

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/132741 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/055140
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 29 日(29.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-076389 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石川 博之
(ISHIKAWA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県
足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フィルム
株式会社内 Kanagawa (JP). 有岡 大輔(ARIOKA,
Daisuke) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成
町牛島 5 7 7 番地 富士フィルム株式会社内
Kanagawa (JP). 樋口 令史(HIGUCHI, Reiji) [JP/JP];
〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7
番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 林

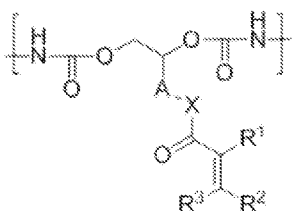
利明(HAYASHI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川
県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フィル
ム株式会社内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.); 〒
1510053 東京都渋谷区代々木 2 - 2 - 1 3 新
宿 T R ビル 4 階 山の手合同国際特許事務所
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION, PHOTSENSITIVE FILM, PHOTSENSITIVE LAMINATE, PERMANENT
PATTERN FORMING METHOD, AND PRINTED BOARD

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



(I)

(57) Abstract: This photosensitive composition contains at least an ethylenically unsaturated group-containing polyurethane resin, a polymerizable compound, a photopolymerization initiator and a thermal crosslinking agent. The ethylenically unsaturated group-containing polyurethane resin has an ethylenically unsaturated group equivalent weight of from 1.2 mmol/g to 1.5 mmol/g (inclusive) and a mass composition ratio of aromatic groups of 30% by mass or more. The thermal crosslinking agent contains at least one compound selected from among epoxy compounds, oxethane compounds, compounds that are obtained by having a blocking agent react with isocyanate compounds, and melamine derivatives. The ethylenically unsaturated group-containing polyurethane resin contains a structural unit that is represented by general formula (I).

(57) 要約: 本発明の感光性組成物は、エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを少なくとも含有してなり、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂のエチレン性不飽和基当量が、1.2 mmol/g 以上 1.5 mmol/g 以下であり、かつ芳香族基の質量組成比率が 30 質量% 以上であり、前記熱架橋剤が、エポキシ化合物、オキセタン化合物、イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物、及びメラミン誘導体の少なくともいずれかを含み、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、下記一般式 (I) で表される構造単位を含む。

WO 2012/132741 A1

WO 2012/132741 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

感光性組成物、感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板

技術分野

[0001] 本発明は、露光によって画像形成を行うソルダーレジスト材料として好適な感光性組成物、感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板に関する。

背景技術

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

[0003] 前記ソルダーレジストのバインダーとしてポリウレタン樹脂を用いた感光性組成物において硬度の向上と高感度化を図ることは重要な課題の一つであり、種々の検討がなされている。

例えば、特許文献1には、エチレン性不飽和結合基の導入量が、当量で言えば、側鎖にエチレン性不飽和結合基を $0.35 \text{ meq/g} \sim 1.50 \text{ meq/g}$ 含有し、芳香族基を40質量%以上含むポリウレタン樹脂を用いた重合性組成物が開示されている。

また、特許文献2には、エチレン性不飽和結合性基が $0.5 \text{ mmol/g} \sim 5.0 \text{ mmol/g}$ であり、芳香族基を含むポリウレタン樹脂を用いたプリント配線板等のソルダーレジストとして好適なエラストマーが開示されて

いる。

[0004] しかしながら、前記先行技術文献の技術は、いずれも表面硬度、冷熱衝撃性、めっき耐性、及び絶縁性が向上するだけでなく、耐折性、及びはんだ耐熱性などの諸特性についても十分満足できる性能を有するものではなく、更なる改良、開発が望まれているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2005-250438号公報

特許文献2：特開2007-002030号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、かかる現状に鑑みてなされたものであり、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、表面硬度、冷熱衝撃性、めっき耐性、及び絶縁性が向上するだけでなく、耐折性、及びはんだ耐熱性にも優れるエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂を含む感光性組成物、該感光性組成物を用いた感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板を提供することを目的とする。

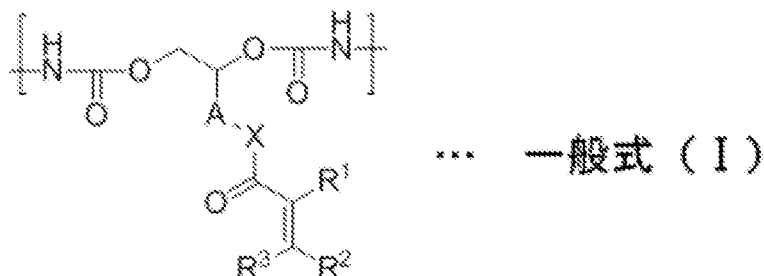
課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを少なくとも含有してなり、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂のエチレン性不飽和基当量が、 1.2 mmol/g 以上 1.5 mmol/g 以下であり、かつ芳香族基の質量組成比率が30質量%以上であり、前記熱架橋剤が、エポキシ化合物、オキセタン化合物、イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物、及びメラミン誘導体の少なくともいずれかを含み、前記エチレン性不飽和基含有ポ

リウレタン樹脂が、下記一般式（I）で表される構造単位を含むことを特徴とする感光性組成物である。

[化1]



ただし、前記一般式（I）中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、互いに同一であってもよく、異なってもよく、それぞれ、水素原子又は1価の有機基を表し、 A は、2価の有機残基を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子又は $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子又は1価の有機基を表す。

<2> エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が下記一般式（1-1）で表される芳香族基を含み、該一般式（1-1）で表される芳香族基の質量組成比率が30質量%以上である前記<1>に記載の感光性組成物である。

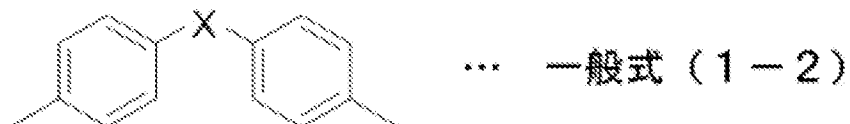
[化2]



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

<3> エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、下記一般式（１－２）で表される芳香族基を含み、該一般式（１－２）で表される芳香族基の質量組成比率が３０質量％以上である前記<1>から<2>のいずれかに記載の感光性組成物である。

[化3]



ただし、前記一般式（１－２）中、Xは直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{O}-$ を表す。

<4> エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、単官能又は多官能のアルコール基を有する化合物と、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）との反応生成物で表される構造単位を含有するポリウレタン樹脂である前記<1>から<3>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<5> エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、単官能又は多官能のアルコール基を有する化合物と、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）との反応生成物で表される構造単位を含有するポリウレタン樹脂であり、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂中の前記MDIの質量組成比率が３０質量％以上である前記<1>から<4>のいずれかに記載の感光性組成物である。

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

<7> 基体上に、前記<1>から<5>のいずれかに記載の感光性組成物を含む感光層を有することを特徴とする感光性積層体である。

<8> 前記<1>から<5>のいずれかに記載の感光性組成物により形成された感光層に対して露光を行うことを少なくとも含むことを特徴とする永久パターン形成方法である。

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

発明の効果

[0008] 本発明によると、従来における諸問題を解決でき、表面硬度、冷熱衝撃性、めっき耐性、及び絶縁性が向上するだけでなく、耐折性、及びはんだ耐熱性にも優れるエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂を含む感光性組成物、該感光性組成物を用いた感光性フィルム、感光性積層体、永久パターン形成方法、及びプリント基板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0009] (感光性組成物)

本発明の感光性組成物は、エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを少なくとも含み、更に必要に応じてその他の成分を含む。

[0010] ＜エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂＞

前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂としては、エチレン性不飽和基当量が、 1.2 mmol/g 以上 1.5 mmol/g 以下であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記エチレン性不飽和基当量が、 1.3 mmol/g 以上 1.5 mmol/g 以下が好ましい。前記エチレン性不飽和基当量が、 1.2 mmol/g 未満であると、耐熱性、感度が低下することがあり、 1.5 mmol/g を超えると、耐折性が悪くなることがある。

なお、前記エチレン性不飽和基当量の算出方法としては、例えば、臭素価を測定することにより算出する方法が挙げられる。なお、前記臭素価の測定方法としては、例えば、JIS K 2605に準拠して測定する方法などが挙げられる。

[0011] 前記エチレン性不飽和基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、架橋硬化膜形成性の点で、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルフェニル基が好ましく、メタクリロイル基、アクリロイ

ル基がより好ましく、架橋硬化膜の形成性と生保存性との両立の点で、メタクリロイル基が特に好ましい。

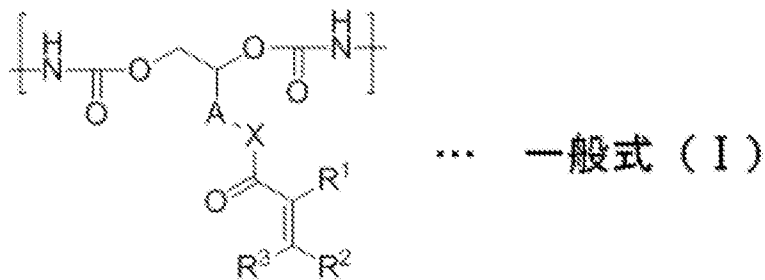
- [0012] 前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂としては、芳香族基の質量組成比率が30質量%以上であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記芳香族基の質量組成比率が、30質量%～70質量%が好ましく、32質量%～70質量%がより好ましく、35%質量%～70質量%が特に好ましい。前記質量組成比率が、30質量%未満であると、硬度が低下することがある。

ここで、前記芳香族という用語は、文献、特にJerry MARCH, MARCH'S Advanced Organic Chemistry, 第5版, John Wiley and Sons, 2001, 37頁以下に定義されているような芳香族の慣用概念を意味する。

- [0013] 前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂としては、下記一般式(1)で表される構造単位を含む化合物であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジイソシアネート化合物と、エチレン性不飽和基を有する単官能又は多官能のアルコール基を有する化合物と、の反応生成物で表される構造単位を含むポリウレタン樹脂などが挙げられ、その他の共重合成分を加えてもよい。

また、前記エチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂としては、前記一般式(1)で表される構造単位を含む化合物であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、架橋反応性が向上して光硬化物強度が増し、前記樹脂をソルダーレジスト等に使用した際に強靱性に優れる材料となる点で、水素結合性、アルカリ可溶性等の特性を付与することができる点で、カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂が好ましい。

[化4]



ただし、前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、互いに同一であってもよく、異なってもよく、それぞれ、水素原子又は 1 価の有機基を表し、 A は、2 価の有機残基を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子又は $-N(R^{12})-$ を表し、 R^{12} は、水素原子又は 1 価の有機基を表す。

[0014] <<ジイソシアネート化合物>>

前記ジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式 (1) で表される化合物などが挙げられる。

[化5]



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

[0015] 前記一般式 (1) で表されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させることを目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ジイソシアネートと、トリイソシアネート化合物 (特開 2005-250438 号公報

の段落〔0034〕～〔0035〕等に記載の化合物)と、エチレン性不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物(特開2005-250438号公報の段落〔0037〕～〔0040〕等に記載の化合物)1当量と、を付加反応させて得られる生成物などが挙げられる。

[0016] 前記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂に、下記一般式(1-1)で表される基を含ませることができる点で、下記一般式(1-1)で表される基を含むことが好ましい。

