

(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
2023年9月28日(28.09.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/181962 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/027 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2023/009033

(22) 国際出願日:

2023年3月9日(09.03.2023)

(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 2022-048750 2022年3月24日(24.03.2022) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小泉 裕貴(KOIZUMI Yuki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 三島 康太郎(MISHIMA Koutaro); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 沢井 良尚(SAWAI Yoshitaka); 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、硬化物及び画像表示装置

(57) Abstract: Provided is a photosensitive resin composition capable of forming a high refractive index cured product, and having excellent hole resolution. This photosensitive resin composition is characterized by containing (A) an ethylenically unsaturated compound, (B) a photopolymerization initiator, and (C) an alkali soluble resin, the (A) ethylenically unsaturated compound containing an ethylenically unsaturated compound (A1) having, in each molecule, one to three ethylenically unsaturated bonds and one to three sulfur-containing aromatic heterocycles, and the (C) alkali soluble resin containing an epoxy (meth)acrylate resin (C1) having an aromatic ring in the main chain.

(57) 要約: 高屈折率の硬化物が形成可能で、ホール解像性に優れる感光性樹脂組成物を提供する。本発明の感光性樹脂組成物は、(A) エチレン性不飽和化合物、(B) 光重合開始剤、(C) アルカリ可溶性樹脂を含有し、前記(A) エチレン性不飽和化合物が、分子中に1~3個のエチレン性不飽和結合及び1~3個の含硫黄芳香族複素環を有するエチレン性不飽和化合物(A1)を含有し、前記(C) アルカリ可溶性樹脂が、主鎖に芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)を含有することを特徴とする。



WO 2023/181962 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物、硬化物及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、硬化物及び画像表示装置に関する。

本願は、2022年3月24日に日本出願された特願2022-048750号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 有機EL (Electro Luminescence) 素子は、電界を印加することにより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子との再結合エネルギーにより蛍光性物質等が発光する原理を利用した自発光素子である。有機EL素子は、照明装置あるいは表示装置の用途等において、近年活発な研究開発が行われている。

[0003] 例えば、有機EL表示装置は、従来のCRTやLCDと比較して、視認性及び視野角の面で利点を有すると共に、軽量化、薄層化及びフレキシブル性といった優れた特徴を有している。しかしながら、一般に、発光層を含む有機層の屈折率が1.6~2.1と空気より高い。そのため、発光した光の界面での全反射あるいは干渉が起こり易く、光取り出し効率は20%に満たず、大部分の光を損失している。

[0004] 有機EL装置の基本構造は、透光性基板上に、透光性電極、発光層を含む少なくとも1つの有機層、及び背面電極を順次積層した構造である。アクティブマトリクス型の有機EL装置では、例えば、上記有機層上に、上記背面電極をなす複数の画素電極とそのスイッチング素子であるTFT（薄膜トランジスタ）とがマトリクス状に形成されたTFT基板が積層される。

[0005] 有機層から発光した光は、直接、又はアルミニウム等で形成される背面電極で反射され、透光性基板から出射する。その際、発生した光は、透光性基板側に効率的に取り出されることが好ましい。しかしながら、屈折率の異なる隣接層界面に入射する角度によっては、光は全反射を起こし、素子内部を

面方向に全反射しながら進む導波光となり、内部で吸収されて減衰してしまい外部に取り出すことができないという問題があった。

[0006] 光の取り出し効率を向上させる手法として、例えば特許文献1には、高屈折率層とナノ多孔質層を組み合わせることにより、光取り出し効率が改善された有機電界発光素子について記載されている。

[0007] 高屈折率を有する感光性組成物としては、有機EL表示装置用に限らず、液晶ディスプレイ用途においても検討が行われてきた。例えば特許文献2には酸化チタン等の酸化物微粒子、特定のフルオレン骨格含有化合物を用いて、高屈折で密着性の高い感光性組成物について記載されている。また特許文献3には、特定の化合物を用いた、光学材料用の組成物について記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：日本国特開2006-12826号公報

特許文献2：日本国特開2014-91790号公報

特許文献3：日本国特開2021-24842号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] TiO_2 や ZrO_2 に代表される高屈折率の金属酸化物粒子を感光性樹脂組成物に配合することで高屈折率の硬化物が得られる一方、金属酸化物粒子に由来する高い誘電率により、例えば光取り出し効率向上を目的としてTFEと画素電極間に硬化物から形成される平坦化膜やマイクロレンズを配した際に、誘電損失による信号遅延や熱損失等の不具合が発生する場合もあり、近年、金属酸化物粒子の量を減量、又は除去する方が好ましい場合がある。

本発明者らが検討したところ、特許文献2に記載されているフルオレン骨格含有化合物を含む感光性組成物では、屈折率が低く、またホール解像性も不十分であることが見出された。また、特許文献3に記載の化合物では、特

定のアルカリ可溶性樹脂と組み合わせた場合、屈折率に問題があり、また、ホール解像性も不十分であることが見出された。

[0010] そこで本発明は、高屈折率の硬化物が形成可能で、ホール解像性に優れた感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させた硬化物、本発明の硬化物を備える画像表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者らが鋭意検討した結果、特定のエチレン性不飽和化合物及びアルカリ可溶性樹脂を用いることで上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち本発明の要旨は以下の通りである。

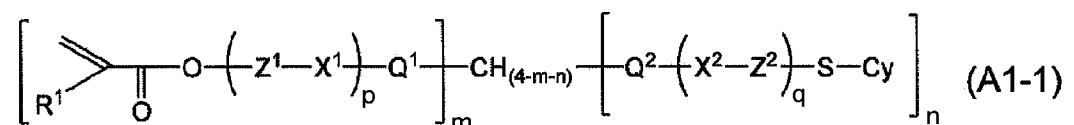
[0012] [1] (A) エチレン性不飽和化合物、(B) 光重合開始剤、(C) アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記(A) エチレン性不飽和化合物が、分子中に1～3個のエチレン性不飽和結合及び1～3個の含硫黄芳香族複素環を有するエチレン性不飽和化合物(A1)を含有し、

前記(C) アルカリ可溶性樹脂が、主鎖に芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)を含有することを特徴とする、感光性樹脂組成物。

[2] 前記エチレン性不飽和化合物(A1)が、下記一般式(A1-1)で表される化合物である、[2]の感光性樹脂組成物。

[0013] [化1]



[0014] (式(A1-1)中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。Cyは含硫黄芳香族複素環を表す。Q¹及びQ²は各々独立して、炭素数1～6のアルキレン基を表す。X¹及びX²は各々独立して、-O-、-S-、-NR²-、-NR²

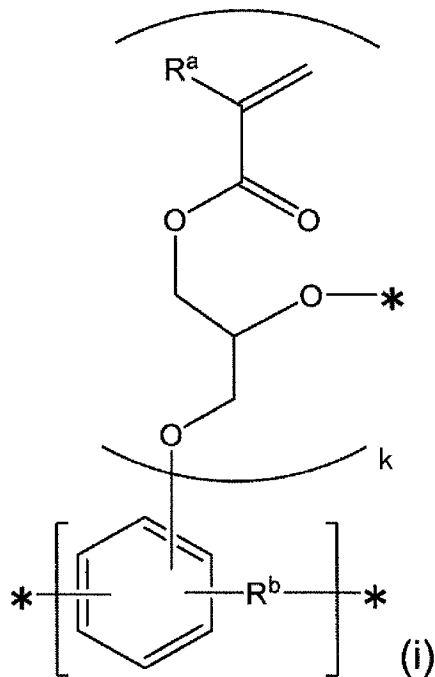
— (C=O) —、又は—NR²—(C=O)—O—を表す。Z¹及びZ²は各々独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。m及びnは各々独立して1～3の整数を表す。p及びqは各々独立して、0～3の整数を表す。R²は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

[3] 前記エチレン性不飽和化合物(A1)の含有割合が、感光性樹脂組成物の全固形分中に20質量%以上である、[1]又は[2]の感光性樹脂組成物。

[4] (C) アルカリ可溶性樹脂100質量部に対するエチレン性不飽和化合物(A1)の含有割合が120質量部以下である、[1]～[3]のいずれかの感光性樹脂組成物。

[5] 前記主鎖に芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)が下記一般式(i)で表される部分構造を有する、[1]～[4]のいずれかの感光性樹脂組成物。

[0015] [化2]



[0016] (式(i)中、R^aは水素原子又はメチル基を表す。R^bは置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。kは1又は2を表す。式(i)中のベンゼン環は、更に任意の置換基により置換されていてもよい。*は各々結合手を

表す。)

[6] 感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜の波長633nmにおける屈折率が1.620以上である、[1]～[5]のいずれかの感光性樹脂組成物。

[7] [1]～[6]のいずれかの感光性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

[8] [7]の硬化物を備える画像表示装置。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、高屈折率の硬化物が形成可能で、ホール解像性に優れた感光性樹脂組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下の記載は本発明の実施形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらに特定されない。

本発明において、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル及びメタクリルのいずれか一方又は両方」を意味する。

「全固形分」とは、感光性樹脂組成物における溶剤以外の全成分を意味するものとする。溶剤以外の成分が常温で液体であっても、その成分は溶剤には含めず、全固形分に含める。

本発明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明において、「(共)重合体」とは、単一重合体(ホモポリマー)と共重合体(コポリマー)の双方を含むことを意味し、また、「(酸)無水物」、「(無水)…酸」とは、酸とその無水物の双方を含むことを意味する。

本発明において、重量平均分子量とは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)をさす。

本発明において、酸価とは、特に断りのない限り有効固形分換算の酸価を表し、中和滴定により算出される。

[0019] [1] 感光性樹脂組成物

本発明の感光性樹脂組成物は、(A) エチレン性不飽和化合物、(B) 光重合開始剤、及び(C) アルカリ可溶性樹脂を含有し、さらに必要に応じてその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、金属酸化物、着色剤、溶剤が挙げられる。

[0020] [1-1] 感光性樹脂組成物の成分及び組成

本発明の感光性樹脂組成物を構成する成分及びその組成について順に説明する。

[0021] [1-1-1] (A) 成分；エチレン性不飽和化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、(A) エチレン性不飽和化合物を含有する。(A) エチレン性不飽和化合物を含むことで、塗膜の硬化性が上がる。

本発明の感光性樹脂組成物は、(A) エチレン性不飽和化合物が、分子中に1～3個のエチレン性不飽和結合及び1～3個の含硫黄芳香族複素環を有するエチレン性不飽和化合物(A1) (以降、単にエチレン性不飽和化合物(A1)と記載する場合がある。)を含有する。

[0022] <エチレン性不飽和化合物(A1)>

エチレン性不飽和化合物(A1)は、分子中に1～3個のエチレン性不飽和結合及び1～3個の含硫黄芳香族複素環を有する。

エチレン性不飽和化合物(A1)を含有することで、硫黄原子及び芳香環に由来する電子密度や分極率の増加により、硬化物に高屈折率を付与することができる。

[0023] エチレン性不飽和化合物(A1)が分子中に1～3個有するエチレン性不飽和結合の数は、硬化性の観点から2～3個が好ましい。エチレン性不飽和化合物(A1)が分子中に1～3個有する含硫黄芳香族複素環の数は、高屈折率化及び溶解性確保の観点から2個が好ましい。硬化性、高屈折率化及び溶解性確保の観点から、エチレン性不飽和化合物(A1)は2個のエチレン性不飽和結合及び2個の含硫黄芳香族複素環を有することがより好ましい。

[0024] 含硫黄芳香族複素環は、芳香族複素環を構成するヘテロ原子として、少なくとも1つの硫黄原子を有する。ヘテロ原子として硫黄原子のほかに、酸素

原子を有してもよく、窒素原子を有してもよく、酸素原子と窒素原子を有してもよい。

含硫黄芳香族複素環を構成する硫黄原子の数は、着色回避の観点から1～3個が好ましく、1～2個がより好ましく、1個がさらに好ましい。含硫黄芳香族複素環を構成するヘテロ原子の数は、着色回避、溶解性確保の観点から1～3個が好ましく、1～2個がより好ましい。

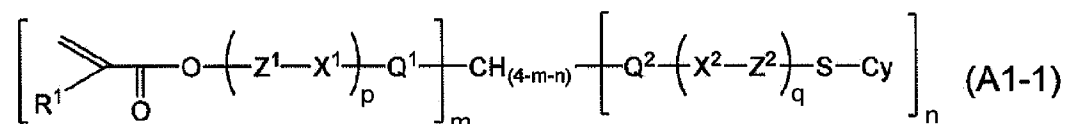
含硫黄芳香族複素環は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。高屈折率化の点で縮合環が好ましい。縮合環を構成する環の数は2～5個が好ましく、2～4個がより好ましく、原料入手や合成を容易にする点で2～3個であることが特に好ましい。

含硫黄芳香族複素環としては、例えば、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ジベンゾチオフェン環、チオピラン環、ナフトチオフェン環、ジナフトチオフェン環、ジベンゾチオピラン環等の硫黄原子を1個含んだ芳香族複素環；チアントレン環等の硫黄原子を2個以上含んだ芳香族複素環；チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、フェノチアジン環、チアゾロイミダゾール環、チアゾロピリジン環、チアゾロピリダジン環、チアゾロピリミジン環、ジオキサゾロピラジン環、チアゾロピラジン環、チアゾロオキサゾール環、ジベンゾベンゾチオフェン環、チエノオキサゾール環、チエノチアジアゾール環、チアゾロチアジアゾール環等のヘテロ原子を2個以上含んだ芳香族複素環が挙げられる。

含硫黄芳香族複素環としては、高屈折率化と低着色性、溶解性の観点からベンゾチアゾール環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾチオフェン環が好ましく、ベンゾチアゾール環がより好ましい。

[0025] エチレン性不飽和化合物(A1)は、下記一般式(A1-1)で表される化合物であることが好ましい。

[0026] [化3]



[0027] 式 (A 1 - 1) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 C_y は含硫黄芳香族複素環を表す。 Q^1 及び Q^2 は各々独立して、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基を表す。 X^1 及び X^2 は各々独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-NR^2-$ ($C=O$) $-$ 、又は $-NR^2-$ ($C=O$) $-O-$ を表す。 Z^1 及び Z^2 は各々独立して、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基を表す。 m 及び n は各々独立して 1 ~ 3 の整数を表す。 p 及び q は各々独立して、0 ~ 3 の整数を表す。 R^2 は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表す。

[0028] 式 (A 1 - 1) において、 C_y は置換基を有してもよい含硫黄芳香族複素環を表す。含硫黄芳香族複素環は高い屈折率に寄与する。

含硫黄芳香族複素環は、芳香族複素環を構成するヘテロ原子として、少なくとも 1 つの硫黄原子を有する。ヘテロ原子として硫黄原子のほかに、酸素原子を有してもよく、窒素原子を有してもよく、酸素原子と窒素原子を有してもよい。

含硫黄芳香族複素環を構成する硫黄原子の数は、着色回避の観点から 1 ~ 3 個が好ましく、1 ~ 2 個がより好ましく、1 個がさらに好ましい。含硫黄芳香族複素環を構成するヘテロ原子の数は、着色回避、溶解性確保の観点から 1 ~ 3 個が好ましく、1 ~ 2 個がより好ましい。

含硫黄芳香族複素環は、単環であってもよく、縮合環であってもよい。高屈折率化の点で縮合環が好ましい。縮合環を構成する環の数は 2 ~ 5 個が好ましく、2 ~ 4 個がより好ましく、原料入手や合成を容易にする点で 2 ~ 3 個であることが特に好ましい。

[0029] 含硫黄芳香族複素環としては、例えば、チオフエン環、ベンゾチオフエン環、ジベンゾチオフエン環、チオピラン環、ナフトチオフエン環、ジナフトチオフエン環、ジベンゾチオピラン環等の硫黄原子を 1 個含んだ芳香族複素環；チアントレン環等の硫黄原子を 2 個以上含んだ芳香族複素環；チアゾール環、イソチアゾール環、ベンゾチアゾール環、ナフトチアゾール環、フェノチアジン環、チアゾロイミダゾール環、チアゾロピリジン環、チアゾロピリダジン環、チアゾロピリミジン環、ジオキサゾロピラジン環、チアゾロピ

ラジン環、チアゾロオキサゾール環、ジベンゾベンゾチオフェン環、チエノオキサゾール環、チエノチアジアゾール環、チアゾロチアジアゾール環等のヘテロ原子を2個以上含んだ芳香族複素環が挙げられる。

含硫黄芳香族複素環としては、高屈折率化と低着色性、溶解性の観点からベンゾチアゾール環、ジベンゾチオフェン環、ベンゾチオフェン環が好ましく、ベンゾチアゾール環がより好ましい。

[0030] 式(A1-1)において、 Q^1 及び Q^2 は独立して、炭素数1~6のアルキレン基を表す。炭素数1~6のアルキレン基は直鎖状でもよく、分岐鎖状でもよい。アルキレン基の炭素数は1~4が好ましい。具体的には、メチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、エチルメチレン基がより好ましく、メチレン基、エチレン基がさらに好ましく、メチレン基が特に好ましい。

1分子中の Q^1 、 Q^2 は互いに同じであってもよく、異なってもよい。原料入手が容易であることや、生成物の立体異性体を制御しやすい点で、 Q^1 、 Q^2 は互いに同じであることが好ましい。

[0031] 式(A1-1)において、 X^1 及び X^2 は独立して、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^2-$ 、 $-NR^2-(C=O)-$ 、又は $-NR^2-(C=O)-O-$ を表す。

R^2 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。炭素数1~4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、ブチル基が挙げられる。

X^1 、 X^2 は、合成を容易にする点及び粘度を低くする点からは、 $-O-$ 又は $-S-$ が好ましい。原料入手の観点からは $-O-$ がより好ましく、屈折率の観点からは $-S-$ がより好ましい。

[0032] 式(A1-1)において、 Z^1 及び Z^2 は独立して、置換基を有していてもよい炭化水素基を表す。炭化水素基の炭素数(置換基の炭素数は含まない)は1~8が好ましい。炭素数8以下であると、屈折率が低下し難く、分子量が小さいため粘度が低下しやすく、加工性が向上しやすい。

