[0080] 前記エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂の酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $10\text{ mg KOH/g} \sim 150\text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $50\text{ mg KOH/g} \sim 150\text{ mg KOH/g}$ がより好ましい。前記酸価が、 10 mg KOH/g 未満であると、希アルカリ水溶液での未硬化膜の除去が難しくなることがあり、 150 mg KOH/g を超えると、硬化皮膜の耐水性、及び電気特性が劣ることがある。

[0081] 前記エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $5,000 \sim 100,000$ が好ましい。前記重量平均分子量が、 $5,000$ 未満であると、タックフリー性能が劣ること、及び露光後の塗膜の耐湿性が悪く現像時に膜ベリが生じ解像度が大きく劣ることがある。前記重量平均分子量が、 $100,000$ を超えると、現像性が著しく悪くなること、及び貯蔵安定性が劣ることがある。

[0082] 前記エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂の前記感光性組成物固形分中の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが $1\text{ 質量}\% \sim 30\text{ 質量}\%$ が好ましく、 $2\text{ 質量}\% \sim 25\text{ 質量}\%$ がより好ましい。

[0083] <重合性化合物>

前記重合性化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、エチレン性不飽和基を有する官能基を1つ以上有する化合物が好ましい。

[0084] 前記エチレン性不飽和基を有する官能基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基、ビニルフェニル基、ビニルエステル基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基、アリルエステル基などが挙げられる。

[0085] 前記エチレン性不飽和基を有する官能基を1つ以上有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、(メタ)アクリル基を有するモノマーから選択される少なくとも1種が好ましい。

[0086] 前記(メタ)アクリル基を有するモノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート等の単官能アクリレートや単官能メタクリレート；ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン、グリセリン、ビスフェノール等の多官能アルコールに、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加反応した後で(メタ)アクリレート化したもの；エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能

アクリレートやメタクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

[0087] 前記重合性化合物の前記感光性組成物固形分中の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5質量%～50質量%が好ましく、10質量%～40質量%がより好ましい。前記含有量が、5質量%以上であれば、現像性、露光感度が良好となり、50質量%以下であれば、感光層の粘着性が強くなりすぎることを防止できる。

[0088] <光重合開始剤>

前記光重合開始剤としては、前記重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有するものが好ましく、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよい。

また、前記光重合開始剤は、波長約300nm～800nmの範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する成分を少なくとも1種含有していることが好ましい。前記波長は330nm～500nmがより好ましい。

前記光重合開始剤としては、中性の光重合開始剤が好ましい。また、必要に応じてその他の光重合開始剤を含んでいてもよい。

[0089] 前記中性の光重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、少なくとも芳香族基を有する化合物であることが好ましく、（ビス）アシルホスフィンオキシド又はそのエステル類、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物であることがより好ましい。前記中性の光重合開始剤は、2種以上を併用してもよい。

[0090] 前記光重合開始剤としては、例えば、（ビス）アシルホスフィンオキシド

又はそのエステル類、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物などが挙げられる。これらの中でも、感光層の感度、保存性、及び感光層とプリント配線板形成用基板との密着性等の観点から、オキシム誘導体、（ビス）アシルホスフィンオキシド又はそのエステル類、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、が好ましい。

[0091] 前記（ビス）アシルホスフィンオキシド、前記アセトフェノン系化合物、前記ベンゾフェノン系化合物、前記ベンゾインエーテル系化合物、前記ケタール誘導体化合物、前記チオキサントン化合物としては、例えば、特開 2010-256399 号公報の段落〔0042〕に記載された（ビス）アシルホスフィンオキシド、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物などが挙げられる。

[0092] 前記オキシム誘導体としては、例えば、特開 2010-256399 号公報の段落〔0043〕～〔0059〕に記載されたオキシム誘導体などが挙げられる。

[0093] 前記光重合開始剤は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

前記光重合開始剤の前記感光性組成物固形分中の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.1 質量%～30 質量%が好ましく、0.5 質量%～20 質量%がより好ましく、0.5 質量%～15 質量%が特に好ましい。

[0094] <熱架橋剤>

前記熱架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、感光層の硬化後の膜強度を改良するために、現像性等に悪影響を与えない範囲で、例えば、エポキシ化合物（例えば、1 分子内に少なくとも 2

つのオキシラン基を有するエポキシ化合物)、1分子内に少なくとも2つのオキセタニル基を有するオキセタン化合物を用いることができ、特開2007-47729号公報に記載されているようなオキシラン基を有するエポキシ化合物、 β 位にアルキル基を有するエポキシ化合物、オキセタニル基を有するオキセタン化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート又はその誘導体のイソシアネート基にブロック剤を反応させて得られる化合物(ブロック化ポリイソシアネート化合物)などが挙げられる。

[0095] また、前記熱架橋剤として、メラミン誘導体を用いることができる。該メラミン誘導体としては、例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン(メチロール基を、メチル、エチル、ブチル等でエーテル化した化合物)などが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、保存安定性が良好で、感光層の表面硬度あるいは硬化膜の膜強度自体の向上に有効である点で、アルキル化メチロールメラミンが好ましく、ヘキサメチル化メチロールメラミンが特に好ましい。

[0096] 前記熱架橋剤の前記感光性組成物固形分中の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1質量%~50質量%が好ましく、3質量%~30質量%がより好ましい。前記含有量が、1質量%以上であれば、硬化膜の膜強度が向上され、50質量%以下であれば、現像性、露光感度が良好となる。

