

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-198361

(P2012-198361A)

(43) 公開日 平成24年10月18日(2012.10.18)

| (51) Int.Cl.                          | F I            | テーマコード (参考) |
|---------------------------------------|----------------|-------------|
| <b>G03F 7/004 (2006.01)</b>           | G03F 7/004 504 | 2H125       |
| <b>G03F 7/027 (2006.01)</b>           | G03F 7/004 501 | 4J127       |
| <b>C08F 290/14 (2006.01)</b>          | G03F 7/027 513 | 5E314       |
| <b>H05K 3/28 (2006.01)</b>            | C08F 290/14    |             |
|                                       | H05K 3/28 D    |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全 40 頁) 最終頁に続く |                |             |

(21) 出願番号 特願2011-62013 (P2011-62013)  
 (22) 出願日 平成23年3月22日 (2011.3.22)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 100107515  
 弁理士 廣田 浩一  
 (74) 代理人 100107733  
 弁理士 流 良広  
 (74) 代理人 100115347  
 弁理士 松田 奈緒子  
 (72) 発明者 南 一守  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 富澤 秀樹  
 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地  
 富士フイルム株式会社内  
 最終頁に続く

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

(57) 【要約】

【課題】 解像性、埋め込み性、耐熱衝撃性、及び電気絶縁性の全てが優れる感光性組成物、並びに、該感光性組成物を用いた感光性フィルム、永久パターン形成方法、永久パターン、及びプリント基板の提供。

【解決手段】 分散剤と、無機充填剤と、バインダーと、エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを含有し、前記分散剤が、リン酸エステル基を有する分散剤である感光性組成物である。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

分散剤と、無機充填剤と、バインダーと、エチレン性不飽和基を 2 以上有する重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを含有し、

前記分散剤が、リン酸エステル基を有する分散剤であることを特徴とする感光性組成物

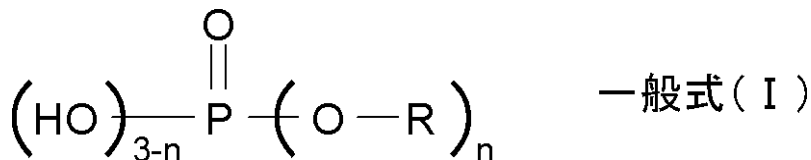
## 【請求項 2】

無機充填剤が、シリカである請求項 1 に記載の感光性組成物。

## 【請求項 3】

リン酸エステル基を有する分散剤が、下記一般式 (I) で表されるリン酸エステル及びその塩の少なくともいずれかである請求項 1 から 2 のいずれかに記載の感光性組成物。

## 【化 1】

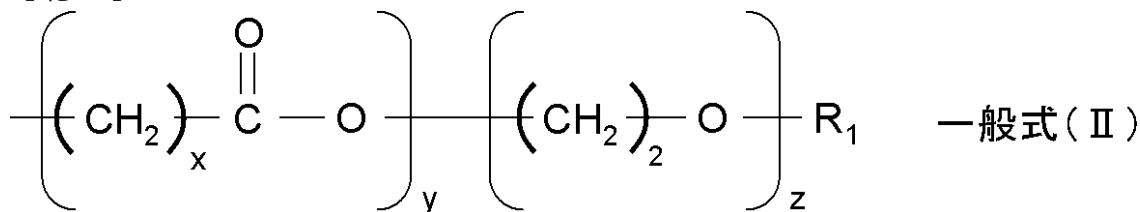


ただし、前記一般式 (I) 中、R は、カルボン酸エステル基及びウレタン基の少なくともいずれかを少なくとも 1 個、並びにエーテル酸素原子を少なくとも 1 個有する基を表す。n は、1 ~ 2 の整数である。n が 2 の場合、R は、同一であってもよく、異なってもよい。

## 【請求項 4】

一般式 (I) 中の R が、下記一般式 (II) で表される基である請求項 3 に記載の感光性組成物。

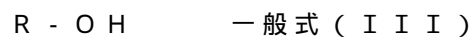
## 【化 2】



ただし、前記一般式 (II) 中、R<sub>1</sub> は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。x は、4 ~ 5 の整数を表す。y は、2 ~ 15 の整数を表す。z は、3 ~ 15 の整数を表す。

## 【請求項 5】

リン酸エステル基を有する分散剤が、1 リン酸当量のエステル生成リン化合物と 1 当量 ~ 2 当量の下記一般式 (III) で表される化合物とを反応させることによって製造されるリン酸エステル及びその塩の少なくともいずれかである請求項 1 から 3 のいずれかに記載の感光性組成物。



ただし、前記一般式 (III) 中、R は、カルボン酸エステル基及びウレタン基の少なくともいずれかを少なくとも 1 個、並びにエーテル酸素原子を少なくとも 1 個有する基を表す。

## 【請求項 6】

一般式 (III) 中の R が、下記一般式 (II) で表される基である請求項 5 に記載の感光性組成物。

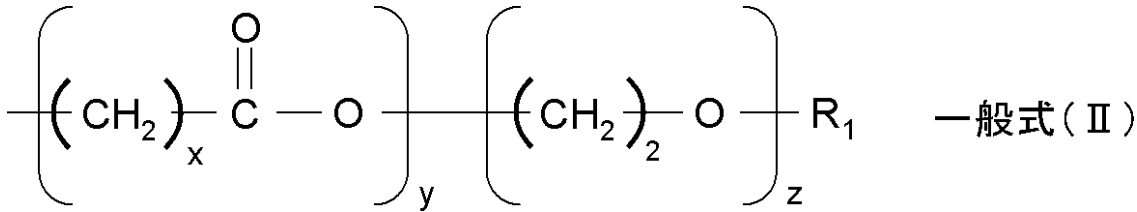
10

20

30

40

【化 3】



ただし、前記一般式(II)中、 $\text{R}_1$ は、炭素数1~4のアルキル基を表す。 $x$ は、4~5の整数を表す。 $y$ は、2~15の整数を表す。 $z$ は、3~15の整数を表す。

【請求項7】

リン酸エステル基を有する分散剤が、リン酸エステルの塩である請求項1から6のいずれかに記載の感光性組成物。

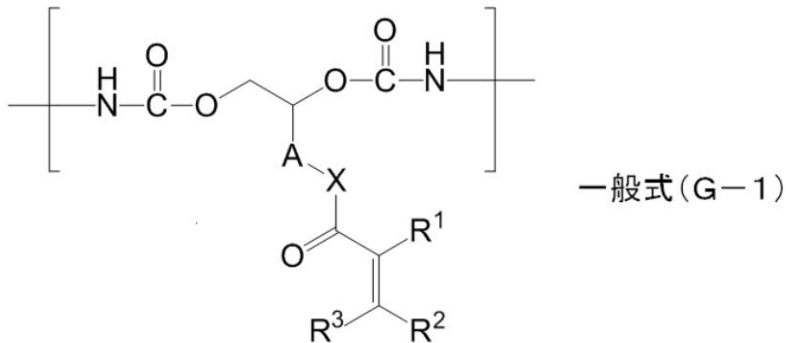
【請求項8】

バインダーが、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂である請求項1から7のいずれかに記載の感光性組成物。

【請求項9】

酸変性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(G-1)で表される構造単位を有する請求項8に記載の感光性組成物。

【化 4】



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

【請求項10】

支持体と、該支持体上に感光層とを少なくとも有してなり、前記感光層が、請求項1から9のいずれかに記載の感光性組成物からなることを特徴とする感光性フィルム。

【請求項11】

請求項1から9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12】

請求項11に記載の永久パターン形成方法により形成されることを特徴とする永久パターン。

【請求項13】

請求項11に記載の永久パターン形成方法により永久パターンが形成されることを特徴とするプリント基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、感光性組成物、感光性フィルム、永久パターン形成方法、永久パターン、及びプリント基板に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子部品モジュールの小型化、及び高密度化に対応するため、ガラス繊維とエポキシ樹脂とから成る絶縁基板の表面に低抵抗金属である銅や金等を用いて薄膜形成法により配線導体層を形成した、いわゆるプリント基板が電子部品モジュールに用いられるようになってきている。また、このプリント基板も、より高密度配線化が可能なビルドアップ配線基板へ変わりつつある。

【0003】

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

【0004】

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

【0005】

ソルダーレジスト層に用いられる材料には、耐熱衝撃性(TCT)、電気絶縁性(HAST)が求められるため、これらの改良が求められている。

【0006】

耐熱衝撃性(TCT)、及び電気絶縁性(HAST)を向上させるために、無機充填剤を高充填する技術が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

しかしながら、無機充填剤を高充填すると塗布液が増粘して、塗布適性が十分でなく、スクリーン印刷を行うことができないという問題がある。また、場合によっては、無機充填剤が分散できず、かえって耐熱衝撃性(TCT)、及び電気絶縁性(HAST)を低下させる場合もある。更に、フィルム状にして配線導体層上にラミネートする場合に、フィルムの熔融粘度が高く、配線間への埋め込み性が十分ではないという問題がある。

【0007】

そこで、無機充填剤を分散剤により分散することが検討されている。例えば、エポキシ樹脂とシリカと水酸化アルミニウムとを含有する主剤と、酸無水物硬化剤と硬化促進剤とリン酸エステル系湿潤、分散剤とを含有し無機充填剤を含有しない硬化剤と、からなる注形用エポキシ樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献2参照)。

しかし、この提案の技術は、光により硬化が行われるものではなく、ソルダーレジストに用いる感光性組成物として必要な解像性が得られない。

【0008】

また、ビスフェノール型エポキシ樹脂及び不飽和モノカルボン酸の反応物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物とを反応させて得られる紫外線硬化樹脂と、多官能エポキシ樹脂と、分子内に残存する二重結合部位の一部をエポキシ化したポリブタジエンと、光硬化成分と熱硬化成分とを併せ持つエポキシ化合物と、光重合開始剤と、フィラーと、リン酸エステル系分散剤とを含有する多層プリント配線板用絶縁性樹脂組成物が提案されている(例えば、特許文献3参照)。この提案の技術では、前記エポキシ化合物として、3,4-エポキシクロヘキシルメチルメタクリレートが用いられている。

しかし、この提案の技術では、ソルダーレジストに用いる感光性組成物に要求される解

10

20

30

40

50

像性が十分ではないという問題がある。

【0009】

したがって、解像性、埋め込み性、耐熱衝撃性、及び電気絶縁性の全てが優れる感光性組成物、並びに、該感光性組成物を用いた感光性フィルム、永久パターン形成方法、永久パターン、及びプリント基板の提供が求められているのが現状である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2006-188622号公報

【特許文献2】特許第3872038号公報

【特許文献3】特開平11-214813号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、解像性、埋め込み性、耐熱衝撃性、及び電気絶縁性の全てが優れる感光性組成物、並びに、該感光性組成物を用いた感光性フィルム、永久パターン形成方法、永久パターン、及びプリント基板の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

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、

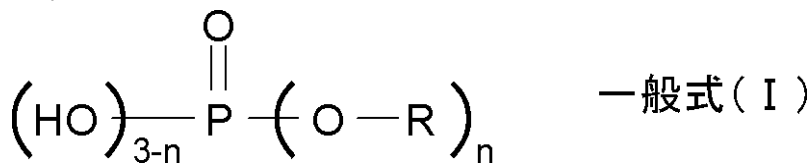
<1> 分散剤と、無機充填剤と、バインダーと、エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを含有し、

前記分散剤が、リン酸エステル基を有する分散剤であることを特徴とする感光性組成物である。

<2> 無機充填剤が、シリカである前記<1>に記載の感光性組成物である。

<3> リン酸エステル基を有する分散剤が、下記一般式(I)で表されるリン酸エステル及びその塩の少なくともいずれかである前記<1>から<2>のいずれかに記載の感光性組成物である。