[化6]



ただし、前記一般式(1-1)中、Xは、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{O}-$ を表す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、それぞれ、水素原子、一価の有機基、ハロゲン原子、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)(\text{R}^7)$ 、又は $-\text{SR}^8$ を表し、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 は、それぞれ、水素原子、又は一価の有機基を表す。

[0017] 前記一般式(1-1)における前記Xとしては、現像性の観点で、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ がより好ましい。

前記一般式(1-1)における前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、及び R^8 における一価の有機基としては、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルケニル基、 $-\text{OR}^9$ (ただし、 R^9 は一価の有機基(好ましくは炭素数1～20のアルキル基等)を表す)、アリール基、アリールオキシ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基などが挙げられる。

前記一般式（１－１）における前記 R^1 、 R^2 、 R^3 、及び R^4 としては、解像性の観点から、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、 $-OR^9$ が好ましく、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

前記一般式（１－１）における前記ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素などが挙げられる。

[0018] 前記一般式（１）で表されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂に、下記一般式（１－２）で表される基を含ませることができる点で、下記一般式（１－２）で表される基を含むことがより好ましい。

[化7]



ただし、前記一般式（１－２）中、 X は、直接結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、又は $-O-$ を表し、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ が好ましく、 $-CH_2-$ が特に好ましい。

[0019] 前記一般式（１－１）～（１－２）で表される芳香族基の質量組成比率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、３０質量％以上が好ましく、３０質量％～７０質量％がより好ましく、３２質量％～７０質量％が更に好ましく、３５質量％～７０質量％が特に好ましい。なお、前記芳香族基の質量組成比率は、前記一般式（１－１）～（１－２）で表される構造単位を含む場合は、 X は、芳香族に含めて計算する比率を表す。

[0020] 前記一般式（１）で表されるジイソシアネート化合物の具体例としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、２，４－トリレンジイソシアネート、２，４－トリレンジイソシアネートの二量体、

2, 6-トリレンジレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサノン-2, 4(又は2, 6)ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサンの脂環族ジイソシアネート化合物；1, 3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、硬度の観点から、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) が好ましい。前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、前記単官能又は多官能のアルコール基を有する化合物と、前記4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) との反応生成物で表される構造単位を含有することにより、硬度に優れる樹脂とすることができる。

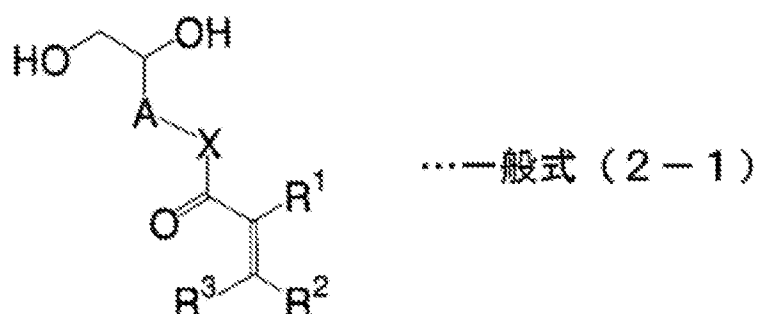
[0021] 前記一般式(1)で表されるジイソシアネート化合物である前記MDIの前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂中における質量組成比率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30質量%以上が好ましく、40質量%~70質量%がより好ましい。前記質量組成比率が、30質量%未満であると、硬度が低下してしまうことがある。

[0022] <<エチレン性不飽和基を有する単官能又は多官能のアルコール基を有する化合物>>

前記エチレン性不飽和基を有する単官能又は多官能のアルコール基を有す

る化合物としては、下記一般式（２－１）で表される化合物を少なくとも含むことができ、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、エチレン性不飽和基を有するジオール化合物が好ましく、具体的には、特開２００５－２５０４３８号公報の段落〔００６４〕～〔００６６〕に記載された化合物などが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。前記一般式（２－１）で表される化合物を用いることにより、立体障害の大きい２級アルコールに起因するポリマー主鎖の過剰な分子運動を抑制効果により、層の被膜強度の向上を達成することができる。

[化8]



ただし、前記一般式（２－１）中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立に水素原子及び１価の有機基のいずれかを表し、 A は、２価の有機残基を表し、 X は、酸素原子、硫黄原子、及び $-N(R^{12})-$ のいずれかを表し、前記 R^{12} は、水素原子及び１価の有機基のいずれかを表す。

[0023] 前記一般式（２－１）における R^1 としては、アルキル基が好ましく、メチル基より好ましく、 $R^2 \sim R^3$ としては、水素原子が好ましい。

前記一般式（２－１）における A としては、アルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

前記一般式（２－１）における X としては、酸素原子が好ましい。

[0024] <<ジイソシアネート化合物とエチレン性不飽和基を有する単官能又は多官能のアルコール基を有する化合物とのモル比>>

前記ジイソシアネートと前記エチレン性不飽和基を有する単官能又は多官

能のアルコール基を有する化合物とのモル比 ($M_a : M_b$) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、1 : 1 ~ 1.2 : 1 が好ましく、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

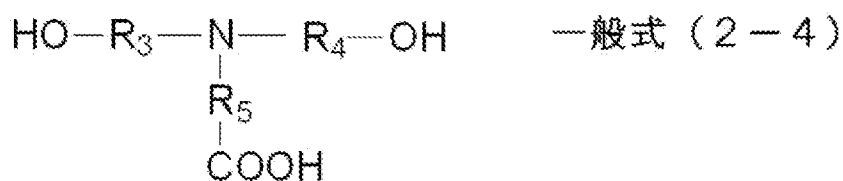
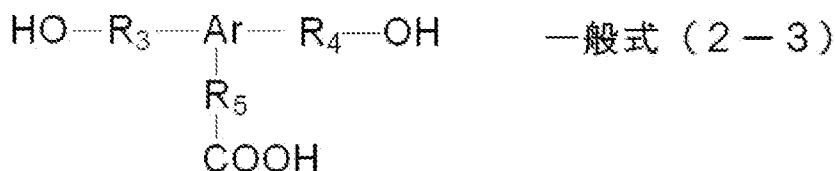
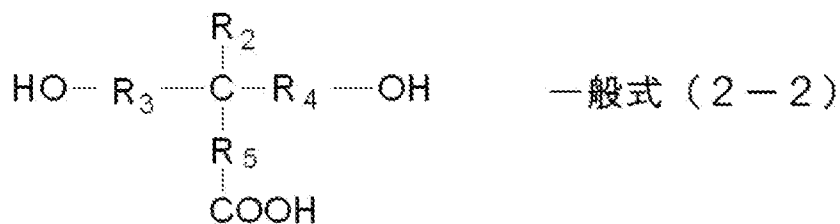
[0025] <<その他の共重合成分>>

前記その他の共重合成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂を合成に用いられる点で、カルボキシル基含有ジオール化合物が好適に挙げられ、カルボキシル基非含有ジオール化合物、エポキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0026] ーカルボキシル基含有ジオール化合物ー

前記カルボキシル基含有ジオール化合物としては、C原子及びN原子のいずれかを介して、COOH基及び2つのOH基を有するカルボキシル基含有ジオール化合物であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式(2-2)~(2-4)で表される化合物などが挙げられ、具体的には、特開2007-2030号公報の段落[0047]に記載された化合物などが挙げられ、より具体的には、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシープロピオンアミドなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[化9]



ただし、前記一般式(2-2)中、 R_2 は、水素原子、置換基(例えば、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子($-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$)、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COOR}_6$ 、 $-\text{OR}_6$ 、 $-\text{NHCONHR}_6$ 、 $-\text{NHCOOR}_6$ 、 $-\text{NHCOR}_6$ 、 $-\text{OCONHR}_6$ 、 $-\text{CONHR}_6$ (ここで、 R_6 は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~15のアラルキル基のいずれかを表す)などの各基が含まれる)を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表す。これらの中でも、水素原子、炭素数1個~3個のアルキル基、炭素数6個~15個のアリール基が好ましい。

ただし、前記一般式(2-2)~(2-4)中、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ同一でも相異していてもよく、単結合、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲノ基の各基が好ましい)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。これらの中でも、炭素数1~20個のアルキレン基、炭素数6~15個のアリーレン基が好ましく、炭素数1~8個のアルキレン基が更に好ましい。また、必要に応じ、前記 R_3 、 R_4 及び R_5 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例

例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、及びエーテル基のいずれかを有していてもよい。なお、前記 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 のうちの 2 個又は 3 個で環を形成してもよい。 A_r は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素を表し、炭素数 6 個～15 個の芳香族基が好ましい。

[0027] ーカルボキシル基非含有ジオール化合物ー

前記カルボキシル基非含有ジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カルボキシル基非含有高分子量ジオール化合物、カルボキシル基非含有低分子量ジオール化合物などが挙げられ、具体的には、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物、イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物などが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

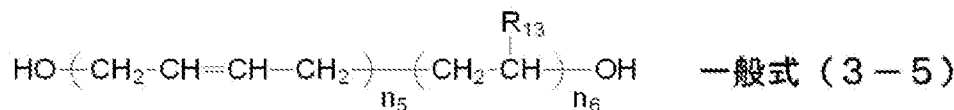
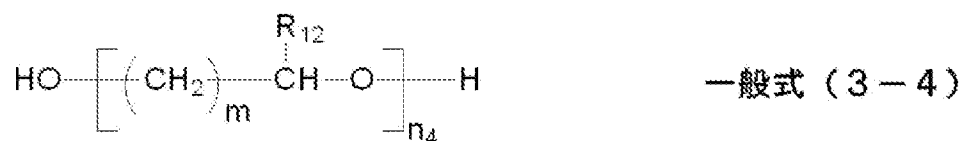
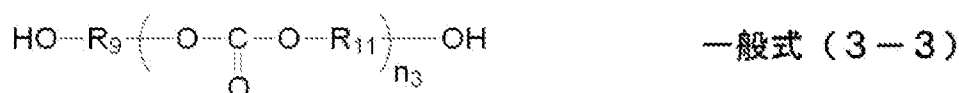
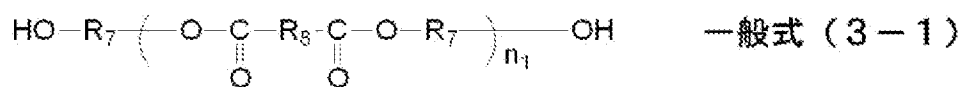
[0028] 前記カルボキシル基非含有ジオールの共重合量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、カルボキシル基非含有低分子量ジオール中の 95 モル%以下が好ましく、80 モル%以下がより好ましく、50 モル%以下が特に好ましい。前記共重合量が、95 モル%を超えると現像性のよいウレタン樹脂が得られないことがある。

[0029] 前記カルボキシル基非含有高分子量ジオール化合物としては、例えば、重量平均分子量が 800～3,000 である下記一般式 (3-1)～(3-5) で表される化合物などが挙げられ、具体的には、特開 2007-2030 号公報の段落 [0022]～[0046] に記載された化合物などが挙げられる。

前記カルボキシル基非含有低分子量ジオール化合物としては、例えば、重量平均分子量が 500 以下である下記一般式 (3-1)～(3-5) で表される化合物などが挙げられ、具体的には、特開 2007-2030 号公報の段落 [0048] に記載された化合物などが挙げられる。また、前記カルボキシル基非含有低分子量ジオール化合物は、アルカリ溶解性が低下しない限

