

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-177776

(P2012-177776A)

(43) 公開日 平成24年9月13日(2012.9.13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G 0 3 F 7/004 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 O 1	2 H 1 2 5
G 0 3 F 7/027 (2006.01)	G O 3 F 7/004 5 1 2	4 H O 5 O
C O 7 F 9/6574 (2006.01)	G O 3 F 7/027 5 1 3	4 J O 3 4
C O 7 F 9/09 (2006.01)	C O 7 F 9/6574	5 E 3 1 4
C O 7 F 9/24 (2006.01)	C O 7 F 9/09 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 41 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-40206 (P2011-40206)
(22) 出願日 平成23年2月25日 (2011. 2. 25)

(71) 出願人 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号
(74) 代理人 100107515
弁理士 廣田 浩一
(74) 代理人 100107733
弁理士 流 良広
(74) 代理人 100115347
弁理士 松田 奈緒子
(72) 発明者 保田 貴康
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内
(72) 発明者 磯部 英美
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物、感光性フィルム、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) 【要約】

【課題】 難燃性、難燃剤成分のブリードアウト防止、及び耐めっき浴汚染性の全てを備えた感光性組成物、並びに該感光性組成物を用いた感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板の提供。

【解決手段】 ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤、樹脂、及び光重合開始剤を含有する感光性組成物である。樹脂が、ウレタン構造を有する樹脂であることが好ましい。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤、樹脂、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】

樹脂が、ウレタン構造を有する樹脂である請求項 1 に記載の感光性組成物。

【請求項 3】

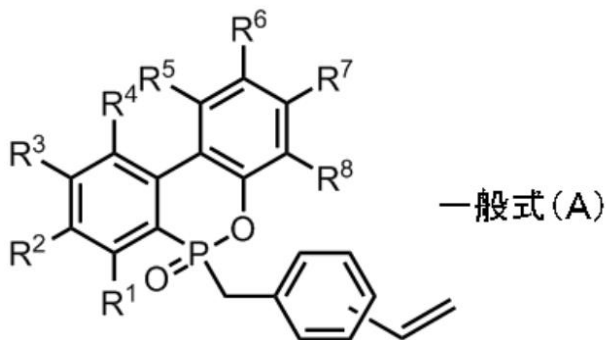
ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤が、ビニルフェニル基含有ホスホナート化合物、ビニルフェニル基含有ホスフィナート化合物、ビニルフェニル基含有ホスフィンオキシド化合物、及びビニルフェニル基含有環状フォスファゼン化合物から選択される少なくともいずれかである請求項 1 から 2 のいずれかに記載の感光性組成物。

10

【請求項 4】

ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤が、下記一般式 (A) で表される化合物、下記一般式 (B) で表される化合物、及び下記一般式 (C) で表される化合物から選択される少なくともいずれかである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の感光性組成物。

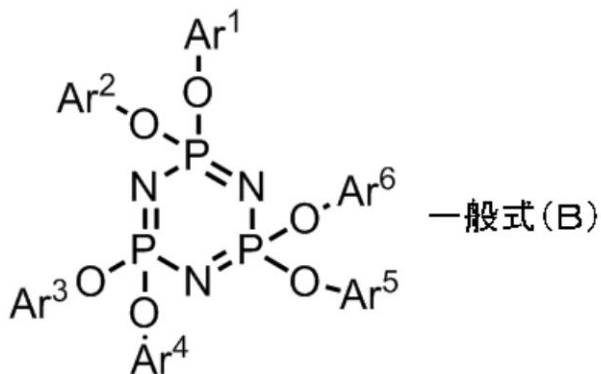
【化 1】



20

ただし、前記一般式 (A) 中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、及び炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基のいずれかを表す。

【化 2】

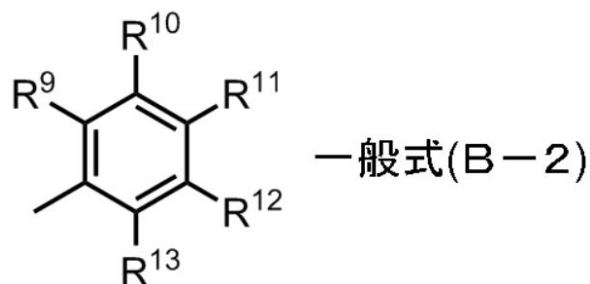
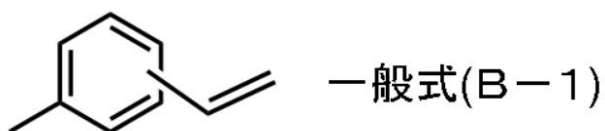


30

ただし、前記一般式 (B) 中、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立して、下記一般式 (B-1) で表される基、及び下記一般式 (B-2) で表される基のいずれかを表す (なお、 $Ar^1 \sim Ar^6$ のうちの少なくとも 1 つは、下記一般式 (B-1) で表される基である)。

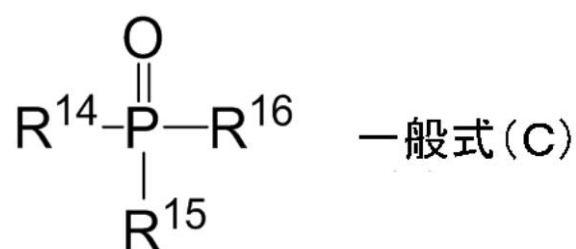
40

【化 3】



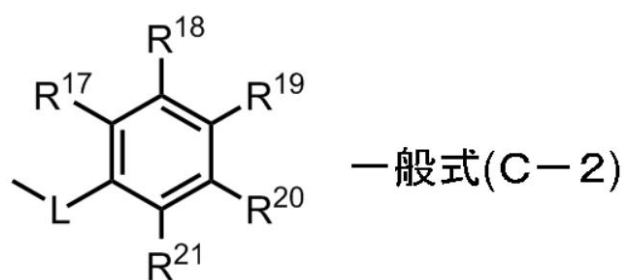
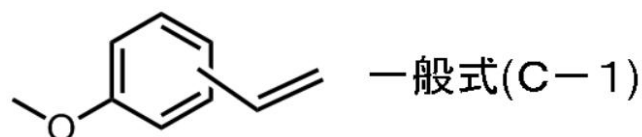
ただし、前記一般式 (B-2) 中、 $R^9 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキロイルオキシ基、及び炭素数 1 ～ 10 のアルコキシカルボニル基のいずれかを表す。

【化 4】



ただし、前記一般式 (C) 中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、下記一般式 (C-1) で表される基、及び下記一般式 (C-2) で表される基のいずれかを表す (なお、 $R^{14} \sim R^{16}$ のうちの少なくとも 1 つは、下記一般式 (C-1) で表される基である)。

【化 5】



ただし、前記一般式 (C-2) 中、L は、O 及び NH のいずれかを表す。 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキロイルオキシ基、及び炭素数 1 ～ 10 のアルコキシカルボニル基のいずれかを表す。

【請求項 5】

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

【請求項 6】

10

20

30

40

50

請求項 1 から 5 のいずれかに記載の感光性組成物を含む感光層を支持体上に有してなることを特徴とする感光性フィルム。

【請求項 7】

基体上に、請求項 1 から 5 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 5 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が形成されることを特徴とするプリント基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ソルダーレジスト材料として好適な感光性組成物、感光性フィルム、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、ソルダーレジストなどの永久パターンを形成するに際して、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、感光性フィルムを積層させて積層体を形成し、該積層体における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等が知られている。

【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難燃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、(A) テトラヒドロフランに対して溶解性を有する可溶性ポリイミドと、(B) 10%重量損失温度が300℃以上500℃以下である化合物であって1分子中にリン原子及び窒素原子を含む化合物と、(C) (メタ) アクリル系化合物を含有し、前記(B) が有機基又は水素原子で置換された環状フォスファゼン化合物である感光性樹脂組成物が提案されている(特許文献1参照)。

【0005】

しかし、この提案の技術は、リン・窒素含有化合物、即ち、難燃剤成分が硬化膜からブリードアウト(染み出し)するという問題がある。また、ソルダーレジストなどの永久パターンを用いたプリント基板製造においては、めっき処理が行われるが、この提案の技術では、めっき浴を汚染してしまうという問題がある。

【0006】

そこで、例えば、分子中に少なくとも1個のアクリロイルオキシ基置換フェニル基、アクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基、メタクリロイルオキシ基置換フェニル基又はメタクリロイルオキシアルキル基置換フェニル基を有する繰返し数3~10, 000のフォスファゼン化合物から選ばれる少なくとも1種を構成単位に有する樹脂を含有する難燃性樹脂組成物が提案されている(特許文献2参照)。

また、カルボキシル基含有樹脂、リン元素含有アクリレート、及び光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物が提案されている(特許文献3参照)。

【0007】

しかし、これらの提案の技術は、難燃剤成分によるブリードアウトの防止、及びめっき浴の汚染の防止はできるものの、近年要求される難燃性の要求には十分に應えることがで

10

20

30

40

50

きないという問題がある。

【０００８】

したがって、難燃性、難燃剤成分のブリードアウト（染み出し）防止、及びめっき浴の汚染防止（耐めっき浴汚染性）の全てを備えた感光性組成物、並びに該感光性組成物を用いた感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板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】

【０００９】

【特許文献１】特許第４００６６７７号公報

10

【特許文献２】特開２００１－３３５７０３号公報

【特許文献３】特開２００８－２９９２９３号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

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、難燃性、難燃剤成分のブリードアウト防止、及び耐めっき浴汚染性の全てを備えた感光性組成物、並びに該感光性組成物を用いた感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【００１１】

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、

< 1 > ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤、樹脂、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。

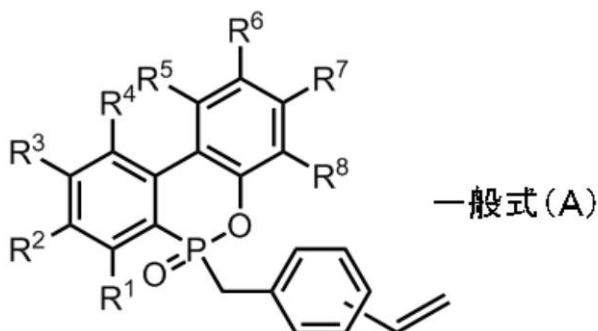
< 2 > 樹脂が、ウレタン構造を有する樹脂である前記< 1 >に記載の感光性組成物である。

< 3 > ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤が、ビニルフェニル基含有ホスホナート化合物、ビニルフェニル基含有ホスフィナート化合物、ビニルフェニル基含有ホスフィンオキシド化合物、及びビニルフェニル基含有環状フォスファゼン化合物から選択される少なくともいずれかである前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の感光性組成物である。

30

< 4 > ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤が、下記一般式（Ａ）で表される化合物、下記一般式（Ｂ）で表される化合物、及び下記一般式（Ｃ）で表される化合物から選択される少なくともいずれかである前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の感光性組成物である。

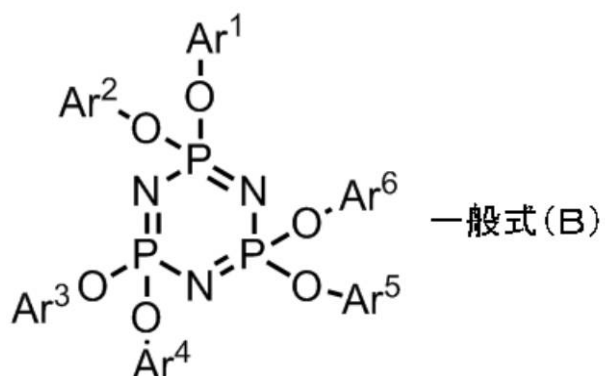
【化１】



40

ただし、前記一般式（Ａ）中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、及び炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基のいずれかを表す。