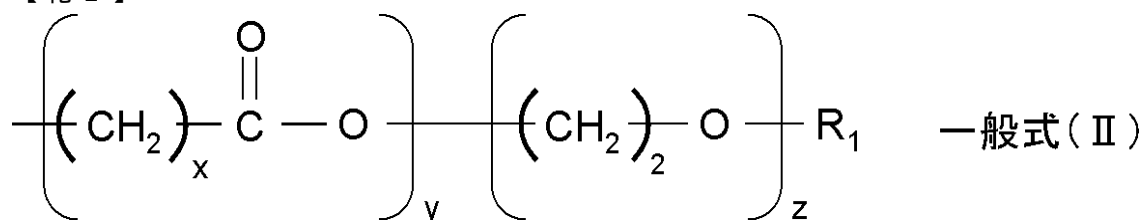
【化1】



ただし、前記一般式(I)中、Rは、カルボン酸エステル基及びウレタン基の少なくともいずれかを少なくとも1個、並びにエーテル酸素原子を少なくとも1個有する基を表す。nは、1~2の整数である。nが2の場合、Rは、同一であってもよく、異なってもよい。

<4> 一般式(I)中のRが、下記一般式(II)で表される基である前記<3>に記載の感光性組成物である。

【化2】



ただし、前記一般式(II)中、R<sub>1</sub>は、炭素数1~4のアルキル基を表す。xは、4~5の整数を表す。yは、2~15の整数を表す。zは、3~15の整数を表す。

<5> リン酸エステル基を有する分散剤が、1リン酸当量のエステル生成リン化合物

10

20

30

40

50

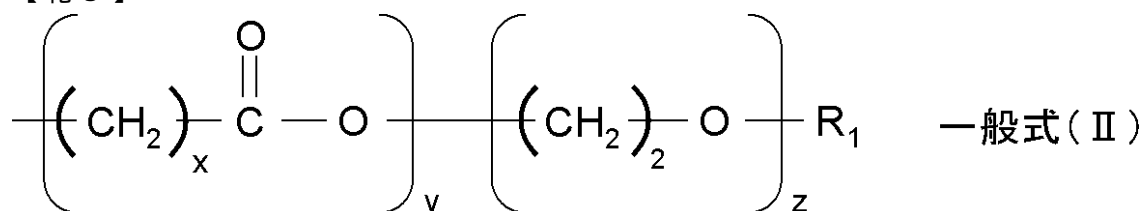
と1当量～2当量の下記一般式(III)で表される化合物とを反応させることによって製造されるリン酸エステル及びその塩の少なくともいずれかである前記<1>から<3>のいずれかに記載の感光性組成物である。

R-OH 一般式(III)

ただし、前記一般式(III)中、Rは、カルボン酸エステル基及びウレタン基の少なくともいずれかを少なくとも1個、並びにエーテル酸素原子を少なくとも1個有する基を表す。

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

【化3】



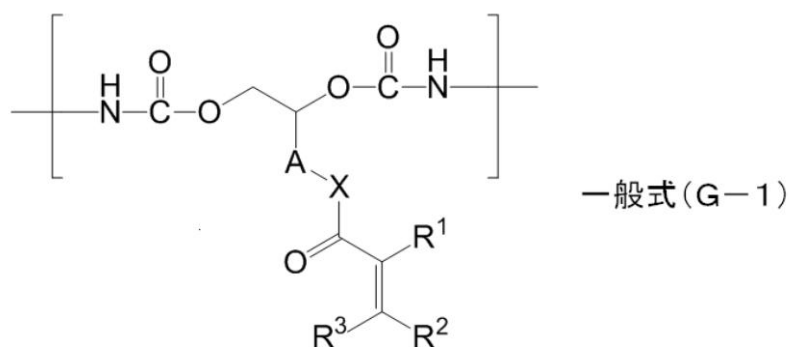
ただし、前記一般式(II)中、R<sub>1</sub>は、炭素数1～4のアルキル基を表す。xは、4～5の整数を表す。yは、2～15の整数を表す。zは、3～15の整数を表す。

<7> リン酸エステル基を有する分散剤が、リン酸エステルの塩である前記<1>から<6>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<8> バインダーが、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂である前記<1>から<7>のいずれかに記載の感光性組成物である。

<9> 酸変性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(G-1)で表される構造単位を有する前記<8>に記載の感光性組成物である。

【化4】



ただし、前記一般式(G-1)中、R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>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<sup>1 2</sup>)-のいずれかを表し、前記R<sup>1 2</sup>は、水素原子及び1価の有機基のいずれかを表す。

<10> 支持体と、該支持体上に感光層とを少なくとも有してなり、

前記感光層が、前記<1>から<9>のいずれかに記載の感光性組成物からなることを特徴とする感光性フィルムである。

<11> 前記<1>から<9>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。

<12> 前記<11>に記載の永久パターン形成方法により形成されることを特徴とする永久パターンである。

<13> 前記<11>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。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によると、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、解像性、埋め込み性、耐熱衝撃性、及び電気絶縁性の全てが優れる感光性組成物、並びに、該感光性組成物を用いた感光性フィルム、永久パターン形成方法、永久パターン、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】

## 【0014】

(感光性組成物)

本発明の感光性組成物は、分散剤と、無機充填剤と、バインダーと、エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物と、光重合開始剤と、熱架橋剤とを少なくとも含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有する。

## 【0015】

<分散剤>

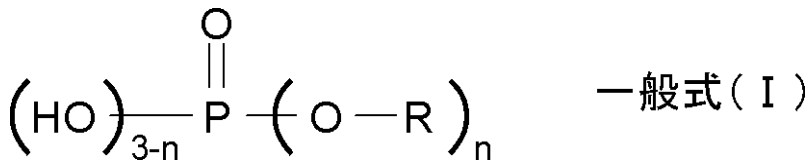
前記分散剤は、リン酸エステル基を有する分散剤である。

前記リン酸エステル基を有する分散剤としては、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、埋め込み性に優れる点で、下記一般式(I)で表されるリン酸エステル及びその塩の少なくともいずれかが好ましい。

## 【0016】

- 一般式(I)で表されるリン酸エステル及びその塩 -

【化5】



ただし、前記一般式(I)中、Rは、カルボン酸エステル基(-COO-)及びウレタン基(-NHCOO-)の少なくともいずれかを少なくとも1個、並びにエーテル酸素原子(-O-)を少なくとも1個有する基を表す。nは、1~2の整数である。nが2の場合、Rは、同一であってもよく、異なってもよい。

## 【0017】

前記R基としては、例えば、ポリエーテル-ポリエステル類、ポリエーテル-ポリウレタン類、ポリエーテル-ポリエステル-ポリウレタン類などから末端水酸基を除いた基などが挙げられる。それぞれの基は、ブロックに又はランダムにアレンジされる。製造が簡単であり、且つ広い相溶性を発揮しうる点から、ブロック構造が好ましい。

## 【0018】

また、前記Rとしては、カルボン酸エステル基及びウレタン基の少なくともいずれかを含有オキシアルキル化一価アルコールの残基が好ましく、C1~C4オキシアルキル化された、カルボン酸エステル基及びウレタン基の少なくともいずれかを含有一価アルコールの残基がより好ましく、カルボン酸エステル基及びウレタン基の少なくともいずれかを含有エトキシ化一価アルコールの残基が特に好ましい。

## 【0019】

前記R基は、更に、例えば、カルボン酸アミド基、又は尿素基のような他の酸素及び窒素を含有する基をより少量含有することもできる。しかしながら、基本的には、そのような付加的な基は、前記R基1個あたり1個以下であることが好ましい。

## 【0020】

前記カルボン酸エステル基及び/又はウレタン基の数に対する前記エーテル酸素原子の数の比としては、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、前者：後者=1：20~20：1が好ましく、1：10~10：1がより好ましく、1：5~5：1が特に好ましい。

## 【0021】

10

20

30

40

50

前記 R 基の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、200～10,000が好ましく、300～5,000がより好ましく、400～2,000が特に好ましい。前記 R 基の平均分子量は、前記一般式(1)で表されるリン酸エステル又はその塩の製造において用いられる出発物質の分子量によって決定できる。また、最終物質から、ROH基の加水分解(hydrolytic cleavage)を行うことでも決定できる。

【0022】

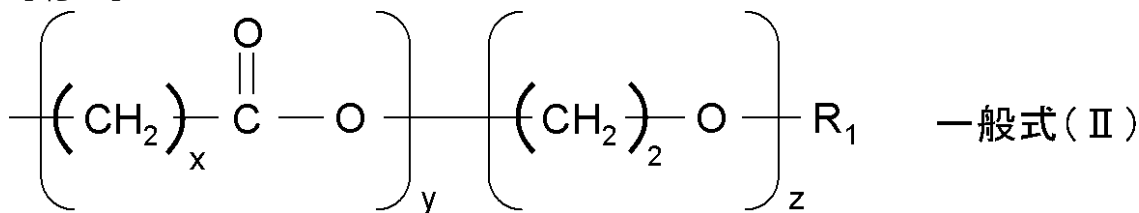
前記一般式(I)で表されるリン酸エステルとしては、前記 R 基において、エーテル酸素原子及びカルボン酸エステル基合計10個あたり1個以下のウレタン基があるリン酸エステルが好ましく、エーテル酸素原子及びカルボン酸エステル基合計20個あたり1個以下のウレタン基があるリン酸エステルがより好ましく、前記 R 基が実質的にウレタン基を含まないリン酸エステルが特に好ましい。

10

【0023】

更には、前記 R は、下記一般式(II)で表される基であることが特に好ましい。

【化6】



20

ただし、前記一般式(II)中、R<sub>1</sub>は、炭素数1～4のアルキル基を表す。xは、4～5の整数を表す。yは、2～15の整数を表す。zは、3～15の整数を表す。

【0024】

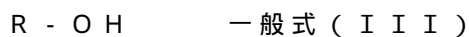
前記リン酸エステルの塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アミン塩、ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩などが挙げられる。

これらの中でも、埋め込み性に優れる点で、マグネシウム塩、カルシウム塩が好ましく、マグネシウム塩とカルシウム塩との混合塩がより好ましい。

【0025】

- 一般式(I)で表されるリン酸エステル又はその塩の製造方法 -

前記一般式(I)で表されるリン酸エステルは、例えば、1リン酸当量のエステル生成リン化合物と1当量～2当量の下記一般式(III)で表される化合物とを反応させることによって製造できる。



ただし、前記一般式(III)中、Rは、カルボン酸エステル基(-COO-)及びウレタン基(-NHCOO-)の少なくともいずれかを少なくとも1個、並びにエーテル酸素原子(-O-)を少なくとも1個有する基を表す。

前記一般式(I)で表されるリン酸エステルにおいては、相違する前記 R 基が含まれることも可能である。即ち、前記一般式(I)中のnが2を表す場合は、前記 R 基は同じであってもよいし、相違していてもよい。

40

相違する前記 R 基を有する前記リン酸エステル又はその塩を製造する場合には、最初、モノエステルを製造するために1リン酸当量のエステル生成リン化合物を1当量の前記一般式(III)で表される化合物である第一化合物と反応させ、続いて該モノエステルと、追加当量の前記一般式(III)で表される化合物である第二化合物(前記 R は、第一化合物のものとは違う)とを反応させる。そうすることにより、相違する前記 R 基を有する前記リン酸エステルを製造することができる。また、1リン酸当量のエステル生成リン化合物と、前記一般式(III)で表される化合物であって前記 R が違った構造を有する種々の化合物の混合物とを反応させることでも、相違する前記 R 基を有する前記リン酸エステルを製造することができる。