りの範囲で添加することができる。

[化10]



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

ただし、前記一般式(3-4)中、 R_{12} は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。水素原子、炭素数1個～10個のアルキル基、炭素数6個～15個のアリール基、炭素数7個

～15個のアラルキル、シアノ基又はハロゲン原子が好ましく、水素原子、炭素数1個～6個のアルキル及び炭素数6個～10個のアリール基がより好ましい。また、前記 R_{12} 中には、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、アルコキシ基、カルボニル基、オレフィン基、エステル基又はハロゲン原子などがあってもよい。

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

ただし、前記一般式(3-4)中、 m は、2～4の整数を表す。

ただし、前記一般式(3-1)～(3-5)中、 n_1 、 n_2 、 n_3 、 n_4 及び n_5 は、それぞれ2以上の整数を表し、2～100の整数が好ましい。前記一般式(3-5)中、 n_6 は、0又は2以上の整数を示し、0又は2～100の整数が好ましい。

[0030] 前記ポリエーテルジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、感光性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、例えば、特開2005-250438号公報の段落[0068]～[0076]に記載された化合物などが挙げられる。

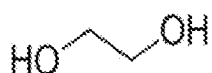
前記ポリエステルジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、感光性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、例えば、特開2005-250438号公報の段落[0077]～[0079]、段落[0083]～[0085]におけるNo. 1～No. 8及びNo. 13～No. 18に記載された化合物などが挙げられる。

前記ポリカーボネートジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、感光性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、例えば、特開2005-250438号公報の段落[0080]～[0081]及び段落[0084]におけるNo. 9～No. 12に記載された化合物などが挙げられる。

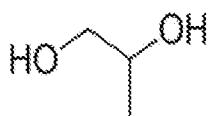
前記イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開 2005-250438 号公報の段落〔0087〕～〔0088〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0031] 前記カルボキシル基非含有ジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記構造式(3-1)～(3-5)で表される化合物が好ましい。

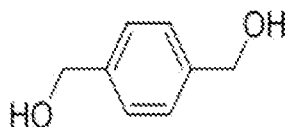
[化11]



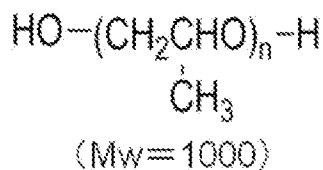
… 構造式(3-1)



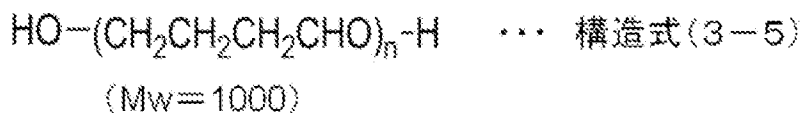
… 構造式(3-2)



… 構造式(3-3)



… 構造式(3-4)



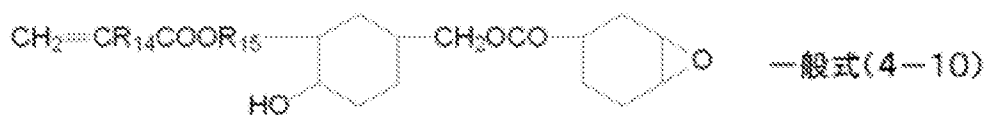
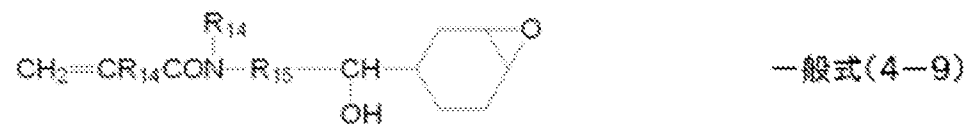
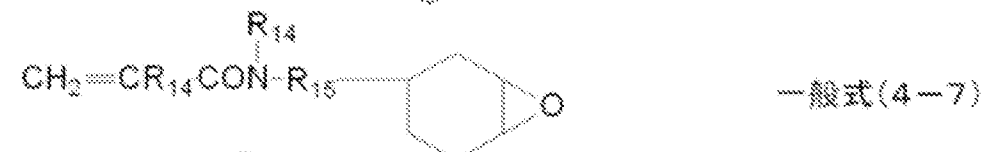
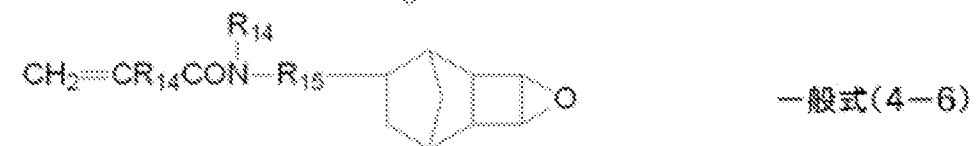
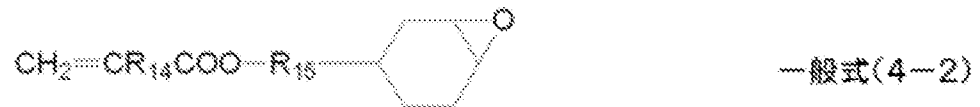
… 構造式(3-5)

[0032] エポキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物ー

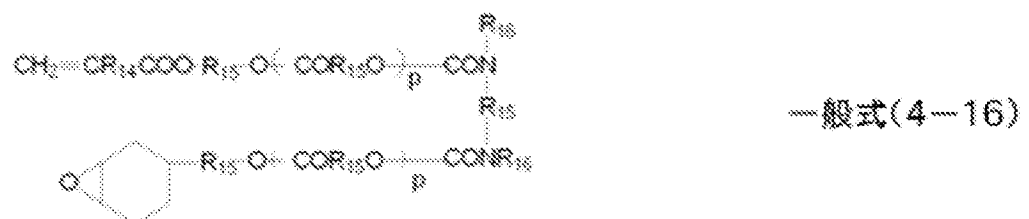
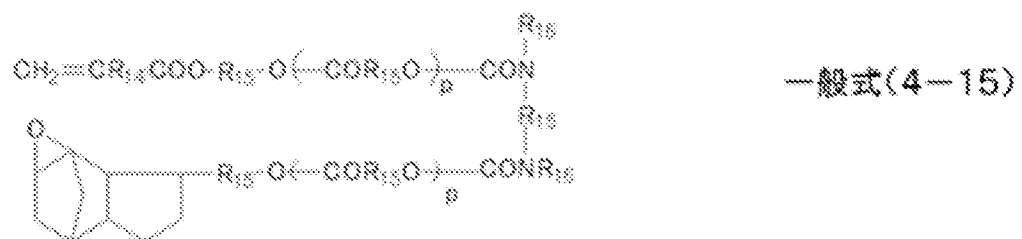
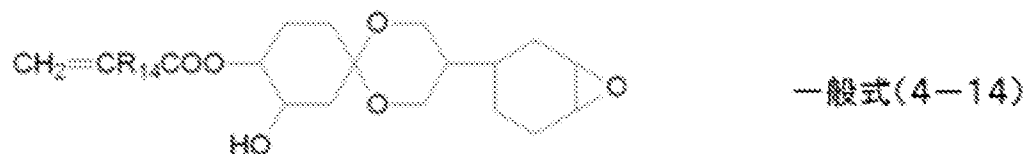
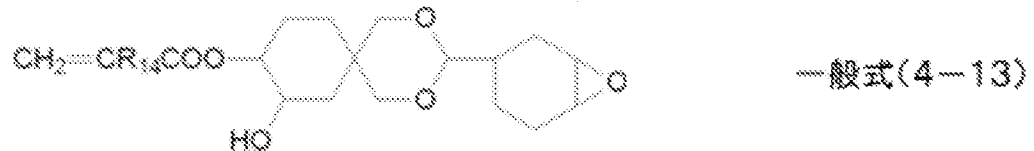
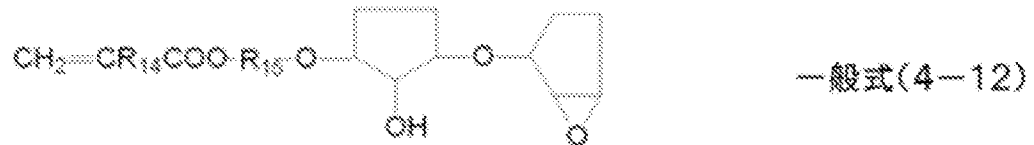
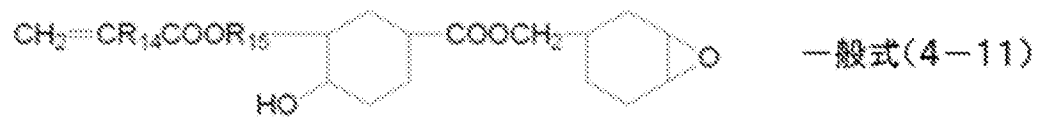
前記エポキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物としては、ーCOOー結合を介して分子中にエポキシ基及びエチレン性不飽和基を有する化合物であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式(4-1)～(4-16)で表される化合物などが挙げられ

る。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、感度の観点から、下記一般式(4-1)で表される化合物、下記一般式(4-2)で表される化合物が好ましい。

[化12]



[化13]



ただし、前記一般式(4-1)～(4-16)中、 R_{14} は、水素原子又はメチル基を表し、 R_{15} は、炭素数1～10のアルキレン基を表し、 R_{16} は、炭素数1～10の炭化水素基を表す。 p は、0又は1～10の整数を表す。

[0033] <エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の合成方法>

前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の合成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記ジイソシアネート化合物、前記エチレン性不飽和基を有するジオール化合物、及び前

記その他の共重合成分を、非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加して加熱することにより合成する方法などが挙げられる。ポリマー末端にイソシアネート基が残存した場合、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成することができる。

[0034] 前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂におけるポリマー側鎖にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物を用いてポリウレタン樹脂を合成することにより導入する方法などが挙げられる。

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

[0035] 前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂におけるポリマー末端にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、上述のアルコール類又はアミン類等で処理する際に、ポリマー末端の残存イソシアネート基と、エチレン性不飽和基を有するアルコール類又はアミン類等とを反応させて導入する方法などが挙げられる。

[0036] 前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂におけるポリマー主鎖にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、主鎖方向に前記エチレン性不飽和基を有するジオール化合物を用いてポリウレタン樹脂を合成することにより導入する方法などが挙げられる。前記主鎖方向にエチレン性不飽和基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば *c i s* - 2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、*t r a n s* - 2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、ポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

[0037] 前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の重量平均分子量としては

、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5,000～60,000が好ましく、5,000～50,000がより好ましく、5,000～30,000が特に好ましい。前記重量平均分子量が、5,000未満であると、硬化膜の高温時の十分な低弾性率が得られないことがあり、60,000を超えると、塗布適性及び現像性が悪化することがある。

なお、前記重量平均分子量は、例えば、高速GPC装置（東洋曹達株式会社製、HLC-802A）を使用して、0.5質量%のTHF溶液を試料溶液とし、カラムはTSKgel HZM-M 1本を使用し、200 μ Lの試料を注入し、前記THF溶液で溶離して、25℃で屈折率検出器又はUV検出器（検出波長254nm）により測定することができる。そして、標準ポリスチレンで校正した分子量分布曲線より、重量平均分子量を求めることができる。

