

(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 9 月 7 日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/117786 A1**

- (51) 国際特許分類:  
**G03F 7/027** (2006.01) **G03F 7/004** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051878
- (22) 国際出願日: 2012 年 1 月 27 日(27.01.2012)
- (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 2011-042953 2011 年 2 月 28 日(28.02.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士  
フィルム株式会社(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): 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 富士フィルム株  
式会社内 Kanagawa (JP). 富澤 秀樹(TOMIZAWA,  
Hideki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成  
町牛島 5 7 7 番地 富士フィルム株式会社内  
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 - 1 3 新

宿 T R 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))



WO 2012/117786 A1

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION, PHOTSENSITIVE SOLDER-RESIST COMPOSITION, PHOTSENSITIVE SOLDER-RESIST FILM, PERMANENT PATTERN, METHOD FOR FORMING SAME, AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 感光性組成物、感光性ソルダーレジスト組成物及び感光性ソルダーレジストフィルム、並びに、永久パターン、その形成方法及びプリント基板

(57) Abstract: A photosensitive composition containing a polymerizable compound, a photopolymerization initiator, a thermal cross-linker, and a compound that has a triazole ring and also has: a group that can react with a radical; and/or a group that can react with a thermal cross-linker. Said composition preferably also contains a carboxyl-group-containing macromolecular compound, which is preferably a polyurethane resin containing an acid-modified ethylene unsaturated group.

(57) 要約: ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを含有する感光性組成物である。更にカルボキシル基含有高分子化合物を含有することが好ましい。カルボキシル基含有高分子化合物が酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂であることが好ましい。

## 明 細 書

発明の名称：

感光性組成物、感光性ソルダーレジスト組成物及び感光性ソルダーレジストフィルム、並びに、永久パターン、その形成方法及びプリント基板

### 技術分野

[0001] 本発明は、ソルダーレジストなどに好適に用いられる感光性組成物、該感光性組成物を用いた感光性ソルダーレジスト組成物及び該感光性ソルダーレジスト組成物を用いた感光性ソルダーレジストフィルム、並びに、高精細な永久パターン（保護膜、層間絶縁膜、ソルダーレジストなど）、その形成方法及びプリント基板に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、電子機器は、移動体通信機器に代表されるように小型、薄型、軽量と共に、高性能、高機能、高品質、高信頼性が要求されるようになってきており、このような電子機器に搭載される電子部品モジュールも小型、高密度化が要求されるようになってきている。このような要求に対して、近年、酸化アルミニウム質焼結体等のセラミックスを素材とするセラミック配線基板から、より軽量化、高密度化が可能なガラス繊維とエポキシ樹脂とからなる絶縁基板の表面に低抵抗金属である銅や金等を用いて薄膜形成法により配線導体層を形成した、いわゆるプリント基板が電子部品モジュールに用いられるようになってきている。また、このプリント基板も、より高密度配線化が可能なビルドアップ配線基板へ変わりつつある。

[0003] このようなビルドアップ配線基板は、例えば、ガラス繊維とエポキシ樹脂とからなる絶縁基板上に、熱硬化性樹脂からなるフィルムをラミネートし熱硬化して絶縁層を形成した後にこれに炭酸ガスレーザーで開口を穿設し、しかる後、絶縁層表面を化学粗化して無電解銅メッキ法及び電解銅メッキ法を用いて銅膜を被着形成することにより、開口内に導体層を形成するとともに絶縁層表面に配線導体層を形成し、更に、このような絶縁層と配線導体層の

形成を繰返すことにより製作される。

[0004] また、配線基板の表面には、配線導体層の酸化や腐蝕の防止及び配線基板に電子部品を実装する際の熱から絶縁層を保護するために厚みが $20\mu\text{m}$ ～ $50\mu\text{m}$ のソルダーレジスト層が被着形成されている。このソルダーレジスト層は、一般に配線導体層及び絶縁層との密着性が良好なアルカリ可溶性光架橋性樹脂と、可撓性を有する樹脂とからなり、熱膨張係数を絶縁層や配線導体層の熱膨張係数と整合させるために無機充填剤を5質量%～75質量%含有している。

[0005] しかしながら、このソルダーレジスト層は、一般に、含有するアルカリ可溶性光架橋性樹脂がソルダーレジスト層に露光及び現像により開口を形成する際の現像性を発現させるために水酸基やカルボキシル基を含有することから、吸水率が高く空気中の水分を徐々に吸収して、この水分がソルダーレジスト層の絶縁抵抗を $10^8\Omega$ 以下にまで低下させてしまい配線導体層間を短絡させたり、更には、この水分が配線導体層を腐食させてしまい、その結果、配線基板の電気信頼性を劣化させてしまうという問題を有していた。

[0006] ソルダーレジスト層に含窒素ヘテロ環化合物（イミダゾール化合物、トリアゾール化合物など）を含有させる技術が知られている。この技術を用いると、ソルダーレジスト層の耐熱性は高くなるものの、耐メッキ性が低下するという問題がある。

また、レジストパターンの側面の平滑性が悪いと、ハンダを行う際にハンダとレジストパターン側面の間に空隙ができ、その空隙が加熱により膨張してハンダ剥がれなどの不具合が生じるが、上記の技術では、レジストパターン側面の平滑性が十分ではないという問題がある。

[0007] また、感光性組成物にトリアゾール化合物を用いる技術として、カルボキシル基含有高分子結合剤と、分子中に平均して少なくとも一つのエチレン性不飽和二重結合及び平均して少なくとも一つのトリアゾール環を有する化合物と、光重合可能なモノマー、及び光重合開始剤とを含有する感光性組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

この提案の技術によれば、現像残りを抑制し、密着性のよい組成物が得られるものの、この提案の技術では、ソルダーレジスト層に求められる絶縁性、耐メッキ性、及びレジストパターン側面の平滑性が得られていないという問題がある。

[0008] したがって、絶縁性、耐メッキ性、及びレジストパターン側面の平滑性に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

[0009] 特許文献1：特開平6－43638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、絶縁性、耐メッキ性、及びレジストパターン側面の平滑性に優れる感光性組成物を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[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、  
本発明の感光性組成物は、ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを含有することを特徴とする。

## 発明の効果

[0012] 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、耐メッキ性、及びレジストパターン側面の平滑性に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

[0013] (感光性組成物)

本発明の感光性組成物は、少なくともラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物

と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを含有し、好ましくはカルボキシル基含有高分子化合物、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

[0014] <ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物>

前記ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物としては、ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかと、トリアゾール環と、を少なくとも有する化合物であれば、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。

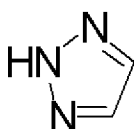
[0015] 前記ラジカルと反応可能な基としては、例えば、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、ビニルフェニル基、アリル基などが挙げられる。

[0016] 前記熱架橋剤と反応可能な基としては、例えば、カルボキシル基、アミノ基、メルカプト基などが挙げられる。

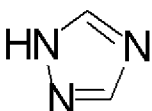
[0017] 前記トリアゾール環としては、1, 2, 3-トリアゾール環、及び1, 2, 4-トリアゾール環のいずれであってもよい。

1, 2, 3-トリアゾール、及び1, 2, 4-トリアゾールは下記構造式で表される化合物である。

[化1]



1, 2, 3-トリアゾール



1, 2, 4-トリアゾール

[0018] 前記ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物は、言い換えれば、ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかを有する有機基がトリアゾール環に結合した化合物である。前記有機基の前記トリアゾー

ル環への結合位置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記トリアゾール環の窒素原子と結合していてもよく、炭素原子と結合していてもよい。

[0019] 前記ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物としては、下記一般式（I）で表される化合物が好ましい。

[化2]



ただし、前記一般式（I）中、Xは、トリアゾール環を表す。Yは、ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかを有する有機基を表す。nは、1～3の整数を表す。なお、nが2～3の時には、Yは、同一であってもよく、異なってもよい。

[0020] なお、前記一般式（I）において、前記Yは、前記Xであるトリアゾール環の窒素原子と結合していてもよく、炭素原子と結合していてもよい。

[0021] 前記一般式（I）におけるnとしては、1～2が好ましく、2がより好ましい。前記nが、2であると、絶縁性の点で有利である。

[0022] 前記一般式（I）におけるYとしては、下記一般式（II）で表される基であることが好ましい。

[化3]



ただし、前記一般式（II）中、Y<sub>1</sub>は、炭素数2～25のm+1価の有機基を表す。Z<sub>1</sub>は、カルボキシル基、アクリロイルオキシ基、及びメタクリロイルオキシ基のいずれかを表す。mは、1～2の整数を表す。なお、mが2の時には、Z<sub>1</sub>は、同一であってもよく、異なってもよい。

[0023] 前記炭素数2～25のm+1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、例えば、ウレア結合、アミド結合、エス

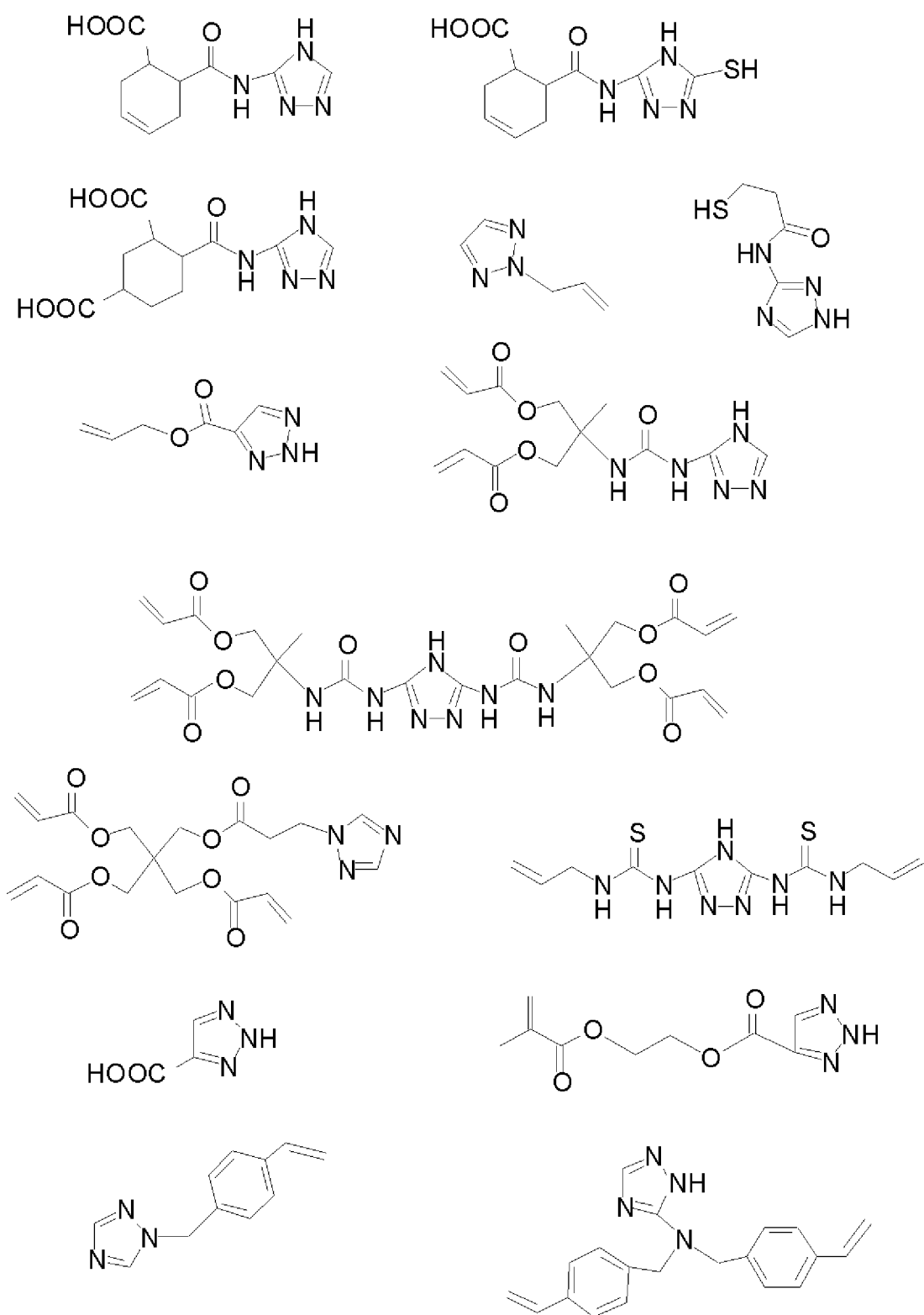
テル結合、及びチオウレア結合の少なくともいずれかを有する炭素数 2 ～ 25 の  $m + 1$  価の有機基が挙げられる。また、前記有機基の炭素数は、2 ～ 20 が好ましく、2 ～ 15 がより好ましい。