50



## 【 0 0 2 6 】

前記一般式 ( I ) で表されるリン酸エステルの製造において、出発物質としてポリリン酸類を使用した場合、リン酸モノエステル類に加えて、様々な量のピロリン酸モノエステル類及びポリリン酸モノエステル類が一次生成物として生成する。特に、過剰の、より高く縮合されたポリリン酸類を使った場合そうである ( ホウベン - ウェル、X I I / 2、1 4 7 頁参照 )。これらはしばしば粉末状にした固体中に存在する水や湿気と反応して一般式 ( I ) で表されるリン酸エステルを生成する。

## 【 0 0 2 7 】

- - エステル生成リン化合物 - -

前記エステル生成リン化合物とは、ヒドロキシ化合物との反応によってリン酸エステルを生成することのできるリン化合物を指す。前記エステル生成リン化合物としては、例えば、オキシ塩化リン、五酸化リン ( 無水リン酸 )、ポリリン酸、アセチルホスフェートなどが挙げられる。また、西独特許公開第 2 , 7 2 6 , 8 5 4 号明細書に記載されているものが挙げられる。前記エステル生成リン化合物としては、五酸化リン、ポリリン酸が好ましい。

10

## 【 0 0 2 8 】

- - 一般式 ( I I I ) で表される化合物 - -

前記一般式 ( I I I ) で表さ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るが、前記 R が、前記一般式 ( I I ) で表される基であることが好ましい。

20

## 【 0 0 2 9 】

前記一般式 ( I I I ) で表される化合物としては、ポリエーテル - ポリエステル類、ポリエーテル - ポリウレタン類、ポリエーテル - ポリエステル - ポリウレタン類などが挙げられる。それぞれの基は、ブロックに又はランダムにアレンジされる。製造が簡単であり、且つ広い相溶性を発揮しうる点から、ブロック構造が好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

- - - ポリエーテル - ポリエステル類 - - -

前記ポリエーテル - ポリエステル類としては、プロピオラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン、これらの置換誘導体、これらの混合物のようなラクトンを出発原料とし、モノヒドロキシポリエーテルで重合することによって得られるポリエーテル - ポリエステル類が好ましい。

30

前記モノヒドロキシポリエーテルを得るためのアルコキシル化の出発原料としては、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 ~ 30 の炭素数を持つ一価アルコールを用いることができる。前記 1 ~ 30 の炭素数を持つ一価アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、n - ブタノール、シクロヘキサノール、フェニルエタノール、ネオペンチルアルコール、フッ素化アルコールなどが挙げられる。

前記モノヒドロキシポリエーテルの分子量としては、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、100 ~ 5 , 000 が好ましい

前記ラクトンの重合は、例えば、欧州特許公開第 1 5 4 , 6 7 8 号明細書に記載されているような公知の方法によって行なわれ、例えば、温度約 80 ~ 180 で p - トルエンスルホン酸又はジブチルスズジラウレートによって開始される。

40

## 【 0 0 3 1 】

前記ポリエーテル - ポリエステル類の他の例としては、例えば、前記モノヒドロキシポリエーテルの存在下でグリコールと二塩基酸の縮合によってえられるものが挙げられる。ジヒドロキシ化合物類の生成は、対応する化学量論的な量の前記モノヒドロキシポリエーテルを使うことによって抑制することができる。

ポリエステル類を製造するために従来から使われている化合物類、例えば、西独特許公開第 2 , 7 2 6 , 8 5 4 号明細書記載のものが、ジオール類 ( グリコール ) 及び二塩基カルボン酸類 ( 二塩基酸 ) として使用することができる。

50

ジ - 、トリ - 、又はポリアルキレングリコール類のようなエーテル基を含む二価アルコールを使う場合は、例えば、欧州特許公開第 1 5 4 , 6 7 8 号明細書に記載されているようなポリエーテル基を含まない出発アルコールを使用することもできる。

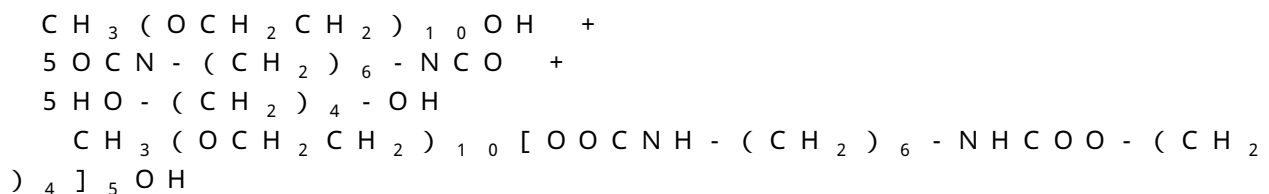
ほかの例として、分子量をコントロールするために前記モノヒドロキシポリエーテルの存在下でオキシカルボン酸の縮合によって製造できるポリエーテル - ポリエステル類がある。モノヒドロキシ - 官能性ポリエステルアルコキシル化によって得ることができるポリエステル - ポリエーテル類もまた使用できる。

【 0 0 3 2 】

- - - ポリエーテル - ポリウレタン類、及びポリエーテル - ポリエステル - ポリウレタン類 - - -

10

前記一般式 ( I I I ) で表される化合物は、前記モノヒドロキシポリエーテルの存在下でジイソシアナート化合物のジヒドロキシ化合物への付加反応によって得ることのできるポリエーテル - ポリウレタン類、ポリエーテル - ポリエステル - ポリウレタン類であってもよい。反応は、例えば、以下に示す式にしたがって起こる。



【 0 0 3 3 】

20

上記のようなウレタン基含有化合物類を生成するためのジヒドロキシ化合物としては、例えば、欧州特許公開第 2 7 0 , 1 2 6 号明細書に記載されているように、ジオール類、好ましくは炭素数 2 ~ 1 2 のジオール類が挙げられる。また、好ましくは分子量 2 , 0 0 0 までのポリオキシアルキレングリコール類及び / 又はジヒドロキシ官能性ポリエステル類が挙げられる。

【 0 0 3 4 】

ジ - 、トリ - 又はポリアルキレングリコール類のようなエーテル基を含むジヒドロキシ化合物類を使用する場合は、前記モノヒドロキシポリエーテルの代わりに、出発アルコール類としては、モノヒドロキシ官能性ポリエステル、好ましくは分子量が 2 , 0 0 0 以下のものである。また、他の脂肪族一価アルコール、環状脂肪族一価アルコール、芳香族一価アルコール等が挙げられ、好ましくは 1 ~ 2 0 の炭素数のものである。

30

【 0 0 3 5 】

前記ジイソシアナート化合物としては、例えば、炭素数 4 ~ 1 5 の脂肪族ジイソシアナート化合物、炭素数 4 ~ 1 5 の環状脂肪族ジイソシアナート化合物、炭素数 4 ~ 1 5 の芳香族ジイソシアナート化合物などが挙げられる。

前記ジイソシアナート化合物としては、具体的には例えば、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、ドデカメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、トルエンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、メチレン - ビス - ( 4 - シクロヘキシルジイソシアナート )、1 , 4 - シクロヘキサン - ビス - ( メチルイソシアナート ) などが挙げられる。

40

【 0 0 3 6 】

- - 反応 - -

前記エステル生成リン化合物と前記一般式 ( I I I ) で表される化合物との反応は、溶媒なしで温度約 1 0 0 までで行なわれることが好ましい。しかしながら該反応は、例えば、欧州特許公開第 1 9 3 , 0 1 9 号明細書に記載されているように適当な不活性溶媒の存在下で行うこともできる。

【 0 0 3 7 】

- - リン酸エステルの塩 - -

前記リン酸エステルの塩は、前記リン酸エステルに残存する酸基を介して生成すること

50

ができる。

前記リン酸エステル塩は、有機塩基、無機塩基などとの中和によるエステル化の反応により得ることができる。

前記有機塩基としては、例えば、第一アミン類、第二アミン類、第三アミン類、及び米国特許第4,698,099号明細書に記載されているようなアミノアルコール類などが挙げられる。

前記無機塩基としては、例えば、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ などが挙げられる。

【0038】

前記リン酸エステル及びその塩としては、市販品を用いることができる。前記市販品としては、ディスパーBYK-103、ディスパーBYK-110、ディスパーBYK-111、ディスパーBYK-180（いずれも、ビッケミー社製）、ソルスパス41000（ルーブリゾール社製）、Efk-a-8512（BASF社製）などが挙げられる。

【0039】

前記リン酸エステル基を有する分散剤の前記無機充填剤に対する含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記無機充填剤の表面積 $1\text{m}^2$ あたり $0.1\text{mg} \sim 10\text{mg}$ が好ましく、 $1\text{mg} \sim 3\text{mg}$ がより好ましい。

前記含有量が、 $0.1\text{mg}$ 未満であると、無機充填剤の分散性が不十分となることがあり、 $10\text{mg}$ を超えると、フィルムのタック性が悪化することがある。一方、前記含有量が、前記より好ましい範囲内であると、分散性とタック性の両立という点で有利である。

【0040】

<無機充填剤>

前記無機充填剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、シリカなどが挙げられる。前記無機充填剤がシリカであることにより、硬化膜の耐熱性を向上させるとともに、分散性が良好となり、感光性組成物の粘度を好適な範囲に維持することができ、好適な塗布適性が得られる。

【0041】

前記シリカとしては、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。

【0042】

前記無機充填剤の平均粒径( $d_{50}$ )としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $0.05\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.2\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ が特に好ましい。

前記無機充填剤の平均粒径( $d_{50}$ )が、 $0.05\mu\text{m}$ 未満であると、塗布粘度が高くなってしまふことがあり、 $5\mu\text{m}$ 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、前記無機充填剤の平均粒径( $d_{50}$ )が、前記特に好ましい範囲内であると、塗布粘度と硬化膜の平滑性や耐熱性の点で有利である。

なお、前記無機充填剤の平均粒径( $d_{50}$ )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、サイズ分布解析手法をキュムラント法及び/又はヒストグラム法として、測定することができる。

【0043】

前記無機充填剤の感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30質量%以上が好ましく、30質量%~95質量%がより好ましく、35質量%~80質量%が特に好ましい。

前記含有量が、30質量%未満であると、耐熱衝撃性、及びはんだ耐熱性が不十分となることがある。前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、分散性とTCT特性及びはんだ耐熱性のバランスを維持することができる点で有利である。

【0044】

10

20

30

40

50

## &lt; バインダー &gt;

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、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂、酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂、エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂、ポリイミド前駆体などが挙げられる。これらの中でも、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂が、埋め込み性、電気絶縁性、及び耐熱衝撃性により優れる点で好ましい。これは、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂とリン酸エステル基を有する分散剤との相溶性が良いことが影響していると考えられる。

## 【 0 0 4 5 】

- 酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂 -

10

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂としては、酸基であるカルボキシル基とエチレン性不飽和基とを有するポリウレタン樹脂であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記酸基としては、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、カルボキシル基が挙げられる。

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、例えば、ビニル基などが挙げられる。

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

20

## 【 0 0 4 6 】

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂としては、例えば、( i ) 側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂、( 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エチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂などが挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

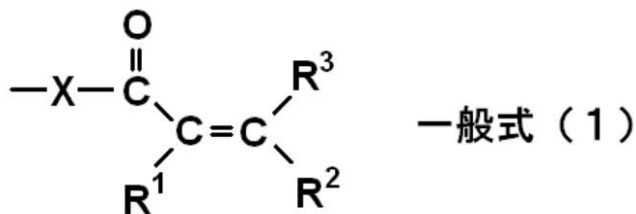
- ( i ) 側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂 -

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、その側鎖に、下記一般式 ( 1 ) ~ ( 3 ) で表される官能基のうち少なくとも1つを有するものが挙げられる。

