

(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  
2010年9月30日(30.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2010/109859 A1

- (51) 国際特許分類:  
G03C 5/08 (2006.01) G03C 1/675 (2006.01)  
C08F 2/50 (2006.01) H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/002084
- (22) 国際出願日: 2010年3月24日(24.03.2010)
- (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 2009-072357 2009年3月24日(24.03.2009) JP  
特願 2009-220413 2009年9月25日(25.09.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 太陽インキ製造株式会社(TAIYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1768508 東京都練馬区羽沢二丁目7番1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): 宮部 英和(MIYABE, Hidekazu) [JP/JP]; 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 嶋宮 歩(SHIMAMIYA, Ayumu) [JP/JP]; 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 志村 優之(SHIMURA, Masayuki) [JP/JP]; 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP). 福島 和信(FUKUSHIMA, Kazunobu) [JP/JP]; 〒3550222 埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地太陽インキ製造株式会社 嵐山事業所内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 天城国際特許事務所 (AMAGI INTERNATIONAL PATENT LAW OFFICE); 〒2120013 神奈川県川崎市幸区堀川町580番地ソリッドスクエア 東館4階 Kanagawa (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, RO, RS, RU, 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, 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 (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, 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 2010/109859 A1

(54) Title: IMAGE FORMING METHOD AND PHOTOCURABLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 画像形成方法及び光硬化性組成物

(57) Abstract: Disclosed is an image forming method which enables the achievement of high contrast, excellent image stability and good curing properties. Also disclosed is a photocurable composition which is used for the image forming method. In the image forming method, a coating film of a photocurable composition that contains a photoacid generator and an electron-donating dye is formed on a substrate, and an image contrast, which is composed of a colored portion and an uncolored portion, is formed and fixed by exposing the coating film a plurality of times using light of different wavelength ranges.

(57) 要約: 高いコントラスト性、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を実現できる画像形成方法と、これに用いられる光硬化性組成物を提供する。画像形成方法において、基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成し、塗膜を、異なる波長域で複数回露光することにより、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成、定着させる。

## 明 細 書

**発明の名称**： 画像形成方法及び光硬化性組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、画像形成方法及び光硬化性組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 一般に、フォトリソグラフィ法による画像形成方法は、微細加工性に優れ、作業性の良さから大量生産に適しており、印刷業界やエレクトロニクス業界で幅広く用いられている。近年、例えば基材上に反射率の異なる画像を形成し、発光素子からの反射光を受光素子などで読み取るエンコーダーや変位センサなどのMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 分野などへの利用も進められている。

[0003] このような画像形成方法において、環境負荷の低減の観点より、希アルカリ水溶液による湿式現像法が、主にプリント配線板の製造やソルダーレジストの形成、さらには半導体関連部材の製造などに用いられている。

[0004] しかしながら、例えばMEMS分野の適用に際して、ウエハ上やアルミ配線上へのパターンニングを要することから、アルカリ水溶液による絶縁劣化、或いは腐食などの問題が生じる。このため、有機溶剤系の現像液を利用せざるを得ない。

[0005] 一方、このような現像液を用いることなくコントラストを形成する技術として、光硬化と熱溶融を利用したフォトサーモグラフィによる乾式画像形成方法が検討されている。この方法は、湿式画像形成の場合と異なり、廃棄物の問題がない為、環境負荷の低減の観点からも期待されている。

[0006] 乾式画像形成方法として、染料による発色を利用した発色型感熱記録法が挙げられ、発色性に優れるロイコ型感熱記録法と画像安定性に優れるジアゾ型感熱記録法の2つに大別される。しかしながら、これらの方法では高いコントラスト（高発色性）と画像形成後の品質安定性（画像安定性）の両立が困難であるという問題がある。

- [0007] これに対して、ロイコ型感熱記録法においては、例えば、電子受容性化合物と電子供与性染料とを、光硬化性組成物を含有するマイクロカプセルに分離して配置することにより、画像安定性を向上させる手法が開示されている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら、マイクロカプセル内の光硬化性組成物を十分に硬化させても、硬化部の発色を十分には抑制できず、未着色部がやや着色してしまい、コントラストが悪くなるという問題がある。
- [0008] また、酸性基を有するビニルモノマーと光重合開始剤からなる光重合性組成物を含有する層と隔離層と電子供与性染料からなる層を積層するという手法が開示されている（例えば、特許文献2参照）。この場合、未着色部の着色（カブリ）はなくなるが、逆に全体的に発色度がやや低くなるという問題がある。
- [0009] これに対して、未着色部のカブリと低発色度を両立する試みとして、二成分の一方をマイクロカプセルに内包させ、他方の成分を光硬化性組成物の硬化性化合物として、もしくは、他方の成分を光硬化性組成物と共にマイクロカプセル外に配置する手法が提案されている（例えば、特許文献3参照）。また、電子供与性染料を内包するマイクロカプセルと電子受容性化合物、重合性のビニルモノマーと光重合開始剤を含有する光硬化性組成物を含有する層を塗設する手法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。
- [0010] これら画像安定化を改善する手法が多く提案されているが、一方で発色度の低下などの問題が浮上している。また、これらの手法では、根本的に発色部は硬化していないことから、硬化物としての物性が得られないという問題がある。
- [0011] このように、フォトサーモグラフィーによる画像形成方法において、電子部品などの基板周りやMEMSセンサなど使用環境が厳しい分野へ応用展開できるだけの技術は未だ確立できておらず、これまで感熱記録紙やプルーフ材などにその利用が限られている。したがって、コントラストの高い画像を形成し、その後の画像安定性と良好な硬化物性を得ることが可能な光硬化性組成物を開発することで、利用用途の拡大が期待できる。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0012] 特許文献1：特開昭52-89915号公報  
特許文献2：特開昭61-123838号公報  
特許文献3：特開平3-87827号公報  
特許文献4：特開平4-211252号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

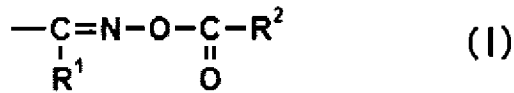
- [0013] 本発明は、上述の従来技術の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、コントラストの高い画像を形成することができるとともに、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を実現できる光硬化性組成物を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

- [0014] 本発明の一態様によれば、基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成し、塗膜を異なる波長域で複数回露光することにより、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成、定着させることを特徴とする画像形成方法が提供される。
- [0015] このような構成により、コントラストの高い画像を形成することができるとともに、形成された画像において、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を得ることができる。
- [0016] また、本発明の一態様によれば、基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成する工程と、塗膜の所定領域に、第1の波長域の活性エネルギー線を照射して、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成する第1露光工程と、塗膜に、第1の波長域と異なる波長域で、未着色部が発色しない第2の波長域の活性エネルギー線を照射して、画像コントラストを定着させる第2露光工程と、を備えることを特徴とする画像形成方法が提供される。