[0024] 前記ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物の分子量としては、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、90 ～ 1,000 が好ましく、100 ～ 800 がより好ましい。

[0025] 前記ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物の具体例としては、例えば、下記式で表される化合物などが挙げられる。



[化5]



[0026] ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物の含有量—

前記ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する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、前記感光性組成物の固形分に対して、1.0質量%～20質量%が好ましく、1.5質量%～10質量%がより好ましい。前記含有量が、1.0質量%未満であると、十分な絶縁性が発揮できないことがあり、20質量%を超えると、耐熱性が低下することがある。前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、耐熱性と絶縁性の両立の点で有利である。

[0027] <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、分子中に少なくとも1個の付加重合可能な基を有する化合物が好ましい。このような化合物としては、(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種がより好ましい。

なお、前記重合性化合物は、前記ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物とは異なる化合物である。

[0028] 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)アクリレートなど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(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)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、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジシクロペ

ンタニルジメタノールジ（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、ビスフェノールなど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号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報など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号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報など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など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、ジシクロペンタニルジメタノールジ（メタ）アクリレート、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）アクリレートがより好ましい。

[0029] ー重合性化合物の含有量ー

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、2質量%～50質量%が好ましく、3質量%～40質量%がより好ましく、4質量%～35質量%が特に好ましい。前記重合性化合物の含有量が、2質量%未満であると、パターン形成ができないことがあり、50質量%を超えると、耐クラック性が劣ることがある。一方、前記重合性化合物の含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、パターン形成性、耐クラック性が向上する点で有利である。

[0030] <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、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体、ホスフィンオキサイド、ヘキサアリアルビミダゾール、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテルなどが挙げられる。

[0031] 前記ハロゲン化炭化水素誘導体としては、例えば、トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体、オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体などが挙げられる。

前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体としては、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、若林ら著、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2924 (1969)に記載された化合物、英国特許1388492号明細書に記載された化合物、特開昭53-133428号公報に記載された化合物、独国特許3337024号明細書に記載された化合物、F. C. Schaeferなどによる*J. Org. Chem.*; 29, 1527 (1964)に記載された化合物、特開昭62-58241号公報に記載された化合物、特開平5-281728号公報に記載された化合物、特開平5-34920号公報に記載された化合物などが挙げられる。

前記オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素誘導体としては、例えば、米国特許第4212976号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

[0032] 前記オキシム誘導体としては、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2007-2030号公報の段落「0085」に記載された化合物などが挙げられる。

[0033] 前記ケトン化合物としては、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2007-2030号公報の段落「0087」に記載された化合物などが挙げられる。

[0034] また、上記以外の光重合開始剤としては、例えば、特開2007-2030号公報の段落「0086」に記載された化合物などが挙げられる。

[0035] また、後述する感光層への露光における露光感度や感光波長を調整する目的で、前記光重合開始剤に加えて、増感剤を添加することが可能である。

前記増感剤は、後述する光照射手段としての可視光線や紫外光レーザ、可視光レーザなどにより適宜選択することができる。

前記増感剤は、活性エネルギー線により励起状態となり、他の物質（例えば、ラジカル発生剤、酸発生剤など）と相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動など）することにより、ラジカルや酸などの有用基を発生することが可能である。

[0036] 前記増感剤としては、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、特開 2007-2030 号公報の段落「0089」に記載された化合物などが挙げられる。

[0037] 前記光重合開始剤と前記増感剤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 2001-305734 号公報に記載の電子移動型開始系〔（１）電子供与型開始剤及び増感色素、（２）電子受容型開始剤及び増感色素、（３）電子供与型開始剤、増感色素及び電子受容型開始剤（三元開始系）〕などの組合せが挙げられる。

[0038] 前記増感剤の含有量としては、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、前記感光性組成物の固形分に対して、0.05 質量％～30 質量％が好ましく、0.1 質量％～20 質量％がより好ましく、0.2 質量％～10 質量％が特に好ましい。前記増感剤の含有量が、0.05 質量％未満であると、活性エネルギー線への感度が低下し、露光プロセスに時間がかかり、生産性が低下することがあり、30 質量％を超えると、保存時に前記感光層から前記増感剤が析出することがある。

[0039] 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特に好ましい例としては、後述する露光において、波長が 405 nm のレーザ光に対応可能である、ホスフィンオキサイド類、 $\alpha$ -アミノアルキルケトン類、トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化

合物と増感剤としてのアミン化合物とを組合せた複合光開始剤、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、チタノセンなどが挙げられる。

[0040] ー光重合開始剤の含有量ー

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0.5質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～15質量%がより好ましく、1質量%～10質量%が特に好ましい。前記光重合開始剤の含有量が、0.5質量%未満であると、露光部が現像中に溶出する傾向があり、20質量%を超えると、耐熱性が低下することがある。一方、前記光重合開始剤の含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、良好なパターン形成ができ、耐熱性も良好になる点で有利である。

[0041] <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るが、環状エーテル基、ブロックイソシアネート基、オキサゾリル基、及びエチレンカーボネート基から選択される少なくとも一種の官能基を有する化合物が好ましい。

[0042] 前記熱架橋剤としては、例えば、環状エーテル基を有する化合物、ブロックイソシアネート基を有する化合物、オキサゾリル基を有する化合物、エチレンカーボネート基を有する化合物などが挙げられる。

[0043] 前記環状エーテル基を有する化合物としては、例えば、オキシラン基を有する化合物、オキセタニル基を有する化合物などが挙げられる。

前記オキシラン基を有する化合物としては、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などが挙げられる。

前記オキセタニル基を有する化合物としては、例えば、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などが挙げられる。

[0044] 前記エポキシ化合物としては、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、ビキシレノール型若しくはビフェノール型エポキシ樹脂（「YX4000；三菱化学社製」等）又はこれらの混合物、イソシア

ヌレート骨格等を有する複素環式エポキシ樹脂（「TEPIC；日産化学工業社製」、「アラルダイトPT810；チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製」等）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（「エポトートYDF-170、新日鐵化学社製」等）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、グリシジルフタレート樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、ナフタレン基含有エポキシ樹脂（「ESN-190, ESN-360；新日鐵化学社製」、「HP-4032, EXA-4750, EXA-4700；DIC社製」等）、ジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシ樹脂（「HP-7200, HP-7200H；DIC社製」等）、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂（「CP-50S, CP-50M；日油社製」等）、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ化合物は、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。

[0045] 前記オキセタン化合物としては、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2007-2030号公報の段落「0096」に記載された多官能オキセタン化合物などが挙げられる。

[0046] 前記ブロックイソシアネート基を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、例えば、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が挙げられる。このような化合物としては、例えば、特開平5-9407号公報の段落「0023」に記載されたブロックトポリイソシアネートなどが挙げられる。

[0047] 前記オキサゾリル基を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、例えば、オキサゾリル基を有する不飽和モノ

マーを必要に応じて他の不飽和モノマーと重合して得られる樹脂などが挙げられる。前記オキサゾリル基を有する不飽和モノマーとしては、例えば、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等のビニルオキサゾリン化合物が挙げられる。前記オキサゾリル基を有する化合物としては、市販品を用いることができる。前記市販品としては、例えば、日本触媒社製のエポクロス R P S-1005 などが挙げられる。

[0048] 前記エチレンカーボネート基を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、例えば、エチレンカーボネート基を有するアクリル樹脂などが挙げられる。前記エチレンカーボネート基を有するアクリル樹脂としては、例えば、特開平 1-146968 号公報に記載されたカーボネート基含有共重合体などが挙げられる。

[0049] 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、オキシラン基を有する化合物が、パターン側面の平滑性、及び絶縁性の点で好ましい。

[0050] ー熱架橋剤の含有量ー

前記熱架橋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、1 質量%~50 質量%が好ましく、2 質量%~40 質量%がより好ましく、3 質量%~30 質量%が特に好ましい。前記熱架橋剤の含有量が、1 質量%未満であると、耐熱性が悪化することがあり、50 質量%を超えると、現像性や耐クラック性が悪化することがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、良好な感度で硬化膜が作製でき、形成された硬化膜も、耐熱性と耐クラック性とを両立できる点で有利である。

[0051] <カルボキシル基含有高分子化合物>

前記カルボキシル基含有高分子化合物としては、カルボキシル基を有する高分子化合物であれば、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、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂、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。これらの中でも、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が耐クラック性に優れる点で好ましい。

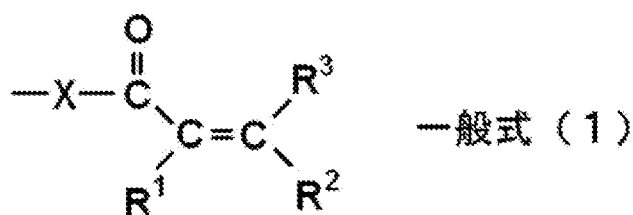
[0052] ー酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂ー

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂としては、酸基であるカルボキシル基とエチレン性不飽和基とを有するポリ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、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、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ポリウレタン樹脂などが挙げられる。

[0053] ー（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ー

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、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。

[0054] [化6]



[0055] 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又は1価の基を表す。

前記 $\text{R}^1$ 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。

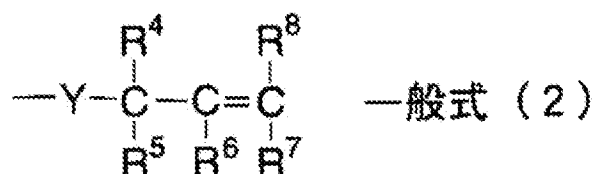
また、前記 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、それぞれ独立に、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミ

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。

[0056] 前記一般式(1)中、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。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、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。

[0057] 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。

[0058] [化7]

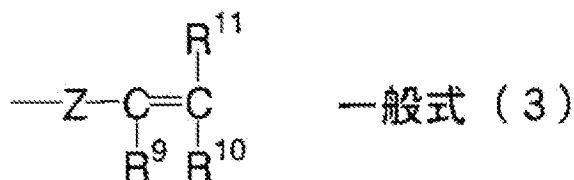


[0059] 前記一般式(2)中、 $R^4 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。前記 $R^4 \sim R^8$ としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルア

