

(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2005-292734

(P2005-292734A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005.10.20)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/004	G03F 7/004 503Z	2H025
G03F 7/11	G03F 7/004 512	5E339
H05K 3/06	G03F 7/11 501	
	G03F 7/11 502	
	H05K 3/06 J	
審査請求 未請求 請求項の数 47 O L (全 81 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-111503 (P2004-111503)
 (22) 出願日 平成16年4月5日(2004.4.5)

(71) 出願人 000005201
 富士写真フイルム株式会社
 神奈川県南足柄市中沼210番地
 (74) 代理人 100074675
 弁理士 柳川 泰男
 (72) 発明者 若田 裕一
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 高橋 秀知
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
 真フイルム株式会社内
 (72) 発明者 佐藤 守正
 静岡県富士宮市大中里200番地 富士写
 真フイルム株式会社内

最終頁に続く

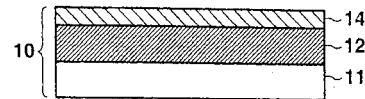
(54) 【発明の名称】 感光性転写シート、感光性積層体、画像パターン形成方法、及び配線パターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 容易に画像内に厚みが異なる所望のパターン形成が可能な感光性転写シートおよび感光性積層体を提供する。

【解決手段】 支持体上に、バインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含む第一感光層、バインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含み第一感光層の光感度よりも相対的に高い光感度を有する第二感光層を、この順序で積層し、第一感光層と第二感光層との少なくとも一方のバインダーとして、増感官能基を有するポリマーを用いる。増感官能基は、分子量1000以下の増感色素から一価の原子または基を一個除いた原子団に相当する。感光性積層体は、基体上に、上記第二感光層、上記第一感光層の順序で積層する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に、バインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含む第一感光層、バインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含み第一感光層の光感度よりも相対的に高い光感度を有する第二感光層がこの順序で積層されており、第一感光層と第二感光層との少なくとも一方のバインダーが増感官能基を有するポリマーであり、増感官能基が分子量 1000 以下の増感色素から一価の原子または基を一個除いた原子団に相当することを特徴とする感光性転写シート。

【請求項 2】

増感官能基を有するポリマーが、300乃至500nmの範囲に吸収極大波長を有する請求項 1 に記載の感光性転写シート。

10

【請求項 3】

分子量 1000 以下の増感色素が、シアニン色素、メロシアニン色素、キサントレン色素、フェノチアジン色素、アクリジン色素、アントラキノン色素、アクリドン色素、クマリロン色素、アニリン色素およびスクアリリウム色素からなる群より選ばれる請求項 1 に記載の感光性転写シート。

【請求項 4】

第二感光層のバインダーが、増感官能基を有するポリマーである請求項 1 に記載の感光性転写シート。

【請求項 5】

増感官能基を有するポリマーが、増感官能基を有する繰り返し単位およびカルボキシル基を有する繰り返し単位を有するコポリマーである請求項 1 に記載の感光性転写シート。

20

【請求項 6】

増感官能基を有するポリマーが、増感官能基を有する繰り返し単位、カルボキシル基を有する繰り返し単位および芳香族基を有する繰り返し単位を有するコポリマーである請求項 5 に記載の感光性転写シート。

【請求項 7】

第一感光層と第二感光層との間にバリアー層が配置されている請求項 1 に記載の感光性転写シート。

【請求項 8】

バリアー層が、水もしくは炭素原子数 1 ~ 4 の低級アルコールに対して親和性を示す樹脂を主成分として含む請求項 7 に記載の感光性転写シート。

30

【請求項 9】

バリアー層が、水もしくは炭素原子数 1 ~ 4 の低級アルコールに対して可溶性の樹脂を主成分として含む請求項 7 もしくは 8 に記載の感光性転写シート。

【請求項 10】

バリアー層が、0.1 ~ 5 μm の範囲の厚みを有する請求項 7 から 9 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 11】

第一感光層の光感度を 1 とした場合、第二感光層の光感度が 2 ~ 200 の範囲にある請求項 1 から 10 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

40

【請求項 12】

第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量 A と第一感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量 B との A / B で表される比が、0.005 ~ 0.5 の範囲にある請求項 1 から 11 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 13】

第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量 A と第一感光層の硬化が始まるまでに必要な光エネルギー量 C との C / A で表される比が、1 ~ 10 の範囲になる請求項 1 から 12 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 14】

50

第一感光層と第二感光層のそれぞれが増感官能基を有するポリマーを含む請求項 1 から 13 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 15】

第二感光層に含有されている増感官能基を有するポリマー中の増感官能基の数が、第一感光層に含有されている増感官能基を有するポリマー中の増感官能基の数よりも多い請求項 14 に記載の感光性転写シート。

【請求項 16】

第二感光層に含有されている光重合開始剤の量が第一感光層に含有されている光重合開始剤の量よりも多い請求項 1 から 15 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 17】

第二感光層に含有されている重合性化合物の量が第一感光層に含有されている重合性化合物の量よりも多い請求項 1 から 16 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 18】

第一感光層が、1 ~ 100 μm の範囲の厚みを有し、かつその厚みが第二感光層の厚みよりも大きい請求項 1 から 17 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 19】

第二感光層が、0.1 ~ 15 μm の範囲の厚みを有する請求項 1 から 18 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 20】

支持体が合成樹脂製で、かつ透明である請求項 1 から 19 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 21】

支持体が長尺支持体である請求項 1 から 20 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 22】

第二感光層の上に保護フィルムが配置されている請求項 1 から 21 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 23】

長尺体であって、ロール状に巻かれている請求項 1 から 22 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 24】

プリント配線板製造用である請求項 1 から 23 のうちのいずれかの項に記載の感光性転写シート。

【請求項 25】

基体上に、バインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含む第二感光層、そしてバインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含み、第二感光層の光感度よりも相対的に低い光感度を示す第一感光層がこの順に積層されており、第一感光層と第二感光層との少なくとも一方のバインダーが増感官能基を有するポリマーであり、増感官能基が分子量 1000 以下の増感色素から一価の原子または基を一個除いた原子団に相当することを特徴とする感光性転写シート。

【請求項 26】

増感官能基を有するポリマーが、300 乃至 500 nm の範囲に吸収極大波長を有する請求項 25 に記載の感光性積層体。

【請求項 27】

分子量 1000 以下の増感色素が、シアニン色素、メロシアニン色素、キサントン色素、フェノチアジン色素、アクリジン色素、アントラキノン色素、アクリドン色素、クマリン色素、アニリン色素およびスクアリリウム色素からなる群より選ばれる請求項 25 に記載の感光性積層体。

【請求項 28】

第二感光層のバインダーが、増感官能基を有するポリマーである請求項 25 に記載の感

10

20

30

40

50

光性積層体。

【請求項 29】

増感官能基を有するポリマーが、増感官能基を有する繰り返し単位およびカルボキシル基を有する繰り返し単位を有するコポリマーである請求項 25 に記載の感光性積層体。

【請求項 30】

増感官能基を有するポリマーが、増感官能基を有する繰り返し単位、カルボキシル基を有する繰り返し単位および芳香族基を有する繰り返し単位を有するコポリマーである請求項 29 に記載の感光性積層体。

【請求項 31】

第一感光層と第二感光層との間にバリアー層が配置されている請求項 25 に記載の感光性積層体。

【請求項 32】

バリアー層が、水もしくは炭素原子数 1 ~ 4 の低級アルコールに対して親和性を示す樹脂を主成分として含む請求項 31 に記載の感光性積層体。

【請求項 33】

バリアー層が、水もしくは炭素原子数 1 ~ 4 の低級アルコールに対して可溶性の樹脂を主成分として含む請求項 31 もしくは 32 に記載の感光性積層体。

【請求項 34】

基体がプリント配線板形成用基板である請求項 25 から 33 のうちのいずれかの項に記載の感光性積層体。

【請求項 35】

第一感光層の上に支持体が積層されている請求項 25 から 34 のうちのいずれかの項に記載の感光性積層体。

【請求項 36】

下記の工程を含む、基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された硬化樹脂層が存在する領域と硬化樹脂層が存在しない領域とから構成される画像パターンを形成する方法：

(1) 基板上に、請求項 1 に記載の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

(2) 積層体の第一感光層の側から所定の画像パターンの光照射を行い、その光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させる工程；

(3) 積層体から支持体を除去する工程；そして、

(4) 積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【請求項 37】

下記の工程を含む、基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された硬化樹脂層が存在する領域と硬化樹脂層が存在しない領域とから構成される画像パターンを形成する方法：

基板上に、請求項 1 に記載の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

積層体から支持体を除去する工程；

積層体の第一感光層の側から所定の画像パターンの光照射を行い、その光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させる工程；そして、

積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【請求項 38】

光照射をレーザ光の照射により行う請求項 36 または 37 に記載の方法。

【請求項 39】

下記の工程を含む、基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された樹脂層が存在する領域、第二感光層が硬化することにより形成された樹脂層が存在する領域、そして硬化樹脂層が存在しない領域から構成される画像パターンを形成する方法：

10

20

30

40

50

(1) 基板上に、請求項1に記載の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

(2) 積層体の第一感光層の側から、互いに相違する少なくとも二レベルの照射エネルギー量の光を照射する領域を規定する画像パターンにて光照射し、光照射エネルギー量が相対的に大きい光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させ、そして光照射エネルギー量が相対的に小さい光照射を受けた領域の第二感光層を硬化させる工程；

(3) 積層体から支持体を除去する工程；そして、

(4) 積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【請求項40】

下記の工程を含む、基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された樹脂層が存在する領域、第二感光層が硬化することにより形成された樹脂層が存在する領域、そして硬化樹脂層が存在しない領域から構成される画像パターンを形成する方法；

10

基板上に、請求項1に記載の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

積層体から支持体を除去する工程；

積層体の第一感光層の側から、互いに相違する少なくとも二レベルの照射エネルギー量の光を照射する領域を規定する画像パターンにて光照射し、光照射エネルギー量が相対的に大きい光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させ、そして光照射エネルギー量が相対的に小さい光照射を受けた領域の第二感光層を硬化させる工程；そして、

20

積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【請求項41】

光照射をレーザ光の照射により行う請求項39または40に記載の方法。

【請求項42】

下記の工程を含む、プリント配線板形成用基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されている領域と基板表面が露出している領域とから構成される配線パターンを形成する方法；

(1) 基板上に、請求項1に記載の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

30

(2) 積層体の第一感光層の側から所定の配線パターンの光照射を行い、その光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させる工程；

(3) 積層体から支持体を除去する工程；そして、

(4) 積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【請求項43】

下記の工程を含む、プリント配線板形成用基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されている領域と基板表面が露出している領域とから構成される配線パターンを形成する方法；

基板上に、請求項1に記載の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

40

積層体から支持体を除去する工程；

積層体の第一感光層の側から所定の配線パターンの光照射を行い、その光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させる工程；そして、

積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【請求項44】

光照射をレーザ光の照射により行う請求項42または43に記載の方法。

【請求項45】

下記の工程を含む、ホール部を有するプリント配線板形成用基板上に、第一感光層と第二感光層が共に硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されているホール部、第二感光層が硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されている領域、そして基板

50

表面が露出している領域とから構成される配線パターンを形成する方法：

(1) 基板上に、請求項1に記載の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

(2) 積層体の第一感光層の側から、ホール部には、光照射エネルギー量が相対的に大きい光照射を与えて第一感光層と第二感光層とを共に硬化させ、そして配線形成領域には、光照射エネルギー量が相対的に小さい光照射を与えて第二感光層を硬化させるような画像パターンの光照射を行う工程；

(3) 積層体から支持体を除去する工程；そして、

(4) 積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【請求項46】

下記の工程を含む、ホール部を有するプリント配線板形成用基板上に、第一感光層と第二感光層が共に硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されているホール部、第二感光層が硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されている領域、そして基板表面が露出している領域とから構成される配線パターンを形成する方法：

基板上に、請求項1に記載の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

積層体から支持体を除去する工程；

積層体の第一感光層の側から、ホール部には、光照射エネルギー量が相対的に大きい光照射を与えて第一感光層と第二感光層とを共に硬化させ、そして配線形成領域には、光照射エネルギー量が相対的に小さい光照射を与えて第二感光層を硬化させるような画像パターンの光照射を行う工程；そして、

積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【請求項47】

光照射をレーザ光の照射により行う請求項45または46に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性転写シート、感光性積層体、画像パターン形成方法、及び配線パターン形成方法に関する。本発明は、特にプリント配線板製造用として有用な感光性転写シート、積層体、そして該感光性転写シートもしくは積層体を用いてプリント配線板の配線パターンを形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

支持体と感光層とを有する感光性転写シートは、プリント配線板、カラーフィルターや柱材、リブ材、スペーサー、隔壁などのディスプレイ用部材、印刷版、ホログラム、マイクロマシン、ブルーフなどの各種の画像形成材料などの製造のための画像様パターン形成材料として広く利用されている。

【0003】

プリント配線板の製造分野においては、配線パターンを、透明支持体（例えばポリエチレンテレフタレート）と、その支持体の上に形成された感光層とからなる感光性転写シート（ドライフィルムレジストとも言う）を用いたフォトリソ技術によって形成することが行われている。例えば、スルーホールを有するプリント配線板の製造の場合、プリント配線板形成用基板（例えば、銅張積層板）にスルーホールを形成し、スルーホール内側壁部に金属めっき層を形成した後、基板表面に感光性転写シートの感光層を重ね合わせて密着させ、配線パターン形成領域とスルーホール開口部を含む領域のそれぞれに光を所定のパターン状に照射して感光層を硬化させる。次いで、感光性転写シートの支持体を剥がし取り、配線パターン形成領域上の硬化領域及びスルーホール開口部領域上の硬化領域（テント膜と呼ばれている）以外の未硬化領域を現像液を利用して溶解除去した後、露出した金属層部分をエッチング処理し、その後硬化領域を除去することにより、基板表面に配線パターンを生成させることが行われている。

【0004】

上記のテント膜を用いて、スルーホール金属めっき層を保護する方法は、一般にテンディング法と呼ばれている。また多層構成のプリント配線板においてはビアホールと呼ばれる層間接続用のホールが設けられる場合があり、この場合にも同様に、配線パターン形成時には、テント膜によりビアホール部を保護することが必要である。

【0005】

近年、プリント配線板への高密度化の要求が高くなってきており、より高解像度が可能なフォトレジストフィルムが求められている。フォトレジストフィルムの解像度を高くするためには、その感光層の膜厚を薄くすることが有効である。しかし前述のように、感光層が硬化した硬化層はプリント配線板に形成されたスルーホール又はビアホールを保護する役割もあり、単純に感光層の膜厚を薄くしてしまうと、感光性樹脂組成物の未硬化領域を溶解除去する工程や露出した金属層部分をエッチング処理する工程で、このテント膜が破れてしまうという問題が発生する。

10

【0006】

これまでも高解像度のパターン形成が可能であって、破れにくいテント膜を形成できる感光性転写シートの開発が盛んに行われており、その成果が次のように開示されている。

【0007】

特許文献1には、カルボキシル基を有するバインダー成分、特定のビニルウレタン化合物と特定のアクリレート化合物とを含むモノマー成分、及び光重合開始剤からなる感光層を有する感光性転写シートが記載されている。

20

【0008】

特許文献2には、支持体の上に、アルカリ可溶性で、加熱による流動性が小さく、活性エネルギー線に感応する第一の感光層を設け、さらにその上にアルカリ可溶性で、加熱による流動性が大きく、活性エネルギー線に感応する第二の感光層を設けてなる二層の感光層を有する感光性転写シートが記載されている。この特許文献では、感光性転写シートの第二の感光層をスルーホール内に埋め込むことによりスルーホールの金属層を保護することができる」と説明されている。

【0009】

特許文献3には、支持体の上に第一の感光層と第二の感光層を有する感光性樹脂積層体であって、これらの二層が互いに異なるビニル共重合体を有し、かつ両層に特定の単官能モノマーを含む例が記載されており、その効果として、密着と解像が向上すると記載されている。

30

【0010】

特許文献4には、支持体の上に非粘着性の感光層と粘着性の感光層とを有するフォトレジスト、及びこれを用いるプリント配線板の形成方法が記載されており、その効果として、テント性と解像性が向上することが記載されている。

【0011】

特許文献5には、基材上に、光重合速度が互いに異なる少なくとも二層の光重合性層（厚みは25 μ m～2.5mm）を有し、基材に近い側の重合速度が速い印刷レリーフ製造用の感光板が開示されており、印刷面の基部が頂部よりも広くなるようなレリーフ像を形成する例が記載されている。

40

【0012】

【特許文献1】特開平10-142789号公報

【特許文献2】特開平8-54732号公報

【特許文献3】特開平10-111573号公報

【特許文献4】特開平3-17650号公報

【特許文献5】特公昭37-1306号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0013】

本発明の課題は、画像内に厚みが異なる所望のパターンを容易に形成することができる感光性転写シートおよび感光性積層体を提供することにある。

本発明の課題はまた、感光性転写シートあるいは感光性積層体を用いて、画像内に厚みが異なる所望のパターンを工業的に有利に形成することができる方法を提供することにもある。

本発明の課題は特に、プリント配線板の製造に有効で、薄層化により高解像度化が可能であり、破れにくいテント膜を形成することができる感光性転写シートを提供することにある。

本発明の課題はまた、感光性転写シートを用いて、スルーホールやビアホールなどのホール部を有するプリント配線板を工業的に有利に製造できる方法を提供することにもある。

10

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は第一に、支持体上に、バインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含む第一感光層、バインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含み第一感光層の光感度よりも相対的に高い光感度を有する第二感光層がこの順序で積層されており、第一感光層と第二感光層との少なくとも一方のバインダーが増感官能基を有するポリマーであり、増感官能基が、分子量1000以下の増感色素から一価の原子または基を一個除いた原子団に相当することを特徴とする感光性転写シートにある。

20

【0015】

増感官能基を有するポリマーは、300乃至500nmの範囲に吸収極大波長を有することが好ましく、380乃至450nmの範囲に吸収極大波長を有することが好ましい。

分子量1000以下の増感色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、キサントン色素、フェノチアジン色素、アクリジン色素、アントラキノン色素、アクリドン色素、クマリン色素、アニリン色素およびスクアリリウム色素からなる群より選ばれることが好ましい。

第二感光層のバインダーが、増感官能基を有するポリマーであることも好ましい。

増感官能基を有するポリマーは、増感官能基を有する繰り返し単位に加えて、他の繰り返し単位（例えば、カルボキシル基を有する繰り返し単位、芳香族基を有する繰り返し単位）を有するコポリマーであってもよい。

30

【0016】

上記の第一の発明の好ましい実施態様は次の通りである。

(1) 第一感光層と第二感光層との間にバリアー層が配置されている。

(2) バリアー層が、水もしくは炭素原子数1~4の低級アルコールに対して親和性を示す樹脂を主成分として含む。

(3) バリアー層が、水もしくは炭素原子数1~4の低級アルコールに対して可溶性の樹脂を主成分として含む。

(4) バリアー層が、0.1~5μmの範囲の厚みを有する。

(5) 第一感光層の光感度を1とした場合、第二感光層の光感度が2~200の範囲にある。

40

【0017】

(6) 第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Aと第一感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量BとのA/Bで表される比が、0.005~0.5の範囲にある。

(7) 第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Aと第一感光層の硬化が始まるまでに必要な光エネルギー量CとのC/Aで表される比が、1~10の範囲にある。

(8) 第一感光層と第二感光層のそれぞれが増感官能基を有するポリマーを含む。

(9) 第二感光層に含有されている増感官能基を有するポリマー中の増感官能基の数が第一感光層に含有されている増感官能基を有するポリマー中の増感官能基の数よりも多い

50

。

(10) 第二感光層に含有されている光重合開始剤の量が第一感光層に含有されている光重合開始剤の量よりも多い。

【0018】

(11) 第二感光層に含有されている重合性化合物の量が第一感光層に含有されている重合性化合物の量よりも多い。

(12) 第一感光層が、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有し、かつその厚みが第二感光層の厚みよりも大きい。

(13) 第二感光層が、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有する。

(14) 支持体が合成樹脂製で、かつ透明である。

10

(15) 支持体が長尺支持体である。

(16) 第二感光層の上に保護フィルムが配置されている。

(17) 長尺体であって、ロール状に巻かれている。

(18) プリント配線板製造用である。

【0019】

本発明は第二に、基体上に、バインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含む第二感光層、そしてバインダー、重合性化合物および光重合開始剤を含み、第二感光層の光感度よりも相対的に低い光感度を示す第一感光層がこの順に積層されており、第一感光層と第二感光層との少なくとも一方のバインダーが、増感官能基を有するポリマーであり、増感官能基が、分子量1000以下の増感色素から一価の原子または基を一個除いた原子団

20

【0020】

上記の第二の発明の好ましい実施態様は次の通りである。

(1) 第一感光層と第二感光層との間にバリアー層が配置されている。

(2) バリアー層が、水もしくは炭素原子数1~4の低級アルコールに対して親和性を示す樹脂を主成分として含む。

(3) バリアー層が、水もしくは炭素原子数1~4の低級アルコールに対して可溶性の樹脂を主成分として含む。

(4) バリアー層が、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有する。

(5) 第一感光層の光感度を1とした場合、第二感光層の光感度が2~200の範囲に

30

【0021】

(6) 第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Aと第一感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量BとのA/Bで表される比が、 $0.005 \sim 0.5$ の範囲にある。

(7) 第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Aと第一感光層の硬化が始まるまでに必要な光エネルギー量CとのC/Aで表される比が、 $1 \sim 10$ の範囲にある。

(8) 第一感光層と第二感光層のそれぞれが増感官能基を有するポリマーを含む。

(9) 第二感光層に含有されている増感官能基を有するポリマー中の増感官能基の数が第一感光層に含有されている増感官能基を有するポリマー中の増感官能基の数よりも多い

40

。

(10) 第二感光層に含有されている光重合開始剤の量が第一感光層に含有されている光重合開始剤の量よりも多い。

【0022】

(11) 第二感光層に含有されている重合性化合物の量が第一感光層に含有されている重合性化合物の量よりも多い。

(12) 第一感光層が、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有し、かつその厚みが第二感光層の厚みよりも大きい。

(13) 第二感光層が、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有する。

(14) 基体がプリント配線板形成用基板である。

50

(15) 第一感光層の上に支持体(特に透明樹脂フィルムであることが好ましい)が積層されている。

(16) プリント配線板製造用である。

【0023】

本発明は第三に、下記の工程を含む、基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された硬化樹脂層が存在する領域と硬化樹脂層が存在しない領域とから構成される画像パターンを形成する方法にある。

(1) 基板上に、前記第一の発明の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

(2) 積層体の第一感光層の側から所定の画像パターンの光照射を行い、その光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させる工程； 10

(3) 積層体から支持体を除去する工程；そして、

(4) 積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【0024】

本発明は第四に、下記の工程を含む、基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された樹脂層が存在する領域、第二感光層が硬化することにより形成された樹脂層が存在する領域、そして硬化樹脂層が存在しない領域から構成される画像パターンを形成する方法にある。

(1) 基板上に、前記第一の発明の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程； 20

(2) 積層体の第一感光層の側から、互いに相違する少なくとも二レベルの照射エネルギー量の光を照射する領域を規定する画像パターンにて光照射し、光照射エネルギー量が相対的に大きい光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させ、そして光照射エネルギー量が相対的に小さい光照射を受けた領域の第二感光層を硬化させる工程；

(3) 積層体から支持体を除去する工程；そして、

(4) 積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【0025】

本発明の第三の発明と第四の発明における好ましい態様は、次の通りである。

(1) 上記(3)の積層体から支持体を除去する工程を、工程(2)と工程(4)との間で行う代わりに、工程(1)と工程(2)との間で行う。 30

(2) 工程(2)における光照射をレーザー光の照射により行う。

【0026】

本発明は第五に、下記の工程を含む、プリント配線板形成用基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されている領域と基板表面が露出している領域とから構成される配線パターンを形成する方法にある。

(1) 基板上に、前記第一の発明の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

(2) 積層体の第一感光層の側から所定の配線パターンの光照射を行い、その光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させる工程；

(3) 積層体から支持体を除去する工程；そして、 40

(4) 積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【0027】

本発明は第六に、下記の工程を含む、ホール部を有するプリント配線板形成用基板上に、第一感光層と第二感光層が共に硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されているホール部、第二感光層が硬化することにより形成された硬化樹脂層で被覆されている領域、そして基板表面が露出している領域とから構成される配線パターンを形成する方法にある。

(1) 基板上に、前記第一の発明の感光性転写シートを、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程；

(2) 積層体の第一感光層の側から、ホール部には、光照射エネルギー量が相対的に大き 50

い光照射を与えて第一感光層と第二感光層とを共に硬化させ、そして配線形成領域には、光照射エネルギー量が相対的に小さい光照射を与えて第二感光層を硬化させるような画像パターンの光照射を行う工程；

(3) 積層体から支持体を除去する工程；そして、

(4) 積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程。

【0028】

本発明の第五の発明と第六の発明における好ましい態様は、次の通りである。

(1) 上記(3)の積層体から支持体を除去する工程を、工程(2)と工程(4)との間で行う代わりに、工程(1)と工程(2)との間で行う。

(2) 工程(2)における光照射をレーザー光の照射により行う。

10

【発明の効果】

【0029】

本発明の感光性転写シートおよび感光性積層体は、その光の照射量(露光量と言い換えることができる)を変えることにより、厚さの異なる硬化層を任意の領域に形成することができる。従って、本発明の感光性転写シートあるいは感光性積層体を用いて画像形成を行なうと、所望の領域毎に任意の厚さの硬化層を形成することができる(三次元の画像を形成することができる)、所望の領域毎に光の透過量を変えることができる(画像の濃度を変えることができる)、所望の領域毎に所望の膜強度を示す硬化層を形成することができるなどの数多くの利点がある。たとえば、硬化層の膜強度を強くしたい領域では、硬化層の厚みを厚くすることができ、また解像度を高くしたい領域では、硬化層の厚みを薄く

20

といったパターン形成も可能となる。上記の効果は、第一感光層と第二感光層とを区分することにより得られる。ただし、ある層(第一感光層と第二感光層との一方)に添加した増感色素が、別の層(他方)に拡散すると、第一感光層と第二感光層とを区分した効果が十分に得られない。本発明者の研究によれば、増感官能基を有するポリマーは添加した層から別の層に拡散することがほとんどない。従って、増感官能基を有するポリマーを用いることで、前述した第一感光層と第二感光層とを区分したことによる効果を十分に得ることができる。