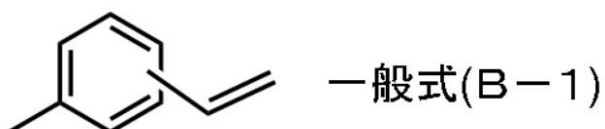
【化 2】



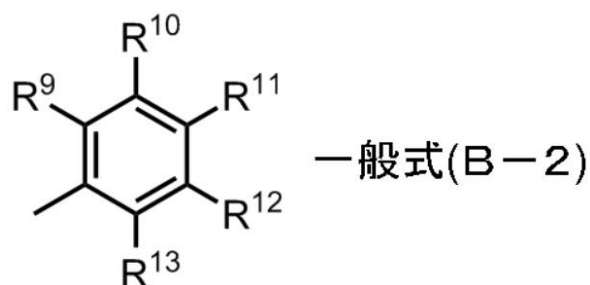
10

ただし、前記一般式 (B) 中、 $A r^1 \sim A r^6$ は、それぞれ独立して、下記一般式 (B-1) で表される基、及び下記一般式 (B-2) で表される基のいずれかを表す (なお、 $A r^1 \sim A r^6$ のうちの少なくとも 1 つは、下記一般式 (B-1) で表される基である)。

【化 3】



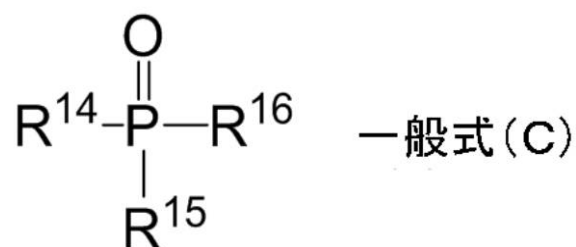
20



ただし、前記一般式 (B-2) 中、 $R^9 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 10 のアルキロイルオキシ基、及び炭素数 1 ~ 10 のアルコキシカルボニル基のいずれかを表す。

30

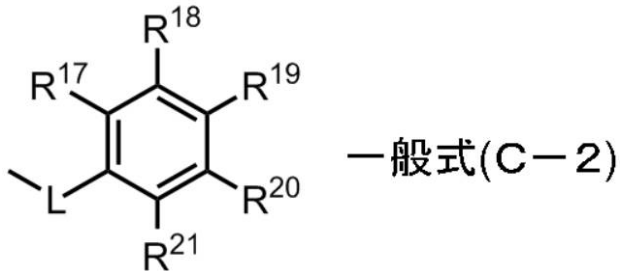
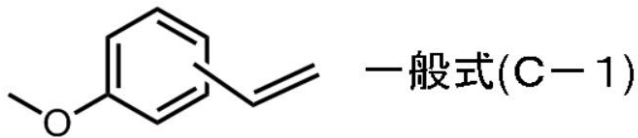
【化 4】



40

ただし、前記一般式 (C) 中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、下記一般式 (C-1) で表される基、及び下記一般式 (C-2) で表される基のいずれかを表す (なお、 $R^{14} \sim R^{16}$ のうちの少なくとも 1 つは、下記一般式 (C-1) で表される基である)。

【化 5】



10

ただし、前記一般式（C-2）中、Lは、O及びNHのいずれかを表す。R¹⁷～R²¹は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキロイルオキシ基、及び炭素数1～10のアルコキシカルボニル基のいずれかを表す。

<5> 更に熱架橋剤を含有する前記<1>から<4>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<6> 前記<1>から<5>のいずれかに記載の感光性組成物を含む感光層を支持体上に有してなることを特徴とする感光性フィルムである。

20

<7> 基体上に、前記<1>から<5>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<5>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が形成されることを特徴とするプリント基板である。

【発明の効果】

【0012】

30

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、難燃性、難燃剤成分のブリードアウト防止、及び耐めっき浴汚染性の全てを備えた感光性組成物、並びに該感光性組成物を用いた感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

（感光性組成物）

本発明の感光性組成物は、ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤と、樹脂と、光重合開始剤とを少なくとも含有し、好ましくは重合性化合物、熱架橋剤を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

40

【0014】

<ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤>

前記ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤としては、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。

ここで、「リン元素含有難燃剤」とは、酸化によるリン酸、メタリン酸、及びポリメタリン酸等の生成、並びにチャーの生成促進などにより難燃効果を生じさせるリン元素含有化合物を意味し、例えば、ホスホナート化合物、ホスフィナート化合物、ホスフィンオキシド化合物、環状フォスファゼン化合物などが挙げられる。

【0015】

前記ビニルフェニル基としては、2-ビニルフェニル基、3-ビニルフェニル基、4-

50

ビニルフェニル基が挙げられる。

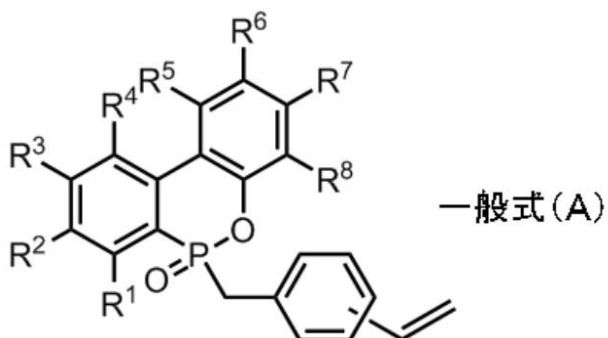
【0016】

前記ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤としては、ビニルフェニル基含有ホスホナート化合物、ビニルフェニル基含有ホスフィナート化合物、ビニルフェニル基含有ホスフィンオキシド化合物、ビニルフェニル基含有環状フォスファゼン化合物が好ましい。

【0017】

また、前記ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤としては、下記一般式（A）で表される化合物、下記一般式（B）で表される化合物、下記一般式（C）で表される化合物が好ましい。

【化6】

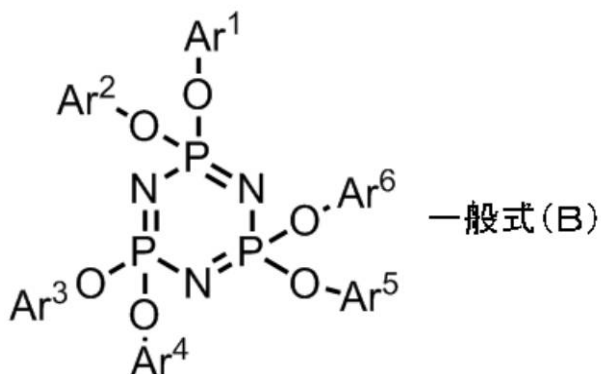


20

ただし、前記一般式（A）中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 の脂肪族炭化水素基、及び炭素数 6 ～ 10 の芳香族炭化水素基のいずれかを表す。

なお、前記一般式（A）中のビニルフェニル基におけるフェニル基に結合するビニル基の結合位置は、2 位、3 位、4 位のいずれであってもよい。

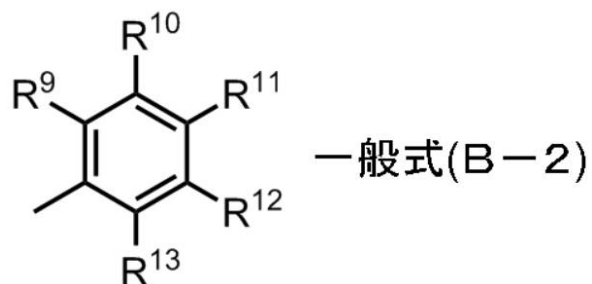
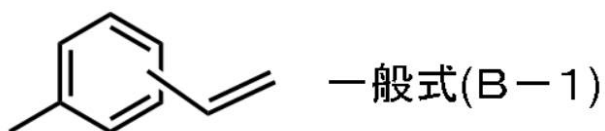
【化7】



30

ただし、前記一般式（B）中、 $Ar^1 \sim Ar^6$ は、それぞれ独立して、下記一般式（B-1）で表される基、及び下記一般式（B-2）で表される基のいずれかを表す（なお、 $Ar^1 \sim Ar^6$ のうちの少なくとも 1 つは、下記一般式（B-1）で表される基である）。

【化 8】



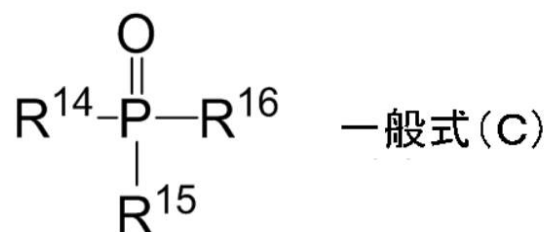
10

ただし、前記一般式(B-2)中、 $R^9 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキロイルオキシ基、及び炭素数1～10のアルコキシカルボニル基のいずれかを表す。

なお、前記一般式(B-1)は、ビニルフェニル基を表し、フェニル基に結合するビニル基の結合位置は、2位、3位、4位のいずれであってもよい。

20

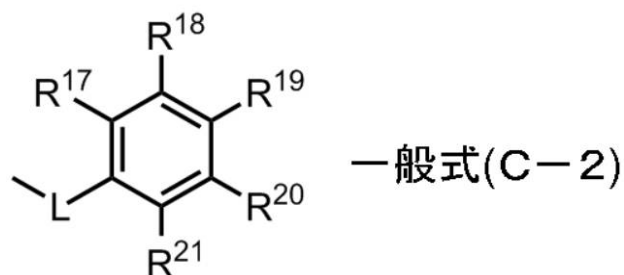
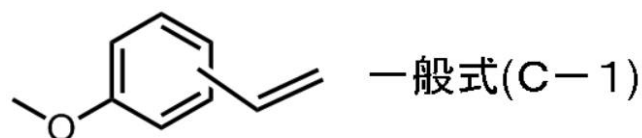
【化 9】



ただし、前記一般式(C)中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は、それぞれ独立して、下記一般式(C-1)で表される基、及び下記一般式(C-2)で表される基のいずれかを表す(なお、 $R^{14} \sim R^{16}$ のうちの少なくとも1つは、下記一般式(C-1)で表される基である)。

30

【化 10】



40

ただし、前記一般式(C-2)中、Lは、O及びNHのいずれかを表す。 $R^{17} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数1～10のアルキロイルオキシ基、及び炭素数1～10のアルコキシカルボニル基のいずれかを表す。

なお、前記一般式(C-1)中のビニルフェニル基におけるフェニル基に結合するビニ

50

ル基の結合位置は、2位、3位、4位のいずれであってもよい。

【0018】

前記一般式(A)の $R^1 \sim R^8$ における炭素数1~10の脂肪族炭化水素基としては、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、炭素数1~6の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数1~3の脂肪族炭化水素基がより好ましい。前記炭素数1~10の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基などが挙げられる。

前記一般式(A)の $R^1 \sim R^8$ における炭素数6~10の芳香族炭化水素基としては、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、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

10

【0019】

前記一般式(A)の $R^1 \sim R^8$ としては、難燃性の点から、水素原子、炭素数6~10の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0020】

前記一般式(B-2)の $R^9 \sim R^{13}$ 、及び前記一般式(C-2)の $R^{17} \sim R^{21}$ における炭素数1~10の脂肪族炭化水素基としては、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、炭素数1~6の脂肪族炭化水素基が好ましく、炭素数1~3の脂肪族炭化水素基がより好ましい。前記炭素数1~10の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基などが挙げられる。