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。

[0060] 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、又は $-N(R^{12})-$ 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。

[0061] [化8]



[0062] 前記一般式(3)中、 $R^9 \sim R^{11}$ は、それぞれ独立に水素原子又は1価の基を表す。

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。

[0063] 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、 $-N(R^{13})-$ 、又は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。前記 $R^{13}$ 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、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。

[0064] 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、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ポリウレタン樹脂である。

[0065]  $OCN-X^{\circ}-NCO$ ・・・一般式（４）

$HO-Y^{\circ}-OH$ ・・・一般式（５）

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

[0066] 前記一般式（４）で表されるジイソシアネート化合物、又は、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ポリウレタン樹脂が生成される。前記方法によれば、ポリ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ポリウレタン樹脂を容易に製造することができる。

- [0067] 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のできるジイソシアネート化合物などが挙げられる。
- [0068] 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。
- [0069] 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。
- [0070] 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が、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の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。
- [0071] 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、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。
- [0072] 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、 $\text{L}^1$ 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、 $\text{L}^1$ 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、ウレイド基のいずれかを有していてもよい。

[0073] 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いし、２種以上を併用してもよい。

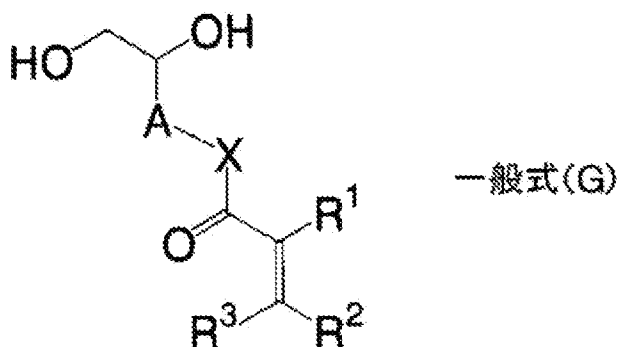
[0074] 前記一般式（５）で表されるジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物等の高分子ジオール化合物；エチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の低

分子ジオール化合物；エチレン性不飽和基を有するジオール化合物；カルボン酸基を有するジオール化合物などが挙げられる。

[0075] ここで、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、前述の方法の他に、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。

[0076] 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、特開2005-250438号公報の段落「0095」～「0101」に記載された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、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9]



前記一般式（G）中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は1価の基

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<sup>12</sup>)-を表し、前記R<sup>12</sup>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<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>及びXは、前記一般式(1)におけるR<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>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ポリ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。

[0077] 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、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。

[0078] 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。

[0079] 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。

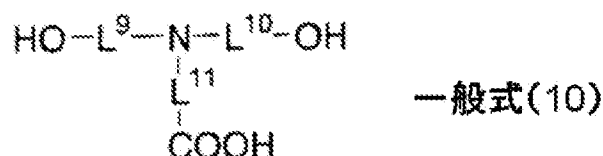
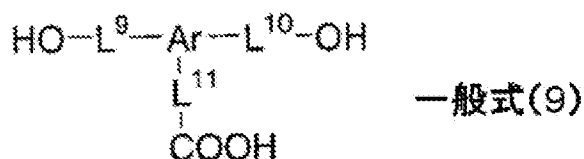
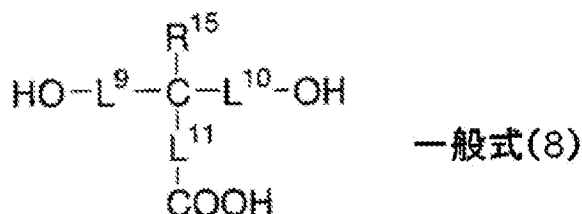
[0080] 前記ポリカーボネートジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2005-250438号公報の段落「0080」~「0081」及び段落「0084」におけるNo. 9~No. 12に記載された化合物などが挙げられる。

[0081] 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。

[0082] 更に、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、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。

[0083] [化10]



[0084] 前記一般式（8）～（10）中、 $\text{R}^{15}$ 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（ $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ ）、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}^{16}$ 、 $-\text{OR}^{16}$ 、 $-\text{NHCONHR}^{16}$ 、 $-\text{NHCOOR}^{16}$ 、 $-\text{NHCOR}^{16}$ 、 $-\text{OCONHR}^{16}$ （ここで、前記 $\text{R}^{16}$ 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。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 $L^9$ ～ $L^{11}$ 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。

[0085] 前記一般式(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。

[0086] このようなカルボキシル基の存在により、ポリ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、 $0.05\text{ mmol/g} \sim 3.0\text{ mmol/g}$ 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、 $30\text{ mg KOH/g} \sim 110\text{ mg KOH/g}$ 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。

[0087] 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、 $1 : 1 \sim 1.2 : 1$ 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。

[0088] 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。その結果、側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリ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。

[0089] 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。

[0090] 導入されるエチレン性不飽和基としては、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、アリル基、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。

[0091] 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、*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。

[0092] 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、該特定ポリウレタン樹脂とは異なる構造を有するポリ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ポリウレタン樹脂は、主鎖及び／又は側鎖に芳香族基を含有したポリウレタン樹脂を併用することが可能である。

[0093] 前記 (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。

[0094] (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ポリウレタン樹脂

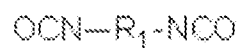
前記カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂は、ジイソシアネートと、カルボン酸基含有ジオールとを必須成分とするカルボキシル基含有ポリウレタンと、分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂である。目的に応じて、ジオール成分として、重量平均分子量 300 以下の低分子ジオールや重量平均分子量 500 以上の低分子ジオールを共重合成分として加えてもよい。

前記ポリ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。

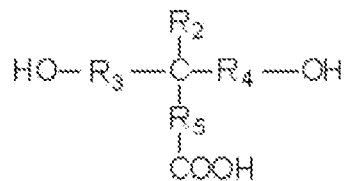
[0095] また、前記ポリウレタン樹脂としては、置換基を有していてもよい二価の脂肪族及び芳香族炭化水素のジイソシアネートと、C 原子及び N 原子のいずれかを介して COOH 基と 2 つの OH 基を有するカルボン酸含有ジオールとを必須成分とした反応物であって、得られた反応物と、 $-COO-$  結合を介して分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるものであってもよい。

[0096] また、前記ポリ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た生成物と、下記一般式（１３－１）～（１３－１６）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11]



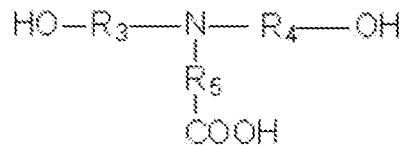
一般式（１１）



一般式（１２-１）



一般式（１２-２）



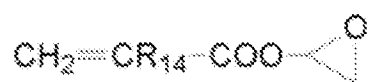
一般式（１２-３）

ただし、前記一般式（１１）中、 $\text{R}_1$ 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、ハロゲノ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 $\text{R}_1$ 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、 $\text{R}_2$ 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、 $\text{R}_6$ は、炭素数１～１０のアルキ

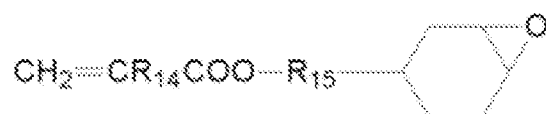
ル基、炭素数7～15のアラルキル基のいずれかを表す)、などの各基が含まれる)を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表す。これらの中でも、水素原子、炭素数1個～3個のアルキル基、炭素数6個～15個のアリール基が好ましい。前記一般式(12-1)、(12-2)及び(12-3)中、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ同一でも相異していてもよく、単結合、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲノ基の各基が好ましい)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。これらの中でも、炭素数1～20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。

[0097]

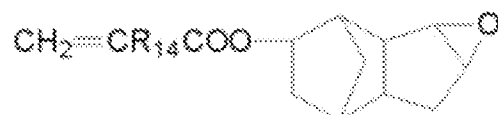
[化12]



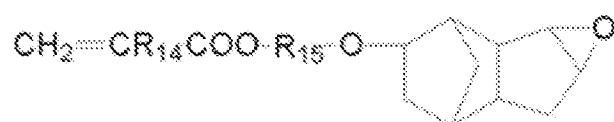
一般式(13-1)



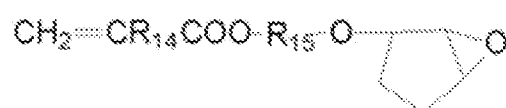
一般式(13-2)



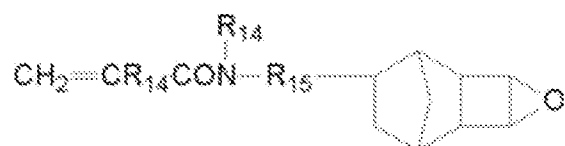
一般式(13-3)



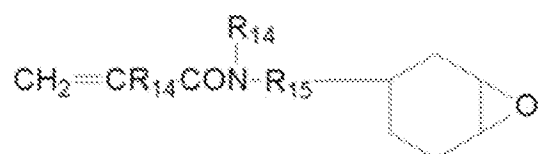
一般式(13-4)



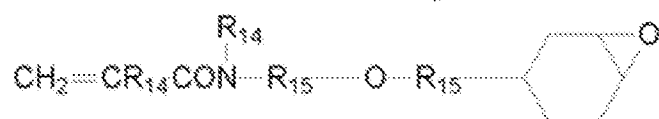
一般式(13-5)



一般式(13-6)