- [0017] このような構成により、光硬化性組成物の塗膜に対して、発色のための露光波長と異なる波長で、発色を抑えて画像定着のための露光を行うことができ、コントラストの高い画像を形成することができるとともに、形成された画像において、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を得ることができる。
- [0018] また、本発明の一態様によれば、基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料と、光硬化性成分とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成し、光酸発生剤の感光波長域の第1の活性エネルギー線を所定領域に照射して酸を発生させることにより、電子供与性染料を発色させて、塗膜に着色部を形成し、実質的に光酸発生剤の感光波長域外で、かつ光硬化性成分の感光波長域の第2の活性エネルギー線を塗膜に照射して、塗膜の着色部以外の未着色部を実質的に発色させることなく塗膜を硬化させ、画像コントラストを形成することを特徴とする画像形成方法が提供される。
- [0019] このような構成により、光硬化性組成物の塗膜に対して、発色のための露光波長と異なる波長で、発色を抑えて画像定着のための露光を行うことができ、コントラストの高い画像を形成することができるとともに、形成された画像において、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を得ることができる。
- [0020] 本発明の一態様の画像形成方法において、第1の活性エネルギー線の照射により、前記所定領域の硬化を進行させることが好ましい。このように硬化を進行させることにより、さらに良好な画像安定性を得ることができる。
- [0021] また、本発明の一態様の画像形成方法において、第1の活性エネルギー線の照射後、加熱処理を行うことが好ましい。このような加熱処理により、酸発生剤から発生した酸を塗膜内で拡散させ、電子供与性染料の発色を促進することができる、よりコントラストの高い画像を得ることができる。
- [0022] また、本発明の一態様の画像形成方法において、光硬化性成分は、下記一般式(1)で表され、光酸発生剤の感光波長域外に感光波長域を有するオキシムエステル系光重合開始剤と、エチレン性不飽和基含有化合物と、を含有することが好ましい。

[化1]

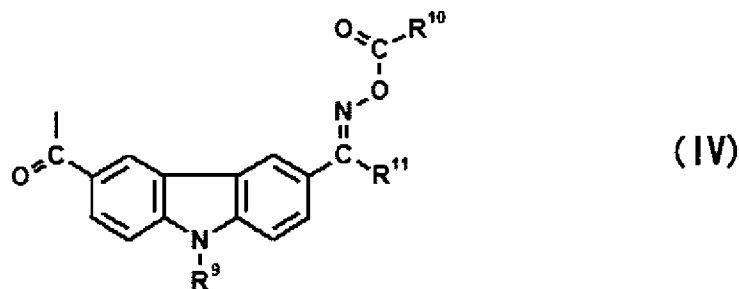
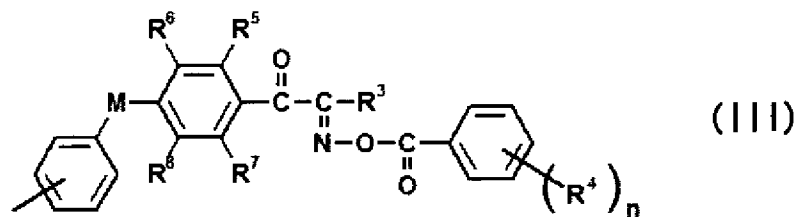
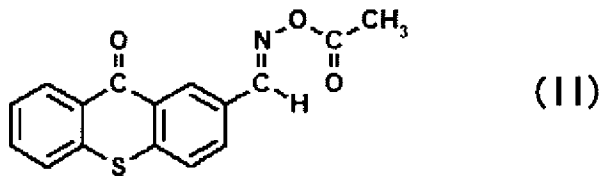


(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表す)

[0023] このような光硬化性成分を用いることにより、良好な光感度を有することから、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を得ることができる。

[0024] また、本発明の一態様の画像形成方法において、光硬化性成分は、オキシムエステル系光重合開始剤が、下記式(II)で表されること、又は下記一般式(III)若しくは下記一般式(IV)で表される構造を含むことが好ましい。

[化2]



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基を表し、

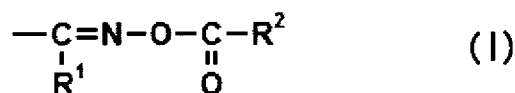
R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、MはO、S又はNHを表し、nは0～5の整数を表し、R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>は、炭素数1～12のアルキル基を表し、R<sup>11</sup>は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基を表す)

式(II)で表されるオキシムエステル系光重合開始剤を用いることにより、可視光源で汎用されている波長405nmで露光を行うことができる。また、一般式(III)、(IV)で表される構造を含むオキシムエステル系光重合開始剤を用いることにより、少量の添加でも十分な光硬化が得られる高い感度を有するので、配合する光重合開始剤に起因する着色を抑えた透明性の高い未着色部を形成することができる。

[0025] 本発明の一態様によれば、これらの画像形成方法により形成された光硬化画像を提供することができる。このような画像形成方法により形成されることにより、コントラストが高く、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を有する光硬化画像を得ることができる。

本発明の一態様によれば、光酸発生剤と、電子供与性染料と、下記一般式(I)で表され、前記光酸発生剤の感光波長域外に感光波長域を有するオキシムエステル系光重合開始剤と、エチレン性不飽和基含有化合物とを含有することを特徴とする光硬化性組成物が提供される。

[化3]



(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表す)

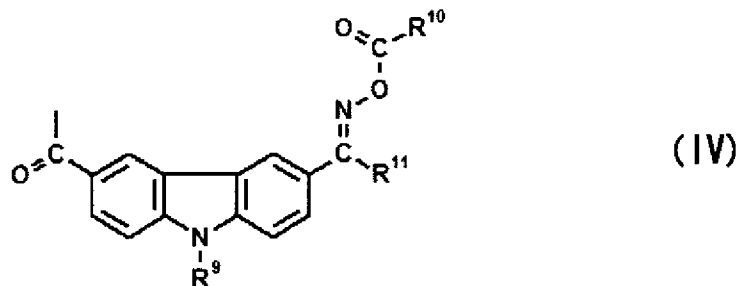
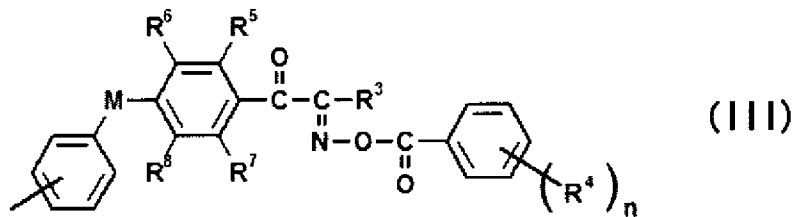
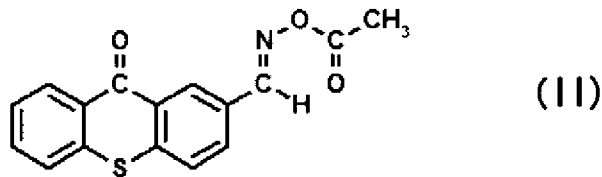
[0026] このような構成により、光硬化性組成物の塗膜に対して、発色のための露光波長と異なる波長で、発色を抑えて画像定着のための露光を行うことができ、コントラストの高い画像を形成することができるとともに、形成された画像において、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を得ることができる。