具体例としては、例えば、メチレン基、エチレン基、1,3-プロピレン基、1,2-プロピレン基、ブチレン基が挙げられる。

置換基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、水酸基、フルオロアルキル基が挙げられる。

[0033] 式 (A 1 - 1) において、 m 及び n は各々独立して、1 ~ 3 の整数を表す。

m は硬化性の観点から、好ましくは 2 ~ 3 であり、より好ましくは 2 である。

n は屈折率の観点から、好ましくは 2 ~ 3 であり、より好ましくは 2 である。

m 及び n がそれぞれ 2 であることが特に好ましい。

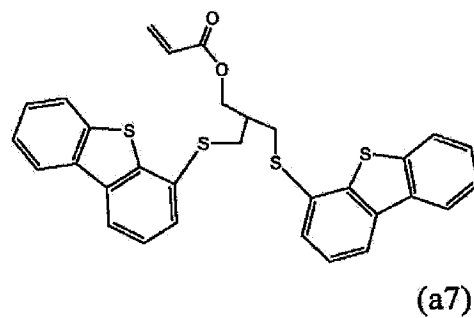
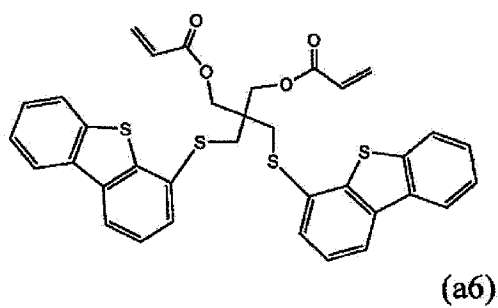
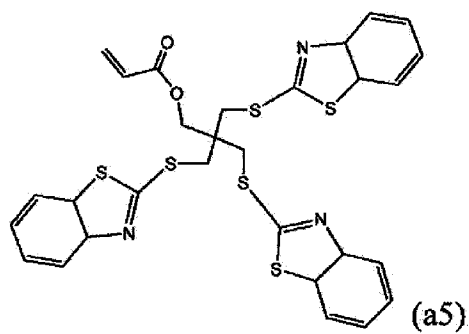
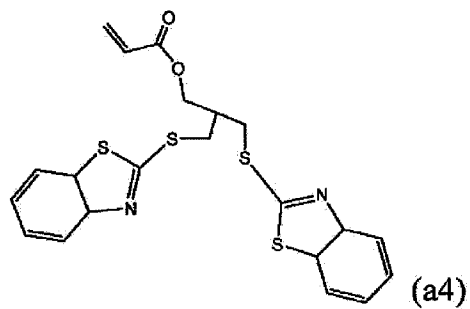
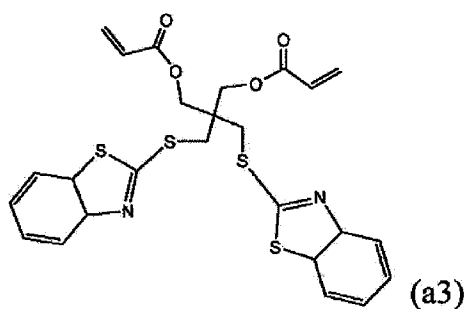
[0034] 式 (A 1 - 1) において、 p 及び q は各々独立して、0 ~ 3 の整数を表す。 p 、 q は小さいほど、高屈折率となりやすい傾向がある。

p 及び q がそれぞれ 0 であることが特に好ましい。

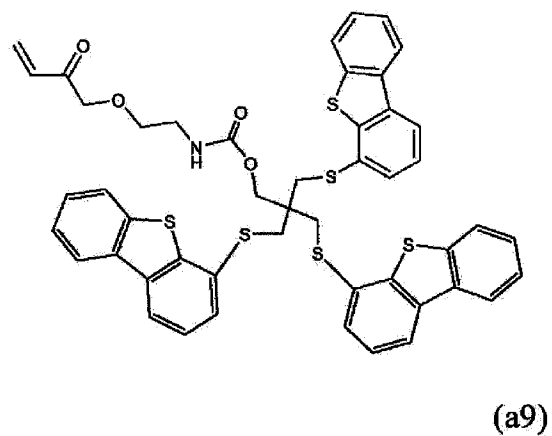
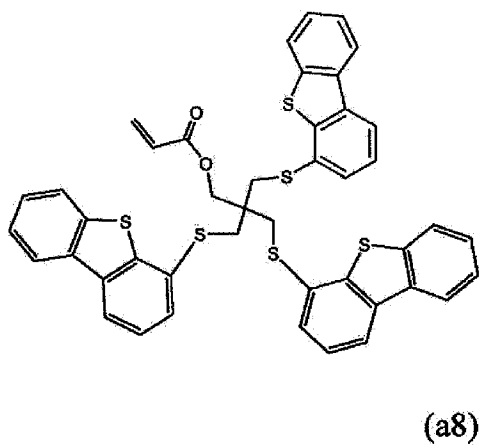
[0035] 以下にエチレン性不飽和化合物 (A 1) の具体例を示す。

[0036]

[化4]



[0037] [化5]



[0038] 屈折率の観点から式 (a3)、(a4)、(a5) で表されるエチレン性

不飽和化合物（A1）が好ましく、式（a3）で表されるエチレン性不飽和化合物（A1）がより好ましい。

[0039] エチレン性不飽和化合物（A1）が1分子中に含有する硫黄原子量は、好ましくは5質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは15質量%以上、特に好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、さらに好ましくは25質量%以下である。前記下限値以上とすることで、高屈折率となる傾向がある。また前記上限値以下とすることで、低着色性の傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、好ましくは5～40質量%、より好ましくは10～40質量%、さらに好ましくは15～30質量%、特に好ましくは20～25質量%である。

[0040] エチレン性不飽和化合物（A1）の二重結合当量は、好ましくは200g/mol以上、より好ましくは250g/mol以上、また、好ましくは900g/mol以下、より好ましくは700g/mol以下、さらに好ましくは500g/mol以下、特に好ましくは300g/mol以下である。前記下限値以上とすることで、高屈折率となる傾向がある。また前記上限値以下とすることで、硬化性が向上し、また低誘電率、高体積抵抗となる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、好ましくは200～900g/mol、より好ましくは200～700g/mol、さらに好ましくは250～500g/mol、特に好ましくは250～300g/molである。

[0041] <エチレン性不飽和化合物（A1）以外の（A）エチレン性不飽和化合物>
本発明の感光性樹脂組成物は、（A）エチレン性不飽和化合物として、エチレン性不飽和化合物（A1）以外のエチレン性不飽和化合物（以降、単にその他エチレン性不飽和化合物と記載する場合がある。）を含有してもよい。

本発明においてエチレン性不飽和化合物としては、エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する化合物を意味する。その他エチレン性不飽和化合

物としては、重合性、架橋性、及びそれに伴う露光部と非露光部の現像液溶解性の差異を拡大できる等の点から、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物が好ましい。エチレン性不飽和結合は（メタ）アクリロイルオキシ基に由来するものが好ましい。つまり、その他エチレン性不飽和化合物としては、（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

[0042] 本発明においては、その他エチレン性不飽和化合物としては、特に、1分子中にエチレン性不飽和結合を2以上有する多官能エチレン性単量体を使用することが望ましい。多官能エチレン性単量体が有するエチレン性不飽和基の数は特に限定されないが、好ましくは2以上、より好ましくは3以上であり、また、好ましくは15以下、より好ましくは8以下、さらに好ましくは6以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2～15、好ましくは3～10、より好ましくは3～8、さらに好ましくは3～6である。前記下限値以上とすることで現像性がより良好となる傾向があり、前記上限値以下とすることで硬化性が向上し、また低誘電率、高体積抵抗となる傾向がある。

[0043] その他エチレン性不飽和化合物としては、例えば、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と、不飽和カルボン酸及び多塩基性カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルが挙げられる。

[0044] 脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコ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、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、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、グリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、上

記の例示化合物のアクリレートの一部又は全部をメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、上記の例示化合物のアクリレートの一部又は全部をイタコネートに代えたイタコン酸エステル、上記の例示化合物のアクリレートの一部又は全部をクロネートに代えたクロトン酸エステル、上記の例示化合物のアクリレートの一部又は全部をマレエートに代えたマレイン酸エステルが挙げられる。

[0045] 芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、ヒドロキノンジアクリレート、ヒドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルが挙げられる。

[0046] 脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と、不飽和カルボン酸及び多塩基性カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが、代表的な具体例を挙げれば、例えば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物が挙げられる。

[0047] その他、多官能エチレン性単量体としては、例えば、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル又はポリイソシアネート化合物とポリオール及び水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを反応させて得られるようなウレタン（メタ）アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリル酸との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物が挙げられる。

[0048] 硬化性、低誘電率、及び高体積抵抗の観点から、その他エチレン性不飽和化合物としては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエス

テル又はウレタン（メタ）アクリレート類が好ましく、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートがより好ましい。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] 本発明の感光性樹脂組成物中の（A）エチレン性不飽和化合物の含有割合は、特に限定されないが、全固形分中に好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上、よりさらに好ましくは30質量%以上、特に好ましくは40質量%以上であり、また、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは60質量%以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、全固形分中に1～80質量%、好ましくは10～70質量%、より好ましくは20～60質量%、さらに好ましくは30～60質量%、特に好ましくは40～60質量%である。前記下限値以上とすることで高屈折率となる傾向があり、前記上限値以下とすることでホール解像性が良好となる傾向がある。

[0050] 本発明の感光性樹脂組成物中のエチレン性不飽和化合物（A1）の含有割合は、特に限定されないが、全固形分中に好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上、よりさらに好ましくは30質量%以上、特に好ましくは40質量%以上であり、また、好ましくは80質量%以下、より好ましくは70質量%以下、さらに好ましくは60質量%以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、全固形分中に1～80質量%、好ましくは10～70質量%、より好ましくは20～60質量%、さらに好ましくは30～60質量%、特に好ましくは40～60質量%である。前記下限値以上とすることで屈折率が向上する傾向があり、前記上限値以下とすることでホール解像性が良好となる傾向がある。

[0051] 本発明の感光性樹脂組成物中の（A）エチレン性不飽和化合物の総含有量に対するエチレン性不飽和化合物（A1）の含有割合は、特に限定されないが、（A）エチレン性不飽和化合物の総含有量に対し、好ましくは1質量%以上、より好ましくは50質量%以上、さらに好ましくは70質量%以上、特に好ましくは90質量%以上であり、また、好ましくは100質量%以下である。例えば、1～100質量%、好ましくは70～100質量%、より好ましくは90～100質量%である。前記下限値以上とすることで屈折率が向上する傾向がある。

[0052] （C）アルカリ可溶性樹脂100質量部に対する（A）エチレン性不飽和化合物の含有割合は特に限定されないが、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは40質量部以上、よりさらに好ましくは60質量部以上、特に好ましくは80質量部以上であり、また、好ましくは200質量部以下、より好ましくは150質量部以下、さらに好ましくは120質量部以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、10～200質量部、好ましくは20～150質量部、より好ましくは40～150質量部、さらに好ましくは60～150質量部、よりさらに好ましくは60～120質量部、特に好ましくは80～120質量部である。前記下限値以上とすることで硬化性が向上する傾向があり、前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

[0053] （C）アルカリ可溶性樹脂100質量部に対するエチレン性不飽和化合物（A1）の含有割合は特に限定されないが、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは40質量部以上、よりさらに好ましくは60質量部以上、特に好ましくは80質量部以上であり、また、好ましくは200質量部以下、より好ましくは150質量部以下、さらに好ましくは130質量部以下、よりさらに好ましくは120質量部以下である。例えば、10～200質量部、好ましくは20～150質量部、より好ましくは40～150質量部、さらに好ましくは60～150質量部、よりさらに好ましくは60～130質量部、ことさらに好ましくは60～120

質量部、特に好ましくは80～120質量部である。前記下限値以上とすることで屈折率が向上する傾向があり、前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

[0054] [1-1-2] (B) 成分；光重合開始剤

本発明の感光性樹脂組成物は、(B) 光重合開始剤を含有する。

(B) 光重合開始剤は、活性光線により(A) エチレン性不飽和化合物を重合させる、例えば、(A) エチレン性不飽和化合物が有するエチレン性不飽和結合を重合させる化合物であれば特に限定されない。

[0055] 本発明の感光性樹脂組成物は、(B) 光重合開始剤として、この分野で通常用いられている光重合開始剤を使用することができる。このような光重合開始剤としては、例えば、日本国特開昭59-152396号公報、日本国特開昭61-151197号公報に記載のチタノセン化合物を含むメタロセン化合物；日本国特開2000-56118号公報に記載のヘキサアリアルビイミダゾール誘導体類；日本国特開平10-39503号公報記載のハロメチル化オキサジアゾール誘導体類、ハロメチル-s-トリアジン誘導体類、N-フェニルグリシン等のN-アリアル- α -アミノ酸類、N-アリアル- α -アミノ酸塩類、N-アリアル- α -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 α -アミノアルキルフェノン誘導体類；日本国特開2000-80068号公報、日本国特開2006-36750号公報等に記載されているオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0056] 具体的には、例えば、メタロセン化合物としては、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド、ジシクロペンタジエニルチタニウムビスフェニル、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(2, 6-ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(2, 4-ジフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタ

ニウムビス (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジ (メチルシクロペンタジエニル) チタニウムビス (2, 6-ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウム [2, 6-ジフルオロ-3-(ピロ-1-イル) フェニル] が挙げられる。

[0057] ビイミダゾール誘導体類としては、例えば、2-(2'-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-クロロフェニル)-4, 5-ビス(3'-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2'-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、(4'-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体が挙げられる。

[0058] ハロメチル化オキサジアゾール誘導体類としては、例えば、2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β -(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β -(2'-(6''-ベンゾフリル)ビニル)]-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-フリル-1, 3, 4-オキサジアゾールが挙げられる。

[0059] ハロメチル-s-トリアジン誘導体類としては、例えば、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-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボニルナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが挙げられる。

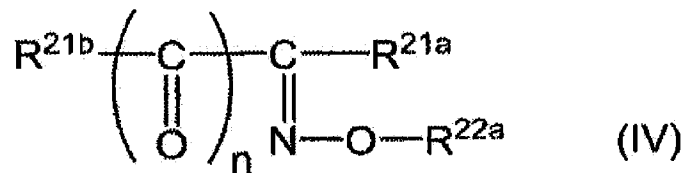
[0060] α -アミノアルキルフェノン誘導体類としては、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1

-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、3,6-ビス(2-メチル-2-モルフォリノプロピオニル)-9-オクチルカルバゾールが挙げられる。

[0061] (B) 光重合開始剤としては、特に、感度や製版性の点でオキシムエステル系化合物が有効であり、例えばフェノール性水酸基を含むアルカリ可溶性樹脂を用いる場合は、感度の点で不利になるため、特にこのような感度に優れたオキシムエステル系化合物が有用である。オキシムエステル系化合物は、光反応の量子収率が高く、生成するラジカルの活性が高いために、感度が高く、かつ、熱反応に対して安定であり、少量で高感度な感光性樹脂組成物を得ることが可能である。

[0062] オキシムエステル系化合物としては、例えば、下記一般式(IV)で表される化合物が挙げられる。

[0063] [化6]



[0064] 式(IV)中、R^{21a}は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は、置換基を有していてもよい芳香族環基を示す。

R^{21b}は芳香環を含む任意の置換基を示す。

R^{22a}は、置換基を有していてもよいアルカノイル基、又は、置換基を有していてもよいアロイル基を示す。

nは0又は1の整数を示す。

[0065] R^{21a}におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、溶剤への溶解性、感度の観点から、好ましくは1以上、より好ましくは2以上、また、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下である。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、ブチル基、ペンチル、ヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基が挙げられる。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、芳香族環基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、4-(2-メトキシ-1-メチル)エトキシ-2-メチルフェニル基、N-アセチル-N-アセトキシアミノ基、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基が挙げられる。合成容易性の観点から、無置換であることが好ましい。また、感度、溶解性、耐薬品性の観点から、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基が好ましい。

[0066] R^{21a} における芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる。芳香族環基の炭素数は特に限定されないが、感光性樹脂組成物への溶解性の観点から5以上であることが好ましい。また、現像性の観点から30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、12以下であることがさらに好ましい。例えば、5~30が好ましく、5~20がより好ましく、5~12がさらに好ましい。

[0067] 芳香族環基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基が挙げられる。現像性の観点から、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

芳香族環基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基、アルコキシ基、これらの置換基が連結した基が挙げられる。現像性の観点からアルキル基、アルコキシ基、これらを連結した基が好ましく、連結したアルコキシ基がより好ましい。

感度、溶解性、耐薬品性の観点から、 R^{21a} が置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましい。

[0068] R^{21b} としては、好ましくは置換されていてもよいカルバゾリル基、置換されていてもよいチオキサントニル基、置換されていてもよいジフェニルスルフィド基、置換されていてもよいフルオレニル基、置換されていてもよいインドリル基が挙げられる。ホール解像性の観点から、置換されていてもよいジフェニルスルフィド基が好ましい。

[0069] R^{22a}におけるアルカノイル基の炭素数は特に限定されないが、溶剤への溶解性や感度の観点から、好ましくは2以上、また、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下、よりさらに好ましくは5以下である。アルカノイル基としては、例えば、アセチル基、エチロイル基、プロパノイル基、ブタノイル基が挙げられる。

アルカノイル基が有していてもよい置換基としては、例えば、芳香族環基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基が挙げられる。アルカノイル基としては、合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

[0070] R^{22a}におけるアロイル基の炭素数は特に限定されないが、溶剤への溶解性や感度の観点から、好ましくは7以上、また、好ましくは20以下、より好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下である。アロイル基としては、例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基が挙げられる。

アロイル基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基が挙げられる。合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

感度の観点から、R^{22a}が置換基を有していてもよいアルカノイル基であることが好ましく、無置換のアルカノイル基であることがより好ましく、アセチル基であることがさらに好ましい。

[0071] 例えば、日本国特許第4454067号公報、国際公開第2002/100903号、国際公開第2012/45736号、国際公開第2015/36910号、国際公開第2006/18973号、国際公開第2008/78678号、日本国特許第4818458号公報、国際公開第2005/80338号、国際公開第2008/75564号、国際公開第2009/131189号、国際公開第2009/131189号、国際公開第2010/133077号、国際公開第2010/102502号、国際公開第2012/68879号に記載されている光重合開始剤等が使用できる。

[0072] (B) 光重合開始剤は、1種類を単独で用いても、2種類以上を組み合わせ

せて使用してもよい。(B) 光重合開始剤には、必要に応じて、感度を高める目的で、画像露光光源の波長に応じた増感色素、重合促進剤を配合させることができる。

[0073] 増感色素としては、例えば、日本国特開平4-221958号公報、日本国特開平4-219756号公報に記載のキサントン色素、日本国特開平3-239703号公報、日本国特開平5-289335号公報に記載の複素環を有するクマリン色素、日本国特開平3-239703号公報、日本国特開平5-289335号公報に記載の3-ケトクマリン化合物、日本国特開平6-19240号公報に記載のピロメテン色素、日本国特開昭47-2528号公報、日本国特開昭54-155292号公報、日本国特公昭45-37377号公報、日本国特開昭48-84183号公報、日本国特開昭52-112681号公報、日本国特開昭58-15503号公報、日本国特開昭60-88005号公報、日本国特開昭59-56403号公報、日本国特開平2-69号公報、日本国特開昭57-168088号公報、日本国特開平5-107761号公報、日本国特開平5-210240号公報、日本国特開平4-288818号公報に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素を挙げることができる。

[0074] 増感色素としては、アミノ基含有増感色素が好ましく、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物がより好ましい。例えば、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾー

ル、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2,5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジン等のp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物がさらに好ましく、4,4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンが特に好ましい。

増感色素は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0075] 重合促進剤としては、例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン等の芳香族アミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、安息香酸2-ジメチルアミノエチル等の脂肪族アミンを用いることができる。

重合促進剤は、1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0076] 本発明の感光性樹脂組成物中の(B)光重合開始剤の含有割合は特に限定されないが、感光性樹脂組成物の全固形分中に、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上、さらに好ましくは1質量%以上、よりさらに好ましくは2質量%以上であり、また、好ましくは15質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは7質量%以下、よりさらに好ましくは5質量%以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.01~15質量%が好ましく、0.01~10質量%がより好ましく、1~10質量%がさらに好ましく、1~10質量%がよりさらに好ましく、2~7質量%が特に好ましい。前記下限値以上とすることで感度が向上する傾向がある。前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

[0077] 本発明の感光性樹脂組成物中の(A)エチレン性不飽和化合物に対する(

B) 光重合開始剤の配合比としては、(A) エチレン性不飽和化合物 100 質量部に対して、1 質量部以上が好ましく、3 質量部以上がより好ましく、5 質量部以上がさらに好ましく、また、100 質量部以下が好ましく、50 質量部以下がより好ましく、20 質量部以下がさらに好ましく、10 質量部以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1~100 質量部が好ましく、1~50 質量部がより好ましく、1~20 質量部がさらに好ましく、2~20 質量部がよりさらに好ましく、2~10 質量部が特に好ましい。前記下限値以上とすることで感度が向上する傾向がある。前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

[0078] (B) 光重合開始剤と併用して、連鎖移動剤を用いてもよい。

連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト基含有化合物、四塩化炭素が挙げられ、連鎖移動効果が高く、感度や表面硬化性が向上する傾向があることからメルカプト基含有化合物を用いることがより好ましい。S-H 結合エネルギーが小さいことによって結合開裂が起こりやすく、水素引き抜き反応や連鎖移動反応を起こしやすいためであると考えられる。

[0079] メルカプト基含有化合物としては、例えば、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等の芳香族環を有するメルカプト基含有化合物；トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトブチレート)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン等の脂肪族系の多官能メルカプト基含有化合物が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0080] [1-1-3] (C) 成分；アルカリ可溶性樹脂

本発明の感光性樹脂組成物は、(C) アルカリ可溶性樹脂を含有する。

(C) アルカリ可溶性樹脂としては、カルボキシ基又は水酸基を有する各種樹脂が挙げられるが、現像性に優れるとの観点からはカルボキシ基を有するものが好ましい。また、感度、硬化性の観点からは、エチレン性不飽和基を有するアルカリ可溶性樹脂が好ましい。

[0081] 本発明の感光性樹脂組成物は、(C) アルカリ可溶性樹脂として、主鎖に芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)(以降、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)と略して記載する場合がある。)を含有する。