20

前記一般式(B-2)の $R^9 \sim R^{13}$ 、及び前記一般式(C-2)の $R^{17} \sim R^{21}$ における炭素数6~10の芳香族炭化水素基としては、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、フェニル基、ナフチル基が好ましい。

前記一般式(B-2)の $R^9 \sim R^{13}$ 、及び前記一般式(C-2)の $R^{17} \sim R^{21}$ における炭素数1~10のアルコキシ基としては、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、炭素数1~6のアルコキシ基が好ましく、炭素数1~3のアルコキシ基がより好ましい。前記炭素数1~10のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

30

前記一般式(B-2)の $R^9 \sim R^{13}$ 、及び前記一般式(C-2)の $R^{17} \sim R^{21}$ における炭素数1~10のアルキロイルオキシ基としては、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、炭素数1~6のアルキロイルオキシ基が好ましく、炭素数1~3のアルキロイルオキシ基がより好ましい。前記炭素数1~10のアルキロイルオキシ基としては、例えば、アセトキシ基、プロピオニルオキシ基、ブチリルオキシ基、イソブチリルオキシ基、バレリルオキシ基、イソバレリルオキシ基、ピバロイルオキシ基などが挙げられる。

前記一般式(B-2)の $R^9 \sim R^{13}$ 、及び前記一般式(C-2)の $R^{17} \sim R^{21}$ における炭素数1~10のアルコキシカルボニル基としては、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、炭素数1~6のアルコキシカルボニル基が好ましく、炭素数1~3のアルコキシカルボニル基がより好ましい。前記炭素数1~10のアルキロイルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基などが挙げられる。

40

【0021】

前記一般式(B-2)の $R^9 \sim R^{13}$ としては、難燃性の点から、水素原子、炭素数1~3の脂肪族炭化水素基、炭素数6~10の芳香族炭化水素基、炭素数1~3のアルコキシ基、炭素数1~3のアルキロイルオキシ基、及び炭素数1~3のアルコキシカルボニル基が好ましい。

【0022】

前記一般式(C-2)の $R^{17} \sim R^{21}$ としては、難燃性の点から、水素原子、炭素数

50

1～3の脂肪族炭化水素基、炭素数6～10の芳香族炭化水素基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のアルキロイルオキシ基、及び炭素数1～3のアルコキシカルボニル基が好ましい。

【0023】

前記一般式(B)で表される化合物における、前記一般式(B-1)で表される基(a)と、前記一般式(B-2)で表される基(b)の比率としては、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、モル比(a:b)で1:3以上に前記一般式(B-1)で表される基(a)が多いことが好ましく、モル比(a:b)で1:1～1:3がより好ましい。前記モル比(a:b)で1:3よりも前記一般式(B-1)で表される基(a)が少ないと、ブリードアウトの防止、及び耐めっき浴汚染性が低下することがある。

10

【0024】

前記一般式(C)で表される化合物における、前記一般式(C-1)で表される基(a)と、前記一般式(C-2)で表される基(b)の比率としては、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、モル比(a:b)で1:3以上に前記一般式(C-1)で表される基(a)が多いことが好ましく、モル比(a:b)で1:1～1:3がより好ましい。前記モル比(a:b)で1:3よりも前記一般式(C-1)で表される基(a)が少ないと、ブリードアウトの防止、及び耐めっき浴汚染性が低下することがある。

20

【0025】

前記ビニルフェニル基を有するリン元素含有難燃剤の前記感光性組成物における含有量としては、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、前記感光性組成物の固形分に対して、10質量%～35質量%が好ましく、15質量%～30質量%がより好ましく、20質量%～30質量%が特に好ましい。前記含有量が、10質量%未満であると、十分な難燃性が保てないことがあり、35質量%を超えると、耐折性が低下することがある。前記より好ましい範囲内であると、難燃性を低下せず、かつ耐折性に優れる点で有利である。

【0026】

<樹脂>

前記樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、耐折性の点からウレタン構造を有する樹脂が好ましい。

30

前記樹脂としては、エチレン性不飽和基を含有する樹脂が好ましい。前記エチレン性不飽和基を含む官能基としては、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、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、アリル基、アリルエーテル基、アリルエステル基などが挙げられる。

前記ウレタン構造を有する樹脂としては、例えば、エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が挙げられる。

前記樹脂としては、その他に、酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂、エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂、ポリイミド前駆体などが挙げられる。

40

【0027】

ーエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂ー

前記エチレン性不飽和基含有ポリ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、1.5mmol/g超が好ましく、1.5mmol/g超～3.0mmol/gがより好ましい。前記エチレン性不飽和基当量が、1.5mmol/g以下であると、感度が低下することがある。

前記エチレン性不飽和基を含む官能基としては、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、感度の観点から、アクリロイル基、メタクリロイル基が好ましいが、本発明は特にこれに制限されるものではない。

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

50

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。

【0028】

前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂は、芳香族基の質量組成比率が30質量%以上が好ましく、40質量%～70質量%がより好ましい。前記質量組成比率が、30質量%未満であると、硬度が低下してしまうことがある。

ここで、本発明において前記芳香族という用語は、文献、特にJ e r r y M A R C H , M A R C H ' S A d v a n c e d O r g a n i c C h e m i s t r y , 第5版, J o h n W i l e y a n d S o n s , 2 0 0 1 , 3 7 頁以下に定義されているような芳香族の慣用概念を意味する。

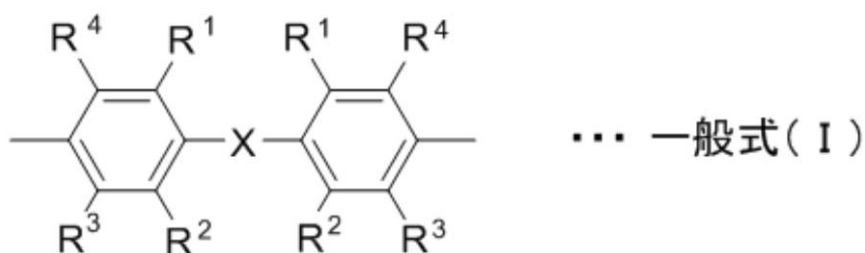
10

なお、前記芳香族質量比率は、下記一般式(I)で表される構造単位を含む場合は、Xは、芳香族に含めて計算する比率を表す。

【0029】

前記エチレン性不飽和基含有ポリ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るが、例えば下記一般式(I)で表される基を含むことが好ましい。

【化11】



20

ただし、前記一般式(I)中、Xは、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、又は $-O-$ を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、それぞれ、水素原子、一価の有機基、ハロゲン原子、 $-OR^5$ 、 $-N(R^6)(R^7)$ 、又は $-SR^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、水素原子、又は一価の有機基を表す。

30

前記Xとしては、現像性の観点で、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ が好ましく、 $-CH_2-$ がより好ましい。

前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 における一価の有機基としては、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、例えば炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、 $-OR^9$ （ただし、 R^9 は一価の有機基を表す）、アリール基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基、などから選択される一価の有機基が好ましい。

前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素などが挙げられる。

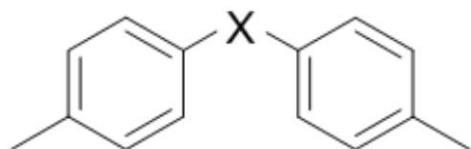
前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としては、解像性の観点で、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、 $-OR^9$ が好ましく、水素原子が特に好ましい。

40

【0030】

また、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂は、下記一般式(II)で表される芳香族基を含み、該一般式(II)で表される芳香族基の質量組成比率は30質量%以上が好ましく、40質量%～70質量%がより好ましい。前記質量組成比率が、30質量%未満であると、硬度が低下してしまうことがある。

【化 1 2】



…一般式(II)

ただし、前記一般式 (I I) 中、Xは直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{O}-$ を示し、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ がより好ましい。

【0031】

10

また、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂は、単官能でも多官能でもよいアルコール基を有する化合物と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) との反応生成物で表される構造単位を含有するポリウレタン樹脂であることが好ましい。

前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂中の前記MDIの質量組成比率は、30質量%以上が好ましく、40質量%～70質量%がより好ましい。前記質量組成比率が、30質量%未満であると、硬度が低下してしまうことがある。

【0032】

20

前記エチレン性不飽和基含有ポリ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、(i)側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂、(ii)カルボキシル基含有ポリウレタン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ポリウレタン樹脂、などが挙げられる。

【0033】

— (i) 側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂 —

前記 (i) の側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂は、下記一般式 (i) 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 (ii) 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ポリウレタン樹脂である。



前記一般式 (i) 及び (ii) 中、 X^0 及び Y^0 は、それぞれ独立に2価の有機基を表す。

30

【0034】

前記一般式 (i) 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、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。例えば、ジイソシアネートと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て得られる生成物、などが挙げられる。

前記トリ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。

40

【0035】

前記一般式 (i) で表されるジ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る。前記一般式 (i) 中 X^0 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、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。

前記一般式 (i) で表されるジイソシアネート化合物としては、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 (MDI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等のよ

50

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いし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、硬度の観点から4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）が特に好ましい。

10

【0036】

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。

【0037】

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂は、重合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。

20

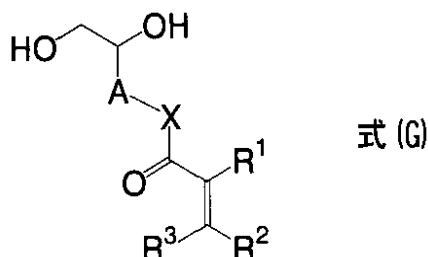
【0038】

前記一般式（i i）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、カルボキシル基を有するジオール化合物、トリメチロールプロパンモノアリア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であってもよい。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。

30

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13】



40

ただし、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価の有機基を表し、Aは2価の有機基を表し、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。

ここで、前記1価の有機基としては、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、アルキル基、アルケニル基、無置換でも置換していてもよ

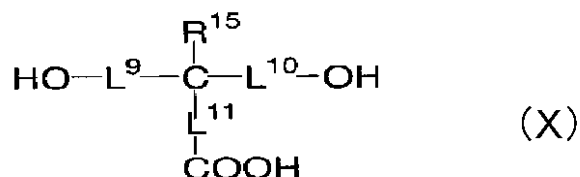
50

い芳香族基などが挙げられる。

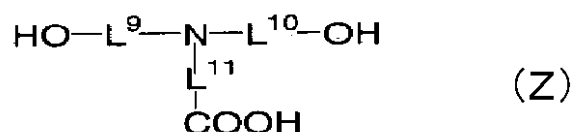
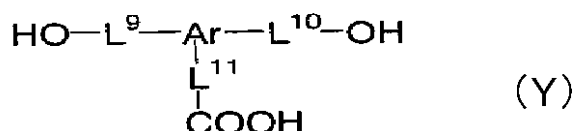
【0039】

前記カルボキシル基を有するジオール化合物としては、例えば、以下の式 (X) ~ (Z) に示すものが含まれる。

【化14】



10



20

【0040】

前記式 (X) ~ (Z) 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、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等のハロゲン原子、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}^{16}$ 、 $-\text{OR}^{16}$ 、 $-\text{NHCONHR}^{16}$ 、 $-\text{NHCOOR}^{16}$ 、 $-\text{NHCOR}^{16}$ 、 $-\text{OCONHR}^{16}$ （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、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ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、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。前記式 (X) ~ (Z) 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、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）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 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 $\text{L}^9 \sim \text{L}^{11}$ 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、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有していてもよい。なお、前記 R^{15} 、 L^9 、 L^{10} 、 L^{11} のうちの 2 個又は 3 個で環を形成してもよい。

