(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
2022年8月11日(11.08.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/168974 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 8/00 (2006.01)　*G03F 7/027* (2006.01)
C08F 120/10 (2006.01)　*G03F 7/033* (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01)　*G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/004685

(22) 国際出願日：　2022年2月7日(07.02.2022)

(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 2021-018060　2021年2月8日(08.02.2021)　JP

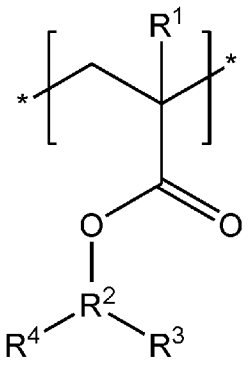
(71) 出願人: 大阪有機化学工業株式会社(**OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.**) [JP/JP]; 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町一丁目８番１５号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 伊藤 祥穂(**ITO,Sachiho**); 〒5820020 大阪府柏原市片山町１８番８号 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP). 阿波 茂樹(**AWA,Shigeki**); 〒5820020 大阪府柏原市片山町１８番８号 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP). 森本 竜生(**MORIMOTO,Ryuki**); 〒5820020 大阪府柏原市片山町１８番８号 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP).

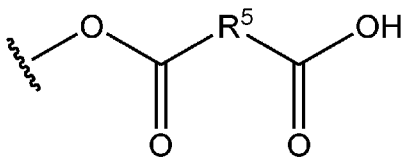
(74) 代理人: 田中 順也，外(**TANAKA, Junya** et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島６－２－４０ 中之島インテス２１階 Osaka (JP).

(54) **Title:** ALKALI-SOLUBLE RESIN, PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称： アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物、硬化物、及び画像表示装置



(1)



(2)

(57) **Abstract:** A purpose of the present invention is to provide: an alkali-soluble resin able to form a cured film having excellent development adhesiveness and resolution even if the film is thick; and a photosensitive resin composition that contains the alkali-soluble resin. Another purpose of the present invention is to provide a photosensitive resin composition which, in addition to the characteristics mentioned above, can be developed in a short time even if a weakly alkaline developing solution is used. This alkali-soluble resin contains one or more

WO 2022/168974 A1

［続葉有］

(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, IT, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

types of repeating unit X represented by general formula (1). (In the formula, R^1 is hydrogen or a methyl group, R^2 is a linking group having one or more carbon atoms, R^3 is an organic group which is represented by general formula (2) and bonds to a carbon atom in the linking group, and R^4 is a hydroxyl group or organic group which bonds to a carbon atom in the linking group.) (In the formula, R^5 is an organic group which includes a heteroatom and which has 3-8 carbon atoms in the main structure, or an organic group which includes a carboxyl group and which has 2-7 carbon atoms in the main structure.)

(57) 要約:本発明は、厚膜化した場合でも現像密着性及び解像度に優れる硬化膜を形成可能なアルカリ可溶性樹脂、及び前記アルカリ可溶性樹脂を含有する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、前記特性に加え、弱アルカリ性現像液を用いた場合でも短時間で現像可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明のアルカリ可溶性樹脂は、下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位Xを1種以上含むものである。(式中、R^1は水素又はメチル基であり、R^2は炭素数が1以上の連結基であり、R^3は前記連結基の炭素原子に結合する下記一般式(2)で表される有機基であり、R^4は前記連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。)(式中、R^5は母体の炭素数が3～8であり、かつヘテロ原子を含む有機基、又は母体の炭素数が2～7であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。)

明　細　書

発明の名称 ：

アルカリ可溶性樹脂、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、アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物、硬化物、及び画像表示装置に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示素子においては、カラーフィルタ側基板と薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）側基板の間に挟持される液晶層の厚みを保持するために、フォトスペーサーが用いられている。

[0003] フォトスペーサーは、一般に感光性樹脂組成物を基板に塗布し、乾燥した後に所定の微細パターンを有するフォトマスクを通した光で露光し、現像することにより形成される。

[0004] 近年、液晶表示装置などの画像表示装置の高機能化（例えば、３Ｄ立体視化、視野角拡大化など）に伴い、フォトスペーサーの厚膜化（１０μｍ以上）が求められている。

[0005] 例えば、特許文献１には、膜厚１０μｍ以上の厚膜加工を行っても現像密着性および解像度に優れ、形状が良好な微細フォトスペーサーを形成することができるネガ型感光性樹脂組成物を提供することを目的として、

（Ａ）アルカリ可溶性樹脂、（Ｂ）光ラジカル重合開始剤および（Ｃ）光重合性モノマーを含有し、前記（Ｃ）光重合性モノマーが、（Ｃ－１）イソシアヌル酸骨格を有する光重合性モノマーおよび（Ｃ－２）フルオレン骨格を有する光重合性モノマーを含有するネガ型感光性樹脂組成物が提案されている。

[0006] また、特許文献２には、１０μｍ以上のギャップが形成可能であり、基板との密着性が良好で、かつ露光後の透明性を確保可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的として、

（Ａ）成分：バインダーポリマー、（Ｂ）成分：光重合性化合物、（Ｃ）成分：光重合開始剤、及び（Ｄ）成分：メルカプト基含有水素供与体を含み、前記（Ｂ）光重合性化合物が、エチレン性不飽和基及びイソシアヌル環構造を有する光重合性化合物を含むスペーサー形成材料として用いられる感光性樹脂組成物が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１９－１２４９２９号公報

特許文献2：国際公開第２０１３／１１５２６２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかし、特許文献１又は２に記載の感光性樹脂組成物は、フォトスペーサーの厚膜化に際して、現像密着性及び解像度について改善の余地があった。また、環境面から希薄な弱アルカリ性水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物が求められるが、特許文献１又は２に記載の感光性樹脂組成物は、弱アルカリ性水溶液で現像すると現像時間が長くなり、生産性が低下するという問題が懸念される。

[0009] 本発明は、厚膜化した場合でも現像密着性及び解像度に優れる硬化膜を形成可能なアルカリ可溶性樹脂、及び前記アルカリ可溶性樹脂を含有する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、前記特性に加え、弱アルカリ性現像液を用いた場合でも短時間で現像可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は、前記感光性樹脂組成物から得られる硬化物、及び前記硬化物を含む画像表示装置を提供することを目的とする。

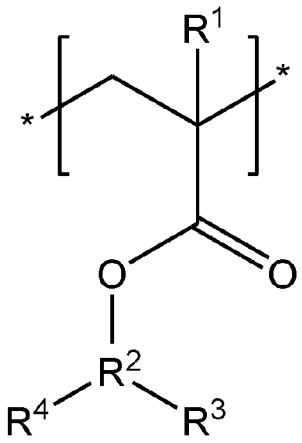
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、下記のアルカリ可溶性樹脂、及び当該アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物

を用いることにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0011] 本発明は、下記一般式（１）で表される繰り返し構造単位Ｘを１種以上含むアルカリ可溶性樹脂（以下、「アルカリ可溶性樹脂Ａ」ともいう。）に関する。

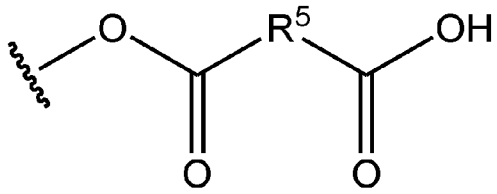
[化1]



