

(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
2020年8月13日(13.08.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/162403 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/027 (2006.01) *C08G 63/21* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/003950

(22) 国際出願日: 2020年2月3日(03.02.2020)

(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 2019-019664 2019年2月6日(06.02.2019) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 篠塚 豊史 (**SHINOZUKA, Toyofumi**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 後藤 雅治 (**GOTOH, Masaharu**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 川原 友泰 (**KAWAHARA, Tomoyasu**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 菅原 元春 (**SUGAHARA, Motoharu**); 〒1168554 東京都荒川区東尾久七丁目2番35号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人翔和国际特許事務所 (**SHOWA INTERNATIONAL PATENT FIRM**); 〒1070052 東京都港区赤坂二丁目5番7号 N I K K E N 赤坂ビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** POLYMER, POLYMERIZABLE COMPOSITION AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 重合体、重合性組成物及び硬化物

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide: a polymer which is useful as a raw material for a polymerizable resin composition, from which a cured product having excellent sensitivity, adhesion, and the like and having good resolution and developing-resistance is prepared; and a polymerizable composition using said polymer. The present invention provides: a polymer having a structure in which a crosslinking agent is added to a specific compound obtained by adding unsaturated monobasic acid to an epoxy compound having an indane skeleton, and added to a specific compound obtained by adding unsaturated monobasic acid to an epoxy compound having a fluorene skeleton; and a polymerizable composition containing said polymer and an initiator.

(57) 要約: 本発明の目的は、感度及び密着性等に優れ、耐現像性及び解像度に優れる硬化物を重合性樹脂組成物の原料として有用な重合体及び該重合体を用いた重合性組成物を提供することにある。本発明は、インダン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物及びフルオレン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物に架橋剤が付加した構造を有する重合体、及び該重合体と重合開始剤とを含有する重合性組成物である。

WO 2020/162403 A1

明 細 書

発明の名称： 重合体、重合性組成物及び硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、インダン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物とフルオレン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物と架橋剤とを反応させた構造を有する重合体、該重合体と重合開始剤とを含む重合性組成物及び該重合性化合物の硬化物に関する。

背景技術

[0002] エチレン性不飽和結合を有する化合物樹脂組成物及び光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物は、紫外線若しくは電子線を照射することによって重合硬化させることができるので、光硬化性インキ、感光性印刷版、プリント配線版、各種フォトレジスト等に用いられている。最近、電子機器の軽薄短小化や高機能化の進展に伴い、微細パターンを精度良く形成することができる感光性樹脂組成物が望まれている。

[0003] 特許文献1には、ベンゾ又はナフトシクロアルカン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物と多塩基酸無水物とのエステル化反応により得られる化合物を含有するアルカリ現像性樹脂組成物が開示されている。しかし、このような公知の感光性樹脂組成物は、感度、解像度や密着性が充分でなく、適切なパターン形状や微細パターンを得ることが難しい場合があり、感度及び密着性に優れ、微細パターンを精度良く形成できる感光性樹脂組成物が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：US 8 252 512

発明の概要

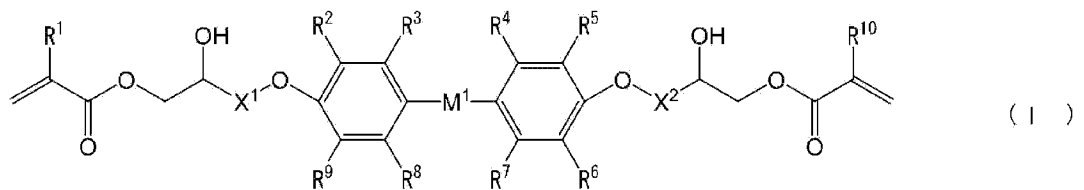
[0005] 本発明の目的は、感度及び密着性等に優れ、耐現像性及び解像度に優れる

硬化物を重合性樹脂組成物の原料として有用な重合体及び該重合体を用いた重合性組成物を提供することにある。

[0006] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、特定の骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた化合物を、少なくとも２種類用いた重合体が、上記目的を達成し得ることを知見した。

[0007] すなわち、本発明は、下記一般式（１）で表される化合物及び下記一般式（１１）で表される化合物に架橋剤が付加した構造を有する重合体である。

[0008] [化１]

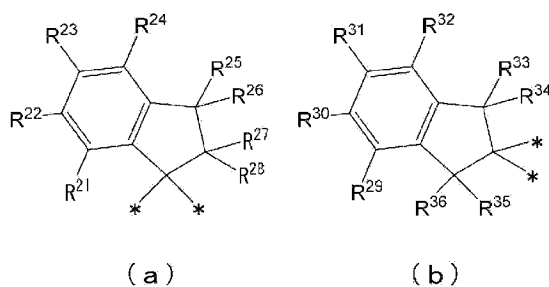


（式中、 R^1 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で－Ｏ－で置換された基又はハロゲン原子を表し、

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０の炭化水素基又は炭素原子数１～２０の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で－Ｏ－で置換された基を表し、

M^1 は下記式（ａ）又は（ｂ）で表される基を表す。）

[0009] [化２]



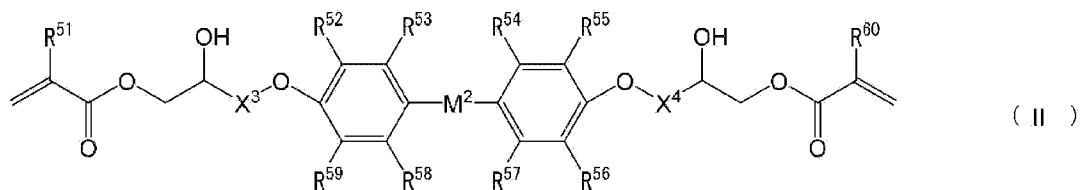
（式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30}

、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子及び硫黄原子が隣り合わない条件で $-O-$ 若しくは $-S-$ で置換された基、複素環を含有する炭素原子数2～20の基又はハロゲン原子を表し、

R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{29} と R^{30} 、 R^{30} と R^{31} 及び R^{31} と R^{32} は、互いに結合して環を形成していてもよく、

式中の*は、(a)及び(b)で表される基が隣接する基と結合する箇所を表す。)

[0010] [化3]



(式中、 R^{51} 及び R^{60} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、

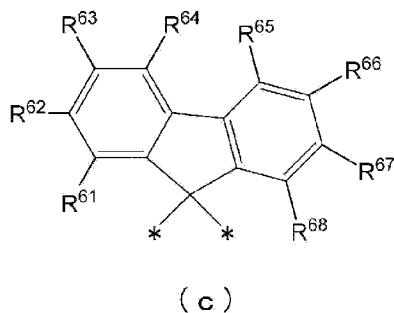
R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 及び R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換された基又はハロゲン原子を表し、

X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基又は炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換された基を表し、

M^2 は下記式(c)で表される基を表す。)

[0011]

[化4]



(式中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 及び R^{68} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子及び硫黄原子が隣り合わない条件で $-O-$ 若しくは $-S-$ で置換された基、複素環を含有する炭素原子数2～20の基又はハロゲン原子を表し、

R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{65} と R^{66} 、 R^{66} と R^{67} 及び R^{67} と R^{68} は、互いに結合して環を形成していてもよく、

式中の*は、(c)で表される基が隣接する基と結合する箇所を表す。)

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の重合体は、上記一般式(Ⅰ)で表される、インダン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物及び上記一般式(ⅠⅠ)で表される、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物に、架橋剤が付加した構造を有するものである。

[0013] 上記の「架橋剤が付加した構造」には、上記一般式(Ⅰ)で表される化合物に架橋剤が付加した構造、上記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物に架橋剤が付加した構造、上記一般式(Ⅰ)で表される化合物同士が架橋剤で架橋した構造、上記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物同士が架橋剤で架橋した構造、上記一般式(Ⅰ)で表される化合物と上記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物とが架橋剤で架橋した構造等の、上記一般式(Ⅰ)で表される化合物と、上記一般式(ⅠⅠ)で表される化合物と、架橋剤とが反応した構造の全てが

含まれる。

[0014] 本発明で用いるインダン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物は、上記一般式(1)で表される化合物である。