【0030】

従って、本発明の感光性転写シートおよび感光性積層体は、プリント配線板の製造、特にスルーホールやビアホールなどのホール部を有するプリント配線板の製造に用いた場合、配線パターン形成領域には相対的に厚さの薄い、高解像の硬化層を形成させ、スルーホール又はビアホールには相対的に厚さの厚い、高強度の硬化層を形成させることができる。このため、本発明を利用することにより、工業的に有利なテンティング法で高解像度のプリント配線板を製造することができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0031】

[増感官能基を有するポリマー]

本発明では、第一感光層または第二感光層のバインダーとして、増感官能基を有するポリマーを用いる。増感官能基を有するポリマーは、増感官能基、主鎖および任意に連結基(増感官能基と主鎖とを連結する基)からなる。

40

以下、増感官能基、主鎖、連結基の順序で説明する。

【0032】

増感官能基は、1000以下の増感色素から一価の原子または基を一個除いた原子団に相当する。

増感色素の分子量は、80乃至900が好ましく、90乃至800がさらに好ましく、100乃至700が最も好ましい。

分子量が1000以下の増感色素は、メチン色素(例、シアニン色素、メロシアニン色素)、三環式縮合環色素(例、キサントン色素、フェノチアジン色素、アクリジン色素、アントラキノン色素、アクリドン色素)、クマリン色素、アニリン色素またはスクアリウム色素であることが好ましい。

50

【0033】

メチン色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、アリーリデン色素、スチリル色素およびオキソノール色素に分類できる。

シアニン色素： $Bs = Lo - Bo$

メロシアニン色素： $Ac = Le = Bs$

アリーリデン色素： $Ac = Lo - Ar$

スチリル色素： $Bo - Le - Ar$

オキソノール色素： $Ac = Lo - Ae$

上記各式において、Bsは塩基性核であり；Boは塩基性核のオニウム体であり；Acは酸性核であり；Aeは酸性核のエノール体であり；Arは芳香族核であり；Loは奇数個のメチンからなるメチン鎖であり；そして、Leは（ゼロを含む）偶数個のメチンからなるメチン鎖である。

シアニン色素およびメロシアニン色素が好ましい。

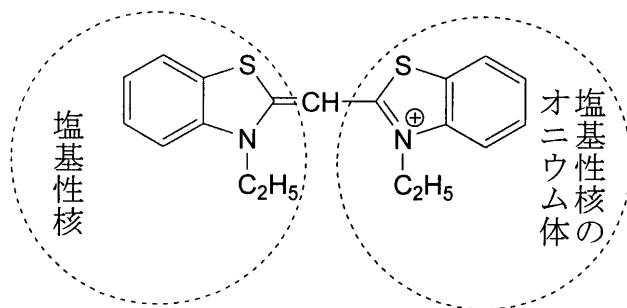
【0034】

増感官能基がシアニン色素に対応する場合、例えば、シアニン色素の塩基性核（またはそのオニウム体）に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のシアニン色素から、

【0035】

【化1】



20

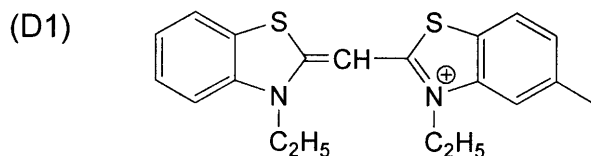
30

【0036】

塩基性核のオニウム体の5位水素原子を除いた原子団に相当する下記の増感官能基（D1）を例示できる。

【0037】

【化2】



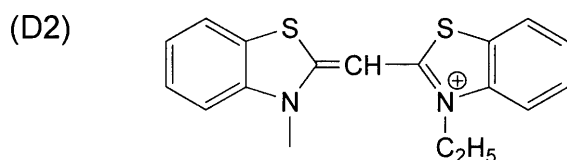
40

【0038】

また、前記のシアニン色素から、塩基性核の3位窒素原子に結合しているエチル基を除いた原子団に相当する下記の増感官能基（D2）も例示できる。

【0039】

【化3】



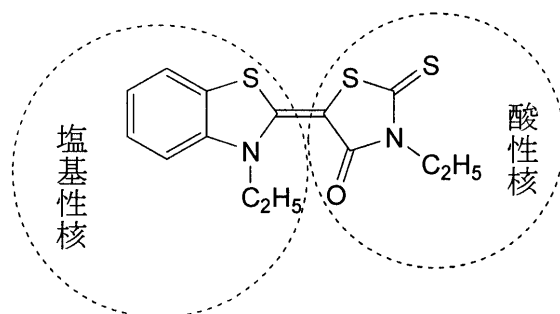
【0040】

増感官能基がメロシアニン色素に対応する場合、例えば、メロシアニン色素の塩基性核または酸性核に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のメロシアニン色素から、

【0041】

【化4】



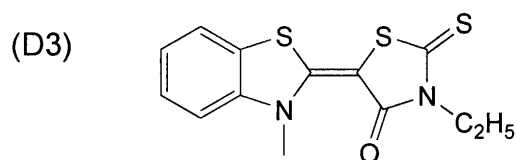
20

【0042】

塩基性核の3位窒素原子に結合しているエチル基を除いた原子団に相当する下記の増感官能基(D3)を例示できる。

【0043】

【化5】



30

【0044】

三環式縮合環色素は、キサントン環、フェノチアジン環、アクリジン環、アントラキノ

40

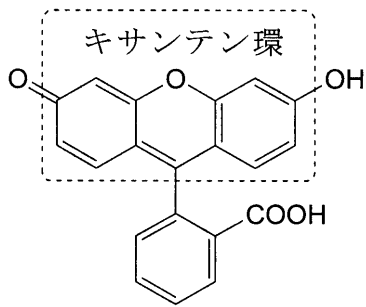
【0045】

ン環やアクリドン環のような三環式縮合環を有する色素である。
増感官能基がキサントン色素に対応する場合、例えば、キサントン環またはその置換基に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のキサントン色素(フルオレセイン色素)から、

【0046】

【化6】



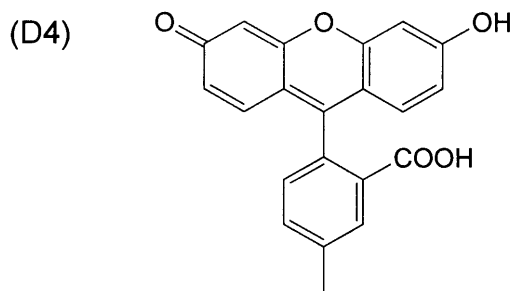
10

【0047】

キサントン環の9位を置換しているフェニル基の4位水素原子を除いた原子団に相当する下記の増感官能基(D4)を例示できる。

【0048】

【化7】



20

【0049】

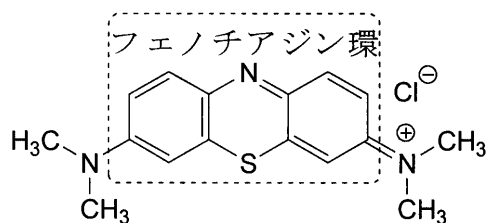
増感官能基がフェノチアジン色素に対応する場合、例えば、フェノチアジン環またはその置換基に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

30

増感官能基の例としては、下記のフェノチアジン色素(メチレンブルー)から、

【0050】

【化8】



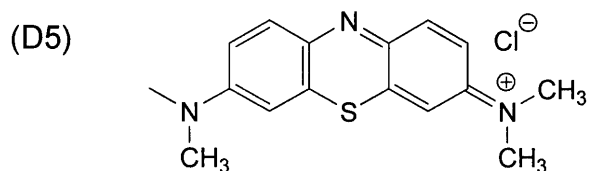
40

【0051】

フェノチアジン環の9位を置換しているジメチルアミノ基に含まれるメチル基一つを除いた原子団に相当する下記の増感官能基(D5)を例示できる。

【0052】

【化 9】



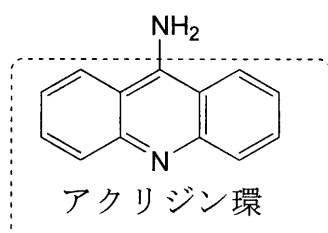
【0053】

増感官能基がアクリジン色素に対応する場合、例えば、アクリジン環またはその置換基に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のアクリジン色素から、

【0054】

【化 10】



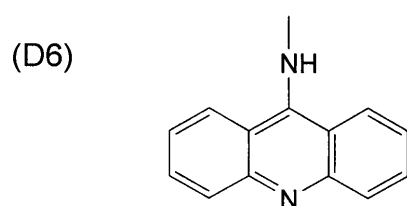
20

【0055】

アクリジン環の9位を置換しているアミノ基に含まれる水素原子を一つ除いた原子団に相当する下記の増感官能基(D6)を例示できる。

【0056】

【化 11】



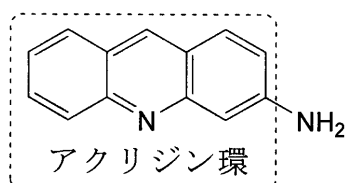
30

【0057】

また、下記のアクリジン色素から、

【0058】

【化 12】



40

【0059】

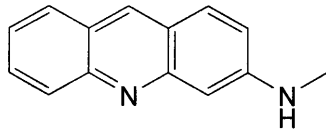
アクリジン環の3位を置換しているアミノ基に含まれる水素原子を一つ除いた原子団に相当する下記の増感官能基(D7)も例示できる。

50

【 0 0 6 0 】

【 化 1 3 】

(D7)

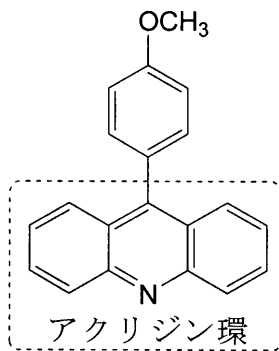


【 0 0 6 1 】

さらに、下記のアクリジン色素から、

【 0 0 6 2 】

【 化 1 4 】



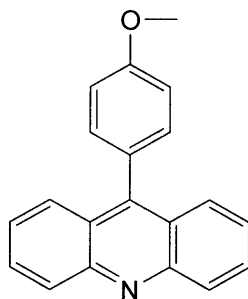
【 0 0 6 3 】

アクリジン環の9位を置換しているp-メトキシフェニル基に含まれるメチル基を除いた原子団に相当する下記を増感官能基(D8)も例示できる。

【 0 0 6 4 】

【 化 1 5 】

(D8)



【 0 0 6 5 】

増感官能基がアントラキノン色素に対応する場合、例えば、アントラキノン環またはその置換基に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のアントラキノン色素から、

【 0 0 6 6 】

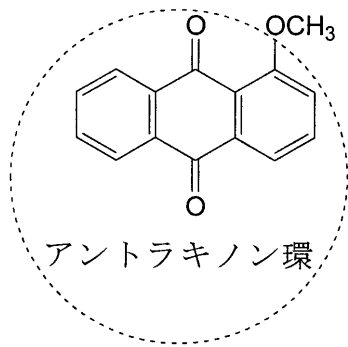
10

20

30

40

【化 1 6】



10

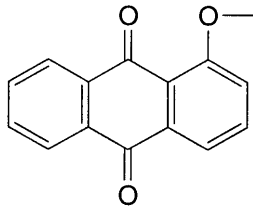
【0067】

アントラキノン環の1位を置換しているメトキシ基に含まれるメチル基を除いた原子団に相当する下記の増感官能基(D9)を例示できる。

【0068】

【化 1 7】

(D9)



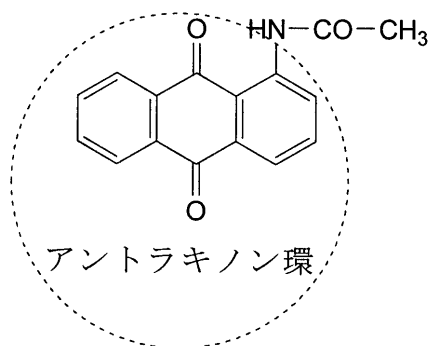
20

【0069】

また、下記のアントラキノン色素から、

【0070】

【化 1 8】



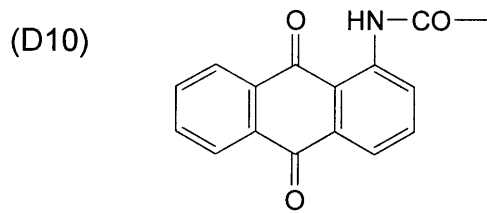
40

【0071】

アントラキノン環の1位を置換しているアセトアミド基に含まれるメチル基を除いた原子団に相当する下記の増感官能基(D10)も例示できる。

【0072】

【化 19】



10

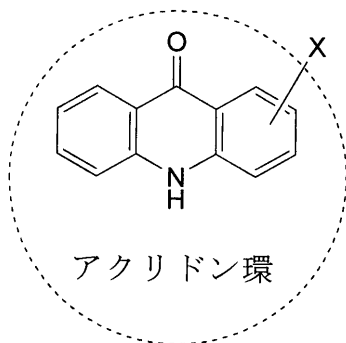
【0073】

増感官能基がアクリドン色素に対応する場合、例えば、アクリドン環またはその置換基に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のアクリドン色素（Xは、水素原子、ハロゲン原子またはシアノ）から、

【0074】

【化 20】



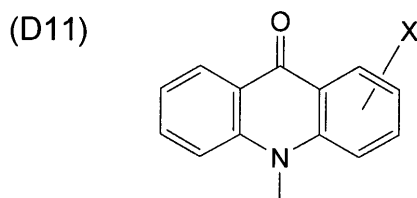
20

【0075】

アクリドン環の5位窒素原子に結合している水素原子を除いた原子団に相当する下記の増感官能基（D11）を例示できる。

【0076】

【化 21】



40

【0077】

増感官能基がアクリドン色素に対応することは特に好ましく、詳細については後述する。

クマリン色素は、クマリン環またはその縮合環を有する色素である。

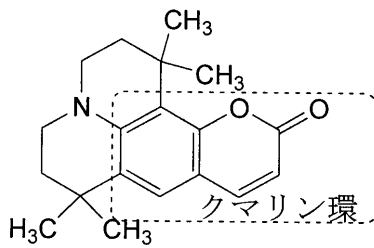
増感官能基がクマリン色素に対応する場合、例えば、クマリン環、その縮合環、またはそれらの置換基に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のクマリン色素から、

【0078】

50

【化 2 2】



10

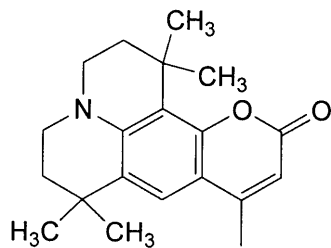
【0079】

クマリン環の4位炭素原子に結合している水素原子を除いた原子団に相当する下記の増
 感官能基(D12)を例示できる。

【0080】

【化 2 3】

(D12)



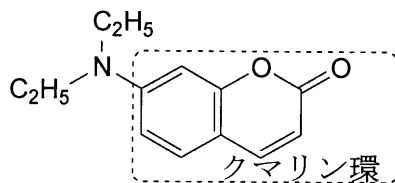
20

【0081】

また、下記のクマリン色素から、

【0082】

【化 2 4】



30

【0083】

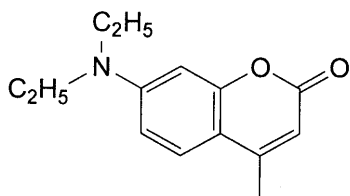
クマリン環の4位炭素原子に結合している水素原子を除いた原子団に相当する下記の増
 感官能基(D13)も例示できる。

40

【0084】

【化 2 5】

(D13)



50

【 0 0 8 5 】

増感官能基がクマリン色素に対応することも特に好ましく、詳細については後述する。

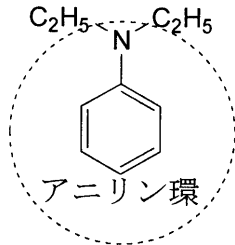
アニリン色素は、アニリン環またはその縮合環を有する色素である。

増感官能基がアニリン色素に対応する場合、例えば、アニリン環、その縮合環、またはそれらの置換基に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のアニリン色素から、

【 0 0 8 6 】

【 化 2 6 】



10

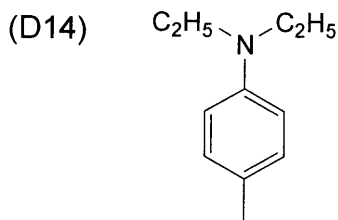
【 0 0 8 7 】

アニリン環の4位炭素原子に結合している水素原子を除いた原子団に相当する下記の増感官能基 (D 1 4) を例示できる。

20

【 0 0 8 8 】

【 化 2 7 】



30

【 0 0 8 9 】

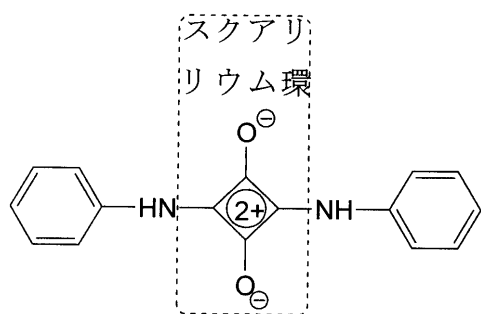
スクアリリウム色素は、スクアリリウム環を有する色素である。

増感官能基がスクアリリウム色素に対応する場合、例えば、スクアリリウム環またはその置換基に結合している原子または一価の基を一個除いた原子団が、直接、あるいは連結基を介して主鎖に結合したポリマーを用いることができる。

増感官能基の例としては、下記のスクリリウム色素から、

【 0 0 9 0 】

【化 2 8】



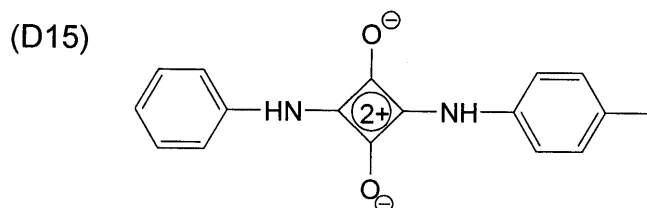
10

【0091】

スクアアリリウム環を置換しているアニリノ基の一方に含まれるパラ位の水素原子を除いた原子団に相当する下記の増感官能基 (D 15) を例示できる。

【0092】

【化 2 9】



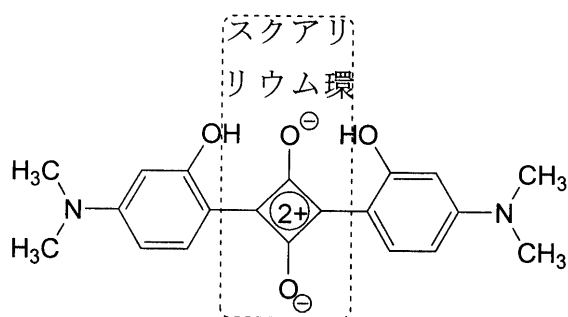
20

【0093】

また、下記のスクアアリリウム色素から、

【0094】

【化 3 0】



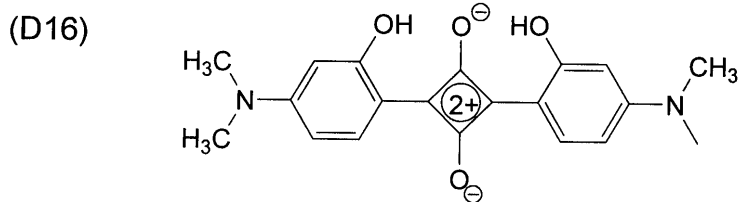
40

【0095】

スクアアリリウム環を置換している 4 - ジメチルアミノ - 2 - ヒドロキシフェニル基の一方に含まれるメチル基を一つ除いた原子団に相当する下記の増感官能基 (D 16) も例示できる。

【0096】

【化 3 1】



10

【0097】

ポリマーの主鎖は、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリウレア、ポリエステル、ポリエーテルが好ましく、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリアミドがさらに好ましく、ポリオレフィンが最も好ましい。

【0098】

増感官能基と主鎖とは、直結するよりも、連結基を介して結合する方が好ましい。連結基は、2価乃至10価の基であることが好ましく、2価乃至6価の基であることがより好ましく、2価であることが最も好ましい。n価の連結基では、一つの繰り返し単位にn-1個の増感官能基が結合する。言い換えると、一つの繰り返し単位に1個の増感官能基が結合することが最も好ましい。

20

【0099】

連結基は、二価乃至十価の脂肪族基、二価乃至十価の芳香族炭化水素基、二価乃至十価の複素環基、-O-、-S-、-CO-、-CS-、-NH-、-N<、-SO-、-SO₂-、またはそれらの組み合わせであることが好ましい。

【0100】

脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがより好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

脂肪族基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、メルカプト、カルボキシル、アミノ、カルバモイル、カルバモイルオキシ、ウレイド、スルファモイル、アリール基、置換アリール基、複素環基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、アルキルチオ基、置換アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、置換アミノ基、アミド基、置換カルバモイル基、置換カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、置換アルコキシカルボニルオキシ基、アリールカルボニルアミノ基、置換アリールカルボニルアミノ基、置換ウレイド基、アルキルスルホニル基、置換アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、スルホンアミド基および置換スルファモイル基を含む。

30

【0101】

アリール基の炭素原子数は、6乃至30であることが好ましく、6乃至20であることがさらに好ましい。

置換アリール基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例は、脂肪族基の置換基の例に加えて、アルキル基および置換アルキル基を含む。

40

【0102】

アルコキシ基、置換アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。置換アルコキシ基および置換アルコキシカルボニル基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例と同様である。

アリールオキシ基および置換アリールオキシ基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリールオキシ基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である

50

。

アシル基は、ホルミルまたは $-CO-R$ で表され、R はアルキル基、置換アルキル基、アリアル基または置換アリアル基である。

置換カルバモイル基は、 $-CO-NH-R$ または $-CO-N(-R)_2$ で表され、R はアルキル基、置換アルキル基、アリアル基または置換アリアル基である。

【0103】

芳香族炭化水素基の炭素原子数は、6 乃至 30 であることが好ましく、6 乃至 20 であることがさらに好ましい。

芳香族炭化水素基は置換基を有していてもよい。置換基の例は、置換アリアル基の置換基と同様である。

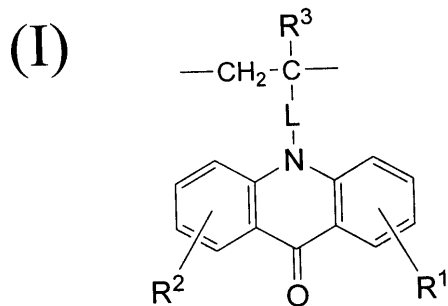
複素環基は、5 員または 6 員の複素環を有することが好ましい。複素環に、他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。複素環の複素原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子であることが好ましい。複素環基は置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、置換アリアル基の置換基の例と同様である。

【0104】

増感官能基を有するポリマーは、下記式 (I) で表されるアクリドン増感官能基を有する繰り返し単位を含むことが好ましい。

【0105】

【化32】



【0106】

式 (I) において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、メルカプト、カルボキシル、アミノ、カルバモイル、カルバモイルオキシ、ウレイド、スルファモイル、アルキル基、置換アルキル基、アリアル基、置換アリアル基、複素環基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリアルオキシ基、置換アリアルオキシ基、アルキルチオ基、置換アルキルチオ基、アリアルチオ基、置換アリアルチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、置換アミノ基、アミド基、置換カルバモイル基、置換カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、置換アルコキシカルボニルオキシ基、アリアルオキシカルボニルアミノ基、置換アリアルオキシカルボニルアミノ基、置換ウレイド基、アルキルスルホニル基、置換アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、置換アリアルスルホニル基、スルホンアミド基または置換スルファモイル基である。

【0107】

アルキル基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は 1 乃至 30 であることが好ましく、1 乃至 20 であることがより好ましく、1 乃至 15 であることがさらに好ましく、1 乃至 10 であることがさらにまた好ましく、1 乃至 6 であることが最も好ましい。

置換アルキル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。置換アルキル基の置換基の例は、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、メルカプト、カルボキシル、ア

10

20

30

40

50

ミノ、カルバモイル、カルバモイルオキシ、ウレイド、スルファモイル、アリール基、置換アリール基、複素環基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、アルキルチオ基、置換アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、置換アミノ基、アミド基、置換カルバモイル基、置換カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニルアミノ基、置換アルコキシカルボニルオキシ基、アリールカルボニルアミノ基、置換アリールカルボニルアミノ基、置換ウレイド基、アルキルスルホニル基、置換アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、スルホンアミド基および置換スルファモイル基を含む。

【0108】

10

アリール基の炭素原子数は、6乃至30であることが好ましく、6乃至20であることがさらに好ましい。

置換アリール基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例に加えて、アルキル基および置換アルキル基を含む。

複素環基は、5員または6員の複素環を有することが好ましい。複素環に、他の複素環、脂肪族環または芳香族環が縮合していてもよい。複素環の複素原子は、窒素原子、酸素原子または硫黄原子であることが好ましい。複素環基は置換基を有していてもよい。複素環基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0109】

20

アルコキシ基および置換アルコキシ基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。置換アルコキシ基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例と同様である。

アリールオキシ基および置換アリールオキシ基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリールオキシ基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0110】

アルキルチオ基および置換アルキルチオ基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。置換アルキルチオ基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例と同様である。

アリールチオ基および置換アリールチオ基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリールチオ基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

30

【0111】

アシル基はホルミルまたは $-CO-R$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

アルコキシカルボニル基および置換アルコキシカルボニル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。置換アルコキシカルボニル基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例と同様である。

アリールオキシカルボニル基および置換アリールオキシカルボニル基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリールオキシカルボニル基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0112】

40

置換アミノ基は、 $-NH-R$ または $-N(-R)_2$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

アミド基は、 $-NH-CO-R$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

置換カルバモイル基は、 $-CO-NH-R$ または $-CO-N(-R)_2$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

置換カルバモイルオキシ基は、 $-O-CO-NH-R$ または $-O-CO-N(-R)_2$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

【0113】

アルコキシカルボニルアミノ基および置換アルコキシカルボニルアミノ基のアルキル部

50

分は、アルキル基と同様である。置換アルコキシカルボニルアミノ基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例と同様である。

アリールオキシカルボニルアミノ基および置換アリールオキシカルボニルアミノ基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリールオキシカルボニルアミノ基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0114】

