

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2012年9月7日(07.09.2012)



(10) 国際公開番号  
**WO 2012/117763 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08L 75/04* (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)  
*C08K 3/36* (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)  
*C09D 175/04* (2006.01) *C08G 18/32* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/051154
- (22) 国際出願日: 2012年1月20日(20.01.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2011-046642 2011年3月3日(03.03.2011) 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番30  
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): 相木 康弘  
(AIKI, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上  
郡開成町牛島577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2-2-13 新
- 宿TRビル4階 山の手合同国際特許事務所  
Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,  
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,  
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,  
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,  
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保  
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,  
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ  
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,  
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),  
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2012/117763 A1

(54) Title: SILICA DISPERSION COMPOSITION

(54) 発明の名称: シリカ分散組成物

(57) Abstract: Provided is a silica dispersion composition containing a silica dispersant made of a polyurethane resin having at least an acidic group and a basic group, silica fine particles, and a thermal cross-linking agent, the amine value of the silica dispersant being 0.65 mmol/g or higher.

(57) 要約: 酸性基及び塩基性基を少なくとも有するポリウレタン樹脂からなるシリカ分散剤と、シリカ微粒子と、熱架橋剤とを含有してなり、前記シリカ分散剤のアミン価が0.65 mmol/g以上であるシリカ分散組成物を提供する。

## 明 細 書

発明の名称：シリカ分散組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、ソルダーレジスト等に好適に用いられるシリカ分散組成物に関する。

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

[0003] 最近、デバイスの微細化に伴って、 $L/S$ （ラインスペース）の小さい半導体パッケージ基板に対応できるソルダーレジストの開発が進められている。そこで、耐衝撃性を向上させるため、シリカ微粒子の高充填化が行われているが、現在までのところ、 $L/S$ （ラインスペース）の小さいところで解像性と耐衝撃性を両立したソルダーレジスト組成物は提供されていない。これは、シリカ微粒子を高充填すると、熔融粘度が高くなり転写性が低下してしまうこと、シリカ微粒子は現像性基を有していないので、現像性が低下してしまうからである。

[0004] 関連する先行技術文献として、例えば、（A1）酸性官能基及び酸性官能基の中和塩基のうちの1種又は2種と、（A2）塩基性官能基、塩基性官能基の中和塩基及びノニオン系極性分子鎖のうちの1種又は2種以上と、（B）低極性分子鎖と、（C）活性エネルギー線硬化性不飽和基とを有するポリウレタン樹脂である顔料分散剤が提案されている（特許文献1参照）。

しかし、この提案は、フォトリソグラフィ法により画像形成するフォトレジストに好適に用いられるカーボンブラックの分散剤に関するものであり、L/S(ラインスペース)の小さい半導体パッケージ基板に対応できるソルダーレジスト用に適正化されたものではない。また、この提案の顔料分散剤は、塩基性官能基にグラフト鎖を修飾しているため、アミン価が低くなってしまい、シリカ分散性が低下し、溶融粘度が高くなって転写性が劣るといった問題がある。

[0005] したがって、シリカ微粒子の高充填化と、溶融粘度及び解像性の向上との両立を図ることができ、埋め込み性、耐熱衝撃性、現像性、絶縁性、及び露光部の解像性に優れた高性能な硬化膜を得ることができるシリカ分散組成物の速やかな提供が望まれているのが現状である

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-7059号公報

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、埋め込み性、耐熱衝撃性、現像性、絶縁性、及び露光部の解像性に優れた高性能な硬化膜を得ることができ、L/S(ラインスペース)の小さい半導体パッケージ基板に対応できるソルダーレジスト用などに好適なシリカ分散組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 前記課題を解決するため、本発明者が鋭意検討を重ねた結果、酸性基及び塩基性基を少なくとも有するポリウレタン樹脂からなるシリカ分散剤と、シリカ微粒子と、熱架橋剤とを含有してなり、前記シリカ分散剤が、好ましくは側鎖及び末端の少なくともいずれかにグラフト鎖を有し、アミン価を0.65 mmol/g以上とすることにより、シリカ微粒子の高充填化と、溶融粘度及び現像性の向上との両立を図ることができ、予想外に、絶縁性に優れた

、なおかつ露光部の解像性に優れた高性能な硬化膜を得ることができ、L/S(ラインスペース)の小さい半導体パッケージ基板に対応できるソルダーレジスト用に好適なシリカ分散組成物が得られることを知見した。

[0009] 本発明は、本発明者による前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

本発明のシリカ分散組成物は、酸性基及び塩基性基を少なくとも有するポリウレタン樹脂からなるシリカ分散剤と、シリカ微粒子と、熱架橋剤とを含有してなり、

前記シリカ分散剤のアミン価が0.65 mmol/g以上であることを特徴とする。

### 発明の効果

[0010] 本発明によると、従来における諸問題を解決でき、埋め込み性、耐熱衝撃性、現像性、絶縁性、及び露光部の解像性に優れた高性能な硬化膜を得ることができ、L/S(ラインスペース)の小さい半導体パッケージ基板に対応できるソルダーレジスト用などに好適なシリカ分散組成物を提供することができる。

### 発明を実施するための形態

[0011] (シリカ分散組成物)

本発明のシリカ分散組成物は、シリカ分散剤と、シリカ微粒子と、熱架橋剤とを含有してなり、バインダー、重合性化合物、光重合開始剤、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

[0012] <シリカ分散剤>

前記シリカ分散剤は、1分子中に酸性基及び塩基性基を少なくとも有し、好ましくは、グラフト鎖、重合性基を有するポリウレタン樹脂からなる分散剤である。

前記シリカ分散剤は、主鎖がポリウレタンであるポリウレタン樹脂からなり、前記主鎖に結合して、又は前記主鎖に結合している側鎖に結合して、あるいは前記主鎖を構成する分子鎖として、酸性基及び塩基性基を有し、好ま

しくは、グラフト鎖、重合性基を有する。

[0013] ー酸性基ー

前記酸性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、カルボキシル基、スルホ基、ホスホニル基、 $-\text{COCH}_2\text{CO}-\text{R}$  (ただし、Rは炭素数1～10の炭化水素基を表す)、 $-\text{CONHCO}-\text{R}$  (ただし、Rは炭素数1～10の炭化水素基を表す)、 $-\text{COCH}_2\text{CN}$ 、フェノール性水酸基、 $-\text{R}_F\text{CH}_2\text{OH}$  (ただし、 $\text{R}_F$ はペルフルオロアルキル基を表す)、 $-(\text{R}_F)_2\text{CHOH}$  (ただし、 $\text{R}_F$ はペルフルオロアルキル基を表す)、スルホンアミド基などが挙げられる。これらの中でも、現像性の点で、カルボキシル基が特に好ましい。

[0014] ー塩基性基ー

前記塩基性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第3級アミノ基、含窒素ヘテロ環などが挙げられるが、第1級アミノ基及び第2級アミノ基はイソシアネートと反応し、主鎖にとりこまれてしまうため、第3級アミノ基、含窒素ヘテロ環が好ましく、第3級アミノ基が特に好ましい。

前記第3級アミノ基としては、例えば、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられる。

前記含窒素ヘテロ環としては、例えば、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチルイミダゾリジノン、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

本発明においては、前記塩基性基と前記酸性基を併有することが、現像性だけでなく、絶縁性の点でも好ましい。

[0015] ーグラフト鎖ー

前記グラフト鎖としては、ポリウレタン樹脂の側鎖及び末端の少なくともいずれかに有することが好ましい。

前記グラフト鎖としては、例えばポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリスチレンなどが挙げられる。これらの中で

も、ポリウレタン樹脂の末端にポリエステル部位を有するグラフト鎖（ポリエステルグラフト鎖）であることが、解像性の点で好ましい。

前記グラフト鎖の鎖長は、重合度が、50以下が好ましく、5～30がより好ましい。

前記グラフトの含有量は、ポリウレタン樹脂全体に対し10質量%～60質量%が好ましく、20質量%～50質量%がより好ましい。

[0016] ー重合性（架橋性）基ー

前記重合性基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ビニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基、エポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。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。

[0017] ーポリウレタン樹脂骨格ー

前記シリカ分散剤を構成するポリウレタン樹脂は、イソシアネート化合物と水酸基又は活性水素原子を有する化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂であり、具体的には、酸性基を有するジオール化合物と、塩基性基を有するジオール化合物と、ジイソシアネート化合物とを反応させて得られる。

[0018] 前記酸性基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、3, 5-ジヒドロキシ安息香酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（2-ヒドロキシエチル）プロピオン酸、2, 2-ビス（3-ヒドロキシプロピル）プロピオン酸、ビス（ヒドロキシメチル）酢酸、ビス（4-ヒドロキシフェニル）酢酸、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸、4, 4-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ペンタン酸、酒石酸、N, N-ジヒドロキシエチルグリシン、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）-3-カルボキシープロピオンアミドなどが挙げられる。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。

[0019] 前記塩基性基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に

応じて適宜選択することができ、例えば、3-(ジメチルアミノ)-1,2-エポキシジオールなどが挙げられる。前記塩基性基を有するジオール化合物は、アミノ基を有するグラフト鎖と異なり、モノマー中のアミン含率が高いのでシリカ分散剤のアミン価を高くできる。

[0020] 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、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルビフェニル-4,4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4(又は2,6)ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、硬度の観点から4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)が特に好ましい。

[0021] 本発明のポリウレタン樹脂を合成する際には末端封止剤を添加してもよい。前記末端封止剤としては、例えば、モノアルコール化合物、モノイソシアネート化合物、片末端にアルコールを有するポリエステル、片末端にアルコールを有するポリエチレンオキシドなどが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0022] 前記シリカ分散剤としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販

品を使用してもよい。

- [0023] 前記シリカ分散剤のアミン価は、 $0.65 \text{ mmol/g}$ 以上であり、 $0.75 \text{ mmol/g}$ 以上が好ましく、 $0.9 \text{ mmol/g}$ 以上がより好ましい。前記アミン価が、 $0.65 \text{ mmol/g}$ 未満であると、溶融粘度が上昇し、埋め込み性が悪化することがある。

ここで、前記アミン価の測定は、例えば、試料をビーカーに秤とり、酢酸を加え、攪拌して溶解させて、測定温度を $25^\circ\text{C}$ に調整後、滴定試薬として $0.1 \text{ N}$ 過塩素酸酢酸を用いて、滴定装置で滴定することにより、求めることができる。

- [0024] 前記シリカ分散剤の酸価は、 $0.3 \text{ mmol/g}$ 以上が好ましく、 $0.45 \text{ mmol/g}$ 以上がより好ましい。前記酸価が、 $0.3 \text{ mmol/g}$ 未満であると、現像性が悪化し、未露光部に残渣が発生することがある。