[0038] 前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の酸価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、20mg KOH/g～120mg KOH/gが好ましく、30mg KOH/g～110mg KOH/gがより好ましく、35mg KOH/g～100mg KOH/gが特に好ましい。前記酸価が、20mg KOH/g未満であると、現像性が不十分となることがあり、120mg KOH/gを超えると、現像速度が高すぎるため現像のコントロールが難しくなることがある。

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

[0039] 前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の前記感光性組成物固形分中における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5質量%～80質量%が好ましく、30質量%～60質量%がより好ましい。

前記含有量が、5質量%以上であれば、現像性、露光感度が良好となる点で有利であり、80質量%以下であれば、感光層の粘着性が強くなりすぎる

ことを防止できる点で有利である。

「0040」＜重合性化合物＞

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

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

[0041] 前記エチレン性不飽和基を1つ以上有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記エチレン性不飽和基を有するモノマーから選択される少なくとも1種の化合物などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、(メタ)アクリロイル基を有するモノマーから選択される少なくとも1種の化合物が好ましい。

[0042] 前記（メタ）アクリル基を有するモノマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート等の単官能アクリレート、単官能メタクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリトリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジヒドロジシクロペンタジエニルジアクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（アク

リロイルオキシエチル) シアヌレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパン、グリセリン、ビスフェノール等の多官能アルコールに、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等を付加反応した後で (メタ) アクリレート化した (メタ) アクリレート類; 特公昭 48-41708 号、特公昭 50-6034 号、特開昭 51-37193 号等の各公報に記載されているウレタンアクリレート類; 特開昭 48-64183 号、特公昭 49-43191 号、特公昭 52-30490 号等の各公報に記載されているポリエステルアクリレート類; エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類; などの多官能アクリレート、メタクリレートなどが挙げられる。これらは、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

これらの中でも、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリトリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリトリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリトリトールペンタ (メタ) アクリレートが好ましい。

[0043] 前記重合性化合物の前記感光性組成物固形分中における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5 質量%~50 質量%が好ましく、10 質量%~40 質量%がより好ましい。前記含有量が、5 質量%以上であれば、現像性、露光感度が良好となり、50 質量%以下であれば、感光層の粘着性が強くなりすぎることを防止できる。

[0044] <光重合開始剤>

前記光重合開始剤としては、前記重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、中性の光重合開始剤が挙げられるが、紫外線領域から可視の光線に対して感光性を有する光重合性開始剤が好ましく、光励起された増感剤と何らかの作用を生じ、活性ラジカルを生成する活性剤であってもよく、モノマーの種類に応じてカチオン重合を開始させるような開始剤であってもよく、更に必要に応じて、その他の光重合開始剤を含んでいてもよい。これらは、1 種単

独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記光重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、波長約300nm～800nm（好ましくは、330nm～500nm）の範囲内に少なくとも約50の分子吸光係数を有する成分を少なくとも1種含有しているものが好ましい。

[0045] 前記光重合開始剤としては、例えば、（ビス）アシルホスフィンオキシド又はそのエステル類、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、などが挙げられる。これらの中でも、感光層の感度、保存性、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、（ビス）アシルホスフィンオキシド又はそのエステル類、アセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ケタール誘導体化合物、チオキサントン化合物、オキシム誘導体が好ましい。

[0046] 前記（ビス）アシルホスフィンオキシドとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2，6－ジメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2，4，6－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、2，4，6－トリメチルベンゾイルフェニルホスフィン酸メチルエステル、2，6－ジクロルベンゾイルフェニルホスフィンオキシド、2，6－ジメチトキシベンゾイルジ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－トリメチルーペンチルホスフィンオキサイド、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サイドなどが挙げられる。

[0047] 前記アセトフェノン系化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アセトフェノン、メトキシアセトフェノン、1－フェニル－2－ヒドロキシ－2－メチルプロパン－1－オン、1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4－ジフェノキシジクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1－（4－イソプロピルフェニル）

ー２ーヒドロキシー２ーメチルプロパンー１ーオンなどが挙げられる。

[0048] 前記ベンゾフェノン系化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベンゾフェノン、４ーフェニルベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸メチル、４ーフェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、３，３′ージメチルー４ーメトキシベンゾフェノン、ジフェノキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

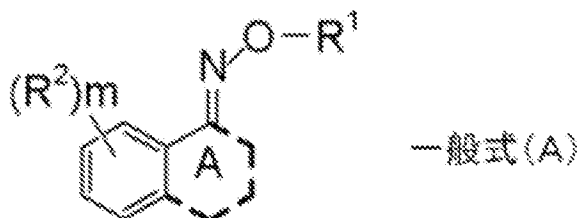
[0049] 前記ベンゾインエーテル系化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルなどが挙げられる。

[0050] 前記ケタール誘導体化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ベンジルジメチルケタールなどが挙げられる。

[0051] 前記チオキサントン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、２ークロロチオキサントン、２，４ージメチルチオキサントン、２，４ージエチルチオキサントン、２，４ージイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントンなどが挙げられる。

[0052] 前記オキシム誘導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式（Ａ）で表される誘導体などが挙げられる。

[化14]



[0053] ただし、前記一般式（Ａ）中、 R^1 は、水素原子、置換基を有してもよいアシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、及びアリールスルホニル基のいずれかを表し、 R^2 は、それぞれ独立に置換基を表す。 m は、０～４の整数を表し、２以上の場合は、互い

に連結し環を形成してもよい。Aは、4、5、6、及び7員環のいずれかを表す。また、Aは、5及び6員環のいずれかであるのが好ましい。

[0054] なお、前記オキシム化合物については、特開2008-249857号公報、特開2008-242372号公報、特開2008-122546号公報、特開2008-122545号公報等に記載の事項を適用することができる。

本発明で用いられるオキシム化合物は、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル、 UV-vis 吸収スペクトルを測定して同定することができる。

[0055] 前記光重合開始剤の前記感光性組成物固形分中における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.1質量%～30質量%が好ましく、0.5質量%～20質量%がより好ましく、0.5質量%～15質量%が特に好ましい。

[0056] <熱架橋剤>

前記熱架橋剤としては、エポキシ化合物、オキセタン化合物、イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物、及びメラミン誘導体の少なくともいずれかを含む化合物であれば、特に制限はなく、前記感光性フィルムを用いて形成される感光層の硬化後の膜強度を改良するために、現像性等に悪影響を与えない範囲に応じて適宜選択することができる。また、前記エポキシ化合物、前記オキセタン化合物、前記イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物、及び前記メラミン誘導体以外の他の公知の熱架橋剤を含有させてもよく、これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、生保存性と密着性の点で、エポキシ化合物とメラミン誘導体とオキセタン化合物が好ましく、エポキシ化合物とオキセタン化合物がより好ましく、エポキシ化合物が特に好ましい。

[0057] <<エポキシ化合物>>

前記エポキシ化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1分子内に少なくとも2つのオキシラン基を有する

エポキシ化合物、 β 位にアルキル基を有するエポキシ化合物などが挙げられ、具体的には、特開2007-47729号公報に記載のオキシラン基を有するエポキシ化合物などが挙げられる。

前記1分子中に少なくとも2つのオキシラン基を有するエポキシ化合物としては、例えば、ビキシレノール型もしくはビフェノール型エポキシ樹脂（「YX4000、ジャパンエポキシレジン社製」等）又はこれらの混合物、イソシアヌレート骨格等を有する複素環式エポキシ樹脂（「TEPIC、日産化学工業株式会社製」、「アラルダイトPT810、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製」等）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂（「エポトート、東都化成株式会社製」）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ハロゲン化エポキシ樹脂（例えば低臭素化エポキシ樹脂、高ハロゲン化エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂など）、アリル基含有ビスフェノールA型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ジフェニルジメタノール型エポキシ樹脂、フェノールビフェニレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂（「HP-7200、HP-7200H、大日本インキ化学工業株式会社製」等）、グリシジルアミン型エポキシ樹脂（ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、ジグリシジルアニリン、トリグリシジルアミノフェノール等）、グリジジルエステル型エポキシ樹脂（フタル酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸ジグリシジルエステル等）ヒダントイン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ジシクロペンタジエンジエポキシド、「GT-300、GT-400、ZEHPE3150；ダイセル化学工業株式会社製」等）、イミド型脂環式エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン

型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、グリシジルフタレート樹脂、テトラグリシジルキシレノイルエタン樹脂、ナフタレン基含有エポキシ樹脂（ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、4官能ナフタレン型エポキシ樹脂、市販品としては「ESN-190, ESN-360; 新日鉄化学株式会社製」、「HP-4032, EXA-4750, EXA-4700; 大日本インキ化学工業株式会社製」等）、フェノール化合物とジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応によって得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物、4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酢酸等でエポキシ化したもの、線状含リン構造を有するエポキシ樹脂、環状含リン構造を有するエポキシ樹脂、 α -メチルスチルベン型液晶エポキシ樹脂、ジベンゾイルオキシベンゼン型液晶エポキシ樹脂、アゾフェニル型液晶エポキシ樹脂、アゾメチンフェニル型液晶エポキシ樹脂、ビナフチル型液晶エポキシ樹脂、アジン型エポキシ樹脂、グリシジルメタアクリレート共重合系エポキシ樹脂（「CP-50S, CP-50M; 日本油脂株式会社製」等）、シクロヘキシルマレイミドとグリシジルメタアクリレートとの共重合エポキシ樹脂、ビス（グリシジルオキシフェニル）フルオレン型エポキシ樹脂、ビス（グリシジルオキシフェニル）アダマンタン型エポキシ樹脂などが挙げられる。

前記 β 位にアルキル基を有するエポキシ化合物としては、例えば、1分子中に含まれる2個以上のエポキシ基の全てが β -アルキル置換グリシジル基であってもよく、少なくとも1個のエポキシ基が β -アルキル置換グリシジル基であってもよく、 β -アルキル置換グリシジル基を含む化合物が好ましい。

[0058] <<オキセタン化合物>>

前記オキセタン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1分子内に少なくとも2つのオキセタニル基を有

するオキセタン化合物などが挙げられる。

前記1分子内に少なくとも2つのオキセタニル基を有するオキセタン化合物としては、例えば、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(OXT-121:東亜合成(株)製)、ビス(3-エチル-3-オキセタニルメチル)エーテル(OXT-221:東亜合成(株)製)、ビス[(3-メチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、ビス[(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル]エーテル、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルアクリレート、(3-メチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート又はこれらのオリゴマー又は共重合体等の多官能オキセタン類の他、オキセタン基を有する化合物と、ノボラック樹脂、ポリ(p-ヒドロキシスチレン)、カルド型ビスフェノール類、カリックスアレーン類、カリックスレゾルシンアレーン類、シルセスキオキサン等の水酸基を有する樹脂など、とのエーテル化合物が挙げられ、この他、オキセタン環を有する不飽和モノマーとアルキル(メタ)アクリレートとの共重合体なども挙げられる。

[0059] <<イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物>>

前記イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリイソシアネート化合物、ポリイソシアネート又はその誘導体のイソシアネート基にブロック剤を反応させて得られる化合物(ブロックイソシアネート化合物)などが挙げられる。