[0097] 前記エポキシ化合物としては、例えば、特開2010-256399号公報の段落〔0071〕~〔0073〕に記載されたエポキシ化合物などが挙げられる。

[0098] 前記オキセタン化合物としては、例えば、特開2010-256399号公報の段落〔0074〕に記載されたオキセタン化合物などが挙げられる。

[0099] 前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、特開2010-256399号公報の段落〔0075〕に記載されたポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

[0100] 前記ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、例えば、特開 2010-256399 号公報の段落〔0076〕に記載されたブロック化ポリイソシアネート化合物などが挙げられる。

[0101] 前記メラミン誘導体としては、例えば、特開 2010-256399 号公報の段落〔0077〕に記載されたメラミン誘導体などが挙げられる。

[0102] <無機フィラー>

前記感光性組成物は、無機フィラーを含有することが好ましい。前記無機フィラーは、永久パターンの表面硬度の向上、あるいは線膨張係数を低く抑えること、あるいは、硬化膜自体の誘電率や誘電正接を低く抑えることができる。

前記無機フィラーとしては、例えば、カオリン、硫酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、タルク、クレイ、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、マイカなどが挙げられる。前記硫酸バリウムの市販品としては、例えば、B-30（堺化学工業社製）などが挙げられる。

これらの中でも、シリカ、硫酸バリウム、タルク、水酸化アルミニウムが好ましく、シリカがより好ましい。

[0103] 前記無機フィラーの平均粒径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $10\mu\text{m}$ 未満が好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。前記平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以上であると、光錯乱により解像度が劣化することがある。

[0104] 前記無機フィラーの前記感光性組成物固形分中の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1質量%～60質量%が好ましい。前記含有量が、1質量%未満であると、十分に線膨張係数を低下させることができないことがあり、60質量%を超えると、感光層表面に硬化膜を形成した場合に、該硬化膜の膜質が脆くなり、永久パターンを用いて配線を形成する場合において、配線の保護膜としての機能が損なわれることがある。

[0105] <その他の成分>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、着色剤（着色顔料あるいは染料）などが挙げられ、更に基材表面への密着促進剤及びその他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を併用してもよい。

これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする感光性組成物の安定性、写真性、膜物性などの性質を調整することができる。

前記熱重合禁止剤としては、例えば、特開 2008-250074 号公報の段落〔0101〕～〔0102〕に記載の熱重合禁止剤などが挙げられる。

前記熱硬化促進剤としては、例えば、特開 2008-250074 号公報の段落〔0093〕に記載の熱硬化促進剤などが挙げられる。

前記可塑剤としては、例えば、特開 2008-250074 号公報の段落〔0103〕～〔0104〕に記載の可塑剤などが挙げられる。

前記着色剤としては、例えば、特開 2008-250074 号公報の段落〔0105〕～〔0106〕に記載の着色剤などが挙げられる。

前記密着促進剤としては、例えば、特開 2008-250074 号公報の段落〔0107〕～〔0109〕に記載の密着促進剤などが挙げられる。

[0106] 前記感光性組成物の使用形態としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、液状で使用してもよいし、感光性フィルムとして使用してもよい。

[0107] <感光性フィルム>

前記感光性フィルムは、少なくとも、支持体と、該支持体上に本発明の感光性組成物を含む感光層とを有し、更に必要に応じて、その他の層を有する。

[0108] ー支持体ー

前記支持体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光層を剥離可能であり、かつ光の透過性が良好であるものが好ましく、更に表面の平滑性が良好であることがより好ましい。

[0109] 前記支持体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2008-250074号公報の段落〔0115〕～〔0117〕に記載の支持体などが挙げられる。

[0110] ー感光層ー

前記感光層は、本発明の前記感光性組成物からなる層であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

また、前記感光層の積層数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

[0111] 前記感光層の形成方法としては、前記支持体の上に、本発明の前記感光性組成物を、水又は溶剤に溶解、乳化又は分散させて感光性組成物溶液を調製し、該溶液を直接塗布し、乾燥させることにより積層する方法などが挙げられる。

[0112] 前記感光性組成物溶液に用いる溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0113] 前記塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等を用いて、前記支持体に直接塗布する方法などが挙げられる。

前記乾燥の条件としては、各成分、溶媒の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60℃～110℃の温度で30秒間～15分間程度である。

[0114] 前記感光層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1μm～100μmが好ましく、2μm～50μmがより好ましく、4μm～30μmが特に好ましい。

[0115] ーその他の層ー

前記その他の層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、保護フィルム、熱可塑性樹脂層、バリア層、剥離層、接着層、光吸収層、表面保護層等の層が挙げられる。前記感光性フィルムは、これらの層を1種単独で有していてもよいし、2種以上を有していてもよい。

[0116] ー保護フィルムー

前記感光性フィルムは、前記感光層上に保護フィルムを形成してもよい。

前記保護フィルムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2008-250074号公報の段落〔0118〕に記載の保護フィルムなどが挙げられる。

前記保護フィルムと前記支持体との組合せとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2008-250074号公報の段落〔0118〕に記載の組合せなどが挙げられる。