(1)

（式中、R^1は水素又はメチル基であり、R^2は炭素数が１以上の連結基であり、R^3は前記連結基の炭素原子に結合する下記一般式（２）で表される有機基であり、R^4は前記連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。）

[化2]



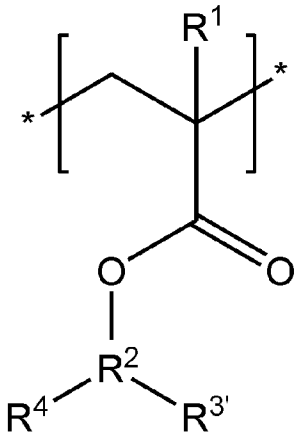
(2)

（式中、R^5は母体の炭素数が３～８であり、かつヘテロ原子を含む有機基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。）

[0012] また、本発明は、下記一般式（１’）で表される繰り返し構造単位Ｘ’を

１種以上含む、ただし、各々がラジカル重合性置換基に終わる２～３個の末端を有する分岐した側鎖を備えた繰り返し構造単位を含まない、アルカリ可溶性樹脂（以下、「アルカリ可溶性樹脂Ｂ」ともいう。）に関する。

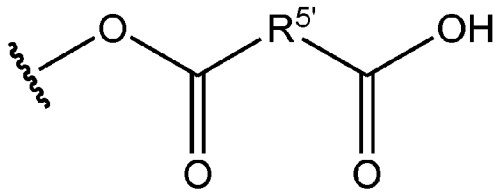
[化3]



(1')

（式中、Ｒ[1]は水素又はメチル基であり、Ｒ[2]は炭素数が１以上の連結基であり、Ｒ[3’]は前記連結基の炭素原子に結合する下記一般式（２’）で表される有機基であり、Ｒ[4]は前記連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。）

[化4]



(2')

（式中、Ｒ[5’]は母体の炭素数が２～７の炭化水素基、母体の炭素数が３～８であり、かつヘテロ原子を含む有機基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。）

[0013] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢにおいて、前記Ｒ[2]の連結基は、母体の炭素数が１～１０の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～１０であり、かつヘ

テロ原子を含む有機基であることが好ましい。

[0014] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢにおいて、前記Ｒ[4]の有機基は、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アシルオキシ基、アミドオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、及び含窒素複素環からなる群より選択される１種以上の官能基を含む有機基であることが好ましい。

[0015] また、前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢにおいて、前記Ｒ[2]の連結基は、母体の炭素数が１～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～７であり、かつヘテロ原子を含む有機基であり、

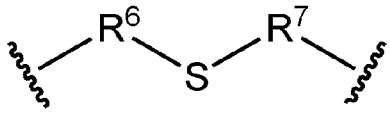
前記Ｒ[4]は、前記Ｒ[2]の連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基であることが好ましい。

[0016] また、前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢにおいて、前記Ｒ[2]の連結基は、母体の炭素数が１～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～７であり、かつヘテロ原子を含む有機基であり、

前記Ｒ[5]又は前記Ｒ[5']は、下記一般式（３）で表される有機基であり、

前記Ｒ[4]は、前記Ｒ[2]の連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式（４）で表される有機基であることが好ましい。

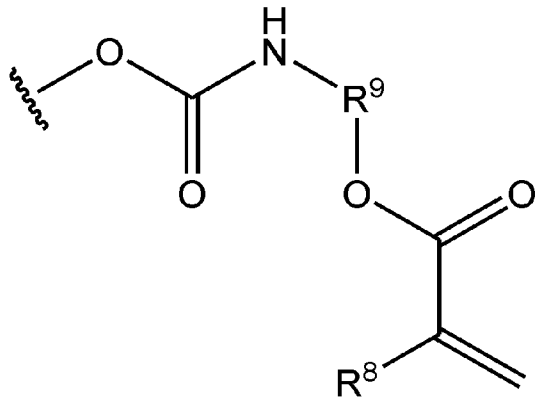
[化5]



(3)

（式中、Ｒ[6]及びＲ[7]はそれぞれ独立に母体の炭素数が１～６の炭化水素基であり、Ｒ[6]及びＲ[7]の母体の合計炭素数が３～８である。）

[化6]



(4)

（式中、Ｒ^{8}は水素又はメチル基であり、Ｒ^{9}は母体の炭素数が１～５の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～５であり、かつヘテロ原子を含む有機基である。）

[0017] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢにおいて、前記繰り返し構造単位Ｘ又はＸ’の含有量は、全繰り返し構造単位中に５～５０ｍｏｌ％であることが好ましい。

[0018] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢは、酸価が２０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。

[0019] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢは、重量平均分子量が５０００～４００００であることが好ましい。

[0020] 本発明の感光性樹脂組成物は、少なくとも前記アルカリ可溶性樹脂Ａ及び／又はＢ、重合性モノマー、及び光重合開始剤を含有する。

[0021] 本発明の硬化物は、前記感光性樹脂組成物から得られるものである。

[0022] 前記硬化物は、フォトスペーサー、隔壁材、レンズ材、層間絶縁膜材、保護膜材、光導波路材、又は平坦化膜材であることが好ましい。

[0023] また、本発明は、前記硬化物を含む画像表示装置に関する。

発明の効果

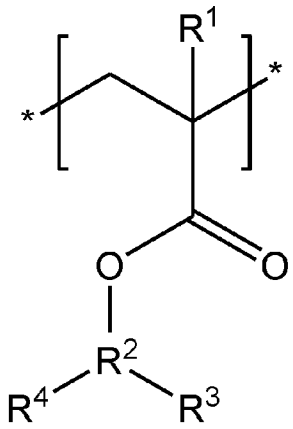
[0024] 本発明のアルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢは、前記一般式（１）又は（１’）で表される繰り返し構造単位Ｘ又はＸ’を１種以上含んでおり、前記繰り返

し構造単位Ｘ又はＸ’において側鎖の長さが一定以上の長さであり、その側鎖の末端にカルボキシ基を有する構造を持っている点を主たる特徴とする。本発明のアルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢは、その特徴ある構造によって、厚膜化した場合でも現像密着性及び解像度に優れる硬化膜を得ることができる。また、本発明のアルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢは、連結基R^2の炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基を有するため、これらの基に由来する特性をさらに有することができる。また、本発明のアルカリ可溶性樹脂Ａ及び／又はＢを含む感光性樹脂組成物は、弱アルカリ性現像液を用いた場合でも短時間で現像できるため、フォトスペーサー等の硬化物の生産性を向上させることができる。特に、前記R^4が有機基である場合、本発明のアルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢは側鎖が分岐した構造を有するため、厚膜化した場合でも現像密着性及び解像度にさらに優れる硬化膜を得ることができる。この理由としては、必ずしも理論に拘束されるものではないが、前記R^3又は$R^{3'}$がある程度長い（原子数が多い）ことで、末端のカルボキシ基が主鎖と対向する方向に向きやすいため、基材との密着に関与できるカルボキシ基の数が多くなるためと考えられる。さらに、前記R^4が有機基である場合、アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢの側鎖は分岐した構造となるため、前記R^3又は$R^{3'}$の末端のカルボキシ基が主鎖と対向する方向にさらに向きやすくなり、基材との密着に関与できるカルボキシ基の数がさらに多くなるためと考えられる。