[0027] 本発明の一態様の光硬化性組成物において、オキシムエステル系光重合開始剤は、さらに前記光酸発生剤の感光波長域にも感光波長域を有することが好ましい。

このような構成により、発色のための露光の際に、発色した領域の硬化を進行させることができる。

[0028] また、本発明の一態様の光硬化性組成物において、オキシムエステル系光重合開始剤が、下記式 (II) で表される、又は下記一般式 (III) 又は下記一般式 (IV) で表される構造を有することが好ましい。

[化4]



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $M$ は $O$ 、 $S$ 又は $NH$ を表し、 $n$ は0～5の整数を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^{11}$ は、水素原子、炭素数1



～20のアルキル基を表す)

- [0029] 式(II)で表されるオキシムエステル系光重合開始剤を用いることにより、可視光源で汎用されている波長405nmで露光を行うことにより、十分に画像定着させることができる。
- [0030] また、一般式(III)、(IV)で表される構造を含むオキシムエステル系光重合開始剤を用いることにより、少量の添加でも十分な光硬化が得られる高い感度を有するので、配合する光重合開始剤に起因する着色を抑え、樹脂の透明性を活かすことができる。
- [0031] また、本発明の一態様によれば、このような光硬化性組成物の塗膜を形成し、光酸発生剤の感光波長域の第1の活性エネルギー線を所定領域に照射して酸を発生させることにより、電子供与性染料を発色させて、塗膜に着色部を形成し、実質的に光酸発生剤の感光波長域外で、かつ光硬化性成分の感光波長域の第2の活性エネルギー線を塗膜に照射して、塗膜の着色部以外の未着色部を実質的に発色させることなく塗膜を硬化させて得られることを特徴とする硬化物が提供される。
- [0032] このような硬化物において、良好なコントラストを有するとともに良好な硬化物性を得ることができる。また、式(II)で表されるオキシムエステル系光重合開始剤を用いることにより得られる硬化物において、可視光源で汎用されている波長405nmで露光を行うことができ、簡易に良好な硬化物性を付与することができる。また、一般式(III)、(IV)で表される構造を含むオキシムエステル系光重合開始剤を用いることにより得られる硬化物において、少量の添加でも十分な光硬化が得られる高い感度を有するので、配合する光重合開始剤に起因する着色を抑えた透明性の高い未着色部を有することができる。

### 発明の効果

- [0033] 本発明の一態様の光硬化性組成物及び画像形成方法によれば、コントラストの高い画像を形成できるとともに、形成された画像において、優れた画像安定性及び良好な硬化物性を得ることが可能となる。

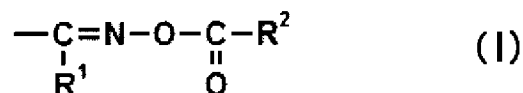
## 発明を実施するための形態

[0034] 本発明者らが上記課題を解決するために鋭意検討した結果、基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成し、塗膜を異なる波長域で複数回露光することにより、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成、定着させ、高コントラストの画像と、優れた画像安定性及び良好な硬化物性の双方を得ることができることを見出した。

すなわち、光酸発生剤と電子供与性染料とを含む光硬化性組成物の塗膜に、コントラストを形成する第1露光工程と、光硬化により画像定着を行う第2露光工程の2段階の露光工程を設け、それぞれ異なる波長で露光する。このように、光酸発生剤が酸を発生する波長で第1段の露光を行い、所望の発色パターンを形成した後、光酸発生剤が酸を発生しない波長で第2段の露光を行うことにより、第2段の露光において、発色させることなく光硬化させることができる。

[0035] そして、光酸発生剤と、電子供与性染料と、下記一般式(I)で表され、前記光酸発生剤の感光波長域外に感光波長域を有するオキシムエステル系光重合開始剤と、エチレン性不飽和基含有化合物とを含有する光硬化性組成物が、このような2段階の露光工程を行う際に好適であることを見出し、本発明を完成するに至った。

[化5]



(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表す)

[0036] 以下、本実施形態の画像形成方法について、詳細に説明する。

先ず、基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成する。このとき、基板は特に限定されるものではなく、回路形成されたプリント配線板、Si、GaAs、フェライト、ガラスなどのウエ

ハなどを用いることができる。なお、本実施形態の画像形成方法は、乾式現像であるため、A1配線が形成された基板など、アルカリ水溶液により絶縁劣化、腐食する基板を用いることも可能である。

[0037] そして、光酸発生剤と電子供与性染料とを含む光硬化性組成物を、公知の方法、例えば、スクリーン印刷法、カーテンコート法、スプレーコート法、ロールコート法、スピコート法などの方法により塗布し、60～80℃程度の温度で15～60分程度加熱することにより塗膜を形成する。なお、光硬化性組成物の詳細については、後述する。

[0038] そして、形成された塗膜を異なる波長域で複数回露光することにより、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成、定着させる。このとき、まず、形成された塗膜に、光酸発生剤の感光波長域の活性エネルギー線を照射し、基板などに形成された塗膜に、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成する（第1露光工程）。この工程では、光酸発生剤及び電子供与性染料が反応する。

[0039] すなわち、第1露光工程においては、光酸発生剤の感光波長域の活性エネルギー線の照射により、光酸発生剤が酸を発生する。そして、発生した酸と電子供与性染料が塗膜内で接触し、平衡反応が生じることにより、電子供与性染料を発色させて、着色部が形成される。

[0040] より好ましくは、照射される活性エネルギー線の波長を、光硬化性組成物に含まれる光重合開始剤、エチレン性不飽和基含有化合物などの光硬化性成分の感光波長域とする。このような波長の活性エネルギー線を照射することにより、光酸発生剤及び電子供与性染料とともに光重合開始剤、エチレン性不飽和基含有化合物が反応する。そして、例えば、光重合開始剤がラジカルを発生することにより、エチレン性不飽和基含有化合物が光重合し、硬化が進行する。このようにして、着色部の形成と同時に、着色部の一段階目の硬化が行われる。