[0015] 上記一般式(1)中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表される炭素原子数1～20の炭化水素基は、炭素原子及び水素原子からなる炭素原子数1～20の基であればよく、特に限定されるものではないが、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数3～20のシクロアルキル基、炭素原子数4～20のシクロアルキルアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基又は炭素原子数7～20のアリールアルキル基であることが好ましい。

[0016] 上記炭素原子数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、t-アミル基、ヘキシル基、ヘプチル基、イソヘプチル基、t-ヘプチル基、n-オクチル基、イソオクチル基、t-オクチル基、2-エチルヘキシル基、n-ノニル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-オクタデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基等の直鎖、分岐及び環状のアルキル基等が挙げられる。

[0017] 上記炭素原子数2～20のアルケニル基としては、例えば、ビニル基、2-プロペニル基、3-ブテニル基、2-ブテニル基、4-ペンテニル基、3-ペンテニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、4-ヘプテニル基、3-オクテニル基、3-ノネニル基、4-デセニル基、3-ウンデセニル基、4-ドデセニル基、3-シクロヘキセニル基、2,5-シクロヘキサジエニル-1-メチル基、及び4,8,12-テトラデカトリエニルアリル基等の直鎖及び環状のアルケニル基等が挙げられる。

[0018] 上記炭素原子数3～20のシクロアルキル基とは、3～20の炭素原子を

有する、飽和単環式又は飽和多環式アルキル基を意味する。例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、アダマンチル基、デカヒドロナフチル基、オクタヒドロペンタレン基、ビスシクロ[1.1.1]ペンタニル基及びテトラデカヒドロアントラセニル基等が挙げられる。

[0019] 上記炭素原子数4～20のシクロアルキルアルキル基とは、アルキル基の水素原子が、シクロアルキル基で置換された4～20の炭素原子を有する基を意味する。例えば、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘプチルメチル基、シクロオクチルメチル基、シクロノニルメチル基、シクロデシルメチル基、2-シクロブチルエチル基、2-シクロペンチルエチル基、2-シクロヘキシルエチル基、2-シクロヘプチルエチル基、2-シクロオクチルエチル基、2-シクロノニルエチル基、2-シクロデシルエチル基、3-シクロブチルプロピル基、3-シクロペンチルプロピル基、3-シクロヘキシルプロピル基、3-シクロヘプチルプロピル基、3-シクロオクチルプロピル基、3-シクロノニルプロピル基、3-シクロデシルプロピル基、4-シクロブチルブチル基、4-シクロペンチルブチル基、4-シクロヘキシルブチル基、4-シクロヘプチルブチル基、4-シクロオクチルブチル基、4-シクロノニルブチル基、4-シクロデシルブチル基、3-3-アダマンチルプロピル基及びデカヒドロナフチルプロピル基等が挙げられる。

[0020] 上記炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナントレニル基等、及びこれらの基が上記アルキル基、上記アルケニル基、カルボキシ基又はハロゲン原子等で1つ以上置換された基、例えば、4-クロロフェニル、4-カルボキシフェニル、4-ビニルフェニル、4-メチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル等が挙げられる。

- [0021] 上記炭素原子数 7 ～ 20 のアリールアルキル基とは、アルキル基の水素原子がアリール基で置き換えられた、7 ～ 20 個の炭素原子を有する基を意味する。例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル、フェニルエチル及びナフチルプロピル等が挙げられる。上記炭素原子数 7 ～ 10 のアリールアルキル基としては、アルキル基の水素原子がアリール基で置き換えられた、7 ～ 10 個の炭素原子を有する基を意味し、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α 、 α -ジメチルベンジル及びフェニルエチル等が挙げられる。
- [0022] 上記一般式 (1) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表される、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換された基としては、例えば、メトキシ基、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、 t -ブトキシ基、ペンチルオキシ基、イソペンチルオキシ基、 t -ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、イソヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニルオキシ基、デシルオキシ基等が挙げられる。
- [0023] 上記一般式 (1) 中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。
- [0024] 本発明においては、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 が、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子であることが、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であり、様々な重合体を設計できることから好ましい。
- [0025] 上記一般式 (1) 中、 X^1 及び X^2 で表される炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基としては、例えば、上記 R^2 等で表される炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基として例示した基から水素原子を 1 つ除いた基が挙げられる。
- [0026] 上記一般式 (1) 中、 X^1 及び X^2 で表される、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換され

た基としては、例えば、上記 R^2 等で表される炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換された基として例示した基から水素原子を1つ除いた基が挙げられる。

[0027] 本発明においては、 X^1 及び X^2 がメチレン基であることが、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であり、様々な重合体を設計できることから好ましい。

[0028] 上記式(a)及び(b)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} で表される、炭素原子数1～20の炭化水素基、及び炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換された基としては、例えば、上記 R^2 等で表される基として例示した基が挙げられる。

[0029] 上記式(a)及び(b)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} で表される、炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、硫黄原子が隣り合わない条件で $-S-$ で置換された基としては、例えば、上記 R^2 等で表される炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換された基として例示した基中の酸素原子を硫黄原子に置き換えた基が挙げられる。

[0030] 本発明においては、上記式(a)及び(b)中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} が、水素原子又は炭素原子数6～20のアリール基であることが好ましく、水素原子又はフェニル基であることがより好ましい。特に、上記式(a)中、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 及び R^{28} の少なくとも1つがフェニル基であり、その他が水素原子であることが、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であり、様々な重合体を設計できることから好ましく、上記式(b)中、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} の少なくとも1つがフェニル基であり、その他が水素原子であることが、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であり、様々な重合体を設計できることから好ましい。

[0031] 上記式 (a) 及び (b) 中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} で表される複素環を含有する炭素原子数 2～20 の基としては、例えば、ピロリル基、ピリジル基、ピリミジル基、ピリダジル基、ピペラジル基、ピペリジル基、ピラニル基、ピラゾリル基、トリアジル基、ピロリジル基、キノリル基、イソキノリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、トリアゾリル基、フリル基、フラニル基、ベンゾフラニル基、チエニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、チアジアゾリル基、チアゾリル基、ベンゾチアゾリル基、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、イソチアゾリル基、イソオキサゾリル基、インドリル基、ユロリジル基、モルフォリニル基、チオモルフォリニル基、2-ピロリジノン-1-イル基、2-ピペリドン-1-イル基、2,4-ジオキシイミダゾリジン-3-イル基、2,4-ジオキシオキサゾリジン-3-イル基等が挙げられる。

[0032] 上記式 (a) 及び (b) 中、 R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{29} と R^{30} 、 R^{30} と R^{31} 及び R^{31} と R^{32} が互いに結合して形成してもよい環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロペンテン環、ベンゼン環、ピペリジン環、モルホリン環、ラクトン環、ラクタム環等の 5～7 員環及びナフタレン環、アントラセン環、フルオレン環、アセナフテン環、インダン環、テトラリン環等の縮合環が挙げられる。

[0033] 本発明においては、上記一般式 (I) 中の M^1 が式 (a) であることが、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であり、様々な重合体を設計できることから好ましい。特に、式 (a) 中の R^{21} ～ R^{24} が、水素原子であることが好ましい。

[0034] また、式 (a) 中の R^{25} 又は R^{26} が炭素原子数 6～20 のアリール基であることが、高屈折率で耐熱性に優れる重合体を得られるため好ましい。特に、式 (a) 中の R^{25} 又は R^{26} がフェニル基であることが、上記効果に加えて、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であることから好ましい。

[0035] 本発明においては、上記一般式 (I) 中の M^1 が式 (a) であり、式 (a)

中の $R^{21} \sim R^{24}$ が水素原子、 R^{25} 又は R^{26} が炭素原子数6～20のアリール基であることが好ましい。特に、上記一般式(1)中の M^1 が式(a)であり、式(a)中の $R^{21} \sim R^{24}$ が水素原子、 R^{25} 又は R^{26} がフェニル基であることが、得られる硬化物が耐熱性に優れることから好ましい。