発明を実施するための形態

[0025] 本発明のアルカリ可溶性樹脂Ａは、下記一般式（１）で表される繰り返し構造単位Ｘを１種以上含む。

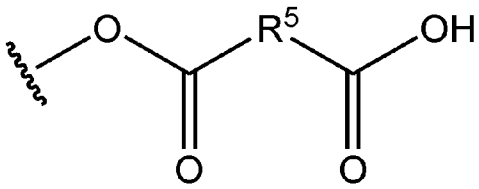
[化7]



(1)

（式中、Ｒ[1]は水素又はメチル基であり、Ｒ[2]は炭素数が１以上の連結基であり、Ｒ[3]は前記連結基の炭素原子に結合する下記一般式（２）で表される有機基であり、Ｒ[4]は前記連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。）

[化8]

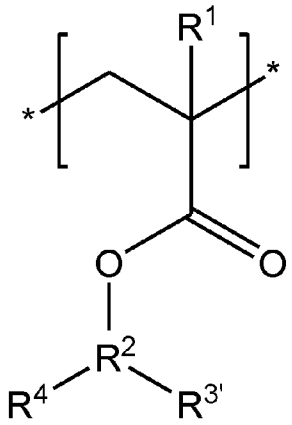


(2)

（式中、Ｒ[5]は母体の炭素数が３～８であり、かつヘテロ原子を含む有機基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。）

[0026] また、本発明のアルカリ可溶性樹脂Ｂは、下記一般式（１’）で表される繰り返し構造単位Ｘ’を１種以上含み、ただし、各々がラジカル重合性置換基に終わる２～３個の末端を有する分岐した側鎖を備えた繰り返し構造単位を含まない。

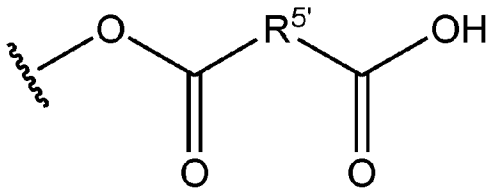
[化9]



(1')

（式中、Ｒ[1]は水素又はメチル基であり、Ｒ[2]は炭素数が１以上の連結基であり、Ｒ[3’]は前記連結基の炭素原子に結合する下記一般式（２’）で表される有機基であり、Ｒ[4]は前記連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。）

[化10]



(2')

（式中、Ｒ[5’]は母体の炭素数が２～７の炭化水素基、母体の炭素数が３～８であり、かつヘテロ原子を含む有機基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。）

[0027] 本発明において（メタ）アクリルとはアクリル又はメタクリルを、（メタ）アクリロイルとはアクリロイル又はメタクリロイルを、（メタ）アクリル酸とはアクリル酸又はメタクリル酸を、（メタ）アクリレートとはアクリレート又はメタクリレートをそれぞれ意味する。また、本発明において母体の炭素数とは、置換基を除いた主骨格となる基の炭素数を意味する。

[0028] 前記一般式（１）又は（１’）において、前記Ｒ[2]は炭素数が１以上の連結

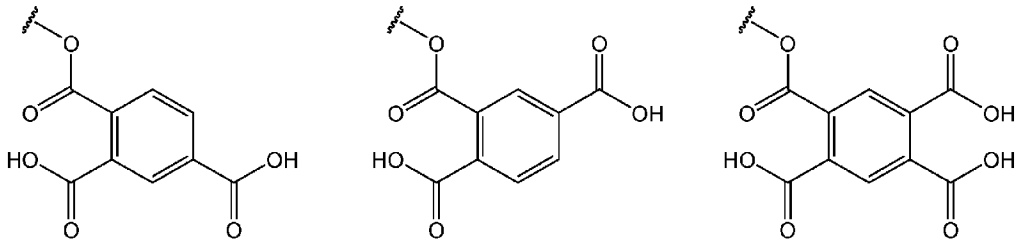
基であり、前記R^3及び前記R^4、又は前記$R^{3'}$及び前記R^4をエステル結合の酸素原子に連結させることができる炭素数が１以上の基であれば特に制限されない。前記連結基としては、例えば、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、脂環式飽和又は不飽和炭化水素基（橋かけ環、縮合環を含む）、芳香族炭化水素基、前記炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）で置換された有機基、及びこれらの２種以上が結合した有機基などが挙げられる。また、前記炭化水素基又は前記有機基は、種々の置換基（例えば、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びアリール基など）や官能基（例えば、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、及びウレタン結合など）を有していてもよい。

[0029] 前記連結基は、母体の炭素数が１～１０の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～１０であり、かつヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）を含む有機基であることが好ましい。また、前記連結基は、母体の炭素数が１～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～７であり、かつヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）を含む有機基であることがより好ましい。なお、前記連結基がヘテロ原子を含む場合、前記連結基が有するヘテロ原子は、前記一般式（１）又は（１’）において、前記R^3又は$R^{3'}$との結合部以外の部分、前記R^4との結合部以外の部分、及びエステル結合の酸素原子との結合部以外の部分に有する。また、前記連結基は、母体の炭素数が２～７である直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、母体の炭素数が３～７の脂環式飽和又は不飽和炭化水素基、母体の炭素数が４～７であり、かつメチレン基と脂環式飽和又は不飽和炭化水素基が結合した炭化水素基、母体の炭素数が５～７であり、かつ直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基と脂環式飽和又は不飽和炭化水素基が結合した炭化水素基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつエーテル結合を含む有機基であることが更に好ましい。

[0030] 前記一般式（１）において、前記Ｒ^{3}は、前記Ｒ^{2}の連結基が有する炭素原子に結合する前記一般式（２）で表される有機基である。前記一般式（２）において、前記Ｒ^{5}は、母体の炭素数が３～８であり、かつヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）を含む有機基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。前記Ｒ^{5}は、母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基であることが好ましい。前記Ｒ^{5}がカルボキシ基を有する場合、カルボキシ基の数は特に制限されないが、１～２であることが好ましい。前記有機基は、種々の置換基（例えば、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びアリール基など）や官能基（例えば、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、及びウレタン結合など）を有していてもよい。

[0031] 前記一般式（２）で表される有機基は、下記のいずれかの有機基であることが好ましい。

[化11]