[0041] ここで用いられる活性エネルギー線の波長は、光酸発生剤の感光波長域である必要がある。

- [0042] 具体的には、例えば紫外域の*i*線などの単一波長光や、紫外域、可視域、近赤外域に広い分光分布（複数の発光スペクトル）を有する活性エネルギー線を用いることができ、特に限定されない。そして、その光源としては、公知の低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプなど、適宜選択して利用することができる。
- [0043] 第1露光工程においては、光重合を優先すると発色度の点で不十分になる場合があり、また発色度を優先すると光架橋度が低下し、硬化物性が低下する場合がある。一般に、光酸発生剤は、光重合開始剤とは異なり、酸素阻害を受けないことが知られており、酸素雰囲気下での露光でも安定して酸が供給できる利点がある。従って、ここでの露光方法は、用途に応じて、真空密着露光、プロキシミティ露光、ダイレクトイメージングなど、適宜選択することができる。
- [0044] 第1露光工程の後に、光酸発生剤から発生した酸を塗膜内で拡散させ、より電子供与性染料の発色を促進するために、露光後加熱処理（Post Exposure Bake：PEB）を行ってもよい。露光後加熱処理としては、公知の方法、条件を適用することができる。
- [0045] このようにして、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成した後、光酸発生剤の感光波長域外で、かつ光重合開始剤などの光硬化性成分の感光波長域の活性エネルギー線を照射し、未着色部の硬化及び着色部の再硬化（二段階目の硬化）を行う（第2露光工程）。この工程では、光重合開始剤、エチレン性不飽和基含有化合物などの光硬化性成分が反応する。すなわち、第2露光工程においては、例えば、光重合開始剤がラジカルを発生して、エチレン性不飽和基含有化合物の光重合が行われ、塗膜が硬化されることにより、画像コントラストを定着させる。
- [0046] このようにして、電子供与性染料の発色反応を抑えて全面を光硬化させ、第1露光工程で形成された着色部と未着色部とからなる画像コントラストを定着させることにより、所定のパターンを有する画像が形成される。
- [0047] ここで用いられる活性エネルギー線の波長は、光酸発生剤の感光波長域外

であり、かつ光重合開始剤などの光硬化性成分の感光波長域であればよい。但し、第二露光工程での未着色部のカブリを防ぐために、光酸発生剤の感光波長域から離れていることが好ましい。

[0048] 具体的な波長としては、選択した光酸発生剤にもよるが、h線、g線の他、例えば、488nm、512nm、635nm、670nmなど各種レーザーからの出射レーザー光、またはこれらの出射光を二次高調波素子により半分の波長に変換したのも利用できる。例えば、後述するオキシムエステル系光重合開始剤を光重合開始剤として用いる場合、オキシムエステル系光重合開始剤が吸収・活性を有する波長であるh線（405nm）を利用することができる。光源としては、公知の低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、レーザーなどを適宜選択して利用することができる。

[0049] このような画像形成方法は、コントラストの高い画像を形成でき、優れた画像安定性と良好な硬化物性を実現できるものであれば、このような方法に限定されるものではなく、例えば、「第1露光工程」と「第2露光工程」を逆にすることもできる。

[0050] このような画像形成方法において、好適に用いられる光硬化性組成物について、以下詳細に説明する。

本実施形態の光硬化性組成物における光酸発生剤は、電子供与性染料に対し、顕色効果を示す電子受容性化合物であり、電子活性エネルギー線の照射により酸を発生し、後述する電子供与性染料を発色させるために用いられる。

[0051] このような光酸発生剤としては、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩、ブロモニウム塩、クロロニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、ピリリウム塩、チアピリリウム塩、ピリジニウム塩などのオニウム塩；トリス（トリハロメチル）-s-トリアジン（例えば2,4,6-トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン）、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、

2- [2- (フラン-2-イル) エテニル] -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2- (4-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジンなどのハロゲン化化合物；スルホン酸の2-ニトロベンジルエステル；イミノスルホナート；1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-4-スルホナート誘導体；N-ヒドロキシイミド=スルホナート；トリ (メタンスルホニルオキシ) ベンゼン誘導体；ビススルホニルジアゾメタン類；スルホニルカルボニルアルカン類；スルホニルカルボニルジアゾメタン類；ジスルホン化合物；鉄アレン錯体などを挙げることができる。

これらの光酸発生剤は、単独で、又は2種類以上組合せて用いることができる。

[0052] このような光酸発生剤の配合量は、組成物の固形分100質量部に対して、5~40質量部が好ましい。5質量部より少ない場合は発色が不十分となる。また、40質量部より多い場合は画像形成後の画像安定性が悪くなる。より好ましくは10~30質量部である。

[0053] 本実施形態の光硬化性組成物における電子供与性染料は、上述した光酸発生剤より発生した酸により発色し、パターンを形成するために用いられる。

[0054] このような化合物としては、例えば、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-メチルアミノフタリド、3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド、3- (p-ジメチルアミノフェニル) -3- (1, 2-ジメチルインドール-3-イル) フタリドなどのトリアリルメタン系化合物、4, 4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリルベンジルエーテル、N-ハロフェニル-ロイコオーラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオーラミンなどのジフェニルメタン系化合物、7-ジメチルアミノ-3-クロロフルオラン、7-ジメチルアミノ-3-クロロ-2-メチルフルオラン、2-フェニルアミノ-3-メチル-6- (N-エチル-N-p-トリルアミノ) フルオランなどのフルオラン系化合物、ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンジルロイコメチレンブルーなどのチアジン系

化合物、3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3-プロピルスピロジナフトピラン、3-プロピルスピロジベンゾピランなどのスピロ系化合物などが挙げられる。

[0055] これらの電子供与性染料は、単独で、又は必要に応じて2種類以上のものを併用することも可能である。また、画像安定性を高める公知の手段として、電子供与性染料をカプセル化して使用してもよい。また、これらの染料に、発色性をあげるための四臭化炭素のような光酸化剤や、暗発色を防止するキノリノールのような添加剤を加えてもよい。

[0056] このような電子供与性染料の配合量は、光硬化性組成物の固形分100質量部に対して、3~20質量部が好ましい。3質量部より少ない場合は発色が不十分となる。また、20質量部より多い場合は、より優れた効果を期待できない。より好ましくは8~15質量部である。

[0057] 本実施形態の光硬化性組成物における光硬化性成分としては、光重合開始剤、エチレン性不飽和基含有化合物などが挙げられる。

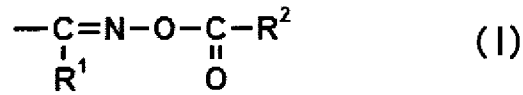
光重合開始剤は、活性エネルギー線の照射により、ラジカルを発生し、後述するエチレン性不飽和基含有化合物などを重合させるために用いられる。そして、このような光重合開始剤は、光酸発生剤の感光波長域外に感光波長域を有する必要がある。すなわち、光重合開始剤と光酸発生剤との感光波長域がオーバーラップする波長域の他に、光重合開始剤のみがもつ感光波長域が存在することが必要である。

[0058] 上述した光酸発生剤は、400nm以下、特に紫外域で感光するものが多い。このような光酸発生剤を感光させずに、ラジカルを発生させるためには、光重合開始剤の中でも、光酸発生剤の感光波長域以外にも吸収・活性を示すものが好ましい。また、配合する光重合開始剤に起因する着色を抑え、樹脂の透明性を活かすためにも、少量の添加で十分な光硬化が得られる高い感度の光重合開始剤を用いることが好ましい。

[0059] このような光重合開始剤としては、オキシムエステル系光重合開始剤が好適に用いられる。例えば、下記一般式(I)で表されるオキシムエステル系

光重合開始剤は、光酸発生剤の感光波長域以外にも感光波長域を有し、特に高い光感度を有するものである。

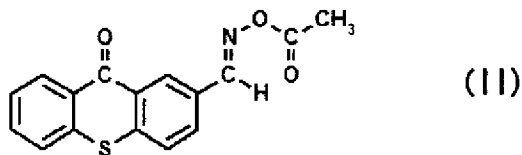
[化6]