置換ウレイド基は、 $-NH-CO-NH-R$ または $-NH-CO-N(-R)_2$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

アルキルスルホニル基および置換アルキルスルホニル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。置換アルキルスルホニル基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例と同様である。

アリールスルホニル基および置換アリールスルホニル基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリールスルホニル基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

【0115】

スルホンアミド基は、 $-NH-SO_2-R$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

置換スルファモイル基は、 $-SO_2-NH-R$ または $-SO_2-N(-R)_2$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

【0116】

式(I)において、Lは二価の連結基である。二価の連結基は、二価の脂肪族基、二価の芳香族炭化水素基、二価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ (Rは、一価の脂肪族基または一価の芳香族炭化水素基)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、またはそれらの組み合わせであることが好ましい。脂肪族基、芳香族炭化水素基および複素環基については、前述した通りである。

【0117】

式(I)において、 R^3 は、水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。

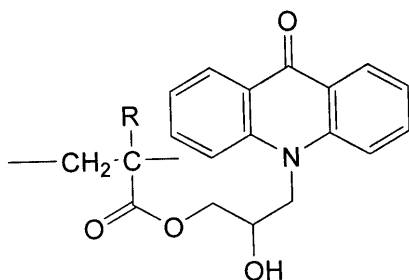
R^3 は、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子またはメチルであることが最も好ましい。

以下に、式(I)で表される繰り返し単位の例を示す。Rは、水素原子またはメチルである。

【0118】

【化33】

(1)



【0119】

10

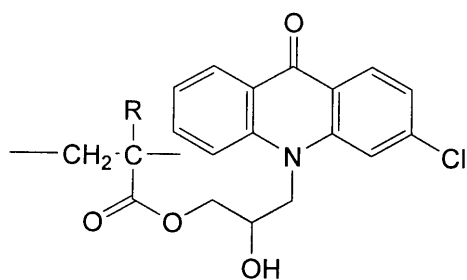
20

30

40

【化 3 4】

(2)

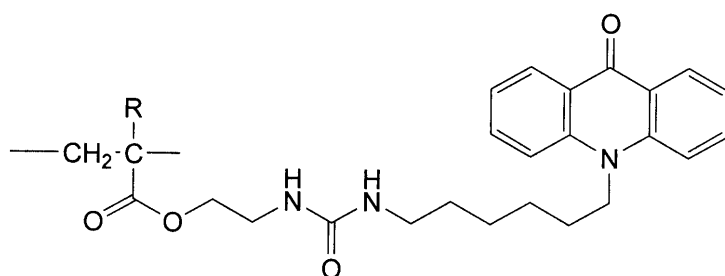


10

【 0 1 2 0】

【化 3 5】

(3)

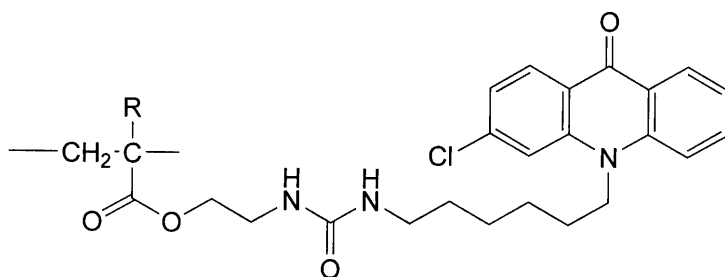


20

【 0 1 2 1】

【化 3 6】

(4)

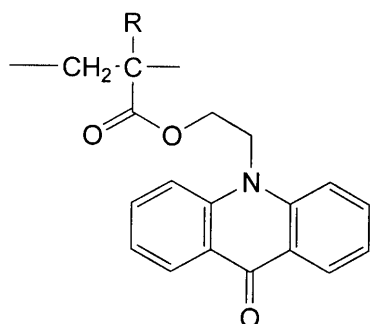


30

【 0 1 2 2】

【化 3 7】

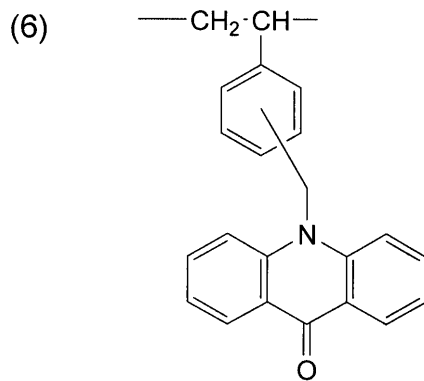
(5)



40

【 0 1 2 3】

【化38】



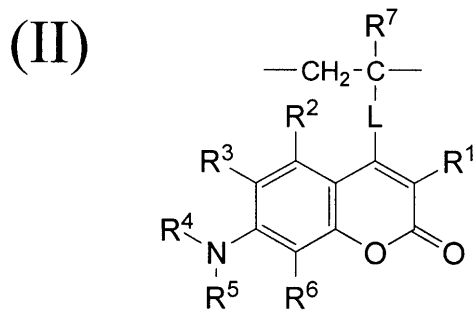
10

【0124】

増感官能基を有するポリマーは、下記式(II)で表されるクマリン増感官能基を有する繰り返し単位を含むことも好ましい。

【0125】

【化39】



20

【0126】

式(II)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子(F、Cl、Br、I)、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、カルボキシル、アミノ、カルバモイル、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、置換カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基またはアシル基であり、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基であるか、あるいは、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 から選ばれる二つが結合して含窒素複素環を形成する。

30

【0127】

アルキル基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。アルキル基の炭素原子数は1乃至30であることが好ましく、1乃至20であることがより好ましく、1乃至15であることがさらに好ましく、1乃至10であることがさらにまた好ましく、1乃至6であることが最も好ましい。

40

置換アルキル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。置換アルキル基の置換基の例は、ハロゲン原子、ニトロ、シアノ、ヒドロキシル、メルカプト、カルボキシル、アミノ、カルバモイル、カルバモイルオキシ、ウレイド、スルファモイル、アリール基、置換アリール基、複素環基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アリールオキシ基、置換アリールオキシ基、アルキルチオ基、置換アルキルチオ基、アリールチオ基、置換アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、置換アミノ基、アミド基、置換カルバモイル基、置換カルバモイルオキシ基、アルコキシカルボニル

50

アミノ基、置換アルコキシカルボニルオキシ基、アリールカルボニルアミノ基、置換アリールカルボニルアミノ基、置換ウレイド基、アルキルスルホニル基、置換アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、置換アリールスルホニル基、スルホンアミド基および置換スルファモイル基を含む。

【0128】

アリール基の炭素原子数は、6乃至30であることが好ましく、6乃至20であることがさらに好ましい。

置換アリール基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリール基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例に加えて、アルキル基および置換アルキル基を含む。

10

【0129】

アルコキシ基、置換アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基のアルキル部分は、アルキル基と同様である。置換アルコキシ基および置換アルコキシカルボニル基の置換基の例は、置換アルキル基の置換基の例と同様である。

アリールオキシ基および置換アリールオキシ基のアリール部分は、アリール基と同様である。置換アリールオキシ基の置換基の例は、置換アリール基の置換基の例と同様である。

アシル基は、ホルミルまたは $-CO-R$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

置換カルバモイル基は、 $-CO-NH-R$ または $-CO-N(-R)_2$ で表され、Rはアルキル基、置換アルキル基、アリール基または置換アリール基である。

20

【0130】

R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 から選ばれる二つが結合して含窒素複素環を形成する場合、組み合わせは R^3 と R^4 、 R^5 と R^4 または R^5 と R^6 が好ましい。形成する含窒素複素環は、5員乃至7員環であることが好ましく、6員環であることが特に好ましい。

【0131】

式(II)において、Lは二価の連結基である。二価の連結基は、二価の脂肪族基、二価の芳香族炭化水素基、二価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CS-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR-$ (Rは、一価の脂肪族基または一価の芳香族炭化水素基)、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、またはそれらの組み合わせであることが好ましい。脂肪族基、芳香族炭化水素基および複素環基については、前述した通りである。

30

【0132】

式(II)において、 R^7 は、水素原子、ハロゲン原子(フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。

R^7 は、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基であることが好ましく、水素原子または炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることがさらに好ましく、水素原子またはメチルであることが最も好ましい。

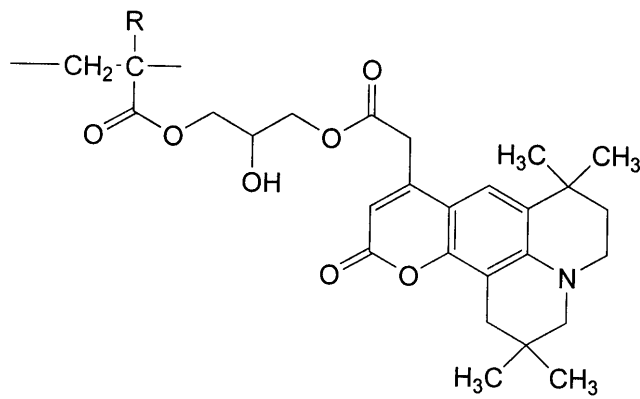
以下に、式(II)で表される繰り返し単位の例を示す。Rは、水素原子またはメチルである。

【0133】

40

【化 4 0】

(11)

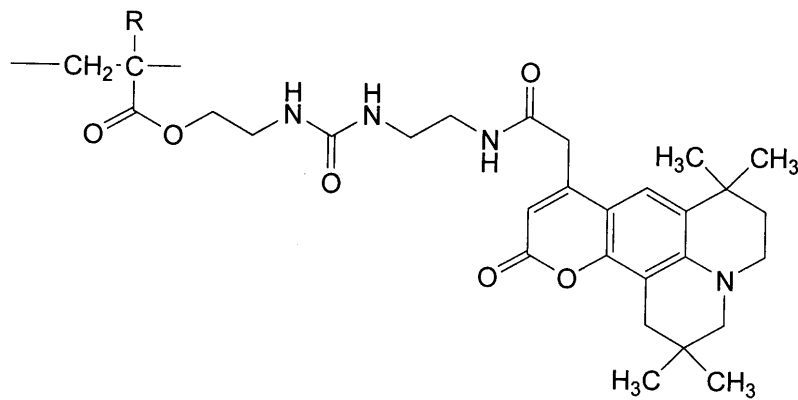


10

【 0 1 3 4】

【化 4 1】

(12)

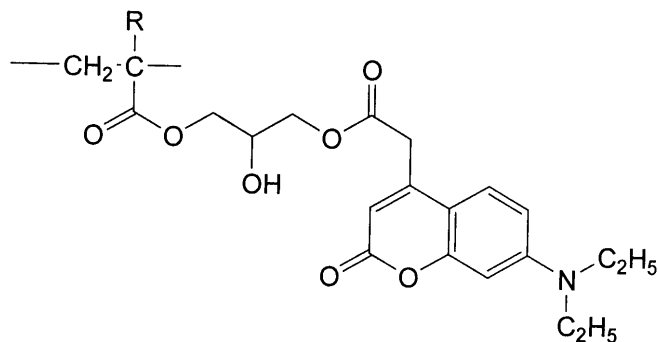


20

【 0 1 3 5】

【化 4 2】

(13)



40

【 0 1 3 6】

増感官能基を有するポリマーは、増感官能基を有する繰り返し単位と、他の繰り返し単位を有するコポリマーであってもよい。他の繰り返し単位の例には、芳香族基を有する繰り返し単位やカルボキシル基を有する繰り返し単位が含まれる。増感官能基を有するポリマーは、増感官能基を有する繰り返し単位とカルボキシル基を有する繰り返し単位とのコポリマーであることが好ましい。

コポリマー中に、増感官能基を有する繰り返し単位が、0.1乃至30モル%含まれることが好ましく、0.2乃至20モル%含まれることがさらに好ましく、0.3乃至10

50

モル%含まれることが最も好ましい。

コポリマー中に、カルボキシル基を有する繰り返し単位が、5乃至50モル%含まれることが好ましく、10乃至40モル%含まれることがさらに好ましく、15乃至35モル%含まれることが最も好ましい。

【0137】

増感官能基を有するポリマーは、増感官能基を有する（前述した繰り返し単位に対応する）モノマーの重合、あるいは増感官能基を有するモノマーと他のモノマー（好ましくはカルボキシル基を有するモノマーを含む）との共重合により合成することができる。

共重合可能なモノマーとしては、後述するその他のバインダーの原料として示したモノマーが利用できる。

増感官能基を有するモノマーと他のモノマーとの組み合わせの例を、以下に示す。

【0138】

(CP1) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / 2-エチルヘキシルアクリレート / ベンジルメタクリレート / (11) に対応するモノマー

(CP2) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / スチレン / (11) に対応するモノマー

(CP3) メタクリル酸 / ベンジルメタクリレート / (11) に対応するモノマー

(CP4) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / 2-エチルヘキシルアクリレート / (1) に対応するモノマー

(CP5) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / スチレン / (1) に対応するモノマー

(CP6) メタクリル酸 / ベンジルメタクリレート / (1) に対応するモノマー

(CP7) アクリル酸 / スチレン / (1) に対応するモノマー

(CP8) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / 2-エチルヘキシルアクリレート / ベンジルメタクリレート / (3) に対応するモノマー

(CP9) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / スチレン / (3) に対応するモノマー

(CP10) メタクリル酸 / ベンジルメタクリレート / (3) に対応するモノマー

(CP11) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / スチレン / ベンジルメタクリレート / (4) に対応するモノマー

【0139】

反応性基を有するポリマーを合成し、反応性基を有するポリマーと、増感官能基と反応性基とを有する化合物を反応させて、増感官能基を有するポリマーを合成することもできる。

反応性基の例は、酸基（例、カルボキシル、スルホ、酸ハライド基）、アミノ、ヒドロキシル、イソシアナートおよびエポキシ基を含む。

反応により、コポリマー中に形成される増感官能基を有する繰り返し単位の割合は、0.1乃至30モル%含まれることが好ましく、0.2乃至20モル%含まれることがさらに好ましく、0.3乃至10モル%含まれることが最も好ましい。

コポリマー中に、カルボキシル基を有する繰り返し単位が、5乃至50モル%含まれることが好ましく、10乃至40モル%含まれることがさらに好ましく、15乃至35モル%含まれることが最も好ましい。ポリマーの反応性基がカルボキシル基である場合、反応後にカルボキシル基が上記の割合で残存するように、ポリマーに対する増感官能基と反応性基とを有する化合物の割合を調整することが好ましい。

以下に、増感官能基と反応性基とを有する化合物の例を示す。

【0140】

10

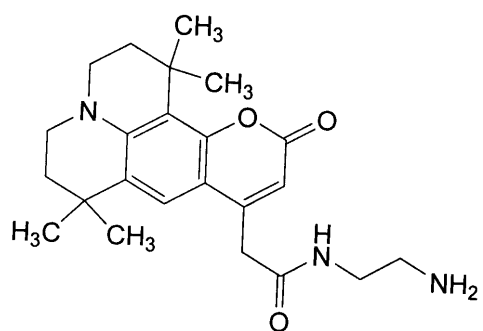
20

30

40

【化 4 3】

(d1)

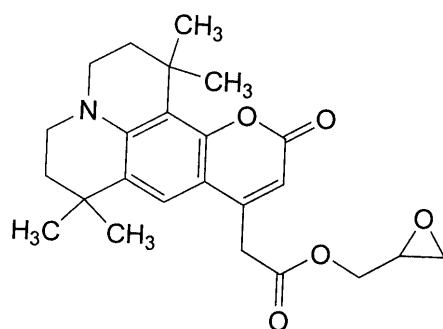


10

【 0 1 4 1】

【化 4 4】

(d2)

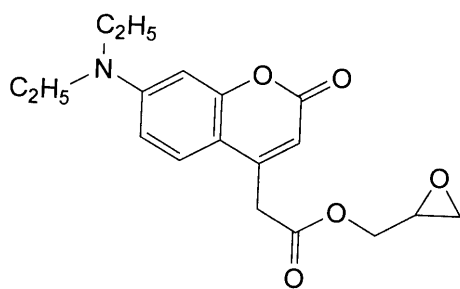


20

【 0 1 4 2】

【化 4 5】

(d3)

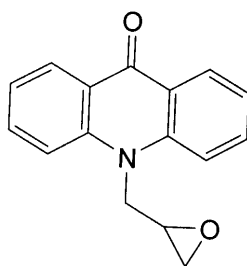


30

【 0 1 4 3】

【化 4 6】

(d4)

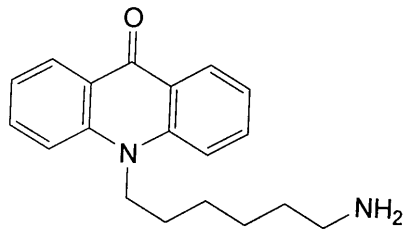


40

【 0 1 4 4】

【化 4 7】

(d5)

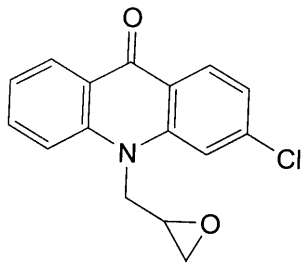


10

【 0 1 4 5】

【化 4 8】

(d6)

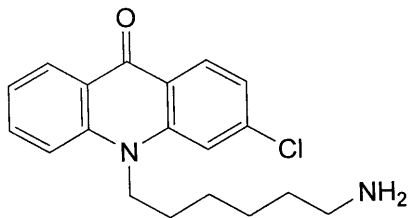


20

【 0 1 4 6】

【化 4 9】

(d7)

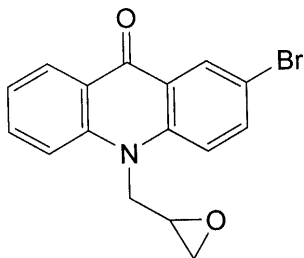


30

【 0 1 4 7】

【化 5 0】

(d8)

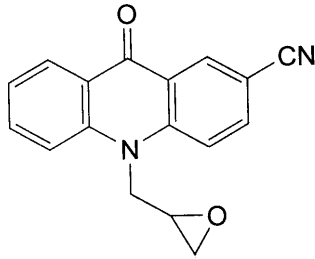


40

【 0 1 4 8】

【化 5 1】

(d9)

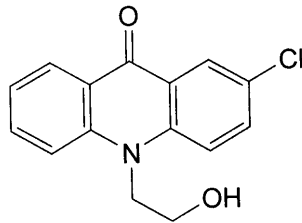


10

【 0 1 4 9】

【化 5 2】

(d10)



20

【 0 1 5 0】

以下に、反応性基を有するポリマーと、増感官能基と反応性基とを有する化合物との反応により得られるコポリマーの例を示す。

【 0 1 5 1】

(C P 2 1) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルアクリレート / ベンジルメタクリレートコポリマーと (d 2) との付加反応物

(C P 2 2) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / スチレンコポリマーと (d 2) との付加反応物

(C P 2 3) メタクリル酸 / ベンジルメタクリレートコポリマーと (d 2) との付加反応物

30

(C P 2 4) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルアクリレート / ベンジルメタクリレートコポリマーと (d 4) との付加反応物

(C P 2 5) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / スチレンコポリマーと (d 4) との付加反応物

(C P 2 6) メタクリル酸 / ベンジルメタクリレートコポリマーと (d 4) との付加反応物

(C P 2 7) アクリル酸 / スチレンコポリマーと (d 9) との付加反応物

(C P 2 8) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / スチレン / ベンジルメタクリレートコポリマーと (d 6) との付加反応物

(C P 2 9) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / イソシアナートエチルメタクリレート / ベンジルメタクリレートコポリマーと (d 1) との付加反応物

40

(C P 3 0) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / イソシアナートエチルメタクリレート / ベンジルメタクリレートコポリマーと (d 5) との付加反応物

(C P 3 1) メタクリル酸 / メチルメタクリレート / イソシアナートエチルメタクリレート / ベンジルメタクリレートコポリマーと (d 1 0) との付加反応物

【 0 1 5 2】

ポリマーは、二種類以上の増感官能基を有していてもよい。増感官能基を有するポリマーを二種類以上併用してもよい。

本発明では、第二感光層が増感官能基を有するポリマーを含むことが好ましい。さらに、第一感光層も増感官能基を有するポリマーを含むことができる。

50

感光層中の増感官能基を有するポリマーの含有量は、10乃至90質量%が好ましく、20乃至80質量%がさらに好ましく、40乃至80質量%が最も好ましい。

第一感光層と第二感光層の双方が増感官能基を有するポリマーを含む場合、第二感光層に含有されている増感官能基の数が、第一感光層に含有されている増感官能基の数よりも多いことが好ましい。第二感光層に含まれる増感官能基は、第一感光層に含まれる増感官能基の数に対して1.5乃至100倍であることが好ましく、1.8乃至50倍であることがさらに好ましく、2乃至20倍であることが最も好ましい。

【0153】

[その他のバインダー]

増感官能基を有するポリマーを含む感光層は、さらに他の(増感官能基を有しない)ポリマーをバインダーとして含むことができる。また、増感官能基を有するポリマーを含む感光層とは別の感光層は、他の(増感官能基を有しない)ポリマーのみをバインダーとして含むことができる。

各感光層に用いるバインダーは、アルカリ水溶液に可溶であることが好ましく、あるいは少なくとも膨潤性を有することが好ましい。このようなバインダーの例としては、酸性基(例、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基)を有するものが利用できるが、特にカルボキシル基を有するバインダーが代表的であり、例えばカルボキシル基含有ビニル共重合体、カルボキシル基含有ポリウレタン樹脂、ポリアミド酸樹脂、変性エポキシ樹脂などが挙げられるが、塗布溶媒への溶解性、アルカリ現像液への溶解性、合成適性、膜物性の調整の容易さなどからカルボキシル基含有ビニル共重合体が好ましい。

【0154】

カルボキシル基含有ビニル共重合体は、少なくとも(1)カルボキシル基含有ビニルモノマー、及び(2)これらと共重合可能なモノマーとの共重合により得ることができる。

【0155】

カルボキシル基含有ビニルモノマーの例としては、(メタ)アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマーなどが挙げられる。また、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの水酸基を有する単量体と無水マレイン酸や無水フタル酸、シクロヘキサジカルボン酸無水物のような環状無水物との付加反応物、 β -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレートなども利用できる。また、カルボキシル基の前駆体として無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの無水物含有モノマーを用いてもよい。なおこれらの内では、共重合性やコスト、溶解性などの観点から(メタ)アクリル酸が特に好ましい。

【0156】

上記の共重合体の合成に用いることができるその他の共重合可能なモノマーとしては特に制限はなく、この様なモノマーの例としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、(メタ)アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルアルコールのエステル類、スチレン類、(メタ)アクリロニトリルなどが好ましい。この様な例としては例えば以下の様な化合物が挙げられる。

【0157】

(メタ)アクリル酸エステル類の例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*t*-オクチル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、アセトキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(2-メ

10

20

30

40

50

トキシエトキシ)エチル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、 α -フェノキシエトキシエチルアクリレート、 α -ニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、トリフロロエチル(メタ)アクリレート、オクタフロロペンチル(メタ)アクリレート、パーフロロオクチルエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニルオキシエチル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

10

【0158】

クロトン酸エステル類の例としては、クロトン酸ブチル、及びクロトン酸ヘキシル等が挙げられる。ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、及び安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0159】

マレイン酸ジエステル類の例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、及びマレイン酸ジブチルなどが挙げられる。フマル酸ジエステル類の例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、及びフマル酸ジブチルなどが挙げられる。イタコン酸ジエステル類の例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、及びイタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

20

【0160】

(メタ)アクリルアミド類としては、(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-n-ブチルアクリル(メタ)アミド、N-t-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-シクロヘキシル(メタ)アクリルアミド、N-(2-メトキシエチル)(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチル(メタ)アクリルアミド、N-フェニル(メタ)アクリルアミド、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミドなどが挙げられる。

30

【0161】

スチレン類(スチレンおよびスチレン誘導体)の例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、プトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、プロモスチレン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基(例えばt-Bocなど)で保護されたヒドロキシスチレン、ビニル安息香酸メチル、及び α -メチルスチレンなどが挙げられる。ビニルエーテル類の例としては、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、及びメトキシエチルビニルエーテルなどが挙げられる。

40

【0162】

上記化合物の他にも、(メタ)アクリロニトリル、ビニル基が置換した複素環式基(たとえばビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールなど)、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクトン等も使用できる。

【0163】

また、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、リン酸モノ(2-アクリロイルオキシエチルエステル)、リン酸モノ(1-メチル-2-アクリロイルオキシエチ

50

ルエステル)なども利用できる。

【0164】

上記の化合物以外にも、例えばウレタン基、ウレア基、スルホンアミド基、フェノール基、イミド基などの官能基を有するビニルモノマーも用いることが出来る。この様なウレタン基、又はウレア基を有するモノマーとしては、例えばイソシアナート基と水酸基、又はアミノ基の付加反応を利用して、適宜合成することが可能である。具体的には、イソシアナート基含有モノマーと水酸基を1個含有する化合物または1級あるいは2級アミノ基を1個含有する化合物との付加反応、又は水酸基含有モノマーまたは1級あるいは2級アミノ基含有モノマーとモノイソシアネートの付加反応等により適宜合成することができる。

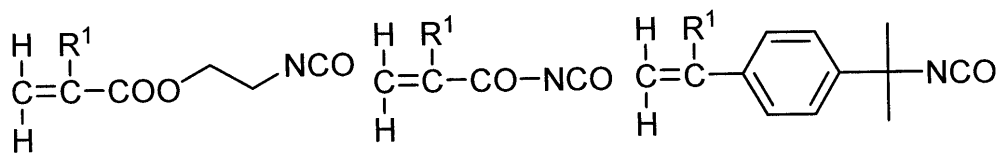
10

【0165】

イソシアナート基含有モノマーの具体例としては、例えば下記のような化合物が挙げられる (R^1 は水素原子又はメチル基を表す)。

【0166】

【化53】



20

【0167】

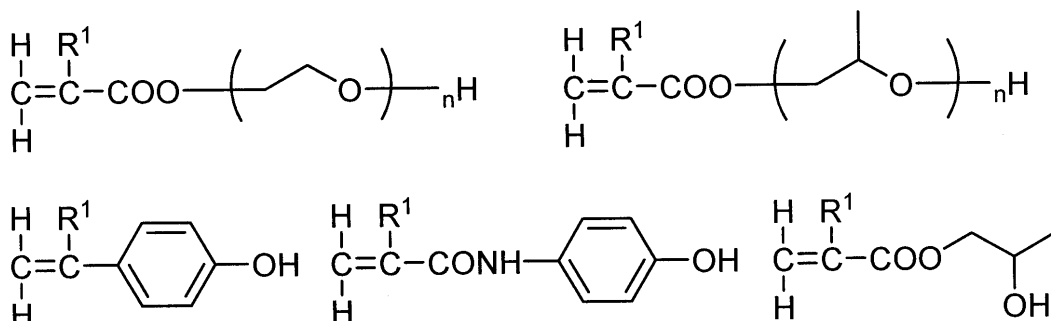
モノイソシアネートの具体例としては、例えば、シクロヘキシルイソシアネート、*n*-ブチルイソシアネート、トルイルイソシアネート、ベンジルイソシアネート、フェニルイソシアネート等が挙げられる。