[0117] また、前記支持体と前記保護フィルムとの静摩擦係数は、0.3～1.4が好ましく、0.5～1.2がより好ましい。

前記静摩擦係数が、0.3以上であれば、滑り過ぎによって、ロール状にした場合に巻ズレが発生することを防止でき、1.4以下であれば、良好なロール状に巻くことができる。

[0118] 前記感光性フィルムの長さ、保管方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2008-250074号公報の段落〔0120〕に記載の長さ、保管方法などが挙げられる。

[0119] 前記保護フィルムは、前記保護フィルムと前記感光層との接着性を調整するために表面処理してもよい。前記表面処理は、例えば、前記保護フィルムの表面に、ポリオルガノシロキサン、弗素化ポリオレフィン、ポリフルオロエチレン、ポリビニルアルコール等のポリマーからなる下塗層を形成させる。該下塗層の形成は、前記ポリマーの塗布液を前記保護フィルムの表面に塗布した後、30℃～150℃で1分間～30分間乾燥させることにより形成させることができる。前記乾燥の際の温度は50℃～120℃が特に好まし

い。

[0120] (感光性積層体)

本発明の感光性積層体は、少なくとも基体と、前記基体上に感光層とを有してなり、更に必要に応じて、その他の層を積層してなる。

前記感光層は、本発明の前記感光性組成物を含む層である。

前記感光層は、例えば、上述の製造方法で作製された前記感光性フィルムから転写されたものであり、上述と同様の構成を有する。

[0121] <基体>

前記基体は、感光層が形成される被処理基体、又は本発明の感光性フィルムの少なくとも感光層が転写される被転写体となるもので、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、表面平滑性の高いものから凸凹のある表面を持つものまで任意に選択できる。板状の基体が好ましく、いわゆる基板が使用される。具体的には、公知のプリント配線板製造用の基板（プリント基板）、ガラス板（ソーダガラス板など）、合成樹脂性のフィルム、紙、金属板などが挙げられる。

[0122] <感光性積層体の製造方法>

前記感光性積層体の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、本発明の感光性フィルムにおける少なくとも感光層を加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら転写して積層する方法が挙げられる。

[0123] 前記感光性積層体の製造方法の一例は、前記基体の表面に本発明の感光性フィルムを加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら積層する方法である。なお、前記感光性フィルムが前記保護フィルムを有する場合には、該保護フィルムを剥離し、前記基体に前記感光層が重なるようにして積層するのが好ましい。

前記加熱温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 15°C ～ 180°C が好ましく、 60°C ～ 140°C がより好ましい。

前記加圧の圧力としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.1 MPa～1.0 MPaが好ましく、0.2 MPa～0.8 MPaがより好ましい。

[0124] 前記加熱の少なくともいずれかを行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ラミネータ（例えば、大成ラミネータ株式会社製、VP-11、ニチゴーモートン株式会社製、VP130）などが好適に挙げられる。

[0125] 本発明の感光性フィルム及び前記感光性積層体は、電子材料分野における高精細な永久パターンの形成用として広く用いることができ、特に、プリント基板の永久パターン形成用に好適に用いることができる。

[0126] （永久パターン形成方法）

本発明の永久パターン形成方法は、露光工程を少なくとも含み、更に必要に応じて、その他の工程を含む。

[0127] ＜露光工程＞

前記露光工程は、本発明の感光性組成物により形成された感光層に対して露光を行う工程であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、本発明の前記感光性積層体における感光層に対して露光を行う工程が挙げられる。

[0128] 前記露光の対象としては、前記感光層である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、基材上に感光性フィルムを加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら積層して形成した積層体に対して行われることが好ましい。

[0129] 前記露光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、デジタル露光、アナログ露光などが挙げられる。

[0130] ＜その他の工程＞

前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材の表面処理工程、現像工程、硬化処理工程、ポスト露光工程などが挙げられる。

[0131] ー現像工程ー

前記現像工程は、前記感光層の未露光部分を除去する工程である。

前記露光部分の除去方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、現像液を用いて除去する方法などが挙げられる。

[0132] 前記現像液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開 2008-250074 号公報の段落〔0171〕～〔0173〕に記載の現像液などが挙げられる。

[0133] ー硬化処理工程ー

前記硬化処理工程は、前記現像工程が行われた後、形成されたパターンにおける感光層に対して硬化処理を行う工程である。

前記硬化処理工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、全面露光処理、全面加熱処理などが好適に挙げられる。

[0134] 前記全面露光処理、及び前記全面加熱処理の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開 2008-250074 号公報の段落〔0176〕～〔0177〕に記載の方法などが挙げられる。

[0135] 前記永久パターンの形成方法が、保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンの少なくともいずれかを形成する永久パターン形成方法である場合には、プリント基板上に前記永久パターン形成方法により、永久パターンを形成し、更に、以下のように半田付けを行うことができる。

即ち、前記現像により、前記永久パターンである硬化層が形成され、前記プリント基板の表面に金属層が露出される。該プリント配線板の表面に露出した金属層の部位に対して金メッキを行った後、半田付けを行う。そして、半田付けを行った部位に、半導体や部品などを実装する。このとき、前記硬化層による永久パターンが、保護膜あるいは絶縁膜（層間絶縁膜）、ソルダーレジストとしての機能を発揮し、外部からの衝撃や隣同士の電極の導通が

防止される。

[0136] (プリント基板)