[0036] 本発明で用いるフルオレン骨格を有するエポキシ化合物に不飽和一塩基酸を付加させた特定の化合物は、上記一般式(11)で表される化合物である。

[0037] 上記一般式(11)中、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 及び R^{59} で表される炭素原子数1～20の炭化水素基、及びこれらの基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換された基としては、例えば、上記 R^2 等で表される基として例示した基が挙げられる。

[0038] 本発明においては、 R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 及び R^{59} が、水素原子又は炭素原子数1～10の炭化水素基であることが好ましく、特に水素原子であることが、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であり、様々な重合体を設計できることから好ましい。

[0039] 上記一般式(11)中、 X^3 及び X^4 で表される炭素原子数1～20の炭化水素基、及びこれらの基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で $-O-$ で置換された基としては、例えば、上記 X^1 及び X^2 で表される基として例示した基が挙げられる。

[0040] 本発明においては、 X^3 及び X^4 がメチレン基であることが、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であり、様々な重合体を設計できることから好ましい。

[0041] 上記式(c)中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 及び R^{68} で表される、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数6～20のアリール基、複素環を含有する炭素原子数2～20の基、及びこれらの基中のメチレン基が、酸素原子及び硫黄原子が隣り合わない条件で $-O-$ 若しくは $-S-$ で置換された基としては、例えば、上記 R^{21} 等で表される基として例示

した基が挙げられる。

[0042] 上記式 (c) 中、 R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{65} と R^{66} 、 R^{66} と R^{67} 及び R^{67} と R^{68} が互いに結合して形成してもよい環としては、例えば、上記 R^{21} と R^{22} 等が互いに結合して形成してもよい環として例示した環が挙げられる。

[0043] 本発明においては、式 (c) 中の $R^{61} \sim R^{68}$ が水素原子であることが、得られる重合体が安定性に優れ、製造が容易であり、様々な重合体を設計できることから好ましい。

[0044] 本発明の重合体における、上記一般式 (I) で表される化合物と、上記一般式 (II) で表される化合物とのモル比率は、耐熱性に優れた硬化物が得られることから、10 : 90 ~ 90 : 10であることが好ましく、25 : 75 ~ 75 : 25であることがより好ましい。

[0045] 本発明で用いる架橋剤は、上記一般式 (I) で表される化合物及び上記一般式 (II) で表される化合物中の水酸基と反応する官能基を有する化合物であればよく、特に限定されるものではないが、テトラカルボン酸二無水物であることが、アルカリ現像性に優れる重合性組成物が得られるため好ましい。

[0046] 上記テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、2, 2' - 3, 3' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、3, 3' - 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、meso - ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。

[0047] 本発明においては、耐熱性に優れた硬化物が得られることから、上記架橋剤として芳香環を有するテトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。特に、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物及び4, 4'-オキシジフタル酸二無水物から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。

[0048] 本発明の重合体は、現像性に優れることから、更にジカルボン酸無水物を反応させた構造を有していることが好ましい。ジカルボン酸無水物としては、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、トリメリット酸無水物、フタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、トリアルキルテトラヒドロフタル酸無水物-マレイン酸無水物付加物、ドデセニルコハク酸無水物、メチルハイミック酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物等が挙げられる。

本発明においては、より現像性に優れることから、コハク酸無水物、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物及びヘキサヒドロフタル酸無水物から選ばれる1種又は2種以上を用いることが好ましい。

[0049] 本発明の重合体は、特に、架橋剤として3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物又はピロメリット酸無水物を用い、更にジカルボン酸無水物としてコハク酸無水物又は1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物を反応させたものであることが、得られる硬化物が耐熱性に優れることから好ましい。

[0050] 架橋剤としてテトラカルボン酸二無水物を用い、更にジカルボン酸無水物を使用する場合、架橋剤とジカルボン酸無水物のモル比（テトラカルボン酸二無水物／ジカルボン酸無水物）が、1～3.5であることが、解像度が高く耐熱性に優れた硬化物が得られることから好ましく、1.5～2.5であることがより好ましい。

- [0051] また、テトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物の使用量は、解像度に優れた硬化物が得られることから、それらの合計の使用量として、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物及び上記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物中の水酸基１モルに対して、酸無水物基のモル数が、０．３～１．０モルであることが好ましく、０．４～０．８モルであることがより好ましい。
- [0052] 上記一般式（Ⅰ）で表される化合物及び上記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物は、公知の製造方法、例えば、国際公開第２００８／１３９９２４号に記載の製造方法で製造することができる。具体的には、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）インダン、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレンなどのビスフェノール化合物にエピクロロヒドリンを反応させて得られるエポキシ化合物に、アクリル酸などの不飽和一塩基酸を付加させることにより製造することができる。
- [0053] 本発明の重合体は、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物及び上記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物と、上記架橋剤を反応させることにより得られるものである。反応は公知の方法で行えばよく、例えば、特開２００７－１８３４９５号公報に記載の方法で行うことができる。具体的は、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物、上記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物及び上記架橋剤を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）などの溶媒中で加熱して反応させることにより、上記重合体を製造することができる。
- [0054] また、上記重合体は、上記エポキシ化合物を原料とし、不飽和一塩基酸の付加反応及び架橋剤との反応を連続して行うことにより、上記一般式（Ⅰ）で表される化合物及び上記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物を単離しない方法によっても製造することができる。
- [0055] 本発明の重合体の重量平均分子量（Mw）は、特に限定されるものではないが、アルカリ現像性感光性樹脂組成物に用いた場合、解像度に優れた硬化物が得られることから、２，０００～１５，０００であることが好ましく、３，０００～１０，０００であることが特に好ましい。また、分子量分布（

M_w/M_n) は、1.0～3.0であることが好ましく、1.5～2.5であることが特に好ましい。

[0056] 上記重量平均分子量及び分子量分布は、例えば、日本分光製のGPC装置（LC-2000 plusシリーズ）を用いて重合体のGPC測定を行い、ポリスチレンスタンダード（例えば、東ソー製 TSK gel 標準ポリスチレン）により作成した校正曲線から算出することができる。例えば、下記の条件で好適に測定できる。

溶媒：THF

溶媒の流速：1.0 ml/min

カラム：KF-803、KF-802（有機溶媒系GPC用カラム、標準分析用、Shodex社）

カラム温度：40℃

[0057] 本発明の重合体の酸価は、アルカリ現像性及び有機溶剤への溶解性に優れることから、70～150 mg・KOH/g の範囲内であることが好ましく、80～110 mg・KOH/g の範囲であることが特に好ましい。重合体の酸価は、架橋剤の使用量により調整することができる。

[0058] 本発明の重合性組成物は、上記重合体（A）、及び重合開始剤（B）を含有するものである。

[0059] 上記重合体（A）の含有量は、解像度、耐薬品性に優れる硬化物が得られることから、上記重合性組成物の固形分100質量部に対して10～70質量部であることが好ましく、30～60質量部であることがより好ましい。

上記重合性組成物の固形分とは、重合性組成物より下記溶剤を除いた成分の総量を表す。

[0060] 上記重合体（A）はエチレン性不飽和結合を有する重合性の化合物であるため、上記重合開始剤（B）は、エチレン性不飽和結合を有する化合物の重合に用いられるラジカル開始剤であればよく、従来既知の化合物を用いることが可能である。具体的には、例えば、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、1

ーヒドロキシー1ーベンゾイルシクロヘキサン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、1ーベンジルー1ージメチルアミノー1ー(4'ーモルホリノベンゾイル)プロパン、2ーモルホリルー2ー(4'ーメチルメルカプト)ベンゾイルプロパン、チオキサントン、1ークロルー4ープロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4ーベンゾイルー4'ーメチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2ーヒドロキシー2ーベンゾイルプロパン、2ーヒドロキシー2ー(4'ーイソプロピル)ベンゾイルプロパン、4ーブチルベンゾイルトリクロロメタン、4ーフェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、1, 7ービス(9'ーアクリジニル)ヘプタン、9ーnーブチルー3, 6ービス(2'ーモルホリノイソブチロイル)カルバゾール、2ーメチルー1ー[4ー(メチルチオ)フェニル]ー2ーモルホリノプロパンー1ーオン、pーメトキシフェニルー2, 4ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ーメチルー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ーフェニルー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ーナフチルー4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ー(pーブトキシスチリル)ーsートリアジン、2ー(pーブトキシスチリル)ー5ートリクロロメチルー1, 3, 4ーオキサジアゾール、9ーフェニルアクリジン、9, 10ージメチルベンズフェナジン、ベンゾフェノン／ミヒラーズケトン、ヘキサアリアルビイミダゾール／メルカプトベンズイミダゾール、チオキサントン／アミン、ビス(2, 4, 6ートリメチルベンゾイル)ーフェニルホスフィンオキシド、並びに特開2000ー80068号公報、特開2001ー233842号公報、特開2005ー97141号公報、特表2006ー516246号公報、特許第3860170号公報、特許第3798008号公報、WO2006／018973号公報に記載の化合物等が挙げられる。