【0168】

水酸基含有モノマーの具体例としては、例えば、下記のような化合物が挙げられる (R^1 は水素原子又はメチル基を表し、*n* は1以上の整数を表す)。

【0169】

【化54】



40

【0170】

水酸基を1個含有する化合物としては、アルコール類(メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、*n*-デカノール、*n*-ドデカノール、*n*-オクタデカノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール等)、フェノール類(フェノール、クレゾール、ナフトール等)、更に置換基を含むものとして、フロロエタノール、トリフロロエタノール、メトキシエタノール、フェノキシエタノール、クロロフェノール、ジクロロフェノール、メトキ

50

シフェノール、アセトキシフェノール等も挙げられる。

【0171】

1級あるいは2級アミノ基含有モノマーの例としては例えばビニルベンジルアミンなどが挙げられる。

【0172】

1級あるいは2級アミノ基を1個含有する化合物の具体例としては、アルキルアミン(メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、i-プロピルアミン、n-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、t-ブチルアミン、ヘキシルアミン、2-エチルヘキシルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン、ジオクチルアミン)、環状アルキルアミン(シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン等)、アラルキルアミン(ベンジルアミン、フェネチルアミン等)、アリールアミン(アニリン、トルイルアミン、キシリルアミン、ナフチルアミン等)、更にこれらの組み合わせ(N-メチル-N-ベンジルアミン等)、更に置換基を含むアミン(トリフロロエチルアミン、ヘキサフロロイソプロピルアミン、メトキシアニリン、メトキシプロピルアミン等)等が挙げられる。

【0173】

上記の化合物は一種のみでも、また二種以上を併用しても良い。特に好ましいその他のモノマーの例は、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、スチレン、クロルスチレン、プロモスチレン、及びヒドロキシスチレンなどである。

【0174】

この様なビニル共重合体は、それぞれ相当するモノマーを公知の方法で常法に従って共重合させることで得られる。例えばこれらのモノマーを適当な溶媒中に溶解し、ここにラジカル重合開始剤を添加して溶液中で重合させる方法(溶液重合法)を利用して得られる。また水性媒体中に上記のモノマーを分散させた状態でいわゆる乳化重合等で重合をおこなっても良い。

【0175】

溶液重合法で用いられる適当な溶媒の例としては、用いるモノマー、及び生成する共重合体の溶解性に依じて任意に選択できる。例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メトキシプロピルアセテート、乳酸エチル、酢酸エチル、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、クロロホルム、トルエンが挙げられる。これらの溶媒は、二種以上を混合して使用してもよい。また、ラジカル重合開始剤としては、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス-(2,4'-ジメチルパレロニトリル)の様なアゾ化合物、ベンゾイルパーオキシドの様な過酸化物、及び過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムの様な過硫酸塩などが利用できる。

【0176】

これらのモノマーから得られるビニル共重合体中のカルボキシル基を有する重合性化合物に由来の繰返し単位の含有率は、各感光層ともに共重合体の全繰返し単位中の5~50モル%が好ましく、更に好ましくは10~40モル%であり、15~35モル%が特に好ましい。該含有率が5モル%未満であるとアルカリ水への現像性が不足する場合があり、50モル%を越えると硬化部(画像部)の現像液耐性が不足する場合がある。

【0177】

カルボキシル基を有するバインダーの分子量は任意に調整が可能であるが、各感光層ともに質量平均分子量として2000~300000が好ましく、4000~150000が特に好ましい。質量平均分子量が2000未満であると膜の強度が不足しやすく、また安定な製造が困難になる傾向にある。また分子量が300000を超えると現像性が低下する傾向にある。

【0178】

10

20

30

40

50

またこれらのカルボキシル基を有するバインダーは、各感光層ともに一種でも二種以上のバインダーを併用してもよい。二種以上のバインダーを併用する場合の例としては、異なる共重合成分からなる二種以上のバインダー、異なる質量平均分子量の二種以上のバインダー、異なる分散度の二種以上のバインダー等があげられる。

【0179】

カルボキシル基を有するバインダーは、そのカルボキシル基の一部または全てが塩基性物質で中和されていてもよい。バインダーは、さらにポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール、ゼラチン等構造の異なる樹脂を併用しても良い。

【0180】

また、バインダーの例としては、特許2873889号等に記載のアルカリ水溶液に可溶性樹脂などもあげられる。

【0181】

感光層中のバインダーの含有量（増感官能基を有するポリマーと、必要に応じて併用されるその他のバインダーの合計量）は、各感光層ともに通常、10～90質量%であり、好ましくは20～80質量%であり、特に好ましくは40～80質量%である。増感官能基を有するポリマーの含有量（及び必要に応じて併用されるその他のバインダーとの合計量）が少ないと、アルカリ現像性やプリント配線板形成用基板（例えば、銅張積層板）との密着性が低下しやすく、多くなり過ぎると、現像時間に対する安定性や硬化膜（テント膜）の強度が低下する傾向にある。また感度調整の為に、上記範囲内で第二感光層に含有されているバインダーの含有率が第一感光層に含有されているバインダーの含有率より低く（重合性化合物の含有率を高く）するなどの調整を行ってもよい。

【0182】

[基本構成]

本発明の感光性転写シートの一例として、感光層を二層有する構成の模式断面図を図1乃至4に示す。

【0183】

図1において、感光性転写シート10は、支持体11、第一感光層12、第二感光層14がこの順で積層されている。第一感光層12及び第二感光層14はそれぞれ、バインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物からなり、光の照射により硬化する。本発明の感光性転写シートは、第二感光層14が第一感光層12よりも相対的に光感度が高い点に主な特徴がある。ここで、光感度とは、それぞれの感光層が硬化するのに必要な光エネルギー量に相当し、光感度が高いとは、第二感光層14の硬化が、第一感光層12よりも少ない光の照射量で開始する、または第二感光層14の硬化が、第一感光層12よりも少ない光の照射量で完了することを意味する。

【0184】

本発明の感光性転写シートは、第一感光層と第二感光層との間にバリアー層が配置されていてよく、このバリアー層を配置した感光性転写シートが好ましい。図2は、第一感光層12、第二感光層14の間に、さらにバリアー層13を有する感光性転写シートを表す。

【0185】

図3および図4は、それぞれ図1および図2の感光性転写シートに、更に保護フィルム15が積層された感光性転写シートである。

【0186】

第一感光層、バリアー層そして第二感光層の厚みはそれぞれ、目的に応じて任意に設定可能である。ただし、第一感光層は、1～100 μm の範囲の厚みを有するのが好ましく、さらに5～80 μm の範囲の厚みを有するのが好ましく、特に10～50 μm の範囲の厚みを有するのが好ましい。第一感光層の厚みが1 μm より薄いと、膜強度を強くするには不適當となる場合があり、厚みが100 μm を超えると現像残渣が残りやすくなるなどの現像上の問題がでてくる場合がある。第一感光層の厚みは、第二感光層の厚みよりも大

10

20

30

40

50

きいほうが好ましい。

【0187】

バリアー層は、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有するのが好ましく、さらに $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有するのが好ましく、特に $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有するのが好ましい。バリアー層の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ より薄いと、十分なバリアー性が得られない場合があり、厚みが $5 \mu\text{m}$ を超えると現像に長時間を要するようになる。第二感光層は、 $0.1 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有するのが好ましく、さらに $1 \sim 12 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有するのが好ましく、特に $3 \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲の厚みを有するのが好ましい。第二感光層の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ より薄いと、塗布の際の厚みムラがでやすくなり、厚みが $15 \mu\text{m}$ を超えると解像性が低下するなどの問題がでてくる。

10

【0188】

本発明の感光性転写シートの層構成は、上記の図1乃至図4で図示した層構成に限定されるものではなく、図1乃至図4で示した層以外の層を有しても良い。例えば、支持体11と第一感光層12との間や、保護フィルム15と第二感光層14との間に、支持体や基板との剥離性や密着力を調整する層、ハレーション防止層、あるいはバリアー層などを設けても良い。この場合のバリアー層は、感光層、支持体、あるいは保護フィルムに含まれる物質の移行防止や移行の抑制、酸素や湿度などの外的影響を防止したり、抑制したりする役割等を有する。

【0189】

次に本発明の感光性転写シートおよび感光性積層体における光の照射量と感光層の硬化量との関係を、図5を参照しながら説明する。図5は、例えば、図1に示した感光性転写シート、あるいは図3に示した感光性転写シートから保護フィルムを剥離した感光性転写シートを、基板上に転写して積層体を形成させた場合、その積層体に対して、基板とは反対の側から、支持体を有している場合には支持体を通して、あるいは必要に応じて支持体を剥離して感光層に光を照射した場合の、光の照射量と、この照射（露光）と、それに続く現像処理により生成する硬化層の厚さとの関係を示すグラフ（感度曲線）である。図5において、横軸は、光の照射量を表し、縦軸は、光の照射により硬化させ、現像処理を行った後に得られた硬化層の厚さを表す。縦軸のDは第二感光層から形成される硬化層の厚さを、Eは第一感光層から形成される硬化層の厚さと第二感光層から形成される硬化層の厚さとを合計した厚さを表わす。

20

30

【0190】

図5に示すように、本発明の感光性転写シートでは、支持体側から照射した光は、支持体を有する場合は支持体、第一感光層、そして第二感光層の順に進むにもかかわらず、第二感光層の硬化は、第一感光層よりも先に、少ない光エネルギー量で始まる。そして、第二感光層の全体が硬化した後、光エネルギー量を増加すると、第一感光層の硬化が始まり、さらに光エネルギー量を多くすると、第一感光層の全体が硬化する。

【0191】

第一感光層の感度と第二感光層の感度との関係については、第一感光層の光感度を1とした場合、第二感光層の光感度が $2 \sim 200$ の範囲にあるのが好ましく、 $2.5 \sim 100$ の範囲にあるのがさらに好ましく、特に $3 \sim 50$ の範囲にあるのが好ましい。

40

【0192】

第一感光層の硬化が始まるまでに必要な光エネルギー量Cは、第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Aと同量であってもよいが、光エネルギー量Aよりも大きい方が好ましい。

【0193】

図2及び図4に示した感光性転写シートの様に、第一感光層と第二感光層との間にバリアー層を有する場合でも、図5と同様な光の照射量と硬化層の厚さの関係が得られる。但し、この場合の膜厚Eは第一感光層から形成された硬化層の厚さと第二感光層から形成された硬化層の厚さに更にバリアー層の厚さを合計した厚さを表す。

【0194】

50

また本発明の感光性転写シートは、二層以上の感光層を有していてもよい。その一例として感光層が三層の場合の断面図を図6に示す。また各感光層の間にバリア層を有する場合を図7に、図6の感光層の上に保護フィルムを有する場合を図8に、図7の感光層の上に保護フィルムを有する場合を図9に示す。

【0195】

図6乃至図9の感光性転写シート50において、支持体は51で表わされ、その支持体51の上に、第一の感光層52、第二の感光層54、そして第三の感光層55が順次積層されている。図7の感光性転写シート50では、第一の感光層52と第二の感光層54、そして第二の感光層54と第三の感光層55との間に、それぞれバリア層53が設けられている。図8は、図6の感光性転写シートに保護フィルム56が設けられた構成を示し、そして図9は、図7の感光性転写シートに保護フィルム56が設けられた構成を示している。

10

【0196】

これらの三層の感光層構成の場合でも、各感光層は、支持体に近い側の感光層の感度と比べて、支持体から離れた側の感光層の感度が相対的に高くなる。すなわち、感光層の感度は、第三の感光層が最も高く、次いで第二の感光層が高く、第一の感光層の感度が最も低い。

【0197】

図6乃至9に図示した構成の感光性転写シートを用い、パターン形成に用いる光エネルギー量を必要な領域に応じて、第三感光層のみを硬化させる光エネルギー量X、第三の感光層と第二の感光層とを硬化させる光エネルギー量Y、第三の感光層、第二の感光層、及び第一の感光層の全てを硬化させる光エネルギー量Zと光照射量を変化させることで、図10に示した様に、第三の感光層のみが硬化した厚みを有する領域、第三の感光層と第二の感光層とが硬化した厚みを有する領域、第三の感光層、第二の感光層及び第一の感光層の全てが硬化した厚みを有する領域という三段階の異なる厚みを有するパターンを一種類の感光性転写シートで形成することが可能になる。

20

【0198】

また同様に感光層がN層（感光層の数がN）で、支持体に近い側の感光層の感度と比べて、支持体から離れた側の感光層の感度が相対的に高い感光性転写シートを用いれば、N段階の異なる厚みを有する硬化層パターンを一種類の感光性転写シートで形成することが可能になる。

30

【0199】

これまでに記載したように、本発明の感光性転写シートは、その露光量（いわゆる光エネルギー量）に応じて、露光及び現像処理により得られる硬化層の厚さを所望の厚さとすることが可能であり、露光量のパターンを必要に応じて変更することにより、基板に最も近い感光層のみを硬化させる領域から、順次厚みを変えて全ての感光層を硬化させる領域までを作り分けることが可能である。従って、画像の内部で厚みが異なる三次元造形や、所望の領域のみの膜の強度を高くする、あるいは所望の領域のみの画像濃度を高める等の特性を付与した硬化樹脂画像などを一種類の感光性転写シートで形成することが可能となる。

40

【0200】

従って、本発明の感光性転写シートをプリント配線板の製造、特にスルーホールやビアホールを有するプリント配線板の製造に用いると、配線パターン形成領域には相対的に厚さが薄く、高解像の硬化層を形成し、スルーホールまたはビアホールには相対的に厚さが厚い、高強度の硬化層を形成することができる。従って、本発明の感光性転写シートを用いることにより、テンティング法として利用できる十分な膜強度を有し、かつ高解像度が必要な部分では十分な解像度の硬化樹脂パターンを容易に形成することができる。

【0201】

本発明により、前記したような感度曲線を有する感光性転写シートは、各感光層の感度を支持体に近い側から支持体から離れた側に向かうに従って順に相対的に高くすることで

50

実現できることが判明した。この感光層を二層以上とし、それらの感光層の感度を順次相対的に高くする方法は、公知の高感度化技術を全て用いることができる。すなわち、例えば高感度の開始剤の使用、増感剤の使用、光重合開始剤及び/又は増感剤の含有量の増量、あるいは感光層中の重合性化合物の含有率を多くする、重合抑制剤または重合禁止剤の割合を少なくするなどの手法によって得ることができる。特に感光層が二層の場合であれば、例えば高感度の開始剤を用いるほか、第二感光層に増感剤を添加する、第二感光層中の光重合開始剤及び/又は増感剤の含有量を第一感光層より多くする、あるいは第二感光層中の重合性化合物の含有率を第一感光層より多くするなどの手法によっても得ることができる。

【0202】

本発明の、支持体上に、バインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物からなる第一感光層、そしてバインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物からなり、第一感光層の光感度よりも相対的に高い光感度を示す第二感光層がこの順に積層されてなる感光性転写シート、または第一感光層と第二感光層との間にバリアー層が配置されている感光性転写シートを用いて画像パターン（硬化樹脂パターン）を形成する場合、第二感光層の硬化が始まる光エネルギー量 S は、 $0.05 \sim 10 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、さらに $0.1 \sim 5 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.15 \sim 2.5 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることが好ましい。また第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量 A は、 $0.1 \sim 20 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、さらに $0.2 \sim 15 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.4 \sim 10 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であることが好ましい。

【0203】

第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量 A と第一感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量 B との比（ A/B ）は、 $0.005 \sim 0.5$ の範囲にあることが好ましく、さらに $0.01 \sim 0.4$ の範囲にあることが好ましく、特に $0.02 \sim 0.35$ の範囲にあることが好ましい。そして、第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量 A と第一感光層の硬化が始まるまで必要な光エネルギー量 C との比（ C/A ）が $1 \sim 10$ の範囲にあることが好ましく、さらに $1.1 \sim 9$ の範囲にあることが好ましく、特に $1.3 \sim 8$ の範囲であることが好ましい。またこの光エネルギー量 C は、 $0.1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、さらに $1 \sim 100 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲にあることが好ましく、特に $2 \sim 50 \text{ mJ/cm}^2$ の範囲であることが好ましい。

【0204】

次に、本発明の感光性転写シートおよび感光性積層体の感光層に用いる各材料について説明する。

【0205】

[重合性化合物]

重合性化合物は、少なくとも一つの重合性官能基を有する化合物である。重合性化合物は、感光層における機能の観点で、重合性ウレタン化合物、単官能重合性芳香族化合物、多官能重合性芳香族化合物、その他の（ウレタン結合を含まない脂肪族）重合性化合物に分類できる。

【0206】

（重合性ウレタン化合物）

重合性ウレタン化合物は、分子内に、少なくとも一つの重合性官能基と、少なくとも一つのウレタン結合（ $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$ ）とを有する化合物である。重合性ウレタン化合物は、低分子化合物（モノマー）に加えて、高分子化合物（オリゴマー、ポリマー）も含む。

重合性官能基は、開環重合性基または付加重合性基が好ましく、付加重合性基がさらに好ましい。付加重合性基は、エチレン性不飽和基であることが特に好ましい。

【0207】

重合性ウレタン化合物は、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特

10

20

30

40

50

公平 5 - 5 0 7 3 7 号、同 7 - 7 2 0 8 号、特開 2 0 0 1 - 1 5 4 3 4 6 号、同 2 0 0 1 - 3 5 6 4 7 6 号の各公報に記載がある。

ウレタン結合は、一般に、イソシアナートとアルコールまたはフェノールとの反応により形成する。アルコールまたはフェノールが、重合性基を有することが好ましい。

【 0 2 0 8 】

イソシアナートは、1分子に2個以上のイソシアナート基を有するポリイソシアナートであることが好ましい。ジイソシアナートの例は、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、ノルボルネンジイソシアナート、ジフェニルジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、
3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジフェニルジイソシアナートを含む。ジイソシアナートと2官能アルコールとの重付加物（この場合も両末端はイソシアナート基）も、ジイソシアナートとして用いることができる。ジイソシアナートの3量体（例、ビュレット体やイソシアヌレート）、ジイソシアナートと多官能アルコール（例、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン）との付加物もポリイソシアナートとして用いることができる。上記多官能アルコールには、アルキレンオキシド（例、エチレンオキシド）が付加していてもよい。

10

【 0 2 0 9 】

重合性基を有するアルコールの例は、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、
ポリアルキレングリコールモノ（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートを含む。ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートの例は、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、オクタプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ジブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、テトラブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、
オクタブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート）を含む。ポリアルキレングリコールモノ（メタ）アクリレートのポリアルキレングリコール部分は、異なるアルキレンオキシド単位（例えば、エチレンオキシドとプロピレンオキシド）の共重合体となってもよい。共重合は、ランダム、ブロック、交互的のいずれでもよい。

20

30

【 0 2 1 0 】

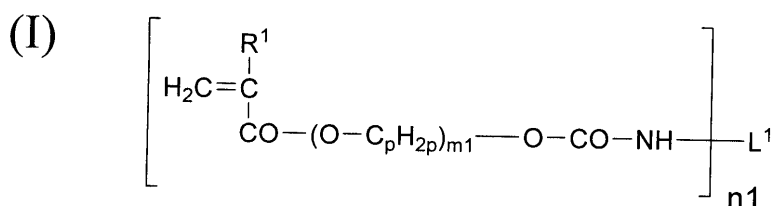
またウレタン基を含有するモノマーとして、トリ（（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ジ（メタ）アクリル化イソシアヌレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸のトリ（メタ）アクリレート等の様なイソシアヌレート環を有する化合物も利用できる。

重合性ウレタン化合物は、下記式（I）で表されることが好ましい。

40

【 0 2 1 1 】

【化 5 5】



10

【0 2 1 2】

式 (I) において、 R^1 は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 6 のアルキル基である。 R^1 は、水素原子または炭素原子数が 1 乃至 3 のアルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチルであることがさらに好ましい。

式 (I) において、 p は、1 乃至 10 の整数である。 p は、2 乃至 6 の整数であることが好ましく、2 または 3 であることがさらに好ましい。

式 (I) の $C_p H_{2p}$ は、分岐を有していてもよい鎖状アルキレン基を意味する。

【0 2 1 3】

式 (I) において、 m_1 は、1 乃至 60 の整数である。 m_1 は、2 乃至 30 の整数であることが好ましく、3 乃至 20 の整数であることがさらに好ましく、4 乃至 15 の整数であることが最も好ましい。 m_1 が 2 以上の整数である場合、複数の鎖状アルキレン基は、互いに異なっていてもよい。例えば、エチレンとプロピレンとの組み合わせになっていてもよい。複数の鎖状アルキレン基が異なる場合、アルキレンオキサイド単位が共重合している部分構造が重合性ウレタン化合物中に存在する。共重合は、ランダム、ブロック、交互的のいずれでもよい。

20

【0 2 1 4】

式 (I) において、 n_1 は、2 乃至 6 の整数であり、 L^1 は、2 価乃至 6 価 (n_1 価) の連結基である。

n_1 が 2 の場合、 L^1 は 2 価の連結基である。2 価の連結基は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基、置換アリーレン基またはそれらの組み合わせからなる二価の連結基であるか、あるいは、それらの組み合わせの間に、酸素原子 ($-O-$)、硫黄原子 ($-S-$)、カルボニル ($-CO-$)、イミノ ($-NH-$)、置換イミノ基 ($-NR-$ 、 R は置換基) またはスルホニル ($-SO_2-$) が介在している二価の連結基であることが好ましい。2 価の連結基は、アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基またはそれらの組み合わせからなることが特に好ましい。

30

【0 2 1 5】

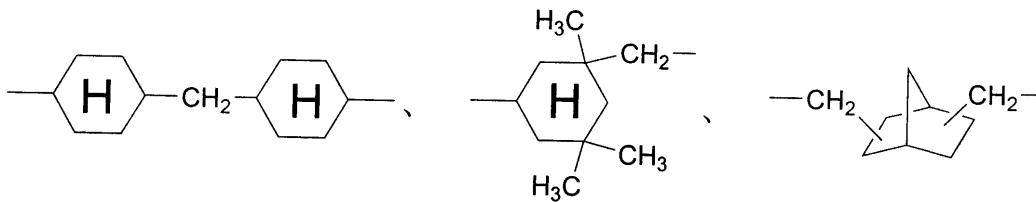
アルキレン基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。アルキレン基の炭素原子数は、1 乃至 18 が好ましく、2 乃至 14 がさらに好ましく、4 乃至 10 が最も好ましい。

40

アルキレン基の例は、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、1-メチルトリメチレン、ペンタメチレン、2,2-ジメチルトリメチレン、ヘキサメチレン、トリメチルヘキサメチレン、シクロヘキシレン、ヘプタメチレン、オクタメチレン、2-エチルヘキサメチレン、ノナメチレン、デカメチレン、ドデカメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、オクタデカメチレンを含む。下記の環状アルキレン基も、アルキレン基の例に含まれる。

【0 2 1 6】

【化56】



10

【0217】

置換アルキレン基のアルキレン部分は、上記アルキレン基と同様である。置換アルキレン基の置換基の例は、ハロゲン原子 (F、Cl、Br、I)、アリアル基、アルコキシ基 (例、メトキシ、エトキシ、2-エトキシエトキシ)、アリアルオキシ基 (例、フェノキシ)、アシル基 (例、アセチル、プロピオニル)、アシルオキシ基 (例、アセトキシ、ブチリルオキシ)、アルコキシカルボニル基 (例、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル) およびアリアルオキシカルボニル基 (例、フェノキシカルボニル) を含む。

置換アルキレン基の例は、ジフェニルメチレンを含む。

【0218】

アルケニレン基およびアルキニレン基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。

20

置換アルケニレン基のアルケニレン部分は、上記アルケニレン基と同様である。置換アルキニレン基のアルキニレン部分は、上記アルキニレン基と同様である。置換アルキレン基および置換アルキニレン基の置換基の例は、置換アルキレン基の置換基の例と同様である。

【0219】

アリーレン基の例は、フェニレン、ビフェニルジイルおよびナフチレンを含む。

置換アリーレン基のアリーレン部分は、上記アリーレン基と同様である。置換アリーレン基の置換基の例は、置換アルキレン基の置換基の例に加えて、アルキル基を含む。

置換アリーレン基の例は、メチルフェニレンおよびジメチルフェニレンを含む。

30

【0220】

アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基または置換アリーレン基の組み合わせからなる二価の連結基は、キシリレン基 (例、キシレン- , -ジイル) および置換キシリレン基が特に好ましい。

アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基または置換アリーレン基の組み合わせに、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、イミノ基、置換イミノ基またはスルホニル基が介在してもよい。置換イミノ基の置換基の例は、アルキル基およびアリアル基を含む。アルキル基の炭素原子数は、1乃至18であることが好ましく、1乃至10であることがさらに好ましい。アリアル基の炭素原子数は、6乃至18であることが好ましく、6乃至10であることがさらに好ましい。

40

【0221】

$n \geq 1$ が3乃至6の整数の場合、 L^1 は3価乃至6価の連結基である。3価乃至6価の連結基は、3価乃至6価の脂肪族基、3価乃至6価の芳香族基、3価乃至6価の複素環基またはそれらの組み合わせ、あるいは、それらとアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、酸素原子 (-O-)、硫黄原子 (-S-)、カルボニル (-CO-)、イミノ (-NH-)、置換イミノ基 (-NR-)、Rは置換基) またはスルホニル (-SO₂-) との組み合わせからなることが好ましく、3価乃至6価の脂肪族基、3価乃至6