ここで、前記酸価の測定は、例えば、試料をビーカーに秤とり、テトラヒドロフラン (THF) / 水 =  $5/1$  (体積比) の溶液を加え、攪拌して溶解させて、測定温度を $25^\circ\text{C}$ に調整した後、滴定試薬として $0.1 \text{ N}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液を用いて、滴定装置で滴定することにより、酸価を求めることができる。

- [0025] <シリカ微粒子>

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

前記シリカ微粒子としては、適宜合成したものを使用してもよいし、市販品を使用してもよい。該市販品としては、例えば、SO-C2 (アドマテックス社製) などが挙げられる。

- [0026] 前記シリカ微粒子の平均粒径 ( $d_{50}$ ) は、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、 $0.2 \mu\text{m} \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.3 \mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.5 \mu\text{m} \sim 2.5 \mu\text{m}$ が特に好ましい。



前記シリカ粒子の平均粒径（ $d_{50}$ ）が、 $0.2\ \mu\text{m}$ 未満であると、塗布粘度が高くなってしまふことがあり、 $3.0\ \mu\text{m}$ を超えると、平滑性を維持することができないことがある。一方、前記シリカ粒子の平均粒径（ $d_{50}$ ）が、前記特に好ましい範囲内であると、塗布粘度と硬化膜の平滑性及び耐熱性の点で有利である。

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

[0027] 前記シリカ微粒子の前記シリカ分散組成物における含有量は、16質量%～80質量%が好ましく、25質量%～70質量%がより好ましい。

前記含有量が、16質量%未満であると、耐衝撃性が劣ることがあり、80質量%を超えると、分散性が不十分となることがある。

[0028] <熱架橋剤>

前記熱架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、エポキシ樹脂、多官能オキセタン化合物、などが挙げられる。

これらの中でも、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樹脂化合物、1分子内に少なくとも2つのオキセタニル基を有するオキセタン化合物が好ましい。

[0029] 前記エポキシ樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0095〕に記載された化合物、特開2010-72340号公報の段落〔0130〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0030] 前記多官能オキセタン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0

096]に記載された化合物などが挙げられる。

[0031] 前記熱架橋剤の前記シリカ分散組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1質量%~50質量%が好ましく、2質量%~40質量%がより好ましく、3質量%~30質量%が特に好ましい。

前記含有量が、1質量%未満であると、耐熱性が劣ることがあり、50質量%を超えると、現像性及び耐クラック性が劣ることがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、良好な感度で硬化膜が作製でき、形成された硬化膜も、耐熱性と耐クラック性とを両立できる点で有利である。

[0032] 前記その他の熱架橋剤としては、前記エポキシ樹脂及び前記多官能オキセタン化合物とは別に添加することができる。前記その他の熱架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落[0098]~[0100]に記載された化合物などが挙げられる。

[0033] <<バインダー>>

前記バインダーとしては、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、酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂、不飽和基及びカルボキシル基を含有する樹脂、ポリイミド前駆体などが挙げられる。

[0034] ー酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂ー

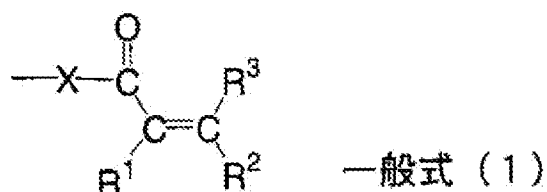
前記酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(i)側鎖にエチレン性不飽和結合(ビニル基)を有するポリウレタン樹脂、(ii)カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とビニル基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂などが挙げられる。

[0035] ー( i ) 側鎖にビニル基を有するポリウレタン樹脂ー

前記側鎖にビニル基を有するウレタン樹脂としては、特に制限はなく、目

的に応じて適宜選択することができ、例えば、その側鎖に、下記一般式（1）～（3）で表される官能基のうち少なくとも1つを有するものが挙げられる。

[化1]

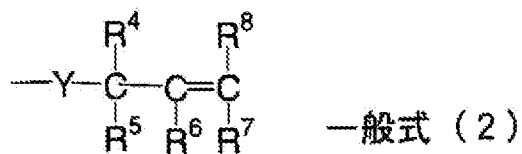


[0036] 前記一般式（1）において、前記R<sup>1</sup>としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、メチル基が好ましい。また、前記R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、それぞれ独立に、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

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

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

[0037] [化2]

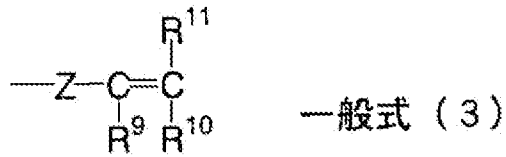


[0038] 前記一般式(2)において、R<sup>4</sup>~R<sup>8</sup>としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリーロキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0039] 導入し得る置換基としては、前記一般式(1)と同様のものが挙げられる。また、Yは、酸素原子、硫黄原子、又は-N(R<sup>12</sup>)-を表す。前記R<sup>12</sup>は、前記一般式(1)のR<sup>12</sup>の場合と同義であり、好ましい例も同様である。

[0040]

[化3]



[0041] 前記一般式(3)において、前記R<sup>9</sup>としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、メチル基が好ましい。前記一般式(3)中、前記R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

[0042] ここで、導入し得る置換基としては、前記一般式(1)と同様のものが挙げられる。また、Zは、酸素原子、硫黄原子、-N(R<sup>13</sup>)-、又は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。前記R<sup>13</sup>としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。

[0043] 前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するウレタン樹脂は、下記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも1種と、下記一般式(5)で表されるジオール化合物の少なくとも1種と、の反応生成物で表され

る構造単位を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。

[0044]  $\text{OCN}-\text{X}^0-\text{NCO} \cdots$ 一般式(4)

$\text{HO}-\text{Y}^0-\text{OH} \cdots$ 一般式(5)

ただし、前記一般式(4)及び(5)中、 $\text{X}^0$ 、 $\text{Y}^0$ は、それぞれ独立に2価の有機残基を表す。

[0045] 前記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物、又は、前記一般式(5)で表されるジオール化合物の少なくともどちらか一方が、前記一般式(1)～(3)で表される基のうち少なくとも1つを有していれば、当該ジイソシアネート化合物と当該ジオール化合物との反応生成物として、側鎖に前記一般式(1)～(3)で表される基が導入されたポリウレタン樹脂が生成される。かかる方法によれば、ポリウレタン樹脂の反応生成後に所望の側鎖を置換、導入するよりも、側鎖に前記一般式(1)～(3)で表される基が導入されたポリウレタン樹脂を容易に製造することができる。

[0046] 前記一般式(4)で表されるジイソシアネート化合物としては、特に制限されるものではなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリイソシアネート化合物と、不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させて得られる生成物、などが挙げられる。

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

[0047] 前記一般式(5)で表されるジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエーテルジオール化合物、ポリエステルジオール化合物、ポリカーボネートジオール化合物などが挙げられる。

[0048] 前記不飽和基を有する単官能のアルコール又は前記単官能のアミン化合物としては、特に制限されるものではなく、目的に応じて適宜選択することが

でき、例えば、特開2005-250438号公報の段落〔0037〕～〔0040〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0049] ここで、前記ポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和基を導入する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジイソシアネート化合物を用いる方法が好ましい。前記ジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、トリイソシアネート化合物と不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物1当量とを付加反応させることにより得ることできるジイソシアネート化合物であって、例えば、特開2005-250438号公報の段落〔0042〕～〔0049〕に記載された側鎖に不飽和基を有する化合物などが挙げられる。

[0050] 前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂は、重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、前記不飽和基を含有するジイソシアネート化合物以外のジイソシアネート化合物を共重合させることもできる。

[0051] 前記共重合させるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式(6)で表されるジイソシアネート化合物である。



ただし、前記一般式(6)中、 $L^1$ は、置換基を有していてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。必要に応じて、 $L^1$ は、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド基を有していてもよい。

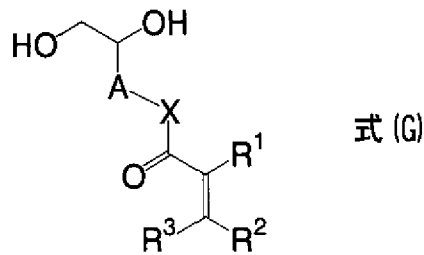
[0052] 前記一般式(6)で表されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの二量体、2,6-トリレンジイソシアネート、*p*-キシリレンジイソシアネート、*m*-キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

、 1, 5-ナフチレンジイソシアネート、 3, 3'-ジメチルビフェニル-4, 4'-ジイソシアネート等のような芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、 4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、メチルシクロヘキサン-2, 4（又は 2, 6）ジイソシアネート、 1, 3-（イソシアネートメチル）シクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート化合物； 1, 3-ブチレングリコール 1 モルとトリレンジイソシアネート 2 モルとの付加体等のジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；などが挙げられる。

[0053] ここで、前記ポリウレタン樹脂の側鎖に不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好ましい。前記側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物等の化合物と、不飽和基を含有する、カルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物等の化合物との反応により容易に製造される化合物であってもよい。前記側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開 2005-250438 号公報の段落 [0057] ~ [0060] に記載された化合物、下記一般式 (G) で表される特開 2005-250438 号公報の段落 [0064] ~ [0066] に記載された化合物などが挙げられる。これらの中でも、下記一般式 (G) で表される特開 2005-250438 号公報の段落 [0064] ~ [0066] に記載された化合物が特に好ましい。



[化4]



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

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

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

[0054] 前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂は、例えば、重合性組成物中の他の成分との相溶性を向上させ、保存安定性を向上させるといった観点から、前記側鎖に不飽和基を含有するジオール化合物以外のジオール化合物を共重合させることができる。

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

[0055] 前記ポリエーテルジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開 2005-250438 号公報の段落 [0068] ~ [0076] に記載された化合物などが挙げられる。

[0056] 前記ポリエステルジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて

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

[0057] 前記ポリカーボネートジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2005-250438号公報の段落〔0080〕～〔0081〕及び段落〔0084〕におけるNo. 9～No. 12に記載された化合物などが挙げられる。

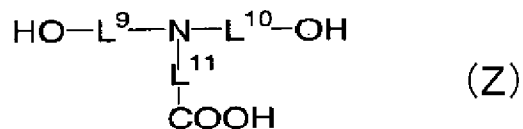
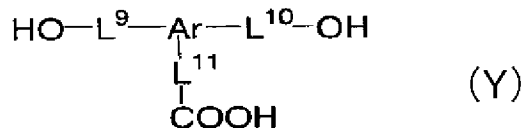
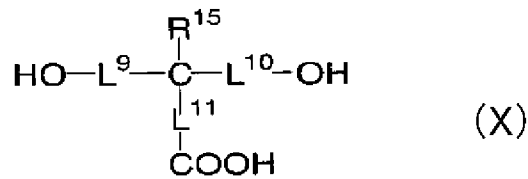
[0058] また、前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂の合成には、上述したジオール化合物の他に、イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物を併用することもできる。