前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、特開平5-9407号公報記載のポリイソシアネート化合物を用いることができ、該ポリイソシアネート化合物は、少なくとも2つのイソシアネート基を含む脂肪族、環式脂肪族又は芳香族基置換脂肪族化合物から誘導されていてもよい。具体的には、2官能イソシアネート(例えば、1, 3-フェニレンジイソシアネートと1, 4-フェニレンジイソシアネートとの混合物、2, 4-及び2, 6-ト

ルエンジイソシアネート、1, 3-及び1, 4-キシリレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートフェニル)メタン、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソフォロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等)、該2官能イソシアネートと、トリメチロールプロパン、ペンタリスルトール、グリセリン等との多官能アルコール；該多官能アルコールのアルキレンオキサイド付加体と、前記2官能イソシアネートとの付加体；ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレン-1, 6-ジイソシアネート又はその誘導体等の環式三量体などが挙げられる。

前記ブロック剤としては、例えば、アルコール類（例えば、イソプロパノール、*tert*-ブタノール等）、ラクタム類（例えば、 ϵ -カプロラクタム等）、フェノール類（例えば、フェノール、クレゾール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-*sec*-ブチルフェノール、*p*-*sec*-アミルフェノール、*p*-オクチルフェノール、*p*-ノニルフェノール等）、複素環式ヒドロキシル化合物（例えば、3-ヒドロキシピリジン、8-ヒドロキシキノリン等）、活性メチレン化合物（例えば、ジアルキルマロネート、メチルエチルケトキシム、アセチルアセトン、アルキルアセトアセテートオキシム、アセトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等）などが挙げられ、これらその他、特開平6-295060号公報記載の分子内に少なくとも1つの重合可能な二重結合及び少なくとも1つのブロックイソシアネート基のいずれかを有する化合物などを用いることができる。また、ブロックイソシアネート解離触媒としては、ブロックイソシアネートの解離を促すために、通常使用されている触媒を用いることができ、例えば、オクチル酸亜鉛、ジブチル錫アセテート、ジブチル錫ジラウレート等が挙げられ、市販品としては、ネオスタンU-600（日東化成株式会社製）の有機金属塩を使用することができる。

前記ブロックイソシアネート化合物の市販品としては、デスモジュールBL-3175（住化バイエルウレタン株式会社製）などが挙げられる。

[0060] <<メラミン誘導体>>

前記メラミン誘導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン（メチロール基を、メチル、エチル、ブチル等でエーテル化した化合物）等が挙げられる。これらの中でも、保存安定性が良好で、感光層の表面硬度又は硬化膜の膜強度自体の向上に有効である点で、アルキル化メチロールメラミンが好ましく、ヘキサメチル化メチロールメラミンがより好ましい。

[0061] 前記熱架橋剤の前記感光性組成物固形分中における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1質量%～50質量%が好ましく、3質量%～30質量%がより好ましい。前記含有量が、1質量%以上であれば、硬化膜の膜強度が向上され、50質量%以下であれば、現像性、露光感度が良好となる。

[0062] <その他の成分>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、フィラー、熱重合禁止剤、熱硬化促進剤、可塑剤、着色剤（着色顔料又は染料）、基材表面への密着促進剤などが好適に挙げられ、その他の助剤類（例えば、導電性粒子、充填剤、消泡剤、難燃剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、表面張力調整剤、連鎖移動剤など）を併用してもよい。これらの成分を適宜含有させることにより、目的とする感光性フィルムの安定性、写真性、膜物性などの性質を調整することができる。

[0063] 前記フィラーとしては、例えば、特開2008-250074号公報の段落〔0098〕～〔0099〕に記載のフィラーなどが挙げられる。

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

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

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

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

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

[0064] (感光性フィルム)

本発明の感光性フィルムは、少なくとも、支持体と、該支持体上に本発明の感光性組成物からなる感光層を有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

[0065] <支持体>

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

[0066] 前記支持体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、合成樹脂製で、かつ透明であるものが好ましく、具体的には、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、ポリテトラフロロエチレン、ポリトリフロロエチレン、セルロース系フィルム、ナイロンフィルム等の各種のプラスチックフィルムなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。これらの中でも、ポリエチレンテレフタレートが特に好ましい。

[0067] 前記支持体の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $2\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ が好ましく、 $5\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ がよ

り好ましく、 $8\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0068] 前記支持体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、長尺状が好ましい。前記支持体を長尺状とした際の長さとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 $10\text{ m}\sim 20,000\text{ m}$ の長さの支持体などが挙げられる。

[0069] <感光層>

前記感光層は、前記感光性組成物からなる層であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。また、前記感光層の積層数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1層であってもよく、2層以上であってもよい。

[0070] 前記感光層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $4\text{ }\mu\text{m}\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0071] 前記感光層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記支持体の上に前記感光性組成物を水又は溶剤に溶解して乳化又は分散させて感光性組成物溶液を調製し、該溶液を直接塗布して乾燥させた後、積層して形成する方法などが挙げられる。

[0072] 前記感光性組成物溶液の溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、メタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブタノール、セカンダリーブタノール、ノルマルヘキサノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ノルマルアミル、硫酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、メトキシプロピルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、ベンゼン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、塩化メチレン、モノクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、１－メトキシ－２－プロパノール等のエーテル類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキサイド、スルホランなどが挙げられる。これらは、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。また、公知の界面活性剤を添加してもよい。

[0073] 前記感光性組成物溶液の塗布方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等を用いて前記支持体に直接塗布する方法などが挙げられる。

前記感光性組成物溶液の乾燥条件としては、各成分、溶媒の種類、使用割合等によっても異なるが、例えば、通常６０℃～１１０℃の温度で３０秒間～１５分間程度である。

[0074] 前記感光性フィルムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、円筒状の巻芯に巻き取って、長尺状でロール状に巻かれて保管されることが好ましい。前記感光性フィルムを長尺状とした場合の長さとしては、特に制限はなく、例えば、１０ｍ～２０，０００ｍの範囲から適宜選択することができる。また、ユーザーが使いやすいようにスリット加工し、１００ｍ～１，０００ｍの長尺体をロール状にしてもよい。なお、この場合には、前記支持体が一番外側になるように巻き取られることが好ましい。また、前記ロール状の感光性フィルムをシート状にスリットしてもよい。保管の際、端面の保護、エッジフュージョンを防止する観点から、端面にはセパレーター（特に防湿性のもの、乾燥剤入りのもの）を設置することが好ましく、また梱包も透湿性の低い素材を用いることが好ましい。

[0075] ＜その他の層＞

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

を有していてもよい。

[0076] ー保護フィルムー

前記保護フィルムとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記支持体に使用されるもの、紙、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムなどが挙げられ、これらの中でも、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムが好ましく、前記感光層上に形成することができる。

[0077] 前記保護フィルムの厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、 $5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が好ましく、 $8\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0078] 前記支持体と前記保護フィルムとの組合せ（支持体／保護フィルム）としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート／ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレン、ポリ塩化ビニル／セロファン、ポリイミド／ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレンテレフタレートなどが挙げられる。

[0079] 前記支持体と前記保護フィルムとの静摩擦係数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.3\sim 1.4$ が好ましく、 $0.5\sim 1.2$ がより好ましい。前記静摩擦係数が、 0.3 以上であれば、滑り過ぎによって、ロール状にした場合に巻ズレが発生することを防止でき、 1.4 以下であれば、良好なロール状に巻くことができる点で有利である。

[0080] 前記支持体及び前記保護フィルムの少なくともいずれかを表面処理することにより、層間接着力を調整することができる。

前記支持体の表面処理としては、前記感光層との接着力を高めるために施されてもよく、目的に応じて適宜選択することができ、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が挙げられる。

前記保護フィルムの表面処理としては、例えば、前記保護フィルムの表面に、ポリオルガノシロキサン、弗素化ポリオレフィン、ポリフルオロエチレン、ポリビニルアルコール等のポリマーからなる下塗層を形成する処理などが挙げられる。前記下塗層の形成方法としては、例えば、前記ポリマーの塗布液を前記保護フィルムの表面に塗布した後、30℃～150℃で1分間～30分間乾燥させることにより形成する方法などが挙げられる。前記乾燥する際の温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、50℃～120℃が好ましい。

[0081] (感光性積層体)

前記感光性積層体は、少なくとも基体と、前記基体上に設けられた感光層とを有してなり、更に必要に応じてその他の層を有してなる。

[0082] <基体>

前記基体としては、前記感光層が形成される被処理基体又は前記感光性フィルムの少なくとも感光層が転写される被転写体となるものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、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。

前記基体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、板状が好ましく、具体的には、公知のプリント配線板製造用の基板（プリント基板）、ガラス板（ソーダガラス板など）、合成樹脂性のフィルム、紙、金属板などが挙げられる。

[0083] <感光層>

前記感光層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、上述の感光層と同様の層などが挙げられる。

[0084] <感光性積層体の製造方法>

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

なお、前記感光性フィルムが前記保護フィルムを有する場合には、該保護フィルムを剥離し、前記基体に前記感光層が重なるようにして積層するのが好ましい。

[0085] 前記加熱の温度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $15^{\circ}\text{C}\sim 180^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $60^{\circ}\text{C}\sim 140^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

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

[0086] 前記加熱及び加圧の少なくともいずれかを行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ラミネータ（例えば、大成ラミネータ株式会社製、VP-11、ニチゴーモートン株式会社製、VP130）などが好適に挙げられる。

[0087] 本発明の感光性フィルム及び前記感光性積層体は、膜厚が均一でピンホール、ハジキ等の面状欠陥の発生割合が極端に低いため、絶縁性に優れ、高精細な永久パターン（保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンなど）を効率よく形成可能である。したがって、電子材料分野における高精細な永久パターンの形成用として広く用いることができ、特に、プリント基板の永久パターン形成用に好適に用いることができる。

[0088] （永久パターン形成方法）

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

[0089] ＜露光工程＞

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

[0090] 前記露光としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、デジタル露光、アナログ露光などが挙げられる。

[0091] 前記露光の対象としては、前記感光性積層体における感光層である限り、

特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、上述のように、基材上に感光性フィルムを加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら積層して形成した感光性積層体に対して行われることが好ましい。

[0092] <その他の工程>

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

[0093] ー現像工程ー

前記現像工程は、前記感光層の未露光部分を除去する工程である。

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

[0094] 前記現像液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、弱アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤などが挙げられ、これらの中でも、弱アルカリ性の水溶液が好ましい。該弱アルカリ水溶液の塩基成分としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、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。

[0095] 前記現像液である弱アルカリ性の水溶液のpHとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、8～12が好ましく、9～11がより好ましい。

前記弱アルカリ性の水溶液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、0.1質量%～5質量%の炭酸ナトリウム水溶液、0.1質量%～5質量%の炭酸カリウム水溶液などが挙げられる。

[0096] 前記現像液の温度としては、特に制限はなく、前記感光層の現像性に合わせて適宜選択することができるが、約25℃～40℃が好ましい。

[0097] 前記現像液は、界面活性剤、消泡剤、有機塩基（例えば、エチレンジアミン、エタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、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）、現像を促進させるため有機溶剤（例えば、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、アミド類、ラクトン類等）などと併用してもよい。また、前記現像液は、水又はアルカリ水溶液と有機溶剤を混合した水系現像液であってもよく、有機溶剤単独であってもよい。