(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表す)

[0060] このようなオキシムエステル系光重合開始剤としては、可視光源で汎用されている405nmに良好な感度を有することから、下記式(II)で表される2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサントン-9-オンが好ましい。

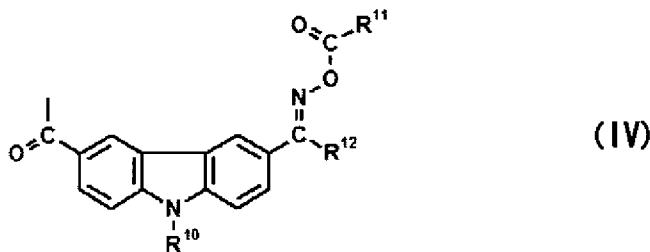
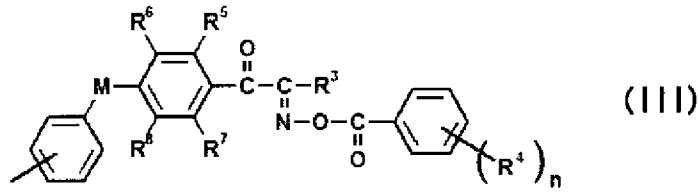
[化7]



また、オキシムエステル系光重合開始剤としては、一般式(III)、一般式(IV)で表される構造を有することが好ましい。



[化8]



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $M$ は $O$ 、 $S$ 又は $NH$ を表し、 $n$ は0～5の整数を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基を表す)

[0061] このようなオキシムエステル系光重合開始剤の中でも、式(II)で表される2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサテン-9-オンが特に好ましい。市販品としては、CGI-325、イルガキュア(登録商標)OXE01、イルガキュアOXE02(いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)、N-1919(ADEKA社製)などが挙げられる。

このようなオキシムエステル系光重合開始剤は、単独で、又は2種類以上組合せて用いることができる。

[0062] このようなオキシムエステル系光重合開始剤は、後述するエチレン性不飽和基含有化合物の固形分100質量部に対して、0.05～10質量部が好ましい。0.05質量部より少ない場合は光硬化が不十分となり画像の定着が悪くなる。また、10質量部より多い場合はより優れた効果を期待できない。より好ましくは0.5～5質量部である。

- [0063] また、オキシムエステル系光重合開始剤以外の光重合開始剤としては、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系、アミノアセトフェノン系、ベンゾインエーテル系、ベンジルケタール系、オキシムエーテル系、チタノセン系などの公知のラジカル光重合開始剤が挙げられる。併用して用いる光酸発生剤にもよるが、可視域より長波長域に吸収、活性を示し、高い感光性を有する光重合開始剤を使用することが特に好ましい。これらの光重合開始剤は、単独で又は2種以上を組合せて用いることができる。
- [0064] また、感光波長域を任意に設定できる開始系として、例えばクマリン、シアニン、スクアリウムなどの色素とラジカル発生剤を組合せた公知の2分子複合開始系を利用することもできる。例えば、ラジカル発生剤としてのイミダゾール二量体と色素としてのアクリジン色素やトリアジン系色素との組合せ、ラジカル発生剤としてのN-フェニルグリシンと色素としてのケトクマリン系の組合せ、ラジカル発生剤としてのヨードニウム塩と各種色素との組合せ、ラジカル発生剤としてのトリアジン系化合物と色素としての芳香族ケトン誘導体との組合せ、などが知られている。また、シアニン、ローダミン、サフラニンなどの色素のアルキル硼酸塩も有効な可視光開始剤として知られており、本実施形態では、これら公知の光重合開始剤系も用いることができる。
- [0065] また、エチレン性不飽和基含有化合物は、活性エネルギー線の照射で光重合開始剤より発生したラジカルにより光重合し、画像定着させるために用いることができる。
- [0066] このようなエチレン性不飽和基含有化合物としては、例えば、エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコールのジアクリレート類；ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリス-ヒドロキシエチルイソシアヌレートなどの多価アルコール又はこれらのエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などの多価アクリレート類；フェノキシアクリレート、ビスフェノールAジ

アクリレート、及びこれらのフェノール類のエチレンオキサイド付加物もしくはプロピレンオキサイド付加物などの多価アクリレート類；グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレートなどのグリシジルエーテルの多価アクリレート類；メラミンアクリレート及び／又はこれらアクリレートに対応する各メタクリレート類などが挙げられる。

[0067] さらに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などの多官能エポキシ樹脂に、アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート樹脂や、さらにそのエポキシアクリレート樹脂の水酸基に、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどのヒドロキシアクリレートとイソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートのハーフウレタン化合物を反応させたエポキシウレタンアクリレート化合物などが挙げられる。このようなエポキシアクリレート系樹脂は、指触乾燥性を低下させることなく、光硬化性を向上させることができる。

これらエチレン性不飽和基含有化合物は、1種又は2種以上任意に組合せることができる。

[0068] このようなエチレン性不飽和基含有化合物の配合量は、光硬化性組成物の固形分100質量部に対して、50～95質量部が好ましい。50質量部より少ない場合は画像の定着が悪くなる。また、95質量部より多い場合は発色度が低下する。より好ましくは60～90質量部である。

[0069] このような光硬化性組成物において、粘度調整を目的として、必要に応じて有機溶剤を添加することができる。このような有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのグリコールエーテル類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチル

セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸プロピレンなどのエステル類；オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤などの公知の有機溶剤が使用できる。これらの有機溶剤は、単独で又は二種類以上組合せて用いることができる。

[0070] また、光硬化性組成物には、必要に応じて、種々の添加剤、例えばシリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの無機フィラーやアクリルビーズやウレタンビーズなどの有機フィラーなどの充填剤、カップリング剤、消泡剤、レベリング剤などの添加剤などを含有させることができる。

[0071] このように、本実施形態の画像形成方法により、さらには、この画像形成方法に好適な光硬化性組成物を用いることにより、従来の画像形成方法では成しえなかったコントラストの高い画像を形成することができるとともに、優れた画像安定性と良好な硬化物性を得ることが可能となる。

[0072] 従って、従来の感熱記録紙やプルーフ材のみならず、例えば、使用環境の厳しい電子基板やディスプレイ関連分野でのマーキング用途や遮光用途にも幅広く利用することができる。さらに、湿式画像形成方法では腐食の問題で対応できないアルミ配線上へのコントラスト形成が可能となるため、受光素子や変位センサなど、MEMS分野にまで応用展開することが可能となる。

## 実施例

[0073] 以下に実施例及び比較例を示して本発明について具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。尚、以下において「部」及び「%」とあるのは、特に断りのない限り全て質量基準である。