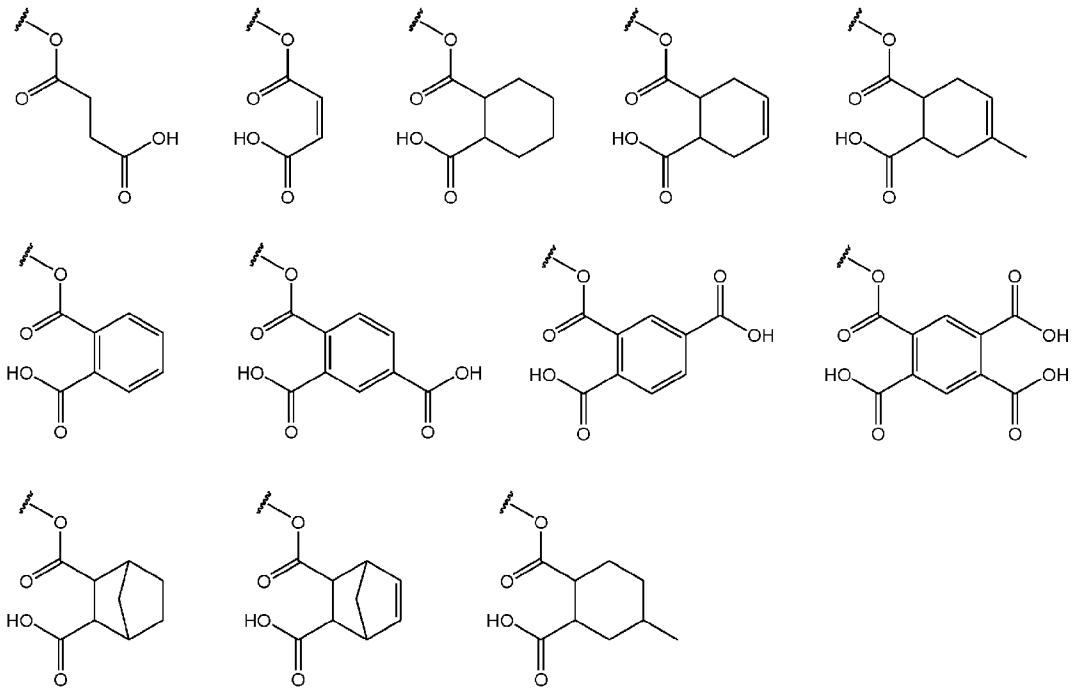


[0032] 前記一般式（１’）において、前記Ｒ$^{3'}$は、前記Ｒ^{2}の連結基が有する炭素原子に結合する前記一般式（２’）で表される有機基である。前記一般式（２’）において、前記Ｒ$^{5'}$は、母体の炭素数が２～７の炭化水素基、母体の炭素数が３～８であり、かつヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）を含む有機基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。前記Ｒ$^{5'}$は、母体の炭素数が２～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基であることが好ましい。前記Ｒ$^{5'}$がカルボキシ基を有する場合、カルボ

キシ基の数は特に制限されないが、１～２であることが好ましい。前記炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、脂環式飽和又は不飽和炭化水素基（橋かけ環、縮合環を含む）、芳香族炭化水素基、及びこれらの２種以上が結合した炭化水素基などが挙げられる。前記炭化水素基又は前記有機基は、種々の置換基（例えば、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びアリール基など）や官能基（例えば、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、及びウレタン結合など）を有していてもよい。

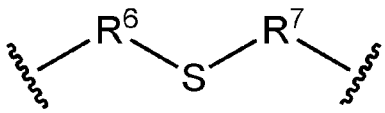
[0033] 前記一般式（２’）で表される有機基は、下記のいずれかの有機基であることが好ましい。

[化12]



[0034] また、前記一般式（２）又は（２’）において、前記Ｒ^{5}又はＲ$^{5'}$は、下記一般式（３）で表される有機基であることが好ましい。

[化13]



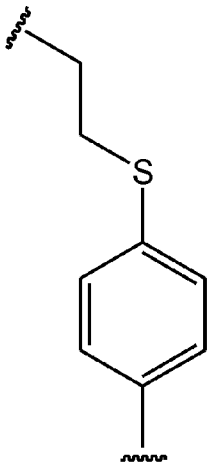
(3)

（式中、Ｒ[6]及びＲ[7]はそれぞれ独立に母体の炭素数が１～６の炭化水素基であり、Ｒ[6]及びＲ[7]の母体の合計炭素数が３～８である。）

[0035] 前記炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式飽和又は不飽和炭化水素基などが挙げられる。前記炭化水素基は、種々の置換基（例えば、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びアリール基など）を有していてもよい。

[0036] 上記一般式（３）で表される有機基の一例としては、下記のものが挙げられる。

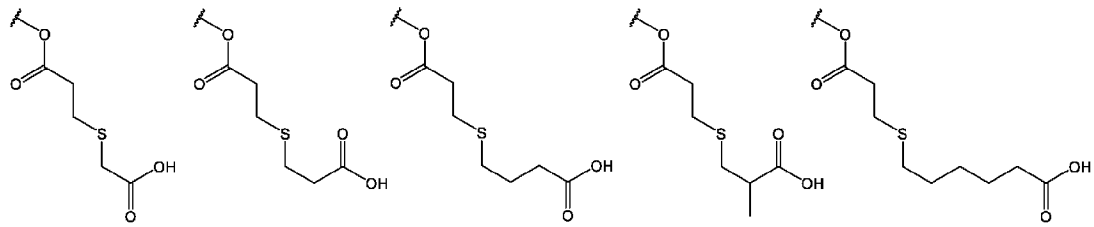
[化14]



[0037] 前記Ｒ[6]及びＲ[7]はそれぞれ独立に母体の炭素数が１～５の炭化水素基であり、Ｒ[6]及びＲ[7]の母体の合計炭素数が３～７であることが好ましい。

[0038] 前記一般式（２）又は（２’）で表される有機基は、下記のいずれかの有機基であることが好ましい。

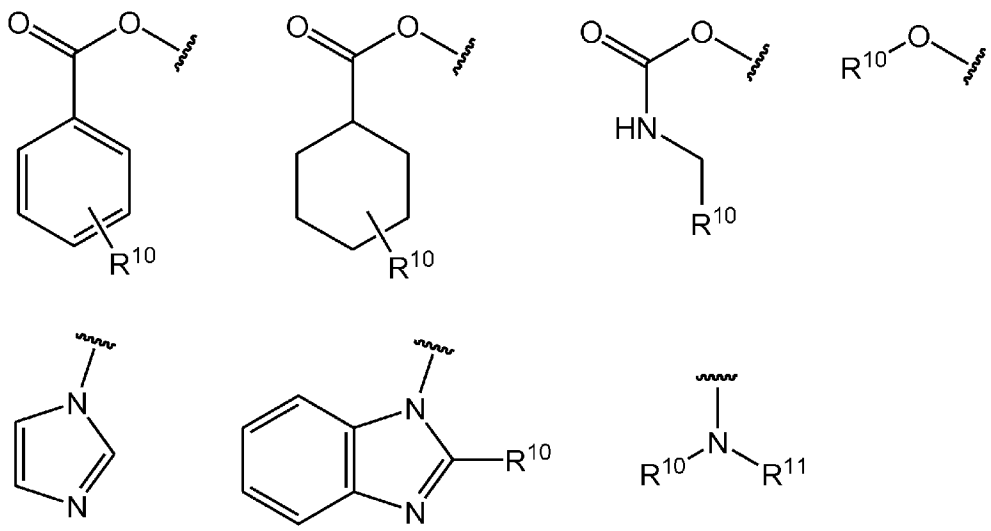
[化15]