本発明のプリント基板は、少なくとも基体と、前記永久パターン形成方法により形成された永久パターンと、を有してなり、更に、必要に応じて適宜選択した、その他の構成を有する。

その他の構成としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材と前記永久パターン間に、更に絶縁層が設けられたビルドアップ基板などが挙げられる。

実施例

[0137] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制限されるものではない。

[0138] なお、合成例における酸価、重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量は、以下の方法により測定した。

<酸価>

前記酸価は、JIS K0070に準拠して測定した。ただし、サンプルが溶解しない場合は、溶媒としてジオキサン又はテトラヒドロフランなどを使用した。

<重量平均分子量>

前記重量平均分子量は、高速GPC装置（東洋曹達工業株式会社製HLC-802A）を使用して、0.5質量%のTHF溶液を試料溶液とし、カラムはTSKg el HZM-M 1本を使用し、200 μ Lの試料を注入し、前記THF溶液で溶離して、25℃で屈折率検出器あるいはUV検出器（検出波長254nm）により測定した。

<エチレン性不飽和基当量>

前記エチレン性不飽和基当量は、臭素価をJIS K2605に準拠して測定することにより求めた。

[0139] (合成例1)

<酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂1の合成>

コンデンサー、攪拌機を備えた500 mLの3つ口丸底フラスコに、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(DMPA) 10.86 g (0.081 mol) とグリセロールモノメタクリレート(GLM) 16.82 g (0.105 mol) をプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート79 mLに溶解した。これに、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 37.54 g (0.15 mol)、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン0.1 g、及び触媒として、商品名：ネオスタンU-600 (日東化成社製) 0.2 g を添加し、75℃にて、5時間加熱攪拌した。その後、メチルアルコール9.61 mLにて希釈し30分攪拌し、145 gの酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂1溶液(固形分40質量%)を得た。

上記で得られた酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂1は、固形分酸価が70 mg KOH/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)にて測定した重量平均分子量(ポリスチレン標準)が8,000であり、エチレン性不飽和基当量が1.5 mmol/gであった。

[0140] (合成例2)

<酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂2の合成>

コンデンサー、攪拌機を備えた500 mLの3つ口丸底フラスコに、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(DMPA) 32.00 g (0.216 mol) と、ポリプロピレングリコール(分子量1,000)(PPG1000) 9.00 g (0.009 mol) をプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート118 mLに溶解した。これに、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 37.54 g (0.15 mol)、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン0.1 g、ネオスタンU-600 (日東化成社製) 0.2 g を添加し、75℃で5時間攪拌した後、メチルアルコール9.61 g を添加した。その後、エチレン性不飽和基含有エポキシとしてのグリシジルメタクリレート(GMA) 17.91 g (0.126) と触媒のトリフェニルフォスフィン5,000 ppmとをさらに添加し、

110℃で5時間攪拌した後、室温まで冷却し、214gの酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂2溶液（固形分40質量%）を得た。

上記で得られた酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂2は、固形分酸価が75mg KOH/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて測定した重量平均分子量（ポリスチレン標準）が12,000であり、エチレン性不飽和基当量が1.3mmol/gであった。

[0141]（合成例3）

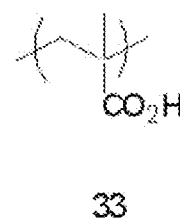
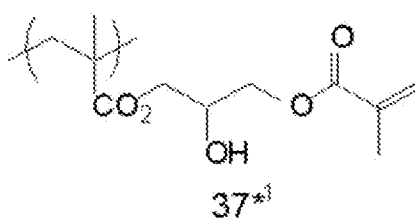
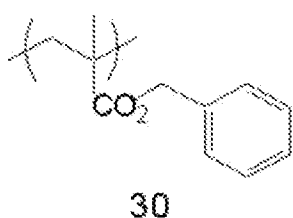
＜エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂1の合成＞

1,000mL三口フラスコに1-メトキシ-2-プロパノール159gを入れ、窒素気流下、85℃まで加熱した。これに、ベンジルメタクリレート63.4g、メタクリル酸72.3g、及びV-601（和光純薬社製）3.0gの1-メトキシ-2-プロパノール159g溶液を、2時間かけて滴下した。滴下終了後、更に5時間加熱して反応させた。次いで、加熱を止め、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸（30mol%/70mol%）の共重合体を得た。

次に、前記共重合体溶液の内、120.0gを300mL三口フラスコに移し、グリシジルメタクリレート16.6g、及びp-メトキシフェノール0.16gを加え、攪拌し溶解させた。溶解後、空気バブリングを行いながら、トリフェニルホスフィン3.0gを加え、100℃に加熱し、20分経過した後、グリシジルメタクリレートを加えて付加反応を行った。グリシジルメタクリレートが消失したことを、ガスクロマトグラフィーで確認し、加熱を止めた。1-メトキシ-2-プロパノールを加え、固形分40質量%の下記構造式で表されるエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂1溶液を得た。

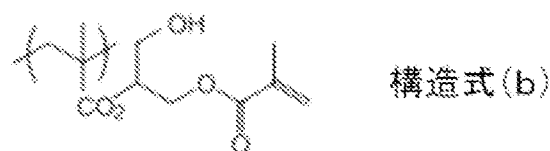
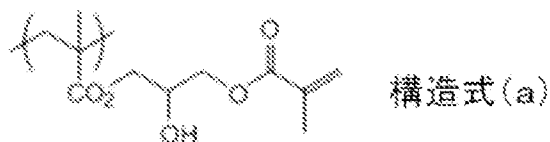
[0142] エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂1-