[0074] まず、以下の合成例で樹脂ワニスを調製した。

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び窒素導入管を備えた2リットルのセパラブルフラスコに、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のエピ

クロン（登録商標）N-680（DIC社製、エポキシ当量=215g/当量）107.5部を入れ、カルビトールアセテート108部、出光石油化学製のイプゾール（登録商標）#150108部を加え、加熱溶解し、樹脂溶液を得た。

[0075] この樹脂溶液に、重合禁止剤としてヒドロキノン0.05部と、反応触媒としてトリフェニルホスフィン1.0部を加えた。この混合物を85~95℃に加熱し、アクリル酸36部を徐々に滴下し、24時間反応させた。得られたエポキシアクリレートに、予めイソホロンジイソシアネートとペンタエリスリトールトリアクリレートを1:1モルで反応させたーフウレタン257.5部を徐々に滴下し、60~70℃で4時間反応させ、樹脂ワニス調製した。

[0076] 表1に示すように、得られた樹脂ワニスを含む種々の成分を、各割合（質量部）にて配合し、攪拌機にて予備混合した後、3本ロールミルで混練して、光硬化性組成物1-1~3、2-1~4を得た。

[0077] [表1]

		組成物			
		1	2	3	4
光酸発生剤* <sup>1</sup>		30.0	30.0	30.0	30.0
電子供与性染料* <sup>2</sup>		20.0	20.0	20.0	20.0
光重合開始剤1	* <sup>3</sup>	—	—	—	—
	* <sup>4</sup>	—	—	—	—
	* <sup>5</sup>	2.0	—	—	—
	* <sup>6</sup>	—	2.0	—	—
	* <sup>7</sup>	—	—	2.0	—
	* <sup>8</sup>	—	—	—	2.0
アクリレート樹脂ワニス* <sup>9</sup>		—	—	—	—
樹脂ワニス		154.0	154.0	154.0	154.0
多官能アクリレート* <sup>10</sup>		50.0	50.0	50.0	50.0
レベリング剤* <sup>11</sup>		1.0	1.0	1.0	1.0
シリコン系消泡剤* <sup>12</sup>		1.0	1.0	1.0	1.0
総量		258.0	258.0	258.0	258.0

## 備考

- \* 1 : アデカ (登録商標) オプトマー SP-152 (ADEKA社製)
- \* 2 : S-205 (山田化学工業社製)
- \* 3 : ルシリン (登録商標) TPO (BASFジャパン株式会社製)
- \* 4 : IRGACURE (登録商標) 784 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- \* 5 : CGI 325 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- \* 6 : IRGACURE OXE-02 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- \* 7 : IRGACURE OXE-01 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- \* 8 : IRGACURE 907 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)
- \* 9 : ユニデック (登録商標) R-100 (固形分65%) (DIC株式会社製)
- \* 10 : ネオマー (登録商標) DA-600 (三洋化成工業社製)
- \* 11 : BYK (登録商標) -361N (ビックケミー・ジャパン社製)
- \* 12 : KS-66 (信越シリコーン社製)

## [0078] 試験基板の作成 :

表 1 に示す組成物例 1 ~ 4 の光硬化性組成物を、それぞれ銅ベタ基板をバフ研磨した後、スクリーン印刷法にて全面印刷し、80°C×30分乾燥することで、基板上に無色透明の塗膜を形成し、実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 4 及び参考例の試験基板を得た。

## [0079] 得られた試験基板について、それぞれ表 2 に示す条件で露光を行った。なお、各露光工程は以下の条件とした。

## 第 1 露光工程 :

ネガマスク越しにメタルハライドランプを用い、全光波長領域で 1000 J/cm<sup>2</sup> で光照射を行った。その後、80°C で 10 分間 PEB 処理を行った。

## 第 2 露光工程 :

第 1 露光工程を経た試験基板に対して、光酸発生剤の感光波長域外で、オキシムエステル系光重合開始剤の感光波長域である 405 nm の波長を発振する直描露光機 (PENTAX 社製 DI- $\mu$ ) を用い、試験基板上の塗膜全

体を300 J/cm<sup>2</sup>で光照射を行った。

[0080] このような実施例1～3、比較例1～4及び参考例の試験基板について、以下に示すように塗膜特性の評価を行った。

[0081] コントラスト評価：

実施例1～3、比較例1～4及び参考例の試験基板について、塗膜の発色を目視で確認した。評価基準は以下の通りである。

発色あり・・・露光後の発色が見られる

発色なし・・・露光前後に色彩変化なし

[0082] タック性評価：

実施例1～3、比較例1～4及び参考例の試験基板について、露光前、第1露光処理後及び第2露光処理後のタック性により、塗膜（露光部、未露光部）の評価を行った。評価基準は以下の通りである。

○・・・指蝕時に塗膜表面に指跡が全く残らない

×・・・指蝕時に塗膜表面に指跡が残る

[0083] 耐溶剤性評価：

実施例1～3、比較例1～4及び参考例の試験基板について、露光処理後の塗膜（硬化物）の硬化性を確認するため、着色部・未着色部において、それぞれプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PMA）を用いてラビングテストを10回行い、塗膜の溶解・剥がれを目視で確認した。評価基準は以下の通りである。

○・・・PMAラビング後、塗膜の溶解・剥がれなし

△・・・PMAラビング後、塗膜表面に濁り部あり

×・・・PMAラビング後、塗膜の溶解・剥がれあり

[0084] 画像安定性（耐候性）評価：

実施例1～3、比較例1～4及び参考例の試験基板について、露光処理後の塗膜（硬化物）について、蛍光灯下で1週間放置し、目視評価でカブリを確認した。評価基準は以下の通りである。

○・・・一週間放置しても、未着色部のカブリは見られず、コントラスト

が維持された状態

× . . . 一週間放置すると、未着色部のカブリが見られ、コントラストが維持できない状態

[表2]

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	参考例
組成物		2-1	2-2	2-3	2-1	2-2	2-3	2-4	2-4
露光前	タック性	×	×	×	×	×	×	×	×
第1露光 工程評価	露光(mJ/cm <sup>2</sup> )	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	露光部発色	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり
	タック性(着色部)	○	○	○	○	○	○	○	○
	耐溶剤性(着色部)	○	○	○	○	○	○	○	○
第2露光 工程評価	露光(mJ/cm <sup>2</sup> )	300	300	300	—	—	—	—	300
	露光部発色	なし	なし	なし	未露光のため発色なし				なし
	タック性(未着色部)	○	○	○	×	×	×	×	×
	耐溶剤性(未着色部)	○	△	△	×	×	×	×	×
露光後(経時)	画像安定性	○	○	○	×	×	×	×	×

[0085] 表2に示すように、組成物中の光酸発生剤の感光波長域外に感光域を持つ光重合開始剤を用い、2段階の露光を行った実施例1～3においては、高コントラスト化と優れた画像安定性が共に得られていることがわかる。