[0098] ー硬化処理工程ー

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

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

[0099] 前記全面露光処理の方法としては、例えば、前記現像後に、前記永久パターンが形成された前記感光性積層体上の全面を露光する方法が挙げられる。該全面露光により、前記感光層を形成する感光性組成物中の樹脂の硬化が促進され、前記永久パターンの表面が硬化される。

前記全面露光を行う装置としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、超高压水銀灯などのUV露光機が好適に挙げられる。

[0100] 前記全面加熱処理の方法としては、前記現像の後に、前記永久パターンが形成された前記感光性積層体上の全面を加熱する方法が挙げられる。該全面加熱により、前記永久パターンの表面の膜強度が高められる。

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

前記全面加熱における加熱時間は、10分間～120分間が好ましく、1

5 分間～60 分間がより好ましい。

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

[0101] 前記永久パターンの形成方法が、保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターンの少なくともいずれかを形成する永久パターン形成方法である場合には、プリント配線板上に前記永久パターン形成方法により、永久パターンを形成し、更に、以下のように半田付けを行うことができる。

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

[0102] （プリント基板）

本発明のプリント基板は、少なくとも基体と、前記永久パターン形成方法により形成された永久パターンと、を有してなり、更に、必要に応じて適宜選択した、その他の構成を有する。前記その他の構成としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基材と前記永久パターン間に、更に絶縁層が設けられたビルドアップ基板などが挙げられる。

実施例

[0103] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0104] （合成例 1）

＜エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂 U1 の合成＞

コンデンサー、及び攪拌機を備えた 500 mL の 3 つ口丸底フラスコに、プロピレングリコール（PG）4.57 g（0.06 モル）、2, 2-ビス

(ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (DMPA) 19.31 g (0.144 モル)、グリセロールモノメタクリレート (GLM) 23.06 g (0.144 モル) をシクロヘキサノンに溶解した。これに、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 60.06 g (0.240 モル)、ヘキサメチレンジイソシアネート (HMDI) 10.09 g (0.06 モル)、2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン (BHT) 0.18 g、触媒として商品名：ネオスタンU-600 (日東化成株式会社製) 0.35 g を添加し、75℃にて、5時間加熱攪拌した。その後、シクロヘキサノンにて希釈して希釈して30分間攪拌し、260.22 gのエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂U1溶液 (固形分45質量%) を得た。

得られたエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂U1溶液は、固形分酸価が69 mg KOH/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) にて測定した重量平均分子量 (ポリスチレン標準) が7,000であり、エチレン性不飽和基当量が1.23 mmol/gであった。組成から換算した芳香族基の質量組成比率は34質量%であった。

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

前記重量平均分子量は、高速GPC装置 (東洋曹達株式会社製、HLC-802A) を使用して測定した。即ち、0.5質量%のTHF溶液を試料溶液とし、カラムはTSK gel GMH62本を使用し、200 μLの試料を注入し、前記THF溶液で溶離して、25℃で屈折率検出器により測定した。次に、標準ポリスチレンで校正した分子量分布曲線より重量平均分子量を求めた。

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

なお、用いた化合物の構造式を表1-1に示す。また、得られたエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の固形分酸価、重量平均分子量、エチレン

性不飽和基当量、芳香族基の質量組成比率を表3に示す。

[0105] (合成例2～9)

＜エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂（U2～U9）の合成＞

合成例1と同様にして、下記表1-1及び表1-2に示したジイソシアネート化合物と多官能のアルコール基を有する化合物とを用いて、エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂（U2～U9）を合成した。

なお、得られたエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の固形分酸価、重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量、芳香族基の質量組成比率を表3に示す。

[0106] (比較合成例1～5)

＜エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂（U10～U14）の合成＞

合成例1と同様にして、下記表2に示したジイソシアネート化合物と多官能のアルコール基を有する化合物とを用いて、エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂（U10～U14）を合成した。

なお、得られたエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の固形分酸価、重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量、芳香族基の質量組成比率を表3に示す。

[0107] (比較合成例6)

＜エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂（U15）の合成＞

コンデンサー、及び攪拌機を備えた3つ口丸底フラスコに、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸（DMPA）52.56g（0.360モル）をプロピレングリコールモノメチルエーテルモノアセテート189mLに溶解した。これに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）75.08g（0.300モル）、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキシトルエン0.46g、ネオスタンU-600（日東化成株式会社製）0.46gを添加し、75℃で5時間攪拌した。その後、グリシジルメタクリレート（GMA）27.29g（0.192モル）と触媒のトリフェニルフォスフィン（TPP）を固形分に対して、5,000ppmとを更に添加し、110℃で

5時間攪拌した後、室温まで冷却し、344gのポリウレタン樹脂U15溶液（固形分45質量％）を得た。

得られたポリウレタン樹脂U15溶液は、固形分酸価が61mg KOH/gであり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）にて測定した重量平均分子量（ポリスチレン標準）が7500であり、光重合性基当量（ビニル基当量）が1.24mmol/gであった。組成から換算した芳香族基の組成質量比率は32質量％であった。

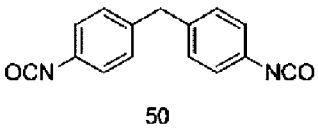
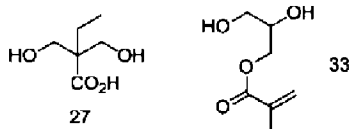
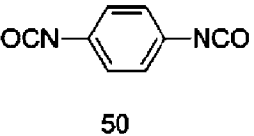
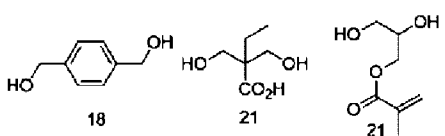
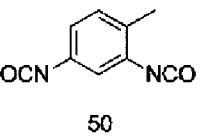
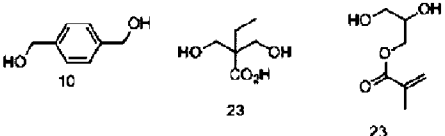
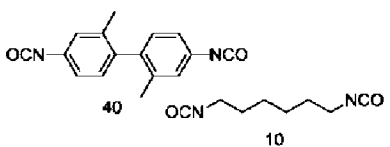
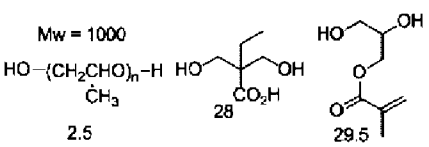
なお、用いた化合物の構造式を表2に示す。また、得られたエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の固形分酸価、重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量、芳香族基の質量組成比率を表3に示す。

[0108] [表1-1]

	エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂		
	種	ジイソシアネート化合物(モル比)	アルコール基を有する化合物(モル比)
合成例1	U1	 40 10	 10 24 24
合成例2	U2	 50	 Mw = 1000 HO-(CH ₂ CHO) _n -H CH ₃ 2 28 30
合成例3	U3	 40 10	 Mw = 1000 HO-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO) _n -H 2 28 30
合成例4	U4	 40 10	 5 25 30
合成例5	U5	 40 10	 6 25 29

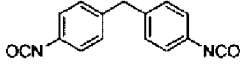
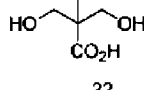
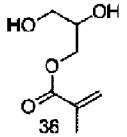
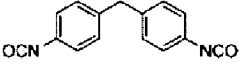
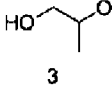
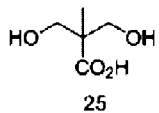
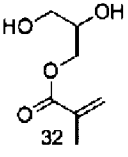
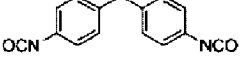
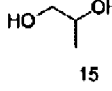
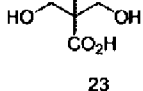
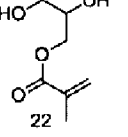
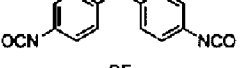
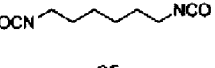
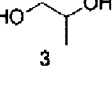
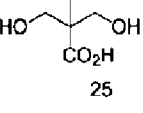
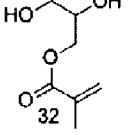
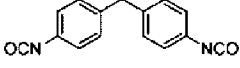
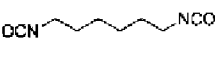
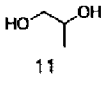
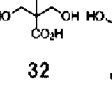
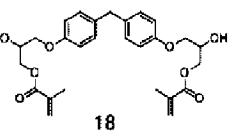
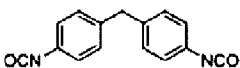
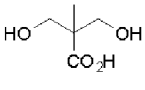
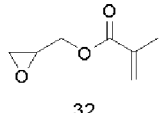
[0109]

[表1-2]

	エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂		
	種	ジイソシアネート化合物(モル比)	アルコール基を有する化合物(モル比)
合成例6	U6	 50	 27 33
合成例7	U7	 50	 18 21 21
合成例8	U8	 50	 10 23 23
合成例9	U9	 40 10	 Mw = 1000 $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CHO})_n-\text{H}$ CH_3 2.5 28 29.5

[0110]

[表2]

	エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂		
	種	ジイソシアネート化合物(モル比)	アルコール基を有する化合物(モル比)
比較 合成例1	U10	 40  10	 22  36
比較 合成例2	U11	 40  10	 3  25  32
比較 合成例3	U12	 40  10	 15  23  22
比較 合成例4	U13	 25  25	 3  25  32
比較 合成例5	U14	 40  10	 11  32  18
比較 合成例6	U15	 50	 60  32

[0111]

[表3]

	エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂					
	種	一般式(I)で表 される化合物の 含有の有無	エチレン性不飽和基 当量(mmol/g)	芳香族基の質量組 成比率(質量%)	酸価 (mgKOH/g)	重量平均 分子量(Mw)
合成例1	U1	○	1.23	34%	69	7000
合成例2	U2	○	1.30	36%	68	7500
合成例3	U3	○	1.28	35%	67	7300
合成例4	U4	○	1.40	39%	66	7000
合成例5	U5	○	1.44	33%	70	6400
合成例6	U6	○	1.51	38%	69	6800
合成例7	U7	○	1.24	31%	70	6000
合成例8	U8	○	1.34	31%	75	6300
合成例9	U9	○	1.24	30%	66	6500
比較合成例1	U10	○	1.75	33%	60	8000
比較合成例2	U11	○	1.57	33%	69	6500
比較合成例3	U12	○	1.13	34%	66	6300
比較合成例4	U13	○	1.26	22%	68	5800
比較合成例5	U14	×	1.37	37%	68	5500
比較合成例6	U15	×	1.24	32%	61	7500

[0112] (実施例1)

<感光性組成物塗布液の調製>

下記の各成分を混合し、感光性組成物塗布液を調製した。

具体的には、下記各成分を混合し、ビーズミル(アイガーミルM-50、アイガー・ジャパン社製、メディア；直径1mmのジルコニアビーズ、充填率75体積%)で、1.5時間分散を行い、感光性組成物塗布液を調製した。

ー感光性組成物溶液の組成ー

・合成例1のエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂U1の溶液 3

2.3質量部

(固形分4.5質量%)

・着色顔料(HELIOGEN BLUE D7086) 0.