主鎖に芳香環を有するため、屈折率が高くなる傾向がある。また、エチレン性不飽和化合物(A1)中の含硫黄芳香族複素環との相溶性が良好であることから、感光性樹脂組成物の塗膜中にアルカリ可溶性樹脂が相分離することなく均一に分布しやすい。これに伴って、現像時のアルカリ現像液が浸透しやすくなるため、ホール解像性が良好となる傾向がある。

[0082] [エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)]

主鎖に芳香族環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)は、主鎖に芳香族環を有するエポキシ樹脂にエチレン性不飽和モノカルボン酸又はエステル化合物を付加し、任意でイソシアネート基含有化合物を反応させた後、さらに多塩基酸又はその無水物を反応させた樹脂である。例えば、エポキシ樹脂のエポキシ基に、不飽和モノカルボン酸のカルボキシ基が開環付加されることにより、エポキシ化合物にエステル結合(-COO-)を介してエチレン性不飽和結合が付加されると共に、その際生じた水酸基に、多塩基酸無水物の一方のカルボキシ基が付加されたものが挙げられる。また多塩基酸無水物を付加するときに、多価アルコールを同時に添加して付加されたものも挙げられる。

[0083] また上記反応で得られた樹脂のカルボキシ基に、さらに反応し得る官能基を有する化合物を反応させて得られる樹脂も、上記エポキシ(メタ)アクリ

レート樹脂（C1）に含まれる。

このように、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は化学構造上、実質的にエポキシ基を有さず、かつ「（メタ）アクリレート」に限定されるものではないが、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）が原料であり、かつ、「（メタ）アクリレート」が代表例であるので慣用に従いこのように命名されている。

[0084] ここで、エポキシ樹脂とは、熱硬化により樹脂を形成する以前の原料化合物をも含めて言うこととし、そのエポキシ樹脂としては、公知のエポキシ樹脂の中から適宜選択して用いることができる。また、エポキシ樹脂は、フェノール性化合物とエピハロヒドリンとを反応させて得られる化合物を用いることができる。フェノール性化合物としては、2価もしくは2価以上のフェノール性水酸基を有する化合物が好ましく、単量体でも重合体でもよい。

具体的には、例えば、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、ビスフェノールSエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビフェニルノボラックエポキシ樹脂、トリスフェノールエポキシ樹脂、フェノールとジシクロペンタジエンとの重合エポキシ樹脂、ジハイドロオキシルフルオレン型エポキシ樹脂、ジハイドロオキシルアルキレンオキシルフルオレン型エポキシ樹脂、9,9-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)フルオレンのジグリシジルエーテル化物、1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)アダマンタンのジグリシジルエーテル化物が挙げられ、このように主鎖に芳香族環を有するものを好適に用いることができる。

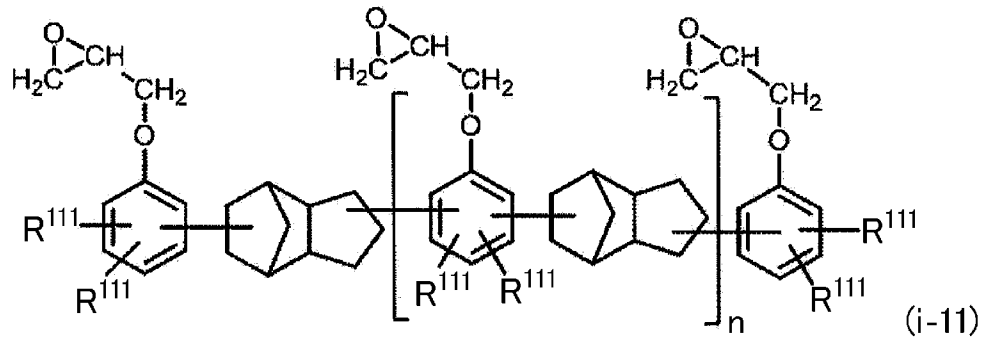
[0085] 高い硬化膜強度の観点から、ビスフェノールAエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、フェノールとジシクロペンタジエンとの重合エポキシ樹脂、9,9-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)フルオレンのジグリシジルエーテル化物が好ましく、ビスフェノールAエポキシ樹脂が特に好ましい。

エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えば、三菱ケミカル社製の「jER（登録商標、以下同じ。）828」、 「j

ER1001」、「jER1002」、「jER1004」、日本化薬社製の「NER-1302」（エポキシ当量323，軟化点76℃）等）、ビスフェノールF型樹脂（例えば、三菱ケミカル社製の「jER807」、「jER4004P」、「jER4005P」、「jER4007P」、日本化薬社製の「NER-7406」（エポキシ当量350，軟化点66℃）等）、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェニルグリシジルエーテル（例えば、三菱ケミカル社製の「jERYX-4000」）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EPPN（登録商標、以下同じ。）-201」、三菱ケミカル社製の「jER152」、「jER154」、ダウケミカル社製の「DEN-438」）、（o，m，p-）クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EOCN（登録商標、以下同じ。）-102S」、「EOCN-1020」、「EOCN-104S」）、トリグリシジルイソシアヌレート（例えば、日産化学社製の「TEPIC（登録商標）」）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EPPN-501」、「EPPN-502」、「EPPN-503」）、脂環式エポキシ樹脂（ダイセル社製の「セロキサイド（登録商標、以下同じ。）2021P」、「セロキサイドEHPE」）、ジシクロペンタジエンとフェノールの反応によるフェノール樹脂をグリシジル化したエポキシ樹脂（例えば、DIC社製の「EXA-7200」、日本化薬社製の「NC-7300」）、下記一般式（i-11）～（i-14）で表されるエポキシ樹脂が挙げられる。下記一般式（i-11）で表されるエポキシ樹脂としては、例えば、日本化薬社製の「XD-1000」が挙げられる。下記一般式（i-12）で表されるエポキシ樹脂としては、例えば、日本化薬社製の「NC-3000」が挙げられる。下記一般式（i-14）で表されるエポキシ樹脂としては、例えば、新日鉄住金化学社製の「ESF-300」が挙げられる。

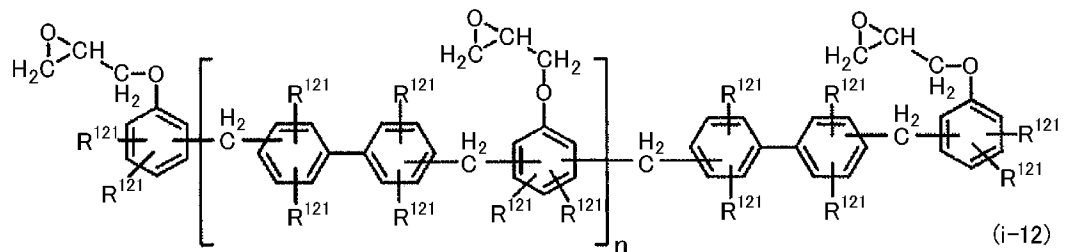
[0086]

[化7]



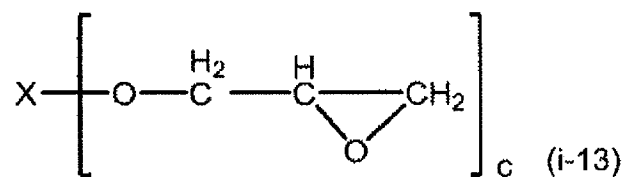
[0087] 式 (i - 1 1) において、 n は平均値であり、 $0 \sim 10$ の数を表す。 R^{111} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素数 $3 \sim 10$ のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はビフェニル基を表す。なお、1分子中に存在する複数の R^{111} は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

[0088] [化8]



[0089] 式 (i - 1 2) において、 n は平均値であり、 $0 \sim 10$ の数を表す。 R^{121} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素数 $3 \sim 10$ のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はビフェニル基を表す。なお、1分子中に存在する複数の R^{121} は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

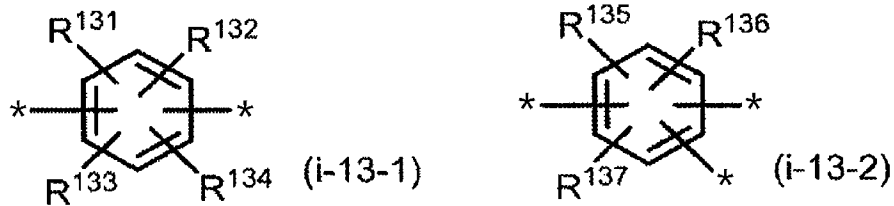
[0090] [化9]



[0091] 式 (i - 1 3) において、 X は下記一般式 (i - 1 3 - 1) 又は (i - 1

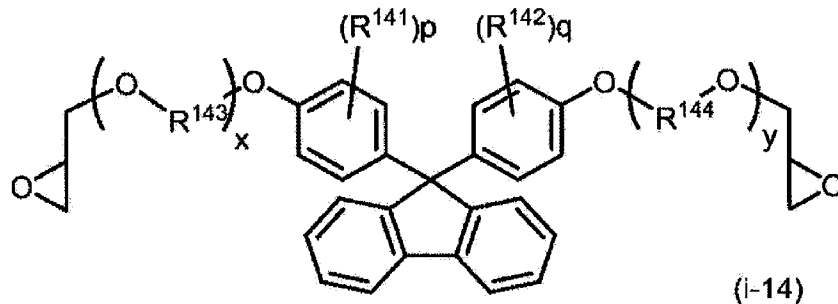
3-2) で表される連結基を表す。但し、分子構造中に1つ以上のアダマンタン構造を含む。cは2又は3を表す。

[0092] [化10]



[0093] 式 (i-13-1) 及び (i-13-2) において、 $R^{131} \sim R^{134}$ 及び $R^{135} \sim R^{137}$ は、各々独立に、置換基を有していてもよいアダマンチル基、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。*は結合手を表す。

[0094] [化11]



[0095] 式 (i-14) において、p及びqは各々独立に0~4の整数を表し、 R^{141} 及び R^{142} は各々独立に炭素数1~4のアルキル基又はハロゲン原子を表す。 R^{143} 及び R^{144} は各々独立に炭素数1~4のアルキレン基を表す。x及びyは各々独立に0以上の整数を表す。

[0096] エポキシ樹脂としては、式 (i-11) ~ (i-14) のいずれかで表されるエポキシ樹脂が好ましい。

[0097] エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等、及び、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート無水コハク酸付加物、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートテトラヒドロ無水フタル酸付

加物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート無水コハク酸付加物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート無水フタル酸付加物、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートテトラヒドロ無水フタル酸付加物、（メタ）アクリル酸と ϵ -カプロラクトンとの反応生成物が挙げられる。感度の観点から、（メタ）アクリル酸が好ましい。

[0098] 多塩基酸（無水物）としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、3-エチルテトラヒドロフタル酸、4-エチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、及びそれらの無水物が挙げられる。アウトガスの観点から、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、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が好ましく、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物がより好ましい。

[0099] 多価アルコールを用いることで、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C1）の分子量を増大させ、分子中に分岐を導入することができ、分子量と粘度のバランスをとることができる傾向がある。また、分子中への酸基の導入率を増やすことができ、感度や密着性等のバランスがとれやすい傾向がある。

多価アルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、ジ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、トリメチロールエタン、1, 2, 3-プロパントリオールが挙げられる。

[0100] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C1）としては、前述のもの以外に、韓国公開特許第10-2013-0022955号公報に記載の樹脂が挙げられる。

[0101] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C1）の酸価は特に限定されないが

、10 mg KOH/g以上が好ましく、30 mg KOH/g以上がより好ましく、50 mg KOH/g以上がさらに好ましく、70 mg KOH/g以上がよりさらに好ましく、80 mg KOH/g以上が特に好ましく、また、200 mg KOH/g以下が好ましく、180 mg KOH/g以下がより好ましく、150 mg KOH/g以下がさらに好ましく、120 mg KOH/g以下がよりさらに好ましく、110 mg KOH/g以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、10~200 mg KOH/g、好ましくは30~180 mg KOH/g、より好ましくは50~150 mg KOH/g、さらに好ましくは70~120 mg KOH/g、よりさらに好ましくは80~110 mg KOH/gである。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。

[0102] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C1）の重量平均分子量（Mw）は特に限定されないが、好ましくは1000以上、より好ましくは2000以上、さらに好ましくは3000以上、よりさらに好ましくは4000以上、特に好ましくは5000以上であり、また、好ましくは30000以下、より好ましくは20000以下、さらに好ましくは15000以下、よりさらに好ましくは10000以下、特に好ましくは8000以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1000~30000、好ましくは2000~20000、より好ましくは3000~15000、さらに好ましくは4000~10000、特に好ましくは5000~8000である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。

[0103] （C）アルカリ可溶性樹脂に含まれるエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C1）の含有割合は特に限定されないが、（C）アルカリ可溶性樹脂中に10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上がさらに好ましく、35質量%以上がよりさらに好ましく、40質量%以上がことさらに好ましく、50質量%以上が特に好ましく、また、90質量

%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、60質量%以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、10～90質量%、好ましくは20～90質量%、より好ましくは30～70質量%、さらに好ましくは35～70質量%、よりさらに好ましくは40～60質量%、特に好ましくは50～60質量%である。前記下限値以上とすることで直線性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで線幅の細い高精細な硬化物を形成できる傾向がある。

[0104] エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)は、従来公知の方法により合成することができる。具体的には、前記エポキシ樹脂を有機溶剤に溶解させ、触媒と熱重合禁止剤の共存下、前記エチレン性不飽和結合を有する酸又はエステル化合物を加えて付加反応させ、さらに多塩基酸又はその無水物を加えて反応を続ける方法を用いることができる。例えば日本国特許第3938375号公報、日本国特許第5169422号公報に記載されている方法が挙げられる。

[0105] 反応に用いる有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが挙げられる。反応に用いる有機溶剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

反応に用いる触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリベンジルアミン等の第3級アミン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、トリフェニルホスフィン等の燐化合物、トリフェニルスチビン等のスチビン類が挙げられる。反応に用いる触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

反応に用いる熱重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、メチルヒドロキノン等の1種又は2種以上が

挙げられる。反応に用いる熱重合禁止剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0106] エチレン性不飽和結合を有する酸又はエステル化合物の使用量としては、エポキシ樹脂のエポキシ基の1化学当量に対して、好ましくは0.7~1.3化学当量、より好ましくは0.9~1.1化学当量となる量とすることができる。

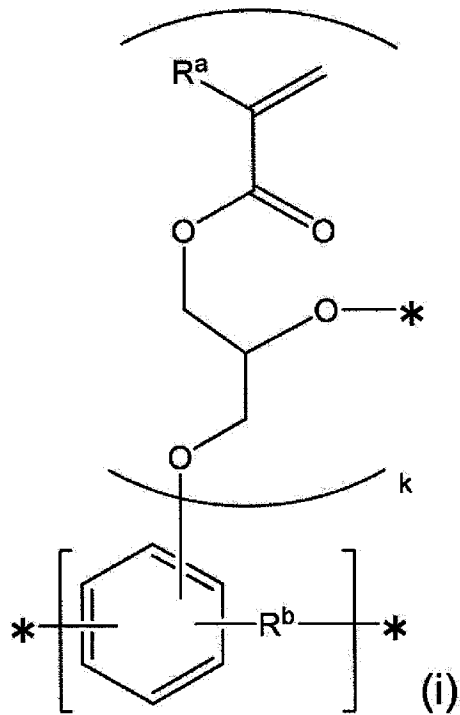
付加反応時の温度としては、好ましくは60~150℃、より好ましくは80~120℃の温度とすることができる。

多塩基酸（無水物）の使用量としては、付加反応で生じた水酸基の1化学当量に対して、好ましくは0.1~1.2化学当量、より好ましくは0.2~1.1化学当量となる量とすることができる。

[0107] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C1）の中でも、膜強度や直線性の観点から、下記一般式（i）で表される部分構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂、下記一般式（ii）で表される部分構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂、下記一般式（iii）で表される部分構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂の1種又は2種以上を含むことが好ましい。

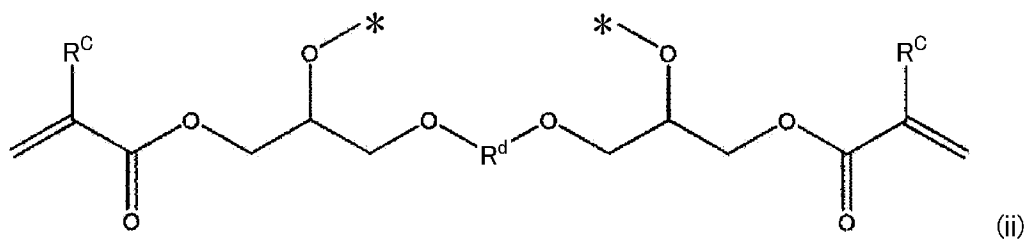
[0108]

[化12]



[0109] 式 (i) 中、 R^a は水素原子又はメチル基を表す。 R^b は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。 k は1又は2を表す。式 (i) 中のベンゼン環は、更に任意の置換基により置換されていてもよい。 $*$ は各々結合手を表す。

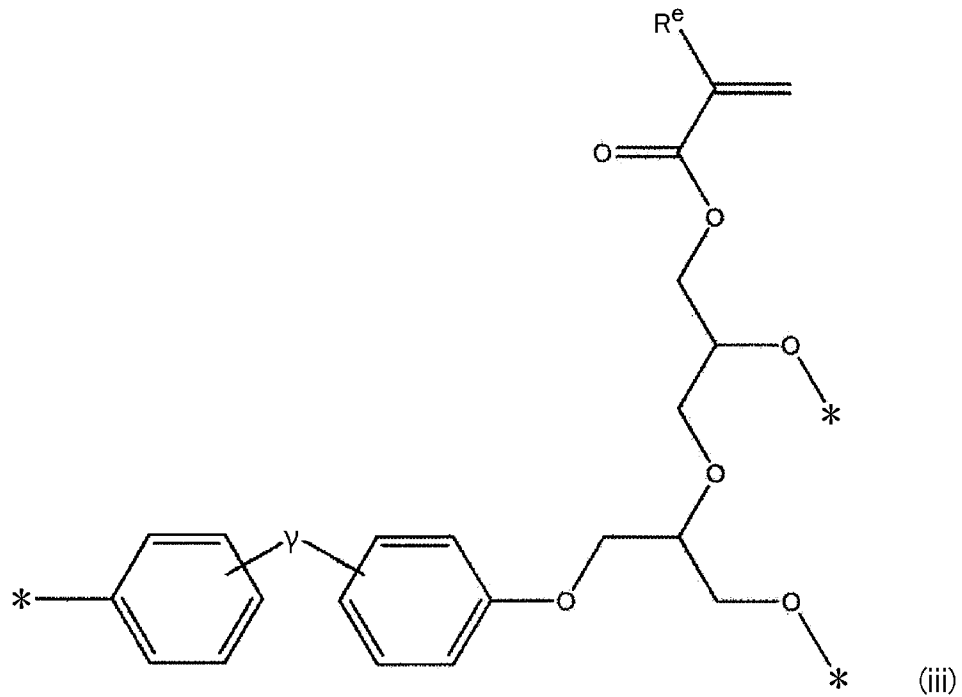
[0110] [化13]



[0111] 式 (ii) 中、 R^c は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 R^d は、環状炭化水素基を側鎖として有する2価の炭化水素基を表す。 $*$ は結合手を表す。

[0112]

[化14]

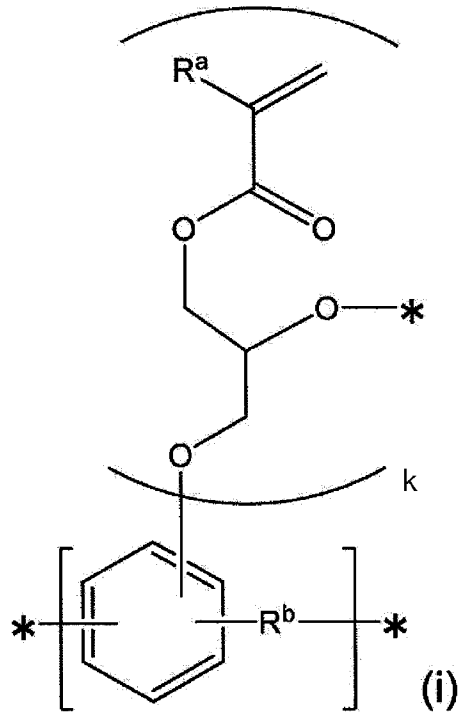


[0113] 式 (iii) 中、 R^e は水素原子又はメチル基を表し、 γ は単結合、 $-CO-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基を表す。式 (iii) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。 $*$ は結合手を表す。