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

[0059] 更に、前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂の合成には、上述したジオール化合物の他に、カルボキシル基を有するジオール化合物を併用することもできる。前記カルボキシル基を有するジオール化合物としては、例えば、以下の式(X)～(Z)に示すものが含まれる。

[0060]

[化5]



[0061] 前記式 (X) ~ (Z) 中、R<sup>15</sup>としては、水素原子、置換基（例えば、シアノ基、ニトロ基、-F、-Cl、-Br、-I等のハロゲン原子、-CONH<sub>2</sub>、-COOR<sup>16</sup>、-OR<sup>16</sup>、-NHCONHR<sup>16</sup>、-NHCOOR<sup>16</sup>、-NHCOR<sup>16</sup>、-OCONHR<sup>16</sup>（ここで、前記R<sup>16</sup>は、炭素数1~10のアルキル基、又は炭素数7~15のアラルキル基を表す。）などの各基が含まれる。）を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表すものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、水素原子、炭素数1~8個のアルキル基、炭素数6~15個のアリール基が好ましい。前記式 (X) ~ (Z) 中、L<sup>9</sup>、L<sup>10</sup>、L<sup>11</sup>は、それぞれ同一でもよいし、相違していてもよく、単結合、置換基（例えば、アルキル、アラルキル、アリール、アルコキシ、ハロゲノの各基が好ましい。）を有していてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表すものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数1~20個のアルキレン基、炭素数6~15個のアリーレン基が好ましく、炭素数1~8個のアルキレン基がより好ましい。また必要に応じて、前記L<sup>9</sup>~L<sup>11</sup>中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル、エステル、ウレタン、アミド、ウレイド、エーテル基を有して

もよい。なお、前記R<sup>15</sup>、L<sup>7</sup>、L<sup>8</sup>、L<sup>9</sup>のうちの2個又は3個で環を形成してもよい。

前記式(Y)中、Arとしては、置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素基を表すものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数6~15個の芳香族基が好ましい。

[0062] 前記式(X)~(Z)で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、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。

[0063] このようなカルボキシル基の存在により、ポリウレタン樹脂に水素結合性とアルカリ可溶性といった特性を付与できるため好ましい。より具体的には、前記側鎖にエチレン性不飽和結合基を有するポリウレタン樹脂が、更に側鎖にカルボキシル基を有する樹脂である。

[0064] また、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂の合成には、上述したジオール化合物の他に、テトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させた化合物を併用することもできる。

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

[0065] また、前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂としては、ポリマー末端、主鎖に不飽和基を有するものも好適に使用される。ポリマー末端、主鎖に不飽和基を有することにより、更に、シリカ分散組成物と

側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂との間、又は側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂間で架橋反応性が向上し、光硬化物強度が増す。その結果、側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂を平版印刷版に使用した際、耐刷力に優れる版材を与えることができる。ここで、不飽和基としては、架橋反応の起こり易さから、不飽和基を有することが特に好ましい。

[0066] ポリマー末端に不飽和基を導入する方法としては、以下に示す方法がある。即ち、上述した側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂の合成の工程での、ポリマー末端の残存イソシアネート基と、アルコール類又はアミン類等で処理する工程において、不飽和基を有するアルコール類又はアミン類等を用いればよい。このような化合物としては、具体的には、先に、不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物として挙げられた例示化合物と同様のものを挙げるができる。

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

導入されるエチレン性不飽和結合基としては、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、スチリル基が好ましく、メタクリロイル基、アクリロイル基がより好ましく、架橋硬化膜の形成性と生保存性との両立の点で、メタクリロイル基が特に好ましい。

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

[0067] 主鎖に不飽和基を導入する方法としては、主鎖方向に不飽和基を有するジオール化合物をポリウレタン樹脂の合成に用いる方法がある。前記主鎖方向

に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。

[0068] 前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂は、該特定ポリウレタン樹脂とは異なる構造を有するポリウレタン樹脂を含むアルカリ可溶性高分子を併用することも可能である。例えば、前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂は、は、主鎖及び／又は側鎖に芳香族基を含有したポリウレタン樹脂を併用することが可能である。

[0069] 前記 ( i ) 側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂の具体例としては、例えば、特開 2005-250438 号公報の段落 [0293] ~ [0310] に示された P-1 ~ P-31 のポリマーなどが挙げられる。これらの中でも、段落 [0308] 及び [0309] に示された P-27 及び P-28 のポリマーが好ましい。

[0070] -- ( i i ) カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とビニル基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂 --

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

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

また、前記ポリウレタン樹脂としては、置換基を有していてもよい二価の脂肪族及び芳香族炭化水素のジイソシアネートと、C 原子及び N 原子のいずれかを介して C O O H 基と 2 つの O H 基を有するカルボン酸含有ジオールと

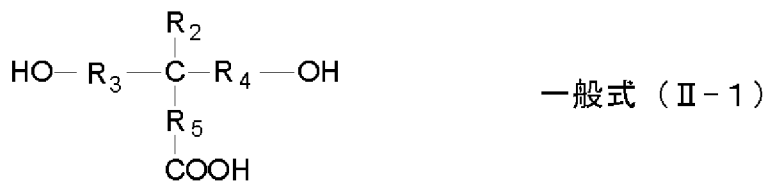
を必須成分とした反応物であって、得られた反応物と、 $-COO-$ 結合を介して分子中にエポキシ基とビニル基を有する化合物とを反応して得られるものであってもよい。

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

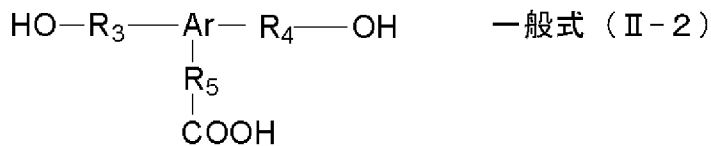
[0071] [化6]



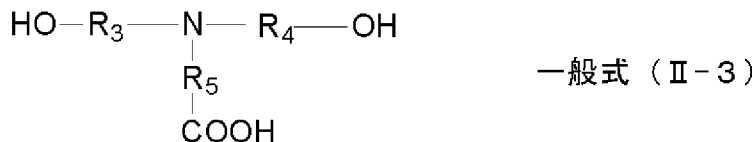
[化7]



[化8]



[化9]



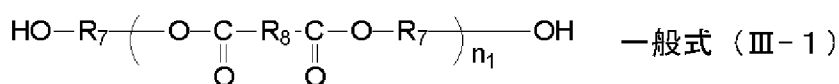
ただし、前記一般式 (I) 中、 $R_1$  は、置換基 (例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基のいずれかが好ましい) を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。必要に応じて、前記  $R_1$  は、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エステル

基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基のいずれかを有していてもよい。

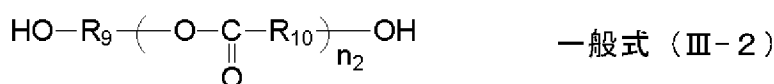
前記一般式 (I I - 1) 中、 $R_2$  は、水素原子、置換基 (例えば、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子 (-F、-Cl、-Br、-I)、 $-CONH_2$ 、 $-COOR_6$ 、 $-OR_6$ 、 $-NHCONHR_6$ 、 $-NHCOOR_6$ 、 $-NHCOR_6$ 、 $-OCONHR_6$ 、 $-CONHR_6$  (ここで、 $R_6$  は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 7 ~ 15 のアラルキル基のいずれかを表す)、などの各基が含まれる) を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表す。これらの中でも、水素原子、炭素数 1 個 ~ 3 個のアルキル基、炭素数 6 個 ~ 15 個のアリアル基が好ましい。

前記一般式 (I I - 1) 及び (I I - 2) 中、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  は、それぞれ同一でも相異していてもよく、単結合、置換基 (例えば、アルキル基、アラルキル基、アリアル基、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、必要に応じて、前記  $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、エーテル基のいずれかを有していてもよい。なお、前記  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  及び  $R_5$  のうちの 2 個又は 3 個で環を形成してもよい。 $A_r$  は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素を表し、炭素数 6 個 ~ 15 個の芳香族基が好ましい。

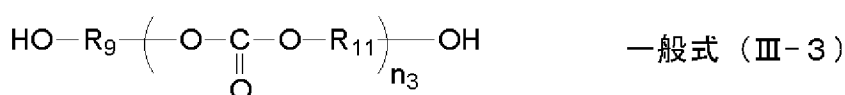
[0072] [化10]



[化11]

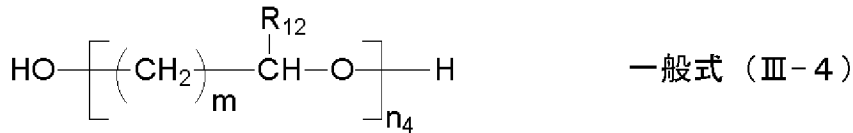


[化12]

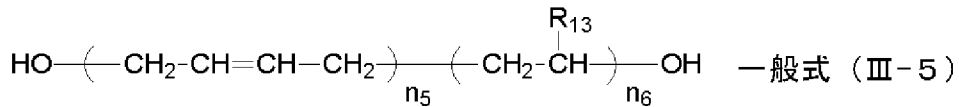




[化13]



[化14]



ただし、前記一般式(III-1)～(III-3)中、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は、それぞれ同一でもよいし、相異していてもよく、二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。前記 $R_7$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ は、それぞれ炭素数2個～20個のアルキレン基又は炭素数6個～15個のアリーレン基が好ましく、炭素数2個～10個のアルキレン又は炭素数6個～10個のアリーレン基がより好ましい。前記 $R_8$ は、炭素数1個～20個のアルキレン基又は炭素数6個～15個のアリーレン基を表し、炭素数1個～10個のアルキレン又は炭素数6個～10個のアリーレン基がより好ましい。また、前記 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ 及び $R_{11}$ 中には、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エーテル基、カルボニル基、エステル基、シアノ基、オレフィン基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、又はハロゲン原子などがあってもよい。前記一般式(III-4)中、 $R_{12}$ は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基、シアノ基又はハロゲン原子を表す。水素原子、炭素数1個～10個のアルキル基、炭素数6個～15個のアリール基、炭素数7個～15個のアラルキル、シアノ基又はハロゲン原子が好ましく、水素原子、炭素数1個～6個のアルキル及び炭素数6個～10個のアリール基がより好ましい。また、前記 $R_{12}$ 中には、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、アルコキシ基、カルボニル基、オレフィン基、エステル基又はハロゲン原子などがあってもよい。