[0061] 上記重合性組成物は、更に上記重合体(A)以外の重合性化合物(C)を含有していてもよい。上記重合性化合物としては、例えば、アクリル酸ー2

ーヒドロキシエチル、アクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸－N－オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、1,6－ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリル酸－2－ヒドロキシエチル、メタクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート等が挙げられる。

[0062] 上記重合性化合物（C）の含有量は、感度を高め、耐薬品性に優れる硬化物が得られることから、上記重合体（A）100質量部に対して5～50質量部であることが好ましく、10～40質量部であることがより好ましい。

[0063] 上記重合開始剤（B）の含有量は、上記重合体（A）と上記重合性化合物（C）との合計100質量部に対して0.1～10質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましい。

[0064] 上記重合性組成物は、更に着色剤（D）を含有していてもよい。着色剤（D）としては、顔料や染料が挙げられる。顔料及び染料としては、それぞれ、無機色材又は有機色材を用いることができる。これらは単独で又は2種以上を混合して用いることができる。ここで、顔料とは、一般的な溶剤に不溶の着色剤を意味し、無機又は有機色材の中でも溶剤に不溶であるもの、及び無機又は有機染料をレーキ化したものも含まれる。

[0065] 上記顔料としては、ファーネス法、チャンネル法又はサーマル法によって得られるカーボンブラック、或いはアセチレンブラック、ケッチェンブラック又はランプブラック等のカーボンブラック、上記カーボンブラックをエポキシ樹脂で調整又は被覆したもの、上記カーボンブラックを予め溶剤中で樹脂に分散処理し、20～200mg/gの樹脂で被覆したもの、上記カーボ

ンブラックを酸性又はアルカリ性表面処理したもの、平均粒径が8 nm以上でDBP吸油量が90 ml / 100 g以下のカーボンブラック、950℃における揮発分中のCO及びCO₂から算出した全酸素量が、表面積100 m²当たり9 mg以上であるカーボンブラック、黒鉛化カーボンブラック、黒鉛、活性炭、炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンマイクロコイル、カーボンナノホーン、カーボンエアロゲル、フラーレン、アニリンブラック、ピグメントブラック7、チタンブラック、ラクタムブラック及びペリレンブラック等に代表される黒色顔料、酸化クロム緑、ミロリブルー、コバルト緑、コバルト青、マンガン系、フェロシアン化物、リン酸塩群青、紺青、ウルトラマリン、セルリアンブルー、ピリジアン、エメラルドグリーン、硫酸鉛、黄色鉛、亜鉛黄、べんがら（赤色酸化鉄（III））、カドミウム赤、合成鉄黒、アンバー、レーキ顔料等の有機又は無機顔料が挙げられる。

上記顔料の中でも、遮光性が高いことから黒色顔料を用いることが好ましい。

[0066] 上記顔料としては、市販品を用いることもでき、例えば、ピグメントレッド1、2、3、9、10、14、17、22、23、31、38、41、48、49、88、90、97、112、119、122、123、144、149、166、168、169、170、171、177、179、180、184、185、192、200、202、209、215、216、217、220、223、224、226、227、254、228、240及び254；ピグメントオレンジ13、31、34、36、38、43、46、48、49、51、52、55、59、60、61、62、64、65及び71；ピグメントイエロー1、3、12、13、14、16、17、20、24、55、60、73、81、83、86、93、95、97、98、100、109、110、113、114、117、120、125、126、127、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、166、168、175、180及び185；ピグメントグリーン7、10、36及び58；ピグメントブルー

15、15 : 1、15 : 2、15 : 3、15 : 4、15 : 5、15 : 6、22、24、56、60、61、62及び64 ; ピグメントバイオレット1、19、23、27、29、30、32、37、40及び50等が挙げられる。

[0067] 上記染料としては、例えば、ニトロソ化合物、ニトロ化合物、アゾ化合物、ジアゾ化合物、キサンテン化合物、キノリン化合物、アントラキノン化合物、クマリン化合物、シアニン化合物、フタロシアニン化合物、イソインドリノン化合物、イソインドリン化合物、キナクリドン化合物、アンタンスロン化合物、ペリノン化合物、ペリレン化合物、ジケトピロロピロール化合物、チオインジゴ化合物、ジオキサジン化合物、トリフェニルメタン化合物、キノフタロン化合物、ナフタレンテトラカルボン酸、アゾ染料、シアニン染料の金属錯体化合物等が挙げられる。

[0068] 本発明の重合性組成物において、上記着色剤（D）の含有量は、特に限定されるものではないが、下記重合体（A）100質量部に対して、好ましくは10～500質量部、より好ましくは10～300質量部、更に好ましくは10～200質量部である。着色剤（D）の含有量が上記の範囲内である場合、重合性組成物が着色剤の凝集を伴わない保存安定性に優れたものとなり、重合性組成物の硬化物の遮光性が高くなることから好ましい。

例えば厚さ1～3 μm の硬化物を形成する場合には、着色剤（D）の含有量は、特に限定されるものではないが、重合体（A）100質量部に対して、好ましくは、10～500質量部、より好ましくは10～300質量部、更に好ましくは10～200質量部である。

[0069] 本発明の重合性組成物には、更に溶剤を加えることができる。該溶剤としては、通常、必要に応じて上記の各成分（重合体（A）、重合開始剤（B）重合性化合物（C）及び着色剤（D）等）を溶解又は分散し得る溶剤を用いることができる。例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及び2-ヘプタノン等のケトン系溶剤；エチルエーテ

ル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン及びジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル、3-メトキシブチルアセテート、酢酸シクロヘキシル、乳酸エチル、コハク酸ジメチル及びテキサノール等のエステル系溶剤；エチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ系溶剤；メタノール、エタノール、イソ-又はn-プロパノール、イソ-又はn-ブタノール及びアミルアルコール等のアルコール系溶剤；エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールモノエチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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、3-メトキシブチルアセテート及びエトキシエチルプロピオネート等のエーテルエステル系溶剤；ベンゼン、トルエン及びキシレン等のBTX系溶剤；ヘキサン、ヘプタン、オクタン及びシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶剤；テレピン油、D-リモネン及びピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール#310（以上、コスモ松山石油製）；及びソルベッソ#100（以上、エクソン化学製）；等のパラフィン系溶剤；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン及び1, 2-ジクロロエタン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶剤；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶剤；カルビトール系溶剤、アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド及び水等が挙げられ、これらの溶剤は1種又は2種以上の混合溶剤として使用することができる。

[0070] これらの中でもケトン系溶剤、エステル系溶剤及びエーテルエステル系溶剤等、特にシクロヘキサノン、3-メトキシブチルアセテート、コハク酸ジメチル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が、重合

性組成物においてレジストと重合開始剤の相溶性がよいので好ましい。

[0071] 本発明の重合性組成物における上記溶剤の含有量は、特に限定されるものではないが、重合性組成物中20～98質量%が好ましく、60～95質量%がより好ましい。溶剤の含有量が上記の範囲内である場合、重合性組成物が着色剤の凝集を伴わない保存安定性に優れたものとなり、硬化物の膜厚制御が容易となることから好ましい。

[0072] 本発明の重合性組成物は、スピンコーター、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、ソーダガラス、石英ガラス、半導体基板、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用することができる。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写することもでき、その適用方法に制限はない。

[0073] 本発明の硬化物とは、上記重合性組成物を重合させることによって得られるものを意味する。重合方法は特に限定されないが、硬化性が高いことから、光照射又は加熱のいずれかによって重合させることが好ましい。