30

## 【 0 0 4 8 】

【化7】



## 【 0 0 4 9 】

40

前記一般式 ( 1 ) 中、 $R^1 \sim R^3$  は、それぞれ独立に水素原子又は1価の有機基を表す。

前記 $R^1$ としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、メチル基が好ましい。

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

50

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。

## 【0050】

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

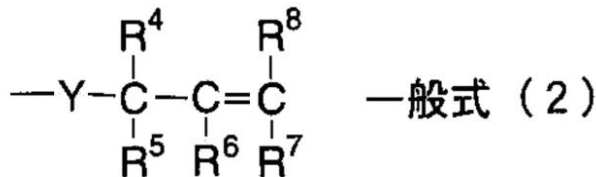
10

## 【0051】

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。

## 【0052】

## 【化8】



20

## 【0053】

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

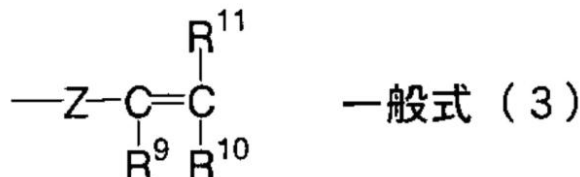
30

## 【0054】

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

## 【0055】

## 【化9】



40

## 【0056】

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

前記 $R^9$ としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子又は置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジ

50

カル反応性が高い点で、水素原子、メチル基が好ましい。

前記  $R^{10}$  及び  $R^{11}$  としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

10

【0057】

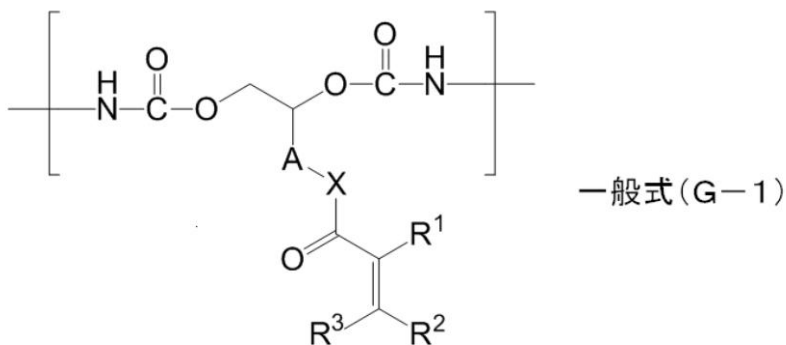
ここで、導入し得る置換基としては、前記一般式(1)と同様のものなどが例示される。また、前記一般式(3)中、Zは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ 、又は置換基を有してもよいフェニレン基を表す。前記  $R^{13}$  としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。これらの中でも、ラジカル反応性が高い点で、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。

【0058】

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂としては、下記一般式(G-1)で表される構造単位を有することが、解像性、絶縁信頼性の点で好ましい。

20

【化10】



30

ただし、前記一般式(G-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。

【0059】

前記一般式(G-1)中の  $R^1$  の1価の有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、などが挙げられる。前記一般式(G-1)中の  $R^1$  としては、水素原子、メチル基が好ましい。

40

【0060】

前記一般式(G-1)中の  $R^2$ 、及び  $R^3$  の1価の有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、などが挙げられる。

前記一般式(G-1)中の  $R^2$ 、及び  $R^3$  としては、水素原子が好ましい。

【0061】

前記一般式(G-1)中のAとしては、2価の有機残基であれば、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、置換基を有していてもよい2価のアルキレン基などが挙げられる。前記2価の有機残基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などが挙げられる。これらの中でもメチレン基

50

が好ましい。

【0062】

前記一般式 (G - 1) 中の X としては、酸素原子が好ましい。

【0063】

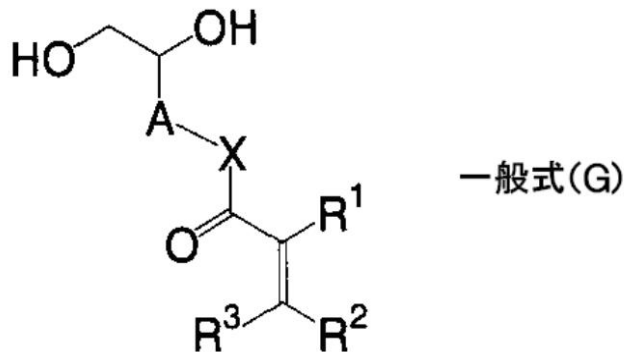
前記一般式 (G - 1) 中の  $R^{1,2}$  の 1 価の有機基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、置換基を有してもよいアルキル基、などが挙げられる。これらの中でも、メチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。

【0064】

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂に、前記一般式 (G - 1) で表される構造単位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、ジイソシアネート化合物と、下記一般式 (G) で表される化合物とを反応させる方法が挙げられる。

10

【化11】



20

ただし、前記一般式 (G) 中、 $R^1 \sim R^3$ 、A、及び X は、前記一般式 (G - 1) 中の  $R^1 \sim R^3$ 、A、及び X と同じである。

【0065】

前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂は、下記一般式 (4) で表されるジイソシアネート化合物の少なくとも 1 種と、下記一般式 (5) で表されるジオール化合物の少なくとも 1 種と、の反応生成物で表される構造単位を基本骨格とするポリウレタン樹脂である。

30

【0066】

$\text{OCN} - X^0 - \text{NCO}$  . . . 一般式 (4)

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

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

【0067】

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

40

【0068】

前記一般式 (4) で表されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、トリイソシアネート化合物とエチレン性不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物 1 当量とを付加反応させることにより得ることできるジイソシアネート化合物などが挙げられる。

【0069】

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

50

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。

【0070】

前記エチレン性不飽和基を有する単官能のアルコール又は前記単官能のアミン化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2005-250438号公報の段落「0037」～「0040」に記載された化合物などが挙げられる。

【0071】

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

10

【0072】

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

20

【0073】

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などが挙げられる。



前記一般式(6)中、 $\text{L}^1$ は、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、及びハロゲン基のいずれかが好ましい。)を有していてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。必要に応じて、 $\text{L}^1$ は、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基のいずれかを有していてもよい。

30

【0074】

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'-ジメチルピフェニル-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。

40

【0075】

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

50



化合物、ポリカーボネートジオール化合物等の高分子ジオール化合物；エチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の低分子ジオール化合物；エチレン性不飽和基を有するジオール化合物；カルボン酸基を有するジオール化合物などが挙げられる。

【0076】

ここで、ポリウレタン樹脂の側鎖にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、前述の方法の他に、ポリウレタン樹脂製造の原料として、側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物を用いる方法も好ましい。前記側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物は、例えば、トリメチロールプロパンモノアリルエーテルのように市販されているものでもよいし、ハロゲン化ジオール化合物、トリオール化合物、アミノジオール化合物等の化合物と、エチレン性不飽和基を含有する、カルボン酸、酸塩化物、イソシアネート、アルコール、アミン、チオール、ハロゲン化アルキル化合物等の化合物との反応により容易に製造される化合物などが挙げられる。

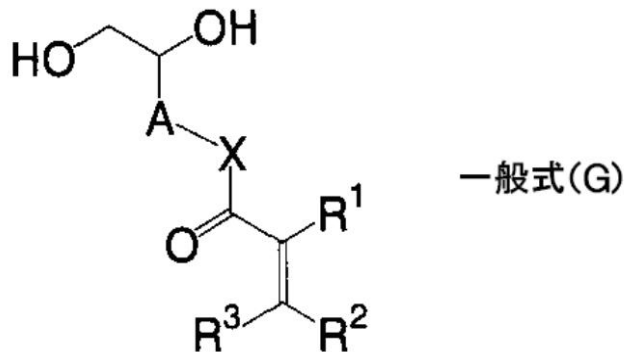
10

【0077】

前記側鎖にエチレン性不飽和基を含有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2005-250438号公報の段落「0057」～「0060」に記載された化合物、特開2005-250438号公報の段落「0095」～「0101」に記載されたテトラカルボン酸二無水物をジオール化合物で開環させた化合物、下記一般式(G)で表される特開2005-250438号公報の段落「0064」～「0066」に記載された化合物などが挙げられる。これらの中でも、下記一般式(G)で表される特開2005-250438号公報の段落「0064」～「0066」に記載された化合物が好ましい。

20

【化12】



30

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( $R^{1,2}$ )-のいずれかを表し、前記 $R^{1,2}$ は、水素原子及び1価の有機基のいずれかを表す。

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。

40

【0078】

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

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

50

## 【 0 0 7 9 】

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 2 0 0 5 - 2 5 0 4 3 8 号公報の段落「 0 0 6 8 」～「 0 0 7 6 」に記載された化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 8 0 】

前記ポリエステルジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開 2 0 0 5 - 2 5 0 4 3 8 号公報の段落「 0 0 7 7 」～「 0 0 7 9 」、段落「 0 0 8 3 」～「 0 0 8 5 」における No. 1 ～ No. 8 及び No. 1 3 ～ No. 1 8 に記載された化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 8 1 】

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 2 0 0 5 - 2 5 0 4 3 8 号公報の段落「 0 0 8 0 」～「 0 0 8 1 」及び段落「 0 0 8 4 」における No. 9 ～ No. 1 2 に記載された化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 8 2 】

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

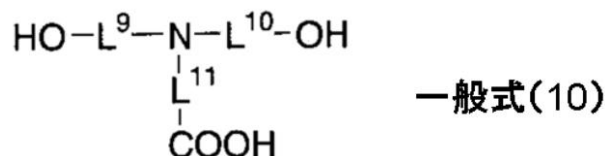
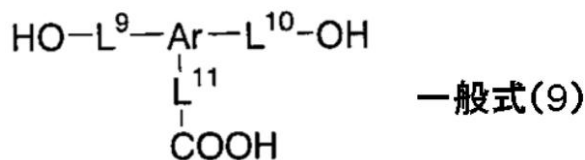
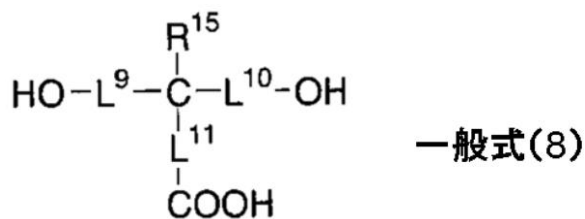
前記イソシアネート基と反応しない置換基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開 2 0 0 5 - 2 5 0 4 3 8 号公報の段落「 0 0 8 7 」～「 0 0 8 8 」に記載された化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 8 3 】

更に、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂の合成には、上述したジオール化合物の他に、カルボキシル基を有するジオール化合物を併用することもできる。前記カルボキシル基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、下記一般式 ( 8 ) ～ ( 1 0 ) で表される化合物などが挙げられる。

## 【 0 0 8 4 】

## 【 化 1 3 】



## 【 0 0 8 5 】

前記一般式 ( 8 ) ～ ( 1 0 ) 中、 $\text{R}^{15}$  としては、水素原子、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<sub>2</sub>

10

20

30

40

50

、 $-COOR^{16}$ 、 $-OR^{16}$ 、 $-NHCONHR^{16}$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-NHCOOR^{16}$ 、 $-OCONHR^{16}$ （ここで、前記 $R^{16}$ は、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数7～15のアラルキル基を表す。）などの各基が含まれる。）を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表す。これらの中でも、水素原子、炭素数1～8個のアルキル基、炭素数6～15個のアリール基が好ましい。

前記一般式(8)～(10)中、 $L^9$ 、 $L^{10}$ 、 $L^{11}$ は、それぞれ同一でもよいし、相違していてもよく、単結合、置換基（例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基の各基が好ましい）を有していてもよい2価の脂肪族又は芳香族炭化水素基を表す。これらの中でも、炭素数1～20個のアルキレン基、炭素数6～15個のアリーレン基が好ましく、炭素数1～8個のアルキレン基がより好ましい。また、必要に応じ、前記 $L^9$ ～ $L^{11}$ 中にイソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、カルボニル基、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基、エーテル基を有していてもよい。なお、前記 $R^{15}$ 、 $L^7$ 、 $L^8$ 、 $L^9$ のうち2個又は3個で環を形成してもよい。