30

40

前記式 (Y) 中、 Ar としては、置換基を有していてもよい三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。

【0041】

前記式 (X) ~ (Z) 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、

50

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-プロピオンアミドなどが挙げられる。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。

【0042】

このようなカルボキシル基の存在により、アルカリ可溶性を付与できるため、カルボキシル基を有するジオールを含むことが好ましい。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ポリウレタン樹脂が、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、 $0.05\text{ mmol/g} \sim 3.00\text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.5\text{ mmol/g} \sim 3.00\text{ mmol/g}$ がより好ましく、 $1.5\text{ mmol/g} \sim 3.00\text{ mmol/g}$ が特に好ましく、かつ、側鎖にカルボキシル基を有することが好ましく、酸価が $20\text{ mg KOH/g} \sim 120\text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $30\text{ mg KOH/g} \sim 110\text{ mg KOH/g}$ 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。

10

【0043】

ここで、前記ポリ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。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。

20

【0044】

他に、ポリ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が挙げられる。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としては、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であってもよい。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、上記一般式(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、上記一般式(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。

30

これらの中でも、感度の観点で、ポリ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が好ましい。

【0045】

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。

40

【0046】

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。

【0047】

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で記載された化合物、な

50

どが挙げられる。

【0048】

また、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリ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。

【0049】

また、側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリ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。

【0050】

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂は、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 ~ 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。

【0051】

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂における導入量としては、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 mmol/g ~ 3.00 mmol/g が好ましく、0.5 mmol/g ~ 3.00 mmol/g がより好ましく、1.50 mmol/g ~ 3.00 mmol/g が特に好ましい。

【0052】

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリ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、3,000 ~ 50,000 が好ましく、現像性の観点から3,000 ~ 30,000 がより好ましい。

【0053】

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂としては、ポリマー末端、又は、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、感光性組成物とエチレン性不飽和基を有するポリ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ポリ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。

【0054】

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ポリ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。

導入されるエチレン性不飽和基を含む官能基としては、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、 $0.05 \text{ mmol/g} \sim 3.00 \text{ mmol/g}$ が好ましく、 $0.5 \text{ mmol/g} \sim 3.00 \text{ mmol/g}$ がより好ましく、 $1.5 \text{ mmol/g} \sim 3.00 \text{ mmol/g}$ が特に好ましい。

【0055】

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ポリ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、例えば *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。

【0056】

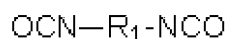
— (ii) カルボキシル基含有ポリウレタンとエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂 —

前記 (ii) のポリウレタン樹脂は、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ポリ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以上の高分子ジオールを共重合成分として加えてもよい。

また、前記 (ii) ポリ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。

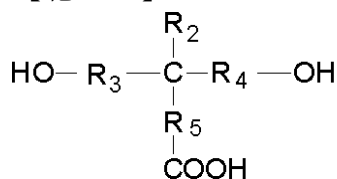
また、前記 (ii) ポリウレタン樹脂としては、下記一般式(1)で示されるジイソシアネートと、下記一般式(2-1)～(2-3)で示されるカルボン酸基含有ジオールから選ばれた少なくとも1種とを必須成分とし、目的に応じて下記一般式(3-1)～(3-5)で示される重量平均分子量が800～3,000の範囲にある高分子ジオールから選ばれた少なくとも1種との反応物であって、得られた反応物と、下記一般式(4-1)～(4-16)で示される分子中にエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるものであってもよい。

【化15】



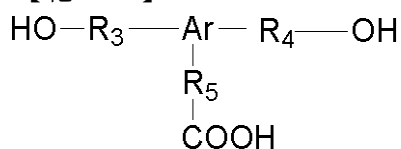
一般式(1)

【化16】



一般式(2-1)

【化17】



一般式(2-2)

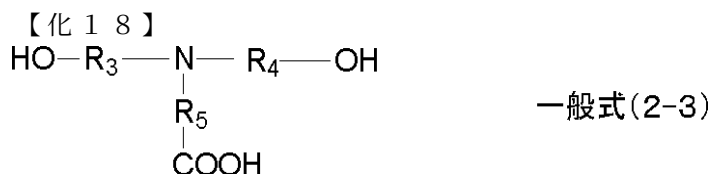
10

20

30

40

50



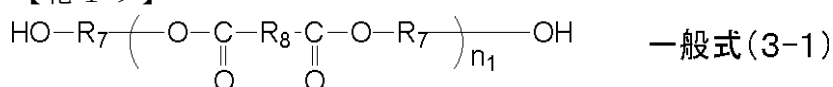
ただし、前記一般式(1)中、 R_1 は、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基のいずれかが好ましい)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。必要に応じ、前記 R_1 は、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基のいずれかを有していてもよい。

前記一般式(2-1)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、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、又は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。

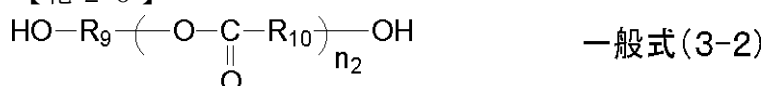
前記一般式(2-1)及び(2-2)中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ同一でも相異していてもよく、単結合、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基の各基が好ましい)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。これらの中でも、炭素数1~20個のアルキレン基、炭素数6~15個のアリーレン基が好ましく、炭素数1~8個のアルキレン基が更に好ましい。また、必要に応じ、前記 R_3 、 R_4 及び R_5 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、エーテル基のいずれかを有していてもよい。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。 Ar 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。

【0057】

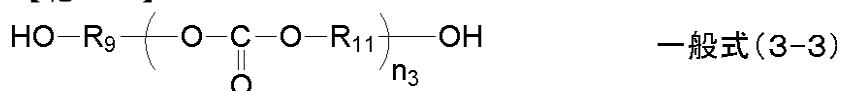
【化 1 9】



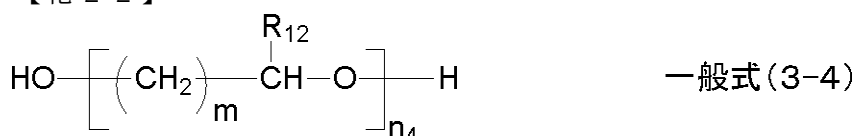
【化 2 0】



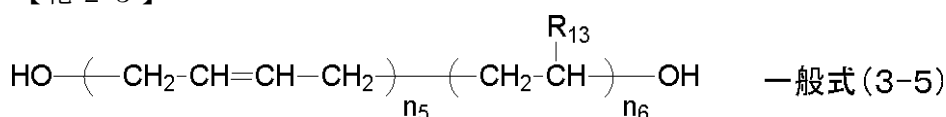
【化 2 1】



【化 2 2】



【化 2 3】



【0058】

ただし、前記一般式(3-1)~(3-3)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

10

20

30

40

50

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 (3-4) 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～15 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。

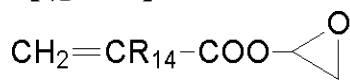
前記一般式 (3-5) 中、 R_{13} は、アリール基又はシアノ基を表し、炭素数 6 個～10 個のアリール基又はシアノ基が好ましい。

前記一般式 (3-4) 中、 m は、2～4 の整数を表す。

前記一般式 (3-1)～(3-5) 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 (3-5) 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。

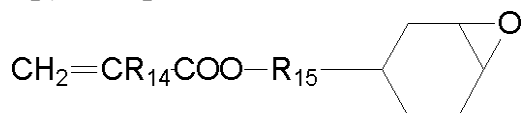
【0059】

【化 2 4】



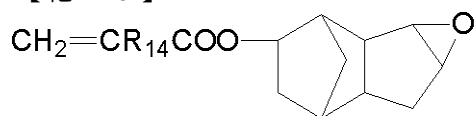
一般式 (4-1)

【化 2 5】



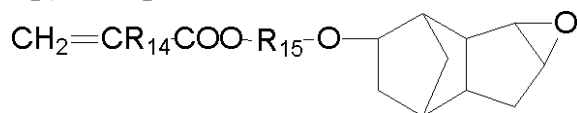
一般式 (4-2)

【化 2 6】



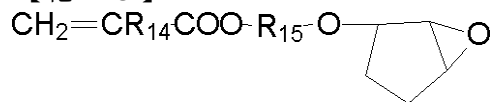
一般式 (4-3)

【化 2 7】



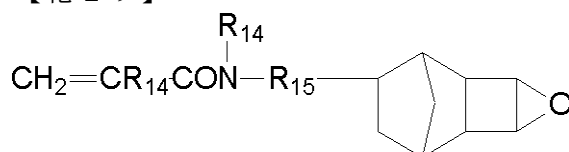
一般式 (4-4)

【化 2 8】



一般式 (4-5)

【化 2 9】



一般式 (4-6)