[0074] 本発明の重合性組成物を硬化させる際に用いられる光源としては、超高圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、低圧水銀ランプ、水銀蒸気アーク灯、キセノンアーク灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプ、エキシマーランプ、殺菌灯、発光ダイオード、CRT光源等から得られる2,000オングストロームから7,000オングストロームの波長を有する電磁波エネルギーや電子線、X線、放射線等の高エネルギー線を利用することができるが、好ましくは、波長300～450nmの光を発光する超高圧水銀ランプ、水銀蒸気アーク灯、カーボンアーク灯、キセノンアーク灯等が挙げられる。

[0075] 加熱により硬化する場合、70～100℃において100秒間プリベークを行い、溶剤を除去した後、150℃～250℃にて30分～1時間加熱し硬化する方法が挙げられる。硬化温度が150℃より低いと、十分な硬化が起きない場合があり、250℃以上では、硬化膜の着色や分解が起きる可能

性がある。

[0076] 本発明の硬化物はブラックカラムスペーサー（BCS）として特に有用である。BCSは、（１）本発明の重合性組成物の塗膜を基板上に形成する工程、（２）該塗膜に所定のパターン形状を有するマスクを介して放射線を照射する工程、（３）露光後のベーク工程、（４）露光後の該被膜を現像する工程、（５）現像後の該被膜を加熱する工程により好ましく形成される。

上記マスクとしては、ハーフトーンマスク又はグレースケールマスク等の多階調マスクを用いることもできる。

[0077] 本発明の重合性組成物及び硬化物は、硬化性塗料、ワニス、硬化性接着剤、プリント基板、表示装置（カラーテレビ、PCモニタ、携帯情報端末及びデジタルカメラ等のカラー表示の液晶表示パネルにおけるカラーフィルタ、種々の表示用途用のカラーフィルタ、CCDイメージセンサのカラーフィルタ、タッチパネル、電気発光表示装置、プラズマ表示パネル、有機ELの黒色隔壁）、粉末コーティング、印刷インク、印刷版、接着剤、ゲルコート、電子工学用のフォトレジスト、電気メッキレジスト、エッチングレジスト、はんだレジスト、絶縁膜、ブラックマトリクス、及びLCDの製造工程において構造を形成するためのレジスト、電気及び電子部品を封入するための組成物、ソルダーレジスト、磁気記録材料、微小機械部品、導波路、光スイッチ、めっき用マスク、エッチングマスク、カラー試験系、ガラス繊維ケーブルコーティング、スクリーン印刷用ステンシル、ステレオリトグラフィによって三次元物体を製造するための材料、ホログラフィ記録用材料、画像記録材料、微細電子回路、脱色材料、画像記録材料のための脱色材料、マイクロカプセルを使用する画像記録材料用の脱色材料、印刷配線板用フォトレジスト材料、UV及び可視レーザー直接画像系用のフォトレジスト材料、プリント回路基板の逐次積層における誘電体層形成に使用するフォトレジスト材料及び保護膜等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はないが、上記用途の中でも表示装置には、特に好適に用いることができる。

実施例

[0078] [実施例1] 重合体No. 1の製造

下記構造式で表されるエポキシ化合物a-1 1.50mol、下記構造式で表されるエポキシ化合物a-2 0.500mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸4.08mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン0.0105mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0240mol、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMAc）6.38molを反応容器に仕込み、攪拌しながら120℃で15時間反応を行った後、室温まで冷却して、エポキシ化合物a-1にアクリル酸を付加させた化合物と、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物との混合物を得た。

次に、架橋剤として3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BPDA）1.18molを加え、さらに、1,2,3,6-テトラヒドロ無水フタル酸（THPA）0.640mol、ジブチルヒドロキシルエン0.0105mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0240mol、及びPGMAc4.21molを加えて、攪拌しながら110℃で5時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAcを6.22molを加えて、重合体No. 1を、固形分43.8質量%のPGMAC溶液として得た。重合体No. 1のMwは6000、Mnは2500、酸価は100.4mg・KOH/gであった。

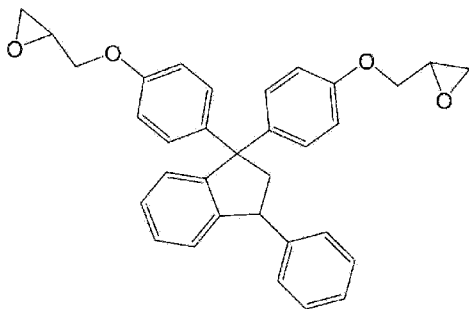
なお、重合体No. 1は、エポキシ化合物a-1及びエポキシ化合物a-2にそれぞれアクリル酸を付加させた化合物中の水酸基1個に対し、BPDA0.296個、及びTHPA0.160個の比率で反応させて得られたものである。

また、重合体No. 1において、一般式（I）で表される化合物／一般式（II）で表される化合物の比率は、モル比で75／25である。

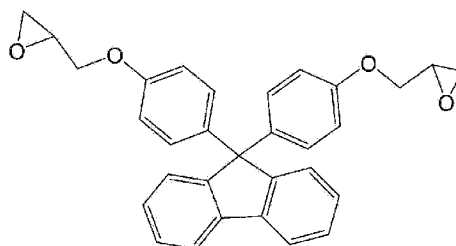
[0079]

[化5]

エポキシ化合物a-1



エポキシ化合物a-2



[0080] [実施例2] 重合体No. 2の製造

エポキシ化合物a-1を1.00mol及びエポキシ化合物a-2を1.00mol用いた以外は、実施例1と同様の手法で、重合体No. 2を、固形分44.2質量%のPGMAC溶液として得た。重合体No. 2のMwは6300、Mnは2500、酸価は99.5mg・KOH/gであった。

また、上記重合体No. 2において、一般式(1)で表される化合物/一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で50/50である。

[0081] [実施例3] 重合体No. 3の製造

エポキシ化合物a-1を0.500mol及びエポキシ化合物a-2を1.50mol用いた以外は、実施例1と同様の手法で、重合体No. 2を、固形分44.2質量%のPGMAC溶液として得た。重合体No. 3のMwは6600、Mnは2500、酸価は99.8mg・KOH/gであった。

また、重合体No. 3において、一般式(1)で表される化合物/一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で25/75である。

[0082] [実施例4] 重合体No. 4の製造

エポキシ化合物a-1を1.00mol及びエポキシ化合物a-2を1.00molを用いた以外は、実施例1と同様の手法で、エポキシ化合物a-1にアクリル酸を付加させた化合物と、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物との混合物を得た。

次に、架橋剤としてBPDA1.18molを加え、さらに、無水コハク

酸 (SA) 0.560 mol、ジブチルヒドロキシルエン 0.0105 mol、テトラブチルアンモニウムクロライド 0.024 mol、及び PGMAc 3.96 mol を加えて、攪拌しながら 110℃ で 5 時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc を 6.07 mol 加えて、重合体 No. 4 を、固形分 44.5 質量% の PGMAc 溶液として得た。重合体 No. 4 の Mw は 5800、Mn は 2500、酸価は 99.0 mg · KOH / g であった。

なお、重合体 No. 4 はエポキシ化合物 a-1 及びエポキシ化合物 a-2 にそれぞれアクリル酸を付加させた化合物中の水酸基 1 個に対し、BPDA 0.296 個、及び SA 0.14 個の比率で反応させて得られたものである。

また、重合体 No. 4 において、一般式 (I) で表される化合物 / 一般式 (II) で表される化合物の比率は、mol 比で 50 / 50 である。

[0083] [実施例 5] 重合体 No. 5 の製造

実施例 4 と同様の手法で、エポキシ化合物 a-1 にアクリル酸を付加させた化合物と、エポキシ化合物 a-2 にアクリル酸を付加させた化合物との混合物を得た。

次に、架橋剤としてピロメリット酸無水物 (PMDA) 1.18 mol を加え、さらに、THPA 0.420 mol、ジブチルヒドロキシルエン 0.0105 mol、テトラブチルアンモニウムクロライド 0.024 mol、及び PGMAc 3.45 mol を加えて、攪拌しながら 110℃ で 5 時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc 5.78 mol を加えて、重合体 No. 5 を、固形分 44.2 質量% の PGMAc 溶液として得た。重合体 No. 5 の Mw は 6200、Mn は 2700、酸価は 100.8 mg · KOH / g であった。