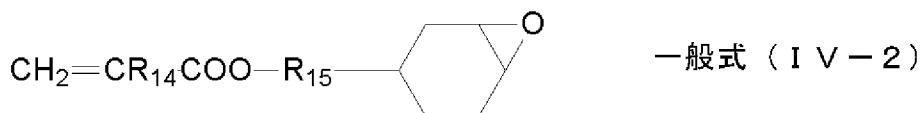
前記一般式(III-5)中、 $R_{13}$ は、アリール基又はシアノ基を表し、炭素数6個～10個のアリール基又はシアノ基が好ましい。前記一般式(III-4)中、 $m$ は、2～4の整数を表す。前記一般式(III-1)～(III-

1-5)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(111-5)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。

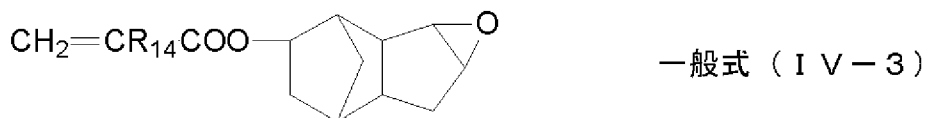
[0073] [化15]



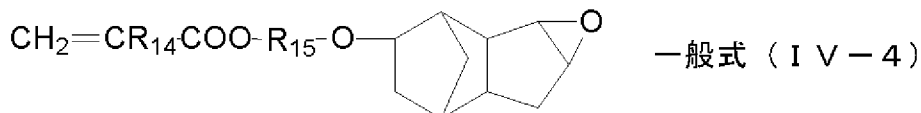
[化16]



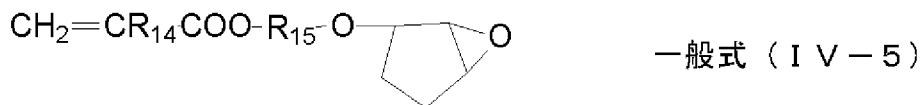
[化17]



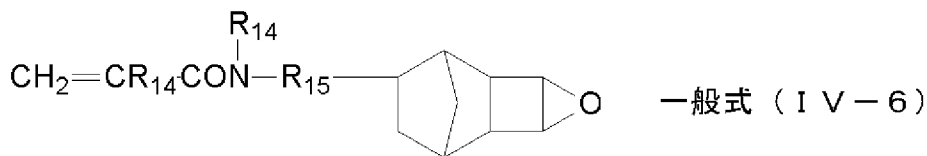
[化18]



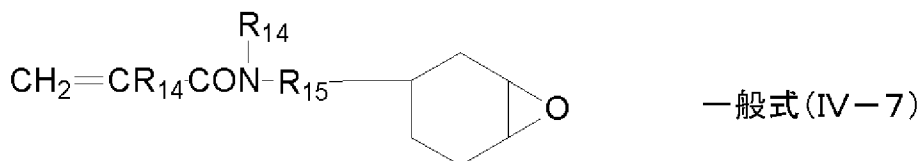
[化19]



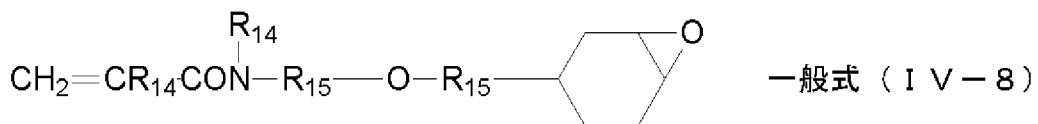
[化20]



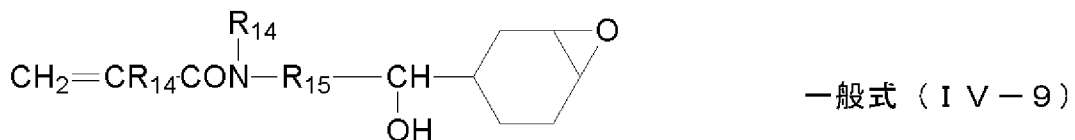
[化21]



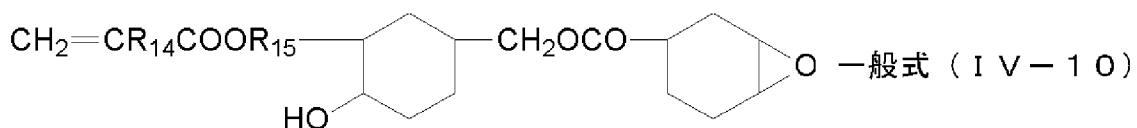
[化22]



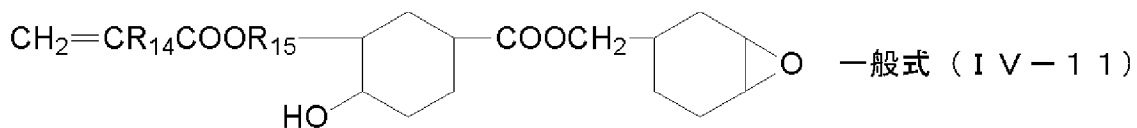
[化23]



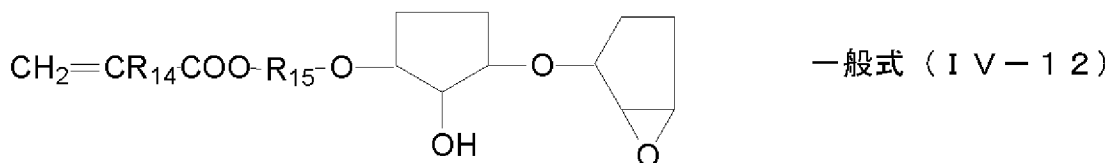
[化24]



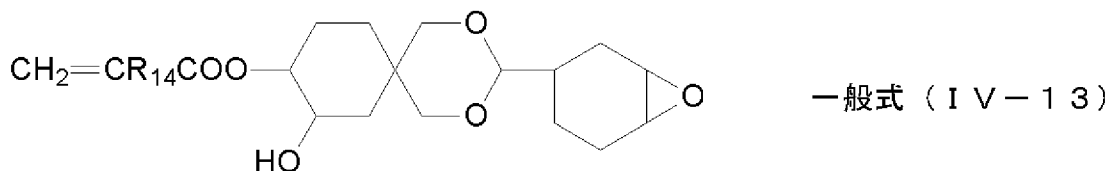
[化25]



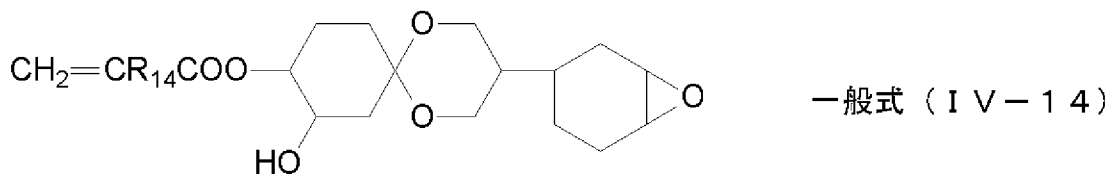
[化26]



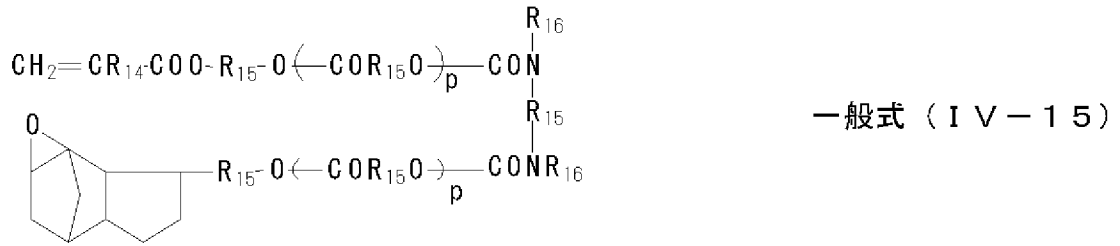
[化27]



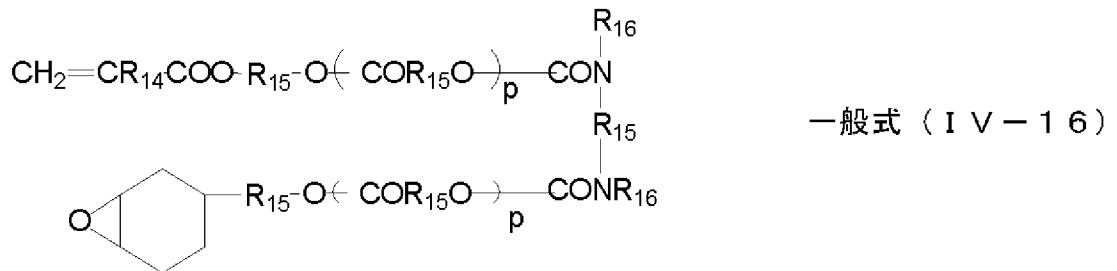
[化28]



[化29]



[化30]



ただし、前記一般式 (IV-1) ~ (IV-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。

[0074] また、前記ポリウレタン樹脂は、更に第 5 成分として、カルボン酸基非含有の低分子量ジオールを共重合させてもよく、該低分子量ジオールとしては、前記一般式 (III-1) ~ (III-5) で表され、重量平均分子量が 500 以下のものである。該カルボン酸基非含有低分子量ジオールは、アルカリ溶解性が低下しない限り、また、硬化膜の弾性率が十分低く保つことができる範囲で添加することができる。

[0075] 前記ポリウレタン樹脂としては、特に、前記一般式 (I) で示されるジオソシアネートと、前記一般式 (II-1) ~ (II-3) で示されるカルボン酸基含有ジオールから選ばれた少なくとも 1 種とを必須成分とし、目的に応じて、前記一般式 (III-1) ~ (III-5) で示される重量平均分子量が 800 ~ 3,000 の範囲にある高分子ジオールから選ばれた少なくとも 1 種、前記一般式 (III-1) ~ (III-5) で示される重量平均分子量が 500 以下のカルボン酸基非含有の低分子量ジオールとの反応物に、

更に一般式 (IV-1) ~ (IV-16) のいずれかで示される分子中に 1 個のエポキシ基と少なくとも 1 個の (メタ) アクリル基を有する化合物を反応して得られる、酸価が  $20 \text{ mg KOH/g} \sim 120 \text{ mg KOH/g}$  であるアルカリ可溶性光架橋性ポリウレタン樹脂が好適である。

[0076] 前記ポリウレタン樹脂は、上記ジイソシアネート化合物及びジオール化合物を、非プロトン性溶媒中、それぞれの反応性に応じた活性の公知の触媒を添加し、加熱することにより合成される。合成に使用されるジイソシアネート及びジオール化合物のモル比 (Ma : Mb) としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、 $1 : 1 \sim 1.2 : 1$  が好ましく、アルコール類又はアミン類等で処理することにより、分子量あるいは粘度といった所望の物性の生成物が、最終的にイソシアネート基が残存しない形で合成される。