前記一般式(9)中、 $Ar$ としては、置換基を有していてもよい3価の芳香族炭化水素基を表すものである限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、炭素数6～15個の芳香族基が好ましい。

#### 【0086】

前記一般式(8)～(10)で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸、2,2-ビス(2-ヒドロキシエチル)プロピオン酸、2,2-ビス(3-ヒドロキシプロピル)プロピオン酸、ビス(ヒドロキシメチル)酢酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢酸、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)酪酸、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン酸、酒石酸、N,N-ジヒドロキシエチルグリシン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)-3-カルボキシ-プロピオンアミドなどが挙げられる。

#### 【0087】

このようなカルボキシル基の存在により、ポリウレタン樹脂に水素結合性とアルカリ可溶性といった特性を付与できる点が好ましい。より具体的には、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂が、更に側鎖にカルボキシル基を有する樹脂であり、より具体的には、側鎖のエチレン性不飽和基が、 $0.05\text{ mmol/g} \sim 3.0\text{ mmol/g}$ であることが好ましく、 $0.5\text{ mmol/g} \sim 2.7\text{ mmol/g}$ であることがより好ましく、 $0.75\text{ mmol/g} \sim 2.4\text{ mmol/g}$ であることが特に好ましく、且つ、側鎖にカルボキシル基を有することが好ましく、酸価が、 $20\text{ mg KOH/g} \sim 120\text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $30\text{ mg KOH/g} \sim 110\text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましく、 $35\text{ mg KOH/g} \sim 100\text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。

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

#### 【0088】

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

#### 【0089】

また、前記側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂としては、ポリマー末

端、主鎖にエチレン性不飽和基を有するものも好適に使用される。ポリマー末端、主鎖にエチレン性不飽和基を有することにより、更に、感光性組成物と側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂との間、又は側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂間で架橋反応性が向上し、光硬化物強度が増す。その結果、側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂を平版印刷版等に使用した際、強靱性に優れる材料を与えることができる。

【0090】

ポリマー末端にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、以下に示す方法がある。即ち、上述した側鎖にエチレン性不飽和基を有するポリウレタン樹脂の合成の工程での、ポリマー末端の残存イソシアネート基と、アルコール類又はアミン類等で処理する工程において、エチレン性不飽和基を有するアルコール類又はアミン類等を用いればよい。

このような化合物としては、具体的には、先に、エチレン性不飽和基を有する単官能のアルコール又は単官能のアミン化合物として挙げられた例示化合物と同様のものを挙げる事ができる。

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

【0091】

導入されるエチレン性不飽和基としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、架橋硬化膜形成性の点で、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニルフェニル基が好ましく、メタクリロイル基、アクリロイル基がより好ましく、架橋硬化膜の形成性と生保存性との両立の点で、メタクリロイル基が特に好ましい。

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

【0092】

主鎖にエチレン性不飽和基を導入する方法としては、主鎖方向にエチレン性不飽和基を有するジオール化合物をポリウレタン樹脂の合成に用いる方法がある。前記主鎖方向にエチレン性不飽和基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、*cis*-2-ブテン-1,4-ジオール、*trans*-2-ブテン-1,4-ジオール、ポリブタジエンジオールなどが挙げられる。

【0093】

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

【0094】

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

【0095】

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

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

10

20

30

40

50

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

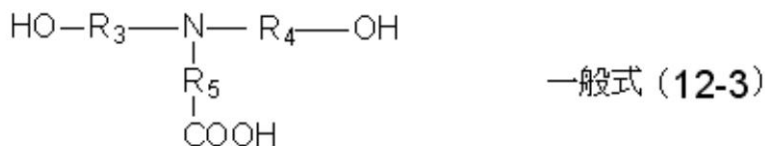
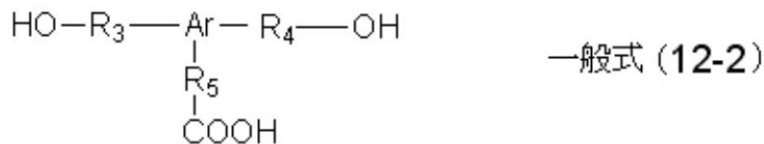
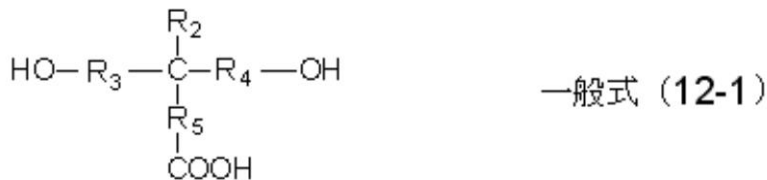
【0096】

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

【0097】

また、前記ポリウレタン樹脂としては、下記一般式(11)で示されるジイソシアネートと、下記一般式(12-1)~(12-3)で示されるカルボン酸基含有ジオールから選ばれた少なくとも1種とを必須成分とした反応物と、下記一般式(13-1)~(13-16)で示される分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるものであってもよい。

【化14】



ただし、前記一般式(11)中、 $R_1$ は、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基のいずれかが好ましい)を有していてもよい二価の脂肪族又は芳香族炭化水素を表す。必要に応じ、前記 $R_1$ は、イソシアネート基と反応しない他の官能基、例えば、エステル基、ウレタン基、アミド基、ウレイド基のいずれかを有していてもよい。前記一般式(12-1)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<sub>2</sub>、-COOR<sub>6</sub>、-OR<sub>6</sub>、-NHCONHR<sub>6</sub>、-NHCOOR<sub>6</sub>、-NHCOR<sub>6</sub>、-OCONHR<sub>6</sub>、-CONHR<sub>6</sub>(ここで、 $R_6$ は、炭素数1~10のアルキル基、炭素数7~15のアラルキル基のいずれかを表す)、などの各基が含まれる)を有していてもよいアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、又はアリーロキシ基を表す。これらの中でも、水素原子、炭素数1個~3個のアルキル基、炭素数6個~15個のアリール基が好ましい。前記一般式(12-1)、(12-2)及び(12-3)中、 $R_3$ 、 $R_4$ 及び $R_5$ は、それぞれ同一でも相異していてもよく、単結合、置換基(例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン基の各基が好ましい)を

10

20

30

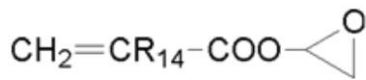
40

50

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<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> 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<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub> 及び R<sub>5</sub> のうちの 2 個又は 3 個で環を形成してもよい。Ar は置換基を有していてもよい三価の芳香族炭化水素を表し、炭素数 6 個 ~ 15 個の芳香族基が好ましい。

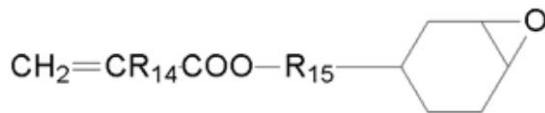
【0098】

【化15】

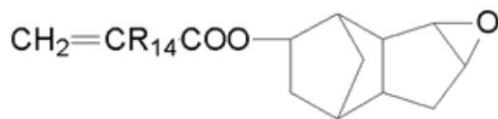


一般式(13-1)

10

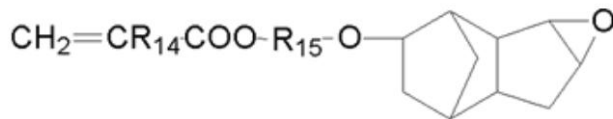


一般式(13-2)

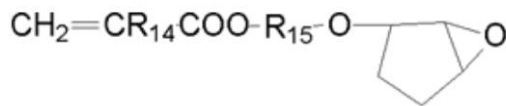


一般式(13-3)

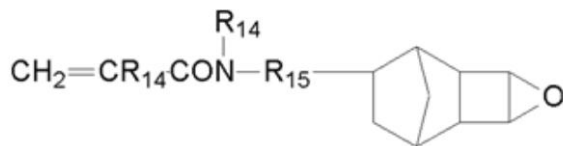
20



一般式(13-4)

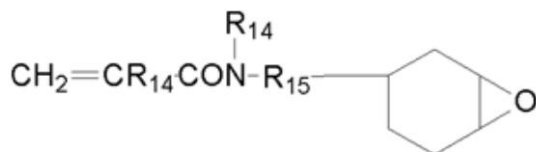


一般式(13-5)

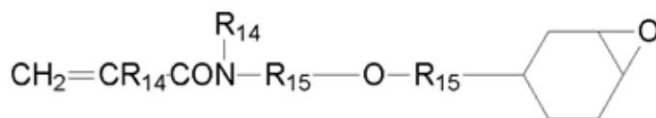


一般式(13-6)

30



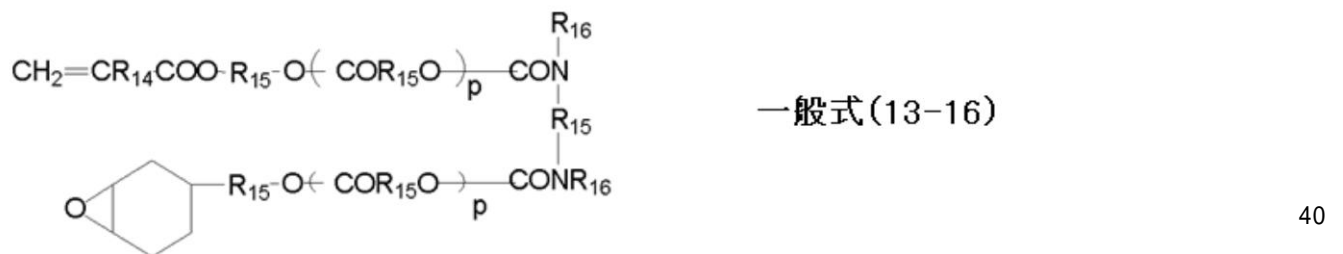
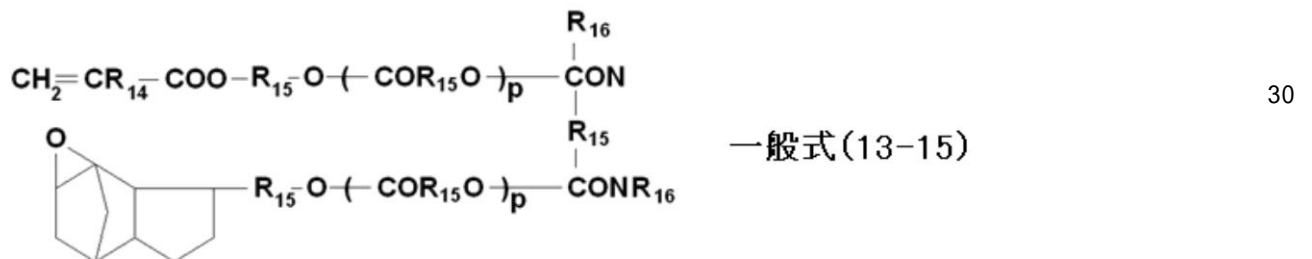
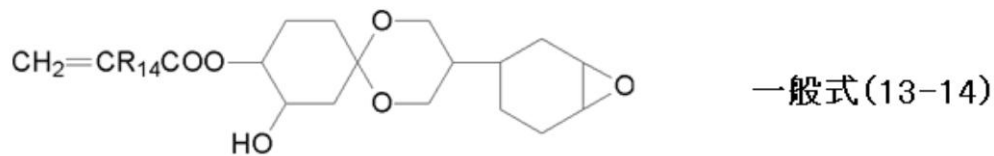
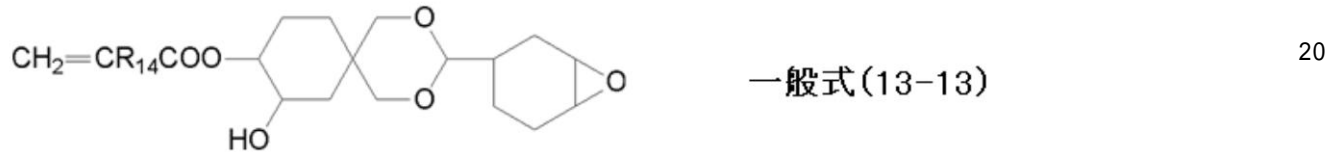
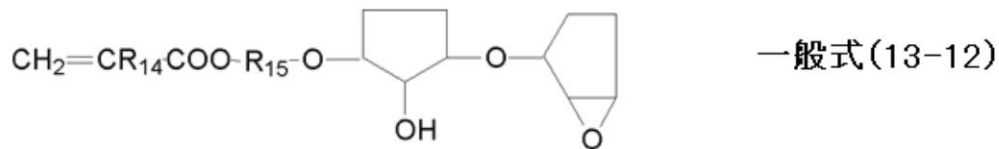
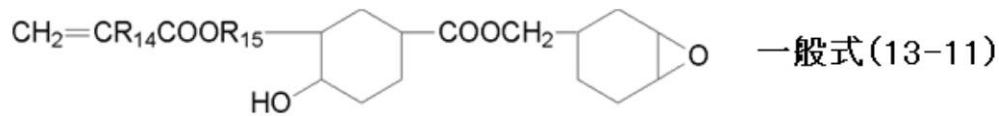
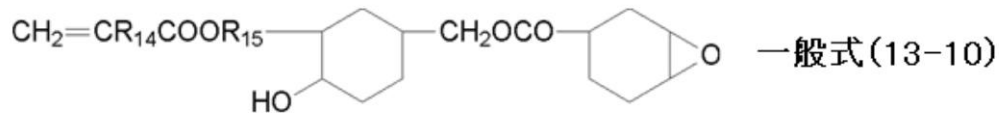
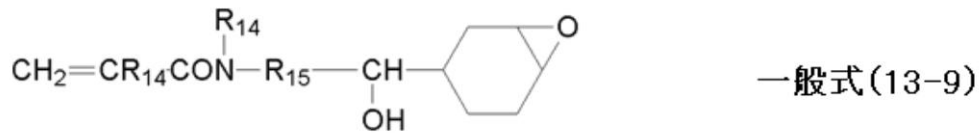
一般式(13-7)