なお、重合体 No. 5 は、エポキシ化合物 a-1 及びエポキシ化合物 a-2 にそれぞれアクリル酸を付加させた化合物の水酸基 1 個に対し、BPDA 0.296 個、及び THPA 0.105 個の比率で反応させて得られたもの

である。

また、重合体No. 5において、一般式(1)で表される化合物／一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で50／50である。

[0084] [実施例6] 重合体No. 6の製造

実施例4と同様の手法でエポキシ化合物a-1にアクリル酸を付加させた化合物と、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物との混合物を得た。

次に、架橋剤としてPMDA 1.18molを加え、さらに、SAO. 360mol、ジブチルヒドロキシルエン0.0105mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.024mol、及びPGMAc 3.27molを加えて、攪拌しながら110℃で5時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc 5.67molを加えて、重合体No. 6を、固形分44.1質量%のPGMAc溶液として得た。重合体No. 6のMwは5900、Mnは2600、酸価は101.0mg・KOH/gであった。

なお、重合体No. 6は、エポキシ化合物a-1及びエポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物の水酸基1個に対し、PMDA 0.296個、及びSAO. 0900個の比率で反応させて得られたものである。

また、重合体No. 6において、一般式(1)で表される化合物／一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で50／50である。

[0085] [比較例1] 比較重合体No. 1の製造

エポキシ化合物a-1 1.00mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸2.04mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン0.00543mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc 3.28molを反応容器に仕込み、攪拌しながら120℃で15時間反応を行った後、室温まで冷却して、エポキシ化合物a-1にアクリル酸を付加させた化合物を得た。

次に、架橋剤としてBPDA 0.592molを加え、さらに、THPA 0.340mol、ジブチルヒドロキシルエン0.00543mol、テ

トラブチルアンモニウムクロライド 0.0120 mol、及び PGMAc 2.14 mol を加えて、攪拌しながら 110℃ で 5 時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc 3.19 mol を加えて、比較重合体 No. 1 を、固形分 44.1 質量% の PGMAc 溶液として得た。比較重合体 No. 1 の Mw は 5700、Mn は 2300、酸価は 99.6 mg · KOH / g であった。

なお、比較重合体 No. 1 は、エポキシ化合物 a-1 にアクリル酸を付加させた構化合物の水酸基 1 個に対し、BPDAO.296 個、及び THPAO.170 個の比率で反応させて得られたものである。

また、比較重合体 No. 1 において、一般式 (I) で表される化合物 / 一般式 (II) で表される化合物の比率は、モル比で 100 / 0 である。

[0086] [比較例 2] 比較重合体 No. 2 の製造

エポキシ化合物 a-1 1.00 mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸 2.04 mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン 0.00540 mol、テトラブチルアンモニウムクロライド 0.0120 mol、及び PGMAc 3.28 mol を反応容器に仕込み、攪拌しながら 120℃ で 15 時間反応を行った後、室温まで冷却して、エポキシ化合物 a-1 にアクリル酸を付加させた化合物を得た。

次に、架橋剤として BPDAO.592 mol を加え、さらに、SAO.300 mol、ジブチルヒドロキシルエン 0.00540 mol、テトラブチルアンモニウムクロライド 0.0120 mol、及び PGMAc 2.01 mol を加えて、攪拌しながら 110℃ で 5 時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc 3.11 mol を加えて、目的物である比較重合体 No. 2 を、固形分 44.5 質量% の PGMAc 溶液として得た。比較重合体 No. 2 の Mw は 5600、Mn は 2400、酸価は 99.1 mg · KOH / g であった。

なお、比較重合体 No. 2 は、エポキシ化合物 a-1 にアクリル酸を付加させた化合物の水酸基 1 個に対し、BPDAO.296 個、及び SAO.15 個の比率で反応させて得られたものである。

また、比較重合体No. 2において、一般式(1)で表される化合物／一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で100／0である。

[0087] [比較例3] 比較重合体No. 3の製造

エポキシ化合物a-1 1.00mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸2.04mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン0.00543mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc3.28molを反応容器に仕込み、攪拌しながら120℃で15時間反応を行った後、室温まで冷却して、エポキシ化合物a-1にアクリル酸を付加させた化合物を得た。

次に、架橋剤としてPMDA0.592molを加え、さらに、THPA0.260mol、ジブチルヒドロキシルエン0.00543mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc1.79molを加えて、攪拌しながら110℃で5時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc2.98molを加えて、比較重合体No. 3を、固形分44.2質量%のPGMAc溶液として得た。比較重合体No. 3のMwは5900、Mnは2500、酸価は100.6mg・KOH/gであった。

なお、比較重合体No. 3は、エポキシ化合物a-1にアクリル酸を付加させた化合物の水酸基1個に対し、PMDA0.296個、及びTHPA0.130個の比率で反応させて得られたものである。

また、比較重合体No. 3において、一般式(1)で表される化合物／一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で100／0である。

[0088] [比較例4] 比較重合体No. 4の製造

エポキシ化合物a-1 1.00mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸2.04mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン0.00543mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc3.28molを反応容器に仕込み、攪拌しながら120℃で15時間反応を行った後、室温まで冷却し、エポキシ化合物a-1にアクリル酸を

付加させた化合物を得た。

次に、架橋剤としてPMDAO、592molを加え、さらに、SAO、220mol、ジブチルヒドロキシルエン0.00543mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc1.68molを加えて、攪拌しながら110℃で5時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc2.92molを加えて、比較重合体No. 3を、固形分44.4質量%のPGMAc溶液として得た。比較重合体No. 3のMwは6000、Mnは2500、酸価は100.0mg・KOH/gであった。

なお、比較重合体No. 4は、エポキシ化合物a-1にアクリル酸を付加させた化合物の水酸基1個に対し、PMDAO、296個、及びSAO、110個の比率で反応させて得られたものである。

また、比較重合体No. 4において、一般式(Ⅰ)で表される化合物／一般式(Ⅱ)で表される化合物の比率は、モル比で100/0である。

[0089] [比較例5] 比較重合体No. 5の製造

エポキシ化合物a-2 1.00mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸2.04mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン0.00511mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc3.10molを反応容器に仕込み、攪拌しながら120℃で15時間反応を行った後、室温まで冷却し、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物を得た。

次に、架橋剤としてBPDAO、592molを加え、さらに、THPAO、260mol、ジブチルヒドロキシルエン0.00511mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc2.02molを加えて、攪拌しながら110℃で5時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc3.01molを加えて、比較重合体No. 5を、固形分44.5質量%のPGMAc溶液として得た。比較重合体No. 5のMwは5800、Mnは2400、酸価は98.6mg・KOH/gであった。

なお、比較重合体No. 5は、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物の水酸基1個に対し、BPDAO. 296個、及びTHPAO. 130個の比率で反応させて得られたものである。

また、比較重合体No. 5において、一般式(1)で表される化合物／一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で0／100である。

[0090] [比較例6] 比較重合体No. 6の製造

エポキシ化合物a-2 1.00mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸2.04mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン0.00511mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc3.10molを反応容器に仕込み、攪拌しながら120℃で15時間反応を行った後、室温まで冷却し、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物を得た。

次に、架橋剤として化合物BPDAO. 592molを加え、さらに、SAO. 240mol、ジブチルヒドロキシルエン0.00511mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc2.02molを加えて、攪拌しながら110℃で5時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc3.01molを加えて、比較重合体No. 6を、固形分44.9質量%のPGMAc溶液として得た。比較重合体No. 6のMwは5800、Mnは2500、酸価は100.3mg・KOH/gであった。

なお、比較重合体No. 6は、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物の水酸基1個に対し、BPDAO. 296個、及びSAO. 12個の比率で反応させて得られたものである。

また、比較重合体No. 6において、一般式(1)で表される化合物／一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で0／100である。