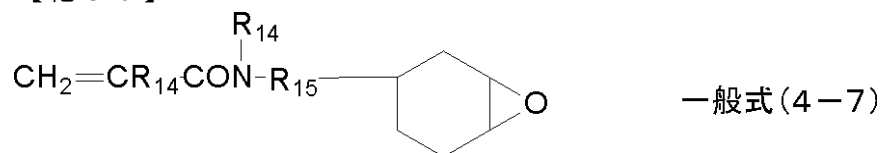
10

20

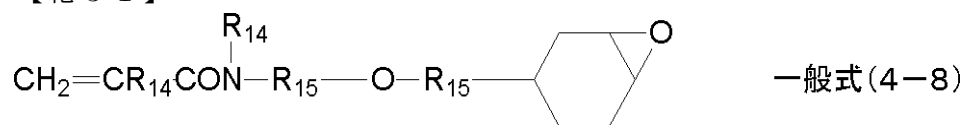
30

40

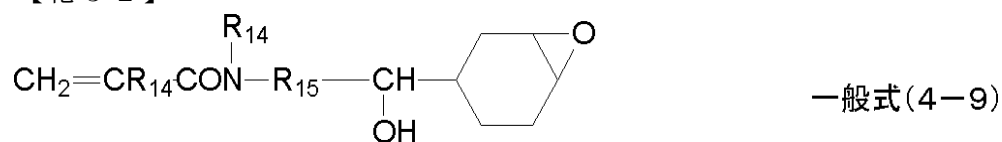
【化 3 0】



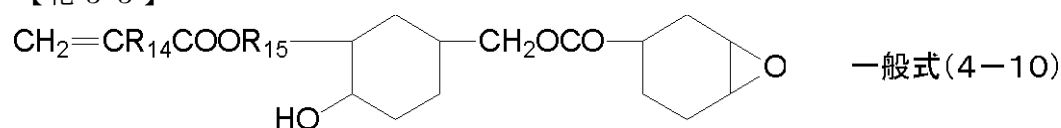
【化 3 1】



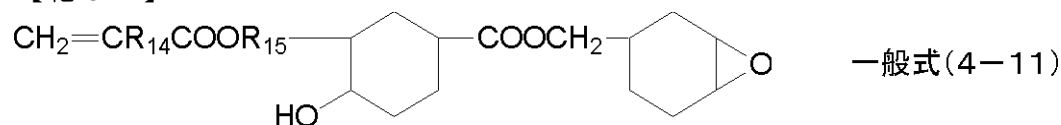
【化 3 2】



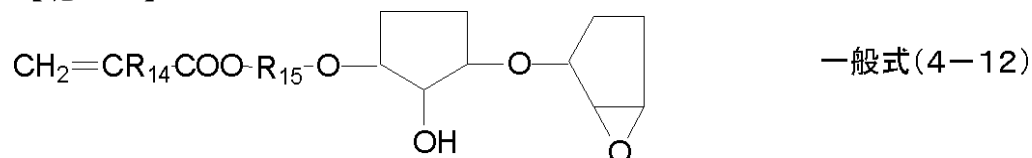
【化 3 3】



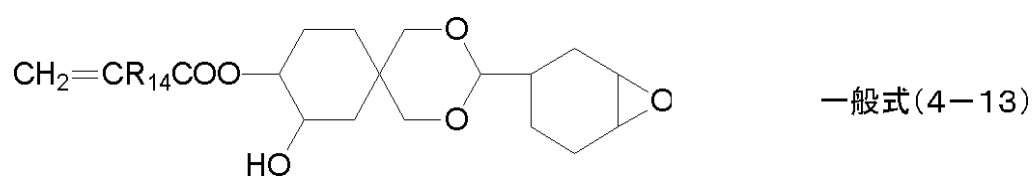
【化 3 4】



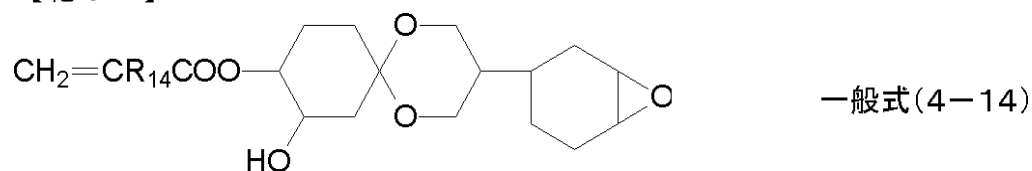
【化 3 5】



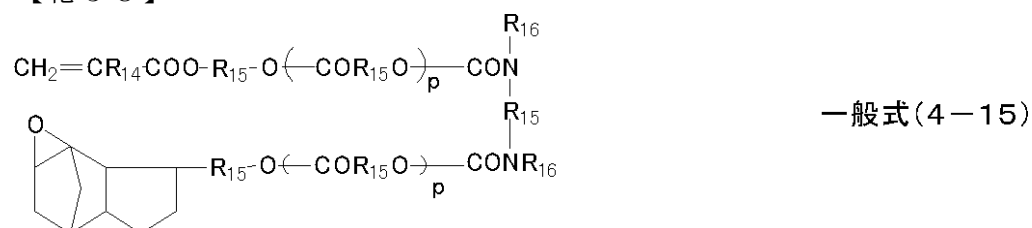
【化 3 6】



【化 3 7】



【化 3 8】



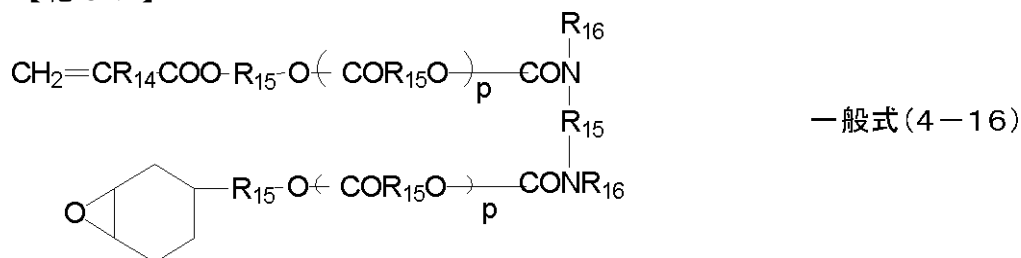
10

20

30

40

【化 3 9】



【0060】

ただし、前記一般式(4-1)～(4-16)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。

前記、エチレン性不飽和基を有する化合物としては、感度の観点から、一般式(4-1)、(4-2)が好ましい。

【0061】

また、前記(i i)ポリウレタン樹脂は、更に第5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(3-1)～(3-5)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の範囲で添加することができる。

【0062】

前記(i i)ポリウレタン樹脂としては、特に、前記一般式(1)で示されるジイソシアネートと、一般式(2-1)～(2-3)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(3-1)～(3-5)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(3-1)～(3-5)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(4-1)～(4-16)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20mg KOH/g～120mg KOH/gであるアルカリ可溶性光架橋性ポリウレタン樹脂が好適である。

【0063】

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。感光性組成物などの全固形分中に含まれる、前記酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の含有量としては、2質量%～30質量%が好ましく、5質量%～25質量%がより好ましい。前記含有量が、2質量%未満では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、30質量%を超えると現像性劣化や硬化膜の強靱性低下が起きることがある。

【0064】

前記カルボキシル基含有ポリウレタン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。

【0065】

——ジイソシアネート——

前記一般式(1)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。

【0066】

10

20

30

40

50

――高分子量ジオール――

前記一般式(3-1)～(3-5)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。

【0067】

――カルボン酸基含有ジオール――

また、前記一般式(2-1)～(2-3)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。

【0068】

――カルボン酸基非含有低分子量ジオール――

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。

【0069】

前記エチレン性不飽和基含有ポリ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、5,000～60,000が好ましく、5,000～50,000がより好ましく、5,000～30,000が特に好ましい。前記重量平均分子量が5,000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。

なお、前記重量平均分子量は、例えば、高速GPC装置(東洋曹達株式会社製、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TSK gel HZM-M 1本を使用し、200μLの試料を注入し、前記THF溶液で溶離して、25℃で屈折率検出器又はUV検出器(検出波長254nm)により測定することができる。次に、標準ポリスチレンで校正した分子量分布曲線より重量平均分子量を求めた。

【0070】

前記エチレン性不飽和基含有ポリ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、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。

【0071】

――酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂――

前記酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂としては、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、特許第2877659号公報に記載された、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と1分子中に少なくとも2個以上の水酸基とエポキシ基と反応する水酸基以外の1個の反応基を有する化合物(b)とエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸(c)の反応物(I)と多塩基酸無水物(d)との反応物である酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と1分子中に少なくとも2個以上の水酸基とエポキシ基と反応する水酸基以外の1個の反応基を有する化合物(b)と

10

20

30

40

50

エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸 (c) の反応物 (I) と多塩基酸無水物 (d) とエチレン性不飽和基含有モノイソシアネート (e) との反応物である酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0072】

前記酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂は、市販品を用いることができる。前記酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂の市販品としては、例えば、ZAR-1035 (日本化薬社製) などが挙げられる。

【0073】

ーエチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂ー

前記エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂としては、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、(メタ)アクリル酸エステルと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とから得られた共重合体の一部の酸基にエポキシ基を有する(メタ)アクリレートが付加させたアクリル樹脂が挙げられる。

このようなアクリル樹脂としては、例えば、特開2009-86376号公報に記載された、(メタ)アクリル酸エステルと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とから得られた共重合体の一部の酸基にグリシジル(メタ)アクリレートが付加させた変性共重合体などが挙げられる。

前記エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂は、市販品を用いることができる。前記エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂の市販品としては、例えば、Cyclomer PA200 (ダイセル化学社製) などが挙げられる。

【0074】

ーポリイミド前駆体ー

前記ポリイミド前駆体としては、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2010-6946号公報に記載されたものなどが挙げられる。

【0075】

ー樹脂の含有量ー

前記樹脂の前記感光性組成物における含有量としては、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、前記感光性組成物の固形分に対して、5質量%~80質量%が好ましく、20質量%~75質量%がより好ましく、30質量%~70質量%が特に好ましい。

前記含有量が、5質量%未満であると、耐クラック性が良好に保つことができないことがあり、80質量%を超えると、耐熱性が低下することがある。一方、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、80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。

【0076】

<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用いられる。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。

【0077】

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

10

20

30

40

50

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。

【0078】

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。

10

【0079】

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。

20

【0080】

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。

【0081】

前記光重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記光重合開始剤の前記感光性組成物における含有量としては、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、前記感光性組成物の固形分に対して、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。

【0082】

<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、例えば、エチレン性不飽和基を1つ以上有する化合物が好ましい。

30

【0083】

前記エチレン性不飽和基を含む官能基としては、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、ビニルエーテル基、ビニルエステル基、アリル基、アリルエーテル基、アリルエステル基などが挙げられる。

【0084】

前記エチレン性不飽和基を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、例えば、(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種が好適に挙げられる。

40

【0085】

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るが、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、

50

ジペンタエリトリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（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やグリセリン、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、特公昭48-41708号、特公昭50-6034号、特開昭51-37193号等の各公報に記載されているウレタンアクリレート類；特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号等の各公報に記載されているポリエステルアクリレート類；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ア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、ペンタエリトリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ（メタ）アクリレートが特に好ましい。

10

【0086】

前記重合性化合物の前記感光性組成物における含有量としては、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、前記感光性組成物の固形分に対して、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、感光層の粘性が強くなりすぎることを防止できる。

20

【0087】

<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、前記感光性フィルムを用いて形成される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及び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などが挙げられる。

30

【0088】

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）等が挙げられる。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。

【0089】

前記熱架橋剤の前記感光性組成物固形分中の含有量は、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。

40

【0090】

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〕～〔0074〕に記載されたエポキシ化合物などが挙げられる。

【0091】

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〕～〔0076〕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。

【0092】

50

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。

【0093】

<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、フィラー、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、目的とする感光性フィルムの安定性、写真性、膜物性などの性質を調整することができる。

前記フィラーについては、例えば特開 2008-250074 号公報の段落〔0098〕～〔0099〕に詳細に記載されている。

前記熱重合禁止剤については、例えば特開 2008-250074 号公報の段落〔0101〕～〔0102〕に詳細に記載されている。

前記熱硬化促進剤については、例えば特開 2008-250074 号公報の段落〔0093〕に詳細に記載されている。

前記可塑剤については、例えば特開 2008-250074 号公報の段落〔0103〕～〔0104〕に詳細に記載されている。

前記着色剤については、例えば特開 2008-250074 号公報の段落〔0105〕～〔0106〕に詳細に記載されている。

前記密着促進剤については、例えば特開 2008-250074 号公報の段落〔0107〕～〔0109〕に詳細に記載されている。

【0094】

（感光性フィルム）

本発明の感光性フィルムは、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からなる感光層を有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

【0095】

—支持体—

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。

【0096】

前記支持体は、合成樹脂製で、かつ透明であるものが好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、三酢酸セルロース、二酢酸セルロース、ポリ（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ポリ（メタ）アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート、ポリスチレン、セロファン、ポリ塩化ビニリデン共重合体、ポリアミド、ポリイミド、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ポリテトラフロロエチレン、ポリトリフロロエチレン、セルロース系フィルム、ナイロンフィルム等の各種のプラスチックフィルムが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。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。

【0097】

前記支持体の厚みは、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、2 μm ～150 μm が好ましく、5 μm ～100 μm がより好ましく、8 μm ～50 μm が特に好ましい。

【0098】

前記支持体の形状としては、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、長尺状が好ましい。前記長尺状の支持体の長さは、特に制限はなく、例えば、10～20,000 mの長さのものが挙げられる。

【0099】

－感光層－

前記感光層は、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。

【0100】

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が挙げられる。

10

【0101】

前記感光性組成物溶液の溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、セカンダリーブタノール、ノルマルヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ノルマルアミル、硫酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、及びメトキシプロピルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、塩化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、スルホラン等が挙げられる。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。また、公知の界面活性剤を添加してもよい。