50

価の芳香族基、3価乃至6価の複素環基またはそれらの組み合わせ、あるいは、それらとアルキレン基、置換アルキレン基または酸素原子(-O-)との組み合わせからなることがさらに好ましい。アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基、置換アリーレン基および置換イミノ基の定義および例は、2価の連結基と同様である。

【0222】

n¹が3乃至6の整数の場合、L¹の炭素原子数は、1乃至100であることが好ましく、2乃至50であることがさらに好ましく、3乃至30であることが最も好ましい。

3価乃至6価の脂肪族基、分岐構造または環状構造を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1乃至30であることが好ましく、2乃至20であることがより好ましく、3乃至10であることが最も好ましい。

10

脂肪族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、前述した置換アルキレン基の置換基と同様である。

3価乃至6価の芳香族基の炭素原子数は、6乃至100であることが好ましく、6乃至50であることがさらに好ましく、6乃至30であることが最も好ましい。

芳香族基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、前述した置換アリーレン基の置換基と同様である。

3価乃至6価の複素環基は、5員または6員の複素環を有することが好ましい。複素環に脂肪族環、芳香族環または他の複素環が縮合していてもよい。

複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の例は、前述した置換アリーレン基の置換基と同様である。

20

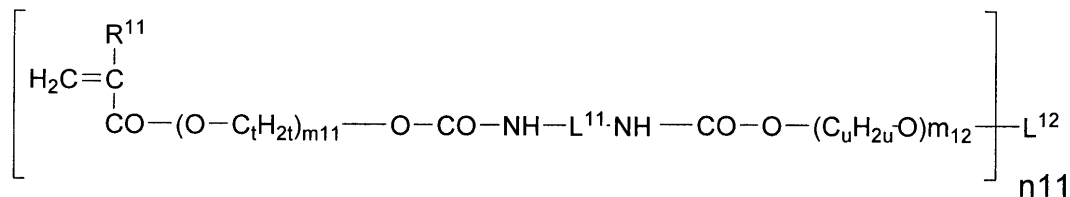
【0223】

特に好ましい重合性ウレタン化合物を、下記式(Ia)で表す。

【0224】

【化57】

(Ia)



30

式(Ia)において、R¹¹は、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。R¹¹は、水素原子または炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチルであることがさらに好ましい。

【0225】

式(Ia)において、L¹¹は、アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基、置換アリーレン基またはそれらの組み合わせからなる二価の連結基であるか、あるいは、それらの組み合わせの間に、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、カルボニル(-CO-)、イミノ(-NH-)、置換イミノ基(-NR-)、Rは置換基)またはスルホニル(-SO₂-)が介在している二価の連結基である。L¹¹は、アルキレン基、アリーレン基、置換アリーレン基またはそれらの組み合わせからなる二価の連結基であることが特に好ましい。アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基、置換アリーレン基については、式(I)で説明した通りである。

40

【0226】

50

アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基または置換アリーレン基の組み合わせからなる二価の連結基は、炭素原子数が7乃至25であることが好ましく、7乃至18であることがさらに好ましく、7乃至15であることが最も好ましい。組み合わせからなる二価の連結基の例は、キシレン-、-ジイルを含む。

【0227】

アルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基または置換アリーレン基の組み合わせに、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、イミノ基、置換イミノ基またはスルホニル基が介在してもよい。置換イミノ基の置換基の例は、アルキル基およびアリール基を含む。アルキル基の炭素原子数は、1乃至18であることが好ましく、1乃至10であることがさらに好ましい。アリール基の炭素原子数は、6乃至18であることが好ましく、6乃至10であることがさらに好ましい。

10

【0228】

式(Ia)において、tおよびuは、それぞれ独立に、1乃至10の整数である。tおよびuは、それぞれ独立に、1乃至6の整数であることが好ましく、2、3または4であることがさらに好ましく、2または3であることが最も好ましい。

$-C_t H_{2t}-$ は、分岐を有していてもよい炭素原子数がtである鎖状無置換アルキレン基を意味する。

$(-O-C_t H_{2t}-)_{m11}$ に含まれる複数個のオキシアルキレン($-O-C_t H_{2t}-$)が異なる場合、共重合体となるポリオキシアルキレン部分は、ランダム、交互、ブロックのいずれでもよい。

20

$-C_u H_{2u}-$ は、分岐を有していてもよい炭素原子数がuである鎖状無置換アルキレン基を意味する。

$(-C_u H_{2u}-O-)_{m12}$ に含まれる複数個のオキシアルキレン($-C_u H_{2u}-O-$)が異なる場合、共重合体となるポリオキシアルキレン部分は、ランダム、交互、ブロックのいずれでもよい。

【0229】

式(Ia)において、m11およびm12は、それぞれ独立に、1乃至50の整数である。

30

m11は、1乃至14の整数であることが好ましく、4乃至14の整数であることがさらに好ましく、4乃至10の整数であることが最も好ましい。

m12は、1乃至30の整数であることが好ましく、1乃至20の整数であることがさらに好ましく、1乃至10の整数であることが最も好ましい。

【0230】

以下に、 $(-O-C_t H_{2t}-)_{m11}$ の例を示す。m5とm6は、 $m5 + m6 = m11$ を満足する1乃至49の整数である。 $(-C_u H_{2u}-O-)_{m12}$ の例も(左右が反転する以外は)同様である。

L01: $(-O-CH_2-CH_2-)_{m11}$

L02: $(-O-CH_2-CH(CH_3)-)_{m11}$

40

L03: $(-O-CH_2-CH_2-CH_2-)_{m11}$

L04: $(-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)_{m11}$

L05: $(-O-CH_2-CH_2-)_{m5}$

$(-O-CH_2-CH(CH_3)-)_{m6}$

L06: $(-O-CH_2-CH_2-)_{m5}$

$(-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)_{m6}$

L07: $(-O-CH_2-CH(CH_3)-)_{m5}$

$(-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-)_{m6}$

【0231】

式(Ia)において、n11は、それぞれ独立に、3乃至6の整数である。n11は、

50

3、4または6であることが好ましい。

【0232】

式(Ia)において、 L^{12} は、3価乃至6価の脂肪族基または3価乃至6価の芳香族基であるか、あるいは、それらとアルキレン基、置換アルキレン基、アルケニレン基、置換アルケニレン基、アルキニレン基、置換アルキニレン基、アリーレン基、置換アリーレン基、酸素原子(-O-)、硫黄原子(-S-)、カルボニル(-CO-)、イミノ(-NH-)、置換イミノ基(-NR-)、Rは置換基)またはスルホニル(-SO₂-)との組み合わせである。 L^{12} は、3価乃至6価の脂肪族基であることが特に好ましい。各基の定義および例は、式(I)で説明した通りである。

【0233】

式(Ia)で表される重合性ウレタン化合物は、例えば、 $[OCN-L^{11}-NH-CO-O-(C_uH_{2u}-O)_{m12}-]_{n11}L^{12}$ に相当するポリイソシアナートと、 $CH_2=C(R^{11})-CO-(O-C_tH_{2t}-)_{m11}-OH$ に相当する(メタ)アクリル酸エステルとの反応により合成できる。

上記ポリイソシアナートは、例えば、 $HO-(C_uH_{2u}-O)_{m12}-]_{n11}L^{12}$ に相当するアルキレンオキサイド付加物と、 $OCN-L^{11}-NCO$ に相当するジイソシアナートとの反応により合成できる。上記アルキレンオキサイド付加物は、例えば、 $(HO-)_{n11}L^{12}$ に相当する多価(3~6価)アルコールとの反応により合成できる。

【0234】

重合性ウレタン化合物を二種類以上併用してもよい。一般的な製造方法により式(I)で表される重合性ウレタン化合物を合成すると、アルキレンオキサイド単位の重合度が異なる混合物が得られる場合が多い。本発明では、得られた混合物をそのまま使用することもできる。

【0235】

二種類以上の重合性ウレタン化合物を併用してもよい。

重合性ウレタン化合物は、併用する層に5乃至90質量%の範囲で含まれることが好ましく、15乃至60質量%の範囲で含まれることがさらに好ましく、20乃至50質量%の範囲で含まれることがさらに好ましい。

重合性ウレタン化合物と重合性芳香族化合物とを併用する場合、全重合性化合物の10乃至90質量%が重合性ウレタン化合物であることが好ましく、20乃至80質量%が重合性ウレタン化合物であることがさらに好ましく、30乃至70質量%が重合性ウレタン化合物であることが最も好ましい。

【0236】

(単官能重合性芳香族化合物)

単官能重合性芳香族化合物は、分子内に、一つの重合性官能基と少なくとも一つの芳香族環とを有する化合物である。

重合性官能基は、開環重合性基または付加重合性基が好ましく、付加重合性基がさらに好ましい。付加重合性基は、エチレン性不飽和基であることが特に好ましい。

【0237】

単官能重合性芳香族化合物の例には、フェノールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、フェニル(メタ)アクリレート、トリプロモフェニル(メタ)アクリレート)、芳香族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、ベンジル(メタ)アクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、-クロロ- -ヒドロキシプロピル- -メタクリロイルオキシエチル-o-フタレート)、N-アリール置換(メタ)アクリルアミド(例、N-フェニル(メタ)アクリルアミド)、N-アラルキル置換(メタ)アクリルアミド(例、N-ベンジル(メタ)アクリルアミド)、スチレン、置換スチレン(例、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、プトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、

10

20

30

40

50

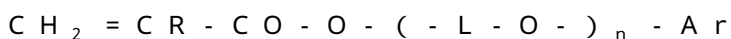
プロモスチレン、クロロメチルスチレン、ビニル安息香酸メチル、 α -メチルスチレン)を含む。なお、ヒドロキシスチレンのヒドロキシル基は、酸性物質による脱離が可能な基(例、*t*-Boc)で保護されていてもよい。

【0238】

一分子中に一つの重合性官能基と少なくとも一つの芳香族環を有するウレタンまたはウレアも、単官能重合性芳香族化合物として用いることができる。ウレタンまたはウレアは、一般に、イソシアナートとアルコール、フェノールまたはアミン(第一アミンまたは第二アミン)との縮合反応により合成される。単官能重合性芳香族化合物を合成するためには、イソシアナート、あるいはアルコール、フェノールまたはアミンのいずれかが、重合性基を有し、そして、イソシアナート、あるいはアルコール、フェノールまたはアミンのいずれかが芳香族化合物である。

【0239】

単官能重合性芳香族化合物は、芳香族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルが好ましい。芳香族アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステルを下記式で定義する。



[式中、Rは水素原子またはアルキル基であり；Lは炭素原子数が2乃至6のアルキレン基であり；nは1乃至20の整数であって、nが2以上の場合、複数の(-L-O-)は互いに異なってよく；そして、Arはアリアル基または置換アリアル基である]。

Rは水素原子またはメチルであることが好ましい。

Lのアルキレン基は、環状構造よりも鎖状構造を有していることが好ましい。鎖状アルキレン基は、分岐を有していてもよい。アルキレン基の例には、エチレン、プロピレン、テトラメチレン、ペンタメチレンおよびヘキサメチレンが含まれる。

複数の(-L-O-)は互いに異なる場合、複数のアルキレン基の組み合わせの例は、エチレンとプロピレンとの組み合わせを含む。

【0240】

アリアル基および置換アリアル基の例は、フェニル、ナフチル、トリル、キシリル、エチルフェニル、メトキシフェニル、プロピルフェニル、ブチルフェニル、*t*-ブチルフェニル、オクチルフェニル、ノニルフェニル、クロロフェニル、シアノフェニル、ジブromoフェニル、トリブromoフェニル、ピフェニル、ベンジルフェニル、 α -ジメチル-ベンジルフェニルを含む。

【0241】

二種類以上の単官能重合性芳香族化合物を併用してもよい。

単官能重合性芳香族化合物は、添加する層に5乃至90質量%の範囲で含まれることが好ましく、15乃至60質量%の範囲で含まれることがより好ましく、20乃至50質量%の範囲で含まれることがさらに好ましい。

【0242】

(多官能重合性芳香族化合物)

多官能重合性芳香族化合物は、分子内に、少なくとも二つの重合性官能基と少なくとも一つの芳香族環とを有する化合物である。多官能重合性芳香族化合物は、低分子化合物(モノマー)に加えて、高分子化合物(オリゴマー、ポリマー)も含む。

重合性官能基は、開環重合性基または付加重合性基が好ましく、付加重合性基がさらに好ましい。付加重合性基は、エチレン性不飽和基であることが特に好ましい。

多官能重合性芳香族化合物は、エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価フェノールまたは多価アルコールとのエステル、エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価アミンとのアミド、多価アルコールとエチレン性不飽和イソシアナートとのウレタン、多価グリシジル化合物のエチレン性不飽和基を有するカルボン酸付加物、多価イソシアナートのエチレン性不飽和アルコール付加物、多価の酸とエチレン性不飽和アルコールとのエステル、ジビニルエーテル、複数のエチレン性不飽和基を有する芳香族化合物、エチレン性不飽和基を有するカルボン酸とエチレン性不飽和基を有するアルコールとのエステルであることが好ましい。

10

20

30

40

50

多官能重合性芳香族化合物は、エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価フェノールまたは多価アルコールとのエステル（エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価フェノールとのエステル、エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価芳香族アルコールとのエステル、エチレン性不飽和基を有する芳香族カルボン酸と多価アルコールとのエステル）、エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価アミンとのアミド（エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価芳香族アミンとのアミド、エチレン性不飽和基を有する芳香族カルボン酸と多価アミンとのアミド）であることがさらに好ましい。

【0243】

多官能重合性芳香族化合物は、エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価フェノールとのエステル、エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価芳香族アルコールとのエステルまたはエチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価芳香族アミンとのアミドであることが最も好ましい。

10

【0244】

多価フェノールおよび多価芳香族アルコールの例は、ポリスチレンオキサイド、キシリレンジオール、ジ-（ α -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1,5-ジヒドロキシ-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、2,2-ジフェニル-1,3-プロパンジオール、ヒドロキシベンジルアルコール、ヒドロキシエチルレゾルシノール、1-フェニル-1,2-エタンジオール、2,3,5,6-テトラメチル-p-キシレン- α , α' -ジオール、1,1,4,4-テトラフェニル-1,4-ブタンジオール、1,1,4,4-テトラフェニル-2-ブチン-1,4-ジオール、1,1'-ビ-2-ナフトール、ジヒドロキシナフタレン、1,1'-メチレン-ジ-2-ナフトール、1,2,4-ベンゼントリオール、ピフェノール、2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、1,1'-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、ビス（ヒドロキシフェニル）メタン、カテコール、4-クロルレゾルシノール、ハイドロキノン、ヒドロキシベンジルアルコール、メチルヒドロキノン、メチレン-2,4,6-トリヒドロキシベンゾエート、フロログリシノール、ピロガロール、レゾルシノール、 α -（1-アミノエチル）-p-ヒドロキシベンジルアルコール、 α' -（1-アミノエチル）-p-ヒドロキシベンジルアルコール、3-アミノ-4-ヒドロキシフェニルスルホンを含む。

20

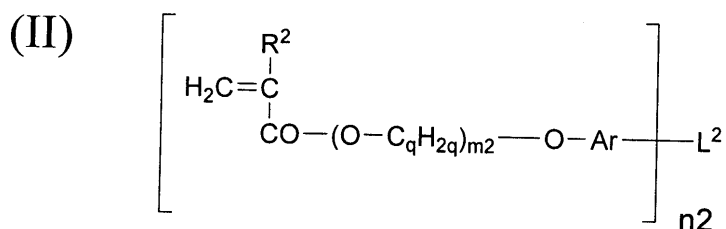
【0245】

エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価芳香族アルコールとのエステルからなる重合性芳香族化合物は、下記式（II）で表されることが好ましい。

30

【0246】

【化58】



40

【0247】

式（II）において、 R^2 は、水素原子または炭素原子数が1乃至6のアルキル基である。 R^1 は、水素原子または炭素原子数が1乃至3のアルキル基であることが好ましく、水素原子またはメチルであることがさらに好ましい。

式（II）において、 q は、1乃至10の整数である。 m_2 は、2乃至6の整数であることが好ましく、2または3であることがさらに好ましい。

式（II）の C_qH_{2q} は、分岐を有していてもよい鎖状アルキレン基を意味する。

【0248】

50

式(11)において、 m_2 は、1乃至60の整数である。 m_2 は、2乃至30の整数であることが好ましく、3乃至20の整数であることがさらに好ましく、4乃至15の整数であることが最も好ましい。 m_2 が2以上の整数である場合、複数の鎖状アルキレン基は、互いに異なっていてもよい。例えば、エチレンとプロピレンとの組み合わせになっていてもよい。複数の鎖状アルキレン基が異なる場合、アルキレンオキサイド単位が共重合している部分構造が重合性芳香族化合物中に存在する。共重合は、ランダム、ブロック、交互的のいずれでもよい。

【0249】

式(11)において、 A_r は、アリーレン基または置換アリーレン基である。 A_r は、アリーレン基が好ましく、フェニレンであることがさらに好ましく、*p*-フェニレンであることが最も好ましい。アリーレン基および置換アリーレン基の定義および例は、式(I)で説明した通りである。 10

式(11)において、 n_2 は、2乃至6の整数である。 n_2 は、2、3または4であることが好ましく、2または3であることがさらに好ましく、2であることが最も好ましい。 L^2 は、2価乃至6価(n_2 価)の連結基である。2価乃至6価の連結基の定義および例は、式(I)で説明した通りである。

【0250】

エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価芳香族アルコールとのエステルのは、2, 2-ビス[4-(3-(メタ)アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-(メタ)アクリルオキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシポリ(2~20)エトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(4-(メタ)アクリルオキシプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシポリ(2~20)プロポキシ)フェニル)プロパンを含む。 20

2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシポリ(2~20)エトキシ)フェニル)プロパンの例は、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシデカエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパンを含む。 30

【0251】

2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシポリ(2~20)プロポキシ)フェニル)プロパンの例は、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシデカプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(4-(メタ)アクリロイルオキシペンタデカプロポキシ)フェニル)プロパンを含む。

多価芳香族アルコールに含まれるポリアルキレンオキシド部位は、ポリエチレンオキシド鎖とポリプロピレンオキシド鎖とを含んでもよい(例えば、国際公開第01/98832号パンフレット記載)。エチレン性不飽和基を有するカルボン酸と多価芳香族アルコールとのエステルは、市販品(例、BPE-200、BPE-500、BPE-1000、新中村化学工業(株)製)も入手できる。 40

【0252】

エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸と多価芳香族アミンとのアミドの例は、キシリレンビス(メタ)アクリルアミドを含む。

多価芳香族アルコールとエチレン性不飽和イソシアナートとのウレタンの例は、ビスフェノールのアルキレンオキシド(例、エチレンオキシド、プロピレンオキシド)付加物と2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレートまたは、 α -ジメチル-ビニルベンジ 50

ルイソシアナートとのウレタンを含む。

多価グリシジル芳香族化合物のエチレン性不飽和基を有するカルボン酸付加物の例は、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルを含む。

【0253】

多価芳香族イソシアナートのエチレン性不飽和アルコール付加物は、特公昭48-41708号、特開昭51-37193号、特公平5-50737号、同7-7208号、特開2001-154346号、同2001-356476号の公報に記載がある。

多価芳香族イソシアナートの例は、キシレンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、フェレンジイソシアナート、ジフェニルジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、3,3'-ジメチル-4,4'-ジフェニルジイソシアナートを含む。これらのビュレット体、これらの三量体、これらと多価アルコール（例、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン）との付加物、これらのエチレンオキsid付加物も、多価芳香族イソシアナートに含まれる。

【0254】

多価の芳香族酸とエチレン性不飽和アルコールとのエステルは、アリルアルコールのエステルまたはビニルアルコールのエステルであることが好ましい。

アリルアルコールのエステルの例は、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルベンゼンジスルホネートを含む。

ビニルアルコールのエステルの例は、ジビニルフタレート、ジビニルテレフタレート、ジビニルベンゼン-1,3-ジスルホネートを含む。

【0255】

芳香族ジビニルエーテルの例は、ビスフェノール A ジビニルエーテルを含む。なお、エチレン性不飽和重合性化合物は一般にラジカル重合性であるが、ジビニルエーテルは開環重合性化合物（例、エポキシ化合物）と同様にカチオン重合性である。

複数のエチレン性不飽和基を有する芳香族化合物の例は、ジビニルベンゼン、4-アリルスチレン、4-イソプロペンスチレンを含む。

【0256】

エチレン性不飽和重合性化合物以外の多官能の重合性芳香族化合物は、エポキシ化合物（例、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A ジグリシジルエーテル）、オキセタン化合物（例、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]ベンゼン)を含む。エポキシ化合物およびオキセタン化合物は、国際公開第01/22165号パンフレットに記載がある。

【0257】

二種類以上の多官能重合性芳香族化合物を併用してもよい。

多官能重合性芳香族化合物は、添加する層に5乃至90質量%の範囲で含まれることが好ましく、15乃至60質量%の範囲で含まれることがより好ましく、20乃至50質量%の範囲で含まれることがさらに好ましい。

重合性ウレタン化合物と多官能重合性芳香族化合物とを併用する場合、全重合性化合物の10乃至90質量%が多官能重合性芳香族化合物であることが好ましく、20乃至80質量%が多官能重合性芳香族化合物であることがさらに好ましく、30乃至70質量%が多官能重合性芳香族化合物であることが最も好ましい。

【0258】

(その他の重合性化合物)

感光層は、重合性ウレタン化合物または重合性芳香族化合物に加えて、他の重合性化合物を含むことができる。他の重合性化合物は、ウレタン結合を含まない重合性脂肪族化合物である。

他の重合性化合物の重合性官能基は、開環重合性基または付加重合性基が好ましく、付加重合性基がさらに好ましい。付加重合性基は、エチレン性不飽和基であることが特に好ましい。

他の重合性化合物は、単官能の脂肪族重合性化合物と多官能の脂肪族重合性化合物に分

10

20

30

40

50

類できる。単官能の脂肪族重合性化合物は、前述したカルボキシル基含有ビニル共重合体の原料として例示したモノマーと同様である。単官能の脂肪族重合性化合物よりも、多官能の脂肪族重合性化合物の方が好ましい。

【0259】

多官能の脂肪族重合性化合物は、エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸と多価アルコールとのエステル、エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸と多価脂肪族アミンとのアミド、多価脂肪族グリシジル化合物のエチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸付加物、多価脂肪族イソシアナートのエチレン性不飽和アルコール付加物、多価の脂肪族酸とエチレン性不飽和アルコールとのエステル、ジビニルエーテル、エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸とエチレン性不飽和基を有するアルコールとのエステルであることが好ましい。

10

多官能の脂肪族重合性化合物は、エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸（不飽和脂肪酸）と多価脂肪族アルコールとのエステル、エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸（不飽和脂肪酸）と多価脂肪族アミンとのアミドであることがさらに好ましい。

【0260】

エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸（不飽和脂肪酸）の例は、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸を含む。

多価脂肪族アルコールの例は、エチレングリコール、ポリ（2～18）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコール、ポリ（2～18）プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコール、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコール、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、トリメチロールプロパントリ（ヒドロキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタン、1，3-プロパンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、1，6-ヘキサジオール、テトラメチレングリコール、1，4-シクロヘキサジオール、1，2，4-ブタントリオール、1，5-ペンタンジオール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ジメチロールジシクロペンタン、トリシクロデカンジオール、ネオペンチルグリコール、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパン、エチレンオキサイド付加したトリメチロールプロパン、ポリブチレングリコール、グリセリンを含む。

20

【0261】

（メタ）アクリル酸と多価脂肪族アルコールとのエステルの例は、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（2～18）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリ（2～18）プロピレングリコールジ（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、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ（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、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、1，3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4-シクロヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、1，2，4-ブタントリオールトリ（メタ）アクリレート、1，5-ペンタンジオール（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ、トリまたはテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタまたはヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールトリ、テトラ、ペンタまたはヘキサ（メタ）アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレートを含む。

30

40

【0262】

50

ポリ(2~18)エチレングリコールジ(メタ)アクリレートの例は、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ドデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカエチレングリコールジ(メタ)アクリレート)を含む。ポリ(2~18)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートの例は、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ドデカプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド付加したトリメチロールプロパンのトリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジまたはトリ(メタ)アクリレートを含む。

10

【0263】

(メタ)アクリル酸と多価脂肪族アルコールとのエステルには、エチレングリコール鎖とプロピレングリコール鎖とを含むアルキレングリコールのジ(メタ)アクリレート(国際公開第01/98832号パンフレット記載)も含まれる。

(メタ)アクリル酸と多価脂肪族アルコールとのエステルは、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(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、エチレングリコール鎖とプロピレングリコール鎖とを含むアルキレングリコールのジ(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、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ジグリセリンジ(メタ)アクリレート、1,3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,5-ペンタンジオール(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、エチレンオキサイド付加したトリメチロールプロパンのトリ(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

20

【0264】

多価脂肪族アルコールは、ポリエステル鎖の両端にヒドロキシル基を有する分子構造を有していてもよい。ポリエステル(メタ)アクリレートおよびそのオリゴマーについては、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、同52-30490号の各公報に記載がある。

30

多価脂肪族アルコールは、脂肪族ヘテロ環化合物のアルコールを含む。(メタ)アクリル酸と脂肪族ヘテロ環化合物のアルコールとのエステルの例は、トリ((メタ)アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレートを含む。

【0265】

イタコン酸と多価脂肪族アルコールとのエステルの例は、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネートを含む。

40

クロトン酸と多価脂肪族アルコールとのエステルの例は、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネートを含む。

【0266】

イソクロトン酸と多価脂肪族アルコールとのエステルの例は、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネートを含む。

【0267】

マレイン酸と多価脂肪族アルコールとのエステル)の例は、エチレングリコールジマレ

50

ート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレートを含む。

【0268】

エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸と多価脂肪族アミンとのアミドの例は、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレンビス(メタ)アクリルアミド、1,6-ヘキサメチレンビス(メタ)アクリルアミド、オクタメチレンビス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス(メタ)アクリルアミド、ジエチレントリアミンビス(メタ)アクリルアミドを含む。

【0269】

多価グリシジル化合物のエチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸付加物の例は、ブタンジオール-1,4-ジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルを含む。