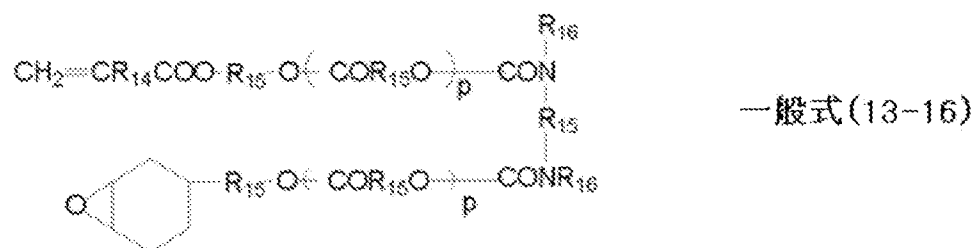
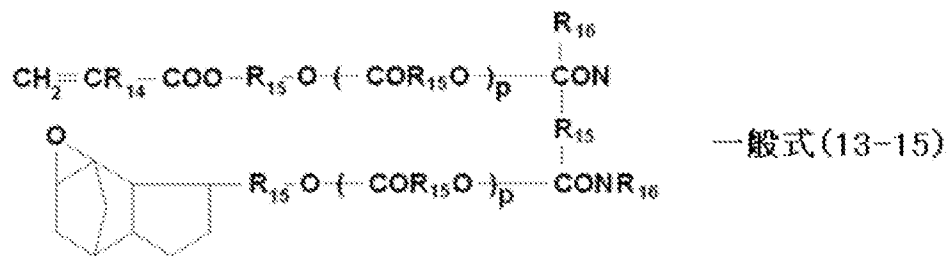
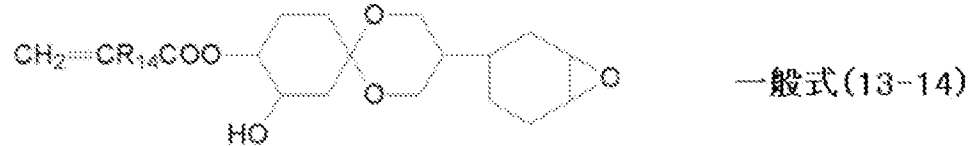
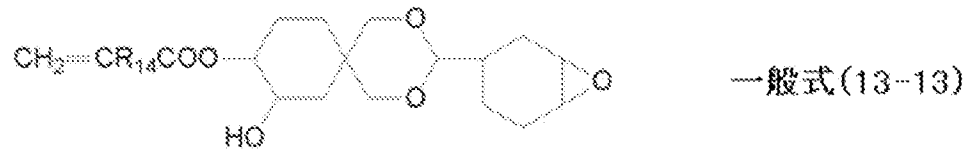
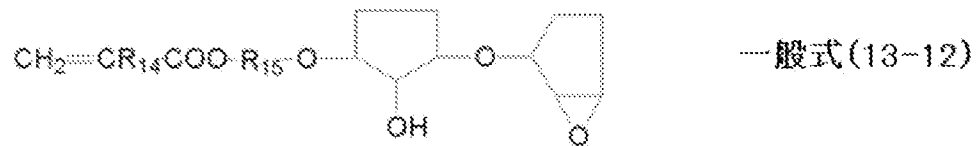
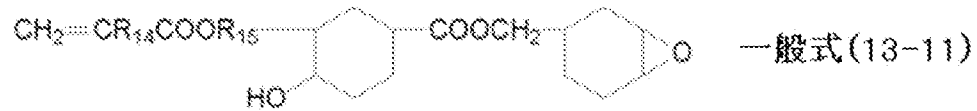
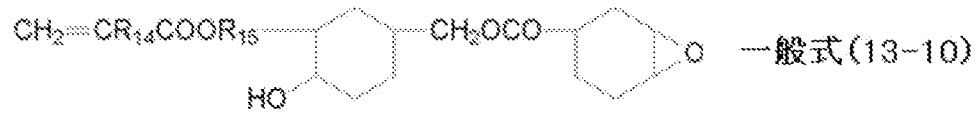
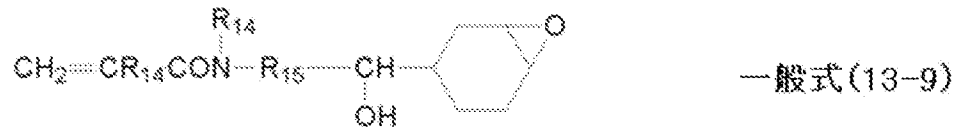


一般式(13-7)



一般式(13-8)

[化13]



ただし、前記一般式(13-1)～(13-16)中、 $\text{R}_{14}$ は、水素原子又はメチル基を表し、 $\text{R}_{15}$ は、炭素数1～10のアルキレン基を表し、 $\text{R}_{16}$ 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。

[0098] 前記ポリウレタン樹脂としては、特に、前記一般式(11)で示されるジイソシアネートと、前記一般式(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種との反応物に、更に前記一般式(13-1)～(13-16)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。

[0099] 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。

[0100] ー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ポリウレタン樹脂の合成法ー

前記ポリ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。

[0101] ーーーージイソシアネートーーーー

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。

[0102] ーーーーカルボン酸基含有ジオールーーーー

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。

[0103] ———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モル%以下がより好ましく、50モル%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。

[0104] 前記(i i)カルボキシ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ポリ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。

[0105] —酸変性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—

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%のテトラヒドロフラン（THF）溶液を試料溶液とし、カラムはTSKgel HZM-M 1本を使用し、200 $\mu$ 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。

[0106] ー酸変性エチレン性不飽和基含有ポリ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 $\sim$ 120mg KOH/gが好ましく、30mg KOH/g $\sim$ 110mg KOH/gがより好ましく、35mg KOH/g $\sim$ 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。

[0107] ー酸変性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ー

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、0.05mmol/g $\sim$ 3.0mmol/gが好ましく、0.5mmol/g $\sim$ 2.7mmol/gがより好ましく、0.75mmol/g $\sim$ 2.4mmol/gが特に好ましい。前記エチレン性不飽和基当量が、0.05mmol/g未満であると、硬化膜の耐熱性が劣ることがあり、3.0mmol/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。

[0108] ー酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂ー

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)の生成物(l)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)とエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸(c)の生成物(l)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)との生成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。

[0109] 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、ZFRシリーズ、CCRシリーズ、PCRシリーズ(日本化薬社製)などが挙げられる。

[0110] 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するアクリル樹脂が挙げられる。

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 P 200HM（ダイセル化学社製）などが挙げられる。

[0111] 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。

[0112] ーカルボキシル基含有高分子化合物の含有量ー

前記カルボキシル基含有高分子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%～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、前記特に好ましい範囲内であると、良好な耐クラック性と耐熱性の両立の点で有利である。

[0113] <その他の成分>

前記その他の成分としては、例えば、熱可塑性エラストマー、熱硬化促進剤、密着促進剤、熱重合禁止剤、無機充填剤、着色剤、有機溶剤、チキソ性付与剤、消泡剤、レベリング剤などが挙げられる。

[0114] ー熱可塑性エラストマーー

前記感光性組成物に前記熱可塑性エラストマーを添加することで、前記感光性組成物に耐熱性、柔軟性及び強靱性を付与することができる。

前記熱可塑性エラストマーとしては、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、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコーン系エラストマー、ゴム変性したエポキシ樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用するでもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの熱可塑性エラストマーは、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分から成り立っており、一般に前者が耐熱性、及び強度に、後者が柔軟性、及び強靱性に寄与している。また、前記エラストマーの性質としては、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、現像工程の生産効率性などの点で、アルカリ可溶性又は膨潤性があることが好ましい。

前記スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコーン系エラストマー、及びゴム変性したエポキシ樹脂としては、例えば、特開2009-014745号公報の段落「0087」～「0095」に記載のものなどが挙げられる。

[0115] ー熱可塑性エラストマーの含有量ー

前記熱可塑性エラストマー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、1質量%～50質量%が好ましく、2質量%～20質量%がより好ましく、3質量%～10質量%が特に好ましい。前記含有量が、1質量%未満であると、耐クラック性が劣ることあり、50質量%を超えると、未露光部が現像液で溶出しないことがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、現像性や耐クラック性が向上する点で有利である。

[0116] ー熱硬化促進剤ー

前記熱硬化促進剤としては、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、特開 2007-2030 号公報の段落「0101」に記載された化合物などが挙げられる。

[0117] ―熱硬化促進剤の含有量―

前記熱硬化促進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、0.01 質量%～20 質量%が好ましく、0.05 質量%～15 質量%がより好ましく、0.1 質量%～10 質量%が特に好ましい。前記熱硬化促進剤の含有量が、0.01 質量%未満であると、硬化膜の強靱性を発現することができないことがあり、20 質量%を超えると、感光性組成物の保存安定性が悪化することがある。一方、前記熱硬化促進剤の含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、感光性組成物の保存安定性、及び硬化膜物性が向上する点で有利である。

[0118] ―密着促進剤―

前記密着促進剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、特開 2007-2030 号公報の段落「0108」に記載された化合物などが挙げられる。

[0119] ―密着促進剤の含有量―

前記密着促進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、0.01 質量%～20 質量%が好ましく、0.05 質量%～15 質量%がより好ましく、0.1 質量%～10 質量%が特に好ましい。前記密着促進剤の含有量が、0.01 質量%未満であると、硬化膜の強靱性を発現することができないことがあり、20 質量%を超えると、感光性組成物の保存性が悪化することがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、感光性組成物の保存安定性、及び硬化膜物性が向上する点で有利である。

[0120] ―熱重合禁止剤―

前記熱重合禁止剤としては、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、特開2007-2030号公報の段落「0113」に記載された化合物などが挙げられる。

[0121] ー無機充填剤ー

前記無機充填剤としては、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、平均粒径（ $d_{50}$ ）が $0.05\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ であるシリカ粒子を含有することが好ましい。前記無機充填剤がシリカ粒子を含有することにより、硬化膜の耐熱性を向上させるとともに、カルボキシル基含有高分子化合物との分散性が良好となり、感光性組成物の粘度を好適な範囲に維持することができ、好適な塗布適性が得られる。

[0122] 前記シリカ粒子におけるシリカとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択でき、例えば、気相法シリカ、結晶性シリカ、熔融シリカなどが挙げられる。

前記シリカ粒子の平均粒径（ $d_{50}$ ）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、 $0.05\mu\text{m}\sim 3.0\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 2.5\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 2.0\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0123] 前記シリカ粒子の平均粒径（ $d_{50}$ ）が、 $0.05\mu\text{m}$ 未満であると、塗布粘度が高くなることがあり、 $3.0\mu\text{m}$ を超えると、平滑性を維持することができないことがある。一方、前記シリカ粒子の平均粒径（ $d_{50}$ ）が、前記特に好ましい範囲内であると、塗布粘度と硬化膜の平滑性や耐熱性の点で有利である。

なお、前記シリカ粒子の平均粒径（ $d_{50}$ ）は、積算（累積）質量百分率で表したときの積算値50%の粒度で定義されるもので、 $d_{50}$ （ $D_{50}$ ）などと定義されるものであり、例えば、ダイナミック光散乱光度計（商品名DLS7000、大塚電子株式会社製）を用いて、測定原理を動的光散乱法とし、サイズ分布解析手法をキュムラント法及び／又はヒストグラム法として、測定することができる。

[0124] ー無機充填剤の含有量ー

前記無機充填剤子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、１質量％～６０質量％が好ましく、１０質量％～６０質量％がより好ましく、１５質量％～６０質量％が特に好ましい。前記無機充填剤の含有量が、１質量％未満であると、耐熱性が劣ることがあり、６０質量％を超えると、パターン形成性が劣ることがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、パターン形成性と耐熱性が向上する点で有利である。

[0125] ー着色剤ー

前記着色剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、着色顔料や、公知の染料の中から適宜選択した染料を使用することができる。

前記着色顔料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、特開２００７－２０３０号公報の段落「０１０６」に記載された化合物などが挙げられる。

前記着色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。

[0126] ー有機溶剤ー

前記有機溶剤は、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、特開平１１－２４０９３０号公報の段落「００４３」に記載された化合物、特開２００７－２０３０号公報の段落「０１２１」に記載された化合物などが挙げられる。

[0127] ー有機溶剤の含有量ー

前記有機溶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、１質量％～８０質量％が好ましく、２質量％～７０質量％がより好ましく、３質量％～６０質量％が特に好ましい。前記有機溶剤の含有量が、１質量％未満であると、組成物の粘度が高く塗膜の形成が困難になること

があり、80質量%を超えると、所望の膜厚の制御が困難になることがある。一方、前記有機溶剤の含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、塗膜製造適性の点で有利である。

[0128] (感光性ソルダーレジスト組成物)

本発明の感光性ソルダーレジスト組成物は、前記本発明の感光性組成物を含有するものである。

本発明の感光性ソルダーレジスト組成物によれば、絶縁性、パターン側面の平滑性、耐メッキ性に優れたソルダーレジストを得ることができる。

[0129] (感光性ソルダーレジストフィルム)