20

【0102】

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。

30

【0103】

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、例えば、1μm～100μmが好ましく、2μm～50μmがより好ましく、4μm～40μmが特に好ましい。

【0104】

<その他の層>

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。

40

【0105】

<<保護フィルム>>

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、例えば、前記支持体に使用されるもの、紙、ポリエチレン、ポリプロピレンがラミネートされた紙、などが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムが好ましい。

前記保護フィルムの厚みは、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、5μm～100μmが好ましく、8μm～50μmがより好ましく、10μm～30μmが特に好ましい。

50

前記支持体と保護フィルムとの組合せ（支持体／保護フィルム）としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート／ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン、ポリ塩化ビニル／セロファン、ポリイミド／ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。また、支持体及び保護フィルムの少なくともいずれかを表面処理することにより、層間接着力を調整することができる。前記支持体の表面処理は、前記感光層との接着力を高めるために施されてもよく、例えば、下塗層の塗設、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射処理、高周波照射処理、グロー放電照射処理、活性プラズマ照射処理、レーザ光線照射処理などを挙げることができる。

【0106】

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。

【0107】

前記感光性フィルムは、例えば、円筒状の巻芯に巻き取って、長尺状でロール状に巻かれて保管されることが好ましい。前記長尺状の感光性フィルムの長さは、特に制限はなく、例えば、10m～20,000mの範囲から適宜選択することができる。また、ユーザーが使いやすいようにスリット加工し、100m～1,000mの範囲の長尺体をロール状にしてもよい。なお、この場合には、前記支持体が一番外側になるように巻き取られることが好ましい。また、前記ロール状の感光性フィルムをシート状にスリットしてもよい。保管の際、端面の保護、エッジフュージョンを防止する観点から、端面にはセパレーター（特に防湿性のもの、乾燥剤入りのもの）を設置することが好ましく、また梱包も透湿性の低い素材を用いることが好ましい。

【0108】

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1～30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。

【0109】

（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、前記基体上に設けられた感光層と、有してなり、目的に応じて適宜選択されるその他の層を積層してなる。

前記感光層は、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。

【0110】

<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る。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。

【0111】

<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、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。

【0112】

感光性積層体の製造方法は、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。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、15℃～180℃が好ましく、60℃～140℃がより好ましい。

前記加圧の圧力は、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、0.1MPa～1.0MPaが好ましく、0.2MPa～0.8MPaがより好ましい。

【0113】

10

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。

【0114】

本発明の感光性フィルム及び前記感光性積層体は、高精細な永久パターン（保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンなど）を効率よく形成可能である。したがって、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。

【0115】

（永久パターン形成方法）

20

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、必要に応じて適宜選択した現像工程等のその他の工程を含む。

【0116】

<露光工程>

前記露光工程は、本発明の感光性積層体における感光層に対し、露光を行う工程である。本発明の感光性積層体については上述の通りである。

【0117】

前記露光の対象としては、前記感光性積層体における感光層である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、上述のように、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。

30

【0118】

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、デジタル露光、アナログ露光等が挙げられる。

【0119】

<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。

【0120】

40

<<現像工程>>

前記現像としては、前記感光層の未露光部分を除去することにより行われる。

前記未硬化領域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。

【0121】

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、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤などが挙げられる。これらの中でも、弱アルカリ性の水溶液が好ましい。該弱アルカリ水溶液の塩基成分としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、

50

リン酸カリウム、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、硼砂などが挙げられる。

【0122】

前記弱アルカリ性の水溶液のpH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、8～12が好ましく、9～11がより好ましい。前記弱アルカリ性の水溶液としては、例えば、0.1質量%～5質量%の炭酸ナトリウム水溶液又は炭酸カリウム水溶液などが挙げられる。

前記現像液の温度は、前記感光層の現像性に合わせて適宜選択することができるが、例えば、約25℃～40℃が好ましい。

【0123】

前記現像液は、界面活性剤、消泡剤、有機塩基（例えば、エチレンジアミン、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドロキサイド、ジエチレントリアミン、トリエチレンペンタミン、モルホリン、トリエタノールアミン等）や、現像を促進させるため有機溶剤（例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、ラクトン類等）などと併用してもよい。また、前記現像液は、水又はアルカリ水溶液と有機溶剤を混合した水系現像液であってもよく、有機溶剤単独であってもよい。

10

【0124】

<<硬化処理工程>>

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。

20

【0125】

前記全面露光処理の方法としては、例えば、前記現像後に、前記永久パターンが形成された前記積層体上の全面を露光する方法が挙げられる。該全面露光により、前記感光層を形成する感光性組成物中の樹脂の硬化が促進され、前記永久パターンの表面が硬化される。

前記全面露光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るが、例えば、超高圧水銀灯などのUV露光機が好適に挙げられる。

【0126】

前記全面加熱処理の方法としては、前記現像の後に、前記永久パターンが形成された前記積層体上の全面を加熱する方法が挙げられる。該全面加熱により、前記永久パターンの表面の膜強度が高められる。

30

前記全面加熱における加熱温度は、120℃～250℃が好ましく、120℃～200℃がより好ましい。該加熱温度が120℃以上であれば、加熱処理によって膜強度が向上し、250℃以下であれば、前記感光性組成物中の樹脂の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることを防止できる。

前記全面加熱における加熱時間は、10分間～120分間が好ましく、15分間～60分間がより好ましい。

前記全面加熱を行う装置としては、特に制限はなく、公知の装置の中から、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ドライオーブン、ホットプレート、IRヒーターなどが挙げられる。

40

【0127】

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、プリント配線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、前記プリント配線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

50

(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。

【0128】

(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。

10

【実施例】

【0129】

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。

なお、以下の合成例において、「DMF」は「N, N-ジメチルホルムアミド」を意味し、「THF」は、「テトラヒドロフラン」を意味する。

【0130】

(合成例1)

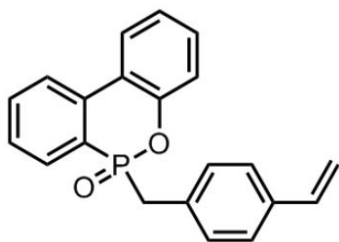
<化合物a-1の合成>

室温、窒素雰囲気下にて、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナン
トレン 10-オキシド (21.62 g、100 mmol) のDMF溶液 (600 mL)
に炭酸セシウム (97.75 g、300 mmol)、及びテトラn-ブチルアンモニウム
アイオダイド (110.81 g、300 mmol) を攪拌しながら添加した。室温にて1
時間攪拌した後、反応混合物に4-ビニルベンジルクロリド (45.79 g、300 mmol)
を加え、室温にて12時間攪拌した。得られた反応物を水800 mLに加え、酢酸
エチルで抽出し、得られた有機層を分離した後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸
ナトリウムを加えて乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー
(溶媒: ヘキサン/酢酸エチル (8/1 (vol/vol))) により精製し、下記化合物
a-1 (18.28 g、55.0 mmol) を得た。

20

【化40】

30



化合物a-1

【0131】

(合成例2)

40

<化合物a-2の合成>

2, 6-ジフェニルフェノール (25 g、102 mmol) と塩化亜鉛 (0.27 g、
1.98 mmol) の混合物を窒素気流下にて攪拌しながら200℃まで加熱し、三塩化
リン (17.4 g、127 mmol) を1時間かけて滴下添加し、更に30分後に三塩化
リン (2 g、14.6 mmol) を滴下添加した。200℃、窒素気流下にて2時間攪拌
した後、反応物を室温まで冷却させ、過剰の三塩化リンを減圧留去させた。残留物を減圧
蒸留 (0.1 mmHg、190℃) して下記化合物M-1 (27 g、86.9 mmol)
を得た。

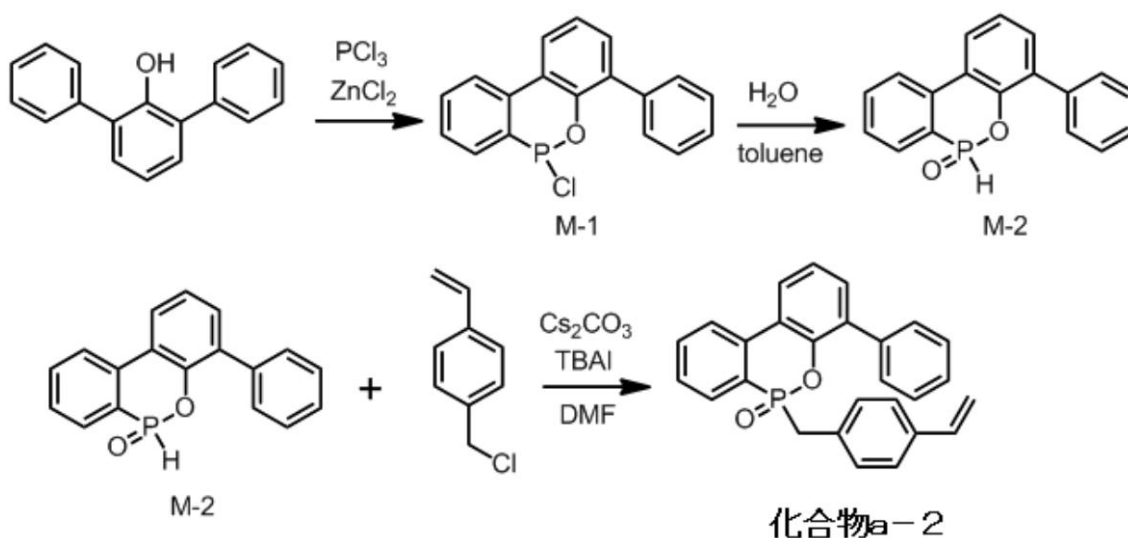
得られた化合物M-1 (27 g、86.9 mmol) をトルエン (50 mL) に溶解さ
せ、そこへ水 (1.6 g、88.8 mmol) を室温にて1時間かけて滴下添加した。1

50

時間加熱還流した後、残留している塩酸ガス除去のため、窒素を吹き込みながらさらに2時間加熱還流した。反応物を室温まで冷却後、得られた白色の沈殿物をろ別し、真空乾燥させ、下記化合物M-2 (24.1 g、82.5 mmol)を得た。

得られた化合物M-2 (23.4 g、80.0 mmol)のDMF溶液(550 mL)に炭酸セシウム(78.2 g、240 mmol)、テトラn-ブチルアンモニウムアイオダイド(TBAI)(88.65 g、240 mmol)を攪拌しながら添加した。室温にて1時間攪拌した後、反応混合物に4-ビニルベンジルクロリド(36.63 g、240 mmol)を加え、室温にて12時間攪拌した。得られた反応物を水700 mLに加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を分離した後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒：ヘキサン/酢酸エチル(8/1 (vol/vol)))により精製し、下記化合物a-2 (15.0 g、36.7 mmol)を得た。

【化41】



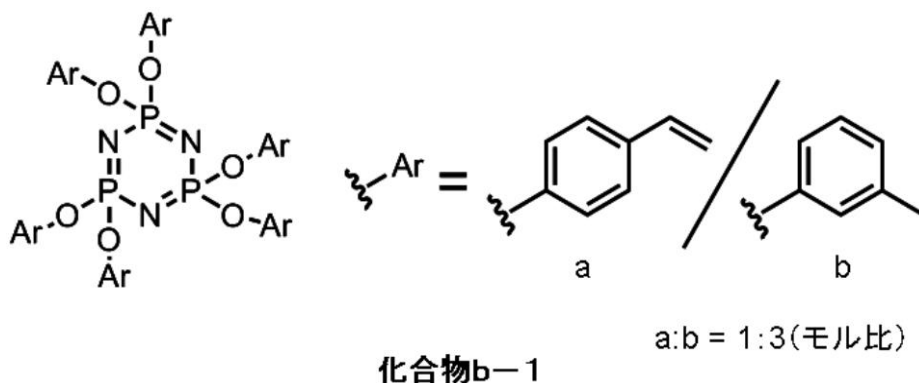
【0132】

(合成例3)