[0077] 前記ポリウレタン樹脂におけるエチレン性不飽和結合の導入量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ビニル基当量としては、 $0.05 \text{ mmol/g} \sim 3.0 \text{ mmol/g}$  が好ましく、 $0.5 \text{ mmol/g} \sim 2.7 \text{ mmol/g}$  がより好ましく、 $0.75 \text{ mmol/g} \sim 2.4 \text{ mmol/g}$  が特に好ましい。更に、前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂には、前記エチレン性不飽和結合基とともに、側鎖にカルボキシル基が導入されていることが好ましい。前記酸価としては、 $20 \text{ mg KOH/g} \sim 120 \text{ mg KOH/g}$  が好ましく、 $30 \text{ mg KOH/g} \sim 110 \text{ mg KOH/g}$  がより好ましく、 $35 \text{ mg KOH/g} \sim 100 \text{ mg KOH/g}$  が特に好ましい。

[0078] 前記側鎖にエチレン性不飽和結合を有するポリウレタン樹脂の分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、重量平均分子量で  $2,000 \sim 50,000$  が好ましく、 $3,000 \sim 30,000$  がより好ましく、 $5,000 \sim 30,000$  が特に好ましい。特に、前記組成物を感光性ソルダーレジストに用いた場合には、無機充填剤との分散性に優れ、クラック耐性と耐熱性にも優れ、アルカリ性現像液による非画像部

の現像性に優れる。

[0079] これらの高分子化合物は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。シリカ分散組成物などの全固形分中に含まれる、前記酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂の含有量としては、2質量%～30質量%が好ましく、5質量%～25質量%がより好ましい。前記含有量が、2質量%未満であると、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、30質量%を超えると、現像性劣化及び硬化膜の強靱性低下が起きることがある。

[0080] ーカルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とビニル基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂の合成法ー

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

[0081] ーージイソシアネートーー

前記一般式(1)で示されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0021〕に記載された化合物、などが挙げられる。

[0082] ーー高分子量ジオールーー

前記一般式(111-1)～(111-5)で示される高分子量ジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0022〕～〔0046〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0083] ーーカルボン酸基含有ジオールーー

また、前記一般式(11-1)～(11-3)で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択

することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0047〕に記載された化合物などが挙げられる。

[0084] ーカルボン酸基非含有低分子量ジオールー

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

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

[0085] 前記(i i)カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とビニル基を有する化合物とを反応させて得られるポリウレタン樹脂の具体例としては、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0314〕～〔0315〕に示されたU1～U4、U6～U11のポリマーにおけるエポキシ基及びビニル基含有化合物としてのグリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート(商品名:サイクロマーA400、ダイセル化学社製)、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート(商品名:サイクロマーM400、ダイセル化学社製)に代えたポリマーなどが挙げられる。

[0086] ー酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂の含有量ー

前記酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂の前記シリカ分散組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、5質量%～80質量%が好ましく、20質量%～75質量%がより好ましく、30質量%～70質量%が特に好ましい。

前記含有量が、5質量%未満であると、耐クラック性が良好に保つことができないことがあり、80質量%を超えると、耐熱性が破綻をきたすことがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、良好な耐クラック性と耐熱性の両立の点で有利である。

[0087] 前記酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2,000~60,000が好ましく、2,000~50,000がより好ましく、2,000~30,000が特に好ましい。前記重量平均分子量が2,000未満であると、硬化膜の高温時の十分な低弾性率が得られないことがあり、60,000を超えると、塗布適性及び現像性が悪化することがある。

ここで、前記重量平均分子量は、例えば、高速GPC装置（東洋曹達社製、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 $\mu$ Lの試料を注入し、前記THF溶液で溶離して、25 $^{\circ}$ Cで屈折率検出器あるいはUV検出器（検出波長254nm）により測定することができる。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ることができる。

[0088] 前記酸変性ビニル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。

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

[0089] 前記酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂のビニル基当量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.05mmol/g~3.0mmol/gが好ましく、0.5mmol/g~2.7mmol/gがより好ましく、0.75mmol/g~2.4mmol/gが特に好ましい。前記ビニル基当量が、0.05mmol/g未満であると、硬化



膜の耐熱性が劣ることがあり、3.0 mmol/gを超えると、耐クラック性が悪化することがある。

ここで、前記ビニル基当量は、例えば、臭素価を測定することにより求めることができる。なお、前記臭素価は、例えば、JIS K 2605に準拠して測定することができる。

[0090] ー不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂ー

前記不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特許第2877659号公報に記載されたものなどが挙げられる。

[0091] ー酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂ー

前記酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特許第4127010号公報（特開2004-133060号公報）に記載されたものなどが挙げられる。

[0092] ー不飽和基及びカルボキシル基を含有する樹脂ー

前記不飽和基及びカルボキシル基を含有する樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、国際公開第2004/034147号パンフレットに記載されたものなどが挙げられる。

[0093] ーポリイミド前駆体ー

前記ポリイミド前駆体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2010-6946号公報に記載されたものなどが挙げられる。

[0094] <<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、分子中に少なくとも1個の付加重合可能な基を有し、沸点が常圧で100℃以上である化合物が好ましく、例えば、(メタ)アクリル基を有するモノマーから選択される少なくとも1種が好適に挙げられる。

[0095] 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、ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (アクリロイルオキシプロピル) エーテル、トリ (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、トリ (アクリロイルオキシエチル) シアヌレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノール (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を付加反応した後で (メタ) アクリレート化したもの、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報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号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報等の各公報に記載されているポリエステルアクリレート類；エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸の反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能アクリレート及び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いし、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) アクリレートが特に好ましい。

[0096] 前記重合性化合物の前記シリカ分散組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、2質量%～50質

量%が好ましく、3質量%～40質量%がより好ましく、4質量%～35質量%が特に好ましい。

前記含有量が、2質量%未満であると、パターン形成ができないことがあり、50質量%を超えると、耐クラック性が劣ることがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、良好なパターン形成と耐クラック性とを両立できる点で有利である。

[0097] <<光重合開始剤>>

前記光重合開始剤としては、前記重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（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）、ホスフィンオキサイド、ヘキサアリアルビミダゾール、オキシム誘導体、有機過酸化物、チオ化合物、ケトン化合物、芳香族オニウム塩、ケトオキシムエーテルなどが挙げられる。

[0098] 前記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、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、若林ら著、*Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 2924 (1969)に記載された化合物、英国特許1388492号明細書に記載された化合物、特開昭53-133428号公報に記載された化合物、独国特許3337024号明細書に記載された化合物、F. C. Schaeferなどによる*J. Org. Chem.*; 29, 1527 (1964)に記載された化合物、特開昭62-58241号公報に記載された化合物、特開平5-281728号公報に記載された化合物、特開平5-34920号公報に記載された化合物などが挙げられ、前記オキサジアゾール骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物としては、例えば、米国特許第4212976号明細書に記載された化合物などが挙げられる。

[0099] 前記オキシム誘導体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0085〕に記載された化合物などが挙げられる。

- [0100] 前記ケトン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0087〕に記載された化合物などが挙げられる。
- [0101] また、上記以外の光重合開始剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0086〕に記載された化合物などが挙げられる。
- [0102] また、後述する感光層への露光における露光感度及び感光波長を調整する目的で、前記光重合開始剤に加えて、増感剤を添加することが可能である。
- 前記増感剤は、後述する光照射手段としての可視光線、紫外光レーザ、可視光レーザなどにより適宜選択することができる。
- 前記増感剤は、活性エネルギー線により励起状態となり、他の物質（例えば、ラジカル発生剤、酸発生剤など）と相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動など）することにより、ラジカル、酸などの有用基を発生することが可能である。
- [0103] 前記増感剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落〔0089〕に記載された化合物などが挙げられる。
- [0104] 前記光重合開始剤と前記増感剤との組合せとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2001-305734号公報に記載の電子移動型開始系〔（1）電子供与型開始剤及び増感色素、（2）電子受容型開始剤及び増感色素、（3）電子供与型開始剤、増感色素及び電子受容型開始剤（三元開始系）〕などの組合せが挙げられる。
- [0105] 前記増感剤の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記シリカ分散組成物中の全成分に対し、0.05質量%～30質量%が好ましく、0.1質量%～20質量%がより好ましく、0.2質量%～10質量%が特に好ましい。前記含有量が、0.05質量%未満であると、活性エネルギー線への感度が低下し、露光プロセスに時間がかかり、生産性が低下することがあり、30質量%を超えると、保存時に前記

感光層から前記増感剤が析出してしまうことがある。

[0106] 前記光重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記光重合開始剤の特に好ましい例としては、ホスフィンオキサイド類、前記 $\alpha$ -アミノアルキルケトン類、前記トリアジン骨格を有するハロゲン化炭化水素化合物と後述する増感剤としてのアミン化合物とを組合せた複合光重合開始剤、ヘキサアリアルビイミダゾール化合物、あるいは、チタノセンなどが挙げられる。

[0107] 前記光重合開始剤の前記シリカ分散組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.5質量%~20質量%が好ましく、0.5質量%~15質量%がより好ましく、1質量%~10質量%が特に好ましい。

前記含有量が、0.5質量%未満であると、露光部が現像中に溶出する傾向があり、20質量%を超えると、耐熱性が低下することがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、良好なパターン形成ができ、耐熱性も良好になる点で有利である。

[0108] <<その他の成分>>

前記その他の成分としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、熱可塑性エラストマー、フィラー、熱硬化促進剤、熱重合禁止剤、可塑剤、着色剤（着色顔料あるいは染料）などが挙げられ、更に基材表面への密着促進剤、又はその他の助剤類（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。

[0109] 前記熱可塑性エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリア

ミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコン系エラストマーなどが挙げられる。

これらのエラストマーは、ハードセグメント成分とソフトセグメント成分から成り立っており、一般に前者が耐熱性、強度に、後者が柔軟性、強靱性に寄与している。

前記熱可塑性エラストマーとしては、特開2007-199532号公報の段落〔0197〕～〔0207〕に記載されている。

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

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

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

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

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

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

#### [0110] (感光性フィルム)

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

前記感光性フィルムは、少なくとも支持体と、感光層とを有してなり、好ましくは保護フィルムを有してなり、更に必要に応じて、クッション層、酸素遮断層（以下、PC層と省略する）などのその他の層を有してなる。

前記感光性フィルムの形態としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記支持体上に、前記感光層、及び前記保護

膜フィルムをこの順に有してなる形態、前記支持体上に、前記PC層、前記感光性層、及び前記保護フィルムをこの順に有してなる形態、前記支持体上に、前記クッション層、前記PC層、前記感光層、及び前記保護フィルムをこの順に有してなる形態などが挙げられる。なお、前記感光層は、単層であってもよいし、複数層であってもよい。