[化10]



ただし、前記エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂 1 中、* 1 は下記構造式 (a) で表される構造及び下記構造式 (b) で表される構造の混合（混合比は不明）を表す。

[0143] [化11]



[0144] (合成例 4)

＜ウレタン樹脂 1 の合成＞

コンデンサー、及び攪拌機を備えた 300 mL の 3 つ口丸底フラスコに、2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (DMPA) 21.73 g (0.162 モル) とポリプロピレングリコール (Mw 1,000、PPG 1000) 30.00 g (0.030 モル) とプロピレングリコール (PG) 12.78 g (0.168 モル) とをプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート 202 mL に溶解した。これに、4, 4-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 60.06 g (0.24 モル)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 10.09 g (0.06 モル)、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキシルエン 0.4 g、触媒として、商品名：ネオスタン U-600 (日東化成株式会社製) 0.4 g を添加し、75℃にて、5 時間加熱攪拌した。次いで室温にて 30 分間攪拌し、336 g のウレタン樹脂 1 溶液 (固形分 40 質量%) を得た。

得られたウレタン樹脂 1 は、固形分酸価が 67 mg KOH/g であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定した重量平均分子量 (ポリスチレン標準) が 8,000 であった。

[0145] (合成例5)

<アクリル樹脂1の合成>

内容量が2 Lの5つ口反応容器内に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMAc) 800 g、ブチルメタクリレート (BMA) 140 g、メタクリル酸 (MAA) 30 g、ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA) 30 g、アゾビスイソ酪酸メチル (V-601、和光純薬製) 4 gを加え窒素を吹き込みながら80℃で6時間加熱し、アクリル樹脂1溶液を得た。この後、濃縮し、固形分40質量%のアクリル樹脂1溶液を得た。得られたアクリル樹脂1の重量平均分子量は10,000であった。

[0146] (実施例1)

<感光性フィルムの製造>

支持体としての厚み16 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム (東レ社製、16FB50) 上に、下記の組成からなる感光性組成物溶液を塗布し、乾燥させて、前記支持体上に厚み30 μ mの感光層を形成した。前記感光層上に、保護層として、厚み20 μ mのポリプロピレンフィルム (王子特殊紙社製、アルファンE-200) を積層し、感光性フィルムを製造した。

[0147] -感光性組成物溶液の組成-

- ・合成例1の酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂1溶液 (固形分40質量%) . . . 75.02質量部
- ・合成例3のエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂1溶液 (固形分40質量%) . . . 11.58質量部
- ・重合性化合物 (DCP-A、共栄社化学社製) . . . 18.97質量部
- ・熱架橋剤 (エポトートYDF-170、新日鐵化学社製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂) . . . 10.34質量部
- ・エラストマー (エスペル、日立化成工業製、MFGAc15質量%溶液) . . . 29.27質量部
- ・イルガキュアー907 . . . 2.07質量部
- ・EAB-F (保土ヶ谷化学社製) . . . 0.069質量部

- ・ D E T X - S (日本化薬製) . . . 0. 0 2 0 質量部
- ・ 顔料分散液 (以下、「G - 1」という) . . . 7 7. 1 0 質量部
- ・ シクロヘキサノン (溶媒) . . . 6. 7 6 質量部

なお、前記顔料分散液 (G - 1) は、シリカ (アドマテックス社製、S O - C 2) 1 6. 0 8 質量部と、合成例 1 の酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂 1 溶液 2 9. 0 5 質量部と、フタロシアニンブルー 0. 0 7 4 質量部と、アントラキノ系黄色顔料 (C. I. P Y 2 4) 0. 0 2 1 質量部と、メラミン 0. 5 7 質量部と、I X E 6 1 0 7 (東亜合成社製) 2. 9 5 質量部とシクロヘキサノン 2 8. 3 5 質量部とを予め混合した後、モーターミル M - 2 5 0 (アイガー社製) で、直径 1. 0 m m のジルコニアビーズを用い、周速 9 m / s にて 3 時間分散して調製した。

なお、上記感光性組成物において、酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂 1 とエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂 1 との合計質量における前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂 1 の割合は 9 0 質量%であった。

[0148] - 基体への積層 -

銅張積層板 (スルーホールなし、銅厚み 1 2 μ m) の表面に化学研磨処理を施して基体を調製した。該銅張積層板上に、前記感光性フィルムの感光層が前記銅張積層板に接するようにして前記感光性フィルムにおける保護フィルムを剥がしながら、真空ラミネータ (ニチゴーモートン株式会社製、V P 1 3 0) を用いて積層させ、前記銅張積層板と、前記感光層と、前記ポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) とがこの順に積層された感光性積層体を調製した。

圧着条件は、真空引きの時間 4 0 秒間、圧着温度 7 0 $^{\circ}$ C、圧着圧力 0. 2 M P a、加圧時間 1 0 秒間とした。

[0149] - 露光工程 -

前記調製した感光性積層体における感光層に対し、ポリエチレンテレフタレートフィルム (支持体) 側から、所定のパターンを有するガラスマスクを

通して、平行光露光機（超高压水銀灯）で所定のパターンが得られるようにエネルギー量 $60 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で照射し、前記感光層の一部の領域を硬化させた。