<化合物b-1の合成>

4-ビニルフェノール(2.63 g、21.9 mmol)、m-クレゾール(7.12 g、65.8 mmol)、及び炭酸セシウム(57.17 g、175.5 mmol)をTHF(200 mL)に加え、0℃にて攪拌しながらヘキサクロシクロトリフオスファゼン(5.00 g、14.4 mmol)のTHF溶液(20 mL)を滴下添加した。滴下終了後、徐々に50℃まで昇温させ、3時間攪拌した。得られた反応物を水に加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を分離した後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶媒：ヘキサン/酢酸エチル(3/1 (vol/vol)))により精製し、下記化合物b-1(10.5 g)を得た。

【化42】



10

20

30

40

50

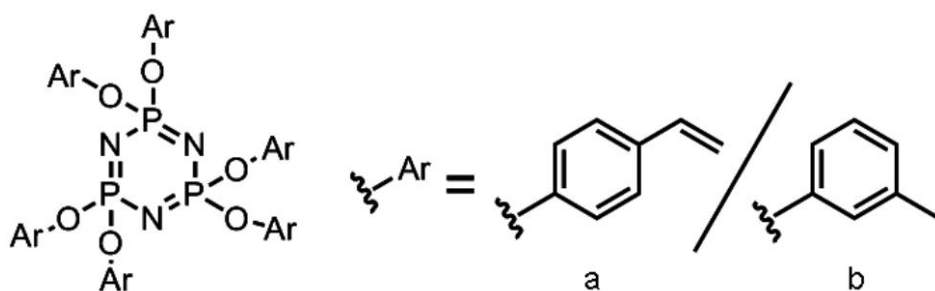
【0133】

(合成例4)

<化合物b-2の合成>

4-ビニルフェノール (13.18 g、109.7 mmol)、m-クレゾール (11.86 g、109.7 mmol)、及び炭酸セシウム (142.92 g、438.6 mmol) を THF (500 mL) に加え、0℃にて攪拌しながらヘキサクロシクロトリフォスファゼン (12.50 g、36.0 mmol) の THF 溶液 (50 mL) を滴下添加した。滴下終了後、徐々に50℃まで昇温させ、3時間攪拌した。得られた反応物を水に加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を分離した後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒：ヘキサン/酢酸エチル (3/1 (vol/vol))) により精製し、下記化合物b-2 (27.2 g) を得た。

【化43】



化合物b-2

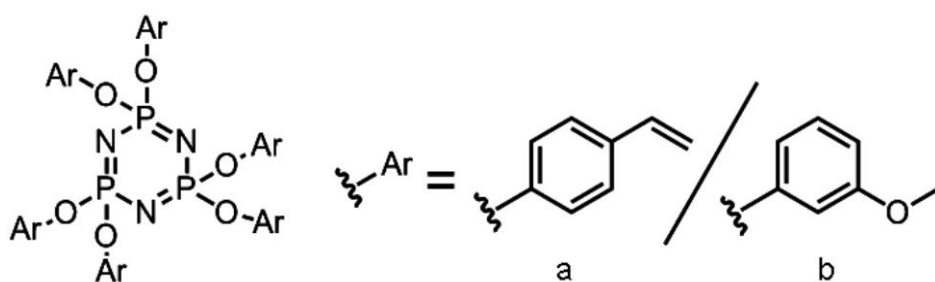
【0134】

(合成例5)

<化合物b-3の合成>

4-ビニルフェノール (13.18 g、109.7 mmol)、3-メトキシフェノール (13.62 g、109.7 mmol)、及び炭酸セシウム (142.92 g、438.6 mmol) を THF (500 mL) に加え、0℃にて攪拌しながらヘキサクロシクロトリフォスファゼン (12.50 g、36.0 mmol) の THF 溶液 (50 mL) を滴下添加した。滴下終了後、徐々に50℃まで昇温させ、3時間攪拌した。得られた反応物を水に加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を分離した後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒：ヘキサン/酢酸エチル (3/1 (vol/vol))) により精製し、下記化合物b-3 (27.9 g) を得た。

【化44】



化合物b-3

【0135】

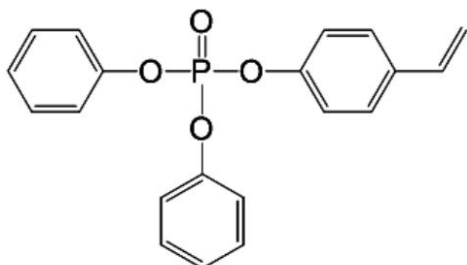
(合成例6)

<化合物c-1の合成>

クロロリン酸ジフェニル (8.06 g、30 mmol)、及び4-ビニルフェノール (

3.84 g、32 mmol) を溶解した THF 溶液 (50 mL) を、0 °C に冷却し、トリエチルアミン (4.55 g、45 mmol) を滴下添加した。室温に昇温し、6 時間攪拌した。得られた反応物を水に加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を分離した後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒: ヘキサン/酢酸エチル (5/1 (vol/vol))) により精製し、下記化合物 c-1 (8.77 g、24.9 mmol) を得た。

【化 4 5】



10

化合物c-1

【0136】

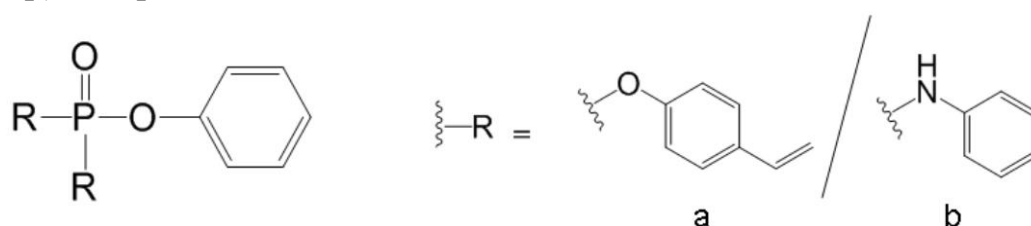
(合成例 7)

<化合物 c-2 の合成>

20

ジクロロリン酸フェニル (6.33 g、30 mmol)、4-ビニルフェノール (3.84 g、32 mmol)、及びアニリン (2.98 g、32 mmol) を溶解した THF 溶液 (100 mL) を、0 °C に冷却し、トリエチルアミン (9.10 g、90 mmol) を滴下添加した。室温に昇温し、6 時間攪拌した。得られた反応物を水に加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を分離した後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒: ヘキサン/酢酸エチル (2/1 (vol/vol))) により精製し、化合物 c-2 (9.28 g) を得た。

【化 4 6】



30

a:b=1:1(モル比)

化合物c-2

【0137】

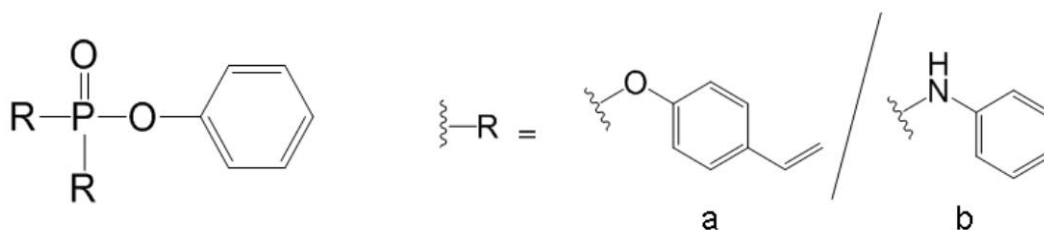
(合成例 8)

40

<化合物 c-3 の合成>

ジクロロリン酸フェニル (6.33 g、30 mmol)、4-ビニルフェノール (3.84 g、32 mmol)、及び 4-ヒドロキシ安息香酸メチル (4.86 g、32 mmol) を溶解した THF 溶液 (100 mL) を、0 °C に冷却し、トリエチルアミン (9.10 g、90 mmol) を滴下添加した。室温に昇温し、6 時間攪拌した。得られた反応物を水に加え、酢酸エチルで抽出し、得られた有機層を分離した後、飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸ナトリウムを加えて乾燥させた。溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶媒: ヘキサン/酢酸エチル (4/1 (vol/vol))) により精製し、下記化合物 c-3 (10.46 g) を得た。

【化 4 7】

 $a:b=1:3$ (モル比)

化合物c-3

10

【 0 1 3 8 】

(合成例 9)

＜エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の合成＞

コンデンサー、及び攪拌機を備えた500mLの3つ口丸底フラスコ内に、リンゴ酸2.41g(0.018モル)、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(DMPA)5.23g(0.039モル)、グリセロールモノメタクリレート17.78g(0.111モル)をシクロヘキサノン74mL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)30.03g(0.12モル)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)5.05g(0.03モル)、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン0.1g、及び触媒として、商品名：ネオスタンU-600(日東化成株式会社製、無機ビスマス)0.2g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9.61mLにて希釈して30分間攪拌し、165gの下記式で表されるエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂溶液(固形分45質量%)を得た。

20

得られたエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂溶液は、固形分酸価が 68 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 $6,500$ であり、エチレン性不飽和基当量が 1.83 mmol/g であった。

前記酸価は、J I S K 0 0 7 0 に準拠して測定した。ただし、エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂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。

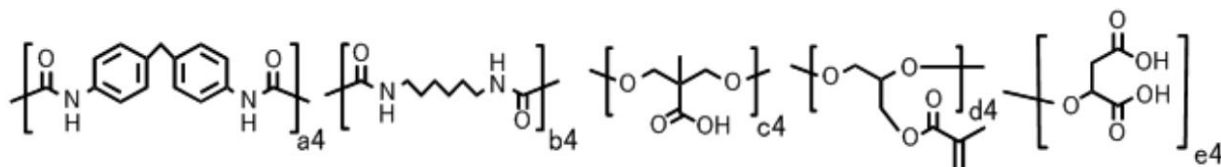
30

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TSKgel HZM-M 1本を使用し、200μL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。

前記エチレン性不飽和基当量は、臭素価を J I S K 2 6 0 5 に準拠して測定することにより求めた。

【 0 1 3 9 】

【化 4 8】



40

ただし、前記式中、a 4 は 4 9 . 7 質量 %、b 4 は 8 . 3 質量 %、c 4 は 8 . 6 質量 %、d 4 は 2 9 . 4 質量 %、e 4 は 4 . 0 質量 %である。

【 0 1 4 0 】

(实施例 1)

—感光性組成物溶液の組成—

・合成例 9 のエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の溶液（固形分 40 質量％に調整）・・・110.38 質量部