[0086] 一方、従来の1段階の露光を行った比較例1～4においては、コントラストは形成できるが、未着色部が硬化していないため、同様にコントラストを維持することが困難となり、十分な画像安定性（耐候性）を得ることができないことがわかる。なお、組成物中の光酸発生剤の感光波長域外に感光波長域を持たない光重合開始剤を用いた参考例においては、コントラストを維持することが困難となり、十分な画像安定性（耐候性）を得ることができないことがわかる。



## 請求の範囲

- [請求項1] 基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成し、
- 前記塗膜を、異なる波長域で複数回露光することにより、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成、定着させることを特徴とする画像形成方法。
- [請求項2] 基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成する工程と、
- 前記塗膜の所定領域に、第1の波長域の活性エネルギー線を照射して、着色部と未着色部とからなる画像コントラストを形成する第1露光工程と、
- 前記塗膜に、前記第1の波長域と異なる波長域で、前記未着色部が発色しない第2の波長域の活性エネルギー線を照射して、前記画像コントラストを定着させる第2露光工程と、を備えることを特徴とする画像形成方法。
- [請求項3] 基板上に、光酸発生剤と、電子供与性染料と、光硬化性成分とを含む光硬化性組成物の塗膜を形成し、
- 前記光酸発生剤の感光波長域の第1の活性エネルギー線を所定領域に照射して酸を発生させることにより、前記電子供与性染料を発色させて、前記塗膜に着色部を形成し、
- 実質的に前記光酸発生剤の感光波長域外で、かつ前記光硬化性成分の感光波長域の第2の活性エネルギー線を前記塗膜に照射して、前記塗膜の前記着色部以外の未着色部を実質的に発色させることなく前記塗膜を硬化させ、画像コントラストを形成することを特徴とする画像形成方法。
- [請求項4] 前記第1の活性エネルギー線の照射により、前記所定領域の硬化を進行させることを特徴とする請求項3に記載の画像形成方法。
- [請求項5] 前記第1の活性エネルギー線の照射後、加熱処理を行うことを特徴

とする請求項3に記載の画像形成方法。

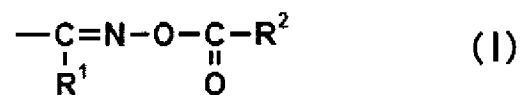
[請求項6]

前記光硬化性成分は、

下記一般式 (I) で表され、前記光酸発生剤の感光波長域外に感光波長域を有するオキシムエステル系光重合開始剤と、

エチレン性不飽和基含有化合物と、を含有することを特徴とする請求項3に記載の画像形成方法。

[化9]

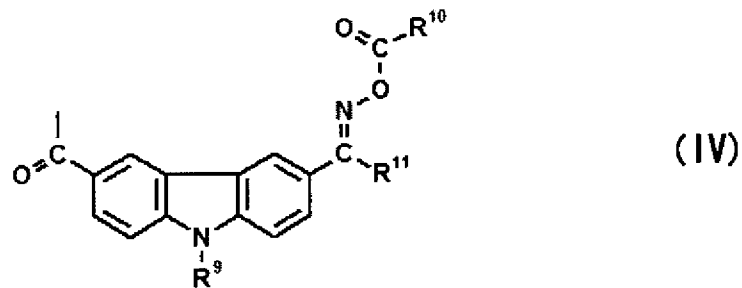
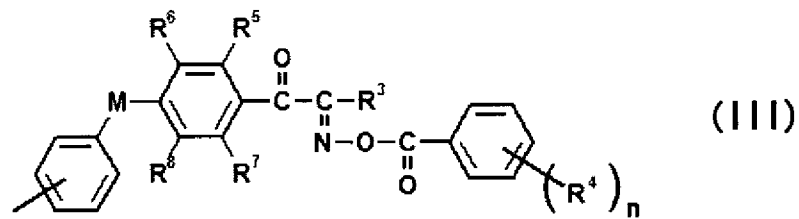
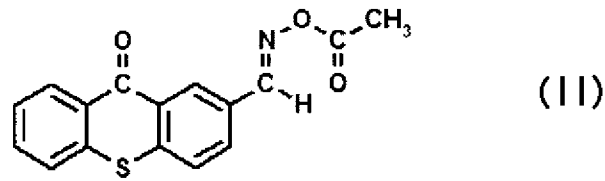


(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表す)

[請求項7]

前記オキシムエステル系光重合開始剤が、下記式 (II) で表されること、又は下記一般式 (III) 若しくは下記一般式 (IV) で表される構造を含むことを特徴とする請求項6に記載の画像形成方法。

[化10]



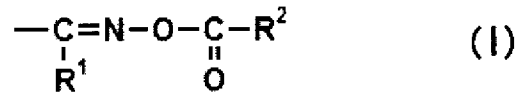
(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $M$ はO、S又はNHを表し、 $n$ は0～5の整数を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基を表す)

[請求項8] 請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の画像形成方法により形成された光硬化画像。

[請求項9] 光酸発生剤と、  
電子供与性染料と、  
下記一般式(I)で表され、前記光酸発生剤の感光波長域外に感光波長域を有するオキシムエステル系光重合開始剤と、  
エチレン性不飽和基含有化合物と、を含有することを特徴とする光

硬化性組成物。

[化11]

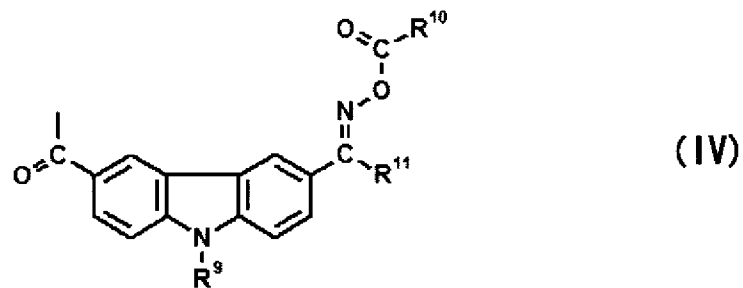
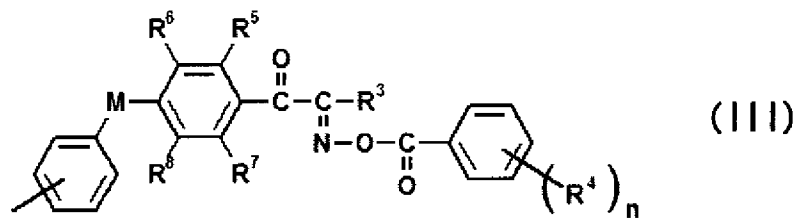
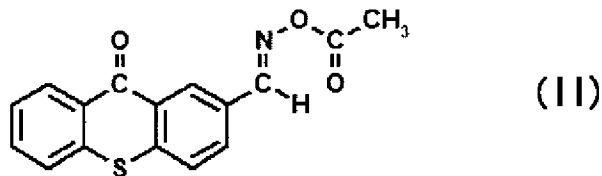


(式中、R<sup>1</sup>は、水素原子、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表し、R<sup>2</sup>は、炭素数1～7のアルキル基、又はフェニル基を表す)

[請求項10]