[0039] 前記一般式（１）又は（１’）において、前記Ｒ^{4}は、前記Ｒ^{2}の連結基が有する炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。前記Ｒ^{4}がヒドロキシ基である場合、さらに現像性を向上させることができる。また、前記Ｒ^{4}が有機基である場合、その有機基に由来する特性（例えば、現像性、密着性、及び溶解性など）をさらに付与することができる。前記有機基は特に制限されず、例えば、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、脂環式飽和又は不飽和炭化水素基（橋かけ環、縮合環を含む）、芳香族炭化水素基、前記炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）で置換された有機基、及びこれらの２種以上が結合した有機基などが挙げられる。また、前記炭化水素基又は前記有機基は、種々の置換基（例えば、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びアリール基など）や官能基（例えば、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、及びウレタン結合など）を有していてもよい。

[0040] 前記Ｒ^{4}の有機基は、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アシルオキシ基、アミドオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、及び含窒素複素環からなる群より選択される１種以上の官能基を含む有機基であることが好ましく、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記式のいずれかで表される有機基であることがより好ましい。

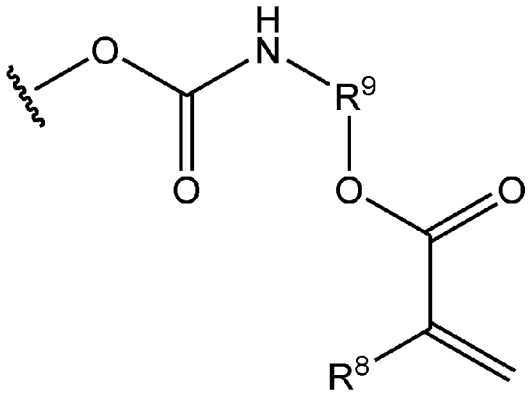
[化16]



（式中、Ｒ[10]及びＲ[11]はそれぞれ独立に段落[００３９]に記載の有機基である。）

[0041] また、前記Ｒ[4]は、前記Ｒ[2]の連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式（４）で表される有機基であることが好ましい。

[化17]



(4)

（式中、Ｒ[8]は水素又はメチル基であり、Ｒ[9]は母体の炭素数が１～５の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～５であり、かつヘテロ原子を含む有機基である。）

[0042] 前記一般式（４）において、前記Ｒ[9]は、母体の炭素数が１～５の炭化水素

基、又は母体の炭素数が１～５であり、かつヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）を含む有機基である。なお、前記有機基がヘテロ原子を含む場合、前記有機基が有するヘテロ原子は、前記一般式（４）において、ウレタン結合の窒素原子との結合部以外の部分、及び（メタ）アクリロイルオキシ基の酸素原子との結合部以外の部分に有する。前記炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基が挙げられる。前記炭化水素基又は前記有機基は、種々の置換基（例えば、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びアリール基など）や官能基（例えば、エステル結合、アミド結合、エーテル結合、チオエーテル結合、及びウレタン結合など）を有していてもよい。前記R^9は、好ましくは母体の炭素数が１～５の炭化水素基であり、より好ましくはエチレン基、又はプロピレン基である。

[0043] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢを構成する前記繰り返し構造単位Ｘ又はＸ’以外の繰り返し構造単位の元となるモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、マレイン酸、及びイタコン酸等のカルボキシル基含有モノマー；無水マレイン酸、及び無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基含有モノマー；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、及びグリシジル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、及びジシクロペンテニル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、スチレン、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、ｎ－ブチルマレイミド、ラウリルマイレミド、及びシリコーン含有モノマー等を共重合モノマーとして用いてもよい。これらモノマーは、単独で用いてもよく、２種以上

を併用してもよい。

[0044] ただし、前記アルカリ可溶性樹脂Ｂは、各々がラジカル重合性置換基に終わる２～３個の末端を有する分岐した側鎖を備えた繰り返し構造単位（以下、「繰り返し構造単位Ｙ」ともいう。）を含まない。前記繰り返し構造単位Ｙは、国際公開第２０１８／１６９０３６号に記載されているモノマー単位（１）であり、詳しくは、前記各々のラジカル重合性置換基は、例えば、炭化水素鎖（Ｌ）上にそれぞれ置換しており、当該炭化水素鎖（Ｌ）は、例えば、－ＣＯＯ－基を介して、ポリマーの主鎖に結合している。当該炭化水素鎖（Ｌ）を構成する炭素数は、例えば、３～５個、３又は４個、あるいは３個である。前記ラジカル重合性置換基は、例えば、（メタ）アクリロイルオキシ基である。

[0045] 本発明のアルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢは、例えば、エポキシ基含有（メタ）アクリレートを含むモノマー組成物を重合して得られる側鎖にエポキシ基を有する重合体に、カルボキシ基含有化合物を反応させてヒドロキシ基を有する側鎖に変換し、そして前記ヒドロキシ基にカルボン酸無水物を反応させる方法（１）、あるいはエポキシ基含有（メタ）アクリレートを含むモノマー組成物を重合して得られる側鎖にエポキシ基を有する重合体に、エチレン性不飽和基とカルボキシ基とを有する化合物を反応させてヒドロキシ基とエチレン性不飽和基を有する側鎖に変換し、そして前記ヒドロキシ基に、イソシアネート基等のヒドロキシ基と反応する官能基を有する化合物を反応させ、さらに前記エチレン性不飽和基に、水酸基、チオール基、及びアミノ基等のエチレン性不飽和基と反応する官能基とカルボキシ基とを有する化合物を反応させる方法（２）などにより合成することができる。

[0046] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢは、前記繰り返し構造単位Ｘ又はＸ’から構成されるホモポリマーであってもよく、また、前記繰り返し構造単位Ｘ又はＸ’と他の繰り返し構造単位から構成されるランダム共重合体、ブロック共重合体、交互共重合体、又は周期的共重合体であってもよい。

[0047] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢにおいて、前記繰り返し構造単位Ｘ又は

Ｘ’の含有量は特に制限されないが、厚膜化した場合でも現像密着性及び解像度に優れる硬化膜を形成する観点、及び弱アルカリ性現像液を用いた場合でも短時間で現像可能にする観点から、全繰り返し構造単位中に５～５０ｍｏｌ％であることが好ましく、より好ましくは５～２５ｍｏｌ％である。

[0048] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢの重量平均分子量は特に制限されないが、感度及び現像性の観点から、５０００～４００００であることが好ましく、より好ましくは５０００～２００００である。前記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（ＧＰＣ）を用いて測定したポリスチレン換算による値であり、ＪＩＳ　７２５２－４に準拠して測定した値である。後述の実施例において記載された重量平均分子量も、本項の記載に従って求めた値である。

[0049] 前記アルカリ可溶性樹脂Ａ又はＢの酸価は特に制限されないが、弱アルカリ性現像液を用いた場合でも短時間で現像可能にする観点から、２０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、より好ましくは２０～８０ｍｇＫＯＨ／ｇである。

[0050] 本発明の感光性樹脂組成物は、少なくとも前記アルカリ可溶性樹脂Ａ及び／又はＢ、重合性モノマー、及び光重合開始剤を含有する。

[0051] 前記感光性樹脂組成物中の全固形分の含有量に対する前記アルカリ可溶性樹脂Ａ及び／又はＢの含有割合（併用する場合は合計である。）は特に制限されないが、厚膜化した場合でも現像密着性及び解像度に優れる硬化膜を形成する観点、及び弱アルカリ性現像液を用いた場合でも短時間で現像可能にする観点から、通常４０～９０質量％程度であり、好ましくは４０～８０質量％であり、より好ましくは５０～７０質量％である。