本発明の感光性ソルダーレジスト組成物は、導体配線の形成された基板上に塗布乾燥することにより液状レジストとしても使用可能であるが、感光性ソルダーレジストフィルムの製造に特に有用である。

本発明の感光性ソルダーレジストフィルムは、少なくとも支持体と、感光層とを有してなり、好ましくは保護フィルムを有してなり、更に必要に応じて、クッション層、酸素遮断層（以下「PC層」と省略することがある。）などのその他の層を有してなる。

前記感光性ソルダーレジストフィルムの形態としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記支持体上に、前記感光層、前記保護膜フィルムをこの順に有してなる形態、前記支持体上に、前記PC層、前記感光性層、前記保護フィルムをこの順に有してなる形態、前記支持体上に、前記クッション層、前記PC層、前記感光層、前記保護フィルムをこの順に有してなる形態などが挙げられる。なお、前記感光層は、単層であってもよいし、複数層であってもよい。

[0130] <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のが好ましく、更に表面の平滑性が良好であるのがより好ましい。

[0131] 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、透明な合成樹脂製フィルムが挙げられる。

前記透明な合成樹脂製フィルムとしては、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、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。これらの中でも、前記透明な合成樹脂製フィルムは、ポリエチレンテレフタレートが好ましい。

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、特開平4-208940号公報、特開平5-80503号公報、特開平5-173320号公報、特開平5-72724号公報などに記載の支持体などが挙げられる。

[0132] 前記支持体の厚みとしては、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、 $4\mu\text{m}$ ～ $300\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $175\mu\text{m}$ がより好ましい。

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、 $10\text{m}$ ～ $20,000\text{m}$ が好ましい。

[0133] <感光層>

前記感光層は、本発明の前記感光性ソルダーレジスト組成物により形成される。

前記感光層の前記感光性ソルダーレジストフィルムにおいて設けられる箇

所としては、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、通常、前記支持体上に積層される。

[0134] 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、 $3\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0135] 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ソルダーレジスト組成物を、水又は溶剤に溶解、乳化又は分散させて感光性ソルダーレジスト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。

[0136] 前記感光性ソルダーレジスト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、アルコール類、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、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、スルホランなどが挙げられる。

前記アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*n*-ヘキサノールなどが挙げられる。

前記ケトン類としては、例えば、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などが挙げられる。

前記エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-*n*-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、メトキシプロピルアセテートなどが挙げられる。

前記芳香族炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなどが挙げられる。

前記ハロゲン化炭化水素類としては、例えば、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などが挙げられる。

前記エーテル類としては、例えば、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。

[0137] 前記感光性ソルダーレジスト組成物溶液の固形分濃度としては、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、１０質量％～９０質量％が好ましく、１５質量％～５０質量％がより好ましい。

[0138] 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、カーテンコーターなどを用いて、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、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、各成分、溶媒の種類、使用割合など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。

[0139] <保護フィルム>

前記保護フィルムは、前記感光層の汚れや損傷を防止し、保護する機能を有する。

前記保護フィルムの前記感光性ソルダーレジストフィルムにおいて設けられる箇所としては、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、通常、前記感光層上に設けられる。

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、シリコン紙、ポリエチレン、ポリプロピレンがラミネートされた紙、ポリオレフィンシート、ポリテトラフルオールエチレンシートなどが挙げられる。

前記保護フィルムの厚みとしては、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、５μm～１００μmが好ましく、８μm～３０μmがより好ましい。

[0140] 前記保護フィルムを用いる場合、前記感光層及び前記支持体の接着力Ａと、前記感光層及び保護フィルムの接着力Ｂとが、接着力Ａ＞接着力Ｂの関係

であることが好ましい。

前記支持体と前記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、上述のような接着力の関係を満たすことができる。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。

[0141] また、前記支持体と前記保護フィルムとの静摩擦係数としては、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未満であると、滑り過ぎるため、ロール状にした場合に巻ズレが発生することがあり、1.4を超えると、良好なロール状に巻くことが困難となることがある。

[0142] 前記感光性ソルダーレジストフィルムの保管方法としては、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、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ソルダーレジストフィルムの長さとしては、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。

- [0143] 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、ポリフルオロエチレン等の弗素化ポリオレフィン、ポリビニルアルコールなど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℃（特に、50℃～120℃）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。

また、前記感光層、前記支持体、前記保護フィルムの他に、クッション層、酸素遮断層（PC層）、剥離層、接着層、光吸収層、表面保護層などの層を有してもよい。

前記クッション層は、常温ではタック性が無く、真空及び加熱条件で積層した場合に溶融し、流動する層である。

前記PC層は、通常ポリビニルアルコールを主成分として形成された1.5μm程度の被膜である。

- [0144] 前記感光性ソルダーレジストフィルムは、表面のタック性が小さく、ラミネート性及び取扱い性が良好で、絶縁性、耐メッキ性、パターン側面の平滑性に優れた感光性ソルダーレジスト組成物が積層された感光層を有してなる。このため、プリント配線板、カラーフィルタや柱材、リブ材、スペーサー、隔壁などのディスプレイ用部材、ホログラム、マイクロマシン、プルーフなどの永久パターン形成用として広く用いることができ、本発明の永久パターン及びその形成方法に好適に用いることができる。

特に、本発明の感光性ソルダーレジストフィルムは、該フィルムの厚みが均一であるため、永久パターンの形成に際し、基材への積層がより精細に行われる。

- [0145] （永久パターン及び永久パターン形成方法）

本発明の永久パターンは、本発明の永久パターン形成方法により得られる。

前記永久パターンとしては、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であるのが好ましい。

前記永久パターンがソルダーレジストパターンの場合は、220℃における動的弾性率が、20MPa～100MPaが好ましく、25MPa～80MPaがより好ましく、30MPa～50MPaが特に好ましい。該動的弾性率が、20MPa未満であると耐熱性が劣ることがあり、100MPa超であると、耐熱衝撃性に劣り、硬化膜にクラックを生じることがある。

[0146] 本発明の永久パターン形成方法は、第1の態様として、本発明の感光性ソルダーレジスト組成物を、基材の表面に塗布し、乾燥して感光層を形成した後、露光（露光工程）し、現像（現像工程）する。

また、本発明の永久パターン形成方法は、第2の態様として、本発明の感光性ソルダーレジストフィルムを、加熱及び加圧の少なくともいずれかの下において基材の表面に積層した後、露光（露光工程）し、現像（現像工程）する。

以下、本発明の永久パターン形成方法の説明を通じて、本発明の永久パターンの詳細も明らかにする。

[0147] <基材>

前記基材としては、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、銅張積層板等のプリント配線板形成用基板、ソーダガラス板等のガラス板、合成樹脂性のフィルム、紙、金属板などが挙げられる。

これらの中でも、多層配線基板やビルドアップ配線基板などへの半導体等の高密度実装化が可能となる点で、配線形成済みのプリント配線板形成用基板が好ましい。

[0148] 前記基材は、前記第1の態様として、該基材上に前記感光性ソルダーレジスト組成物による感光層が形成されてなる積層体、又は前記第2の態様として、前記感光性ソルダーレジストフィルムにおける感光層が重なるようにして積層されてなる積層体を形成して用いることができる。即ち、前記積層体における前記感光層に対して後述する露光することにより、露光した領域を

硬化させ、後述する現象により永久パターンを形成することができる。

[0149] <積層体>

前記第1の態様の積層体の形成方法としては、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、前記基材上に、前記感光性ソルダーレジスト組成物を塗布及び乾燥して形成した感光層を積層するのが好ましい。

前記塗布及び乾燥の方法としては、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、前記感光性ソルダーレジスト組成物溶液をスピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーターなどを用いて塗布する方法が挙げられる。

[0150] 前記第2の態様の積層体の形成方法としては、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、前記基材上に前記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が好ましい。なお、前記感光性ソルダーレジスト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、前記基材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。

前記加熱の温度としては、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、70℃～130℃が好ましく、80℃～110℃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、0.01MPa～1.0MPaが好ましく、0.05MPa～1.0MPaがより好ましい。

[0151] 前記加熱及び加圧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、ヒートプレス、ヒートロールラミネータ（例えば、大成ラミネータ株式会社製、VP-11）、真空ラミネータ（例えば、株式会社名機製作所製、MVLP500）などが好適な装置として挙げられる。

[0152] <露光工程>

前記露光工程は、前記感光層に対し、パターン露光を行う工程である。

[0153] 前記露光の対象としては、感光層を有する材料である限り、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、基材上に前記感光性ソルダーレジスト組成物又は前記感光性ソルダーレジストフィルムが形成されてなる前記積層体に対して行われることが好ましい。

[0154] 前記積層体への露光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、前記支持体、クッション層及びPC層を介して前記感光層を露光してもよく、前記支持体を剥離した後、前記クッション層及びPC層を介して前記感光層を露光してもよく、前記支持体及びクッション層を剥離した後、前記PC層を介して前記感光層を露光してもよく、前記支持体、クッション層及びPC層を剥離した後、前記感光層を露光してもよい。

[0155] 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るが、デジタル露光、アナログ露光などが挙げられる。これらの中でも、デジタル露光が好ましい。

[0156] 前記デジタル露光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、形成するパターン形成情報に基づいて制御信号を生成し、該制御信号に応じて変調させた光を用いて行うのが好ましい。

[0157] 前記デジタル露光の手段としては、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、光を照射する光照射手段、形成するパターン情報に基づいて該光照射手段から照射される光を変調させる光変調手段などが挙げられる。

[0158] <<光変調手段>>

前記光変調手段としては、光を変調することができる限り、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、 $n$ 個の描素部を有するものが好ましい。

前記 $n$ 個の描素部を有する光変調手段としては、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、空間光変調素子が好ましい。

[0159] 前記空間光変調素子としては、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、デジタル・マイクロミラー・デバイス(DMD)、

MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) タイプの空間光変調素子 (SLM; Special Light Modulator)、電気光学効果により透過光を変調する光学素子 (PLZT素子)、液晶光シャッタ (FLC) などが挙げられる。

これらの中でも、デジタル・マイクロミラー・デバイス (DMD) が好ましい。

[0160] また、前記光変調手段は、形成するパターン情報に基づいて制御信号を生成するパターン信号生成手段を有するのが好ましい。この場合、前記光変調手段は、前記パターン信号生成手段が生成した制御信号に応じて光を変調させる。

前記制御信号としては、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、デジタル信号が挙げられる。

[0161] <現像工程>

前記現像工程は、前記露光工程により前記感光層を露光し、該感光層の露光した領域を硬化させた後、未硬化領域を除去することにより現像し、永久パターンを形成する工程である。

[0162] 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。

[0163] 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、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物若しくは炭酸塩、炭酸水素塩、アンモニア水、4級アンモニウム塩の水溶液などが挙げられる。これらの中でも、炭酸ナトリウム水溶液が好ましい。

[0164] 前記現像液は、界面活性剤、消泡剤、有機塩基や、現像を促進させるため有機溶剤などと併用してもよい。

前記有機塩基としては、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、ベンジルアミン、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ヒドロキサイド、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などが挙げられる。

前記有機溶剤としては、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、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、ラクトン類などが挙げられる。

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いし、有機溶剤単独であってもよい。

[0165] <硬化処理工程>

本発明の永久パターン形成方法は、更に、硬化処理工程を含むことが好ましい。

前記硬化処理工程は、前記現像工程が行われた後、形成された永久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。

[0166] 前記硬化処理としては、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、全面露光処理、全面加熱処理などが挙げられる。