10

【0270】

多価の脂肪族酸とエチレン性不飽和アルコールとのエステルは、アリルアルコールのエステルまたはビニルアルコールのエステルであることが好ましい。

アリルアルコールのエステルの例は、ジアリルアジペート、ジアリルマロネート、トリアリルイソシアヌレートを含む。

20

ビニルアルコールのエステルの例は、ジビニルサクシネート、ジビニルアジペート、ジビニルブタン-1,4-ジスルホネートを含む。

【0271】

脂肪族ジビニルエーテルの例は、ブタンジオール-1,4-ジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテルを含む。なお、エチレン性不飽和重合性化合物は一般にラジカル重合性であるが、ジビニルエーテルは開環重合性化合物(例、エポキシ化合物)と同様にカチオン重合性である。

30

【0272】

エチレン性不飽和基を有する脂肪族カルボン酸とエチレン性不飽和基を有する脂肪族アルコールとのエステルの例は、N- -ヒドロキシエチル- - (メタクリルアミド)エチルアクリレート、N,N-ビス(-メタクリロイルオキシエチル)アクリルアミド、アリルメタクリレートを含む。

【0273】

エチレン性不飽和重合性化合物以外の多官能の重合性脂肪族化合物は、エポキシ化合物(例、ブタンジオール-1,4-ジグリシジルエーテル、シクロヘキサンジメタノールグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル)を含む。エポキシ化合物は、国際公開第01/22165号パンフレットに記載がある。

40

多官能の重合性脂肪族化合物は、日本接着協会誌20巻、No.7、300~308頁(1984年)に、光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして記載されている。

【0274】

[光重合開始剤]

本発明の感光性転写シートに用いる光重合開始剤としては、前述のモノマー成分の重合を開始する能力を有する化合物は全て使用可能であり、特に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であれば好適に使用できる。光重合開始剤は、約300~80

50

0 nm (より好ましくは330 ~ 500 nm) 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一種含有していることが好ましい。光重合開始剤はまた、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、また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。

【0275】

感光層にて好ましく使用される光重合開始剤としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体(例えばトリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの)、ヘキサアリアルピイミダゾール、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等を挙げることができる。この内、特にトリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素、オキシム誘導体、ヘキサアリアルピイミダゾール、ケトン化合物を用いることが、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好ましい。

10

【0276】

トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、次のような化合物が挙げられる。

若林ら著、Bull.Chem.Soc.Japan,42、2924(1969)記載の化合物、例えば、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-トリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(2,4-ジクロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2,4,6-トリス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-n-ノニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、及び2-(, , -トリクロルエチル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン。

20

【0277】

英国特許1388492号明細書記載の化合物、例えば、2-スチリル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メチルスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-メトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、及び2-(4-メトキシスチリル)-4-アミノ-6-トリクロルメチル-1,3,5-トリアジン。

30

【0278】

特開昭53-133428号公報記載の化合物、例えば、2-(4-メトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-エトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-[4-(2-エトキシエチル)-ナフト-1-イル]-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4,7-ジメトキシ-ナフト-1-イル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、及び2-(アセナフト-5-イル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン。

【0279】

独国特許3337024号明細書記載の化合物、例えば、2-(4-スチリルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-(4-メトキシスチリル)フェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(1-ナフチルピニレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-クロロスチリルフェニル-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-チオフエン-2-ピニレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-チオフエン-3-ピニレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、2-(4-フラン-2-ピニレンフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-1,3,5-トリアジン、及び2-(4-ベンゾフラン-2-ピニレンフェニル)-4,6-ビス

40

50

(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン。

【0280】

F.C. Schaefer等によるJ.Org.Chem.;29、1527(1964)記載の化合物、例えば、2 - メチル - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(トリプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4, 6 - トリス(ジプロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - アミノ - 4 - メチル - 6 - トリ(プロモメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、及び2 - メトキシ - 4 - メチル - 6 - トリクロロメチル - 1, 3, 5 - トリアジン。

【0281】

特開昭62 - 58241号公報記載の化合物、例えば、2 - (4 - フェニルエチニルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - ナフチル - 1 - エチニルフェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - トリルエチニル)フェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - メトキシフェニル)エチニルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - イソプロピルフェニルエチニル)フェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (4 - (4 - エチルフェニルエチニル)フェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン。

【0282】

特開平5 - 281728号公報記載の化合物、例えば2 - (4 - トリフルオロメチルフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 6 - ジフルオロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 6 - ジクロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - (2, 6 - ジプロモフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン。

【0283】

特開平5 - 34920号公報記載の2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - [4 - (N, N - ジエトキシカルボニルメチルアミノ) - 3 - プロモフェニル] - 1, 3, 5 - トリアジン、米国特許第4239850号明細書に記載されているトリハロメチル - s - トリアジン化合物、更に2, 4, 6 - トリス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - クロロフェニル) - 4, 6 - ビス(トリプロモメチル) - s - トリアジンなどが挙げられる。

【0284】

また、米国特許第4212976号明細書等に記載されているオキサジアゾール骨格を有する化合物等も挙げることができる。オキサジアゾール骨格を有する化合物としては例えば2 - トリクロロメチル - 5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - クロロフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (2 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリプロモメチル - 5 - フェニル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリプロモメチル - 5 - (2 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - スチリル - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - クロルスチリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - メトキシスチリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (1 - ナフチル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリクロロメチル - 5 - (4 - n - ブトキシスチリル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - トリプロモメチル - 5 - スチリル - 1, 3, 4 - オキサジアゾールなどが挙げられる。

【0285】

本発明で好適に用いられるオキシム誘導体としては、下記一般式で示される化合物を挙げることができる。

10

20

30

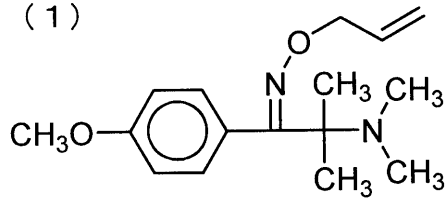
40

50

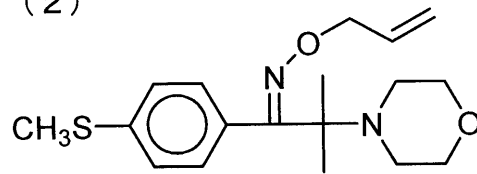
【 0 2 8 6 】

【 化 5 9 】

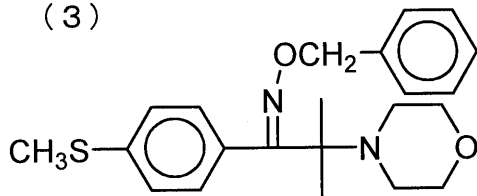
(1)



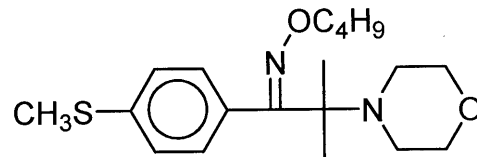
(2)



(3)

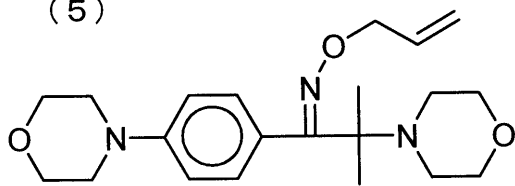


(4)

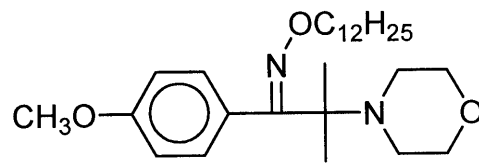


10

(5)

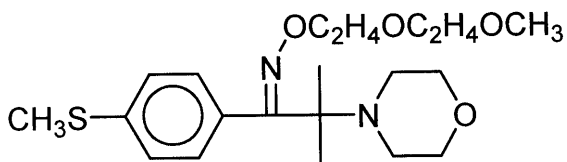


(6)

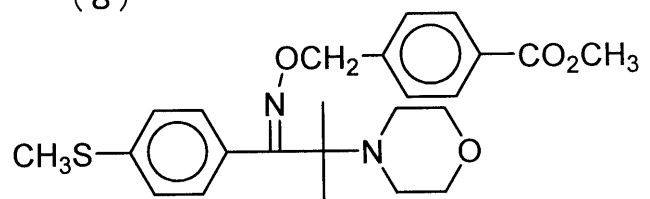


20

(7)

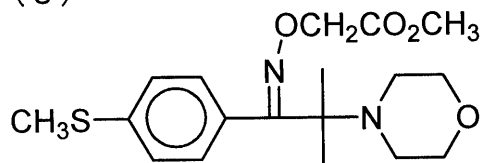


(8)

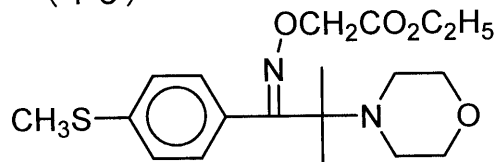


30

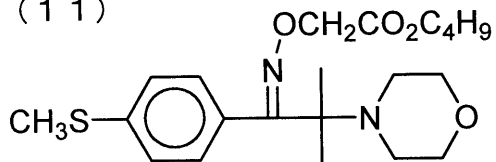
(9)



(10)



(11)

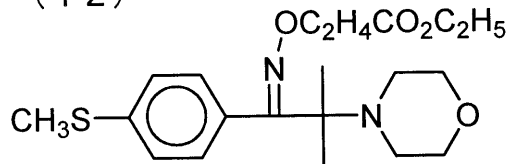


40

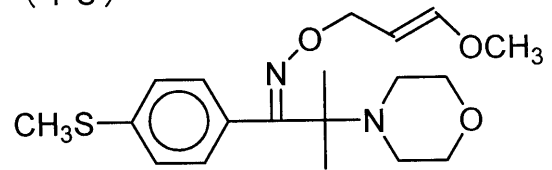
【 0 2 8 7 】

【化 6 0】

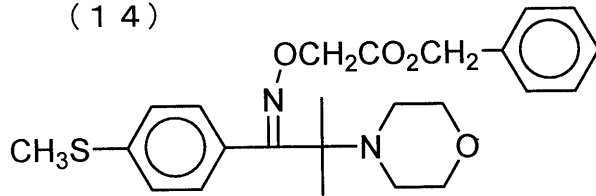
(12)



(13)

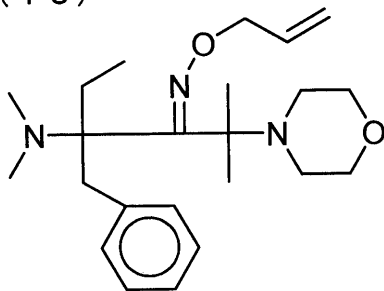


(14)

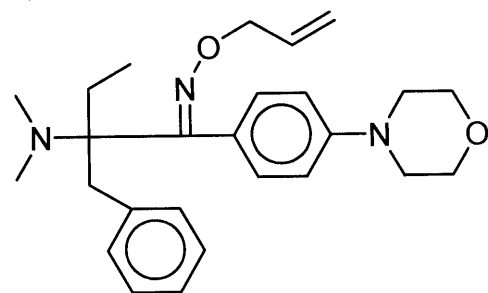


10

(15)

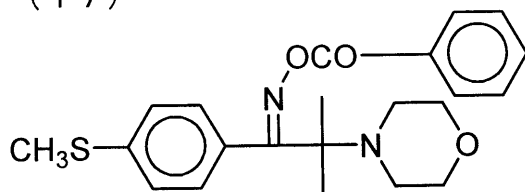


(16)



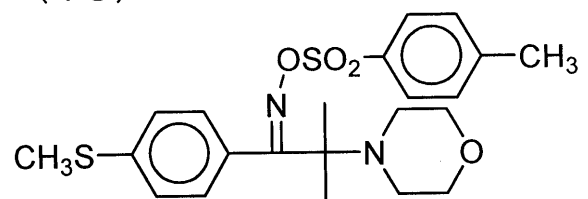
20

(17)



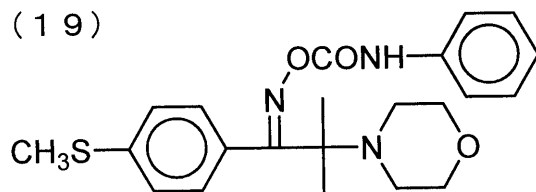
30

(18)



40

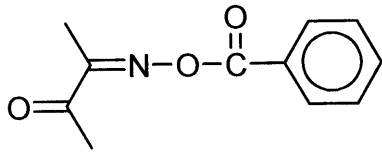
(19)



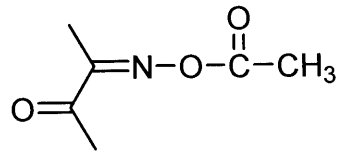
【 0 2 8 8】

【化 6 1】

(20)

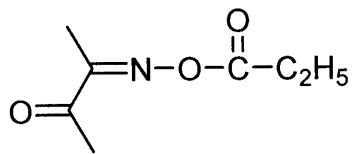


(21)

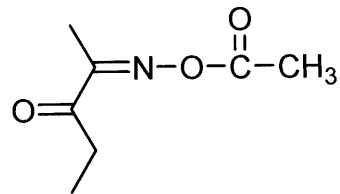


10

(22)

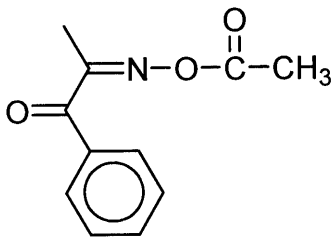


(23)

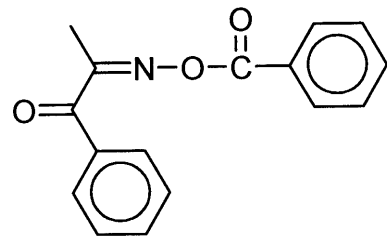


20

(24)

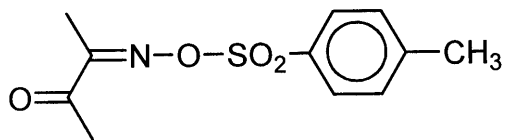


(25)

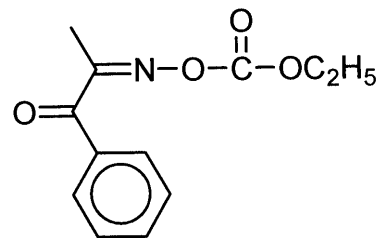


30

(26)



(27)

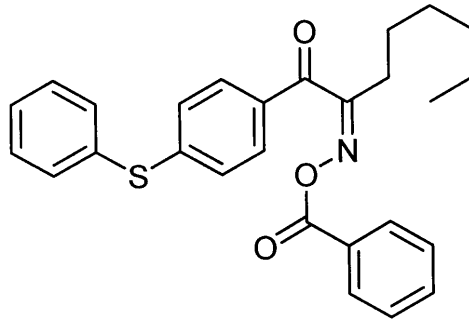


40

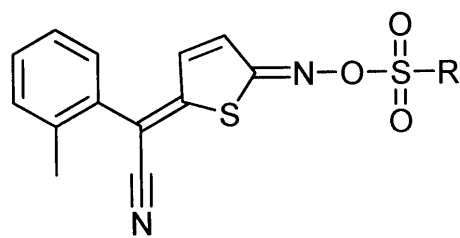
【 0 2 8 9 】

【化 6 2】

(28)



10



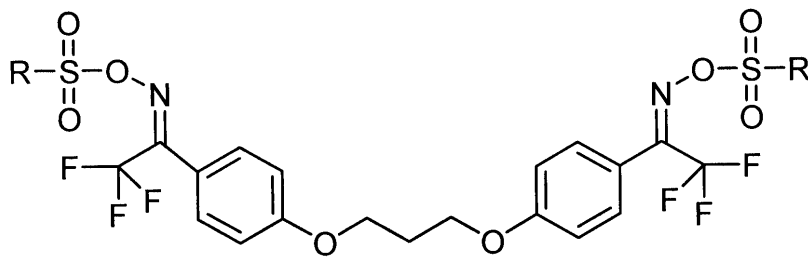
R

(29) n-C₃H₇(30) n-C₈H₁₇

(31) カンファール

(32) p-CH₃C₆H₄

20



30

R

(33) n-C₃H₇(34) p-CH₃C₆H₄

40

【0290】

本発明に使用することができるヘキサアリアルバイミダゾールとしては、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(2-フロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(2-プロモフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルバイミダゾール、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'

50

' - テトラ (3 - メトキシフェニル) ビイミダゾール、 2 , 2 ' - ビス (2 - クロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラ (4 - メトキシフェニル) ビイミダゾール、 2 , 2 ' - ビス (4 - メトキシフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニルビイミダゾール、 2 , 2 ' - ビス (2 , 4 - ジクロロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニルビイミダゾール、 2 , 2 ' - ビス (2 - ニトロフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニルビイミダゾール、 2 , 2 ' - ビス (2 - メチルフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニルビイミダゾール、 2 , 2 ' - ビス (2 - トリフルオロメチルフェニル) - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニルビイミダゾール、 WO 0 0 / 5 2 5 2 9 号公報に記載の化合物等が挙げられる。

【 0 2 9 1 】

上記のビイミダゾール類は、例えば、 Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 565 (1960)、および J. Org. Chem, 36 (16) 2262 (1971) に開示されている方法により容易に合成することができる。

【 0 2 9 2 】

ケトン化合物としては、ベンゾフェノン、 2 - メチルベンゾフェノン、 3 - メチルベンゾフェノン、 4 - メチルベンゾフェノン、 4 - メトキシベンゾフェノン、 2 - クロロベンゾフェノン、 4 - クロロベンゾフェノン、 4 - プロモベンゾフェノン、 2 - カルボキシベンゾフェノン、 2 - エトキシカルボニルベンゾフェノン、ベンゾフェノンテトラカルボン酸又はそのテトラメチルエステル、 4 , 4 ' - ビス (ジアルキルアミノ) ベンゾフェノン類 (例えば 4 , 4 ' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ビスジシクロヘキシルアミノ) ベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ビス (ジヒドロキシエチルアミノ) ベンゾフェノン、 4 - メトキシ - 4 ' - ジメチルアミノベンゾフェノン、 4 , 4 ' - ジメトキシベンゾフェノン、 4 - ジメチルアミノベンゾフェノン、 4 - ジメチルアミノアセトフェノン、ベンジル、アントラキノン、 2 - t - ブチルアントラキノン、 2 - メチルアントラキノン、フェナントラキノン、キサントン、チオキサントン、 2 - クロル - チオキサントン、 2 , 4 - ジエチルチオキサントン、フルオレノン、 2 - ベンジル - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルホリノフェニル) - 1 - プタノン、 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、 2 - ヒドロキシー - 2 - メチル - [4 - (1 - メチルビニル) フェニル] プロパノールオリゴマー、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類 (例えばベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンジルジメチルケタール)、アクリドン、クロロアクリドン、N - メチルアクリドン、N - ブチルアクリドン、N - ブチル - クロロアクリドン等が挙げられる。

【 0 2 9 3 】

またこの他、アクリジン誘導体 (例えば 9 - フェニルアクリジン、 1 , 7 - ビス (9 , 9 ' - アクリジニル) ヘプタン等)、N - フェニルグリシン等、ポリハロゲン化合物 (例えば、四臭化炭素、フェニルトリプロモメチルスルホン、フェニルトリクロロメチルケトン等)、クマリン類 (例えば、 3 - (2 - ベンゾフロイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 - (2 - ベンゾフロイル) - 7 - (1 - ピロリジニル) クマリン、 3 - ベンゾイル - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 - (2 - メトキシベンゾイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 - (4 - ジメチルアミノベンゾイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 , 3 ' - カルボニルビス (5 , 7 - ジ - n - プロポキシクマリン)、 3 , 3 ' - カルボニルビス (7 - ジエチルアミノクマリン)、 3 - ベンゾイル - 7 - メトキシクマリン、 3 - (2 - フロイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 3 - (4 - ジエチルアミノシンナモイル) - 7 - ジエチルアミノクマリン、 7 - メトキシ - 3 - (3 - ピリジルカルボニル) クマリン、 3 - ベンゾイル - 5 , 7 - ジプロポキシクマリン、 7 - ベンゾトリアゾール - 2 - イルクマリン等があげられ、他に特開平 5 - 1 9 4 7 5 号、特開平 7 - 2 7 1 0 2 8 号、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 6 号、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 7 号、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 8 号、特開 2 0 0 2 - 3 6 3 2 0 9 号公報などに記載のクマリン化合物があげられる)、アミン類 (例えば、 4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、 4 - ジメチルアミノ安息香酸 n

10

20

30

40

50

- ブチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸フェネチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 2 - フタルイミドエチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸 2 - メタクリロイルオキシエチル、ペンタメチレンビス(4 - ジメチルアミノベンゾエート)、3 - ジメチルアミノ安息香酸のフェネチル及びペンタメチレンエステル、4 - ジメチルアミノベンズアルデヒド、2 - クロル - 4 - ジメチルアミノベンズアルデヒド、4 - ジメチルアミノベンジルアルコール、エチル(4 - ジメチルアミノベンゾイル)アセテート、4 - ピペリジノアセトフェノン、4 - ジメチルアミノベンゾイン、N, N - ジメチル - 4 - トルイジン、N, N - ジエチル - 3 - フェネチジン、トリベンジルアミン、ジベンジルフェニルアミン、N - メチル - N - フェニルベンジルアミン、4 - プロム - N, N - ジメチルアニリン、トリドデシルアミン、アミノフルオラン類(ODB, ODBII等)、クリスタルバイオレットラクトン、ロイコクリスタルバイオレット等)、アシルホスフィンオキシド類(例えばビス(2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチル - ベンチルフェニルホスフィンオキシド、Lucirin TPOなど)、メタロセン類(例えばビス(5 - 2, 4 - シクロペンタジエン - 1 - イル) - ビス(2, 6 - ジフロロ - 3 - (1H - ピロール - 1 - イル) - フェニル)チタニウム、5 - シクロペンタジエニル - 6 - クメニル - アイアン(1+) - ヘキサフロロホスフェイト(1)など)、特開昭53 - 133428号公報、特公昭57 - 1819号公報、同57 - 6096号公報、及び米国特許第3615455号明細書に開示されている化合物なども挙げられる。

【0294】

更に米国特許第2367660号明細書に開示されているビシナルポリケタルドニル化合物、米国特許第2448828号明細書に記載されているアシロインエーテル化合物、米国特許第2722512号明細書に記載の - 炭化水素で置換された芳香族アシロイン化合物、米国特許第3046127号明細書及び同第2951758号明細書に記載の多核キノン化合物、特開2002 - 229194号公報に記載の有機ホウ素化合物やその他例示のラジカル発生剤など、またトリアリールスルホニウム塩(ヘキサフロロアンチモンやヘキサフロロホスフェートとの塩)、(フェニルチオフェニル)ジフェニルスルホニウム塩などのようなホスホニウム塩化合物(カチオン重合開始剤として有効)、WO01/71428号公報記載のオニウム塩化合物などを用いることもできる。

【0295】

光重合開始剤は、一つまたは二つ以上を併用して使用することができる。この様な組み合わせとしては、例えば米国特許第3549367号明細書に記載のヘキサアリールビイミダゾールと4 - アミノケトン類との組み合わせ、特公昭51 - 48516号公報に記載のベンゾチアゾール化合物とトリハロメチル - s - トリアジン化合物の組み合わせなど、またチオキサントンなどの芳香族ケトン化合物と水素供与体(例えばジアルキルアミノ含有化合物、フェノール化合物など)の組み合わせ、ヘキサアリールビイミダゾールとチタノセンとの組み合わせ、クマリン類とチタノセンとフェニルグリシン類との組み合わせも利用できる。

【0296】

光重合開始剤の使用量は、各感光層ともに感光層の全成分に対して、一般に0.1 ~ 30質量%の範囲が一般的であり、好ましくは0.5 ~ 20質量%の範囲であり、特に好ましくは0.5 ~ 15質量%の範囲である。また各感光層の感度差を光重合開始剤の含有量で調整する場合には、第二感光層に含有されている光重合開始剤の量が第一感光層に含有されている光重合性開始剤の量よりも多くすればよい。第二感光層の光重合開始剤含有量は、第一感光層の光重合開始剤の含有量に対して1.5 ~ 100倍の量とすることが好ましく、さらに1.8倍 ~ 50倍の量が好ましく、特に2 ~ 20倍の量とすることが好ましい。

【0297】

[その他の成分]

感光層は、必要に応じて熱重合禁止剤、可塑剤、発色剤、着色剤、更に基体表面への密

着促進剤及びその他の助剤類（例えば顔料、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、熱架橋剤、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を併用してもよく、これによって目的とする感光性転写シートの安定性、写真性、焼きだし性、膜物性等の性質を調節することができる。前記の成分は、第一感光層および第二感光層のいずれにも添加可能であり、その添加量は目的に応じて決めればよく、またそれぞれの感光層への添加量は同じでも異なってもよい。

【0298】

[熱重合禁止剤]

熱重合禁止剤は、感光層の重合性化合物の熱的な重合又は経時的な重合を防止するために添加してもよい。熱重合禁止剤としては、例えば、4-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキルまたはアリール置換ヒドロキノン、*t*-ブチルカテコール、ピロガロール、2-ヒドロキシベンゾフェノン、4-メトキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン、塩化第一銅、フェノチアジン、クロラニル、ナフチルアミン、*n*-ナフトール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、ピクリン酸、4-トルイジン、メチレンブルー、銅と有機キレート剤反応物、サリチル酸メチル、及びフェノチアジン、ニトロソ化合物、ニトロソ化合物とA1とのキレート等が挙げられる。

【0299】

熱重合禁止剤の添加量は、感光層の重合性化合物に対して0.001~5質量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.005~2質量%の範囲であり、特に好ましくは0.01~1質量%の範囲である。熱重合禁止剤の添加量が、この範囲を超えて多くなると活性エネルギー線に対する感度が低下する傾向にあり、この範囲を超えて少なくなると保存時の安定性が低下する傾向にある。

【0300】

[可塑剤]