一般式(13-8)

40

## 【化 1 6】



ただし、前記一般式(13-1)~(13-16)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。

## 【0099】

前記ポリウレタン樹脂としては、特に、一般式(11)で示されるジイソシアネートと、一般式(12-1)~(12-3)で示されるカルボン酸基含有ジオールから選ばれた少なくとも1種との反応物に更に一般式(13-1)~(13-16)のいずれかで示される分子中に1個のエポキシ基と少なくとも1個の(メタ)アクリル基を有する化合物を

10

20

30

40

50

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。

【0100】

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。

【0101】

- - - カルボキシル基含有ポリウレタンと分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂の合成法 - - -

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、 $0.8 : 1 \sim 1.2 : 1$  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。

10

【0102】

- - - - ジイソシアネート - - - -

前記一般式(11)で示されるジイソシアネート化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落「0021」に記載された化合物などが挙げられる。

【0103】

- - - - カルボン酸基含有ジオール - - - -

また、前記一般式(12-1)～(12-3)で表されるカルボキシル基を有するジオール化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落「0047」に記載された化合物などが挙げられる。

20

【0104】

- - - - カルボン酸基非含有低分子量ジオール - - - -

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

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

30

【0105】

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エチレン性不飽和基を有する化合物とを反応して得られるポリウレタン樹脂の具体例としては、例えば、特開2007-2030号公報の段落「0314」～「0315」に示されたU1～U13、U1～U4、U6～U11のポリマーにおけるエポキシ基及びエチレン性不飽和基含有化合物としてのグリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、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。

40

【0106】

- - 酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の重量平均分子量 - -

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の重量平均分子量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $2,000 \sim 60,000$  が好ましく、 $3,000 \sim 50,000$  がより好ましく、 $3,000 \sim 30,000$  が特に好ましい。前記重量平均分子量が $2,000$ 未満であると、硬化膜の高温時の十分な低弾性率が得られないことがあり、 $60,000$ を超えると、塗布適性及び現像性が悪化することがある。一方、重量平均分子量が $2,000 \sim 60,000$ であると、前記感光性組成

50



物を感光性ソルダーレジストに用いた場合には、クラック耐性、耐熱性に優れ、アルカリ性現像液による非画像部の現像性に優れる。

なお、前記重量平均分子量は、例えば、高速GPC装置（東洋曹達工業株式会社製HLC-802A）を使用して、0.5質量%のTHF溶液を試料溶液とし、カラムはTSKgel HZM-M 1本を使用し、200 $\mu$ Lの試料を注入し、前記THF溶液で溶離して、25で屈折率検出器あるいはUV検出器（検出波長254nm）により測定することができる。

#### 【0107】

- 酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の酸価 - -

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

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

#### 【0108】

- 酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂のエチレン性不飽和基当量 - -

前記酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂のエチレン性不飽和基当量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、0.05mmol/g ~ 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。前記エチレン性不飽和基当量が、0.05mmol/g未満であると、硬化膜の耐熱性が劣ることがあり、3.0mmol/gを超えると、硬化膜の脆性が上がることもある。

前記エチレン性不飽和基当量は、例えば、臭素価を測定することにより求めることができる。なお、前記臭素価は、例えば、JIS K2605に準拠して測定することができる。

#### 【0109】

- 酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂 -

前記酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特許第2877659号公報に記載された、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と1分子中に少なくとも2個以上の水酸基とエポキシ基と反応する水酸基以外の1個の反応基を有する化合物(b)とエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸(c)の反応物(I)と多塩基酸無水物(d)との反応物である酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂、1分子中に少なくとも2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(a)と1分子中に少なくとも2個以上の水酸基とエポキシ基と反応する水酸基以外の1個の反応基を有する化合物(b)とエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸(c)の反応物(I)と多塩基酸無水物(d)とエチレン性不飽和基含有モノイソシアネート(e)との反応物である酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂などが挙げられる。

#### 【0110】

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

#### 【0111】

- エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂 -

前記エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、(メタ)アクリル酸エステル

10

20

30

40

50

とエチレン性不飽和基を含有し且つ少なくとも1個の酸基を有する化合物とから得られた共重合体の一部の酸基にエポキシ基を有する(メタ)アクリレートを付加させたアクリル樹脂が挙げられる。

このようなアクリル樹脂としては、例えば、特開2009-86376号公報に記載された、(メタ)アクリル酸エステルとエチレン性不飽和基を含有し且つ少なくとも1個の酸基を有する化合物とから得られた共重合体の一部の酸基にグリシジル(メタ)アクリレートを付加させた変性共重合体などが挙げられる。

前記エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂は市販品を用いることができる。前記エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有するアクリル樹脂の市販品としては、例えば、Cyclomer P 200HM(ダイセル化学社製)などが挙げられる。

10

#### 【0112】

- ポリイミド前駆体 -

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る。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。

#### 【0113】

- バインダーの含有量 -

前記バインダーの前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光性組成物の固形分に対して、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。

20

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

#### 【0114】

<エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物>

前記エチレン性不飽和基を2以上有する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。

#### 【0115】

前記エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物としては、(メタ)アクリロイル基を2以上有する重合性化合物が好ましい。ここで、(メタ)アクリロイル基とは、アクリロイル基、及びメタアクリロイル基を意味する。

30

#### 【0116】

前記(メタ)アクリロイル基を2以上有する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。例えば、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リアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンやグリセリン、ビスフェノールなどの多官能アルコールに、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加反応した後で(メタ)アクリレート化したもの、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、特開昭51-37193号公報などの各公報に記載されているウレタンアクリレート類；特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報などの各公報に記載されているポリエステルアクリレート類；エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応生成物であ

40

50

るエポキシアクリレート類などの多官能アクリレートやメタクリレートなどが挙げられる。これらの中でも、ジシクロペンタニルジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリトリールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリトリールペンタ(メタ)アクリレートがより好ましい。

前記(メタ)アクリロイル基を2以上有する重合性化合物としては、多環式脂肪族基を有し(メタ)アクリロイル基を2以上有する重合性化合物が好ましい。前記多環式脂肪族基を有し(メタ)アクリロイル基を2以上有する重合性化合物としては、例えば、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0117】

前記(メタ)アクリロイル基を2以上有する重合性化合物における(メタ)アクリロイル基の数としては、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、2~6が好ましく、2~4がより好ましい。

【0118】

前記エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物は、エポキシ基を有しないことが好ましい。

【0119】

- エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物の含有量 -

前記エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物の前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光性組成物の固形分に対して、2質量%~50質量%が好ましく、3質量%~40質量%がより好ましく、4質量%~35質量%が特に好ましい。前記エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物の含有量が、2質量%未満であると、パターン形成ができないことがあり、50質量%を超えると、耐クラック性が劣ることがある。一方、前記エチレン性不飽和基を2以上有する重合性化合物の含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、パターン形成性、耐クラック性が向上する点で有利である。

【0120】

<光重合開始剤>

前記光重合開始剤としては、前記重合性化合物の重合を開始する能力を有する限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体、ホスフィンオキサイド、ヘキサアリアルピイミダゾール、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。

【0121】

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

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

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

【0122】

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

10

20

30

40

50

挙げられる。

【0123】

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。

【0124】

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

【0125】

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

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

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

【0126】

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。

【0127】

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。

【0128】

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

【0129】

前記光重合開始剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

前記光重合開始剤の特に好ましい例としては、後述する露光において、波長が405nmのレーザ光に対応可能である、前記ホスフィンオキサイド類、前記 - 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炭化水素化合物と増感剤としてのアミン化合物とを組合せた複合光開始剤、ヘキサアリールピイミダゾール化合物、チタノセンなどが挙げられる。

【0130】

- 光重合開始剤の含有量 -

前記光重合開始剤の前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光性組成物の固形分に対して0.5質量%～20質量%が好ましく、0.5質量%～15質量%がより好ましく、1質量%～10質量%が特に好ましい。前記光重合開始剤の含有量が、0.5質量%未満であると、露光部が現像中に溶出する傾向があり、20質量%を超えると、耐熱性が低下することがある。一方、前記光重合開始剤の含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、良好なパターン形成ができ、耐熱性も良好になる点で有利である。

【0131】

10

20

30

40

50

## &lt; 熱架橋剤 &gt;

前記熱架橋剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、環状エーテル基、ブロックイソシアネート基、オキサゾリル基、及びエチレンカーボネート基から選択される少なくとも一種の官能基を有する化合物が好ましい。

## 【0132】

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

## 【0133】

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

前記オキシラン基を有する化合物としては、例えば、1分子内に少なくとも2つのオキシラン基を有するエポキシ化合物などが挙げられる。

前記オキセタニル基を有する化合物としては、例えば、1分子内に少なくとも2つのオキセタニル基を有するオキセタン化合物などが挙げられる。

## 【0134】

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るが、例えば、特開2007-2030号公報の段落「0095」に記載されたエポキシ樹脂などが挙げられる。前記エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂などが挙げられる。前記ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールF型エポキシ樹脂などが挙げられる。

## 【0135】

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るが、例えば、特開2007-2030号公報の段落「0096」に記載された多官能オキセタン化合物などが挙げられる。

## 【0136】

前記ブロックイソシアネート基を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ポリイソシアネート及びその誘導体のイソシアネート基にブロック剤を反応させて得られる化合物が挙げられる。このような化合物としては、例えば、特開平5-9407号公報の段落「0023」に記載されたブロックトポリイソシアネートなどが挙げられる。

## 【0137】

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

## 【0138】

前記エチレンカーボネート基を有する化合物としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、エチレンカーボネート基を有するアクリル樹脂などが挙げられる。前記エチレンカーボネート基を有するアクリル樹脂としては、例えば、特開平1-146968号公報に記載されたカーボネート基含有共重合体などが挙げられる。