[0167] 前記全面露光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、前記現像工程の後に、前記永久パターンが形成された前記積層体上の全面を露光する方法などが挙げられる。該全面露光により、前記感光層を形成する感光性ソルダーレジスト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、例えば、超高压水銀灯などのUV露光機などが挙げられる。

[0168] 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、前記現像工程の後に、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などが挙げられる。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。

前記全面加熱における加熱温度としては、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、120℃～250℃が好ましく、120℃～

200℃がより好ましい。前記加熱温度が120℃未満であると、加熱処理による膜強度の向上が得られないことがあり、250℃を超えると、前記感光性ソルダーレジスト組成物中の樹脂の分解が生じ、膜質が弱く脆くなることがある。

前記全面加熱における加熱時間としては、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、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。

[0169] なお、前記基材が多層配線基板などのプリント配線板である場合には、該プリント配線板上に本発明の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、前記現像工程により、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（層間絶縁膜）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。

[0170] 本発明の永久パターン形成方法においては、保護膜及び層間絶縁膜の少なくともいずれかを形成するのが好ましい。前記永久パターン形成方法により形成される永久パターンが、前記保護膜又は前記層間絶縁膜であると、配線を外部からの衝撃や曲げから保護することができ、特に、前記層間絶縁膜である場合には、例えば、多層配線基板やビルドアップ配線基板などへの半導体や部品の高密度実装に有用である。

[0171] 本発明の永久パターン形成方法は、高速でパターン形成が可能であるため、各種パターンの形成に広く用いることができ、特に、配線パターンの形成に好適に使用することができる。

また、本発明の永久パターン形成方法により形成される永久パターンは、優れた絶縁性、耐メッキ性、パターン側面の平滑性などを有し、保護膜、層間絶縁膜、ソルダーレジストパターン、として好適に使用することができる。

[0172] (プリント基板)

本発明のプリント基板は、少なくとも基材と、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

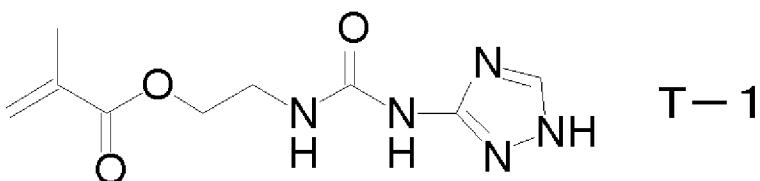
[0173] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら制限されるものではない。

[0174] (合成例 1)

### <化合物 T-1 の合成>

還流管、及び温度計を備えた 2, 000 mL の 3 口フラスコに、テトラヒドロフラン 150 g、N-メチルピロリドン 100 g、及び 3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール 84.1 g (メルク社製) を加えた。攪拌下、テトラヒドロフラン 100 g、及び 2-イソシアナトエチルメタクリレート 155.2 g (カレンズ MOI、昭和電工社製) を 30 分間かけて滴下した。その後、40℃で 1 時間攪拌後、70℃で 4 時間反応させた。室温に冷却後、反応液を強攪拌下のイオン交換水 2 L 中に投入し、目的物を晶析させた。メタノールで洗浄し濾取、乾燥することで下記構造の化合物 T-1 を 222 g 得た。

[化14]

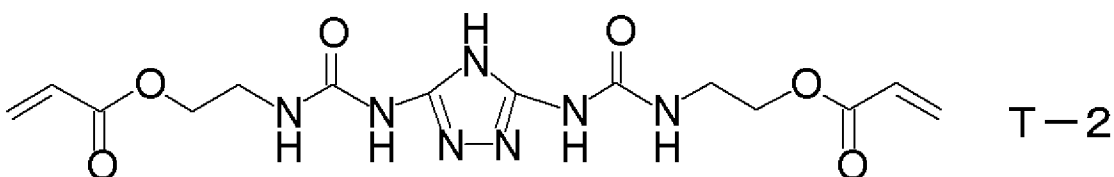


[0175] (合成例2)

&lt;化合物T-2の合成&gt;

還流管、及び温度計を備えた2,000mLの3口フラスコに、テトラヒドロフラン120g、N-メチルピロリドン70g、3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール49.5g(デグサ社製)、及び2,4-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール1.8g(PN-01、大内新興化学工業社製)を加えた。攪拌下、テトラヒドロフラン80g、及び2-イソシアナトエチルアクリレート141.1g(カレンズAOI、昭和電工社製)を2時間かけて滴下した。その後、40℃で20時間反応させた。室温に冷却後、反応液を強攪拌下のイオン交換水2L中に投入し、目的物を晶析させた。メタノールで洗浄し濾取、乾燥することで下記構造の化合物T-2を165.1g得た。

[化15]



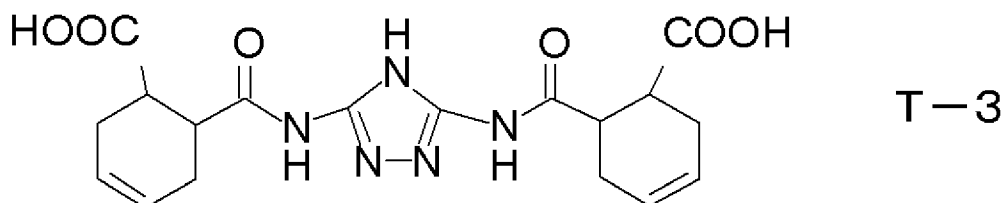
[0176] (合成例3)

&lt;化合物T-3の合成&gt;

還流管、及び温度計を備えた2,000mLの3口フラスコに、N-メチルピロリドン250g、及び3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール49.5g(デグサ社製)を加えた。攪拌下、N-エチルピロリドン80g、及びテトラヒドロフタル酸無水物152.2g(リカジッドTH、新日本理化社製)を2時間かけて滴下した。その後、40℃で1時間攪拌後、100℃で12時間反応させた。室温に冷却後、反応液を強攪拌下のイオン交換

水 1. 2 L 中に投入し、目的物を晶析させた。イソプロパノール／ヘキサン（2／8（質量比））で洗浄し濾取、乾燥することで下記構造の化合物 T-3 を 1.21.1 g 得た。

[化16]

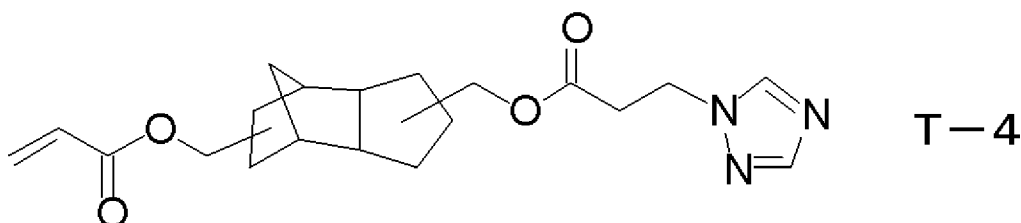


[0177]（合成例 4）

<化合物 T-4 の合成>

還流管、及び温度計を備えた 1,000 mL の 3 口フラスコに、t-ブチルメチルケトン 250 g、1,2,4-トリアゾール 34.5 g（純正化学工業社製）、ジシクロペンタニルジメタノールジアクリレート 145.7 g（A-DCP、新中村化学工業社製）、及び 2,4-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール 1.9 g（PN-01、大内新興化学工業社製）を加えた。40℃で 1 時間攪拌後、80℃で 52 時間反応させた。室温に冷却後、有機溶媒を減圧濃縮により除去することで下記構造の化合物 T-4 を 178 g 得た。

[化17]



[0178]（合成例 5）

<カルボキシル基含有高分子化合物 B-4（酸変性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 500 mL の 3 口丸底フラスコ内に、リンゴ酸 2.41 g（0.018 モル）、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（DMPA）5.23 g（0.039 モル）、及びグリセ

ロールモノメタクリレート 17.78 g (0.111 mol) をシクロヘキサノン 74 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) 30.03 g (0.12 mol)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 5.05 g (0.03 mol)、2,6-ジ-*t*-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時間加熱撹拌した。その後、メチルアルコール 9.61 mL にて希釈して30分間撹拌し、165 g のカルボキシル基含有高分子化合物 B-4 溶液 (固形分 45 質量%) を得た。

得られたカルボキシル基含有高分子化合物 B-4 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、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。

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 TSK gel HZM-M 1 本を使用し、200  $\mu$ 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 254 nm) 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 JIS K2605 に準拠して測定することにより求めた。

#### [0179] (合成例 6)

<カルボキシル基含有高分子化合物 B-5 (酸変性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、及び撹拌機を備えた 500 mL の 3 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 (DMBA) 32.00 g

(0.216モル)と、ポリプロピレングリコール(分子量1,000)(PPG1000)9.00g(0.009モル)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118mL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)37.54g(0.15モル)、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン0.1g、及びネオスタンU-600(日東化成社製)0.2gを添加し、75℃で5時間攪拌した後、メチルアルコール9.61g添加した。その後、エチレン性不飽和基含有エポキシ化合物としてのグリシジルメタクリレート(GMA)17.91g(0.126)と触媒としてのトリフェニルフォスフィン5,000ppmとを更に添加し、110℃で5時間攪拌した後、室温まで冷却し、214gのカルボキシル基含有高分子化合物B-5溶液を得た。

得られたカルボキシル基含有高分子化合物B-5溶液は、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。

#### [0180] (実施例1)

##### <感光性組成物塗布液1の調製>

下記の各成分を混合し、感光性組成物塗布液1(感光性ソルダーレジスト組成物塗布液)を調製した。

-----  
-----

・ZFR-1776(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:65質量%メトキシプロピルアセテート溶液)(B-1)

32.3質量部

・化合物T-1

0.8質量部

・着色顔料:HELIOGEN BLUE D7086(BASF社製)

## 0.021 質量部

- ・着色顔料：Pariotol Yellow D0960 (BASF社製)

## 0.006 質量部

- ・分散剤：ソルスパース24000GR (ループリゾール社製)

## 0.22 質量部

- ・重合性化合物：DCP-A (共栄社化学社製)

## 5.3 質量部

- ・開始剤：イルガキュア907 (BASF社製)

## 0.6 質量部

- ・増感剤：DETX-S (日本化薬株式会社製)

## 0.005 質量部

- ・反応助剤：EAB-F (保土ヶ谷化学社製)

## 0.019 質量部

- ・硬化剤：メラミン (和光純薬社製)

## 0.16 質量部

- ・熱架橋剤：エポトートYDF-170

## 2.9 質量部

(新日鐵化学社製、オキシラン基を有する化合物 (ビスフェノールF型エポキシ樹脂))

- ・フィラー：SOC2 (アドマテックス社製)

## 8.0 質量部

- ・イオントラップ剤：IXE-6107 (東亜合成社製)

## 0.82 質量部

- ・塗布助剤：メガファックF-780F

## 0.2 質量部

(DIC社製：30質量%メチルエチルケトン溶液)

・エラストマー：エスペル 1 6 1 2

2. 7 質量部

・シクロヘキサノン（溶媒）

3 8. 7 質量部

[0181] <感光性ソルダーレジストフィルム 1 の作製>

支持体として、厚み  $25\ \mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレートフィルム（PET）を用い、該支持体上に前記感光性組成物塗布液 1 をバーコーターにより、乾燥後の感光層の厚みが約  $30\ \mu\text{m}$  になるように塗布し、 $80^\circ\text{C}$ 、30 分間熱風循環式乾燥機中で乾燥させ、感光性ソルダーレジストフィルム 1 を作製した。