[0052] 前記重合性モノマーは特に制限されず、例えば、ノニルフェニルカルビトール（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルカルビトール（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、及びＮ－ビニルピロリドン等の単官能モノマーや、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、及びジア

リルベンゼンホスホネート等の多官能芳香族ビニル系モノマー；（ジ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（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、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（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、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、及びトリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート等の多官能モノマーが挙げられる。これら重合性モノマーは、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0053] 前記重合性モノマーの含有量は特に制限されないが、本発明の効果を十分に得る観点から、前記アルカリ可溶性樹脂Ａ及び／又はＢ１００質量部（併用する場合は合計である。）に対して３０～１００質量部であることが好ましく、より好ましくは４０～８０質量部であり、更に好ましくは５０～７０質量部である。

[0054] 前記光重合開始剤は特に制限されず、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、１，１－ジクロロアセトフェノン等のアセトフェノン類；２－メチルアントラキノン、２－アミルアントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、１－クロロアントラキノン等のアントラキノン類；２，４－ジメチルチオキサントン、２，４－ジイソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノ－プ

ロパン－１－オンや２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－ブタノン－１；アシルホスフィンオキサイド類およびキサントン類等が挙げられる。これら光重合開始剤は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0055] 前記光重合開始剤の含有量は特に制限されないが、前記アルカリ可溶性樹脂Ａ及び／又はＢ１００質量部（併用する場合は合計である。）に対して、０．１～５質量部であることが好ましく、より好ましくは０．２～４質量部であり、更に好ましくは０．５～３質量部である。

[0056] 前記感光性樹脂組成物には、光重合開始助剤を添加してもよい。光重合開始助剤としては、例えば、１，３，５－トリス（３－メルカプトプロピオニルオキシエチル）－イソシアヌレート、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチルオキシエチル）－イソシアヌレート（昭和電工社製、カレンズＭＴ（登録商標）ＮＲ１）、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）等の３官能チオール化合物；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テトラキス（３－メルカプトブチレート）（昭和電工社製、カレンズＭＴ（登録商標）ＰＥＩ）等の４官能チオール化合物；ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－プロピオネート）等の６官能チオール化合物等の多官能チオールが挙げられる。これら光重合開始助剤は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0057] 前記感光性樹脂組成物には、熱重合開始剤を添加してもよい。熱重合開始剤としては、例えば、クメンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート、ｔ－アミルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート等の有機過酸化物；２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）、１，１’－アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、ジ

メチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）等のアゾ化合物等が挙げられる。これら熱重合開始剤は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0058] 前記感光性樹脂組成物には、不飽和ポリエステル、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等のラジカル重合性オリゴマー；エポキシ樹脂等の硬化性樹脂を添加してもよい。

[0059] 前記感光性樹脂組成物は、溶媒を含有してもよい。溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、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ジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、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－メトキシブチルアセテート等のエステル類；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、エチ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等のアルコール類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；クロロホルム、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。これら溶媒は、単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。なお、溶媒の含有量は、当該組成物を使用する際の最適粘度に応じて適宜設定すればよい。

[0060] 前記感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲で、水酸化アルミニウム、タルク、クレー、硫酸バリウム等の充填材、染料、顔料、消泡剤、カップリング剤、レベリング剤、増感剤、離型剤、滑剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、重合抑制剤、増粘剤、及び分散剤等の公知の添加剤を含有していてもよい。

[0061] 本発明の硬化物は、前記感光性樹脂組成物を硬化することにより得られる。前記硬化物の製造方法としては、例えば、前記感光性樹脂組成物を成型金型（樹脂金型）へ注入したり、あるいは前記感光性樹脂組成物を基材（基板）や各種機能層上へコーティングして所望の形状にした後に、光（例えば、紫外線）を照射して前記感光性樹脂組成物を硬化する方法が挙げられる。硬

化の条件は、使用する前記感光性樹脂組成物に応じて適宜調整する。

[0062] 前記硬化物は、フォトスペーサー、隔壁材、レンズ材、層間絶縁膜材、保護膜材、光導波路材、又は平坦化膜材として好適に用いられ、特にフォトスペーサーとして好適に用いられる。

[0063] フォトスペーサーの形成方法は特に制限されず、例えば、前記感光性樹脂組成物をガラス又は透明プラスチックフィルム等の基板に塗布し、乾燥して塗膜を形成し、次いで、フォトリソグラフィーにより形成することができる。フォトリソグラフィーにおいては、例えば、塗膜上にフォトマスクを配置し、紫外線を照射することにより塗膜を光硬化させ、紫外線照射後の塗膜にアルカリ水溶液を散布し、未露光部を溶解、除去して残った露光部を水洗して現像することにより、フォトスペーサーを形成する。その後、ポストベークを行ってもよい。

[0064] 本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、膜厚が１０μｍ以上、２０μｍ以上、３０μｍ以上、さらには５０μｍ以上のフォトスペーサーを、高い現像密着性かつ高解像度で製造することができる。また、本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、アスペクト比が４．０以上のフォトスペーサーを製造することができる。また、本発明の感光性樹脂組成物は、弱アルカリ性現像液を用いた場合でも短時間で現像できるため、フォトスペーサーを生産性よく製造することができる。

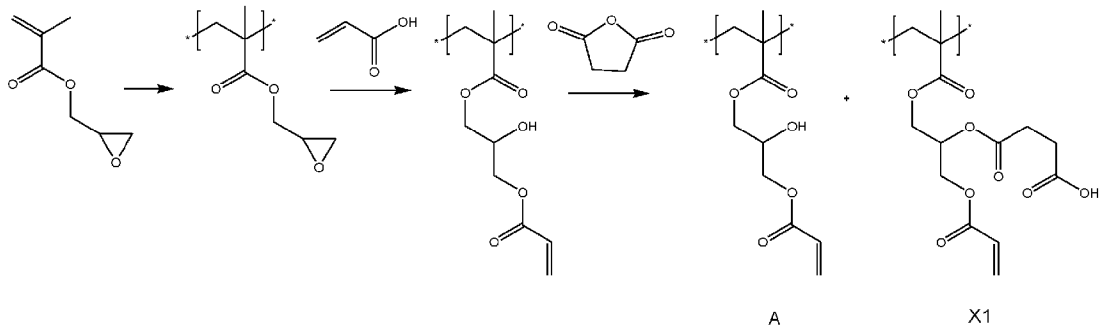
実施例

[0065] 以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

[0066] ［合成例１］アルカリ可溶性樹脂１の合成

下記の製造方法により、下記の繰り返し構造単位Ａ及びＸ１を含むアルカリ可溶性樹脂１を合成した。

[化18]