0.21質量部

(BASF社製)

・着色顔料(Paridotol Yellow D0960) 0.

0.06質量部

(BASF社製)

- ・分散剤（ソルスパース２４０００ＧＲ） 0
- ． 22 質量部
 - （ループリゾール社製）
 - ・重合性化合物（ジヒドロジシクロペンタジエニルジアクリレート）
- 5． 3 質量部
 - （ＤＣＰ－Ａ、共栄社化学株式会社製）
 - ・光重合開始剤
- 0． 6 質量部
 - （ＩＲＧ９０７、チバスペシャリティケミカル株式会社製）
 - ・増感剤（ＤＥＴＸ－Ｓ、日本化薬株式会社製） 0．
- 005 質量部
 - ・反応助剤（ＥＡＢ－Ｆ、保土ヶ谷化学株式会社製） 0．
- 019 質量部
 - ・硬化剤（メラミン、和光純薬工業株式会社製） 0
- ． 16 質量部
 - ・熱架橋剤（エポキシ化合物）
- 2． 9 質量部
 - （エポトートＹＤＦ－１７０、東都化成株式会社製）
 - ・フィラー（ＳＯ－Ｃ２、アドマテックス社製） 1
- 6． 0 質量部
 - ・イオントラップ剤（ＩＸＥ－６１０７、東亜合成株式会社製） 0
- ． 82 質量部
 - ・塗布助剤（３０質量％メチルエチルケトン溶液）
- 0． 2 質量部
 - （メガファックＦ－７８０Ｆ、大日本インキ化学工業株式会社製）
 - ・エラストマー（エスペル１６１２、日立化成工業株式会社製）
- 2． 7 質量部
 - ・溶媒（シクロヘキサノン） 3

8. 7 質量部

[0113] <感光性フィルムの製造>

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

[0114] <感光性積層体の製造>

基体として、配線形成済みの銅張積層板（スルーホールなし、銅厚み $12\ \mu\text{m}$ ）の表面に化学研磨処理を施して調製した。該銅張積層板上に、前記感光性フィルムの感光層が前記銅張積層板に接するようにして、前記感光性フィルムにおける保護フィルムを剥がしながら、真空ラミネータ（ニチゴーモートン株式会社製、VP130）を用いて積層させ、前記銅張積層板と、前記感光層と、前記ポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）とがこの順に積層された感光性積層体を製造した。圧着条件は、圧着温度 70°C 、圧着圧力 $0.2\ \text{MPa}$ 、加圧時間 $10\ \text{秒間}$ とした。

[0115] <永久パターンの形成>

ー露光工程ー

前記製造した感光性積層体における感光層に対し、ポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）側から、回路基板用露光機 EXM-1172（オーク製作所社製）を用いて、フォトリソマスク越しに $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光して、前記感光層の一部の領域を硬化させた。

[0116] ー現像工程ー

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

形成した。

[0117] ー硬化処理工程ー

前記パターンが形成された感光性積層体の全面に対して、150℃で1時間、加熱処理を施し、パターンの表面を硬化し、膜強度を高め、永久パターンを形成した。

[0118] (実施例2～9)

実施例1において、合成例1のエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂U1溶液を、表4に示すように合成例2～9のエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂U2～U9の溶液（固形分45質量%）に代えた以外は、実施例1と同様にして、感光性組成物溶液をそれぞれ調製し、これら感光性組成物を用いて、感光性フィルム、感光性積層体、及び永久パターンを製造した。

[0119] (実施例10)

実施例1において、熱架橋剤をエポキシ化合物（YDF-170、東都化成株式会社製）から、オキセタン化合物（OXT-121、東亜合成株式会社製）を固形分が同量となるように置き換えた以外は、実施例1と同様にして、感光性組成物溶液をそれぞれ調製し、これら感光性組成物を用いて、感光性フィルム、感光性積層体、及び永久パターンを製造した。

[0120] (実施例11)

実施例1において、熱架橋剤をエポキシ化合物（YDF-170、東都化成株式会社製）から、ブロックイソシアネート化合物（イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物；デスモジュールBL-3175、住化バイエルウレタン株式会社製）を固形分が同量となるように置き換え、硬化剤をメラミンからネオスタンU-600（日東化成株式会社製）に代えた以外は、実施例1と同様にして、感光性組成物溶液をそれぞれ調製し、これら感光性組成物を用いて、感光性フィルム、感光性積層体、及び永久パターンを製造した。

[0121] (実施例12)

実施例 1 において、硬化剤をメラミン（和光純薬工業株式会社製）から、D I C Y-7（油化シェルエポキシ株式会社製）を固形分が同量となるように置き換えた以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物溶液を調製し、前記感光性組成物を用いて、感光性フィルム、感光性積層体、及び永久パターンを製造した。

[0122]（比較例 1～6）

実施例 1 において、合成例 1 のエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂 U 1 溶液を、表 4 に示すように比較例合成例 1～6 のエチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂 U 1 0～U 1 5 溶液（固形分 4 5 質量％）に代えた以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物溶液をそれぞれ調製し、これら感光性組成物を用いて、感光性フィルム、感光性積層体、及び永久パターンを製造した。

[0123]（比較例 7）

比較例 1 において、熱架橋剤をエポキシ化合物（Y D F-1 7 0、東都化成株式会社製）から、オキサゾリン誘導体（1, 3-ビス（4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル）ベンゼン、東京化成工業社製）に、硬化剤をメラミンから n-オクチルブロミドに代えた以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物溶液を調製し、前記感光性組成物を用いて、感光性フィルム、積層体、及び永久パターンを製造した。

[0124]（比較例 8）

実施例 1 において、熱架橋剤をエポキシ化合物（Y D F-1 7 0、東都化成株式会社製）から、オキサゾリン誘導体（1, 3-ビス（4, 5-ジヒドロ-2-オキサゾリル）ベンゼン、東京化成工業社製）に、硬化剤をメラミンから n-オクチルブロミドに代えた以外は、実施例 1 と同様にして、感光性組成物溶液を調製し、前記感光性組成物を用いて、感光性フィルム、積層体、及び永久パターンを製造した。

[0125]（評価）

実施例 1～1 2 及び比較例 1～8 で得られた各感光性組成物溶液、感光性

フィルム、感光性積層体、及び永久パターンについて、以下のようにして、表面硬度、耐折性、絶縁性、はんだ耐熱性、冷熱衝撃性、及びめっき耐性の評価を行った。結果を表4に示す。

[0126] <表面硬度>

実施例1～12及び比較例1～8で形成した永久パターンに、JIS K-5400の試験法に従って鉛筆硬度試験機を用いて荷重1kgを掛けた際の皮膜にキズが付かない最も高い硬度を、下記基準により評価した。結果を表4に示す。

[評価基準]

- ◎：4H超であり、表面硬度が優れる
- ：3H以上4H以下であり、表面硬度がやや優れる
- ：2H以上3H未満であり、表面硬度がやや劣る
- ×：2H未満であり、表面硬度が劣る

[0127] <耐折性>

実施例1～12及び比較例1～8で製造した感光性フィルムを用いて、以下のように作製して得られた評価用感光性積層体について耐折性を評価した。

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

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

得られた評価用感光性積層体のラインパターン側を外側にして、180°折り曲げた際の折り曲げた部分の状態を目視、及び顕微鏡（倍率：200倍

）により観察し、下記基準で評価した。結果を表4に示す。

〔評価基準〕

- : クラックの発生なし
- △ : フィルムの端部のみクラックの発生あり
- × : 曲げた部分全体にわたってクラックの発生あり

[0128] <絶縁性>

実施例1～12及び比較例1～8で調製した感光性組成物溶液を用いて、以下のように作製して得られた評価用基板について絶縁性を評価した。

まず、12 μm 厚の銅箔をガラスエポキシ基材に積層したプリント基板の銅箔にエッチングを施して、ライン幅／スペース幅が50 μm ／50 μm であり、互いのラインが接触しておらず、互いに対向した同一面上の楕形電極を得た。この基板の楕形電極上に各感光性組成物溶液を用いて定法にて感光層を形成し、最適露光量（300 $\text{mJ} / \text{cm}^2 \sim 1 \text{ J} / \text{cm}^2$ ）で露光を行った。

次に、常温で1時間静置した後、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液にて60秒間スプレー現像を行い、更に80℃で10分間加熱（乾燥）した。続いて、オーク製作所製紫外線照射装置を使用して1 J / cm^2 のエネルギー量で前記感光層に対する紫外線照射を行った。更に前記感光層を150℃で60分間加熱処理を行うことにより、ソルダーレジストを形成した評価用基板を得た。

加熱後の評価用基板の楕形電極間に電圧が印加されるように、ポリテトラフルオロエチレン製のシールド線をSn／Pbはんだによりそれらの楕形電極に接続した後、評価用基板に5Vの電圧を印可した状態で、該評価用基板を130℃で85%RHの超加速高温高湿寿命試験（HAST）槽内に200時間静置した。その後の評価用基板のソルダーレジストのマイグレーションの発生程度を100倍の金属顕微鏡により観察した。結果を表4に示す。

〔評価基準〕

- ◎ : マイグレーションの発生が確認できず、絶縁性に優れる

○：マイグレーションの発生が銅上僅かに確認されるが、絶縁性良好である

○△：マイグレーションの発生が確認され、絶縁性にやや劣る

△：マイグレーションの発生が確認され、絶縁性に劣る

×：電極間が短絡し、絶縁性に劣る

[0129] <はんだ耐熱性>

上記得られた各評価用基板にロジン系フラックス又は水溶性フラックスを塗布し、260℃のはんだ槽に10秒間浸漬した。これを1サイクルとして、6サイクル繰り返した後、塗膜外観を目視観察し、以下の基準で評価した。結果を表4に示す。

[評価基準]

○：塗膜外観に異常（剥離、フクレ）が無く、はんだのもぐりの無いもの

△：塗膜外観に異常（剥離、フクレ）が有るか、又ははんだのもぐりがあるが程度の軽いもの

×：塗膜外観に異常（剥離、フクレ）が有るか、又ははんだのもぐりがあるが程度の重いもの

[0130] <冷熱衝撃性>

実施例1～12及び比較例1～8で製造した感光性フィルムを用いて、以下のように作製して得られた試験板について、信頼性試験項目として、例熱衝撃性を評価した。

まず、エッチングにより銅箔を除去した銅張積層板（ガラスエポキシ基板）上に、各感光性フィルムを圧着（圧着条件；圧着温度70℃、圧着圧力0.2MPa、加圧時間10秒間）させて積層した。

次に、ポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）側から、回路基板用露光機EXM-1172（オーク製作所社製）を用いて、5mm×5mmのスクエアパターンのフォトマスク越しに40mJ/cm²で露光して、感光層の一部の領域を硬化させた。

そして、前記現像工程、及び前記硬化処理工程と同様にして、現像処理及び硬化処理を行い、試験板を得た。

これらの得られた試験板について、温度サイクル試験（TCT）により、クラック、剥れ等の外観と抵抗値変化率を評価した。TCTは気相冷熱試験機を用い、電子部品モジュールを温度が -55°C 及び 125°C の気相中に各30分間放置した。これを1サイクルとして1,000サイクル及び1,500サイクルの条件で行い、以下の基準で冷熱衝撃性を評価した。結果を表4に示す。