[0114] 以下、式 (i) で表される部分構造を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(以下、「エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1-1)」と称する場合がある。)について詳述する。

[0115]

[化15]



[0116] 式 (i) 中、 R^a は水素原子又はメチル基を表し、 R^b は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。 k は1又は2を表す。式 (i) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。 $*$ は結合手を表す。

[0117] (R^b)

式 (i) において、 R^b は置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。

2価の炭化水素基としては、2価の脂肪族基、2価の芳香族環基、1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基が挙げられる。

[0118] 2価の脂肪族基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状の脂肪族基が挙げられる。これらの中でも現像溶解性の観点からは直鎖状の脂肪族基が好ましい。露光部への現像液の浸透低減の観点からは環状の脂肪族基が好ましい。その炭素数は1以上が好ましく、3以上がより好ましく、6以上がさらに好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさら

に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～20、好ましくは3～15、より好ましくは6～10である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

[0119] 2価の直鎖状脂肪族基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-ヘプチレン基が挙げられる。屈折率やホール解像性、製造コストの観点から、メチレン基が好ましい。

2価の分岐鎖状脂肪族基としては、前述の2価の直鎖状脂肪族基に、側鎖として、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基を結合した構造が挙げられる。

2価の環状の脂肪族基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下が好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは2～5である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

2価の環状の脂肪族基としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ジシクロペンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環の環から水素原子を2つ除した基が挙げられる。膜強度と現像性の観点から、アダマンタン環から水素原子を2つ除した基が好ましい。

[0120] 2価の脂肪族基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；水酸基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成容易性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0121] 2価の芳香族環基としては、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族複

素環基が挙げられる。その炭素数は4以上が好ましく、5以上がより好ましく、6以上がさらに好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4～20、好ましくは5～15、より好ましくは6～10である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0122] 2価の芳香族炭化水素環基における芳香族炭化水素環としては、単環であっても縮合環であってもよい。2価の芳香族炭化水素環基としては、例えば、2個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環が挙げられる。

[0123] 2価の芳香族複素環基における芳香族複素環としては、単環であっても縮合環であってもよい。2価の芳香族複素環基としては、例えば、2個の遊離原子価を有する、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、プリン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環が挙げられる。製造コストの観点から、2個の遊離原子価を有するベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、2個の遊離原子価を有するベンゼン環がより好ましい。

[0124] 2価の芳香族環基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。硬化性の観点から、無置換が好ましい。

[0125] 1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基としては、前述の2価の脂肪族基を1以上と、前述の2価の芳香族環基を1以上とを連結した基が挙げられる。

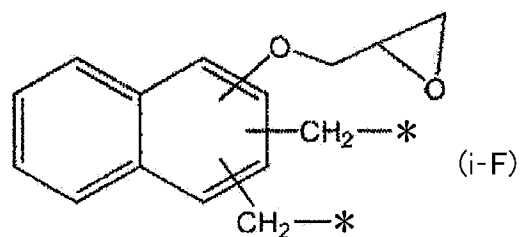
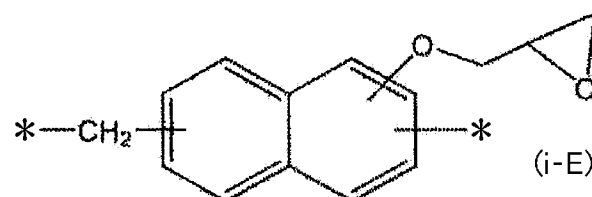
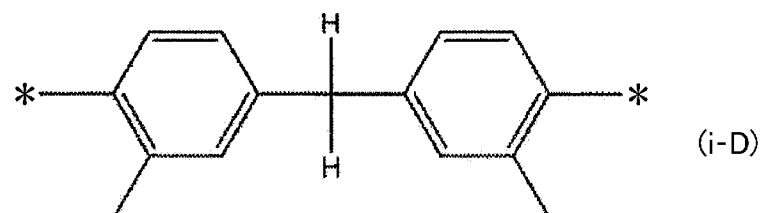
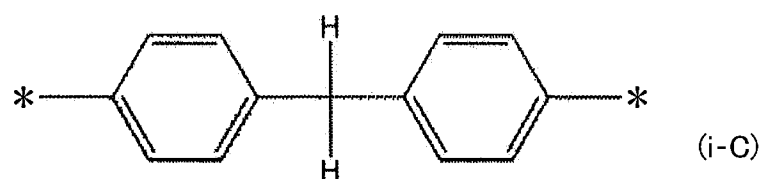
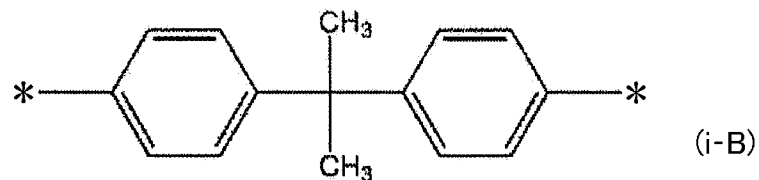
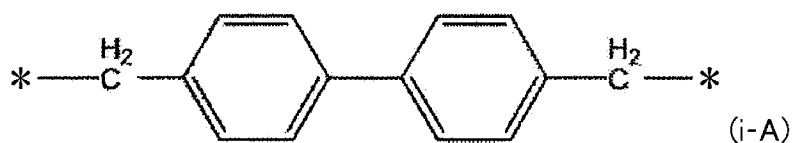
1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基における2価の脂肪族基の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上が好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは1～5、より好ましくは2～3である。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。

1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基における2価の芳香族環基の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは1～5、より好ましくは2～3である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0126] 1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基としては、例えば、下記一般式(i-A)～(i-F)で表される基が挙げられる。屈折率、ホールの解像性の観点から、下記一般式(i-A)で表される基が好ましい。

[0127]

[化16]



[0128] 式(i)中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。式(i)中のベンゼン環に許容される置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プ

ロポキシ基が挙げられる。

置換基の数は特に限定されず、1つでもよいし、2つ以上でもよい。硬化性の観点から、無置換であることが好ましい。

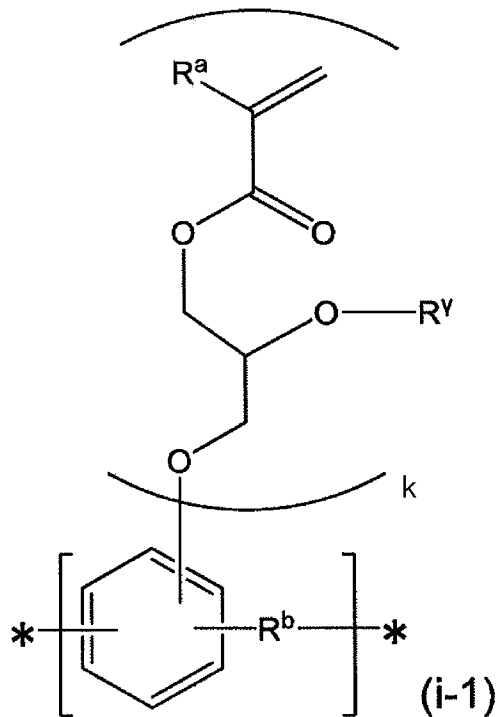
[0129] (k)

kは1又は2を表す。屈折率の観点からはkは1であることが好ましい。

現像性、硬化性の観点からはkは2であることが好ましい。

[0130] 式(i)で表される部分構造は、現像溶解性の観点から、下記式(i-1)で表される部分構造であることが好ましい。

[0131] [化17]



[0132] 式(i-1)中、 R^a 及び R^b は、式(i)と同義である。 R^Y は水素原子又は多塩基酸残基を表す。kは1又は2を表す。*は結合手を表す。式(i-1)中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0133] 多塩基酸残基とは、多塩基酸からOH基を1又は2つ除した1又は2価の基を意味する。多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサ

ヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。

パターンニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましい。

[0134] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C 1 - 1）1分子中に含まれる、式（i - 1）で表される繰り返し単位構造は、1種でも2種以上でもよい。

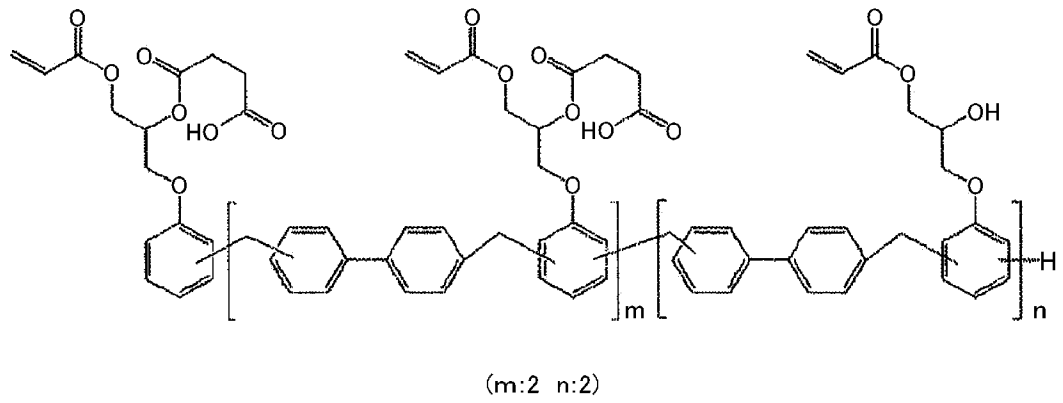
[0135] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C 1 - 1）1分子中に含まれる、式（i）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、8以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは2～10、より好ましくは3～8である。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。

[0136] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C 1 - 1）1分子中に含まれる、式（i - 1）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、8以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは2～10、より好ましくは3～8である。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。

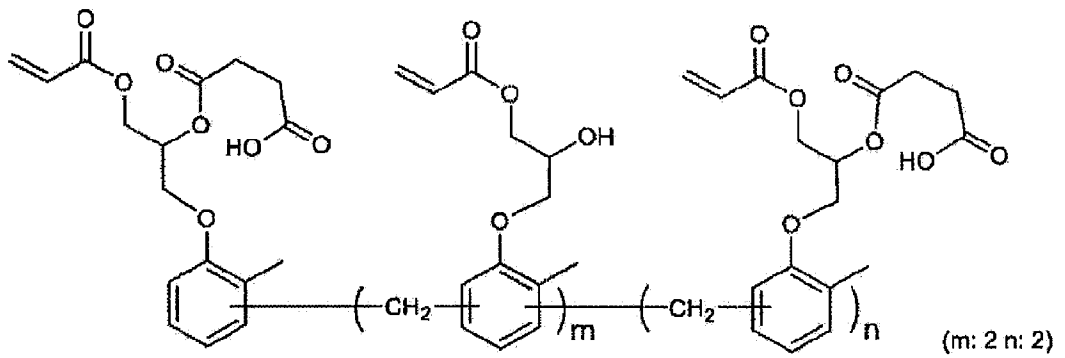
[0137] 以下にエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C 1 - 1）の具体例を挙げる。

[0138]

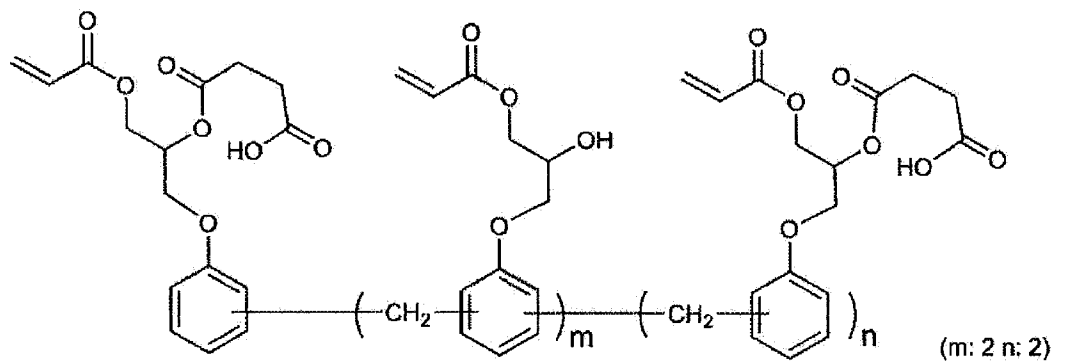
[化18]



[0139] [化19]

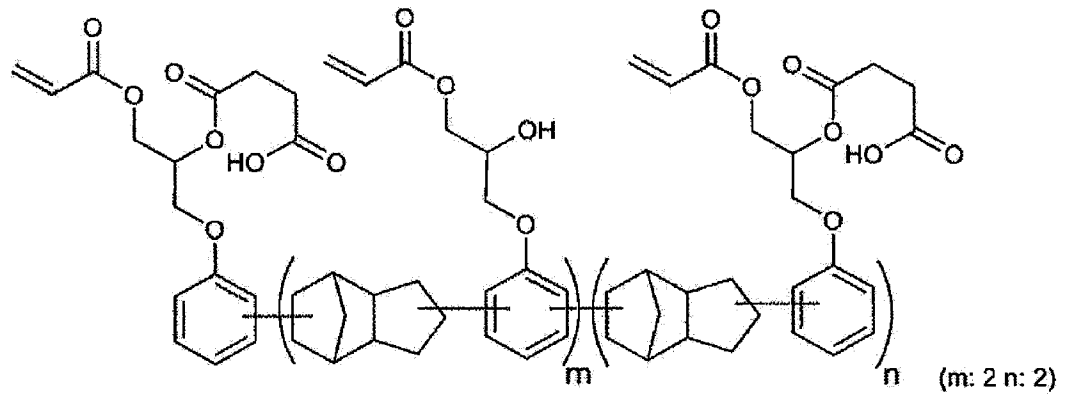


[0140] [化20]

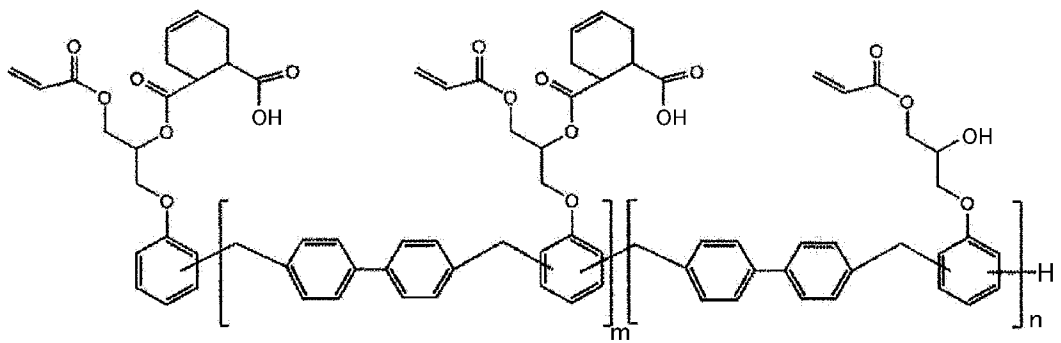


[0141]

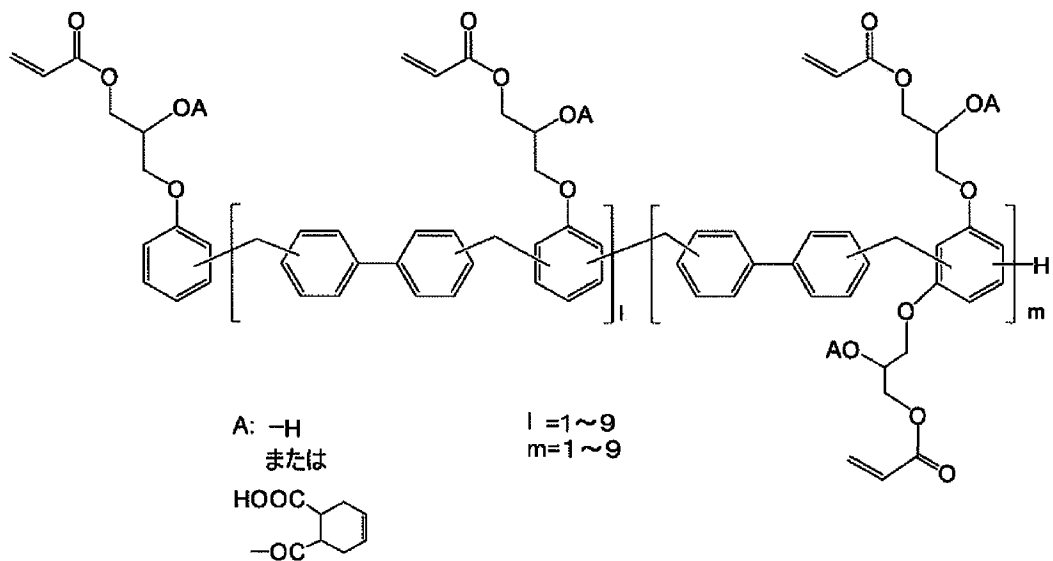
[化21]



[0142] [化22]

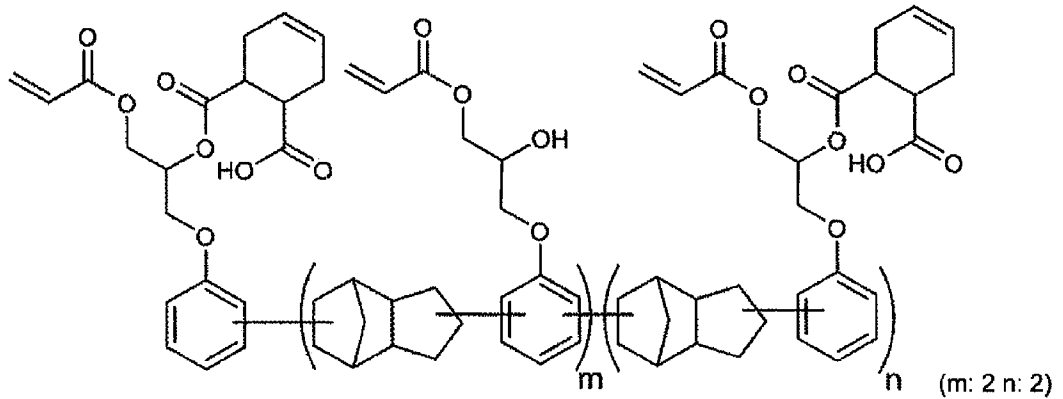


[0143] [化23]

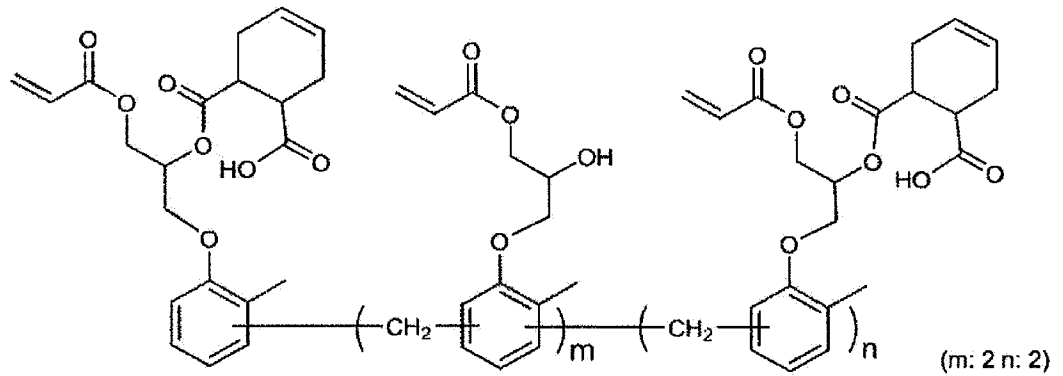


[0144]

[化24]