前記オキシムエステル系光重合開始剤が、下記式(II)で表されること、又は下記一般式(III)若しくは下記一般式(IV)で表される構造を含むことを特徴とする請求項9に記載の光硬化性組成物。

[化12]



(式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基

を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、MはO、S又はNHを表し、nは0～5の整数を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基を表す)

[請求項11]

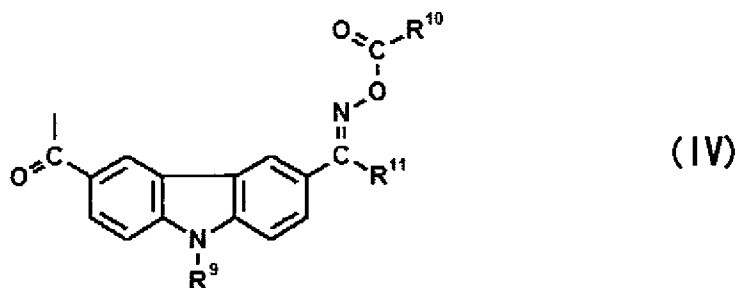
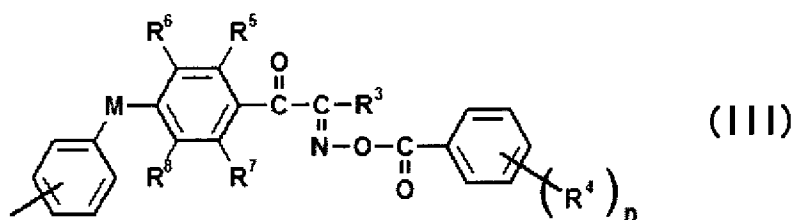
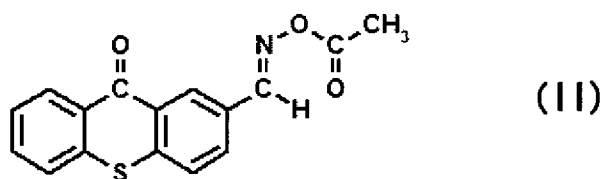
基板上に、請求項9に記載の光硬化性組成物の塗膜を形成し、  
前記光酸発生剤の感光波長域の第1の活性エネルギー線を所定領域に照射して酸を発生させることにより、前記電子供与性染料を発色させて、前記塗膜に着色部を形成し、

実質的に前記光酸発生剤の感光波長域外で、かつ前記光硬化性成分の感光波長域の第2の活性エネルギー線を前記塗膜に照射して、前記塗膜の前記着色部以外の未着色部を実質的に発色させることなく前記塗膜を硬化させて得られることを特徴とする硬化物。

[請求項12]

前記オキシムエステル系光重合開始剤が、下記式(II)で表されること、又は下記一般式(III)若しくは下記一般式(IV)で表される構造を含むことを特徴とする請求項10に記載の硬化物。

[化13]



(式中、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ独立に炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 $M$ はO、S又はNHを表し、 $n$ は0～5の整数を表し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は、炭素数1～12のアルキル基を表し、 $R^{11}$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基を表す)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002084

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03C5/08(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G03C1/675(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03C5/08, C08F2/50, G03C1/675, H01L21/027

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 57-2034 A (Konishiroku Photo Industry Co., Ltd.), 07 January 1982 (07.01.1982), claims 1 to 2; examples (Family: none)	1-4, 8 5-7, 9-12
X A	JP 2001-075271 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 23 March 2001 (23.03.2001), claim 1; paragraphs [0012], [0017], [0028] to [0041] (Family: none)	1, 8 2-7, 9-12

 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 June, 2010 (10.06.10)Date of mailing of the international search report  
22 June, 2010 (22.06.10)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/002084

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2006-15740 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 19 January 2006 (19.01.2006), claims 1 to 8; paragraphs [0001], [0014], [0016], [0406] to [0419] & US 2005/0271981 A1 & EP 1602480 A1 & DE 602005003712 D & AT 380656 T	1-4, 8 5-7, 9-12
X A	JP 2007-59025 A (Fujifilm Corp.), 08 March 2007 (08.03.2007), claims 1 to 13; paragraphs [0084], [0095], [0238] to [0264] & US 2007/0048666 A1	1-2, 8 3-7, 9-12
A	JP 2008-146045 A (Taiyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), claims 1 to 13 & KR 10-2008-0044193 A & CN 101192001 A	1-12



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/002084

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(Invention group 1) the inventions of claims 1-8

(Invention group 2) the inventions of claims 9-12

The technical feature common to the invention groups 1 and 2 is "a photocurable composition that contains a photoacid generator and an electron-donating dye". The international search, however, has revealed that the common technical feature is not novel since it is disclosed in the documents which are cited below as related documents. Consequently, the common technical feature cannot be considered as a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2 since it does not define (continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/002084

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

a contribution over the prior art. Since the invention groups 1 and 2 have no special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, no technical relationship within the meaning of PCT Rule 13 can be seen between the invention groups 1 and 2.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03C5/08(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G03C1/675(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. G03C5/08, C08F2/50, G03C1/675, H01L21/027

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 1971-2010年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 57-2034 A (小西六写真工業株式会社) 1982.01.07, 請求項 1-2, 実施例 (ファミリーなし)	1-4, 8 5-7, 9-12
X A	JP 2001-075271 A (三菱製紙株式会社) 2001.03.23, 請求項 1, [0012], [0017], [0028]-[0041] (ファミリーなし)	1, 8 2-7, 9-12
X A	JP 2006-15740 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.01.19, 請求項 1-8, [0001], [0014], [0016], [0406]-[0419] & US 2005/0271981 A1 & EP 1602480 A1 & DE 602005003712 D & AT 380656 T	1-4, 8 5-7, 9-12

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

国際調査を完了した日 10.06.2010	国際調査報告の発送日 22.06.2010
--------------------------	--------------------------

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) 大瀧 真理 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H	9812
---	--	----	------

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
X A	JP 2007-59025 A (富士フイルム株式会社) 2007. 03. 08, 請求項 1-13, [0084], [0095], [0238]-[0264] & US 2007/0048666 A1	1-2, 8 3-7, 9-12
A	JP 2008-146045 A (太陽インキ製造株式会社) 2008. 06. 26, 請求項 1-13 & KR 10-2008-0044193 A & CN 101192001 A	1-12

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1.  請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
  
2.  請求項 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
  
3.  請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるときの国際調査機関は認めた。

（発明1）請求項1－8に係る発明

（発明2）請求項9－12に係る発明

発明の区分1及び2に共通の部分は、「光酸発生剤と、電子供与性染料とを含む光硬化性組成物」の部分である。しかしながら、調査の結果、上記の部分は、下記の関連すると認められる文献に開示されているから、新規でないことが明らかである。よって、上記部分は、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、特別な技術的特徴ではない。したがって、上記発明の区分1及び2に、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴は存在しないので、上記発明の間にPCT規則13の意味における技術的な関連をみいだすことはできない。

1.  出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2.  追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3.  出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4.  出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。