50

- ・化合物 a-1・・・25質量部
- ・着色顔料：HELIOGEN BLUE D7086（BASF社製）・・・0.07質量部
- ・着色顔料：Pariotol Yellow D0960（BASF社製）・・・0.02質量部
- ・重合性化合物：DCP-A（共栄社化学株式会社製）・・・18.07質量部
- ・開始剤：IRG907（チバスペシャルティケミカル株式会社製）・・・1.97質量部
- ・増感剤：DET-X-S（日本化薬株式会社製）・・・0.02質量部
- ・反応助剤：EAB-F（保土ヶ谷化学株式会社製）・・・0.07質量部
- ・硬化剤：メラミン（和光純薬工業株式会社製）・・・0.54質量部
- ・熱架橋剤：エポトートYDF-170（新日鐵化学株式会社製）・・・9.85質量部
- ・塗布助剤：メガファックF-780F（大日本インキ化学工業株式会社製、3質量%メチルエチルケトン溶液）・・・0.23質量部
- ・シクロヘキサノン（溶媒）・・・33.78質量部

【0141】

－感光性フィルムの製造－

支持体としての厚み16 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ株式会社製、16FB50）上に、上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38 μm 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 μm のポリプロピレンフィルム（王子特殊紙株式会社製、アルファンE-200）を積層し、感光性フィルムを製造した。

【0142】

－基体への積層－

前記基体として、銅張積層板（スルーホールなし、銅厚み12 μm ）の表面に化学研磨処理を施して調製した。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、VP130）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積層体を調製した。

圧着条件は、真空引きの時間40秒間、圧着温度70℃、圧着圧力0.2 MPa、加圧時間10秒間とした。

前記得られた積層体について、以下に示す方法で、レジストパターンを形成した。

【0143】

－露光工程－

前記調製した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青紫色レーザ露光によるパターン形成装置を用いて、405 nmのレーザ光を、所定のパターンが得られるようにエネルギー量40 mJ/cm²を照射し露光し、前記感光層の一部の領域を硬化させた。

【0144】

－現像工程－

室温にて10分間静置した後、前記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 kgf/cm²）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。

【0145】

－硬化処理工程－

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、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。

【0146】

<評価>

以下の評価を行った。結果を表1に示す。

【0147】

－難燃性－

難燃性は、UL (Underwriter Laboratories Inc.) 耐炎性試験規格UL-94に類似した方法により行った。具体的方法を以下に示す。

厚み18 μm の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント配線板用基板（新日鉄化学株式会社製、商品名「エスパネックスMB」シリーズ）をエッチングし銅箔を取り除くことにより、厚み12.5 μm のポリイミド基材を得た。

このポリイミド基材の片面に上記の感光性組成物溶液を塗布し、乾燥させて、前記ポリイミド基材上に厚み38 μm の感光層を形成した。

該感光層に回路基板用露光機EXM-1172（オーク製作所製）を用いて、100 mJ/cm^2 で全面露光し、続いて、150℃で1時間加熱処理（ポストバーク）をして硬化層を得た後に、1.3 $\text{cm} \times 12.5 \text{ cm}$ の大きさにカットすることにより、難燃性試験用サンプルを得た。

得られた難燃性試験用サンプルをクランプで吊るし、20 mmの炎を3秒間接炎した後、消炎する時間（ t_1 ）を計測した。引き続き再度20 mmの炎を3秒間接炎した後、消炎する時間（ t_2 ）を計測した。 t_1 と t_2 の合計時間を「燃焼時間」とした。

燃焼時間を下記評価基準により、評価した。

〔評価基準〕

- ◎ ： 燃焼時間が5秒以下のサンプル
- ： 燃焼時間が5秒を超え10秒以下のサンプル
- × ： 燃焼時間が10秒を超えるサンプル

NOT：完全に燃え尽きてしまうサンプル

【0148】

－耐めっき浴汚染性－

――評価用めっき浴の建浴――

厚み18 μm の銅箔をポリイミド基材に積層したフレキシブルプリント配線板用基板（新日鉄化学株式会社製、商品名「エスパネックスMB」シリーズ）をエッチングし銅箔を取り除くことにより、厚み12.5 μm のポリイミド基材を得た。

このポリイミド基材の片面に上記の感光性組成物溶液を塗布し、乾燥させて、前記ポリイミド基材上に厚み38 μm の感光層を形成した。

該感光層に回路基板用露光機EXM-1172（オーク製作所製）を用いて、100 mJ/cm^2 で全面露光し、続いて、150℃で1時間加熱処理（ポストバーク）をして硬化させ、評価用フィルムを得た。

該評価用フィルム250 $\text{mm} \times 330 \text{ mm}$ 2枚を20 mm角に切り、重ならないようにして80℃の水（1 L）に6時間浸漬させた。この水1 Lを用いて、Niめっき浴を建浴した。

【0149】

――基準用めっき浴の建浴――

純水を用いて基準用めっき浴（Niめっき浴）を建浴した。

【0150】

――めっき――

試験板の永久パターンを脱脂し表面の粗化を行った後、硫酸パラジウムを添加して触媒付加を行った。次に、永久パターンを、70℃の前記評価用めっき浴に40分間浸漬してめっき処理を行った。また、別途、同面積の永久パターンを70℃の前記基準用めっき浴に40分間浸漬してめっき処理を行った。

それぞれのめっき処理について、めっきが付着した厚みを測定し、評価用めっき浴を用いた場合のめっき付着厚みについて、下記基準により評価した。

〔評価基準〕

○ : 評価用めっき浴を用いためっき処理のめっき付着厚みが、基準用めっき浴を用いためっき処理のめっき付着厚みの80%以上

× : 評価用めっき浴を用いためっき処理のめっき付着厚みが、基準用めっき浴を用いためっき処理のめっき付着厚みの80%未満

【0151】

＜ブリードアウト＞

永久パターンが形成された試験板を40℃で一週間放置したものの表面層（永久パターン）を顕微鏡（倍率：200倍）で観察し、下記評価基準で評価した。

〔評価基準〕

○ : 表面が白化しておらず、かつ結晶物が析出していない。

× : 表面が白化、又は結晶物が析出している。

【0152】

＜耐折性＞

18μmの厚みの銅箔をポリイミド基材（厚み25μm）に積層したフレキシブルプリント配線板用基板（新日鉄化学株式会社製、商品名「エスパネックスMB」シリーズ）にドライフィルムレジストをラミネートし、200mJ/cm²で露光した後、0.15MPa/90sの条件で現像、エッチングすることにより、L/S=100/100μmの銅箔ラインパターンを作製した。

そこで得られた銅箔ラインパターン付きポリイミド基材に作製した感光層を銅箔ラインパターン側にラミネートし、1,000mJ/cm²で露光することにより評価用積層体を得た。

得られた評価用積層体のラインパターン側を外側にして、180°折り曲げた際の折り曲げた部分の状態を目視、及び顕微鏡（倍率：200倍）により観察し、下記基準で評価した。

〔評価基準〕

○ : クラックの発生なし

△ : フィルムの端部のみクラックの発生あり

× : 曲げた部分全体にわたってクラックの発生あり

【0153】

（実施例2～12、比較例1～3）

実施例1において、樹脂の種類、難燃剤の種類、及び難燃剤の含有量（感光性組成物の固形分に対する難燃剤の含有量（質量%））を表1に記載の樹脂の種類、難燃剤の種類、及び難燃剤の含有量（感光性組成物の固形分に対する難燃剤の含有量（質量%））に代えた以外は、実施例1と同様にして、感光性組成物溶液、感光性フィルム、試験板を作製した。

実施例1と同様にして、評価を行った。結果を表1に示す。

【0154】

10

20

30

【表 1】

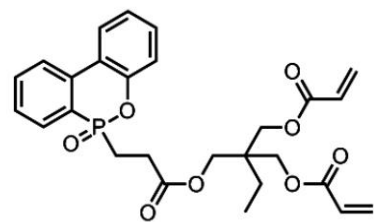
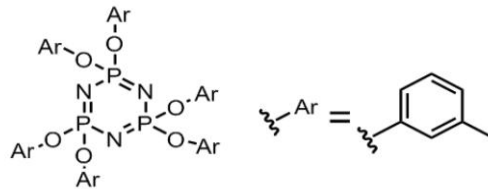
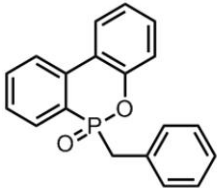
	難燃剤		樹脂	難燃性能 (括弧内： 燃焼時間[秒])	ブリード アウト	耐めっき浴 汚染性	耐折性
	種類	難燃剤 添加率 [質量%]					
実施例 1	化合物a-1	25	エポキシ樹脂	◎ (4.5)	○	○	△
実施例 2	化合物a-1	25	ポリウレタン樹脂	◎ (4.4)	○	○	○
実施例 3	化合物a-1	18	ポリウレタン樹脂	○ (8.2)	○	○	○
実施例 4	化合物a-2	25	ポリウレタン樹脂	◎ (4.8)	○	○	○
実施例 5	化合物b-1	25	ポリウレタン樹脂	◎ (3.4)	○	○	○
実施例 6	化合物b-1	18	ポリウレタン樹脂	○ (6.6)	○	○	○
実施例 7	化合物b-2	25	ポリウレタン樹脂	◎ (3.2)	○	○	○
実施例 8	化合物b-3	25	ポリウレタン樹脂	◎ (3.9)	○	○	○
実施例 9	化合物c-1	28	ポリウレタン樹脂	◎ (4.7)	○	○	○
実施例 10	化合物c-1	20	ポリウレタン樹脂	○ (8.5)	○	○	○
実施例 11	化合物c-2	28	ポリウレタン樹脂	◎ (4.6)	○	○	○
実施例 12	化合物c-3	28	ポリウレタン樹脂	◎ (4.8)	○	○	○
比較例 1	比較 化合物1	25	ポリウレタン樹脂	◎ (4.7)	○	×	○
比較例 2	比較 化合物2	25	ポリウレタン樹脂	◎ (3.7)	×	×	×
比較例 3	比較 化合物3	25	ポリウレタン樹脂	×	○	○	○

【0155】

表 1 中、難燃剤添加率は、感光性組成物の固形分に対する難燃剤の含有量（質量％）である。ポリウレタン樹脂は、合成例 9 で合成したエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂を表す。エポキシ樹脂は、ZAR-2036H（日本化薬社製、酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂）を表す。

表 1 中、比較化合物 1～3 は、それぞれ以下の化合物である。

【化 49】



比較化合物1

比較化合物2

比較化合物3

【産業上の利用可能性】

【0156】

本発明の感光性組成物は、難燃性、難燃剤成分のブリードアウト防止、及びめっき浴の汚染防止（耐めっき浴汚染性）の全てを備えることから、ソルダーレジスト材料として好適に用いることができる。

本発明の感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板は、難燃性、難燃剤成分のブリードアウト防止、及びめっき浴の汚染防止の全てを備えることから、難燃性が要求されるプリント基板に好適に用いることができる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 0 7 F 9/6593 (2006.01)	C 0 7 F 9/24	Z
C 0 8 G 18/67 (2006.01)	C 0 7 F 9/6593	
H 0 5 K 3/28 (2006.01)	C 0 8 G 18/67	
	H 0 5 K 3/28	D
	H 0 5 K 3/28	F

Fターム(参考) 2H125 AC11 AC31 AC57 AC80 AD02 AD14 AD15 AE03P AE14P AM26P
 AM27P AN42P AN47P AN94P BA16P BA22P BA32P BA38P CA13 CB03
 4H050 AA03 AB80
 4J034 CA04 CA22 CB04 CC01 CC02 FA01 FB01 FC03 FD01 HA01
 HA07 HC03 HC12 HC64 HC71 QA05 QA07 RA05 RA14
 5E314 AA27 BB02 CC15 DD07 FF01 GG01 GG03 GG14 GG26