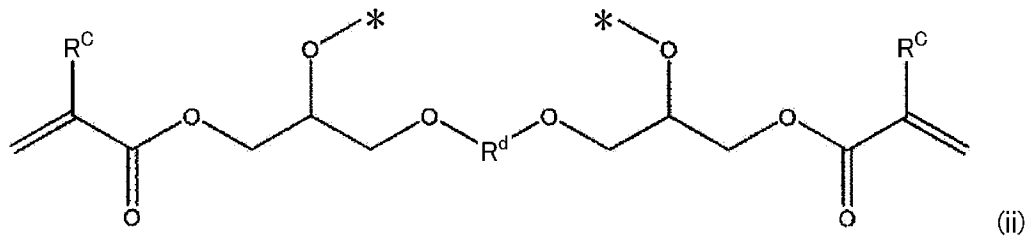


[0145] [化25]



[0146] 式 (i) で表される部分構造を有するエポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (以下、「エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (C 1-2)」と称する場合がある。) について詳述する。

[0147] [化26]



[0148] 式 (i) 中、R^cは各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。R^dは、環状炭化水素基を側鎖として有する2価の炭化水素基を表す。*は結合手を表す。

[0149] (R^d)

式 (i i) において、R^dは、環状炭化水素基を側鎖として有する2価の炭化水素基を表す。

環状炭化水素基としては、脂肪族環基、芳香族環基が挙げられる。

[0150] 脂肪族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは1～5、より好ましくは2～3である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

脂肪族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、また、40以下が好ましく、30以下がより好ましく、20以下がさらに好ましく、15以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4～40、好ましくは4～30、より好ましくは6～20、さらに好ましくは8～15である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0151] 脂肪族環基における脂肪族環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ジシクロペンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環が挙げられる。膜強度と現像性の観点から、アダマンタン環が好ましい。

[0152] 芳香族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、4以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは2～5、より好ましくは3～4である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0153] 芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる

。

芳香族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、10以上がよりさらに好ましく、12以上が特に好ましく、また、40以下が好ましく、30以下がより好ましく、20以下がさらに好ましく、15以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4～40、好ましくは6～40、より好ましくは8～30、さらに好ましくは10～20、よりさらに好ましくは12～15である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0154] 芳香族環基における芳香族環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環が挙げられる。パターンニング特性の観点から、フルオレン環が好ましい。

[0155] 環状炭化水素基を側鎖として有する2価の炭化水素基における、2価の炭化水素基は特に限定されないが、例えば、2価の脂肪族基、2価の芳香族環基、1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基が挙げられる。

[0156] 2価の脂肪族基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状の脂肪族基が挙げられる。これらの中でも現像性の向上の観点からは直鎖状の脂肪族基が好ましい。膜強度の観点からは環状の脂肪族基が好ましい。その炭素数は1以上が好ましく、3以上がより好ましく、6以上がさらに好ましく、また、25以下が好ましく、20以下がより好ましく、15以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～25、好ましくは3～20、より好ましくは6～15である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0157] 2価の直鎖状脂肪族基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、n-

プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-ヘプチレン基が挙げられる。屈折率、ホールの解像性の観点から、メチレン基が好ましい。

2価の分岐鎖状脂肪族基としては、前述の2価の直鎖状脂肪族基に、側鎖として、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基を結合した構造が挙げられる。

[0158] 2価の環状の脂肪族基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1~10、好ましくは1~5、より好ましくは2~3である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0159] 2価の環状の脂肪族基としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ジシクロペンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環の環から水素原子を2つ除した基が挙げられる。膜強度の観点から、アダマンタン環から水素原子を2つ除した基が好ましい。

[0160] 2価の脂肪族基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~5のアルコキシ基；水酸基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成容易性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0161] 2価の芳香族環基としては、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族複素環基が挙げられる。その炭素数は4以上が好ましく、5以上がより好ましく、6以上がさらに好ましく、また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、15以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4~30、好ましくは5~20、より好ましくは6~15である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0162] 2価の芳香族炭化水素環基における芳香族炭化水素環としては、単環であっても縮合環であってもよい。2価の芳香族炭化水素環基としては、例えば、2個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環が挙げられる。

[0163] 2価の芳香族複素環基における芳香族複素環としては、単環であっても縮合環であってもよい。2価の芳香族複素環基としては、例えば、2個の遊離原子価を有する、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環が挙げられる。製造コストの観点から、2個の遊離原子価を有するベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、2個の遊離原子価を有するベンゼン環がより好ましい。

[0164] 2価の芳香族環基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。硬化性の観点から、無置換が好ましい。

[0165] 1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基としては、前述の2価の脂肪族基を1以上と、前述の2価の芳香族環基を1以上とを連結した基が挙げられる。

1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基における2価の脂肪族基の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以

下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは1～5、より好ましくは2～3である。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。

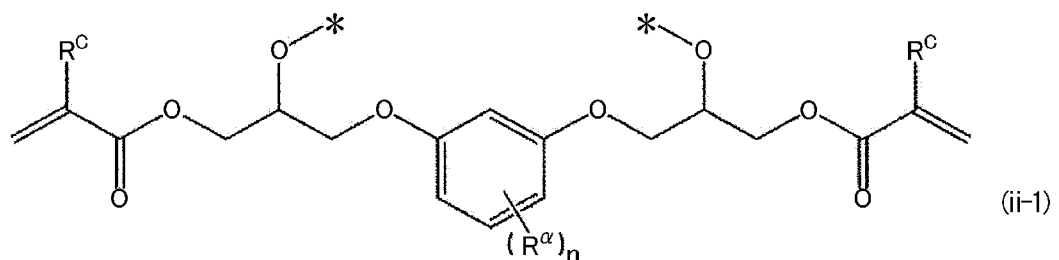
1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基における2価の芳香族環基の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは1～5、より好ましくは2～3である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0166] 1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基としては、例えば、前述の式(i-A)～(i-F)で表される基が挙げられる。膜強度、高屈折率の観点から、式(i-A)で表される基が好ましい。

[0167] これらの2価の炭化水素基に対して、側鎖である環状炭化水素基の結合態様は特に限定されないが、例えば、脂肪族基や芳香族環基の水素原子1つを側鎖である環状炭化水素基で置換した態様や、脂肪族基の炭素原子の1つを含めて側鎖である環状炭化水素基を構成した態様が挙げられる。

[0168] 式(ii)で表される部分構造は、屈折率向上の観点から、下記一般式(ii-1)で表される部分構造であることが好ましい。

[0169] [化27]



[0170] 式(ii-1)中、 R^C は式(ii)と同義である。 R^α は、置換基を有していてもよい1価の環状炭化水素基を表す。 n は1以上の整数である。 $*$ は結

合手を表す。式 (i i - 1) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0171] (R α)

式 (i i - 1) において、 R α は、置換基を有していてもよい 1 価の環状炭化水素基を表す。

環状炭化水素基としては、脂肪族環基、芳香族環基が挙げられる。

[0172] 脂肪族環基が有する環の数は特に限定されないが、 1 以上が好ましく、 2 以上がより好ましく、また、 6 以下が好ましく、 4 以下がより好ましく、 3 以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 1 ~ 6、好ましくは 1 ~ 4、より好ましくは 2 ~ 3 である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

脂肪族環基の炭素数は 4 以上が好ましく、 6 以上がより好ましく、 8 以上がさらに好ましく、また、 40 以下が好ましく、 30 以下がより好ましく、 20 以下がさらに好ましく、 15 以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 4 ~ 40、好ましくは 4 ~ 30、より好ましくは 6 ~ 20、さらに好ましくは 8 ~ 15 である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0173] 脂肪族環基における脂肪族環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ジシクロペンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環が挙げられる。膜強度、現像性の観点から、アダマンタン環が好ましい。

[0174] 芳香族環基が有する環の数は特に限定されないが、 1 以上が好ましく、 2 以上がより好ましく、 3 以上がさらに好ましく、また、 10 以下が好ましく、 5 以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 1 ~ 10、好ましくは 2 ~ 10、より好ましくは 3 ~ 5 である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前

記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる。

芳香族環基の炭素数は4以上が好ましく、5以上がより好ましく、6以上がさらに好ましく、また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、15以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4～30、好ましくは5～20、より好ましくは6～15である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0175] 芳香族環基における芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環が挙げられる。膜強度、現像性の観点から、フルオレン環が好ましい。

[0176] 環状炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、イソアミル基等の炭素数1～5のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成の容易性の観点から、無置換が好ましい。

[0177] *n*は1以上の整数を表すが、2以上が好ましく、また、3以下が好ましい。例えば、1～3、好ましくは2～3である。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。

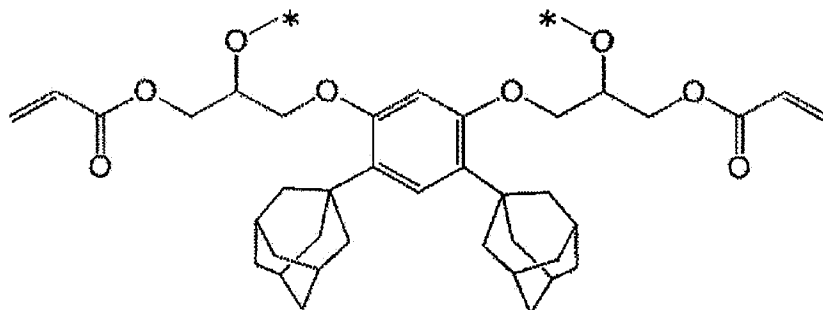
[0178] 膜強度、現像性の観点から、 R^a が1価の脂肪族環基であることが好ましく、アダマンチル基であることがより好ましい。

[0179] 式 (i) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。式 (i) 中のベンゼン環に許容される置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。置換基の数も特に限定されず、1つ

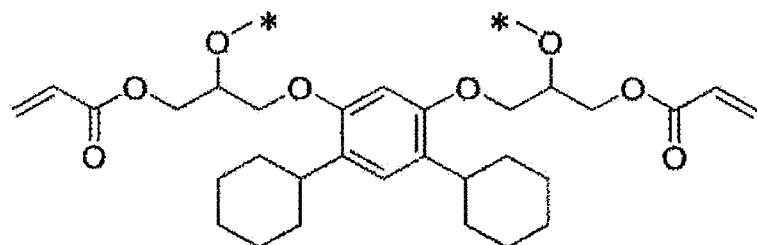
でもよいし、2つ以上でもよい。硬化性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0180] 以下に前記式 (i i - 1) で表される部分構造の具体例を挙げる。

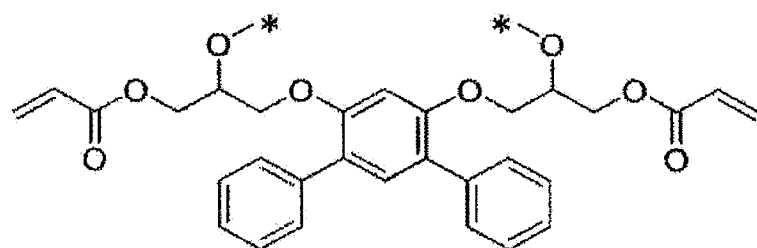
[0181] [化28]



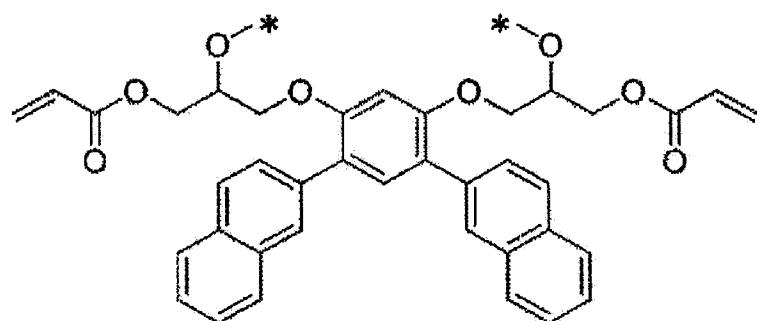
[0182] [化29]



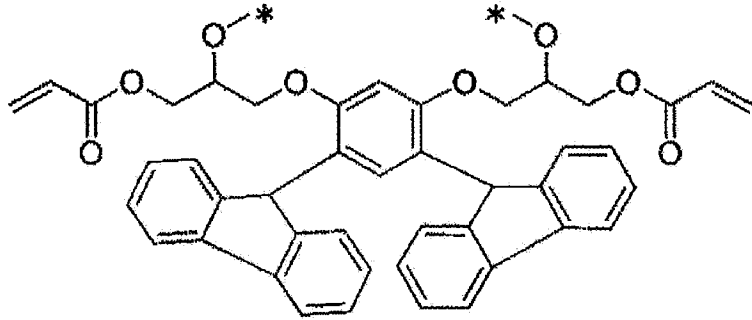
[0183] [化30]



[0184] [化31]

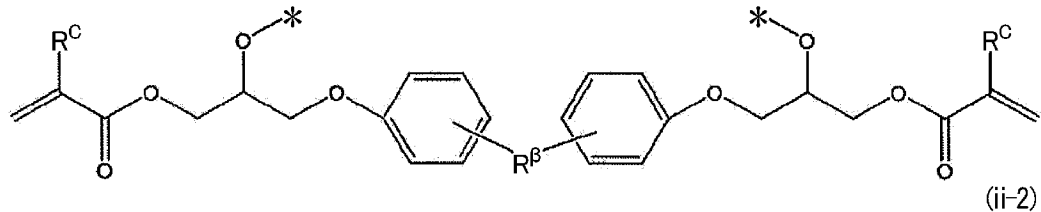


[0185] [化32]



[0186] 式 (ii) で表される部分構造は、現像密着性の観点から、下記式 (ii-2) で表される部分構造であることが好ましい。

[0187] [化33]



[0188] 式 (ii-2) 中、 R^{α} は式 (ii) と同義である。 R^{β} は、置換基を有していてもよい 2 価の環状炭化水素基を表す。 $*$ は結合手を表す。式 (ii-2) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0189] (R^{β})

式 (ii-2) において、 R^{β} は、置換基を有していてもよい 2 価の環状炭化水素基を表す。

環状炭化水素基としては、脂肪族環基、芳香族環基が挙げられる。

[0190] 脂肪族環基が有する環の数は特に限定されないが、1 以上が好ましく、2 以上がより好ましく、また、10 以下が好ましく、5 以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1~10、好ましくは 2~5 である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

脂肪族環基の炭素数は 4 以上が好ましく、6 以上がより好ましく、8 以上

がさらに好ましく、また、40以下が好ましく、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4～40、好ましくは6～35、より好ましくは8～30である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

脂肪族環基における脂肪族環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ジシクロペンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環が挙げられる。膜強度、現像性の観点から、アダマンタン環が好ましい。

[0191] 芳香族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは2～10、より好ましくは3～5である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる。また、芳香族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、10以上が特に好ましく、また、40以下が好ましく、30以下がより好ましく、20以下がさらに好ましく、15以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4～40、好ましくは6～30、より好ましくは8～20、さらに好ましくは10～15である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0192] 芳香族環基における芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環が挙げられる。膜強度と現像性の観点から、フルオレン環が好ましい。

[0193] 環状炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ

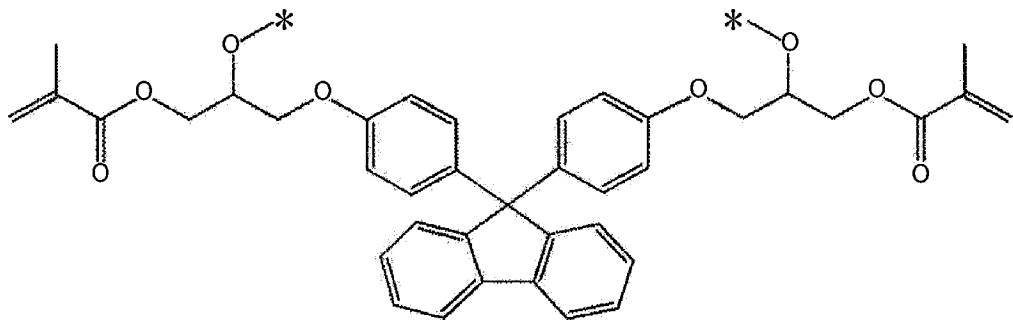
基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、イソアミル基等の炭素数1~5のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1~5のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成の簡易性の観点から、無置換が好ましい。

[0194] 膜強度、現像性の観点からは、 R^{β} が2価の脂肪族環基であることが好ましく、2価のアダマンタン環基であることがより好ましい。膜強度、現像性の観点からは、 R^{β} が2価の芳香族環基であることが好ましく、2価のフルオレン環基であることがより好ましい。

[0195] 式(i i - 2)中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。式(i i - 2)中のベンゼン環に許容される置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。置換基の数も特に限定されず、1つでもよいし、2つ以上でもよい。硬化性の観点から、無置換であることが好ましい。

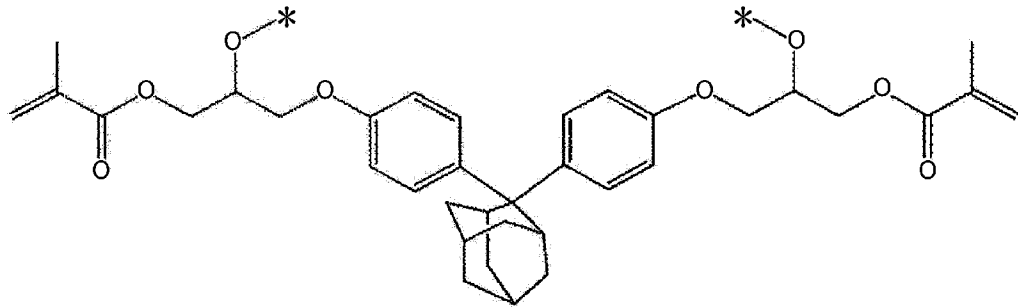
[0196] 式(i i - 2)で表される部分構造の具体例を挙げる。

[0197] [化34]

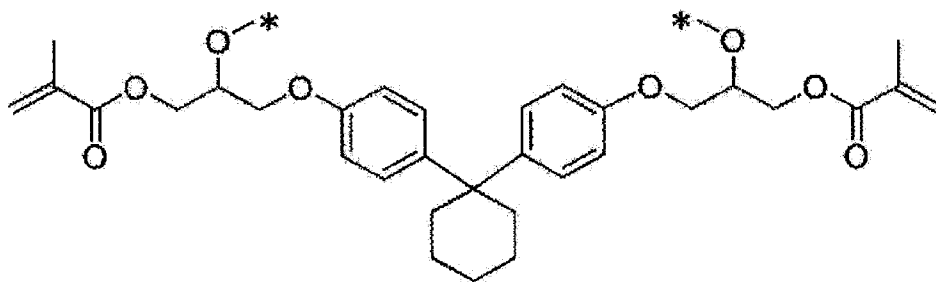


[0198]

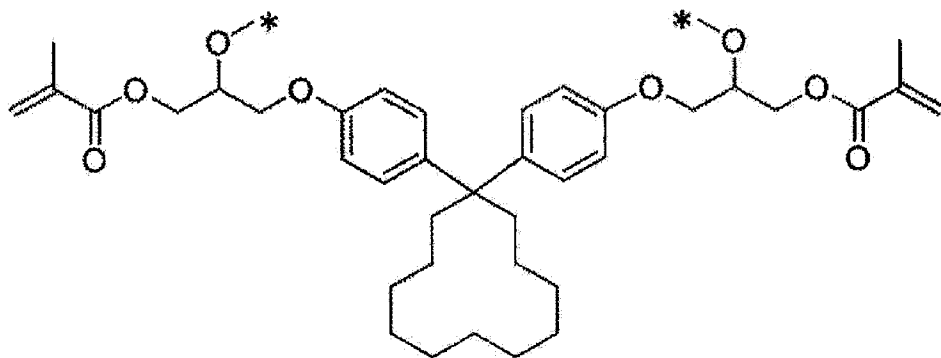
[化35]



[0199] [化36]

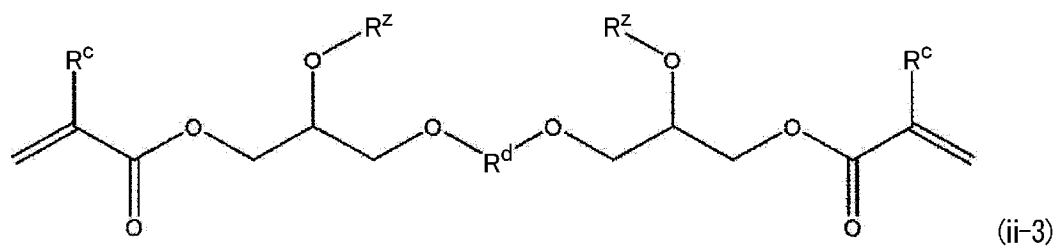


[0200] [化37]