[0182] <永久パターンの形成>

ー積層体の調製ー

基材として、表面に化学研磨処理を施した配線形成済みの銅張積層板（スルーホールなし、銅厚み  $12\ \mu\text{m}$  のプリント配線板）を用いた。該銅張積層板上に、前記感光性ソルダーレジストフィルム 1 の感光層が前記銅張積層板に接するようにして、真空ラミネータ（株式会社名機製作所製、MVLP500）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、圧着温度  $90^\circ\text{C}$ 、圧着圧力  $0.4\ \text{MPa}$ 、ラミネート速度  $1\ \text{m/分間}$  とした。

前記得られた積層体について、以下に示す評価方法で、レジストパターンを形成した。

[0183] ー露光工程ー

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、 $405\ \text{nm}$  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  $40\ \text{mJ/cm}^2$  を照射し露光し、前記感光層の

一部の領域を硬化させた。

[0184] ー現像工程ー

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、0.18MPa（1.8kgf/cm<sup>2</sup>）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。

[0185] 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、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。

[0186] <評価方法>

以下に示す評価方法で、パターン側面の平滑性、絶縁性、耐熱衝撃性（耐クラック性）、及び耐メッキ性を評価した。結果を表1に示す。

[0187] ーパターン側面の平滑性ー

前記現像工程において形成した永久パターンの側面を走査型電子顕微鏡（SEM）により撮影し、パターン側面の平滑性を以下の評価基準により評価した。

[評価基準]

○：パターン側面が平滑であり、パターン形状に優れる。

○△：パターン側面にやや凹凸が観察されるが、良好なパターン形状である。

△：パターン側面に凹凸があり、パターン形状にやや劣る。

×：パターン側面に凝集物が見られ、パターン形状に劣る。

[0188] ー絶縁性ー

厚み12μmの銅箔をガラスエポキシ基材に積層したプリント基板の銅箔にエッチングを施して、ライン幅/スペース幅が50μm/50μmであり

、互いのラインが接触しておらず、互いに対向した同一面上の楕形電極を得た。この基板の楕形電極上に感光性ソルダーレジストフィルム 1 を前記積層体の調製方法に記載の方法と同様にして積層し、最適露光量 ( $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1 \text{ J} / \text{cm}^2$ ) で露光を行った。次いで、常温で 1 時間静置した後、 $30^\circ\text{C}$  の 1 質量%炭酸ナトリウム水溶液にて 60 秒間スプレー現像を行い、更に  $80^\circ\text{C}$  で 10 分間加熱 (乾燥) した。続いて、株式会社オーク製作所製の紫外線照射装置を使用して  $1 \text{ J} / \text{cm}^2$  のエネルギー量で感光層に対する紫外線照射を行った。更に感光層を  $150^\circ\text{C}$  で 60 分間加熱処理を行うことにより、厚み  $25 \mu\text{m}$  のソルダーレジストを形成した評価用基板を得た。

加熱後の評価用積層体の楕形電極間に電圧が印加されるように、ポリテトラフルオロエチレン製のシールド線を Sn/Pb はんだによりそれらの楕形電極に接続した後、評価用積層体に 5 V の電圧を印可した状態で、該評価用積層体を  $130^\circ\text{C}$ 、85%RH の超加速高温高湿寿命試験 (HAST) 槽内に 200 時間静置した。その後の評価用積層体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 倍の金属顕微鏡により観察し、以下の評価基準により評価した。

[評価基準]

- ◎ : マイグレーションの発生が確認できず、絶縁性に優れる
- : マイグレーションの発生が銅上僅かに確認されるが、絶縁性は良好である
- △ : マイグレーションが SR (ソルダーレジスト) 中に僅かに確認されるが、絶縁性はやや良好である
- △ : マイグレーションの発生が確認され、絶縁性にやや劣る
- × : 電極間が短絡し、絶縁性に劣る

[0189] ー耐クラック性ー

厚み  $12 \mu\text{m}$  の銅箔をガラスエポキシ基材に積層したプリント基板上に感光性ソルダーレジストフィルム 1 を前記積層体の調製方法に記載の方法と同様にして積層し、2 mm 角フォトマスクを介し、オーク製作所社製 HMW-

201GX型露光機を使用して、2mm角パターンが形成できる最適露光量（ $300\text{ mJ} / \text{cm}^2 \sim 1\text{ J} / \text{cm}^2$ ）で露光を行った。次いで、常温で1時間静置した後、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液にて60秒間スプレー現像を行い、更に80℃で10分間加熱（乾燥）した。続いて、オーク製作所製紫外線照射装置を使用して $1\text{ J} / \text{cm}^2$ のエネルギー量で感光層に対する紫外線照射を行った。更に感光層を150℃で60分間加熱処理を行うことにより、2mm角の矩形開口部を有する厚み25 $\mu\text{m}$ のソルダーレジストを形成した評価用基板を得た。

得られた基板を-65℃の大気中に15分間晒した後、次いで150℃の大気中に15分間晒した後、再度-65℃の大気中に晒す熱サイクルを1,000回繰り返した。熱サイクルを通した評価用基板のソルダーレジスト上のひび及び剥離程度を光学顕微鏡により観察し、下記評価基準により評価した。

[評価基準]

- ◎ : ソルダーレジストにひび、剥れ、歪みがなく、強靱性に優れる
- : ソルダーレジストに僅かに歪みがあるものの、強靱性は良好である
- △ : ソルダーレジストに僅かにひびがあるものの、強靱性はやや良好である
- △ : ソルダーレジストに僅かにひび、剥れがあり、強靱性にやや劣る
- × : ソルダーレジストに明らかなひび、剥れがあり、強靱性が劣る

[0190] ー耐メッキ性ー

前記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℃の硫酸ニッケル／希硫酸溶液中に40分間浸漬してメッキ処理を行った後、目視により永久パターンにおける硬化膜のめくれ、剥がれを観察し、下記基準に基づいて、耐メッキ性の評価を行った。

[評価基準]

- ◎ : 硬化膜にめくれ、剥がれがなく、耐メッキ性に極めて優れる

○：硬化膜の一部に変色があるが、実用上問題とならず、耐メッキ性に優れる

△：硬化膜にめくれがあり、耐メッキ性に劣る

×：硬化膜に浮き（剥がれ）が観られ、耐メッキ性に極めて劣る

[0191]（実施例2）

実施例1において、ZFR-1176（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）（B-1）をCyclomer P 200HM（ダイセル化学社製、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）（B-2）に代えた（固形分における含有量を同じにした）以外は、実施例1と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0192]（実施例3）

実施例1において、ZFR-1176（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）（B-1）をUXE-3024（日本化薬社製、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂）（B-3）に代えた（固形分における含有量を同じにした）以外は、実施例1と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例1と同様にして評価を行った。結果を表1に示す。

[0193]（実施例4）

実施例1において、ZFR-1176（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）（B-1）を合成例5で合成したカルボキシル基含有高分子化合物（酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂）（B-4）に代えた（固形分における含有量を同じにした）以外は、実施例1と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0194] (実施例 5)

実施例 4 において、化合物 T-1 を化合物 T-2 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0195] (実施例 6)

実施例 4 において、化合物 T-1 を化合物 T-3 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0196] (実施例 7)

実施例 4 において、化合物 T-1 を化合物 T-4 に代えた以外は、実施例 4 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0197] (実施例 8)

実施例 5 において、化合物 T-2 の配合量を感光性組成物塗布液の固形分に対して 1.7 質量%から 3.0 質量%に変えた以外は、実施例 5 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0198] (実施例 9)

実施例 5 において、熱架橋剤としてのエポトート YDF-170（新日鐵化学社製、オキシラン基を有する化合物（ビスフェノール F 型エポキシ樹脂））を ETERNACOLL OXBP（宇部興産社製、オキセタニル基を有する化合物）に代えた以外は、実施例 5 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0199]（実施例 10）

実施例 5 において、熱架橋剤としてのエポトート YDF-170（新日鐵化学社製、オキシラン基を有する化合物（ビスフェノール F 型エポキシ樹脂））をスミジュール BL3175（住化バイエルウレタン社製、ブロックイソシアネート基を有する化合物）に代えた以外は、実施例 5 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0200]（実施例 11）

実施例 5 において、熱架橋剤としてのエポトート YDF-170（新日鐵化学社製、オキシラン基を有する化合物（ビスフェノール F 型エポキシ樹脂））を YSLV-120TE（新日鐵化学社製、オキシラン基を有する化合物）に代えた以外は、実施例 5 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0201]（実施例 12）

実施例 1 において、ZFR-1176（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）（B-1）を合成例 6 で合成したカルボキシル基含有高分子化合物（酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂）（B-5）に代えた（固形分における含有量を同じにした）以外は、実施例 1

と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0202] (比較例 1)

実施例 1 において、T-1 化合物、及び熱架橋剤を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0203] (比較例 2)

実施例 1 において、T-1 化合物を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0204] (比較例 3)

実施例 1 において、T-1 化合物を I X E 6 1 0 7 (東亜合成社製、無機イオン交換体) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

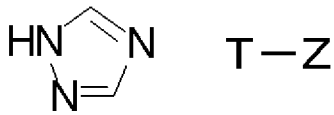
得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0205] (比較例 4)

実施例 1 において、T-1 化合物を下記構造の化合物 T-Z (1, 2, 4-トリアゾール) に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[化18]



[0206] (比較例 5)

実施例 1 において、熱架橋剤を配合しない以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムを作製した。

得られた感光性組成物塗布液、及び感光性ソルダーレジストフィルムについて、実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 1 に示す。

[表1]

|        | トリアゾール化合物 |              | カルボキシル基<br>含有<br>高分子化合物 | 熱架橋剤       | パターン側面<br>の平滑性 | 絶縁性 | 耐クラック性 | 耐メッキ性 |
|--------|-----------|--------------|-------------------------|------------|----------------|-----|--------|-------|
|        | 種類        | 含有量<br>(質量%) |                         |            |                |     |        |       |
| 実施例 1  | T-1       | 1.7          | B-1                     | YDF-170    | ○              | ○△  | ○△     | ○     |
| 実施例 2  | T-1       | 1.7          | B-2                     | YDF-170    | ○              | ◎   | ○△     | ◎     |
| 実施例 3  | T-1       | 1.7          | B-3                     | YDF-170    | ○              | ○   | ○      | ○     |
| 実施例 4  | T-1       | 1.7          | B-4                     | YDF-170    | ○              | ○   | ◎      | ◎     |
| 実施例 5  | T-2       | 1.7          | B-4                     | YDF-170    | ○              | ◎   | ◎      | ◎     |
| 実施例 6  | T-3       | 1.7          | B-4                     | YDF-170    | ○              | ○   | ◎      | ◎     |
| 実施例 7  | T-4       | 1.7          | B-4                     | YDF-170    | ○              | ○   | ○      | ◎     |
| 実施例 8  | T-2       | 3.0          | B-4                     | YDF-170    | ○              | ◎   | ◎      | ◎     |
| 実施例 9  | T-2       | 1.7          | B-4                     | OXBP       | ○△             | ○   | ○△     | ◎     |
| 実施例 10 | T-2       | 1.7          | B-4                     | BL3175     | ○△             | ○△  | ◎      | ◎     |
| 実施例 11 | T-2       | 1.7          | B-4                     | YSLV-120TE | ○              | ◎   | ○      | ◎     |
| 実施例 12 | T-1       | 1.7          | B-5                     | YDF-170    | ○              | ○   | ○      | ○     |
| 比較例 1  | —         | —            | B-1                     | —          | △              | ×   | ×      | ×     |
| 比較例 2  | —         | —            | B-1                     | YDF-170    | △              | △   | △      | ○     |
| 比較例 3  | —         | —            | B-1                     | YDF-170    | △              | ○△  | ×      | ○     |
| 比較例 4  | T-Z       | 1.7          | B-1                     | YDF-170    | △              | ○△  | ○      | △     |
| 比較例 5  | T-1       | 1.7          | B-1                     | —          | ○△             | △   | ×      | ×     |