加熱冷却・撹拌装置、還流冷却管、及び窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、グリシジルメタクリレート１００ｇ、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２１２ｇを仕込んだ。系内の気相部分を窒素で置換したのち、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１７ｇを添加し、８０℃で加熱し、同温度で８時間反応させた。得られた溶液に、更にアクリル酸５３．２ｇ、トリフェニルホスフィン１．０ｇ、ハイドロキノン０．０２ｇ、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６．０ｇを添加し、１００℃で１６時間反応させた。反応後、反応溶液に更に無水コハク酸３．７ｇ、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１３．０ｇを添加し、６５℃で６時間反応させて、アルカリ可溶性樹脂１を４５質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂１の重量平均分子量（Ｍｗ）は７，０００であった。なお、分子量測定は、ゲルパーミエイションクロマトグラフィー（東ソー社製、品番:HLC-8120、カラム：G-5000HXLおよびG-3000HXLの２連結、検出器：RI、移動相：テトラヒドロフラン）にて行った。以下でも同様の方法で重量平均分子量を測定した。また、アルカリ可溶性樹脂１の酸価は２１ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0067] ［合成例２］アルカリ可溶性樹脂２の合成

反応溶液への無水コハク酸の添加量を１１．０ｇ、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の添加量を２２．０ｇに変更した以外は、合成例１と同様の製造方法でアルカリ可溶性樹脂２を４５質量％含む溶液

を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂２の重量平均分子量（Ｍｗ）は７，０００であった。また、アルカリ可溶性樹脂２の酸価は５４ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

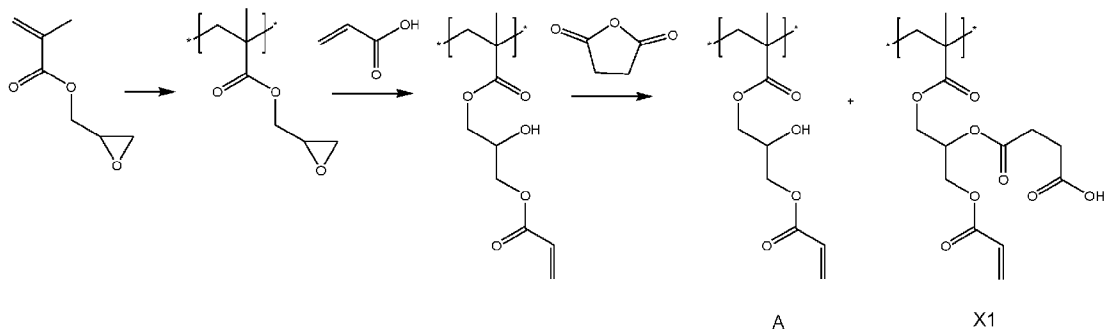
[0068] ［合成例３］アルカリ可溶性樹脂３の合成

反応溶液への無水コハク酸の添加量を１８．５ｇ、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の添加量を３１．０ｇに変更した以外は、合成例１と同様の製造方法でアルカリ可溶性樹脂３を４５質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂３の重量平均分子量（Ｍｗ）は７，０００であった。また、アルカリ可溶性樹脂３の酸価は６６ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0069] ［合成例４］アルカリ可溶性樹脂４の合成

下記の製造方法により、下記の繰り返し構造単位Ａ及びＸ１を含むアルカリ可溶性樹脂４を合成した。

[化19]



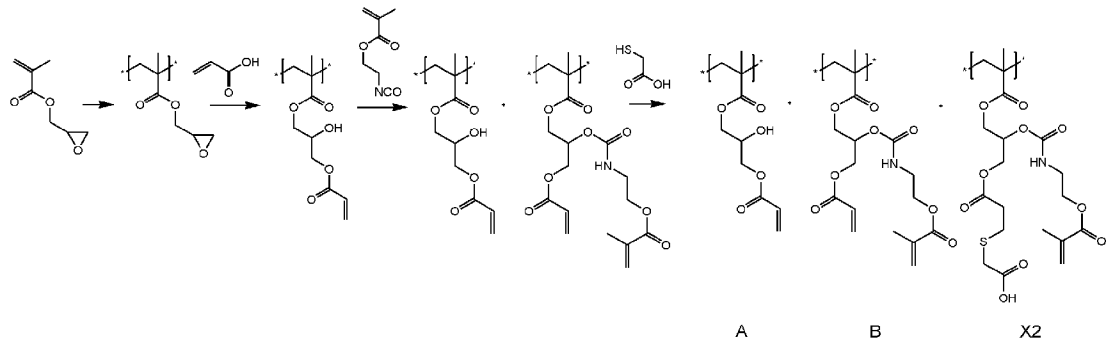
加熱冷却・撹拌装置、還流冷却管、及び窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、グリシジルメタクリレート１００ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１５０ｇを仕込んだ。系内の気相部分を窒素で置換したのち、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）５．２ｇを添加し、８０℃で加熱し、同温度で８時間反応させた。得られた溶液に、更にアクリル酸５３．２ｇ、トリフェニルホスフィン２．０ｇ、ハイドロキノン０．０２ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１．０ｇを添加し、１００℃で７時間反応させた。反応後、反応溶液

に更に無水コハク酸１１ｇ、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９．３ｇを添加し、６５℃で６時間反応させて、アルカリ可溶性樹脂４を５２質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂４の重量平均分子量（Ｍｗ）は１３，０００であった。また、アルカリ可溶性樹脂４の酸価は５１ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0070] ［合成例５］アルカリ可溶性樹脂５の合成

下記の製造方法により、下記の繰り返し構造単位Ａ、Ｂ及びＸ２を含むアルカリ可溶性樹脂５を合成した。

[化20]



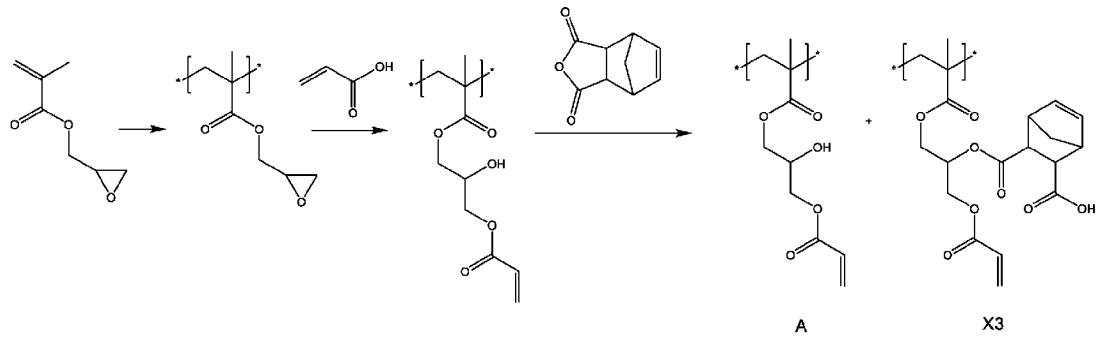
加熱冷却・撹拌装置、還流冷却管、及び窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、グリシジルメタクリレート１００ｇ、及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１６０ｇを仕込んだ。系内の気相部分を窒素で置換したのち、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）７．５ｇを添加し、８０℃で加熱し、同温度で８時間反応させた。得られた溶液に、更にアクリル酸５３．２ｇ、トリフェニルホスフィン０．３ｇ、及びハイドロキノン０．０２ｇを添加し、１００℃で１５時間反応させた。反応後、反応溶液に更に２－イソシアネートエチルメタクリレート（昭和電工社製、カレンズＭＯＩ）８７ｇ、ハイドロキノン０．０１ｇ、及びＮ，Ｎ’－ジメチルベンジルアミン０．１ｇを添加し、６５℃で１５時間反応させてた。反応後、反応溶液に更にチオグリコール酸２６．０ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート５０ｇ、ハイドロキノン０．００３ｇ、メトキノン０．５ｇ、及びＮ，Ｎ’－ジメチルベンジルアミン０．５ｇを添