[0201] 式 (ii) で表される部分構造は、現像性の観点から、下記一般式 (ii-3) で表される部分構造であることが好ましい。

[0202] [化38]



[0203] 式 (i i - 3) 中、 R^c 及び R^d は式 (i i) と同義である。 R^z は水素原子又は多塩基酸残基を表す。

[0204] 多塩基酸残基とは、多塩基酸からOH基を1又は2つ除した、1又は2価の基を意味する。多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。

パターンニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましい。

[0205] エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (C 1 - 2) 1分子中に含まれる、式 (i i - 3) で表される部分構造は、1種でも2種以上でもよい。

[0206] エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (C 1 - 2) 1分子中に含まれる、式 (i i) で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1~20、好ましくは1~15、より好ましくは3~10である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

[0207] エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (C 1 - 2) 1分子中に含まれる、式 (i i - 1) で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1~20、好ましくは1~15、より好ましくは3~10である。前記下限値以上とすることで膜強度や屈折率が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する

傾向がある。

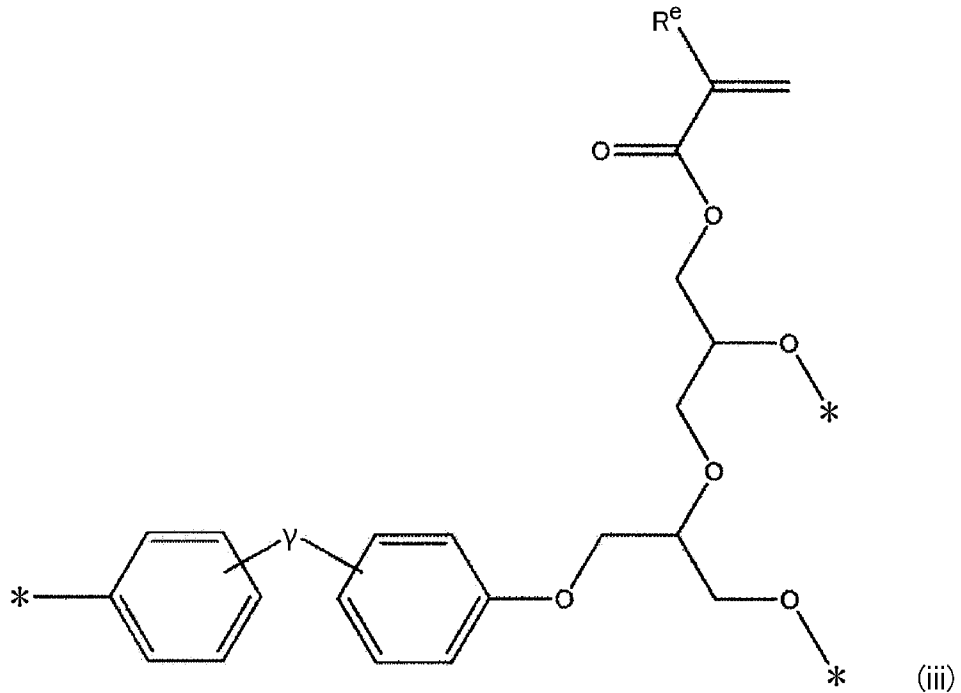
[0208] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C 1 - 2）1分子中に含まれる、式（i i - 2）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～20、好ましくは1～15、より好ましくは3～10である。前記下限値以上とすることで膜強度や屈折率が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

[0209] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C 1 - 2）1分子中に含まれる、式（i i - 3）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～20、好ましくは1～15、より好ましくは3～10である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

[0210] 式（i i i）で表される部分構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（以下、「エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C 1 - 3）」と称する場合がある。）について詳述する。

[0211]

[化39]



[0212] 式 (iii) 中、 R^e は水素原子又はメチル基を表し、 γ は単結合、 $-CO-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基を表す。式 (iii) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。 $*$ は結合手を表す。

[0213] (γ)

式 (iii) において、 γ は単結合、 $-CO-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基を表す。

[0214] アルキレン基は直鎖でも、分岐鎖でもよい。現像溶解性の観点からは直鎖であることが好ましい。現像密着性の観点からは分岐鎖であることが好ましい。その炭素数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、6以下が好ましく、4以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1~6、好ましくは2~4である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0215] アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基が挙げられ、膜強度、現像性の観点から、エチレン基、プロピレン基が好ましく、プロピレン基がより好ましい。

[0216] アルキレン基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；水酸基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成容易性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0217] 2価の環状炭化水素基としては、2価の脂肪族環基、2価の芳香族環基が挙げられる。

[0218] 脂肪族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは2～5である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

脂肪族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、また、40以下が好ましく、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4～40、好ましくは6～35、より好ましくは8～30である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

脂肪族環基における脂肪族環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ジシクロペンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環が挙げられる。膜強度、現像性の観点から、アダマンタン環が好ましい。

[0219] 芳香族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく

、5以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～10、好ましくは2～10、より好ましくは3～5である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる。

芳香族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、10以上が特に好ましく、また、40以下が好ましく、30以下がより好ましく、20以下がさらに好ましく、15以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、4～40、好ましくは6～30、より好ましくは8～20、さらに好ましくは10～15である。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

芳香族環基における芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環が挙げられる。これらの中でも膜強度、現像性の観点から、フルオレン環が好ましい。

[0220] 環状炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、イソアミル基等の炭素数1～5のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成の簡易性の観点から、無置換が好ましい。

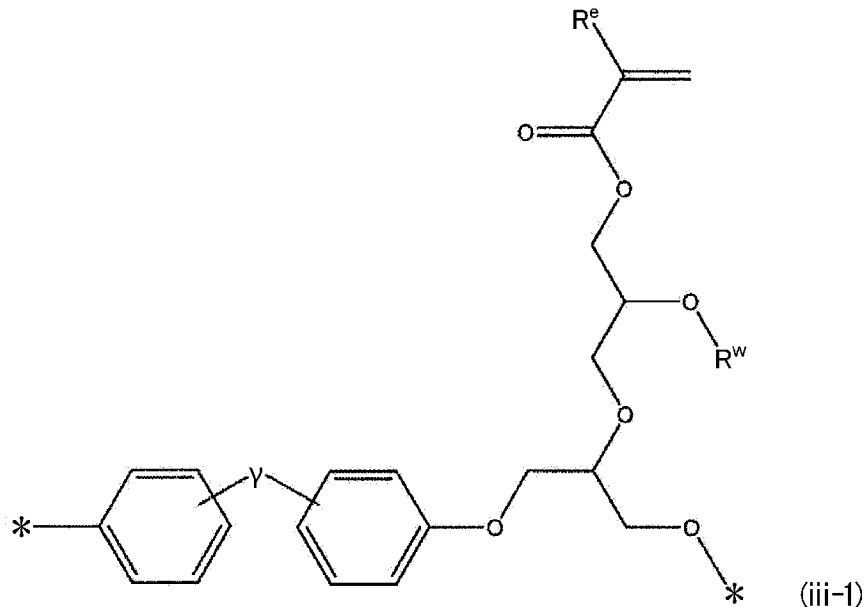
[0221] 現像性の観点からは、 γ が置換基を有していてもよいアルキレン基が好ましく、ジメチルメチレン基がより好ましい。

[0222] 式(iii)中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。式(iii)中のベンゼン環に許容される置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。置換基の数も特に限定されず、1つでも

よいし、2つ以上でもよい。硬化性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0223] 式 (iii) で表される部分構造は、現像溶解性の観点から、下記一般式 (iii-1) で表される部分構造であることが好ましい。

[0224] [化40]



[0225] 式 (iii-1) 中、 R^e 及び γ は前記式 (iii) と同義である。 R^w は水素原子又は多塩基酸残基を表す。 $*$ は結合手を表す。式 (iii-1) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0226] 多塩基酸残基とは、多塩基酸から OH 基を 1 又は 2 つ除した 1 又は 2 価の基を意味する。多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレントラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。

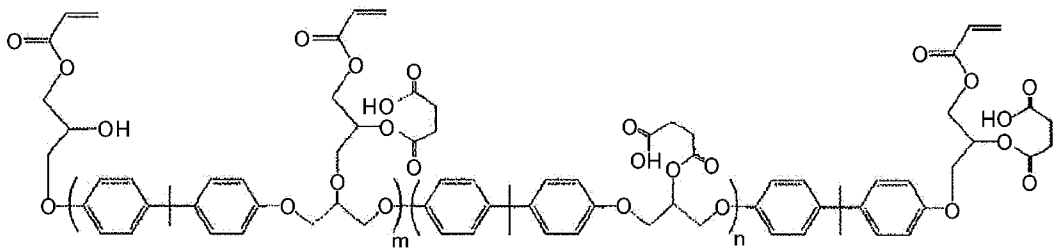
パターニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましい。

[0227] エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C 1-3) 1分子中に含まれる、式(iii)で表される繰り返し単位構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、5以上がより好ましく、10以上がさらに好ましく、また、18以下が好ましく、15以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1~18、好ましくは5~18、より好ましくは10~15である。前記下限値以上とすることでホール解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

[0228] エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C 1-3) 1分子中に含まれる、式(iii-1)で表される繰り返し単位構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、5以上がさらに好ましく、また、18以下が好ましく、15以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1~18、好ましくは3~18、より好ましくは5~15である。前記下限値以上とすることでホール解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。

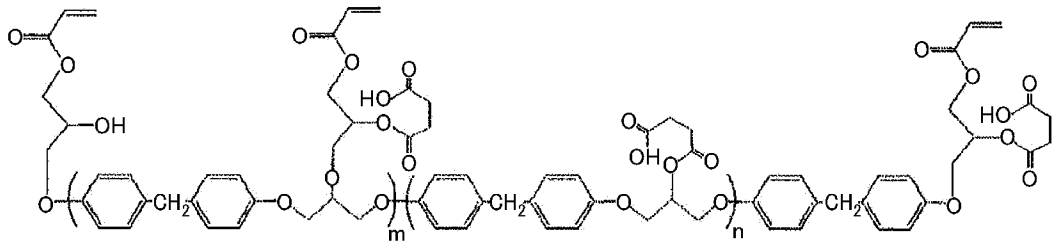
[0229] 以下にエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C 1-3)の具体例を挙げる。

[0230] [化41]



[0231]

[化42]



[0232] [エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C1）以外のアルカリ可溶性樹脂]
 本発明の感光性樹脂組成物に含まれる（C）アルカリ可溶性樹脂は、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（C1）以外のアルカリ可溶性樹脂（以下、「その他のアルカリ可溶性樹脂」と記載する場合がある。）を含んでいてもよい。

その他のアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、アクリル共重合樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ノボラック系樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルフェノール系樹脂が挙げられる。

[0233] 例えば、日本国特開平8-297366号公報、日本国特開2001-89533号公報、国際公報2019/146685号公報に記載の樹脂が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0234] （C）アルカリ可溶性樹脂の酸価は特に限定されないが、30mg KOH/g以上が好ましく、50mg KOH/g以上がより好ましく、70mg KOH/g以上がさらに好ましく、また、200mg KOH/g以下が好ましく、150mg KOH/g以下がより好ましく、100mg KOH/g以下がさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、30～200mg KOH/g、好ましくは50～150mg KOH/g、より好ましくは70～100mg KOH/gである。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像密着性が向上する傾向がある。

（C）アルカリ可溶性樹脂が2種以上の混合物の場合、酸価は、その含有割合に応じた加重平均値を意味する。

[0235] 本発明の感光性樹脂組成物における（C）アルカリ可溶性樹脂の含有割合は特に限定されないが、感光性樹脂組成物の全固形分中に、好ましくは10質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは30質量%以上、よりさらに好ましくは40質量%以上であり、また、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは70質量%以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、10～90質量%、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%、さらに好ましくは40～70質量%である。前記下限値以上とすることでホール解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで屈折率が向上する傾向がある。

[0236] 感光性樹脂組成物の全固形分中における（A）エチレン性不飽和化合物の含有割合及び（C）アルカリ可溶性樹脂の含有割合の総和は、特に限定されないが、30質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、80質量%以上がさらに好ましく、90質量%以上が特に好ましく、また、100%以下が好ましく、95質量%以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、好ましくは30～100質量%、より好ましくは60～100質量%、さらに好ましくは80～100質量%、よりさらに好ましくは90～100質量%、特に好ましくは90～95質量%である。前記下限値以上とすることで硬化物の基板への密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで硬化性が向上する傾向がある。

[0237] [1-2] 感光性樹脂組成物のその他の配合成分

本発明の感光性樹脂組成物には、上述の成分の他、界面活性剤、金属酸化物粒子、着色剤、シランカップリング剤、密着向上剤、リン酸系化合物、紫外線吸収剤、重合禁止剤、熱重合開始剤、アミノ化合物、溶剤等を適宜配合することができる。

[0238] [1-2-1] 界面活性剤

本発明の感光性樹脂組成物においては、界面活性剤が含有されていてもよ

い。

界面活性剤は、感光性樹脂組成物の塗布液としての塗布性、及び塗布膜の現像性の向上等を目的として用いることができ、中でもシリコン系の界面活性剤やフッ素系の界面活性剤が好ましい。現像の際、未露光部から感光性樹脂組成物の残渣を除去する作用があり、また、濡れ性を発現する機能を有することから、シリコン系界面活性剤が好ましく、ポリエーテル変性シリコン系界面活性剤がさらに好ましい。

[0239] フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖及び側鎖の少なくとも何れかの部位にフルオロアルキル又はフルオロアルキレン基を有する化合物が好適である。

フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、BM Chemie社製「BM-1000」、「BM-1100」、DIC社製「メガファックF142D」、「メガファックF172」、「メガファックF173」、「メガファックF183」、「メガファックF470」、「メガファックF475」、「メガファックF554」、「メガファックF559」、スリーエムジャパン社製「FC430」、ネオス社製「DFX-18」を挙げることができる。

[0240] シリコン系界面活性剤の市販品としては、例えば、東レ・ダウコーニング社製「DC3PA」、「SH7PA」、「DC11PA」、「SH21PA」、「SH28PA」、「SH29PA」、「8032 Additive」、「SH8400」、ビックケミー社製「BYK（登録商標、以下同じ。）323」、「BYK330」を挙げることができる。

界面活性剤として、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤以外のものを含んでいてもよく、その他、界面活性剤としては、例えば、ノニオン性、アニオン性、カチオン性、両性界面活性剤が挙げられる。

[0241] 界面活性剤は2種類以上の組み合わせで用いてもよく、例えば、シリコン系界面活性剤／フッ素系界面活性剤の組み合わせ、シリコン系界面活性剤／特殊高分子系界面活性剤の組み合わせ、フッ素系界面活性剤／特殊高分

子系界面活性剤の組み合わせが挙げられ、シリコーン系界面活性剤／フッ素系界面活性剤の組み合わせが好ましい。

シリコーン系界面活性剤／フッ素系界面活性剤の組み合わせでは、例えば、ビックケミー社製「BYK-300」又は「BYK-330」／ネオス社製「DFX-18」の組み合わせ、ビックケミー社製「BYK-300」又は「BYK-330」／AGCセイミケミカル社製「S-393」の組み合わせ、ビックケミー社製「BYK-300」又は「BYK-330」／DIC社製「F-554」又は「F-559」の組み合わせ、信越シリコーン社製「KP340」／DIC社製「F-478」又は「F-475」の組み合わせ、東レ・ダウコーニング社製「SH7PA」／ダイキン社製「DS-401」の組み合わせ、NUC社製「L-77」／スリーエムジャパン社製「FC4430」の組み合わせが挙げられる。

[0242] [1-2-2] 金属酸化物粒子

本発明の感光性樹脂組成物は、金属酸化物粒子を含有してもよい。

金属酸化物粒子を含有することで、屈折率が高くなる傾向がある。

[0243] 金属酸化物粒子としては、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅、酸化亜鉛、酸化イットリウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化鉛、酸化ビスマス、酸化セリウム、酸化アンチモン、酸化ゲルマニウムの粒子が挙げられる。チタン酸バリウムのように、2種以上の金属元素から構成される複合酸化物粒子も使用することができる。

[0244] 分散性、高屈折率の観点から、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化ハフニウム粒子が好ましく、酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子がより好ましい。

[1-2-3] 着色剤

本発明の感光性樹脂組成物は、着色剤を含有してもよい。

着色剤としては、顔料、染料等公知の着色剤及びその誘導体を用いること

ができる。

顔料を用いる際に、その顔料が凝集せずに安定して感光性樹脂組成物中に存在できるように、公知の分散剤や分散助剤が併用されてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物が着色剤を含有する場合、着色剤の含有量としては、硬化性の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分中に、好ましくは1質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、より好ましくは10質量%以下、さらに好ましくは5質量%以下である。例えば、好ましくは1～30質量%、より好ましくは1～10質量%、さらに好ましくは1～5質量%である。

[0245] [1-2-4] シランカップリング剤

本発明の感光性樹脂組成物は、基板との密着性を改善するため、シランカップリング剤を含有してもよい。

シランカップリング剤としては、例えば、エポキシ系、メタクリル系、アミノ系、イミダゾール系のシランカップリング剤が挙げられる。密着性向上の観点から、エポキシ系、イミダゾール系のシランカップリング剤が好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物がシランカップリング剤を含有する場合、その含有量は、密着性の観点から、感光性樹脂組成物の全固形分中に、好ましくは1質量%以上であり、また、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下である。例えば、好ましくは1～10質量%、より好ましくは1～5質量%である。

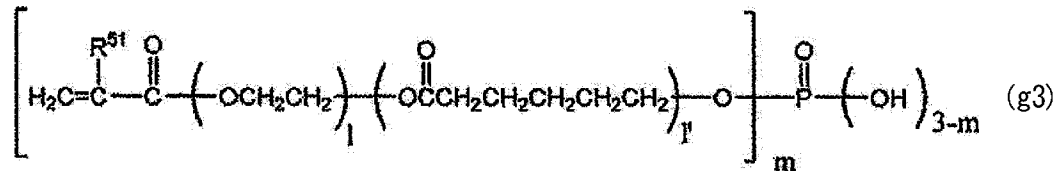
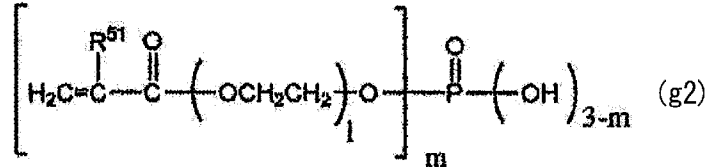
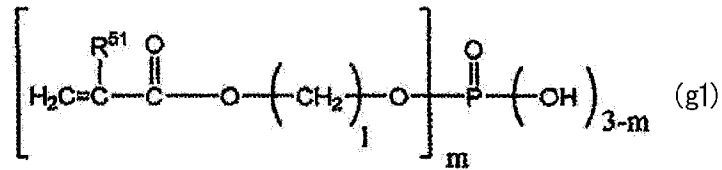
[0246] [1-2-5] リン酸系化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、基板との密着性を付与する目的で、リン酸系化合物を含有してもよい。

リン酸系化合物としては、リン酸系のエチレン性単量体が挙げられる。

リン酸系のエチレン性単量体としては、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類が好ましく、下記一般式(g1)、(g2)、(g3)で表されるリン酸系のエチレン性単量体が好ましい。

[0247] [化43]



[0248] 式 (g1)、(g2)、(g3) において、R⁵¹は水素原子又はメチル基を示し、*l* 及び *l*' は 1～10の整数、*m*は1、2又は3である。

[0249] リン酸系エチレン性単量体は、1種類を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0250] [1-2-6] 紫外線吸収剤

本発明の感光性樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。

紫外線吸収剤は、露光に用いられる光源の特定の波長を紫外線吸収剤によって吸収させることにより、光硬化分布を制御する目的で添加される。

紫外線吸収剤の添加により、テーパ角を高くする効果が得られる。

[0251] 紫外線吸収剤としては、(B) 光重合開始剤の光吸収の阻害の観点から、例えば、波長250nmから400nmの間に吸収極大を有する化合物が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物ベンゾフェノン化合物、ベンゾエート化合物、桂皮酸誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン及びその誘導体、ジナフタレン化合物、フェナントロリン化合物、染料が挙げられる。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物及びトリアジン系化合物のいずれか一方又は両方を含むことが望ましい。