〔評価基準〕

○：クラック発生無し

△：浅いクラック発生有り

×：深いクラック発生有り

[0131] <めっき耐性>

以下のようにして得られた永久パターンについてのめっき耐性を評価した。

基体として、銅張積層板（スルーホールなし、銅厚み $12\mu\text{m}$ ）の表面に化学研磨処理を施したものを使用した以外は、実施例1～12及び比較例1～8で製造した感光性積層体と同様にして作製された感光性積層体を用いた。

前記作製された感光性積層体の感光層表面に、回路基板用露光機EXM-1172（オーク製作所製）を用いて、フォトマスク越しに、最適露光量にて $30\mu\text{m}$ ～ $1,000\mu\text{m}$ までの独立配線パターンを形成し、室温にて10分間静置した後、前記感光性積層体から前記支持体を剥がし取り、銅張積層板上の感光層の全面に、 30°C の1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧 0.15MPa にて前記最短現像時間の2～3倍の時間（又は40秒～60秒）スプレー現像し、未硬化の領域を溶解除去した。その後、超高圧水銀灯により $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ で全面露光を行い、更に 150°C で1時間加熱処理（ポストバーク）をして永久パターンを形成した。結果を表4に示す。

〔評価基準〕

○：まったく剥がれなし

△：線幅500 μ m未満の画像で剥がれなし×：線幅500 μ m以上の画像で剥がれあり

〔0132〕〔表4〕

	評価							
	樹脂種	熱架橋剤	表面硬度	耐折性	絶縁性	耐熱性	冷熱衝撃性	めっき耐性
実施例1	U1	エポキシ化合物	○	○	○	○	○	○
実施例2	U2	エポキシ化合物	○	○	○	○	○	○
実施例3	U3	エポキシ化合物	○	○	○	○	○	○
実施例4	U4	エポキシ化合物	◎	○	◎	○	○	○
実施例5	U5	エポキシ化合物	○	○	○	○	○	○
実施例6	U6	エポキシ化合物	◎	○	◎	○	○	○
実施例7	U7	エポキシ化合物	○	○	○	○	○	○
実施例8	U8	エポキシ化合物	○	○	○	○	○	○
実施例9	U9	エポキシ化合物	○	○	○	○	○	○
実施例10	U1	オキセタン化合物	○	○	○	○	○	○
実施例11	U1	ブロックイソシアネート化合物	○	○	○	○	○	○
実施例12	U1	エポキシ化合物	○	○	○	○	○	○
比較例1	U10	エポキシ化合物	○	△	○	○	○	○
比較例2	U11	エポキシ化合物	○	△	○	○	○	○
比較例3	U12	エポキシ化合物	○	○	○	△	○	○
比較例4	U13	エポキシ化合物	×	△	△	△	△	○
比較例5	U14	エポキシ化合物	◎	△	○△	△	○	○
比較例6	U15	エポキシ化合物	○	△	○△	△	○	○
比較例7	U10	オキサゾリン誘導体	○	△	△	○	○	△
比較例8	U1	オキサゾリン誘導体	○	△	×	○	△	△

〔0133〕 表4の結果より、前記エチレン性不飽和基当量が、1.2mmol/g以上1.5mmol/g以下である実施例1～12は、前記不飽和基当量が1.2mmol/g未満である比較例3、並びに前記不飽和基当量が1.5mmol/gを超える比較例1及び2と比較して、耐折性及びはんだ耐熱性に優れることがわかった。

また、前記芳香族基の質量組成比率が30質量%以上である実施例1～12は、前記質量組成比率が30質量%未満である比較例4と比較して、表面硬度、耐折性、絶縁性、はんだ耐熱性、及び熱衝撃性に優れることがわかった。

また、前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、前記一般式（１）で表される構造単位を含む実施例１～１２は、前記構造単位を含まない比較例５及び６と比較して、耐折性、絶縁性、及びはんだ耐熱性に優れることがわかった。

また、前記熱架橋剤が、エポキシ化合物、オキセタン化合物、イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物の少なくともいずれかを含む実施例１～１２は、前記熱架橋剤を含まない比較例７及び８と比較して、耐折性、絶縁性、及びめっき耐性に優れることがわかった。

産業上の利用可能性

[0134] 本発明の感光性組成物は、表面硬度、冷熱衝撃性、めっき耐性、及び絶縁性が向上するだけでなく、耐折性、及びはんだ耐熱性にも優れるので、ソルダーレジストに好適に用いることができる。

本発明の感光性フィルムは、高精細な永久パターンを効率よく形成可能であるため、保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターン等の永久パターン等の各種パターン形成、ＢＧＡ（ボールグリッドアレイ）、ＣＳＰ（チップサイズパッケージ）、ＴＣＰ（テープキャリアパッケージ）等の半導体パッケージ形成用、カラーフィルタ、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁などの液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフの製造等に好適に用いることができ、特にプリント基板の永久パターン形成用、ＢＧＡ（ボールグリッドアレイ）、ＣＳＰ（チップサイズパッケージ）、ＴＣＰ（テープキャリアパッケージ）等の半導体パッケージの形成に好適に用いることができる。

本発明のパターン形成方法は、前記感光性組成物を用いるため、ＢＧＡ（ボールグリッドアレイ）、ＣＳＰ（チップサイズパッケージ）、ＴＣＰ（テープキャリアパッケージ）等の半導体パッケージ形成用、保護膜、層間絶縁膜、及びソルダーレジストパターン等の永久パターン等の各種パターン形成用、カラーフィルタ、柱材、リブ材、スペーサー、隔壁等の液晶構造部材の製造、ホログラム、マイクロマシン、プルーフの製造等に好適に用いること

ができ、特にプリント基板の永久パターン形成、BGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）、TCP（テープキャリアパッケージ）等の半導体パッケージの形成に好適に用いることができる。

請求の範囲

[請求項1]

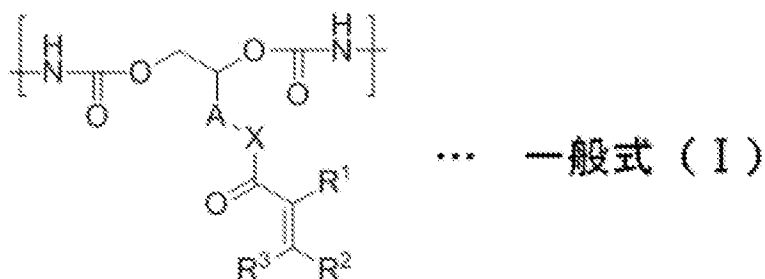
エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを少なくとも含有してなり、

前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂のエチレン性不飽和基当量が、 1.2 mmol/g 以上 1.5 mmol/g 以下であり、かつ芳香族基の質量組成比率が30質量%以上であり、

前記熱架橋剤が、エポキシ化合物、オキセタン化合物、イソシアネート化合物にブロック剤を反応させて得られる化合物、及びメラミン誘導体の少なくともいずれかを含み、

前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、下記一般式（I）で表される構造単位を含むことを特徴とする感光性組成物。

[化1]

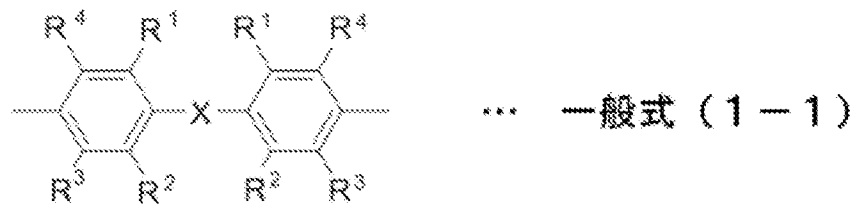


ただし、前記一般式（I）中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、互いに同一であってもよく、異なってもよく、それぞれ、水素原子又は1価の有機基を表し、Aは、2価の有機残基を表し、Xは、酸素原子、硫黄原子又は $-N(R^{1,2})-$ を表し、 $R^{1,2}$ は、水素原子又は1価の有機基を表す。

[請求項2]

エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が下記一般式（1-1）で表される芳香族基を含み、該一般式（1-1）で表される芳香族基の質量組成比率が30質量%以上である請求項1に記載の感光性組成物。

[化2]



ただし、前記一般式 (1-1) 中、Xは、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{O}-$ を表す。R¹、R²、R³、及びR⁴は、互いに同一であってもよいし、異なってもよく、それぞれ、水素原子、一価の有機基、ハロゲン原子、 $-\text{OR}^5$ 、 $-\text{N}(\text{R}^6)(\text{R}^7)$ 、又は $-\text{SR}^8$ を表し、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は、それぞれ、水素原子、又は一価の有機基を表す。

[請求項3]

エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、下記一般式 (1-2) で表される芳香族基を含み、該一般式 (1-2) で表される芳香族基の質量組成比率が30質量%以上である請求項1から2のいずれかに記載の感光性組成物。

[化3]



ただし、前記一般式 (1-2) 中、Xは、直接結合、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、又は $-\text{O}-$ を表す。

[請求項4]

エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、単官能又は多官能のアルコール基を有する化合物と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) との反応生成物で表される構造単位を含有するポリウレタン樹脂である請求項1から3のいずれかに記載の感光性組

成物。

[請求項5] エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、単官能又は多官能のアルコール基を有する化合物と、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) との反応生成物で表される構造単位を含有するポリウレタン樹脂であり、

前記エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂中の前記MDIの質量組成比率が30質量%以上である請求項1から4のいずれかに記載の感光性組成物。

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

[請求項7] 基体上に、請求項1から5のいずれかに記載の感光性組成物を含む感光層を有することを特徴とする感光性積層体。

[請求項8] 請求項1から5のいずれかに記載の感光性組成物により形成された感光層に対して露光を行うことを少なくとも含むことを特徴とする永久パターン形成方法。

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055140

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/027, C08F290/06, G03F7/004, H05K3/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-178444 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 06 July 2006 (06.07.2006), (Family: none)	1-9
A	JP 2008-089713 A (Fujifilm Corp.), 17 April 2008 (17.04.2008), (Family: none)	1-9
A	JP 2010-254773 A (Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.), 11 November 2010 (11.11.2010), (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 March, 2012 (21.03.12)

Date of mailing of the international search report
03 April, 2012 (03.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/055140

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-522609 A (Kodak Graphic Communications GmbH) , 11 June 2009 (11.06.2009) , & DE 102006000783 B3 & WO 2007/077207 A2 & WO 2007/077207 A3 & EP 1969426 A2 & CN 101379432 A & US 2009/011363 A1 & EP 1969426 B1	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, H05K3/28(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/027, C08F290/06, G03F7/004, H05K3/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-178444 A (昭和電工株式会社) 2006. 07. 06, (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2008-089713 A (富士フイルム株式会社) 2008. 04. 17, (ファミリーなし)	1 - 9
A	JP 2010-254773 A (大日精化工業株式会社) 2010. 11. 11, (ファミリーなし)	1 - 9

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

外川 敬之

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

2 H

3 7 1 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-522609 A (コダック グラフィック コミュニケーションズ ゲゼルシャフト ミット ベシュレンクテル ハフツング) 2009.06.11, & DE 102006000783 B3 & WO 2007/077207 A2 & WO 2007/077207 A3 & EP 1969426 A2 & CN 101379432 A & US 2009/011363 A1 & EP 1969426 B1	1 - 9