[0111] <感光層>

前記感光層は、本発明の前記シリカ分散組成物から形成される。

前記感光層の70℃における溶融粘度としては、 $1.4 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $1.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましく、 $6.0 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が更に好ましい。

前記感光層の70℃における溶融粘度が、 $1.4 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えると、埋め込み性が悪化することがあり、前記70℃における溶融粘度が、より好ましい範囲であると、埋め込み性が充分得られる点で有利である。

前記感光層の30℃における溶融粘度としては、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $1.3 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましく、 $3.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上が更に好ましい。

前記感光層の30℃における溶融粘度が、 $1.0 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、エッジヒュージョンが悪化することがあり、前記30℃における溶融粘度が、より好ましい範囲であると、埋め込み性とエッジヒュージョンを両立できる点で有利である。

[0112] ここで、前記感光層の溶融粘度の測定は、例えば、レオメーター・VAR-1000型（レオロジカル株式会社製）、バイロン・DD-111型（東洋ボールドウィン株式会社製）などの溶融粘度測定装置を用いて測定することができる。

[0113] <永久パターン及び永久パターン形成方法>

本発明で用いられる永久パターンは、前記永久パターン形成方法により得られる。

前記永久パターンとしては、特開2007-2030号公報の段落〔01

28] ~ [0283]に記載されている。

[0114] <プリント基板>

本発明で用いられるプリント基板は、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、その他の構成を有してなる。

その他の構成としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、前記基体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

[0115] 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。

[0116] (合成例1)

ーポリウレタンバインダーの合成ー

コンデンサー、及び攪拌機を備えた500 mLの3つ口丸底フラスコ内に、2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(DMPA) 17.71 g (0.132モル)、及びグリセロールモノメタクリレート(GLM) 34.6 g (0.216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140 mLに溶解した。これに、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI) 60.06 g (0.24モル)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI) 10.09 g (0.01モル)、2, 6-ジ-tert-ブチルヒドロキシルエン0.2 g、及び触媒として商品名:ネオスタンU-600(日東化成株式会社製) 0.4 gを添加し、75℃にて、5時間加熱攪拌した。その後、メチルアルコール32.04 mLにて希釈して30分間攪拌し、272 gの酸変性ビニル基含有ポリウレタンバインダー溶液(固形分45質量%)を合成した。

[0117] (合成例2)

<中間体ポリエステル合成>

ε-カプロラクトン200 g、2-エチルヘキサノール22.8 g、及び



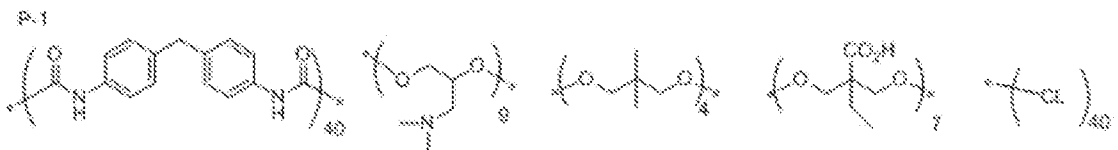
モノブチルスズオキシド0.1gを500mLの3つ口丸底フラスコ内に入れ、90℃で4時間攪拌し、110℃で4時間攪拌し、中間体ポリエステル樹脂を合成した。得られた中間体ポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)は2,100であった。

[0118] (合成例3)

<シリカ分散剤P-1の合成>

コンデンサー、及び攪拌機を備えた500mLの3つ口丸底フラスコ内に、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール5.62g、ネオペンチルグリコール2.21g、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸4.68g、前記中間体ポリエステル樹脂25.43g、及び2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキソトルエン0.19gをシクロヘキサノン73mLに溶解した。これに、シクロヘキサノン73mLに溶解した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)25.03g(0.24モル)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100mLで希釈して、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤P-1溶液(固形分20質量%)を得た。

[化31]



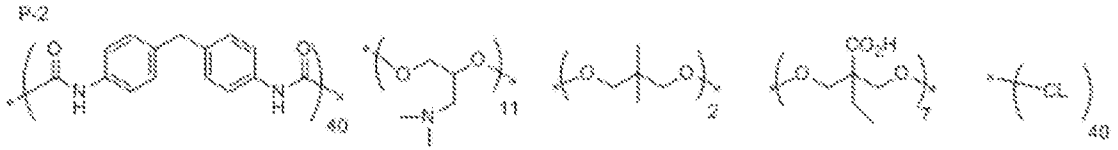
ただし、前記式中、CLはカプロラクトン、数字は質量比を表す。

[0119] (合成例4)

<シリカ分散剤P-2の合成>

合成例3において、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール5.62gを6.79gに変え、ネオペンチルグリコール2.21gを1.19gに変えた以外は、合成例3と同様にして、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤P-2溶液(固形分20質量%)を合成した。

[化32]



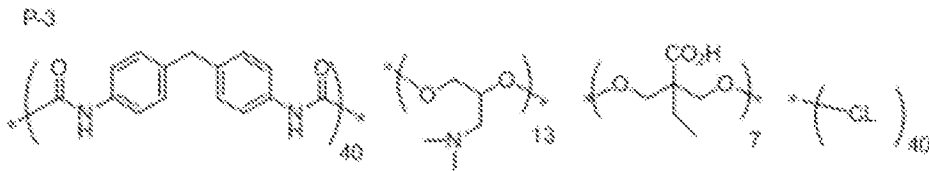
ただし、前記式中、CLはカプロラクトン、数字は質量比を表す。

[0120] (合成例5)

<シリカ分散剤P-3の合成>

合成例3において、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール5.62gを8.15gに変え、ネオペンチルグリコールを添加しない以外は、合成例3と同様にして、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤P-3溶液(固形分20質量%)を合成した。

[化33]



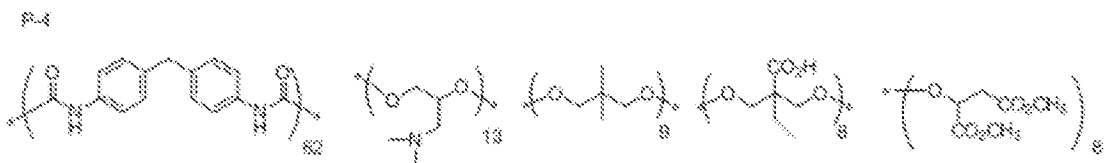
ただし、前記式中、CLはカプロラクトン、数字は質量比を表す。

[0121] (合成例6)

<シリカ分散剤P-4の合成>

合成例3において、中間体ポリエステル樹脂25.43gをリンゴ酸ジメチルエステル4.91gに変えた以外は、合成例3と同様にして、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤P-4溶液(固形分20質量%)を合成した。

[化34]



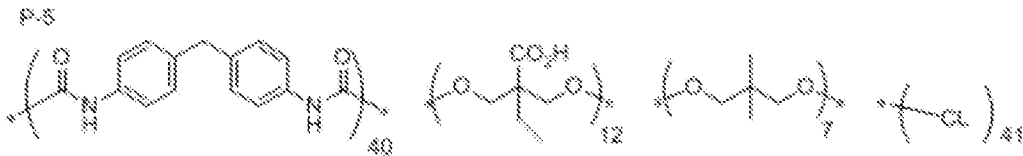
ただし、前記式中、数字は質量比を表す。

## [0122] (合成例 7)

## &lt;シリカ分散剤 P-5 の合成&gt;

合成例 3 において、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオールを添加せず、ネオペンチルグリコール 2.21 g を 7.19 g に変え、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸 4.68 g を 4.59 g に変えた以外は、合成例 3 と同様にして、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤 P-5 溶液(固形分 20 質量%)を合成した。

## [化35]



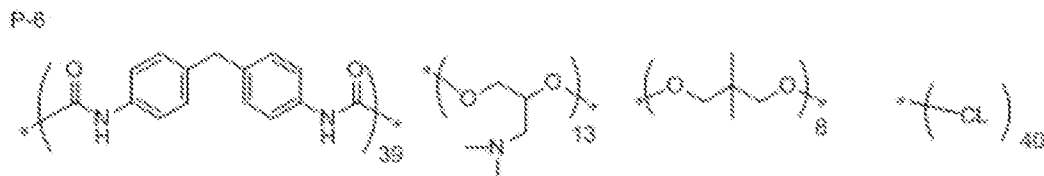
ただし、前記式中、CL はカプロラクトン、数字は質量比を表す。

## [0123] (合成例 8)

## &lt;シリカ分散剤 P-6 の合成&gt;

合成例 3 において、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール 5.62 g を 8.34 g に変え、ネオペンチルグリコール 2.21 g を 5.21 g に変え、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸を添加しない以外は、合成例 3 と同様にして、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤 P-6 溶液(固形分 20 質量%)を合成した。

## [化36]



ただし、前記式中、CL はカプロラクトン、数字は質量比を表す。

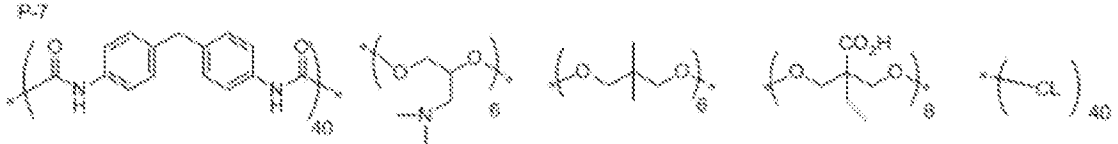
## [0124] (合成例 9)

## &lt;シリカ分散剤 P-7 の合成&gt;

合成例 3 において、3-(ジメチルアミノ)-1,2-プロパンジオール

5. 62 g を 3. 84 g に変え、ネオペンチルグリコール 2. 21 g を 3. 77 g に変えた以外は、合成例 3 と同様にして、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤 P-7 溶液（固形分 20 質量%）を合成した。

[化37]



ただし、前記式中、CL はカプロラクトン、数字は質量比を表す。

[0125] (合成例 10)

—シリカ分散剤 P-8 の合成—

特開 2010-7059 号公報の実施例 2 を再現したシリカ分散剤を合成した。

攪拌、乾燥窒素、吹き込み管、及び冷却管付きのフラスコに、N-ジエタノールアミン 19. 6 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 250 質量部、及びカレンズ MOI（昭和電工株式会社製）7. 6 質量部を、攪拌しながら 25℃ で加えて、40℃ まで昇温し、40℃ で 2 時間攪拌した。