[0091] [比較例7] 比較重合体No. 7の製造

エポキシ化合物a-2 1.00mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸2.04mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン0.00511m

o 1、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc3.10molを反応容器に仕込み、攪拌しながら120℃で15時間反応を行った後、室温まで冷却し、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物を得た。

次に、架橋剤としてPMDAO.592molを加え、さらに、THPAO.140mol、ジブチルヒドロキシルエン0.00511mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc2.02molを加えて、攪拌しながら110℃で5時間反応を行った。室温まで冷却し、PGMAc3.01molを加えて、比較重合体No.7を、固形分44.3質量%のPGMAc溶液として得た。比較重合体No.7のMwは6000、Mnは2500、酸価は100.2mg・KOH/gであった。

なお、比較重合体No.7は、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物の水酸基1個に対し、PMDAO.296個、及びTHPAO.0700個の比率で反応させて得られたものである。

また、比較重合体No.7において、一般式(1)で表される化合物／一般式(11)で表される化合物の比率は、モル比で0/100である。

[0092] [比較例8] 比較重合体No.8の製造

エポキシ化合物a-2 1.00mol、不飽和一塩基酸としてアクリル酸2.04mol、さらに、ジブチルヒドロキシルエン0.00511mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc3.10molを仕込み、攪拌しながら120℃で15時間反応を行った後、室温まで冷却し、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物を得た。

次に、架橋剤としてPMDAO.592molを加え、さらに、SAO.140mol、ジブチルヒドロキシルエン0.00511mol、テトラブチルアンモニウムクロライド0.0120mol、及びPGMAc2.02molを加えて、攪拌しながら110℃で5時間反応を行った。室温まで

冷却し、PGMAc 3.01molを加えて、比較重合体No. 8を、固形分44.5質量%のPGMAc溶液として得た。比較重合体No. 8のMwは5700、Mnは2400、酸価は99.8mg・KOH/gであった。

なお、比較重合体No. 8は、エポキシ化合物a-2にアクリル酸を付加させた化合物の水酸基1個に対し、PMDA 0.296個、及びSA 0.0600個の比率で反応させて得られたものである。

また、比較重合体No. 8において、一般式(Ⅰ)で表される化合物／一般式(Ⅱ)で表される化合物の比率は、モル比で0/100である。

[0093] 上記重合体No. 1～No. 6のエポキシ化合物のモル比を表1Aに、酸無水物のモル比を表1Bに、比較重合体No. 1～8のエポキシ化合物のモル比を表2Aに、酸無水物のモル比を表2Bに纏めた。

[0094] [表1A]

重合体		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
エポキシ化合物 (モル比)	a-1	75	50	25	50	50	50
	a-2	25	50	75	50	50	50

[0095] [表1B]

重合体		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
酸無水物 (モル比)	BPDA	1.84	1.84	1.84	2.11	—	—
	PMDA	—	—	—	—	2.81	3.28
	THPA	1	1	1	—	1	—
	SA	—	—	—	1	—	1

[0096] [表2A]

比較重合体		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
エポキシ化合物 (モル比)	a-1	100	100	100	100				
	a-2					100	100	100	100

[0097] [表2B]

比較重合体		No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8
酸無水物 (モル比)	BPDA	1.74	1.97	—	—	2.28	2.47	—	—
	PMDA	—	—	2.28	2.69	—	—	4.23	4.23
	THPA	1	—	1	—	1	—	1	—
	SA	—	1	—	1	—	1	—	1

[0098] [重合性組成物及び比較重合性組成物の調製]

上記重合体N o. 1～6又は比較重合体N o. 1～8若しくは比較重合体N o. 1と比較重合体N o. 5をモル比で50：50の割合で混合した混合物の何れか20.3部、トリメチロールプロパントリアクリレート4.61部、光重合開始剤としてNCI-831（ADEKA社製）0.790部、色材としてMA100（カーボンブラック、三菱ケミカル社製）16.9部、及びPGMAc57.4部を加えてよく攪拌し、評価例1～6及び比較評価例1～9の重合性組成物を得た。以下の方法に従い、基板密着性、耐現像性、耐熱性、感度、解像度の評価を行った。評価結果を表3及び表4に示した。

[0099] <基板密着性>

ガラス基板上に、上記重合性組成物をそれぞれ約2 μm の厚さで塗布して90℃で90秒間プリベークを行った後、高圧水銀ランプを用いて、70 mJ/cm^2 の光を照射した。次いで、0.04% KOH水溶液で30秒間現像し、水洗を行った後、200℃で30分間加熱した。得られた塗膜に1 mm間隔で100個の基盤目を作るようにクロスカットを入れ、粘着テープを用いてピーリング試験を行い、基盤目の残っている数を目視により数えた。数が多いほど基板密着性が高いことを示す。

[0100] <現像耐性・耐熱性・感度・解像度>

ガラス基板上に上記重合性組成物をそれぞれ約2 μm の厚さで塗布して90℃で90秒間プリベークを行った後、所定のフォトマスクを用いて、高圧水銀ランプで70 mJ/cm^2 の光を照射した。次いで、0.04% KOH水溶液で30秒間現像し、水洗を行った後、200℃で30分間加熱することでパターンを定着させた。

現像耐性評価は0.04% KOH水溶液現像後にパターンに全く欠けがなかったものを+++、少し欠けたものを++、大きく欠けたものを+、パターンが基材に残らないものを-とした。

耐熱性評価は、200℃30分加熱前後でパターン形状が変わらなかった

ものを+++、少しパターン形状が変化したものを++、大きく変化したものを+とした。

感度評価は、光照射量が $70 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で十分硬化したものをAとした。

解像度評価は、光照射時に線幅 $8 \mu\text{m}$ 以下でも良好にパターン形成できたものをaとした。

[0101] [表3]

評価例	1	2	3	4	5	6
重合体	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
基板密着性	90/100	70/100	50/100	70/100	70/100	70/100
耐現像性	++	+++	+++	++	++	+
耐熱性	+++	+++	+++	+++	++	+
感度	A	A	A	A	A	A
解像度	a	a	a	a	a	a

[0102] [表4]

比較評価例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
比較重合体	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.1+No.5
基板密着性	100/100	100/100	100/100	100/100	30/100	30/100	30/100	30/100	30/100
耐現像性	-	-	-	-	+++	+++	+++	+++	-
耐熱性	+++	+++	++	+	+++	+++	++	+	+++
感度	A	A	A	A	A	A	A	A	A
解像度	a	a	a	a	a	a	a	a	a

[0103] 評価例1～6の重合性組成物は比較評価例1～9の重合性組成物と比較して、耐熱性、感度、解像度を維持したまま、基板密着性、現像耐性に優れるものであった。また、評価例2と比較評価例9とを比較すると、a-1とa-2のホモポリマーを混合するよりも、a-1とa-2を共重合させた共重合体を用いることで基板密着性、現像耐性の効果を発揮していることが明らかである。

産業上の利用可能性

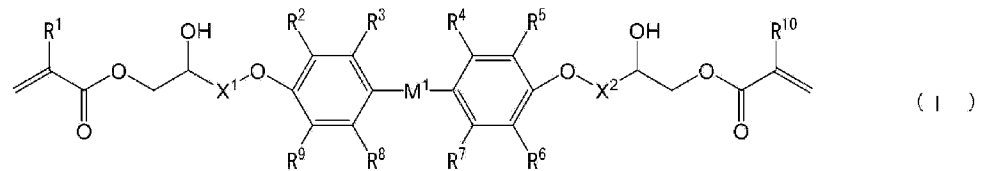
[0104] 本発明によれば、感度及び密着性等に優れ、微細パターンを精度良く形成できる重合性組成物の原料として有用な重合体及び該重合体を用いた重合性

組成物を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ⅰ）で表される化合物及び下記一般式（ⅠⅠ）で表される化合物に架橋剤が付加した構造を有する重合体。

[化1]



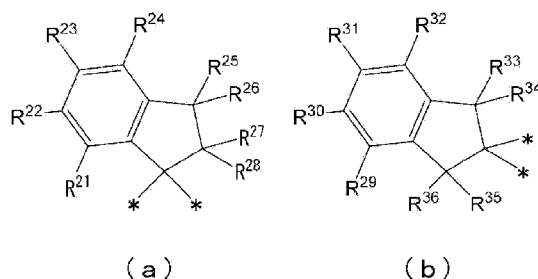
（式中、 R^1 及び R^{10} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、