可塑剤は、感光層の膜物性（可撓性）をコントロールするために添加してもよい。可塑剤の例としては、ジメチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジトリデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジフェニルフタレート、ジアリルフタレート、オクチルカプリールフタレート等のフタル酸エステル類；トリエチレングリコールジアセテート、テトラエチレングリコールジアセテート、ジメチルグリコースフタレート、エチルフタリールエチルグリコレート、メチルフタリールエチルグリコレート、ブチルフタリールブチルグリコレート、トリエチレングリコールジカプリル酸エステル等のグリコールエステル類；トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；4-トルエンスルホンアミド、ベンゼンスルホンアミド、*N*-*n*-ブチルベンゼンスルホンアミド、*N*-*n*-ブチルアセトアミド等のアミド類；ジイソブチルアジペート、ジオクチルアジペート、ジメチルセバケート、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート、ジオクチルアゼレート、ジブチルマレート等の脂肪族二塩基酸エステル類；クエン酸トリエチル、クエン酸トリブチル、グリセリントリアセチルエステル、ラウリン酸ブチル、4,5-ジエポキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジオクチル等、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

【0301】

可塑剤の添加量は、感光層の全成分に対して0.1~50質量%の範囲にあることが好ましく、より好ましくは0.5~40質量%の範囲、特に好ましくは1~30質量%の範囲である。

【0302】

[発色剤]

発色剤は、露光後の感光層に可視像を与える（焼きだし機能）ために添加してもよい。発色剤としては、例えば、トリス(4-ジメチルアミノフェニル)メタン(ロイコクリス

10

20

30

40

50

タルバイオレット)、トリス(4-ジエチルアミノフェニル)メタン、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ジブチルアミノフェニル)-[4-(2-シアノエチル)メチルアミノフェニル]メタン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)-2-キノリルメタン、トリス(4-ジプロピルアミノフェニル)メタン等のアミノトリアリールメタン類; 3,6-ビス(ジメチルアミノ)-9-フェニルキサンチン、3-アミノ-6-ジメチルアミノ-2-メチル-9-(2-クロロフェニル)キサンチン等のアミノキサンチン類; 3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(2-エトキシカルボニルフェニル)チオキサンテン、3,6-ビス(ジメチルアミノ)チオキサンテン等のアミノチオキサンテン類; 3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9,10-ジヒドロ-9-フェニルアクリジン、3,6-ビス(ベンジルアミノ)-9,10-ジヒドロ-9-メチルアクリジン等のアミノ-9,10-ジヒドロアクリジン類; 3,7-ビス(ジエチルアミノ)フェノキサジン等のアミノフェノキサジン類; 3,7-ビス(エチルアミノ)フェノチアゾン等のアミノフェノチアジン類; 3,7-ビス(ジエチルアミノ)-5-ヘキシル-5,10-ジヒドロフェナジン等のアミノジヒドロフェナジン類; ビス(4-ジメチルアミノフェニル)アニリノメタン等のアミノフェニルメタン類; 4-アミノ-4'-ジメチルアミノジフェニルアミン、4-アミノ-、-ジシアノヒドロケイ皮酸メチルエステル等のアミノヒドロケイ皮酸類; 1-(2-ナフチル)-2-フェニルヒドラジン等のヒドラジン類; 1,4-ビス(エチルアミノ)-2,3-ジヒドロアントラキノン類のアミノ-2,3-ジヒドロアントラキノン類; N,N-ジエチル-4-フェネチルアニリン等のフェネチルアニリン類; 10-アセチル-3,7-ビス(ジメチルアミノ)フェノチアジン等の塩基性NHを含むロイコ色素のアシル誘導体; トリス(4-ジエチルアミノ-2-トリル)エトキシカルボニルメタン等の酸化しうる水素をもっていないが、発色化合物に酸化しうるロイコ様化合物; ロイコインジゴイド色素; 米国特許3,042,515号及び同第3,042,517号に記載されているような発色形に酸化しうるような有機アミン類(例、4,4'-エチレンジアミン、ジフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、4,4'-メチレンジアミントリフェニルアミン、N-ビニルカルバゾール)を挙げることができる。特に好ましいものはロイコクリスタルバイオレットなどのトリアリールメタン系化合物である。

10

20

30

40

50

【0303】

更に、これらのロイコ体を発色させるためなどの目的で、ハロゲン化合物と組み合わせることが知られている。ハロゲン化合物の例としてはハロゲン化炭化水素(例えば四臭化炭素、ヨードホルム、臭化エチレン、臭化メチレン、臭化アミル、臭化イソアミル、ヨウ化アミル、臭化イソブチレン、ヨウ化ブチル、臭化ジフェニルメチル、ヘキサクロロエタン、1,2-ジブromoエタン、1,1,2,2-テトラブromoエタン、1,2-ジブromo-1,1,2-トリクロロエタン、1,2,3-トリブromoプロパン、1-ブromo-4-クロロブタン、1,2,3,4-テトラブromoブタン、テトラクロロシクロプロペン、ヘキサクロロシクロペンタジエン、ジブromoシクロヘキサン、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(4-クロロフェニル)エタンなど); ハロゲン化アルコール化合物(例えば、2,2,2-トリクロロエタノール、トリブromoエタノール、1,3-ジクロロ-2-ブロパノール、1,1,1-トリクロロ-2-ブロパノール、ジ(ヨードヘキサメチレン)アミノイソブロパノール、トリブromo-t-ブチルアルコール、2,2,3-トリクロロブタン-1,4-ジオールなど); ハロゲン化カルボニル化合物(例えば1,1-ジクロロアセトン、1,3-ジクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、ヘキサブromoアセトン、1,1,3,3-テトラクロロアセトン、1,1,1-トリクロロアセトン、3,4-ジブromo-2-ブタノン、1,4-ジクロロ-2-ブタノン-ジブromoシクロヘキサノンなど); ハロゲン化エーテル化合物(例えば2-ブromoエチルメチルエーテル、2-ブromoエチルエチルエーテル、ジ(2-ブromoエチル)エーテル、1,2-ジクロロエチルエチルエーテルなど); ハロゲン化エステル化合物(例えば酢酸ブromoエチル、トリクロロ酢酸エチル、トリクロロ酢酸トリクロロエチル、2,3-ジブromoプロピルアクリレート

のホモポリマー及び共重合体、ジブロモプロピオン酸トリクロロエチル、
 ジクロロアクリル酸エチルなど)；ハロゲン化アミド化合物(例えばクロロアセトアミド、ブ
 モアセトアミド、ジクロロアセトアミド、トリクロロアセトアミド、トリブromoアセトア
 ミド、トリクロロエチルトリクロロアセトアミド、2-ブromoイソプロピオンアミド、2
 , 2, 2-トリクロロプロピオンアミド、N-クロロスクシンイミド、N-ブromoスクシ
 ンイミドなど)；硫黄やリンを有する化合物(例えばトリブromoメチルフェニルスルホン
 、4-ニトロフェニルトリブromoメチルスルホン、4-クロルフェニルトリブromoメチル
 スルホン、トリス(2, 3-ジブromoプロピル)ホスフェートなど)、2, 4-ビス(トリ
 クロロメチル)6-フェニルトリアゾールなどが挙げられる。有機ハロゲン化合物のう
 ちでは同一炭素原子に結合した二個以上のハロゲン原子を持つハロゲン化物が好ましく、
 特に好ましくは一個の炭素原子に三個のハロゲン原子を持つハロゲン化物である。有機ハ
 ロゲン化合物は単独で使用してもよく、二種以上併用してもよい。これらのうち特に好ま
 しい有機ハロゲン化合物は、トリブromoメチルフェニルスルホン、2, 4-ビス(トリク
 ロロメチル)-6-フェニルトリアゾールである。

10

【0304】

発色剤の添加量は、感光層の全成分に対して0.01~20質量%の範囲が好ましく、
 より好ましくは、0.05~10質量%の範囲であり、特に好ましくは0.1~5質量%
 の範囲である。またハロゲン化合物の量は、感光層の全成分に対し0.001~5質量%
 の範囲が一般的で、0.005~1質量%が好ましい。

【0305】

20

[染料]

感光層には、取り扱い性の向上のために感光性樹脂組成物を着色したり、保存安定性を
 付与する目的に、染料を用いることができる。好適な染料の例としては、プリリアントグ
 リーン(例えばその硫酸塩)、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチル
 グリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレイン、1,
 3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレイン、メチルバイオレ
 ット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、メタニル-イエロー、チモールスルホフ
 タレイン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチロカルバ
 ゾン、2, 7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コンゴレッド、ベンゾプ
 ルプリン4B、
 -ナフチル-レッド、ナイルブルーA、フェナセタリン、メチルバイオ
 レット、マラカイトグリーン、パラフクシン、オイルブルー#603(オリエント化学工
 業(株)製)、ローダミンB、及びロータミン6G、ピクトリアピュアブルーBOHなど
 を挙げる事ができる。カチオン染料の対アニオンとしては、有機酸または無機酸の残基
 であればよく、たとえば臭素酸、ヨウ素酸、硫酸、リン酸、シュウ酸、メタンスルホン酸
 、トルエンスルホン酸等の残基(アニオン)があげられる。好ましい染料は、カチオン染
 料であり、たとえばマラカイトグリーンシュウ酸塩、マラカイトグリーン硫酸塩などがあ
 げられる。

30

【0306】

染料の好ましい添加量は、感光層の全成分に対して0.001~10質量%の範囲の量
 である。より好ましくは0.01~5質量%の範囲、特に好ましくは0.1~2質量%の
 範囲である。

40

【0307】

[密着促進剤]

各層間の密着性、あるいは感光性転写シートと基体との密着性を向上させるために、各
 層に公知のいわゆる密着促進剤を用いることができる。

【0308】

密着促進剤としては、特開平5-11439号公報、特開平5-341532号公報、
 及び特開平6-43638号公報などに記載の密着促進剤が好適に使用できる。具体的
 には、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、2-メルカプトベン
 ズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール

50

、3-モルホリノメチル-1-フェニル-トリアゾール-2-チオン、3-モルホリノメチル-5-フェニル-オキサジアゾール-2-チオン、5-アミノ-3-モルホリノメチル-チアジアゾール-2-チオン、及び2-メルカプト-5-メチルチオ-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ基含有ベンゾトリアゾール、シランカップリング剤などを挙げることができる。

【0309】

密着促進剤の好ましい添加量は、感光層の全成分に対して0.001質量%~20質量%の範囲にある。より好ましくは0.01~10質量%の範囲であり、特に好ましくは0.1質量%~5質量%の範囲である。

【0310】

感光層は、例えば、J.コーサー著「ライトセンシティブシステムズ」第5章に記載されているような有機硫黄化合物、過酸化物、レドックス系化合物、アゾ並びにジアゾ化合物、光還元性色素、及び有機ハロゲン化合物などを含んでも良い。有機硫黄化合物の例としては、ジ-n-ブチルジサルファイド、ジベンジルジサルファイド、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、チオフェノール、エチルトリクロロメタンスルフェネート、2-メルカプトベンズイミダゾールを挙げることができる。過酸化物の例としては、ジ-t-ブチルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル、メチルエチルケトンパーオキサイドを挙げることができる。レドックス化合物は、過酸化物と還元剤の組み合わせからなるものであり、第一鉄イオンと過硫酸イオン、第二鉄イオンと過酸化物などを挙げることができる。アゾ及びジアゾ化合物としては、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ -アゾビスイリブチロニトリル、2-アゾビス-2-メチルブチロニトリル、4-アミノジフェニルアミンのジアゾニウム類を挙げることができる。光還元性色素としては、ローズベンガル、エリスロシン、エオシン、アクリフラビン、リポフラビン、チオニンを挙げることができる。

【0311】

[界面活性剤]

感光性転写シートを製造する時に発生する面状ムラを改善させるために、公知の界面活性剤を添加することができる。界面活性剤の例として、アニオン系およびカチオン系界面活性剤やノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素含有界面活性剤などから適宜選択できる。添加量は、感光性樹脂組成物の固形分に対し、0.001~10質量%が好ましく、0.001質量%未満では面状改良の効果が得られなく、10質量%を超えると密着性が低下するという問題が発生しやすい。フッ素系の界面活性剤として炭素鎖3~20でフッ素原子を40質量%以上含み、且つ非結合末端から数えて少なくとも3個の炭素原子に結合した水素原子がフッ素置換されているフルオロ脂肪族基を有するアクリレートまたはメタクリレートを共重成分として有する高分子界面活性剤なども好ましい。

【0312】

[バリアー層]

本発明の感光性転写シートあるいは感光性積層体は第一感光層と第二感光層との間にバリアー層が配置されていることが好ましい。バリアー層は感光層、支持体、保護フィルムに含まれる物質の移行防止や移行の抑制、酸素や湿度などの外的影響を防止、抑制する役割等を有する。例えば、バリアー層の設置は、各感光層の成分が他の層に移行して感度や膜物性が変化してしまうのを防ぐなどの効果がある。

【0313】

バリアー層は樹脂を含有することが好ましく、水もしくは炭素原子数1~4の低級アルコールに対して親和性を示す樹脂を主成分として含むのが好ましい。親和性とは、前記溶媒に対して乳化、分散、膨潤、一部溶解、濡れ性を有することをあらわす。またバリアー層は、水もしくは炭素原子数1~4の低級アルコールに対して可溶性の樹脂を主成分として含むのが好ましい。

【0314】

上記のバリアー層の製造には、感光層と同様なバインダーを用いても良いが、これらと

10

20

30

40

50

は異なるバインダーからなる層であることが好ましい。この様なポリマーとしては、例えば各種のアルコール可溶性、水溶性ポリマー、アルコール分散性、水分散性、乳化性あるいはアルカリ可溶性ポリマーが使用でき、例えばポリビニルアルコール（変性ポリビニルアルコール類も含む）、ポリビニルピロリドン、水溶性ポリアミド、ゼラチン、セルロース等及びこれらの誘導体などが挙げられる。これらのポリマーは単独で使用してもよいし、二種以上を併用しても良い。更に水溶性、アルカリ水可溶性を損なわない範囲でアクリル系ポリマー、アミド系ポリマー、エステル系ポリマーなどの各種ポリマーを添加してもよい。バリアー層には、特許2794242号に記載の熱可塑性樹脂や中間層に使用されている化合物も使用可能である。

【0315】

10

[感光性転写シートの製造]

本発明の感光性転写シートは、例えば次のようにして製造することができる。

まず、上記の各種材料を、水または溶剤に溶解、乳化または分散させて、第一感光層形成用の第一感光性樹脂組成物溶液と第二感光層形成用の第二感光性樹脂組成物溶液をそれぞれ調製する。またバリアー層を有する場合にはバリアー層形成用の溶液を調製する。

【0316】

第一感光性樹脂組成物溶液、及び第二感光性樹脂組成物溶液の溶剤としては、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などのケトン類；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、及びメトキシプロピルアセテートなどのエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼンなど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など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-プロパノールなどのエーテル類；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サイド、スルホランなどを挙げることができ、これらは混合して用いてもよい。第一感光性樹脂組成物溶液、及び第二感光性樹脂組成物溶液には、公知の界面活性剤を添加してもよい。

20

30

【0317】

バリアー層形成用のポリマー溶液の溶剤には、感光層と同様の塗布溶媒を用いても良いし、水、あるいは水と溶剤との混合溶剤を用いることができる。溶剤には、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*-ブタノール等のアルコール類などの前記親水性溶媒などを用いることができる。溶剤の使用は、固形分10%~90%の塗布液になるように用いればよい。

【0318】

次に、第一感光性樹脂組成物溶液を支持体の上に塗布し、乾燥することにより第一感光層を形成する。バリアー層を有する場合にはバリアー層形成用の塗布液を第一感光層の上に塗布、乾燥する。その上に第二感光性樹脂組成物溶液を塗布し、乾燥することにより、第二感光層を形成する。重層する際の塗布は、前述のように逐次塗布でもよいし、同時に重層で塗布してもよい。感光性樹脂組成物溶液の塗布方法は、特に限定されず、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、スリットコート法、エクストルージョンコート法、カーテンコート法、ダイコート法、グラビアコート法、ワイヤーバーコート法、及びナイフコート法等の各種の方法を採用することができる。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。

40

【0319】

感光層が二層よりも多い場合でも、同様の操作を繰り返すことによって、所望の感光性転写シートを製造することができる。感光層を二層以上とすることで、感光層の厚みの総

50

和を $10\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の範囲にすることも可能である。

【0320】

[支持体及び保護フィルム]

支持体は、感光層を剥離可能であること、かつ光の透過性が良好であること、また表面の平滑性が良好であることが望ましい。支持体は合成樹脂製で、かつ透明であるものが好ましい。支持体の例としては、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
10
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を挙げることができる。更にこれらの二種以上からなる複合材料も使用することができる。上記の中でポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。支持体の厚さは、 $2 \sim 150\ \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 100\ \mu\text{m}$ がより好ましく、特に $8 \sim 50\ \mu\text{m}$ が好ましい。支持体は長尺支持体であることが好ましい。本発明の感光性転写シートを製造する際に使用する長尺支持体の長さは任意に決めればよいが、たとえば $10\ \text{m} \sim 20000\ \text{m}$ の長さのものが使用可能である。

【0321】

本発明の感光性転写シートは、第二感光層の上に保護フィルムを配置することができる。上記保護フィルムの例としては、前記支持体に使用されるもの及び、紙、あるいはポリ
20
エチレン、ポリプロピレンがラミネートされた紙などを挙げることができる。特に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。保護フィルムの厚さは、 $5 \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらに $8 \sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、特に $10 \sim 30\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。その際、感光層と支持体の接着力 A と感光層と保護フィルムの接着力 B とが、接着力 $A >$ 接着力 B の関係になるようにする必要がある。支持体/保護フィルムの組み合わせの例としては、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をあげることができる。また、支持体及び保護フィルムの少なくとも一方を表面処理することにより、前記のような接着力の関係を満たすことができる。支持体の表面処理は感光層との接着力を高
30
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。また、支持体と保護フィルムとの静摩擦係数も重要である。これらの静摩擦係数は、 $0.3 \sim 1.4$ が好ましく、特に $0.5 \sim 1.2$ が好ましい。 0.3 未満では滑り過ぎるため、ロール状にした時巻ズレが発生する。また 1.4 を超えた場合、良好なロール状に巻くことが困難となる。

【0322】

本発明の感光性転写シートは例えば円筒状の巻芯に巻き取って、長尺体でロール状に巻かれて保管される。この長尺体の長さは任意に決めればよく、たとえば $10\ \text{m}$ から $20000\ \text{m}$ の範囲で選択すればよい。ユーザーが使いやすいようにスリット加工し $100\ \text{m}$ から $1000\ \text{m}$ の範囲で長尺体であってロール状にしてもよい。なおこの際には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転写シート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事が好ましい。
40

【0323】

保護フィルムを表面処理しても良い。表面処理は、保護フィルムと感光層との接着性を調整するためにおこなわれる。例えば、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、及びポリビニルアルコール等のポリマ
50
ーからなる下塗層を設ける。下塗層の形成は、上記ポリマーの塗布液を保護フィルムの表

面に塗布した後、30～150（特に50～120）で1～30分間乾燥することにより一般におこなわれる。また、感光層、バリアー層、支持体、保護フィルム他にクッション層、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。

【0324】

[基体]

本発明の感光性転写シートを転写する基体としては、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。好ましくは板状の基体、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、ガラス板（ソーダガラス板など）、合成樹脂性のフィルム、紙、金属板などがあげられる。

【0325】

基体上に、バインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物からなる第二感光層、そしてバインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物からなり、第二感光層の光感度よりも相対的に低い光感度を示す第一感光層がこの順に積層されてなる感光性積層体を形成する。さらに前記第一感光層と第二感光層との間にバリアー層が配置されている感光性積層体を形成することが好ましい。

【0326】

本発明の感光性転写シートは、プリント配線板、カラーフィルターや柱材、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、プルーフなどの各種の画像形成材料、パターン形成材料として広く利用することが可能である。このなかで、プリント配線板、ディスプレイ部材への応用が好ましく、特にプリント配線板への

【0327】

[パターン形成方法]

本発明の感光性転写シートは、(1)基体上に、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程、(2)積層体の第一感光層の側から所定の画像パターンの光照射を行い、その光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させる工程、(3)積層体から支持体を除去する工程、そして、(4)積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程を含む、基体上に第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された硬化樹脂が存在する領域と硬化樹脂が存在しない領域とから構成される画像パターンを形成する方法により、所望のパターンを形成することが可能である。

【0328】

また、本発明の感光性転写シートは、(1)基体上に、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程、(2)積層体の第一感光層の側から、互いに相違する少なくとも二レベルの照射エネルギー量の光を照射する領域を規定する画像パターンにて光照射し、光照射エネルギー量が相対的に大きい光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させ、そして光照射エネルギー量が相対的に小さい光照射を受けた領域の第二感光層を硬化させる工程、(3)積層体から支持体を除去する工程、そして(4)積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程を含む、基体上に第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された樹脂が存在する領域、第二感光層が硬化することにより形成された樹脂が存在する領域、そして硬化樹脂が存在しない領域から構成される画像パターンを形成する方法により、所望のパターンを形成することも可能である。

【0329】

ただし、上記の方法において、(3)の積層体から支持体を除去する工程を、工程(2)と工程(4)との間で行う代わりに、工程(1)と工程(2)の間で行ってもよい。

【0330】

工程(2)における光照射の光源としては、支持体を介して光照射を行う場合には支持体を透過し、かつ用いられる光重合開始剤や増感剤を活性化する電磁波、波長が300～1500nm、好ましくは320～800nmの範囲の紫外から可視光線を発生させる光

10

20

30

40

50

源、特に好ましくは330nm～650nmの範囲の光源が用いられる。例えば、(超)高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、ハロゲンランプ、複写機用などの蛍光管、LED、半導体レーザ等の公知光源を使用することができる。この他に、電子線あるいはX線などを用いてもよい。また支持体を剥離してから光照射を行う場合でも、同様の光源を用いることができる。このなかで、光照射がレーザ光の照射に行われることが好ましく、レーザの波長は200～1500nmの範囲が好ましく、さらに300～800nmの範囲が好ましく、特に370nm～650nmの範囲が好ましく、400nm～450nmの範囲が一番好ましい。

【0331】

[プリント配線板の製造方法]

本発明の感光性転写シートは、プリント配線板の製造、特にスルーホール又はビアホールなどのホール部を有するプリント配線板の製造に好適に用いることができる。

10

【0332】

本発明の感光性転写シートは、(1)基板上に、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程、(2)積層体の第一感光層の側から所定の配線パターンの光照射を行い、その光照射を受けた領域の第一感光層と第二感光層とを共に硬化させる工程、(3)積層体から支持体を除去する工程、そして、(4)積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程を含む、プリント配線板形成用基板上に、第一感光層と第二感光層とが共に硬化することにより形成された硬化樹脂で被覆されている領域と基板表面が露出している領域とから構成される配線パターンを形成する方法により、所望の

20

【0333】

また、本発明の感光性転写シートは、(1)基板上に、その第二感光層が基板側となる位置関係にて積層して積層体を得る工程、(2)積層体の第一感光層の側から、ホール部には、光照射エネルギー量が相対的に大きい光照射を与えて第一感光層と第二感光層とを共に硬化させ、そして配線形成領域には、光照射エネルギー量が相対的に小さい光照射を与えて第二感光層を硬化させるような画像パターンの光照射を行う工程、(3)積層体から支持体を除去する工程、そして、(4)積層体を現像して、積層体中の未硬化部分を除去する工程を含む、ホール部を有するプリント配線板形成用基板上に、第一感光層と第二感光層が共に硬化することにより形成された硬化樹脂で被覆されているホール部、第二感光層が硬化することにより形成された硬化樹脂で被覆されている領域、そして基板表面が露出している領域とから構成される配線パターンを形成する方法により、所望のパターンを形成することも可能である。

30

【0334】

上記の方法において、(3)の積層体から支持体を除去する工程を、工程(2)と工程(4)との間で行う代わりに、工程(1)と工程(2)との間で行ってもよい。

【0335】

工程(2)における光照射の光源としては、支持体を介して光照射を行う場合には支持体を透過し、かつ前記と同様な光源が用いられる。光源としては、レーザ光の照射により行うことが好ましい。

40

【0336】

その後、プリント配線板を得るには、上記配線パターンが形成されたプリント配線板形成用基板を、エッチングもしくはめっきする工程を行う方法、たとえば公知のサブトラクティブ法またはアディティブ法(セミアディティブ法、フルアディティブ法)で処理すればよい。本発明の、工業的に有利なテンティングでプリント配線板を形成する目的のためにはエッチングによるサブトラクティブ法を用いるのが好ましい。上記処理後プリント配線板形成用基板に残存する硬化樹脂は剥離すればよく、また、セミアディティブ法の場合は、剥離後さらに銅薄膜部をエッチングすればよく、所望のプリント配線板を形成できる。また、多層プリント配線板も、上記プリント配線板の製造法と同様に製造が可能である。

50

【0337】

次に、本発明の感光性転写シートを用いたスルーホールを有するプリント配線板の製造方法について、添付図面の図11を参照しながら説明する。図11は、図2に示した感光性転写シート、あるいは図4に示した感光性転写シートを用いる場合を示しているが、図1または図3に示した感光性転写シートを用いる場合でも、バリアー層13を含まないこと以外は同様である。

【0338】

まず、図11(A)に示すように、スルーホール22を有し、表面が金属めっき層23で覆われたプリント配線板形成用基板21を用意する。プリント配線板形成用基板21としては、銅張積層基板及びガラス-エポキシなどの絶縁基材に銅めっき層を形成した基板、又はこれらの基板に層間絶縁膜を積層し、銅めっき層を形成した基板(積層基板)を用いることができる。

【0339】

次に、図11(B)に示すように、感光性転写シート10を、保護フィルムを有する場合には、この保護フィルムを剥離して、その第二感光層14がプリント配線板形成用基板21の表面に接する様にして加圧ローラ31を用いて圧着する(積層工程)。これにより、プリント配線板形成用基板21、第二感光層14、バリアー層13、第一感光層12、そして支持体11がこの順で積層された積層体を得られる。感光性転写シートの積層は、室温(15~30)あるいは加熱下(30~180)で行うことができる。特に、60~140の加熱下でおこなうことが好ましい。圧着ロールのロール圧は1~10kg/cm²の範囲にあることが好ましい。圧着速度は、1~3m/分の速度とすることが好ましい。またプリント配線板形成用基板21を予備加熱しておいてもよい。また、減圧下で積層してもよい。