## 【0139】

これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、オキシラン基を有する化合物が、パターン側面の平滑性、及び電気絶縁性の点で好ましい。

## 【0140】

- 熱架橋剤の含有量 -

10

20

30

40

50

前記熱架橋剤の前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光性組成物の固形分に対して、1質量%～50質量%が好ましく、2質量%～40質量%がより好ましく、3質量%～30質量%が特に好ましい。前記熱架橋剤の含有量が、1質量%未満であると、耐熱性が悪化することがあり、50質量%を超えると、現像性や耐クラック性が悪化することがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、良好な感度で硬化膜が作製でき、形成された硬化膜も、耐熱性と耐クラック性とを両立できる点で有利である。

#### 【0141】

<その他の成分>

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

10

#### 【0142】

- 熱可塑性エラストマー -

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

前記熱可塑性エラストマーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、シリコーン系エラストマー、ゴム変性したエポキシ樹脂などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

20

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

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

30

#### 【0143】

- 熱可塑性エラストマーの含有量 -

前記熱可塑性エラストマーの前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光性組成物の固形分に対して、1質量%～50質量%が好ましく、2質量%～20質量%がより好ましく、3質量%～10質量%が特に好ましい。前記含有量が、1質量%未満であると、耐クラック性が劣ることあり、50質量%を超えると、未露光部が現像液で溶出しないことがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、現像性や耐クラック性が向上する点で有利である。

40

#### 【0144】

- 熱硬化促進剤 -

前記熱硬化促進剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択ことができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落「0101」に記載された化合物などが挙げられる。

#### 【0145】

- 熱硬化促進剤の含有量 -

前記熱硬化促進剤の前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光性組成物の固形分に対して、0.01質量%～20質量%が好ましく、0.05質量%～15質量%がより好ましく、0.1質量

50

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

【0146】

- 密着促進剤 -

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

10

【0147】

- - 密着促進剤の含有量 - -

前記密着促進剤の前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光性組成物の固形分に対して、0.01 質量% ~ 20 質量% が好ましく、0.05 質量% ~ 15 質量% がより好ましく、0.1 質量% ~ 10 質量% が特に好ましい。前記密着促進剤の含有量が、0.01 質量% 未満であると、硬化膜の強靱性を発現することができないことがあり、20 質量% を超えると、感光性組成物の保存性が悪化することがある。一方、前記含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、感光性組成物の保存安定性、硬化膜物性が向上する点で有利である。

20

【0148】

- 熱重合禁止剤 -

前記熱重合禁止剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2007-2030号公報の段落「0113」に記載された化合物などが挙げられる。

【0149】

- 着色剤 -

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

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

30

前記着色剤の前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0150】

- 有機溶剤 -

前記有機溶剤は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開平11-240930号公報の段落「0043」に記載された化合物、特開2007-2030号公報の段落「0121」に記載された化合物などが挙げられる。

【0151】

- - 有機溶剤の含有量 - -

前記有機溶剤の前記感光性組成物における含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記感光性組成物の固形分に対して、1 質量% ~ 80 質量% が好ましく、2 質量% ~ 70 質量% がより好ましく、3 質量% ~ 60 質量% が特に好ましい。前記有機溶剤の含有量が、1 質量% 未満であると、組成物の粘度が高く塗膜の形成が困難になることがあり、80 質量% を超えると、所望の膜厚の制御が困難になることがある。一方、前記有機溶剤の含有量が、前記特に好ましい範囲内であると、塗膜製造適性の点で有利である。

40

【0152】

(感光性フィルム)

本発明の感光性組成物は、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

50

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

10

#### 【0153】

<支持体>

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

#### 【0154】

前記支持体としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2008-250074号公報の段落〔0115〕～〔0117〕に記載の支持体などが挙げられる。

20

#### 【0155】

<感光層>

前記感光層は、本発明の前記感光性組成物から形成される。

#### 【0156】

また、前記感光層の積層数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、1層であってもよいし、2層以上であってもよい。

#### 【0157】

前記感光層の形成方法としては、前記支持体の上に、本発明の前記感光性組成物を、水又は溶剤に溶解、乳化又は分散させて感光性組成物溶液を調製し、該溶液を直接塗布し、乾燥させることにより積層する方法が挙げられる。

30

#### 【0158】

前記感光性組成物溶液に用いる溶剤としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

#### 【0159】

前記塗布の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スピンコーター、スリットスピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター等を用いて、前記支持体に直接塗布する方法が挙げられる。

前記乾燥の条件としては、各成分、溶媒の種類、使用割合等によっても異なるが、通常60～110の温度で30秒間～15分間程度である。

#### 【0160】

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、1 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ が好ましく、2 $\mu\text{m}$ ～50 $\mu\text{m}$ がより好ましく、4 $\mu\text{m}$ ～30 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

40

#### 【0161】

前記感光層の70における溶融粘度としては、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、 $5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましい。前記感光層の70における溶融粘度が、 $5 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えるとラミネート不良となることがある。

前記感光層の30における溶融粘度としては、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、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましい。前記感光層の30における溶融粘度が、 $1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満であると、エッジヒュージョンが悪化することがある。

50



前記感光層の溶融粘度の測定は、レオメーター・VAR-1000型（レオロジカル株式会社製）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。

【0162】

詳細は、特開2007-2030号公報の段落「0115」～段落「0127」に記載された通りである。

【0163】

（永久パターン形成方法、及び永久パターン）

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。

本発明の永久パターンは、前記永久パターン形成方法により形成される。

10

【0164】

<露光工程>

前記露光工程は、本発明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工程であれば、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。

【0165】

前記露光の対象としては、前記感光層である限り、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、基材上に感光性フィルムを加熱及び加圧の少なくともいずれかを行いながら積層して形成した積層体に対して行われることが好ましい。

【0166】

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。

20

【0167】

<その他の工程>

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

【0168】

- 現像工程 -

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。

30

【0169】

前記現像液としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2008-250074号公報の段落〔0171〕～〔0173〕に記載の現像液が挙げられる。

【0170】

- 硬化処理工程 -

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

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

40

【0171】

前記全面露光処理、及び前記全面加熱処理の方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、特開2008-250074号公報の段落〔0176〕～〔0177〕に記載の方法などが挙げられる。

【0172】

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、プリント基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、以下のようにはんだ付けを行うことができる。

50

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、前記プリント基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、はんだ付けを行う。そして、はんだ付けを行った部位に、半導体や部品などを実装する。このとき、前記硬化層による永久パターンが、保護膜あるいは絶縁膜（層間絶縁膜）、ソルダーレジストとしての機能を発揮し、外部からの衝撃や隣同士の電極の導通が防止される。

【0173】

（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。

10

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】

【0174】

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

【0175】

以下の合成例において、酸価、重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量は、以下の方法で求めた。

20

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（東洋曹達社製HLC-802A）を使用して測定した。即ち、0.5質量%のHHF溶液を試料溶液とし、カラムはTSKgelGMH62本を使用し、200 $\mu$ Lの試料を注入し、前記THF溶液で溶離して、25で屈折率検出器により測定した。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。

30

【0176】

（合成例1）

<酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂の合成>

コンデンサー、攪拌機を備えた500mLの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)10.86g(0.081モル)とグリセロールモノメタクリレート(GLM)16.82g(0.105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79mLに溶解した。これに、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)37.54g(0.15モル)、2,6-ジ-t-ブチルヒドロキシルエン0.1g、触媒として、商品名：ネオスタンU-600(日東化成社製)0.2gを添加し、75にて、5時間加熱攪拌した。その後、メチルアルコールにて希釈し30分攪拌し、固形分濃度40質量%の酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂溶液を得た。

40

上記で得られた酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂は、固形分酸価が70mg 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8,000であり、エチレン性不飽和基当量が1.5mmol/gであった。

【0177】

（合成例2）

<酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂の合成>

YDF2001(東都化成社製、ビスフェノールF型エポキシ樹脂)475質量部、ア

50

クリル酸 7.2 質量部、ヒドロキノン 0.5 質量部、及びカルビトールアセテート 12.0 質量部を仕込み、90 に加熱、攪拌して反応混合物を溶解した。次に 60 に冷却し、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム 2 質量部を仕込み、100 に加熱して、酸価が 1 mg KOH / g になるまで反応させた。次に無水マレイン酸 9.8 質量部とカルビトールアセテート 8.5 質量部を仕込み、80 に加熱し、約 6 時間反応し冷却し、固形分濃度が 40 質量%になるようにカルビトールアセテートで希釈して、酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂を得た。

## 【0178】

(合成例 3)

&lt; ポリイミド前駆体の合成 &gt;

攪拌機、還流冷却機を備えたフラスコに、アミド結合を有するテトラカルボン酸二無水物 (M1) を 10 g (固形分 60 重量%、0.01 モル)、4,4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)]ジアニリン (BAPP) を 2.87 g (0.007 モル)、ジェファミン D400 (三井化学ファイン) 1.36 g (0.003 モル)、ジメチルアセトアミド 2.82 g を仕込み、室温で 8 時間攪拌を行い、(A) 成分であるアミド結合を有するポリイミド前駆体 (P2) を得た。得られたポリイミド前駆体の重量平均分子量は 30,000 であり、固形分濃度は 40 質量%であった。

## 【0179】

(実施例 1)

&lt; 感光性組成物塗布液の調製 &gt;

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 1 mm 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。

また、感光性組成物塗布液の粘度を、E 型粘度計 (商品名: VISCOMETER RE-80、TOKI 社製) を用い測定した。結果を表 1 に示す。

|  |           |    |
|--|-----------|----|
| 合成例 1 で合成した酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂<br>(固形分濃度 40 質量%)    | 32.3 質量部  |    |
| 分散剤: ディスパー BYK-110 (ビッケミー社製)                           | 0.22 質量部  | 30 |
| 着色顔料: HELIOGEN BLUE D7086 (BASF 社製)                    | 0.021 質量部 |    |
| 着色顔料: Pariotol Yellow D0960 (BASF 社製)                  | 0.006 質量部 |    |
| 硬化剤: メラミン (和光純薬社製)                                     | 0.16 質量部  |    |
| イオントラップ剤: IXE-6107 (東亜合成社製)                            | 0.82 質量部  |    |
| フィラー: SO-C2 (アドマテックス社製)                                | 16.0 質量部  |    |
| 重合性化合物: DCP-A (ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、共栄社化学社製)          | 5.3 質量部   | 40 |
| 熱架橋剤: エポトート YDF-170 (東都化成社製)                           | 2.9 質量部   |    |
| 開始剤: IRG907 (チバスペシャリティケミカル社製)                          | 0.6 質量部   |    |
| 増感剤: DETX-S (日本化薬社製)                                   | 0.005 質量部 |    |
| 反応助剤: EAB-F (保土ヶ谷化学社製)                                 | 0.019 質量部 |    |
| エラストマー: エスペル 1612 (日立化成社製)                             | 2.7 質量部   |    |
| 塗布助剤: メガファック F-780F<br>(大日本インキ(株)製: 30 質量%メチルエチルケトン溶液) | 0.2 質量部   |    |
| シクロヘキサノン (溶媒)  | 38.7 質量部  |    |

## 【0180】

- 感光性フィルムの作製 -

支持体として、厚み 25 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) を用い、

10

20

30

40

50

該支持体上に前記感光性組成物塗布液をバーコーターにより、乾燥後の感光層の厚みが約 30  $\mu\text{m}$  になるように塗布し、80、30 分間熱風循環式乾燥機中で乾燥させ、感光性フィルムを作製した。

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

- 溶融粘度測定条件 -

直径 20 mm のプレートを用い至 0.005、周波数 1 Hz で溶融粘弾性を測定した。なお、温度範囲を 25 ~ 85 とし、5 / 分の昇温速度で測定を行った。