[0150] ー現像工程ー

室温にて10分間静置した後、前記感光性積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）を剥がし取り、銅張積層板上の感光層の全面に、アルカリ現像液として、1質量%炭酸ナトリウム水溶液を用い、30℃にて60秒間、 0.18 MPa ($1.8 \text{ kgf} / \text{cm}^2$) の圧力でスプレー現像し、未露光の領域を溶解除去した。その後、水洗し、乾燥させ、永久パターンを形成した。

[0151] ー硬化処理工程ー

前記永久パターンが形成された積層体の全面に対して、150℃で1時間加熱処理を施し、その後、 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ の条件で後露光を行い、永久パターンの表面を硬化し、膜強度を高め、試験板を作製した。

[0152] <評価>

以下のようにして、絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性を評価した。結果を表1に示す。

[0153] <<絶縁性>>

前記基体への積層において、銅張積層板を、銅厚 $12 \mu\text{m}$ 、 $L/S = 25 \mu\text{m} / 25 \mu\text{m}$ の楕形基板に代えた以外は、上記と同様にして、基体への積層、露光工程、現像工程、硬化処理工程を行い、評価用基板を作製した。

評価用基板を用い、130℃、85%RH、50V、200時間の条件で超加速高温高湿寿命試験（HAST）を実施した。

その後の評価用基板のソルダーレジストのマイグレーションの発生程度を100倍の光学顕微鏡により観察した。

[評価基準]

◎：短絡無し。さらにマイグレーションの発生が確認できず、絶縁性に優れる

○：短絡無し。ただし、マイグレーションの発生が銅上僅かに確認される

△：短絡有り。マイグレーションの発生が銅上僅かに確認される

×：短絡有り。マイグレーションの発生も確認される

[0154] <<耐熱衝撃性（耐クラック性）>>

$L/S = 75\ \mu\text{m} / 125\ \mu\text{m}$ のラインパターン上に、銅上の膜厚が $15\ \mu\text{m}$ となるように上記で得られた感光性組成物を用い絶縁層を形成した。その後、 $200\ \mu\text{m}$ 、 $300\ \mu\text{m}$ 、及び $400\ \mu\text{m}$ の丸穴パターンを形成し、試験板を得た。得られた試験板を温度が -65°C 及び 150°C の液相中に各5分間放置し、これを1サイクルとして1,000サイクル試験を行い、ラインパターンに沿って発生するクラックを観察してクラックの発生状況を、以下評価基準で評価した。

〔評価基準〕

◎：クラックの発生無し

○：クラックの発生が、全丸穴パターンに対して5%以下

△：クラックの発生が、全丸穴パターンに対して20%以下

×：クラックの発生が、全丸穴パターンに対して50%以下

[0155] <<解像性>>

前記感光性積層体を室温（ 23°C ）で55%RHにて10分間静置した。得られた感光性積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上から、丸穴パターンを用い、丸穴の直径の幅 $50\ \mu\text{m} \sim 200\ \mu\text{m}$ の丸穴が形成できるよう、パターン形成装置を用いて $60\ \text{mJ} / \text{cm}^2$ で露光を行った。

室温にて10分間静置した後、前記感光性積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）を剥がし取った。

銅張積層板上の感光層の全面に、現像液として 30°C の1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧 $0.15\ \text{MPa}$ にて前記最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化領域を溶解除去した。

このようにして得られた硬化樹脂パターン付き銅張積層板の表面を光学顕微鏡で観察し、パターン部の残渣、アンダーカット、及び剥がれなどの異常が無く、かつスペース形成可能な最小の丸穴パターン幅を測定し、これを解像度とし、下記基準で評価した。該解像度は数値が小さいほど良好である。

〔評価基準〕

◎：直径 50 μm 以下の丸穴が解像可能で、解像性に優れている

○：直径 70 μm 以下の丸穴が解像可能で、解像性が良好である

△：直径 100 μm 以下の丸穴が解像可能で、解像性がやや劣る

×：丸穴が解像不可で、解像性が劣る

[0156] (実施例 2～7)

実施例 1 において、感光性組成物における酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂及びエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂の含有量の総量を保ったまま、樹脂の種類、並びに酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂とエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂との合計質量における酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂及びエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂の割合を表 1 に記載の割合に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物、感光性フィルム、及び感光性積層体などを得た。

実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0157] (比較例 1)

実施例 1 において、感光性組成物における酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂及びエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂の含有量の総量を保ったまま、酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂とエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂との合計質量における酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂及びエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂の割合を表 1 に記載の割合に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物、感光性フィルム、及び感光性積層体などを得た。

実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0158] (比較例 2)

実施例 3 において、感光性組成物における酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂 1 をウレタン樹脂 1 に代えた以外は、実施例 3 と同様にして、感光性組成物、感光性フィルム、及び感光性積層体などを得た。

実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0159] (比較例 3)

実施例 3 において、感光性組成物におけるエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂 1 をアクリル樹脂 1 に代えた以外は、実施例 3 と同様にして、感光性組成物、感光性フィルム、及び感光性積層体などを得た。

実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0160] [表1]