【0340】

感光性転写シートを用いる代わりに、感光性転写シート製造用の第二感光性樹脂組成物溶液、バリアー層溶液、第一感光性樹脂組成物溶液とをこの順にプリント配線板形成用基板の表面に直接塗布し、乾燥することによって、プリント配線板形成用基板、第二感光層、バリアー層、そして第一感光層がこの順で積層された積層体を得ることもできる。

【0341】

次に、図11(C)に示すように、積層体の支持体11側の面から、光を照射して感光層を硬化させる。なおこの際、必要に応じて(例えば支持体の光透過性が不十分な場合など)支持体を剥離してから光照射を行ってもよい。プリント配線板形成用基板21の配線パターン形成領域には、第二感光層14を硬化させるために必要な光エネルギー量の光を所定のパターン状に照射して、配線パターン形成用の硬化層16の領域を形成する(配線部露光工程)。プリント配線板形成用基板のスルーホール22の開口部及びその周囲には、第一感光層12と第二感光層14とをそれぞれ硬化させるために必要な光エネルギー量の光を照射して、スルーホールの金属層保護用硬化層17の領域を形成する(ホール部露光工程)。配線部露光工程とホール部露光工程とは、それぞれ独立しておこなってもよいが、並行しておこなう方が好ましい。露光は、フォトマスクを介して光を照射することによりおこなうか、レーザ露光装置を用いてレーザー光を照射することによりおこなう。特に、後者のレーザ露光装置を用いる方法は、高価なマスクを使用せずにパターン形成が可能なので、マスクに起因する工程上の問題が無くなることから、少量多品種の製品の製造などに適している。

【0342】

フォトマスクを介して光を照射する場合には、配線パターン形成用の硬化層16の領域形成用のフォトマスクを介して第二感光層のみを硬化させる光エネルギー量を照射し、スルーホールの金属層保護用の硬化層17の領域形成用のフォトマスクを介して第二感光層と第一感光層の両層を硬化させる光エネルギー量を照射する様に露光を2回行う方法も利用できる。あるいは配線パターン形成用の硬化層16の領域部に対応する光透過率が低く、スルーホールの金属層保護用の硬化層17の領域部に対応する光透過率が高くなるよう

10

20

30

40

50

に作成されたフォトマスクを用いて一括露光を行うこともできる。一方レーザ露光装置を用いてレーザ光を照射する場合は、それぞれの必要な領域で光照射量を変更しながら走査露光を行うことが好ましい。

【0343】

支持体を未だ剥離していない場合には、図11(D)に示すように、積層体から支持体11を剥がす(支持体剥離工程)。

【0344】

次に、図11(E)に示すように、プリント配線板形成用基板21上の第一感光層12、バリアー層13及び第二感光層14の未硬化領域を、適当な現像液にて溶解除去して、配線パターン形成用の硬化層16とスルーホール22の金属層保護用硬化層17のパターンを形成し、基板表面の金属めっき層23を露出させる(現像工程)。現像液は、アルカリ水溶液、水系現像液、有機溶剤など感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いればよい。現像液としては、弱アルカリ水溶液が好ましい。この弱アルカリ水溶液の塩基成分としては、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、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。また現像に用いる弱アルカリ水溶液のpHは約8~12、特に約9~11とすることが好ましい。具体的には0.1~5質量%の炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液などを用いることができる。また現像液の温度は感光層の現像性に合わせて調整できるが、一般に約25~40℃が好ましい。また該現像液には界面活性剤、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ヒドロキシド、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(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)を併用してもよい。現像液は、水またはアルカリ水溶液と有機溶剤を混合した水系現像液を使用してもよく、有機溶剤単独でもよい。

10

20

【0345】

また、現像後に必要に応じて後加熱処理や後露光処理によって、硬化部の硬化反応を更に促進させる処理をおこなってもよい。現像は上記のようなウエット現像法でもよいし、ドライ現像法で行ってもよい。

【0346】

次いで、図11(F)に示すように、基板表面の露出した金属めっき層23をエッチング液で溶解除去する(エッチング工程)。スルーホール22の開口部は硬化樹脂組成物(テント膜)17で覆われているので、エッチング液がスルーホール内に入り込んでスルーホール内の金属めっきを腐食することなく、スルーホールの金属めっきは所定の形状で残ることになる。これよりプリント配線板形成用基板21に配線パターン24が形成される。金属めっき層23が銅で形成されている場合、エッチング液としては塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液、過酸化水素系エッチング液などを用いることができる。これらの中でも特に塩化第二鉄溶液がエッチングファクターの点から好ましい。

30

【0347】

次に、図11(G)に示すように、強アルカリ水溶液などにて、硬化層16、17を剥離片18として、プリント配線板形成用基板から除去する(硬化物除去工程)。強アルカリ水溶液の塩基成分としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。また用いる強アルカリ水溶液のpHは約12~14、特に約13~14とすることが好ましい。具体的には、1~10質量%の水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などを用いることができる。

40

【0348】

また、プリント配線板は多層構成のプリント配線板でもよい。また本発明の感光性転写シートは上記のエッチングプロセスのみでなく、めっきプロセスに使用してもよい。めっき法としては、たとえば硫酸銅めっき、ピロリン酸銅めっきなどの銅めっき、ハイスロー

50

はんだめっきなどのはんだめっき、ワット浴（硫酸ニッケル - 塩化ニッケル）めっき、スルファミン酸ニッケルなどのニッケルめっき、ハード金めっき、ソフト金めっきなどの金めっきなどがある。

【実施例】

【0349】

[実施例1]

20 μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルムに、下記の組成からなる第一感光性樹脂組成物溶液を塗布し、乾燥して、25 μm厚の第一感光層を形成した。

【0350】

第一感光性樹脂組成物溶液

メチルメタクリレート / 2 - エチルヘキシルアクリレート / ベンジルメタクリレート / メタクリル酸共重合体（共重合体組成（モル比）：55 / 11 . 7 / 4 . 5 / 28 . 8、 質量平均分子量：90000、Tg：70）	15 質量部	
ドデカポリプロピレングリコールジアクリレート	6 . 5 質量部	
テトラエチレングリコールジメタクリレート	1 . 5 質量部	
4 , 4 ' - ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン	0 . 0 4 質量部	
ベンゾフェノン	1 . 0 質量部	
マラカイトグリーンシュウ酸塩	0 . 0 2 質量部	20
ロイコクリスタルバイオレット	0 . 2 質量部	
トリプロモメチルフェニルスルホン	0 . 1 質量部	
メチルエチルケトン	60 質量部	

【0351】

第一感光層の上に、下記の組成からなる第二感光性樹脂組成物溶液を塗布し、乾燥して、5 μm厚の第二感光層を形成した。

【0352】

第二感光性樹脂組成物溶液

下記の増感官能基を有するポリマー（1）	15 . 45 質量部	
ドデカポリプロピレングリコールジアクリレート	6 . 5 質量部	
テトラエチレングリコールジメタクリレート	1 . 5 質量部	
2 , 2 ' - ビス（2 - クロロフェニル） - 4 , 4 ' , 5 , 5 ' - テトラフェニルピイミ ダゾール	1 . 0 4 質量部	
マラカイトグリーンシュウ酸塩	0 . 0 2 質量部	
ロイコクリスタルバイオレット	0 . 2 質量部	
トリプロモメチルフェニルスルホン	0 . 1 質量部	
メチルエチルケトン	40 質量部	40
1 - メトキシ - 2 - プロパノール	20 質量部	

【0353】

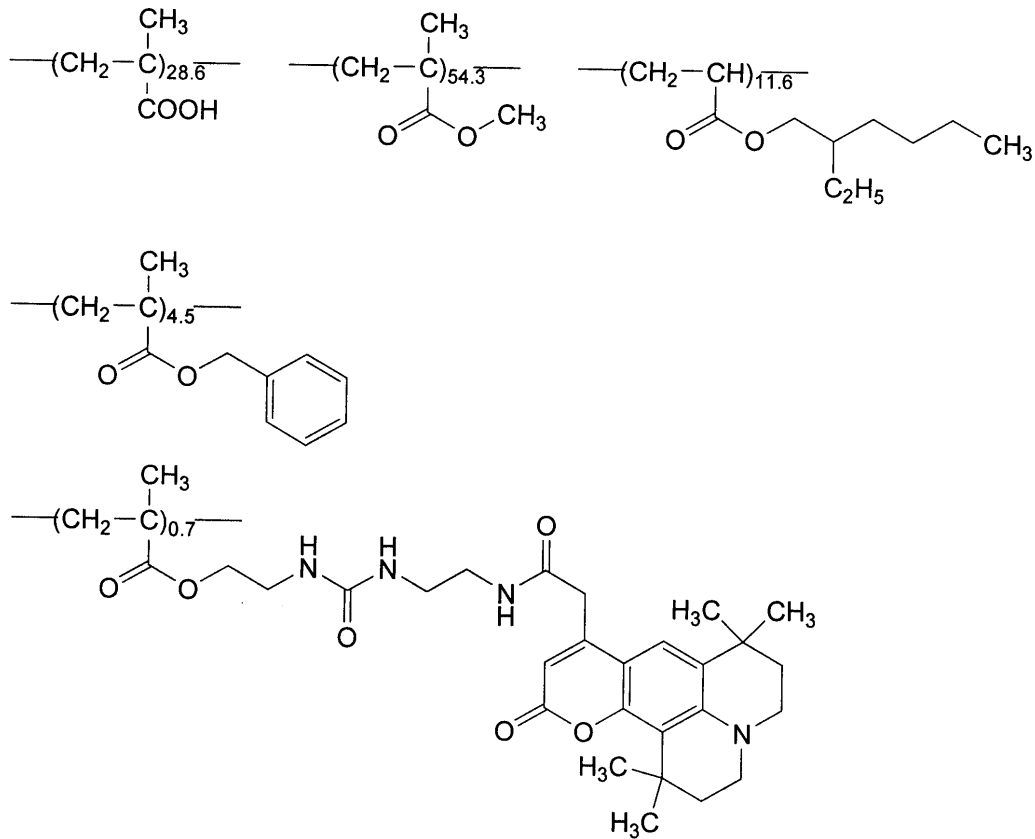
増感官能基を有するポリマー（1）

質量平均分子量：6 . 0万

共重合比：モル%

【0354】

【化 6 3】



10

20

【0355】

第二感光層の上に、20 μm厚のポリエチレンフィルムを積層して感光性転写シートを得た。いずれの層も層厚ムラが±5%以内であった。

感光性転写シートの感度を後述の方法により測定したところ、最短現像時間は25秒、第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Aは2 mJ/cm²であり、第一感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Bは40 mJ/cm²であり、第一感光層の硬化が始まるまでに必要な光エネルギー量Cは14 mJ/cm²であった。

30

【0356】

[実施例2]

増感官能基を有するポリマー(1)に代えて、下記の増感官能基を有するポリマー(2)を用いた以外は、実施例1と同様に感光性転写シートを作製した。

【0357】

増感官能基を有するポリマー(2)

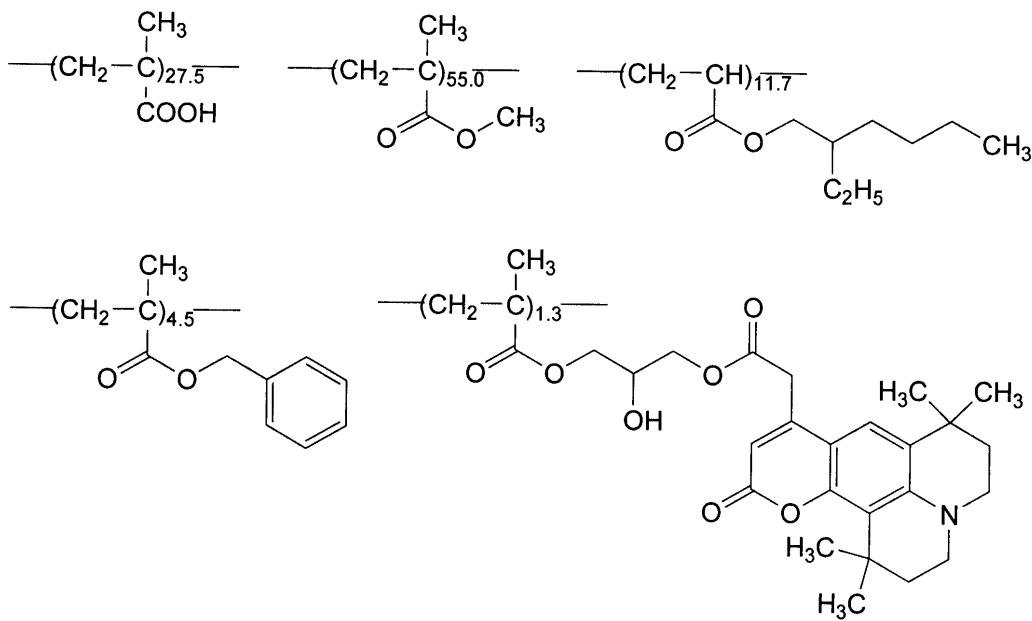
質量平均分子量：4.2万

共重合比：モル%

40

【0358】

【化64】



10

【0359】

感光性転写シートの感度を後述の方法により測定したところ、最短現像時間は25秒、第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Aは 2 mJ/cm^2 であり、第一感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Bは 40 mJ/cm^2 であり、第一感光層の硬化が始まるまでに必要な光エネルギー量Cは 14 mJ/cm^2 であった。

20

【0360】

[実施例3]

増感官能基を有するポリマー(1)に代えて、下記の増感官能基を有するポリマー(3)を用いた以外は、実施例1と同様に感光性転写シートを作製した。

【0361】

増感官能基を有するポリマー(3)

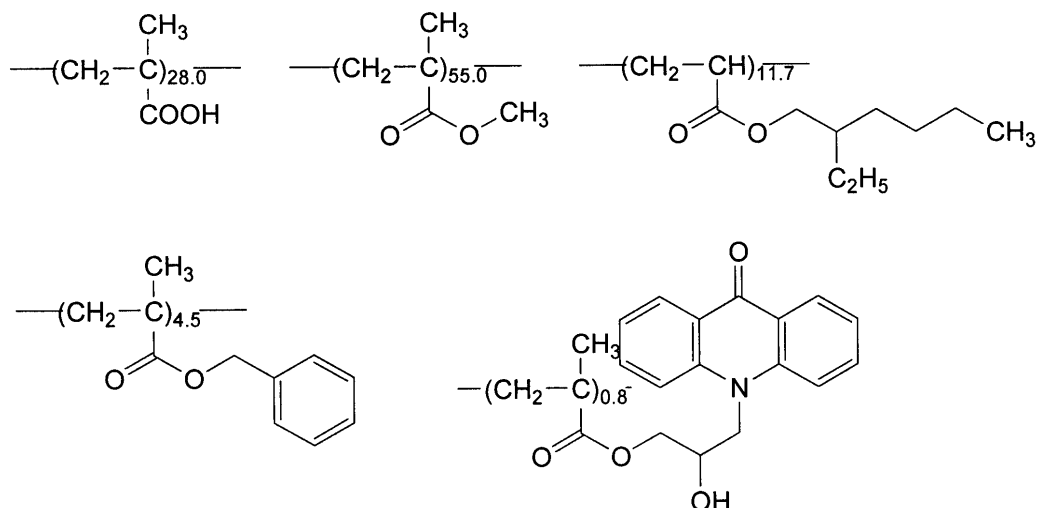
質量平均分子量：3.8万

共重合比：モル%

30

【0362】

【化65】



40

50

【0363】

感光性転写シートの感度を後述の方法により測定したところ、最短現像時間は25秒、第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Aは 2 mJ/cm^2 であり、第一感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Bは 40 mJ/cm^2 であり、第一感光層の硬化が始まるまでに必要な光エネルギー量Cは 14 mJ/cm^2 であった。

【0364】

[実施例4]

実施例1で形成した第一感光層の上に、下記の組成からなる水溶性ポリマー溶液を塗布し、乾燥して $1.6\text{ }\mu\text{m}$ 厚のバリアー層を形成した。

【0365】

水溶性ポリマー溶液

ポリビニルアルコール (PVA205、クラレ(株)製)	13質量部
ポリビニルピロリドン	6質量部
水	200質量部
メタノール	180質量部

【0366】

バリアー層の上に、実施例1と同様に第二感光層を形成した。

第二感光層の上に、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンフィルムを積層して感光性転写シートを得た。いずれの層も層厚ムラが $\pm 5\%$ 以内であった。

【0367】

[比較例1]

実施例1における第一感光層の膜厚を $30\text{ }\mu\text{m}$ に変更し、バリアー層と第二感光層とを塗布しない事以外は実施例1と同様にして感光性転写シートを作成した。

こうして得た感光性転写シートの感度を後述の方法により測定したところ、最短現像時間は25秒、感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Bは 40 mJ/cm^2 であり、第一感光層の硬化が始まるまでに必要な光エネルギー量Cは 14 mJ/cm^2 であった。

【0368】

[比較例2]

実施例1における第一感光層とバリアー層とを塗布せず、層厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ の第二感光層のみからなる感光性転写シートを作成した。こうして得た感光性転写シートの感度を後述の方法により測定したところ、最短現像時間は10秒以下、第二感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量Bは 4 mJ/cm^2 であった。

【0369】

[感度の測定方法]

(1) 最短現像時間の測定方法

表面を研磨、水洗、乾燥した銅張積層板(スルーホールなし)の表面に、感光性転写シートの保護フィルムを剥がしながら、感光性転写シートの第二感光層が基板に接するように感光性転写シートをラミネーター(MODEL8B-720-PH、大成ラミネーター(株)製)を用いて圧着して、銅張積層板、第二感光層、(実施例4では、更にバリアー層)、第一感光層、そしてポリエチレンテレフタレートフィルムがこの順で積層された積層体を作成する。圧着条件は圧着ロール温度 105 、圧着ロール圧力 3 kg/cm^2 、そして圧着速度 1 m/分 とした。積層体からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし取り、銅張積層板上の感光層の全面に 30 の 1 質量%炭酸ナトリウム水溶液を 0.15 MPa の圧力にてスプレーする。炭酸ナトリウム水溶液のスプレー開始から銅張積層板上の感光層が溶解除去されるまでに要した時間を測定し、これを最短現像時間とする。

【0370】

10

20

30

40

50

(2) 感度の測定

最短現像時間の測定と同様にして基板上に感光性転写シートを積層する。感光性転写シートの感光層に、ポリエチレンテレフタレートフィルム側から405nmのレーザ光源を有する露光装置を用いて、 0.1 mJ/cm^2 から 2.5 倍間隔で 100 mJ/cm^2 まで光エネルギー量の異なる光を照射して、感光層を硬化させる。室温にて10分間静置した後、積層体からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし取る。銅張積層板上の樹脂組成物層の全面に、30 の1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧 0.15 MPa にて上記(1)で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化の樹脂組成物を溶解除去して、残った硬化層の厚みを測定する。次いで、光の照射量と、硬化層の厚さとの関係をプロットして感度曲線を得る。こうして得た感度曲線から硬化層の厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ となった時の光エネルギー量(光エネルギー量A)、硬化層の厚さが $30\text{ }\mu\text{m}$ (実施例4~7では $31.6\text{ }\mu\text{m}$) となった時の光エネルギー量(光エネルギー量B)、及び硬化層の厚さが $5\text{ }\mu\text{m}$ を超えた時の光エネルギー量(光エネルギー量C)を読み取る。

10

【0371】

[解像度の測定方法]

上記(1)の最短現像時間の評価方法と同じ条件で、銅張積層板、第二感光層、バリア層、第一感光層、そしてポリエチレンテレフタレートフィルムがこの順で積層された積層体を作成して、室温(23、55%RH)にて10分間静置する。得られた積層体のポリエチレンテレフタレートフィルムの上から、405nmのレーザ光源を有する露光装置を用いて、ライン/スペース=1/1でライン幅 $10\text{ }\mu\text{m}$ ~ $50\text{ }\mu\text{m}$ まで $5\text{ }\mu\text{m}$ 刻みで各線幅の露光を行う。この際の露光量は、各感光性転写シートの第二感光層が硬化する光エネルギー量である。室温にて10分間静置した後、積層体からポリエチレンテレフタレートフィルムを剥がし取る。銅張積層板上の樹脂組成物層の全面に、30 の1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧 0.15 MPa にて前記で求めた最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化の樹脂組成物を溶解除去する。この様にして得られた硬化樹脂パターン付き銅張積層板の表面を光学顕微鏡で観察し、硬化樹脂パターンのラインにツマリ、ヨレ等の異常のない最小のライン幅を測定し、これを解像度とする。解像度は数値が小さいほど良好である。

20

【0372】

[経時での感度変動の評価]

感光性転写シートを60 で3日間保存し、前記と同様に感度の測定を行った。

30

【0373】

第1表

感光性転写シート	解像度	テント性	経時での感度変動
実施例1	$20\text{ }\mu\text{m}$	良好	なし
実施例2	$20\text{ }\mu\text{m}$	良好	なし
実施例3	$20\text{ }\mu\text{m}$	良好	なし
実施例4	$20\text{ }\mu\text{m}$	良好	なし
比較例1	$40\text{ }\mu\text{m}$	良好	なし
比較例2	$20\text{ }\mu\text{m}$	不良	なし

40

【図面の簡単な説明】

【0374】

【図1】本発明に従う感光性転写シートの一例の模式断面図である。

【図2】本発明に従う感光性転写シートの他の例の模式断面図である。

【図3】本発明に従う感光性転写シートの他の例の模式断面図である。

【図4】本発明に従う感光性転写シートの他の例の模式断面図である。

【図5】本発明の感光性転写シートに支持体側から光を照射したときの、光の照射量と硬

50

化層の厚さとの関係を表す感度曲線を示すグラフである。

【図 6】本発明に従う感光性転写シートの一例の模式断面図である。

【図 7】本発明に従う感光性転写シートの他の例の模式断面図である。

【図 8】本発明に従う感光性転写シートの他の例の模式断面図である。

【図 9】本発明に従う感光性転写シートの他の例の模式断面図である。

【図 10】本発明に従う感光層が三層である感光性転写シートを用いて形成が可能な画像例（硬化層パターン）を示す模式図である。

【図 11】本発明に従うスルーホールを有するプリント配線板の製造工程を示す工程図である。

【符号の説明】

10

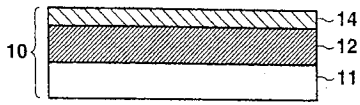
【 0 3 7 5 】

- 1 0 感光性転写シート
- 1 1 支持体
- 1 2 第一感光層
- 1 3 バリアー層
- 1 4 第二感光層
- 1 5 保護フィルム
- 1 6 配線パターン形成用の硬化層
- 1 7 スルーホールの金属層保護用硬化層
- 1 8 剥離片
- 2 1 プリント配線板形成用基板
- 2 2 スルーホール
- 2 3 金属めっき層
- 2 4 配線パターン
- 3 1 加圧ローラ
- 5 0 感光性転写シート
- 5 1 支持体
- 5 2 第一感光層
- 5 3 バリアー層
- 5 4 第二感光層
- 5 5 第三感光層
- 5 6 保護フィルム
- 5 7 基板

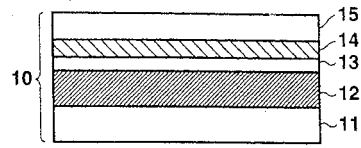
20

30

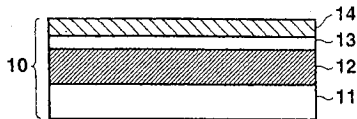
【 図 1 】



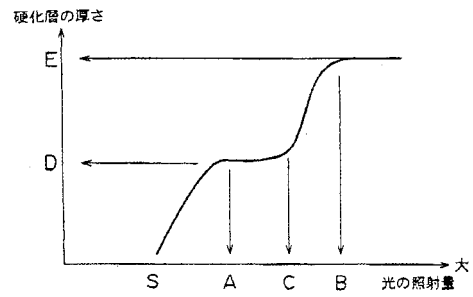
【 図 4 】



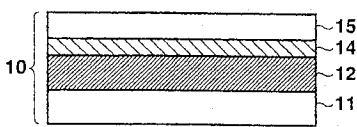
【 図 2 】



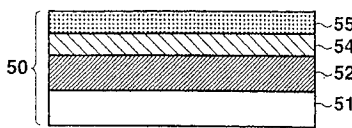
【 図 5 】



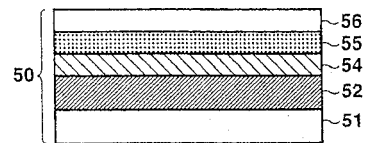
【 図 3 】



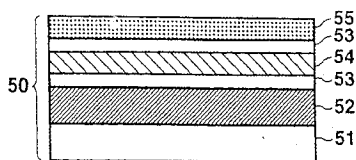
【 図 6 】



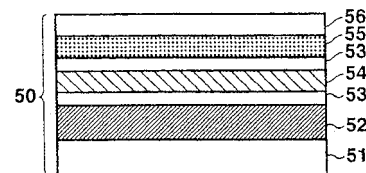
【 図 8 】



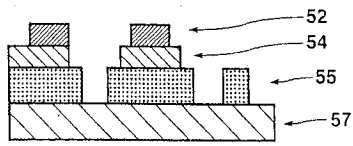
【 図 7 】



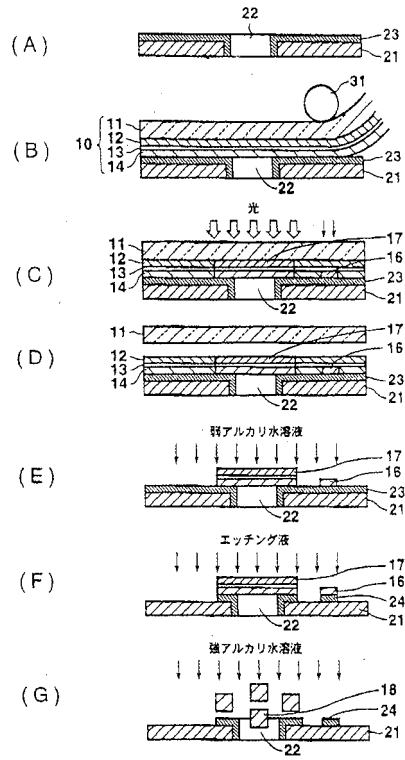
【 図 9 】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA13 AB15 AC08 AD01 BC13 BC83 CA00 DA13 DA14
FA17
5E339 AD03 AD05 BC02 BD11 BE13 CC01 CC02 CD01 CE11 CE14
CF16 CF17 CG04 DD03 DD04