R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で－O－で置換された基又はハロゲン原子を表し、

X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基又は炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で－O－で置換された基を表し、

M^1 は下記式（a）又は（b）で表される基を表す。）

[化2]



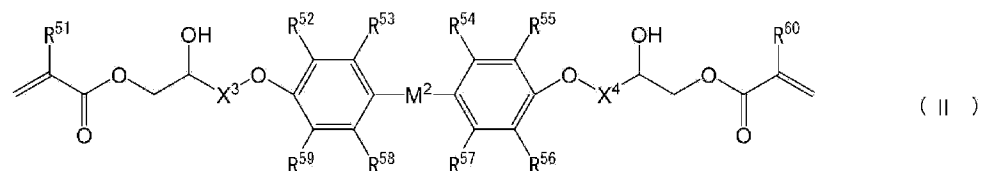
（式中、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 、 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{34} 、 R^{35} 及び R^{36} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子及び硫黄原子が隣り合

わない条件で－Ｏ－若しくは－Ｓ－で置換された基、複素環を含有する炭素原子数２～２０の基又はハロゲン原子を表し、

R^{21} と R^{22} 、 R^{22} と R^{23} 、 R^{23} と R^{24} 、 R^{29} と R^{30} 、 R^{30} と R^{31} 及び R^{31} と R^{32} は、互いに結合して環を形成していてもよく、

式中の＊は、（ａ）及び（ｂ）で表される基が隣接する基と結合する箇所を表す。）

[化３]



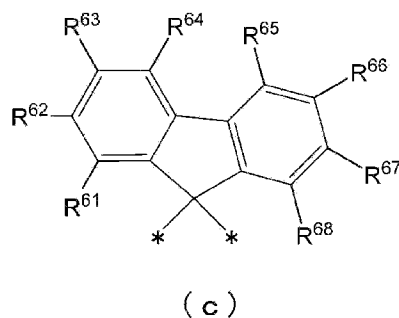
（式中、 R^{51} 及び R^{60} は、それぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、

R^{52} 、 R^{53} 、 R^{54} 、 R^{55} 、 R^{56} 、 R^{57} 、 R^{58} 及び R^{59} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数１～２０の炭化水素基、炭素原子数１～２０の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で－Ｏ－で置換された基又はハロゲン原子を表し、

X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数１～２０の炭化水素基又は炭素原子数１～２０の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子が隣り合わない条件で－Ｏ－で置換された基を表し、

M^2 は下記式（ｃ）で表される基を表す。）

[化４]



（式中、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 及び R^{68} は

、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基中のメチレン基が、酸素原子及び硫黄原子が隣り合わない条件で $-O-$ 若しくは $-S-$ で置換された基、複素環を含有する炭素原子数 2 ～ 20 の基又はハロゲン原子を表し、

R^{61} と R^{62} 、 R^{62} と R^{63} 、 R^{63} と R^{64} 、 R^{65} と R^{66} 、 R^{66} と R^{67} 及び R^{67} と R^{68} は、互いに結合して環を形成していてもよく、

式中の * は、(c) で表される基が隣接する基と結合する箇所を表す。)

[請求項2] 上記一般式 (1) の M^1 が、上記式 (a) で表される基である請求項 1 に記載の重合体。

[請求項3] 上記式 (a) の R^{21} 、 R^{22} 、 R^{23} 及び R^{24} が水素原子であり、 R^{25} 又は R^{26} が炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基である請求項 2 に記載の重合体。

[請求項4] 上記架橋剤が、テトラカルボン酸二無水物である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の重合体。

[請求項5] 更にジカルボン酸無水物が付加した構造を有する請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の重合体。

[請求項6] テトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物のモル比 (テトラカルボン酸二無水物 / ジカルボン酸無水物) が、1 ～ 3.5 である請求項 5 に記載の重合体。

[請求項7] 上記一般式 (1) で表される化合物中の水酸基及び上記一般式 (1) で表される化合物中の水酸基の合計 1 モルに対して、酸無水物基の合計が 0.3 ～ 1.0 モルである請求項 4 ～ 6 のいずれか一項に記載の重合体。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の重合体 (A)、及び重合開始剤 (B) を含有する重合性組成物。

[請求項9] 重合開始剤 (B) が、光重合開始剤である請求項 8 に記載の重合性組成物。

- [請求項10] 更に着色剤（D）を含有する請求項8又は9に記載の重合性組成物
。
- [請求項11] 請求項8～10のいずれか一項に記載の重合性組成物の硬化物。
- [請求項12] 請求項11に記載の硬化物を有する表示装置。
- [請求項13] 上記一般式（I）で表される化合物と上記一般式（II）で表される化合物と、架橋剤とを反応させる工程を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の重合体の製造方法。
- [請求項14] 請求項8～10のいずれか一項に記載の重合性組成物に対して光照射又は加熱をする工程を含む硬化物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/003950

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/027 (2006.01) i, C08G63/21 (2006.01) i
FI: C08G63/21, G03F7/027515

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)

Int.Cl. G03F7/027, C08G63/21

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-193984 A (ADEKA CORPORATION) 17.11.2016 (2016-11-17), entire text	1-14
A	JP 2014-232249 A (ADEKA CORPORATION) 11.12.2014 (2014-12-11), entire text	1-14
A	WO 2014/123073 A1 (DNP FINE CHEMICALS CO., LTD.) 14.08.2014 (2014-08-14), entire text	1-14
A	JP 2014-125506 A (ADEKA CORPORATION) 07.07.2014 (2014-07-07), entire text	1-14
A	JP 2011-133851 A (LG CHEMICAL LTD.) 07.07.2011 (2011-07-07), entire text	1-14
A	JP 2011-116943 A (NAGASE CHEMTEX CORPORATION) 16.06.2011 (2011-06-16), entire text	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03.03.2020

Date of mailing of the international search report
10.03.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/003950

JP 2016-193984 A	17.11.2016	(Family: none)
JP 2014-232249 A	11.12.2014	(Family: none)
WO 2014/123073 A1	14.08.2014	CN 104968688 A KR 10-2015-0114485 A TW 201439179 A
JP 2014-125506 A	07.07.2014	(Family: none)
JP 2011-133851 A	07.07.2011	US 2011/0151379 A1 entire text KR 10-2011-0071965 A CN 102103327 A
JP 2011-116943 A	16.06.2011	KR 10-2011-0046346 A TW 201127891 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/027(2006.01)i; C08G 63/21(2006.01)i FI: C08G63/21; G03F7/027 515		
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）） G03F7/027; C08G63/21		
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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-193984 A（株式会社ADEKA）17.11.2016（2016-11-17） 全文	1-14
A	JP 2014-232249 A（株式会社ADEKA）11.12.2014（2014-12-11） 全文	1-14
A	WO 2014/123073 A1（株式会社DNPファインケミカル）14.08.2014（2014-08-14） 全文	1-14
A	JP 2014-125506 A（株式会社ADEKA）07.07.2014（2014-07-07） 全文	1-14
A	JP 2011-133851 A（エルジー・ケム・リミテッド）07.07.2011（2011-07-07） 全文	1-14
A	JP 2011-116943 A（ナガセケムテックス株式会社）16.06.2011（2011-06-16） 全文	1-14
☐ 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の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 03.03.2020		国際調査報告の発送日 10.03.2020
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小森 勇 4J 4770 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/003950

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2016-193984	A	17.11.2016	(ファミリーなし)			
JP	2014-232249	A	11.12.2014	(ファミリーなし)			
WO	2014/123073	A1	14.08.2014	CN	104968688	A	
				KR	10-2015-0114485	A	
				TW	201439179	A	
JP	2014-125506	A	07.07.2014	(ファミリーなし)			
JP	2011-133851	A	07.07.2011	US	2011/0151379	A1	
				全文			
				KR	10-2011-0071965	A	
				CN	102103327	A	
JP	2011-116943	A	16.06.2011	KR	10-2011-0046346	A	
				TW	201127891	A	