		実施例							比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
酸変性 エチレン性不飽和基 含有ウレタン樹脂1	質量%	90	80	70	60	97	50	—	—	—	70
酸変性 エチレン性不飽和基 含有ウレタン樹脂2		—	—	—	—	—	—	70	—	—	—
ウレタン樹脂1		—	—	—	—	—	—	—	—	70	—
エチレン性不飽和基 含有アクリル樹脂1		10	20	30	40	3	50	30	100	30	—
アクリル樹脂1		—	—	—	—	—	—	—	—	—	30
絶縁性 (HAST)		○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	△
耐熱衝撃性 (TCT)		◎	◎	◎	○	◎	○	◎	×	△	△
解像性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	△

表 1 中の質量％は、感光性組成物中のウレタン樹脂とアクリル樹脂との総量における各樹脂の割合を示す。

[0161] 実施例 1 ～ 7 の感光性組成物は、絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性に優れていた。実施例 1 ～ 7 の感光性組成物は、比較例 1 と比べると、耐熱衝撃性が非常に優れており、比較例 2、及び 3 と比べると、絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性のいずれもが非常に優れていた。

また、感光性組成物中の酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂とエ

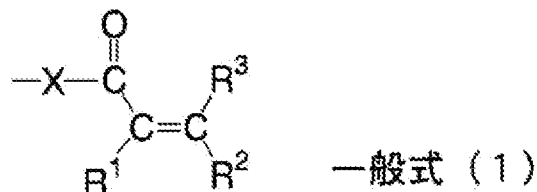
チレン性不飽和基含有アクリル樹脂との合計質量における酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の割合が、65質量%～75質量%の場合（実施例3、7）には、絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性の全てが「◎」の評価であり、特に優れていた。

[0162] 本発明の態様としては、例えば、以下の態様が挙げられる。

<1> 酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂、エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂、重合性化合物、及び光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性組成物である。

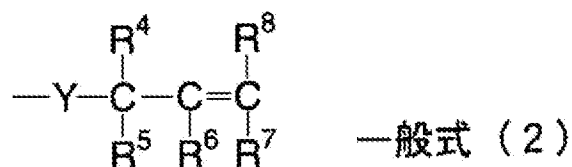
<2> 酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂が、重量平均分子量2,000～60,000、酸価20mg KOH/g～120mg KOH/g、及びエチレン性不飽和基当量0.05mmol/g～3.0mmol/gであり、かつ側鎖に下記一般式（1）から（3）で表される官能基の少なくとも1つを含む前記<1>に記載の感光性組成物である。

[化12]



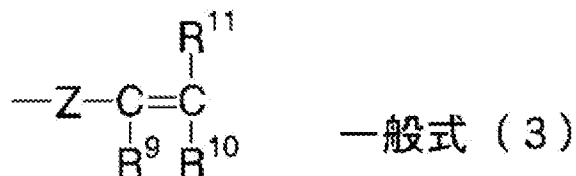
ただし、前記一般式（1）中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び1価の基のいずれかを表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、及び $-\text{N}(\text{R}^1 \text{ } ^2)-$ のいずれかを表す。前記 $\text{R}^1 \text{ } ^2$ は、水素原子、及び1価の有機基のいずれかを表す。

[化13]



ただし、前記一般式（２）中、 $R^4 \sim R^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び１価の基のいずれかを表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、及び $-N(R^{12})-$ のいずれかを表す。前記 R^{12} は、水素原子、及び１価の有機基のいずれかを表す。

[化14]



ただし、前記一般式（３）中、 $R^9 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び１価の基のいずれかを表す。 Z は、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、及び置換基を有してもよいフェニレン基のいずれかを表す。前記 R^{13} は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。

<３> エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂が、（メタ）アクリル酸エステルとエチレン性不飽和基を有し且つ少なくとも１個の酸基を有する化合物から得られる共重合体の一部の酸基に、エポキシ基有する（メタ）アクリレートが付加させた変性共重合体である前記<１>から<２>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<４> 更に、熱架橋剤を含有する前記<１>から<３>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<５> 更に、無機フィラーを含有する前記<１>から<４>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<６> 酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂とエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂との合計質量における前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の割合が、５５質量％以上９５質量％以下である前記<１>から<５>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<７> 基体上に前記<１>から<６>のいずれかに記載の感光性組成物を含む感光層を有することを特徴とする感光性積層体である。

＜８＞ 前記＜１＞から＜６＞のいずれかに記載の感光性組成物により形成された感光層に対して露光を行うことを少なくとも含むことを特徴とする永久パターン形成方法である。

＜９＞ 前記＜８＞に記載の永久パターン形成方法により永久パターンを形成されてなることを特徴とするプリント基板である。

産業上の利用可能性

[0163] 本発明の感光性組成物は、絶縁性、耐熱衝撃性、及び解像性に優れた高性能な硬化膜を得ることができるため、ソルダーレジストに好適に用いることができる。

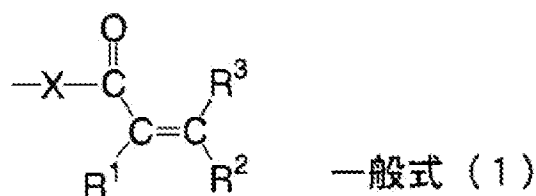
本発明のパターン形成方法は、前記感光性組成物を用いるため、保護膜、層間絶縁膜、ソルダーレジストパターン等の永久パターン等の各種パターン形成用、カラーフィルタ、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフの製造などに好適に用いることができ、特にプリント基板の永久パターン形成に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1] 酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂、エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂、重合性化合物、及び光重合開始剤を含有することを特徴とする感光性組成物。