次いで、ライトアクリレート 130A（メトキシポリオキシエチレンエーテルアクリレート、共栄社化学社製、臭素価 34. 9 Br / 100 g）45 質量部、ライトアクリレート NP-4EA（ノニルフェニルポリオキシエチレンエーテルアクリレート、共栄社化学社製）17. 7 質量部を加え、80℃ に昇温して、4 時間反応させた。次いで、60℃ まで冷却し、ひまし油（ジオール HS-2G-150R、豊国製油社製）60 質量部、クラレポリエステルジオール P-2050（数平均分子量 2, 066、株式会社クラレ製）163 質量部、ジメチロールブタン酸 29. 1 質量部、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート 49. 5 質量部、イソホロンジイソシアネート 76. 4 質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 83 質量部を加えて、60℃ で 5 時間反応させた。

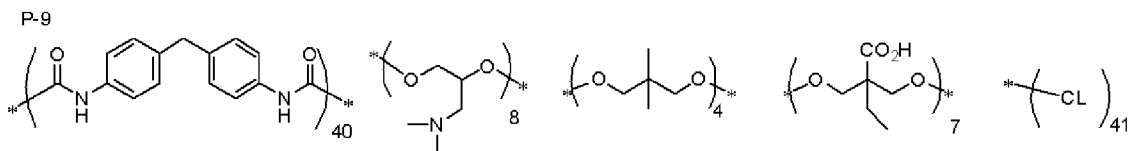
次いで、分子中に水酸基と（メタ）アクリロイル基を有するライトアクリレートG-201P（共栄社化学社製）23.4質量部、N-ジメチルアミノエタノール9.1質量部、ジブチル錫ラウリレート0.1質量部、メトキノン0.3質量部、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート167質量部を加え、70℃で5時間反応させて、シリカ分散剤P-8を得た。

[0126]（合成例11）

ーシリカ分散剤P-9の合成ー

コンデンサー、及び攪拌機を備えた500mLの3つ口丸底フラスコ内に、3-（ジメチルアミノ）-1,2-プロパンジオール4.84g、ネオペンチルグリコール2.9g、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸4.68g、前記中間体ポリエステル樹脂25.43g、及び2,6-ジ-tert-ブチルヒドロキシルエン0.19gをシクロヘキサノン73mLに溶解した。これに、シクロヘキサノン73mLに溶解した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）25.03g（0.24モル）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100mLで希釈して、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤P-9溶液（固形分20質量%）を得た。

[化38]



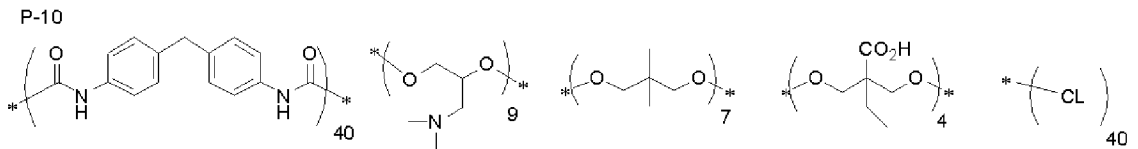
[0127]（合成例12）

ーシリカ分散剤P-10の合成ー

コンデンサー、及び攪拌機を備えた500mLの3つ口丸底フラスコ内に、3-（ジメチルアミノ）-1,2-プロパンジオール5.62g、ネオペンチルグリコール4.71g、2,2-ビス（ヒドロキシメチル）酪酸2.31g、前記中間体ポリエステル樹脂25.43g、及び2,6-ジ-tert-

ブチルヒドロキシトルエン 0.19 g をシクロヘキサノン 73 mL に溶解した。これに、シクロヘキサノン 73 mL に溶解した 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 25.03 g (0.24 モル) 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 100 mL で希釈して、下記式に示す成分の質量比のシリカ分散剤 P-10 溶液 (固形分 20 質量%) を得た。

[化39]



[0128] 次に、得られたシリカ分散剤 P-1～P-10 について、以下のようにして、アミン価、及び酸価を測定した。末端封止ポリエステルグラフト鎖の有無と共に、結果を表 1 に示す。

[0129] <アミン価の測定方法>

各シリカ分散剤 0.7 g を 100 mL ビーカーに秤とり、酢酸 60 mL を加え、攪拌して溶解させた。測定温度を 25℃ に調整後、滴定試薬として 0.1 N 過塩素酸酢酸を用いて、滴定装置で滴定し、アミン価を測定した。

[0130] <酸価の測定>

各シリカ分散剤 0.7 g を 100 mL ビーカーに秤とり、テトラヒドロフラン (THF) / 水 = 5 / 1 (体積比) の溶液 60 mL を加え、攪拌して溶解させた。測定温度を 25℃ に調整した後、滴定試薬として 0.1 N の NaOH 水溶液を用いて、滴定装置で滴定し、酸価を測定した。

[0131]

[表1]

シリカ分散剤	末端封止ポリエステルグラフト鎖	アミン価 (mmol/g)	酸価 (mmol/g)
P-1	有	0.75	0.50
P-2	有	0.90	0.50
P-3	有	1.10	0.50
P-4	無	1.10	0.50
P-5	有	0.00	0.50
P-6	有	1.10	0.00
P-7	有	0.50	0.50
P-8	無	0.20	0.39
P-9	有	0.65	0.50
P-10	有	0.75	0.25

\* P-5 のシリカ分散剤は、塩基性基を有さないポリウレタン樹脂からなる。

\* P-6 のシリカ分散剤は、酸性基を有さないポリウレタン樹脂からなる。

[0132] (実施例1)

—シリカ分散組成物溶液の組成—

- ・合成例1のポリウレタンバインダー溶液（固形分45質量%）・・・25.3質量部
- ・着色顔料：HELIOGEN BLUE D7086（BASF社製）・・・0.02質量部
- ・着色顔料：Pariotol Yellow D0960（BASF社製）・・・0.005質量部
- ・分散剤：シリカ分散剤P-1溶液（固形分20質量%）・・・1.51質量部
- ・重合性化合物：DCP-A（共栄社化学株式会社製）・・・4.67質量部
- ・開始剤：イルガキュア907（BASF社製）・・・0.51質量部
- ・増感剤：DETX-S（日本化薬株式会社製）・・・0.005質量部

- ・反応助剤：E A B - F（保土ヶ谷化学株式会社製）・・・0.017  
質量部
- ・硬化剤：メラミン（和光純薬工業株式会社製）・・・0.14 質量部
- ・熱架橋剤：エポトートY D F - 170（新日鐵化学株式会社製）・・・  
2.56 質量部
- ・シリカ微粒子：S O - C 2（アドマテックス社製）・・・21.5 質量  
部
- ・イオンラップ剤：I X E - 6107（東亜合成株式会社製）・・・0  
.7 質量部
- ・塗布助剤：メガファックF - 780F（D I C株式会社製、30質量%  
メチルエチルケトン溶液）・・・0.23 質量部
- ・エラストマー：エスペル1612（日立化成工業株式会社製）・・・1  
.09 質量部
- ・シクロヘキサノン（溶媒）・・・41.7 質量部

[0133] -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、上記の組成からなるシリカ分散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。

[0134] -基体への積層-

前記基体として、銅張積層板（スルーホールなし、銅厚み12  $\mu\text{m}$ ）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



た感光性積層体を調製した。

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

[0135] 得られた各感光性フィルム及び感光性積層体について、以下のようにして、溶融粘度、埋め込み性、現像性（未露光部）、解像性（露光下部）、絶縁性、及び耐熱衝撃性（TCI）の評価を行った。結果を表2に示す。

[0136] <溶融粘度の測定>

各感光性フィルムについて、レオメーター・VAR-1000型（レオロジカル株式会社製）を用いて、下記条件により溶融粘度の測定を行った。

—溶融粘度の測定条件—

直径20mmのプレートを用い歪0.005、周波数1Hzで溶融粘弾性を測定した。温度範囲を25℃～85℃とし、5℃/分の昇温速度で測定を行った。なお、表2中の溶融粘度は、70℃での値を示す。

[0137] <埋め込み性の評価>

L/S（ライン/スペース）=50μm/50μmの配線パターン間への感光層の埋め込み状態を、光学顕微鏡を用いて50倍～200倍の倍率で観察し、下記基準に基づいて評価した。

[評価基準]

○：感光性フィルムが、前記パターン回路とベースフィルムとの段差を埋め込み、前記感光性フィルムと前記回路付き銅張り積層板との間に隙間ができていない場合

△：前記感光性フィルムと上記回路付き銅張り積層板との間に隙間が生じている場合、又はパターン回路と感光性積層体との間に空気の泡等が生じている場合

×：溶融粘度が高すぎてラミネートできない場合

[0138] <現像性及び解像性の評価>

—現像性（現像時間、残渣）—

作製した各感光性積層体を室温（23℃）で55%RHにて10分間静置

した。得られた感光性積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上から、回路基板用露光機（EXM-1172、オーク製作所製）を用いて、直径 $50\mu\text{m}$ ～ $200\mu\text{m}$ の丸穴パターンを有するフォトマスク越しに $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光を行った。

この際の露光量は、前記感度の評価における前記感光性積層体の感光層を硬化させるために必要な光エネルギー量である。

室温にて10分間静置した後、前記感光性積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）を剥がし取った。前記銅張積層板上の感光層の全面に、現像液として $30^\circ\text{C}$ の1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧 $0.15\text{MPa}$ にてスプレーし、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した。

次に、銅張積層板上の感光層の全面に、現像液として $30^\circ\text{C}$ の1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧 $0.15\text{MPa}$ にて前記最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化領域を溶解除去した。以上により、現像性（現像時間、残渣）を下記基準で評価した。

#### －解像性－

得られた硬化樹脂パターン付き銅張積層板の表面を光学顕微鏡で観察し、パターンの丸穴底部に残渣が無いこと、パターン部の捲くれ・剥がれなどの異常が無いこと、かつスペース形成可能な最小の丸穴パターン直径を測定し、下記基準で解像性を評価した。

#### 〔現像性の評価基準〕

- ・ 現像時間については、前記最短現像時間で評価した。
- ・ 残渣については、目視により以下の基準で評価した。

○：残渣なし

△：若干壁及び底面に残渣が見られる

×：残渣が明確に見られる

#### 〔解像性の評価基準〕

○：直径90  $\mu\text{m}$ 以下の丸穴が解像可能で、解像性に優れている

△：直径200  $\mu\text{m}$ 以下の丸穴が解像可能で、解像性がやや劣る

×：丸穴が解像不可で、解像性が劣る

[0139] <絶縁性 (HAST)>

12  $\mu\text{m}$ 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  $\mu\text{m}$ /50  $\mu\text{m}$ 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ソルダーレジスト層を定法にて形成し、最適露光量(40  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ )で露光を行った。次いで、常温で1時間静置した後、30°Cの1質量%炭酸ナトリウム水溶液にて20秒間スプレー現像を行った。続いて、オーク製作所製紫外線照射装置を使用して1  $\text{J}/\text{cm}^2$ のエネルギー量で感光層に対する紫外線照射を行った。更に感光層を150°C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。