ただし、表 1 中、トリアゾール化合物の含有量（質量%）は、感光性組成物塗布液の固形分に対する含有量である。

[0207] 実施例 1 ～ 12 は、絶縁性、耐メッキ性、パターン側面の平滑性、及び耐クラック性に優れる結果となった。トリアゾール化合物として化合物 T-2 を用いた場合には、絶縁性が非常に優れる結果となった。また、カルボキシル基含有高分子化合物として、B-4、即ち、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂を用いた場合には、耐クラック性が優れる結果となった。

。また、熱架橋剤として、オキシラン基を有する化合物を用いた場合には、パターン側面の平滑性が優れる結果となった。

[0208] 比較例 1 では、絶縁性、耐メッキ性、パターン側面の平滑性、及び耐クラック性のいずれもが、実施例よりも非常に劣っていた。

トリアゾール化合物を含有しない比較例 2 では、実施例に比べ、絶縁性、パターン側面の平滑性、及び耐クラック性が劣っていた。

無機イオントラップ剤を用いた比較例 3 では、実施例に比べ、耐メッキ性は同等であるものの、パターン側面の平滑性は劣っており、耐クラック性は非常に劣っていた。

トリアゾール化合物として 1, 2, 4-トリアゾールを用いた比較例 4 では、実施例と比べ、パターン側面の平滑性、耐メッキ性が劣っていた。

熱架橋剤を含有しない比較例 5 では、絶縁性、耐クラック性、耐メッキ性が劣っている結果となった。

[0209] 実施例 1 ～ 12 においてパターン側面の平滑性が向上することは、比較例 1 ～ 4 では得られていない効果であり、かつ感光性組成物にトリアゾール化合物を用いる従来技術においても知られていない効果である。

[0210] 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 > ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを含有することを特徴とする感光性組成物である。

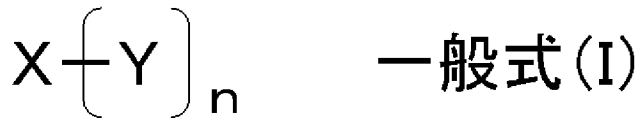
< 2 > 更にカルボキシル基含有高分子化合物を含有する前記< 1 >に記載の感光性組成物である。

< 3 > カルボキシル基含有高分子化合物が、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂である前記< 2 >に記載の感光性組成物である。

< 4 > 熱架橋剤が、環状エーテル基、ブロックイソシアネート基、オキサゾリル基、及びエチレンカーボネート基から選択される少なくとも一種の官能基を有する化合物である前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の感光性組成物である。

<5> ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物が、下記一般式（I）で表される化合物である前記<1>から<4>のいずれかに記載の感光性組成物である。

[化19]



ただし、前記一般式（I）中、Xは、トリアゾール環を表す。Yは、ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかを有する有機基を表す。nは、1～3の整数を表す。なお、nが2～3の時には、Yは、同一であってもよく、異なってもよい。

<6> 一般式（I）におけるYが、下記一般式（II）で表される基である前記<5>に記載の感光性組成物である。

[化20]



ただし、前記一般式（II）中、Y<sub>1</sub>は、炭素数2～25のm+1価の有機基を表す。Z<sub>1</sub>は、カルボキシル基、アクリロイルオキシ基、及びメタクリロイルオキシ基のいずれかを表す。mは、1～2の整数を表す。なお、mが2の時には、Z<sub>1</sub>は、同一であってもよく、異なってもよい。

<7> 熱架橋剤が、オキシラン基を有する化合物である前記<1>から<6>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<8> 前記<1>から<7>のいずれかに記載の感光性組成物を含有することを特徴とする感光性ソルダーレジスト組成物である。

<9> 支持体と、該支持体上に、前記<8>に記載の感光性ソルダーレジスト組成物が積層されてなる感光層と、を有することを特徴とする感光性ソルダーレジストフィルムである。

<10> 前記<8>に記載の感光性ソルダーレジスト組成物を、基体の

表面に塗布し、乾燥して感光層を積層して積層体を形成した後、露光し、現像することを特徴とする永久パターン形成方法である。

< 1 1 > 前記< 1 0 >に記載の永久パターン形成方法により形成されることを特徴とする永久パターンである。

< 1 2 > 前記< 1 0 >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。

### 産業上の利用可能性

[0211] 本発明の感光性組成物は、絶縁性、耐メッキ性、パターン側面の平滑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。

本発明の感光性ソルダーレジストフィルムは、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、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用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] ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを含有することを特徴とする感光性組成物。
- [請求項2] 更にカルボキシル基含有高分子化合物を含有する請求項1に記載の感光性組成物。
- [請求項3] カルボキシル基含有高分子化合物が、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂である請求項2に記載の感光性組成物。
- [請求項4] 熱架橋剤が、環状エーテル基、ブロックイソシアネート基、オキサゾリル基、及びエチレンカーボネート基から選択される少なくとも一種の官能基を有する化合物である請求項1から3のいずれかに記載の感光性組成物。
- [請求項5] ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかとトリアゾール環とを有する化合物が、下記一般式（I）で表される化合物である請求項1から4のいずれかに記載の感光性組成物。

[化1]



ただし、前記一般式（I）中、Xは、トリアゾール環を表す。Yは、ラジカルと反応可能な基及び熱架橋剤と反応可能な基の少なくともいずれかを有する有機基を表す。nは、1～3の整数を表す。なお、nが2～3の時には、Yは、同一であってもよく、異なってもよい。

- [請求項6] 一般式（I）におけるYが、下記一般式（II）で表される基である請求項5に記載の感光性組成物。

[化2]



ただし、前記一般式（I I）中、 $Y_1$ は、炭素数2～25の $m+1$ 価の有機基を表す。 $Z_1$ は、カルボキシル基、アクリロイルオキシ基、及びメタクリロイルオキシ基のいずれかを表す。 $m$ は、1～2の整数を表す。なお、 $m$ が2の時には、 $Z_1$ は、同一であってもよく、異なってもよい。

- [請求項7] 熱架橋剤が、オキシラン基を有する化合物である請求項1から6のいずれかに記載の感光性組成物。
- [請求項8] 請求項1から7のいずれかに記載の感光性組成物を含有することを特徴とする感光性ソルダーレジスト組成物。
- [請求項9] 支持体と、該支持体上に、請求項8に記載の感光性ソルダーレジスト組成物が積層されてなる感光層と、を有することを特徴とする感光性ソルダーレジストフィルム。
- [請求項10] 請求項8に記載の感光性ソルダーレジスト組成物を、基体の表面に塗布し、乾燥して感光層を積層して積層体を形成した後、露光し、現像することを特徴とする永久パターン形成方法。
- [請求項11] 請求項10に記載の永久パターン形成方法により形成されることを特徴とする永久パターン。
- [請求項12] 請求項10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。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051878

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01) i, G03F7/004(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

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<br>Y    | JP 10-20493 A (Ciba-Geigy Japan Ltd.),<br>23 January 1998 (23.01.1998),<br>claims; paragraphs [0049] to [0075]<br>& US 6399277 B1 & EP 909407 A<br>& WO 1998/000759 A1 & DE 69702767 D<br>& DE 69702767 T & AU 3259797 A<br>& CA 2253242 A & AT 195378 T<br>& TW 448191 B & KR 10-2000-0022549 A<br>& CN 1223727 A | 1-2, 4-5, 7-12<br>3   |
| X<br>Y    | JP 10-115921 A (Fujitsu Ltd.),<br>06 May 1998 (06.05.1998),<br>claims; paragraphs [0044] to [0071] (example<br>17)<br>& US 5972562 A                                                                                                                                                                               | 1-2, 4-5, 7-12<br>3   |

☒ 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  
05 March, 2012 (05.03.12)

Date of mailing of the international search report  
13 March, 2012 (13.03.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051878

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP 10-115919 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.),<br>06 May 1998 (06.05.1998),<br>claims; paragraphs [0127] to [0171]<br>& EP 822448 A1 & DE 69703419 D<br>& DE 69703419 T  | 1-2, 4-5, 8-12<br>3   |
| X<br>Y    | WO 2009/151012 A1 (Asahi Kasei E-materials<br>Corp.),<br>17 December 2009 (17.12.2009),<br>claims; paragraphs [0134] to [0200]<br>& CN 101809064 A & KR 10-2010-0063748 A | 1, 8-12<br>3          |
| Y         | JP 2010-117452 A (Toyo Ink Manufacturing Co.,<br>Ltd.),<br>27 May 2010 (27.05.2010),<br>claims<br>(Family: none)                                                          | 3                     |
| A         | JP 6-43638 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>18 February 1994 (18.02.1994),<br>entire text<br>(Family: none)                                                              | 1-12                  |

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

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

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<br>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<br>請求項の番号    |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| X               | JP 10-20493 A（日本チバガイギー株式会社）1998.01.23, [特許請求の範囲], [0049]-[0075] & US 6399277 B1 & EP 909407 A & WO                                             | 1-2, 4-5,<br>7-12 |
| Y               | 1998/000759 A1 & DE 69702767 D & DE 69702767 T & AU 3259797 A & CA 2253242 A & AT 195378 T & TW 448191 B & KR 10-2000-0022549 A & CN 1223727 A | 3                 |
| X               | JP 10-115921 A（富士通株式会社）1998.05.06, [特許請求の範囲], [0044]-[0071]（実施例 17） & US 5972562 A                                                             | 1-2, 4-5,<br>7-12 |
| Y               |                                                                                                                                                | 3                 |

☒ 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                                                 | の日の後に公表された文献                                                         |
| 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                | 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの       |
| 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                        | 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                       |
| 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」同一パテントファミリー文献                                                     |
| 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                      |

国際調査を完了した日

0 5 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 3 . 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）

中村 博之

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

2 H

3 7 0 9

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                         |                   |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号    |
| X                     | JP 10-115919 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1998.05.06, [特許請求の範囲], [0127]-[0171] & EP | 1-2, 4-5,<br>8-12 |
| Y                     | 822448 A1 & DE 69703419 D & DE 69703419 T                                               | 3                 |
| X                     | WO 2009/151012 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2009.12.17,                                         | 1, 8-12           |
| Y                     | [特許請求の範囲], [0134]-[0200] & CN 101809064 A & KR<br>10-2010-0063748 A                     | 3                 |
| Y                     | JP 2010-117452 A (東洋インキ製造株式会社) 2010.05.27, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)                          | 3                 |
| A                     | JP 6-43638 A (富士写真フイルム株式会社) 1994.02.18, 全文 (ファミリーなし)                                    | 1-12              |