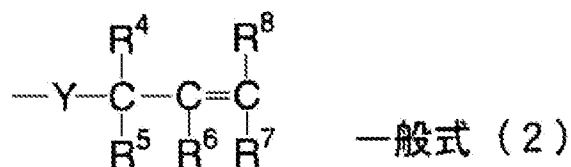
[請求項2] 酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂が、重量平均分子量2,000～60,000、酸価20mg KOH/g～120mg KOH/g、及びエチレン性不飽和基当量0.05mmol/g～3.0mmol/gであり、かつ側鎖に下記一般式(1)から(3)で表される官能基の少なくとも1つを含む請求項1に記載の感光性組成物。

[化1]



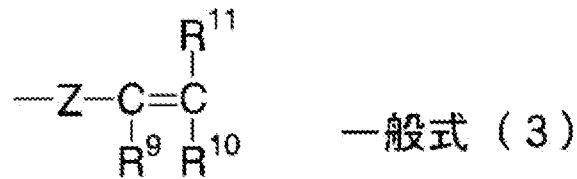
ただし、前記一般式(1)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び1価の基のいずれかを表す。 X は、酸素原子、硫黄原子、及び $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ のいずれかを表す。前記 R^{12} は、水素原子、及び1価の有機基のいずれかを表す。

[化2]



ただし、前記一般式(2)中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^8$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び1価の基のいずれかを表す。 Y は、酸素原子、硫黄原子、及び $-\text{N}(\text{R}^{12})-$ のいずれかを表す。前記 R^{12} は、水素原子、及び1価の有機基のいずれかを表す。

[化3]



ただし、前記一般式 (3) 中、 $\text{R}^9 \sim \text{R}^{11}$ は、それぞれ独立に、水素原子、及び 1 価の基のいずれかを表す。 Z は、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^{13})-$ 、及び置換基を有してもよいフェニレン基のいずれかを表す。前記 R^{13} は、置換基を有してもよいアルキル基を表す。

[請求項3] エチレン性不飽和基含有アクリル樹脂が、(メタ)アクリル酸エステルとエチレン性不飽和基を有し且つ少なくとも 1 個の酸基を有する化合物から得られる共重合体の一部の酸基に、エポキシ基有する(メタ)アクリレートが付加させた変性共重合体である請求項 1 から 2 のいずれかに記載の感光性組成物。

[請求項4] 更に、熱架橋剤を含有する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の感光性組成物。

[請求項5] 更に、無機フィラーを含有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の感光性組成物。

[請求項6] 酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂とエチレン性不飽和基含有アクリル樹脂との合計質量における前記酸変性エチレン性不飽和基含有ウレタン樹脂の割合が、55 質量%以上 95 質量%以下である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の感光性組成物。

[請求項7] 基体上に請求項 1 から 6 のいずれかに記載の感光性組成物を含む感光層を有することを特徴とする感光性積層体。

[請求項8] 請求項 1 から 6 のいずれかに記載の感光性組成物により形成された感光層に対して露光を行うことを少なくとも含むことを特徴とする永久パターン形成方法。

[請求項9] 請求項8に記載の永久パターン形成方法により永久パターンを形成されてなることを特徴とするプリント基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050472

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, H05K3/28(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)

G03F7/027, G03F7/004, G03F7/038, H05K3/28

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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 2007-016184 A (Fujifilm Holdings Corp.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims 1 to 16; paragraphs [0325] to [0365] (Family: none)	1-9
X A	WO 2008/140018 A1 (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims 1 to 6; paragraphs [0011] to [0013], [0116] to [0131] & JP 4313840 B	1-4, 7-8 5-6, 9
X A	JP 2009-237332 A (Fujifilm Corp.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims 1 to 2; paragraphs [0249] to [0312] (Family: none)	1-2, 6-8 3-5, 9

☒ 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
24 February, 2012 (24.02.12)Date of mailing of the international search report
06 March, 2012 (06.03.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/050472

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-141130 A (Konica Minolta Medical & Graphic, Inc.), 02 June 2005 (02.06.2005), claims 1 to 4; paragraphs [0159] to [0175] (Family: none)	1-3, 6-8 4-5, 9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, H05K3/28(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. G03F7/027, G03F7/004, G03F7/038, H05K3/28

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2007-016184 A (富士フイルムホールディングス株式会社) 2007.01.25, 請求項 1-16, [0325]-[0365] (ファミリーなし)	1-9
X A	WO 2008/140018 A1 (積水化学工業株式会社) 2008.11.20, 請求項 1-6, [0011]-[0013], [0116]-[0131] & JP 4313840 B	1-4, 7-8 5-6, 9
X A	JP 2009-237332 A (富士フイルム株式会社) 2009.10.15, 請求項 1-2, [0249]-[0312] (ファミリーなし)	1-2, 6-8 3-5, 9

☒ 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

2 4 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 3 . 2 0 1 2

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)

大瀧 真理

2 H

9 8 1 2

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

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 A	JP 2005-141130 A (コニカミノルタエムジー株式会社) 2005.06.02, 請求項 1-4, [0159]-[0175] (ファミリーなし)	1-3, 6-8 4-5, 9