加熱後の評価用積層体の楕形電極間に電圧が印加されるように、ポリテトラフルオロエチレン製のシールド線をSn/Pbはんだによりそれらの楕形電極に接続した後、評価用積層体に50Vの電圧を印加した状態で、該評価用積層体を130°C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。その後の評価用積層体のソルダーレジストのマイグレーションの発生程度を100倍の金属顕微鏡により観察した。

[評価基準]

○：マイグレーションの発生が確認できず、絶縁性に優れる。

△：マイグレーションの発生が確認され、絶縁性にやや劣る。

×：電極間が短絡し、絶縁性に劣る。

[0140] <耐熱衝撃性(耐クラック性)(TCT)>

信頼性試験項目として、温度サイクル試験(TCT)によりクラック及び剥れ等の外観を評価した。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、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、以下の基準で耐熱衝撃性を評価した。

〔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

[0141] (実施例2～6及び比較例1～4)

実施例1において、表2に示すように、シリカ分散剤P-1を、シリカ分散剤P-2～P-10に代えた以外は、実施例1と同様にして、実施例2～6及び比較例1～4の感光性フィルム、感光性積層体、及び永久パターンを製造した。

得られた各感光性フィルム及び感光性積層体について、実施例1と同様にして、溶融粘度、埋め込み性、現像性（未露光部）、解像性（露光下部）、絶縁性、及び耐熱衝撃性（TC T）の評価を行った。結果を表2に示す。

[0142] [表2-1]

	シリカ分散剤	溶融粘度 (Pa·s)	埋め込み性	現像性(未露光部)		解像性 (露光下部)
				現像時間 (秒)	残渣(目視)	
実施例1	P-1	700	○	21	○	△
実施例2	P-2	500	○	20	○	○
実施例3	P-3	300	○	22	○	○
実施例4	P-4	450	○	16	○	△
実施例5	P-9	900	○	20	○	△
実施例6	P-10	700	○	23	△	△
比較例1	P-5	1500	×	23	×	×
比較例2	P-6	300	○	25	×	×
比較例3	P-7	1100	△	21	○	△
比較例4	P-8	1300	×	25	△	×

[表2-2]

	絶縁性	耐熱衝撃性 (TCT)
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○
実施例6	○	○
比較例1	×	×
比較例2	×	○
比較例3	○	△
比較例4	×	×

[0143] 本発明の態様としては、以下のとおりである。

<1> 酸性基及び塩基性基を少なくとも有するポリウレタン樹脂からなるシリカ分散剤と、シリカ微粒子と、熱架橋剤とを含有してなり、

前記シリカ分散剤のアミン価が0.65 mmol/g以上であることを特徴とするシリカ分散組成物である。

<2> 塩基性基が第3級アミノ基である前記<1>に記載のシリカ分散組成物である。

<3> 酸性基がカルボキシル基である前記<1>から<2>のいずれかに記載のシリカ分散組成物である。

<4> ポリウレタン樹脂が、側鎖及び末端の少なくともいずれかにグラフト鎖を有する前記<1>から<3>のいずれかに記載のシリカ分散組成物である。

<5> ポリウレタン樹脂の末端にポリエステルグラフト鎖を有する前記<4>に記載のシリカ分散組成物である。

<6> シリカ分散剤の酸価が0.3 mmol/g以上である前記<1>

から<5>のいずれかに記載のシリカ分散組成物である。

<7> ポリウレタン樹脂が、更に、重合性基を有する前記<1>から<6>のいずれかに記載のシリカ分散組成物である。

<8> ソルダレジスト用である前記<1>から<7>のいずれかに記載のシリカ分散組成物である。

<9> 更にバインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含有する前記<1>から<8>のいずれかに記載のシリカ分散組成物である。

<10> バインダーが、酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂である前記<9>に記載のシリカ分散組成物である。

<11> バインダーが、不飽和基含有ポリカルボン酸樹脂である前記<9>に記載のシリカ分散組成物である。

<12> バインダーが、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂である前記<9>に記載のシリカ分散組成物である。

<13> バインダーが、不飽和基及びカルボキシル基を含有する樹脂である前記<9>に記載のシリカ分散組成物である。

<14> バインダーが、ポリイミド前駆体である前記<9>に記載のシリカ分散組成物である。

<15> 前記<1>から<14>のいずれかに記載のシリカ分散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。

<16> 基体上に、前記<1>から<14>のいずれかに記載のシリカ分散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。

<17> 前記<1>から<14>のいずれかに記載のシリカ分散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。

<18> 前記<17>に記載の永久パターン形成方法により永久パターンが形成されることを特徴とするプリント基板である。

## 産業上の利用可能性

[0144] 本発明のシリカ分散組成物は、埋め込み性、耐熱衝撃性、現像性、絶縁性、及び露光部の解像性に優れた高性能な硬化膜を得ることができるので、ソルダーレジストに好適に用いることができる。

本発明のシリカ分散組成物からなるフィルムは、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。

## 請求の範囲

- [請求項1] 酸性基及び塩基性基を少なくとも有するポリウレタン樹脂からなるシリカ分散剤と、シリカ微粒子と、熱架橋剤とを含有してなり、前記シリカ分散剤のアミン価が $0.65 \text{ mmol/g}$ 以上であることを特徴とするシリカ分散組成物。
- [請求項2] 塩基性基が第3級アミノ基である請求項1に記載のシリカ分散組成物。
- [請求項3] 酸性基がカルボキシル基である請求項1から2のいずれかに記載のシリカ分散組成物。
- [請求項4] ポリウレタン樹脂が、側鎖及び末端の少なくともいずれかにグラフト鎖を有する請求項1から3のいずれかに記載のシリカ分散組成物。
- [請求項5] ポリウレタン樹脂の末端にポリエステルグラフト鎖を有する請求項4に記載のシリカ分散組成物。
- [請求項6] シリカ分散剤の酸価が $0.3 \text{ mmol/g}$ 以上である請求項1から5のいずれかに記載のシリカ分散組成物。
- [請求項7] ポリウレタン樹脂が、更に、重合性基を有する請求項1から6のいずれかに記載のシリカ分散組成物。
- [請求項8] ソルダーレジスト用である請求項1から7のいずれかに記載のシリカ分散組成物。
- [請求項9] 更にバインダー、重合性化合物、及び光重合開始剤を含有する請求項1から8のいずれかに記載のシリカ分散組成物。
- [請求項10] バインダーが、酸変性ビニル基含有ポリウレタン樹脂である請求項9に記載のシリカ分散組成物。
- [請求項11] 請求項1から10のいずれかに記載のシリカ分散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12] 請求項1から10のいずれかに記載のシリカ分散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。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051154

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L75/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, G03F7/004  
(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, C08G18/32(2006.01)n

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)

C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, G03F7/00-7/42,  
C08G18/00-18/87

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)

CA/REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-23143 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 31 January 1986 (31.01.1986), claims; table 3, synthesis example no.12 (Family: none)	1-12
A	WO 2010/068871 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims; description, page 23, line 4; pages 32 to 33, Dispersant 1 to 3 & EP 2358831 A1	1-12
A	JP 2005-513300 A (Akzo Nobel N.V.), 12 May 2005 (12.05.2005), claims; examples 1, 2 & WO 2003/056099 A1	1-12

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  
17 April, 2012 (17.04.12)

Date of mailing of the international search report  
01 May, 2012 (01.05.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/051154

## 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 2009-169383 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 July 2009 (30.07.2009), claims (particularly, claim 4); tables 1-1, 1-2 & US 2008/0318144 A1	1-12
A	JP 2010-37427 A (Tokai Carbon Co., Ltd.), 18 February 2010 (18.02.2010), claims; paragraphs [0156] to [0157], synthesis examples 1, 2 (Family: none)	1-12
A	CN 101747487 A (Jiangnan University), 23 June 2010 (23.06.2010), paragraph of Concrete Exploitation System (Family: none)	1-12
A	CN 101845217 A (Shaanxi University of Science & Technology), 29 September 2010 (29.09.2010), paragraph of Concrete Exploitation System (Family: none)	1-12
A	Anjie Dong, Guoling Hou, and Duoxian Sun, Properties of amphoteric polyurethane waterborne dispersions II. Macromolecular self-assembly behavior, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.226, No.2, 2003, p.276- 281	1-12
A	Yong Qiao, Shifeng Zhang, Ouya Lin, Liandong Deng, and Anjie Dong, Stabilized Micelles of Amphoteric Polyurethane Formed by Thermoresponsive Micellization in HCl Aqueous Solution, Langmuir, Vol.24, No7, 2008, p.3122- 3126	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08L75/04(2006.01)i, C08K3/36(2006.01)i, C09D175/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, C08G18/32(2006.01)n

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 (IPC))  
 Int.Cl. C08L1/00-101/16, C08K3/00-13/08, C09D1/00-201/10, G03F7/00-7/42, C08G18/00-18/87

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 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2012年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2012年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2012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)  
 CA/REGISTRY (STN)

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 61-23143 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1986.01.31, 特許請求の範囲, [第3表]の合成例No.12 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2010/068871 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2010.06.17, claims, 明細書第23頁第4行, 明細書第32~33頁の Dispersant.1~3 & EP 2358831 A1	1-12
A	JP 2005-513300 A (アクゾ ノーベル エヌ. ブイ. ) 2005.05.12, 特許請求の範囲, [実施例1], [実施例2] & WO 2003/056099 A1	1-12

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

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

国際調査を完了した日 17.04.2012	国際調査報告の発送日 01.05.2012
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 前田 孝泰 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J	9 4 5 6
---	--	-----	---------

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 2009-169383 A (株式会社リコー) 2009. 07. 30, 特許請求の範囲 (特に請求項4), [表1-1], [表1-2] & US 2008/0318144 A1	1-12
A	JP 2010-37427 A (東海カーボン株式会社) 2010. 02. 18, 特許請求の範囲, [0156]~[0157]の合成1, 2 (ファミリーなし)	1-12
A	CN 101747487 A (江南大学) 2010. 06. 23, 具体実施方式の欄 (ファミリーなし)	1-12
A	CN 101845217 A (陝西科技大学) 2010. 09. 29, 具体実施方式の欄 (ファミリーなし)	1-12
A	Anjie Dong, Guoling Hou, and Duoxian Sun, Properties of amphoteric polyurethane waterborne dispersions II. Macromolecular self-assembly behavior, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.226, No.2, 2003, p. 276-281	1-12
A	Yong Qiao, Shifeng Zhang, Ouya Lin, Liandong Deng, and Anjie Dong, Stabilized Micelles of Amphoteric Polyurethane Formed by Thermoresponsive Micellization in HCl Aqueous Solution, Langmuir, Vol.24, No7, 2008, p. 3122-3126	1-12