[0252] [1-2-7] 重合禁止剤

本発明の感光性樹脂組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。

重合禁止剤を含有することでそれがラジカル重合を阻害することから、得られる硬化物のテーパ角を大きくすることができる傾向がある。

[0253] 重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、メチルヒドロキノン、メトキシフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-クレゾール (BHT) が挙げられる。テーパ角制御の観点から、ヒドロキノン又はメトキシフェノールが好ましく、メチルヒドロキノンがより好ましい。

[0254] 重合禁止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(C) アルカリ可溶性樹脂を製造する際に、樹脂中に重合禁止剤が含まれることがある。その場合には、そのまま用いてもよいし、樹脂中に含まれる重合禁止剤の他に、それと同一、又は異なる重合禁止剤を感光性樹脂組成物製造時にさらに添加してもよい。

[0255] [1-2-8] 熱重合開始剤

本発明の感光性樹脂組成物には、熱重合開始剤が含有されていてもよい。

熱重合開始剤を含有することで、膜の架橋度を高くできる傾向がある。

熱重合開始剤としては、例えば、アゾ系化合物、有機過酸化物、過酸化水素が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0256] [1-2-9] アミノ化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、熱硬化を促進するためにアミノ化合物を含有してもよい。

アミノ化合物としては、例えば、官能基としてメチロール基、それを炭素数1~8のアルコール縮合変性したアルコキシメチル基を少なくとも2個有するアミノ化合物が挙げられる。具体的には、例えば、メラミンとホルムアルデヒドとを重縮合させたメラミン樹脂；ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとを重縮合させたベンゾグアナミン樹脂；グリコールウリルとホルムアル

ルデヒドとを重縮合させたグリコールウリル樹脂；尿素とホルムアルデヒドとを重縮合させた尿素樹脂；メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、又は尿素等の2種以上とホルムアルデヒドとを共重縮合させた樹脂；上述の樹脂のメチロール基をアルコール縮合変性した変性樹脂が挙げられる。

これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0257] [1-2-10] 溶剤

本発明の感光性樹脂組成物は、溶剤を含有してもよい。溶媒を含有すれば、前述の各成分を溶剤に溶解又は分散させた状態で使用しうる。

溶剤としては特に制限はないが、例えば、以下の有機溶剤が挙げられる。

[0258] エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチル

エーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコール-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテルのようなグリコールモノアルキルエーテル類；

エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルのようなグリコールジアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモ

ノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシ-1-ブチルアセテート、メトキシペンチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブ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、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートのようなグリコールアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 4-ブタンジオールジアセテート、1, 6-ヘキサノールジアセテート等のグリコールジアセテート類；シクロヘキサノールアセテート等のアルキルアセテート類；アミルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジヘキシルエーテルのようなエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトン、メトキシメチルペンタノンのようなケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、メトキシメチルペンタノール、グリセリン、ベンジルアルコールのような1価又は多価アルコール類；

n-ペンタン、n-オクタン、ジイソブチレン、n-ヘキサン、ヘキセン、イソプレン、ジペンテン、ドデカンのような脂肪族炭化水素類；
シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、ビスクロヘキシルのような脂環式炭化水素類；
ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンのような芳香族炭化水素類；
アミルホルメート、エチルホルメート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルイソブチレート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、イソ酪酸メチル、エチルカプリレート、安息香酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、 γ -ブチロラク톤のような鎖状又は環状エステル類；
3-メトキシプロピオン酸、3-エトキシプロピオン酸のようなアルコキシカルボン酸類；
ブチルクロライド、アミルクロライドのようなハロゲン化炭化水素類；
メトキシメチルペンタノンのようなエーテルケトン類；
アセトニトリル、ベンゾニトリルのようなニトリル類；
テトラヒドロフラン、ジメチルテトラヒドロフラン、ジメトキシテトラヒドロフランのようなテトラヒドロフラン類。

[0259] 市販の溶剤としては、例えば、ミネラルスピリット、バルソル#2、アプコ#18ソルベント、アプコシンナー、ソーカルソルベントNo. 1及びNo. 2、ソルベツソ#150、シェルTS28ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジグライム（いずれも商品名）が挙げられる。

[0260] 溶剤は、感光性樹脂組成物中の各成分を溶解又は分散させることができればよく、本発明の感光性樹脂組成物の使用方法に応じて選択される。塗布性

の観点から、大気圧下における沸点が60～280℃の溶媒が好ましく、70～260℃の溶剤がより好ましい。例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-1-ブチルアセテートが挙げられる。

[0261] 溶剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

溶剤は、感光性樹脂組成物溶液中の全固形分の含有割合が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上、特に好ましくは25質量%以上、また、好ましくは90質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下、特に好ましくは35質量%以下となるように使用される。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、10～90質量%、好ましくは15～50質量%、より好ましくは20～40質量%、さらに好ましくは25～35質量%となるように使用される。前記下限値以上とすることで塗布ムラの発生を抑制できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで異物、ハジキ等の発生を抑制できる傾向がある。

[0262] [2] 感光性樹脂組成物の調製方法

本発明の感光性樹脂組成物は、上記の各成分を攪拌機で混合することにより調製することができる。

本発明の感光性樹脂組成物が着色剤を含む場合は、予めペイントコンディショナー、サンドグラインダー、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いて分散処理することが好ましい。分散処理により着色剤が微粒子化されるため、感光性樹脂組成物の塗布特性が向上する。

[0263] 分散処理は、着色剤、溶剤、及び分散剤、並びに(C)アルカリ可溶性樹脂の一部又は全部を併用した系にて行うことが好ましい(以下、分散処理に供する混合物、及び分散処理にて得られた組成物を「顔料分散液」と称することがある。)。特に分散剤として高分子分散剤を用いると、得られた顔料

分散液及び感光性樹脂組成物の経時の増粘が抑制される、即ち分散安定性に優れるので好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物が着色剤を含む場合は、このように、感光性樹脂組成物を製造する工程において、着色剤、溶剤、及び分散剤を少なくとも含有する顔料分散液を製造することが好ましい。

顔料分散液に用いることができる着色剤、有機溶剤、及び分散剤としては、それぞれ感光性樹脂組成物に用いることができるものとして記載したものを好ましく採用することができる。また、顔料分散液における着色剤の各着色剤の含有割合としても、感光性樹脂組成物における含有割合として記載したものを好ましく採用することができる。

[0264] サンドグラインダーで着色剤を分散させる場合には、0.1～8mm程度の粒子径のガラスビーズ又はジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散処理温度は好ましくは0℃から100℃であり、より好ましくは室温から80℃の範囲である。分散時間は液の組成及び分散処理装置のサイズ等により適正時間が異なるため適宜調節する。感光性樹脂組成物の20度鏡面光沢度（JIS Z8741）が50～300の範囲となるように、光沢を制御することが分散の目安である。

[0265] 顔料分散液中に分散した着色剤の分散粒径は好ましくは0.01～1μm、より好ましくは0.02～0.5μm、さらに好ましくは0.03～0.3μmである。分散粒径は、例えば、動的光散乱法により個数基準のメジアン径として測定される。

分散処理により得られた顔料分散液と、感光性樹脂組成物中に含まれる、上記の他の成分は混合され、均一な溶液、又は分散液とされる。感光性樹脂組成物の製造工程においては、微細なゴミが液中に混じることがあるため、得られた感光性樹脂組成物は、例えばフィルターにより濾過処理することが望ましい。

[0266] [3] 硬化物

本発明の硬化物は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させてなる。

硬化物の用途は特に限定されないが、有機電界発光素子において、絶縁膜、光取り出し効率を向上させる機能膜として、好適に用いることができる。

感光性樹脂組成物を用いて硬化物を形成する方法は特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。例えば、感光性樹脂組成物を、基板上に塗布し、感光性樹脂組成物層を形成する塗布工程と、感光性樹脂組成物層を露光する露光工程と、現像工程とを含むフォトリソグラフィ法が挙げられる。

[0267] 硬化物を形成するための基板としては、適度の強度があれば、その材質は特に限定されるものではない。硬化物が形成された基板を用いて製造される有機電界発光素子等の種類に合わせて適宜選択することができる。

基板の材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系樹脂；ポリカーボネート；ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン等の熱可塑性樹脂シート；エポキシ樹脂；不飽和ポリエステル樹脂；ポリ（メタ）アクリル系樹脂等の熱硬化性樹脂シート；各種ガラス；が挙げられる。耐熱性の観点からガラス、耐熱性樹脂が好ましい。

また、基板の表面にITO、IZO等の透明電極、あるいは銀、金、白金、アルミニウム、マグネシウムのような金属電極が成膜されていてもよい。また、さらにその上部に絶縁膜等の有機膜が成膜されていてもよい。

上述の基板以外では、TFTアレイ上に硬化物を形成してもよい。

[0268] フォトリソグラフィ法では、感光性樹脂組成物を基板の略全面に塗布して感光性樹脂組成物層を形成する。形成された感光性樹脂組成物層を所定のパターンに応じて露光した後、露光された感光性樹脂組成物層を現像して、基板上に硬化物が形成される。

[0269] フォトリソグラフィ法における、感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程では、基板上に、ロールコーター、リバースコーター、バーコーター等の接触転写型塗布装置やスピナー（回転式塗布装置）、カーテンフローコーター等の非接触型塗布装置を用いて感光性樹脂組成物を塗布し、必要に

応じて、乾燥により溶剤を除去して、感光性樹脂組成物層を形成する。

[0270] 露光工程では、ネガ型のマスクを利用して、感光性樹脂組成物層に紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射し、露光する。

露光には、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯等の紫外線を発する光源を用いることができる。

露光量は感光性樹脂組成物の組成によっても異なるが、例えば10~400 mJ/cm²程度が好ましい。

[0271] 現像工程では、露光された感光性樹脂組成物層を現像液で現像することにより硬化物を形成する。

現像方法は特に限定されず、浸漬法、スプレー法等を用いることができる。現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、ジメチルベンジルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機系の現像液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、4級アンモニウム塩等の水溶液が挙げられる。現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加してもよい。

[0272] 現像後にポスト露光工程、ポストベーク（焼成）工程を行ってもよい。ポストベーク温度は150~250℃が好ましい。ポストベーク時間は15~60分間が好ましい。

[0273] 硬化物の膜厚は好ましくは0.1 μm以上であり、より好ましくは0.5 μm以上、さらに好ましくは0.8 μm以上であり、また、好ましくは10 μm以下、より好ましくは5.0 μm以下、さらに好ましくは3.0 μm以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.1 μm~10 μm、好ましくは0.5~5 μm、より好ましくは0.8~3.0 μmである。前記下限値以上とすることで硬化物の屈折率が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることでホール解像性が向上する傾向がある。

硬化物の膜厚は段差・表面粗さ・微細形状測定装置、走査型白色干渉顕微鏡、エリプソメーター、反射分光膜厚計、電子顕微鏡で測定される。

[0274] 本発明の感光性組成物より作製された硬化物は高い屈折率を有する。前記硬化物の屈折率は、好ましくは1.620以上であり、より好ましくは1.630以上、さらに好ましくは1.640以上である。また、好ましくは1.680以下であり、より好ましくは1.660以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1.620～1.680が好ましく、1.630～1.680がより好ましく、1.640～1.660がさらに好ましい。前記下限値以上であることで光取り出し効率が向上する傾向がある。

硬化物の屈折率の測定方法は、例えば、プリズムカプラを用いて測定する方法が挙げられる。具体的には、実施例に記載したように、ガラス基板上に硬化物を形成した屈折率測定用基板を準備し、20℃の条件下で、He-Neレーザを光源とし、プリズムカプラを用いて測定した波長633nmにおける値を硬化物の屈折率とすることができる。

[0275] [4] 画像表示装置

本発明の画像表示装置は、本発明の硬化物を備える。

画像表示装置としては、例えば、液晶表示装置や、有機電界発光素子を含む画像表示装置が挙げられる。

実施例

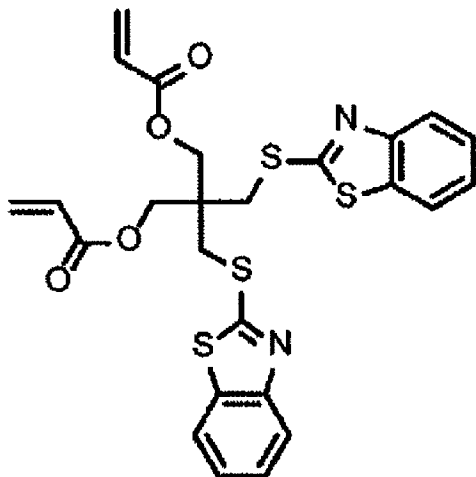
[0276] 以下、本発明の感光性樹脂組成物について、具体的な実施例を挙げて説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例で用いた感光性樹脂組成物の構成成分は次の通りである。

[0277] <エチレン性不飽和化合物-1>

以下の構造を有する化合物。エチレン性不飽和化合物-1は、例えば日本特開2021-024842号公報記載の方法で製造することができる。エチレン性不飽和化合物-1は、エチレン性不飽和化合物(A1)に該当する。

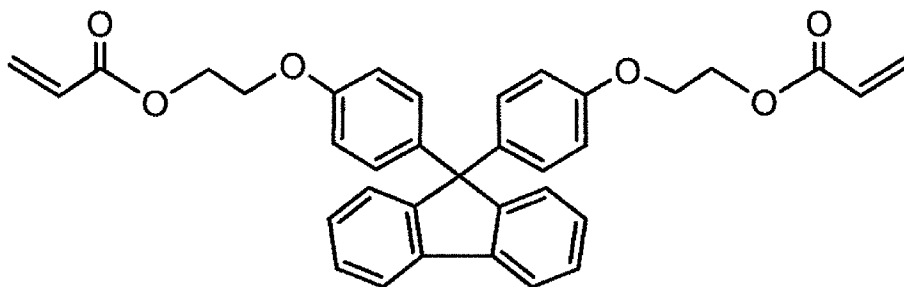
[0278] [化44]



[0279] <エチレン性不飽和化合物-11>

大阪ガスケミカル社製 オグソールEA-0200。以下の構造を有する化合物。エチレン性不飽和化合物-11は、エチレン性不飽和化合物(A1)に該当しない。

[0280] [化45]

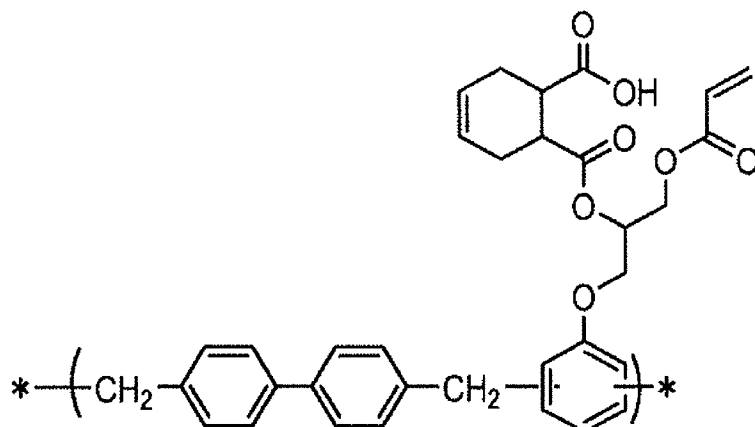


[0281] <アルカリ可溶性樹脂-1>

日本化薬社製 ZCR-1761 (重量平均分子量M_w=3400、酸価=60mg KOH/g)。以下の部分構造を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂で、*は各々結合手を表す。アルカリ可溶性樹脂-1はエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1-1)に該当する。

[0282]

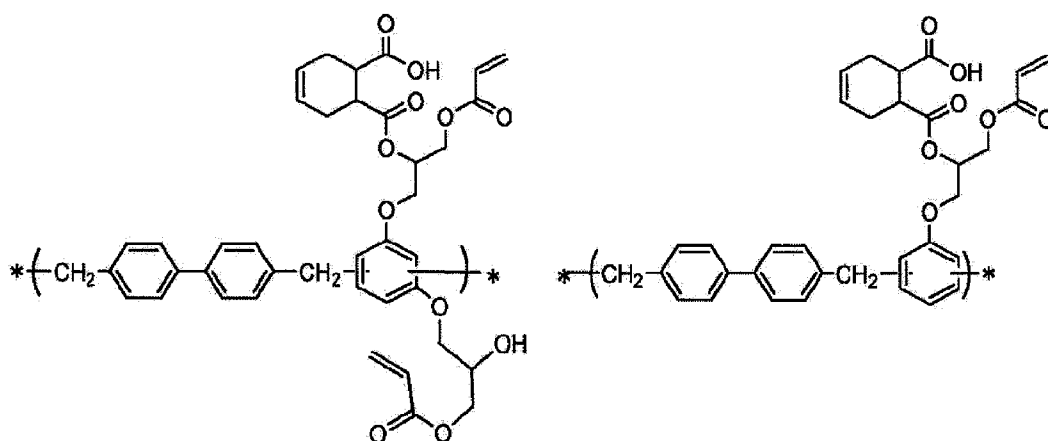
[化46]



[0283] <アルカリ可溶性樹脂-11>

日本化薬社製 ZCR-8024 (重量平均分子量 $M_w = 3400$ 、酸価 $= 60 \text{ mg KOH/g}$)。以下の部分構造を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂で、*は各々結合手を表す。アルカリ可溶性樹脂-11はエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1-1)に該当する。

[0284] [化47]



[0285] <アルカリ可溶性樹脂-111>

ジシクロペンタニルメタクリレート/スチレン/グリシジルメタクリレート(モル比: 0.10/0.60/0.30)を構成モノマーとする共重合樹脂に、アクリル酸をグリシジルメタクリレートと等量付加反応させ、さらに無水テトラヒドロフタル酸を上記の共重合樹脂の前記構成モノマーの総モル数1モル当たりに対して0.40モルになるように付加させた、アルカリ

可溶性のアクリル共重合樹脂。GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は10000、固形分酸価は68.8mgKOH/g。

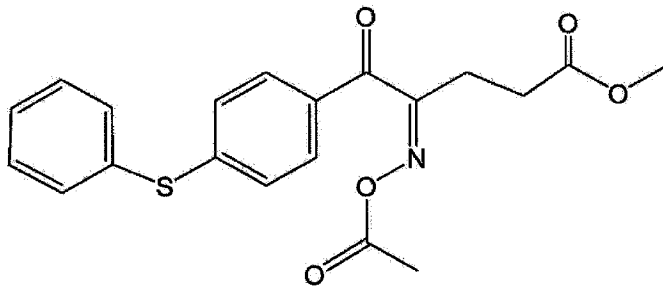
[0286] <アルカリ可溶性樹脂-IV>

ジシクロペンタニルメタクリレート/スチレン/グリシジルメタクリレート（モル比：0.02/0.05/0.93）を構成モノマーとする共重合樹脂に、アクリル酸をグリシジルメタクリレートと等量付加反応させ、さらに無水テトラヒドロフタル酸を上記の共重合樹脂の前記構成モノマーの総モル数1モル当たりに対して0.10モルになるように付加させた、アルカリ可溶性のアクリル共重合樹脂。GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）は8900、固形分酸価は26.9mgKOH/g。

[0287] <光重合開始剤-I>

以下の化学構造を有する化合物であり、国際公開2019/131189号公報記載の合成方法にて製造することができる。

[0288] [化48]



[0289] <界面活性剤-I>

DIC社製 メガファック F-559

[0290] <溶剤-I>

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

<溶剤-II>

MB：3-メトキシ-1-ブタノール

[0291] 以下に性能評価の方法を説明する。

[0292] <屈折率の測定>

ガラス基板上にスピナーを用いて、加熱硬化後に2μmの厚みになるよう

に感光性樹脂組成物を塗布した。得られた基板を1分間真空乾燥し、さらに100℃で100秒間、ホットプレート上で加熱乾燥して塗膜基板を得た。次に、大日本科研社製手動露光機(MA-1100)を使用し、330nm以下の波長をカットした高圧水銀灯を用いて、露光量100mJ/cm²で塗膜基板を全面露光した。この時の波長365nmにおける光強度は45mW/cm²であった。最後に、全面露光した基板をオーブン中230℃で30分間加熱硬化させ、屈折率測定用基板を得た。