【0181】

< 永久パターンの形成 >

- 積層体の調製 -

次に、前記基材として、配線形成済みの銅張積層板（スルーホールなし、銅厚み 12  $\mu\text{m}$  のプリント配線板）の表面に化学研磨処理を施した。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、真空ラミネーター（ニチゴーモートン社製、VP130）を用いて積層させ、前記銅張積層板と、前記感光層と、前記ポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）とがこの順に積層された積層体を調製した。

圧着条件は、圧着温度 70、圧着圧力 0.2 MPa、加圧時間 10 秒間とした。

【0182】

- 露光工程 -

前記調製した積層体における感光層に対し、ポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）側から、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。

【0183】

- 現像工程 -

室温にて 10 分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）を剥がし取り、銅張積層板上の感光層の全面に、アルカリ現像液として、1 質量% 炭酸ナトリウム水溶液を用い、30 にて 60 秒間、0.18 MPa（1.8  $\text{kgf}/\text{cm}^2$ ）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、永久パターンを形成した。

【0184】

- 硬化処理工程 -

前記永久パターンが形成された積層体の全面に対して、150 で 1 時間、加熱処理を施し、永久パターンの表面を硬化し、膜強度を高め、試験板を作製した。

【0185】

下記評価に供した。結果を表 1 に示す。

【0186】

< 評価方法 >

【0187】

- 埋め込み性の評価 -

L/S（ライン/スペース）= 50  $\mu\text{m}$  / 50  $\mu\text{m}$  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〕

：感光層と回路付き銅張積層板との間に隙間ができていない場合

：感光層と回路付き銅張積層板との間に隙間が生じている場合や、パターン回路と感光層との間に空気の泡等が生じている場合

\*：溶融粘度が低すぎて、回路付き銅張積層板への積層時気泡は入らないが、回路付き銅張積層板と支持体の間から感光層が大量に浸みだす場合

×：溶融粘度が高すぎてラミネートできない場合

【0188】

10

20

30

40

50

- 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）によりクラックや剥れ等の外観を評価した。TCTは気相冷熱試験機を用い、温度が - 55 及び 125 の気相中に各 30 分間放置し、これを 1 サイクルとして 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。

なお、試験板は、以下の方法により作製した。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、前記感光性フィルムを圧着条件が、圧着温度 70、圧着圧力 0.2 MPa、加圧時間 10 秒間で積層した。続いて、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、5 mm × 5 mm のスクエアパターンのフォトマスク越しに 40 mJ / cm<sup>2</sup> で露光して、感光層の一部の領域を硬化させた。続いて、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。

〔評価基準〕

- ：クラックが無く、非常に優れる
- ：僅かにクラック有るものの、良好である
- ：小さなクラックの発生があるものの、やや良好である
- ×：大きなクラックがあり、劣る

【0189】

- 電気絶縁性（HAST） -

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上記で得られた前記感光性フィルムを用いて絶縁層を定法にて形成し、最適露光量（40 mJ / cm<sup>2</sup>）で露光を行った。次いで、常温で 1 時間静置した後、30 の 1 質量 % 炭酸ナトリウム水溶液にて 20 秒間スプレー現像を行った。続いて、オーク製作所社製紫外線照射装置を使用して 1 J / cm<sup>2</sup> のエネルギー量で感光層に対する紫外線照射を行った。更に感光層を 150 で 60 分間加熱処理を行うことにより、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 50 V の電圧を印可した状態で、該評価用基板を 130、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、下記基準で評価した。

〔評価基準〕

- ：マイグレーションの発生が確認できず、電気絶縁性に優れる。
- ：マイグレーションの発生が銅上極僅かに確認されるが、電気絶縁性良好である。
- ：マイグレーションの発生が銅上僅かに確認されるが、電気絶縁性はやや良好である。

- ×：電極間が短絡し、電気絶縁性に劣る。

【0190】

- はんだ耐熱性 -

上記で得られた前記試験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。

〔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

10

20

30

40

50

いもの

【0191】

- 解像性 -

前記積層体を室温（23℃）で55%RHにて10分間静置した。得られた積層体のポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上から、回路基板用露光機EXM-1172（オーク製作所社製）を用いて、直径の幅50μm～200μmの丸穴パターンを有するフォトマスク越しに40mJ/cm<sup>2</sup>で露光を行った。

室温にて10分間静置した後、前記積層体からポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）を剥がし取った。

銅張積層板上の感光層の全面に、現像液として30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液をスプレー圧0.15MPaにて最短現像時間の2倍の時間スプレーし、未硬化領域を溶解除去した。

このようにして得られた硬化樹脂パターン付き銅張積層板の表面を光学顕微鏡で観察し、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く、かつスペース形成可能な最小の丸穴パターン幅を測定し、これを解像度とし、下記基準で評価した。該解像度は数値が小さいほど良好である。

〔評価基準〕

○：直径90μm以下の丸穴が解像可能で、解像性に優れている

△：直径120μm以下の丸穴が解像可能で、解像性良好である

◇：直径200μm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

【0192】

（実施例2～4、比較例1～3）

実施例1において、バインダー、分散剤、及び重合性化合物を表1に記載のバインダー、分散剤、及び重合性化合物に代えた以外は、実施例1と同様にして、感光性組成物、感光性フィルムなどを得た。

実施例1と同様にして、評価を行った。結果を表1に示す。

【0193】

10

20

【表 1】

| 成分                               | 実施例               |                   |                   |                   | 比較例               |                   |                   |
|----------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                  | 1                 | 2                 | 3                 | 4                 | 1                 | 2                 | 3                 |
| シクロヘキサノン                         | 38.7              | 38.7              | 38.7              | 38.7              | 38.7              | 38.7              | 38.7              |
| 合成例 1 の酸変性エチレン性不飽和基含有ポリウレタン樹脂    | 32.3              | 32.3              | -                 | -                 | 32.3              | 32.3              | 32.3              |
| 合成例 2 の酸変性エチレン性不飽和基含有エポキシ樹脂      | -                 | -                 | 32.3              | -                 | -                 | -                 | -                 |
| 合成例 3 のポリイミド前駆体                  | -                 | -                 | -                 | 32.3              | -                 | -                 | -                 |
| ディスパー BYK-110 (リン酸エステル)          | 0.22              | -                 | -                 | -                 | -                 | -                 | -                 |
| ディスパー BYK-103 (リン酸エステルの Mg/Ca 塩) | -                 | 0.22              | 0.22              | 0.22              | -                 | -                 | 0.22              |
| ディスパー BYK-154 (ポリカルボン酸塩)         | -                 | -                 | -                 | -                 | 0.22              | -                 | -                 |
| ディスパー BYK-190 (アクリル系カルボキシル基)     | -                 | -                 | -                 | -                 | -                 | 0.22              | -                 |
| HELIOGEN BLUE D7086              | 0.021             | 0.021             | 0.021             | 0.021             | 0.021             | 0.021             | 0.021             |
| Pariotol Yellow D0960            | 0.006             | 0.006             | 0.006             | 0.006             | 0.006             | 0.006             | 0.006             |
| メラミン                             | 0.16              | 0.16              | 0.16              | 0.16              | 0.16              | 0.16              | 0.16              |
| IXE-6107                         | 0.82              | 0.82              | 0.82              | 0.82              | 0.82              | 0.82              | 0.82              |
| SO-C2                            | 16.0              | 16.0              | 16.0              | 16.0              | 16.0              | 16.0              | 16.0              |
| DCP-A                            | 5.3               | 5.3               | 5.3               | 5.3               | 5.3               | 5.3               | -                 |
| M-100                            | -                 | -                 | -                 | -                 | -                 | -                 | 5.3               |
| YDF-170                          | 2.9               | 2.9               | 2.9               | 2.9               | 2.9               | 2.9               | 2.9               |
| IGR907                           | 0.6               | 0.6               | 0.6               | 0.6               | 0.6               | 0.6               | 0.6               |
| DETX-S                           | 0.005             | 0.005             | 0.005             | 0.005             | 0.005             | 0.005             | 0.005             |
| EAB-F                            | 0.019             | 0.019             | 0.019             | 0.019             | 0.019             | 0.019             | 0.019             |
| エルベル 1612                        | 2.7               | 2.7               | 2.7               | 2.7               | 2.7               | 2.7               | 2.7               |
| メガファックF-780F                     | 0.2               | 0.2               | 0.2               | 0.2               | 0.2               | 0.2               | 0.2               |
| 計                                | 100               | 100               | 100               | 100               | 100               | 100               | 100               |
| フィラー 充填量 (wt%)                   | 40.0              | 40.0              | 40.0              | 40.0              | 40.0              | 40.0              | 40.0              |
| 塗工液粘度 (25°C) (cp)                | 7.8               | 7.6               | 7.6               | 7.6               | 7.6               | 7.9               | 7.6               |
| フィルム溶融粘度 (30°C) (Pa·s)           | $7.8 \times 10^5$ | $7.8 \times 10^5$ | $7.9 \times 10^5$ | $8.0 \times 10^5$ | $7.8 \times 10^6$ | $7.7 \times 10^6$ | $7.8 \times 10^5$ |
| フィルム溶融粘度 (70°C) (Pa·s)           | $5.1 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^2$ | $4.5 \times 10^3$ | $4.3 \times 10^3$ | $4.5 \times 10^4$ | $5.1 \times 10^5$ | $4.5 \times 10^2$ |
| 埋め込み性                            | ○                 | ○                 | △                 | △                 | ×                 | ×                 | ○                 |
| 耐熱衝撃性 (TGT)                      | ○                 | ◎                 | △                 | △                 | ×                 | ×                 | ○                 |
| 電気絶縁性 (HAST)                     | ○                 | ◎                 | △                 | △                 | ×                 | ×                 | ○                 |
| はんだ耐熱性                           | ○                 | ○                 | ○                 | ○                 | △                 | ○                 | ○                 |
| 解像性                              | ○                 | ○                 | ○                 | ○                 | △                 | ○                 | ×                 |

ただし、表中の「M-100」は、サイクロマー M-100 (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) を示す。

## 【0194】

実施例 1 ~ 4 の感光性組成物は、埋め込み性、耐熱衝撃性、電気絶縁性、解像性、はんだ耐熱性の全てが良好であった。バインダーとして、酸変性エチレン性不飽和基含有ポリエステル樹脂を用いた場合には、埋め込み性、耐熱衝撃性、電気絶縁性がより良好になり (実施例 1 参照)、バインダーとして酸変性エチレン性不飽和基含有ポリエステル樹脂を用い、分散剤としてリン酸エステルの塩を用いた場合には、耐熱衝撃性、電気絶縁性が非常に良好になった (実施例 2 参照)。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0195】

本発明の感光性組成物は、解像性、埋め込み性、耐熱衝撃性、及び電気絶縁性に優れることから、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、解像性、埋め込み性、耐熱衝撃性、及び電気絶縁性に優れることから、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。

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 5 K 3/28

F

Fターム(参考) 2H125 AC21 AC32 AC54 AC57 AC72 AD02 AD14 AD15 AE15P AM22P  
AM26P AM27P AM62P AM73P AM92P AN02P AN42P AN47P AN79P AN82P  
AP11P BA01P BA16P BA32P BA35P CA13 CB03 CC01 CC13  
4J127 AA03 AA04 AA06 BB041 BB051 BB081 BB111 BB221 BB251 BB301  
BC021 BC031 BC121 BC151 BD201 BD441 BD451 BE28Y BE281 BE34Y  
BE341 BE39Z BE391 BF30Y BF301 BF46Y BF461 BF63Y BF631 BG05Y  
BG051 BG12Y BG121 BG16Y BG16Z BG161 CB281 CC021 DA12 DA27  
DA52 DA61 DA66 FA17  
5E314 AA27 AA42 BB06 CC15 DD07 EE03 GG03 GG09 GG24