[0293] 屈折率測定用基板を用いて硬化物の屈折率を測定した。具体的には20℃の条件下で、メトリコン社製プリズムカプラ Model 2010を用いて、波長633nmのHe-Neレーザを入射光として測定した。

屈折率が1.630以上であれば「A」とし、1.600以上1.630未満であれば「B」とし、1.600未満であれば「C」として評価した。

[0294] <ホール解像性評価基板の作製>

ガラス基板上にスピナーを用いて、加熱硬化後に2μmの厚みになるように各実施例、比較例で得られる感光性樹脂組成物を塗布した。得られた基板を1分間真空乾燥し、さらに100℃で100秒間、ホットプレート上で加熱乾燥した。得られた塗膜にフォトマスクを用いて露光を行った。キヤノン社製ミラープロジェクション型の露光機(MPA-600FA)を使用し、露光量が40mJ/cm²となるよう露光を行った。照度は500mW/cm²、スリット幅は1.6mmであった。フォトマスクは10μm×10μmの被覆部を有するマスクを使用した。次いで、2.38%のTMAH水溶液を用い、圧力0.05MPaのシャワーで40秒の現像時間で現像処理を行った後、純水で30秒間洗浄した。最後に、オーブン中230℃で30分間加熱硬化させ、ホール解像性評価基板を作製した。

[0295] <有機下地膜付きガラス基板の作製>

以下の組成でエチレン性不飽和化合物、アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤、添加剤、溶剤を調合し、得られた有機下地膜形成用感光性樹脂組成物を用いて以下の方法により有機下地膜をガラス基板上に作製した。まず、エチ

レン性不飽和化合物、アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤、添加剤の固形分の比率が以下の配合割合となるように各成分を加え、さらに全固形分の含有割合が30質量%となるよう、溶剤として溶剤-1を加え、攪拌、溶解させて、有機下地膜形成用感光性樹脂組成物を調製した。有機下地膜形成用感光性樹脂組成物の組成は下記のとおりであり、質量部は各成分における溶剤を除いた固形分量を表す。

[0296] [有機下地膜形成用感光性樹脂組成物の組成]

以下の化合物を混合し、PGMEAで30質量%に希釈し、攪拌、溶解し、有機下地膜形成用感光性樹脂組成物を作成した。

- ・エチレン性不飽和化合物：東亜合成社製 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート 49.2質量部
- ・アルカリ可溶性樹脂：アルカリ可溶性樹脂-1V 49.2質量部
- ・光重合開始剤：光重合開始剤-1 3質量部
- ・添加剤：BYK社製 BYK-330 0.1質量部、日本化薬社製 PM-21 0.5質量部

[0297] 次に、ガラス基板上にスピナーを用いて、加熱硬化後に1.5 μ mの厚みになるように有機下地膜形成用感光性樹脂組成物を塗布した。得られた基板を1分間真空乾燥し、さらに90 $^{\circ}$ Cで90秒間、ホットプレート上で加熱乾燥した。次に、得られた塗膜基板に高圧水銀灯を用いて、330nm以下の波長をカットし、露光量40mJ/cm²で全面露光した。この時の波長365nmにおける光強度は45mW/cm²であった。最後にこの基板を、オーブン中230 $^{\circ}$ Cで30分間加熱硬化させた後、オーク製作所製UVドライブロセッサVUM-3073-F02-00のランプ点灯時間を1分として乾式洗浄を行うことで、有機下地膜付きガラス基板を得た。

[0298] <有機下地膜付きホール解像性評価基板の作製>

有機下地膜付きガラス基板上にスピナーを用いて、加熱硬化後に2 μ mの厚みになるように、後述する各実施例、比較例で得られる感光性樹脂組成物を塗布した。得られた基板を1分間真空乾燥し、さらに100 $^{\circ}$ Cで100秒

間、ホットプレート上で加熱乾燥した。得られた塗膜にフォトマスクを用いて露光を行った。キャノン社製ミラープロジェクション型の露光機（MPA-600FA）を使用し、露光量が $40\text{ mJ}/\text{cm}^2$ となるよう、10秒の露光を行った。照度は $500\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、スリット幅は1.6mmであった。フォトマスクは $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$ の被覆部を有するマスクを使用した。次いで、2.38%のTMAH水溶液を用い、圧力0.05MPaのシャワーで40秒の現像時間で現像処理を行った後、純水で30秒間洗浄した。最後に、オーブン中 230°C で30分間加熱硬化させ、有機下地膜付きホール解像性評価基板を作製した。

[0299] <ホール解像性評価基板の評価>

上記で得られたホール解像性評価基板、及び有機下地膜付きホール解像性評価基板のうち、 $10\text{ }\mu\text{m}\times 10\text{ }\mu\text{m}$ の未露光部において、十分に現像されることで基板又は有機下地膜が露出した場合を「A」とし、十分に現像されずに膜が残る場合を「C」として評価した。

[0300] [実施例1～2及び比較例1～3]

全固形分中の各成分の固形分の比率が表1の配合割合となるように各成分を加え、さらに全固形分の含有割合が20質量%、かつ、全溶剤中において溶剤Ⅰ/溶剤Ⅱ=90/10（質量比）となるように溶剤を加え、攪拌、溶解させて、感光性樹脂組成物を調製した。得られた各感光性樹脂組成物を用いて、前述の方法で屈折率及びホール解像性の評価を行った。

なお、表1中のエチレン不飽和化合物、アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤、界面活性剤の配合割合は固形分換算値である。

[0301]

[表1]

		実施例		比較例			
		1	2	1	2	3	
配合割合 (質量部 固形分 換算)	エチレン性不飽和化合物-I	48.45	48.45		48.45	48.45	
	エチレン性不飽和化合物-II			48.45			
	アルカリ可溶性樹脂-I	48.45		48.45			
	アルカリ可溶性樹脂-II		48.45				
	アルカリ可溶性樹脂-III				48.45		
	アルカリ可溶性樹脂-IV					48.45	
	光重合開始剤-I	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
	界面活性剤-I	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
評価結果	屈折率	633nmにおける 屈折率	1.640	1.633	1.617	1.608	1.574
		(判定)	A	A	B	B	C
	ホール 解像性	ホール解像性 評価基板 (判定)	A	A	C	C	C
		有機下地膜付き ホール解像性 評価基板(判定)	A	A	C	C	C

[0302] 実施例1～2から、エチレン性不飽和化合物-Iを用いると、アルカリ可溶性樹脂-I又はIIとの組み合わせにおいて、得られる硬化物が高い屈折率を有することが分かる。これは、エチレン性不飽和化合物-Iが、含硫黄芳香族複素環を有し、かつ、アルカリ可溶性樹脂-I及びIIが、それぞれ主鎖に芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂であることに起因する。屈折率を高くするためには、真空中における光の速度に対して分子内を透過する際の光の速度を小さくする必要がある。すなわち、分子内の電子密度を局所的に高め、分極率の大きな構造を導入することが有効である。このことから、含硫黄芳香族複素環を有するエチレン性不飽和化合物-Iと主鎖に芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂である樹脂-I又はIIとを組み合わせることで、硫黄又は π 電子に由来して電子密度及び分極率が増加すると同時に、主鎖に芳香環を有することで高分子鎖のパッキングが促されることで分子容が小さくなるため、得られる硬化物が高屈折率化したと考えられる。

[0303] また、実施例1～2は高い屈折率のみならず良好なホール解像性も両立可

能であることが分かる。これはアルカリ現像液による感光性樹脂組成物の塗膜の現像に際し、含硫黄芳香族複素環を有するエチレン性不飽和化合物－Ⅰを用いることで、高い屈折率を与えつつも分子容を低減できるうえ、アルカリ可溶性樹脂－Ⅰ及びⅠⅠが主鎖に芳香環を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂であり、含硫黄芳香族複素環を有するエチレン性不飽和化合物－ⅠⅠとの相溶性が良好であることから、感光性樹脂組成物の塗膜中にアルカリ可溶性樹脂が相分離することなく均一に分布でき、これに伴って、現像時のアルカリ現像液が浸透しやすくなるため、ホール解像性が良好であったと考えられる。

[0304] 比較例 1 はエチレン性不飽和化合物－ⅠⅠが含硫黄芳香族複素環を有する化合物ではなく、また比較例 2～3 はアルカリ可溶性樹脂－ⅠⅠⅠ及びアルカリ可溶性樹脂－ⅠⅤが主鎖に芳香族を有さないアクリル酸エステル共重合体であるため、屈折率及びホール解像性に劣ることが分かる。

[0305] [実施例 3～7 及び比較例 4、5]

全固形分中の各成分の固形分の比率が表 2 の配合割合となるように各成分を加え、さらに全固形分の含有割合が 20 質量%、かつ、全溶剤中において溶剤－Ⅰ／溶剤－ⅠⅠ＝90／10（質量比）となるように溶剤を加え、攪拌、溶解させて、感光性樹脂組成物を調製した。得られた各感光性樹脂組成物を用いて、後述の方法で屈折率及びホール解像性の評価を行った。

なお、表 2 中のエチレン不飽和化合物、アルカリ可溶性樹脂、光重合開始剤、界面活性剤の配合割合は固形分換算値である。

[0306]

[表2]

		実施例					比較例		
		3	4	5	6	7	4	5	
配合割合 (質量部 固形分 換算)	エチレン性不飽和化合物-I	64.60	53.83	48.45	44.05	38.76		48.45	
	エチレン性不飽和化合物-II						48.45		
	アルカリ可溶性樹脂-I	32.30	43.07	48.45	52.85	58.14	48.45		
	アルカリ可溶性樹脂-IV							48.45	
	光重合開始剤-I	3.00	3.00	3.00			3.00	3.00	
	界面活性剤-I	0.10	0.10	0.10			0.10	0.10	
	アルカリ可溶性樹脂 100質量部に対する エチレン性不飽和 化合物(AI)の 含有割合	200	125	100	83	67	100	100	
評価結果	屈折率	633nmにおける 屈折率	1.650	1.642	1.640	1.636	1.633	1.615	1.574
		(判定)	AA	AA	AA	A	A	B	C
	ホール 解像性	ホール解像性 評価基板(判定)	C	A	AA	AA	AA	C	C

[0307] <屈折率の測定>

ガラス基板の上にスピナーを用いて、加熱硬化後に1.5 μmの厚みになるように感光性樹脂組成物を塗布した。得られた基板を1分間真空乾燥し、さらに100℃で100秒間、ホットプレート上で加熱乾燥して塗膜基板を得た。次に、大日本科研社製手動露光機(MA-1100)を使用し、330nm以下の波長をカットした高圧水銀灯を用いて、露光量100mJ/cm²で塗膜基板を全面露光した。この時の波長365nmにおける光強度は45mW/cm²であった。最後に、全面露光した基板をオーブン中230℃で30分間加熱硬化させ、屈折率測定用基板を得た。

[0308] 屈折率測定用基板を用いて硬化物の屈折率を測定した。具体的には20℃の条件下で、メトリコン社製プリズムカプラ Model 2010を用いて、波長633nmのHe-Neレーザを入射光として測定した。

屈折率が1.640以上であれば「AA」、1.630以上であれば「A」とし、1.600以上1.630未満であれば「B」とし、1.600未満であれば「C」として評価した。

[0309] <ホール解像性評価基板の作製>

ガラス基板表面にインジウム・スズ酸化物（ITO）膜を形成した基板の上にスピナーを用いて、加熱硬化（焼成）後に $1.5\ \mu\text{m}$ の厚みになるように、各実施例・比較例で得られる感光性樹脂組成物を塗布した。得られた基板を1分間真空乾燥し、さらに 100°C で100秒間、ホットプレート上で加熱乾燥した。得られた塗膜にフォトマスクを用いて露光を行った。キヤノン社製ミラープロジェクション型の露光機（MPA-600FA）を使用し、露光量が $60\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ となるよう露光を行った。照度は $500\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 、スリット幅は $1.6\ \text{mm}$ であった。フォトマスクは $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ の被覆部を有するマスクを使用した。次いで、 2.38% のTMAH水溶液を用い、温度 24°C 、圧力 $0.05\ \text{MPa}$ のシャワーで40秒の現像時間で現像処理を行った後、純水で30秒間洗浄した。最後に、オーブン中 230°C で30分間加熱硬化させ、ホール解像性評価基板を作製した。

[0310] <ホール解像性評価基板の評価>

上記で得られたホール解像性評価基板のうち、 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ の未露光部において、十分に現像されることでITO膜を形成した基板が露出した場合を「AA」、 $30\ \mu\text{m}\times 30\ \mu\text{m}$ の未露光部において十分に現像されることでITO膜を形成した基板が露出した場合を「A」、十分に現像されずに膜が残る場合を「C」として評価した。

[0311] 実施例3～7から、エチレン性不飽和化合物-1を用いると、アルカリ可溶性樹脂-1との組み合わせにおいて、得られる硬化物が高い屈折率を有することが分かる。これは、エチレン性不飽和化合物-1が、含硫黄芳香族複素環を有し、かつ、アルカリ可溶性樹脂-1が、それぞれ主鎖に芳香環を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂であることに起因する。屈折率を高くするためには、真空中における光の速度に対して分子内を透過する際の光の速度を小さくする必要がある。すなわち、分子内の電子密度を局所的に高め、分極率の大きな構造を導入することが有効である。このことから、含硫黄芳香族複素環を有するエチレン性不飽和化合物-1と主鎖に芳香環を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂である樹脂-1とを組み合わせること

で、硫黄又は π 電子に由来して電子密度及び分極率が増加すると同時に、主鎖に芳香環を有することで高分子鎖のパッキングが促されることで分子容が小さくなるため、得られる硬化物が高屈折率化したと考えられる。

実施例3～7から、アルカリ可溶性樹脂Ⅰの100質量部に対するエチレン性不飽和化合物Ⅰの含有割合を67質量部から200質量部とすることで、得られる硬化物が1.630を超える高い屈折率を有することが分かる。とくに、アルカリ可溶性樹脂Ⅰの100質量部に対するエチレン性不飽和化合物Ⅰの含有割合を100質量部から200質量部とすることで、得られる硬化物が1.640を超える極めて高い屈折率を有することが分かる。また、アルカリ可溶性樹脂Ⅰの100質量部に対するエチレン性不飽和化合物Ⅰの含有割合を67質量部から125質量部とすることで、ホール解像性が良好となる。なかでも、アルカリ可溶性樹脂Ⅰの100質量部に対するエチレン性不飽和化合物Ⅰの含有割合を67質量部から100質量部とすることで、ホール解像性が極めて良好となることが分かる。

[0312] 比較例4ではエチレン性不飽和化合物ⅠⅠが含硫黄芳香族複素環を含む化合物ではなく、また比較例5ではアルカリ可溶性樹脂ⅠⅤが主鎖に芳香環を有さないアクリル酸エステル共重合体であるため、屈折率及びホール解像性が劣ることが分かる。

請求の範囲

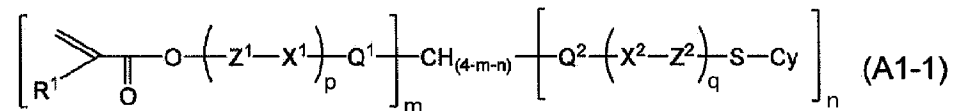
[請求項1] (A) エチレン性不飽和化合物、(B) 光重合開始剤、(C) アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記(A) エチレン性不飽和化合物が、分子中に1～3個のエチレン性不飽和結合及び1～3個の含硫黄芳香族複素環を有するエチレン性不飽和化合物(A1)を含有し、

前記(C) アルカリ可溶性樹脂が、主鎖に芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)を含有することを特徴とする、感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記エチレン性不飽和化合物(A1)が、下記一般式(A1-1)で表される化合物である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



(式(A1-1)中、R¹は水素原子又はメチル基を表す。Cyは含硫黄芳香族複素環を表す。Q¹及びQ²は各々独立して、炭素数1～6のアルキレン基を表す。X¹及びX²は各々独立して、-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、又は-NR²-(C=O)-O-を表す。Z¹及びZ²は各々独立して、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。m及びnは各々独立して1～3の整数を表す。p及びqは各々独立して、0～3の整数を表す。R²は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。)

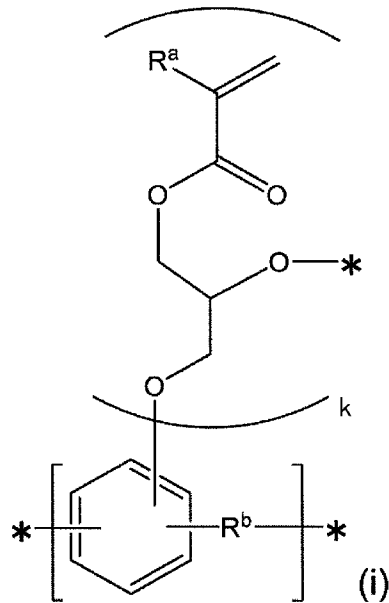
[請求項3] 前記エチレン性不飽和化合物(A1)の含有割合が、感光性樹脂組成物の全固形分中に20質量%以上である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] (C) アルカリ可溶性樹脂100質量部に対するエチレン性不飽和化合物(A1)の含有割合が120質量部以下である、請求項1～3

のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記主鎖に芳香環を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂(C1)が下記一般式(i)で表される部分構造を有する、請求項1~4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[化2]



(式(i)中、R^aは水素原子又はメチル基を表す。R^bは置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。kは1又は2を表す。式(i)中のベンゼン環は、更に任意の置換基により置換されていてもよい。*は各々結合手を表す。)

[請求項6] 感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化膜の波長633nmにおける屈折率が1.620以上である、請求項1~5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項1~6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を硬化させた硬化物。

[請求項8] 請求項7に記載の硬化物を備える画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/009033

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G03F 7/027(2006.01)i FI: G03F7/027 502; G03F7/027 515		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/027		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009-255510 A (FUJIFILM CORP.) 05 November 2009 (2009-11-05) claims, examples	1, 3-4, 6-7
Y		1, 3-4, 6-8
Y	JP 2001-092127 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 06 April 2001 (2001-04-06) claims, examples	1, 3-4, 6-8
A	JP 61-236805 A (RESEARCH DEVELOPMENT CORP. OF JAPAN) 22 October 1986 (1986-10-22) p. 5, example 3, p. 9	1-8
A	JP 2021-024842 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORP.) 22 February 2021 (2021-02-22) claims, examples	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 09 May 2023		Date of mailing of the international search report 23 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 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/JP2023/009033

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-255510 A	05 November 2009	US 2009/0246469 A1 claims, examples EP 2105795 A1 CN 101546124 A	
JP 2001-092127 A	06 April 2001	US 6476092 B1 claims, examples EP 1091247 A2	
JP 61-236805 A	22 October 1986	(Family: none)	
JP 2021-024842 A	22 February 2021	(Family: none)	

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 FI: G03F7/027 502; 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 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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-255510 A (富士フィルム株式会社) 05.11.2009 (2009 - 11 - 05) 特許請求の範囲、実施例	1,3-4,6-7
Y		1,3-4,6-8
Y	JP 2001-092127 A (富士写真フィルム株式会社) 06.04.2001 (2001 - 04 - 06) 特許請求の範囲、実施例	1,3-4,6-8
A	JP 61-236805 A (新技術開発事業団) 22.10.1986 (1986 - 10 - 22) 第5頁の実施例3、第9頁	1-8
A	JP 2021-024842 A (三菱ケミカル株式会社) 22.02.2021 (2021 - 02 - 22) 特許請求の範囲、実施例	1-8
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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	国際調査報告の発送日	
09.05.2023	23.05.2023	
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） 福田 由紀 2C 9112 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

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/JP2023/009033

引用文献			公表日	パテントファミリー文献		公表日
JP	2009-255510	A	05.11.2009	US 2009/0246469	A1	
				claims, examples		
				EP 2105795	A1	
				CN 101546124	A	
JP	2001-092127	A	06.04.2001	US 6476092	B1	
				claims, examples		
				EP 1091247	A2	
JP	61-236805	A	22.10.1986	(ファミリーなし)		
JP	2021-024842	A	22.02.2021	(ファミリーなし)		