加し、７０℃で２０時間反応させて、アルカリ可溶性樹脂５を５０質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂５の重量平均分子量（Ｍｗ）は２８，０００であった。また、アルカリ可溶性樹脂５の酸価は５９ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0071] ［合成例６］アルカリ可溶性樹脂６の合成

下記の製造方法により、下記の繰り返し構造単位Ａ及びＸ３を含むアルカリ可溶性樹脂６を合成した。

[化21]



加熱冷却・撹拌装置、還流冷却管、及び窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、グリシジルメタクリレート１００ｇ、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２１２ｇを仕込んだ。系内の気相部分を窒素で置換したのち、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１７ｇを添加し、８０℃で加熱し、同温度で８時間反応させた。得られた溶液に、更にアクリル酸５３．２ｇ、トリフェニルホスフィン１．０ｇ、ハイドロキノン０．０２ｇ、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６．０ｇを添加し、１００℃で１６時間反応させた。反応後、反応溶液に更に５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物を１８．２ｇ、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３１．０ｇを添加し、６５℃で１９時間反応させて、アクリル可溶性樹脂６を４５質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂６の重量平均分子量（Ｍｗ）は８，０００であった。また、アルカリ可溶性樹脂６の酸価は５８ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0072] ［合成例７］アルカリ可溶性樹脂７の合成

加熱冷却・撹拌装置、還流冷却管、及び窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、メタクリル酸２５．０ｇ、メタクリル酸メチル１２．８ｇ、ジシクロペンタニルメタクリレート２０．２ｇ、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９４．６ｇを入れたのち、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）６．４ｇを添加し、窒素雰囲気下、８０℃で８時間反応させた。得られた溶液に、更にグリシジルメタクリレート１２．３ｇ、ハイドロキノン０．２ｇ、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２．５ｇを添加し、１００℃で１９時間反応させて、アルカリ可溶性樹脂７を４５質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂７の重量平均分子量（Ｍｗ）は１１，８００であった。また、アルカリ可溶性樹脂７の酸価は１０７ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0073] ［合成例８］アルカリ可溶性樹脂８の合成

加熱冷却・撹拌装置、還流冷却管、及び窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、メタクリル酸２５．０ｇ、メタクリル酸メチル２２．６ｇ、メタクリル酸ブチル１８．４ｇ、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９９．０ｇを入れたのち、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）５．６ｇを添加し、窒素雰囲気下、８０℃で８時間反応させた。得られた溶液に、更にグリシジルメタクリレート１８．４ｇ、ハイドロキノン０．２ｇ、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４．３ｇを添加し、１００℃で１９時間反応させて、アルカリ可溶性樹脂８を４５質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂８の重量平均分子量（Ｍｗ）は１０，８００であった。また、アルカリ可溶性樹脂８の酸価は１０６ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0074] ［合成例９］アルカリ可溶性樹脂９の合成

加熱冷却・撹拌装置、還流冷却管、及び窒素導入管を備えたガラス製フラスコに、グリシジルメタクリレート１００ｇ、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２１２ｇを仕込んだ。系内の気相部分を窒素で置換したのち、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）１７ｇを添加し、８０℃で加熱し、同温度で８時間反応させた。得られた溶液に、更にアクリル酸５３．２ｇ、トリフェニルホスフィン１．０ｇ、ハイドロキノン０．０２ｇ、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６．０ｇを添加し、１００℃で１２時間反応させて、アルカリ可溶性樹脂９を４４質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂９の重量平均分子量（Ｍｗ）は９，０００であった。また、アルカリ可溶性樹脂９の酸価は１２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0075] ［合成例１０］アルカリ可溶性樹脂１０の合成

５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物１８．２ｇの代わりにトリメリット酸無水物１４．２ｇを添加し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの添加量を３１．０ｇから２６．２ｇに変更した以外は、合成例６と同様の製造方法でアルカリ可溶性樹脂１０を４５質量％含む溶液を得た。ＧＰＣにて分子量測定した結果、アルカリ可溶性樹脂１０の重量平均分子量（Ｍｗ）は１６，０００であった。また、アルカリ可溶性樹脂１０の酸価は６２ｍｇＫＯＨ／ｇであった。

[0076] 実施例１～７、及び比較例１～３

[感光性樹脂組成物の調製]

アルカリ可溶性樹脂１を４５質量％含む前記溶液１００質量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬社製、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ）６０質量部、光重合開始剤（ＬＡＭＢＳＯＮ社製、ＳＰＥＥＤＣＵＲＥ　ＴＰＯ）１．６質量部、光重合開始剤（ＢＡＳＦジャパン株式会社、Ｉｒｇａｃｕｒｅ　ＯＸＥ０１）１．０質量部、及び界面活性剤（ＢＹＫ製、ＢＹＫ－３０７）０．２質量部を混合して、組成物中の固形分が５０％である感光性樹脂組成物を調製した（実施例１）。アルカリ可溶性樹脂１を４５質量％含む前記溶液１００質量部の代わりに、アルカリ可溶性樹脂２～１０を前記各質量％含む前記各溶液１００質量部を用いた以外は、上記と同様の方

法で、組成物中の固形分が５０％である感光性樹脂組成物を調製した（実施例２～７及び比較例１～３）。

[0077] ［現像性の評価］

１０ｃｍ×１０ｃｍ四方の各ガラス基板上に、スピンコーターを用いて実施例１～７及び比較例１～３で調製した感光性樹脂組成物をそれぞれ塗布して膜厚３０μｍの塗膜を形成し、当該塗膜を９０℃のホットプレート上で２分間加熱して溶剤を完全に除去した。その後、得られた塗膜に対して、０．３％Na_2CO_3水溶液を用いてアルカリ現像を行い、塗膜が溶解除去される時間を最短現像時間として現像性の評価を行った。この値が小さいほど現像性に優れているといえる。以下の基準によりランク分けした。

Ａ：最短現像時間が６０秒以内

Ｂ：最短現像時間が６０秒超８０秒以内

Ｃ：最短現像時間が８０秒超１００秒以内

Ｆ：最短現像時間が１００秒超

[0078] ［フォトスペーサーの作製］

１０ｃｍ×１０ｃｍ四方の各ガラス基板上に、スピンコーターを用いて実施例１～７及び比較例１～３で調製した各感光性樹脂組成物を、スピンコーターの回転数を調整して形成後のフォトスペーサーの高さが３０μｍになるように塗布して塗膜をそれぞれ形成し、各塗膜を１００℃のホットプレート上で２分間加熱して溶剤を完全に除去した。その後、得られた各塗膜に対して、１ｃｍ^{2}あたり１００個、直径４～３０μｍまで１μｍ刻みで開口部を有するフォトスペーサー形成用マスクを通して、超高圧水銀灯の光を１００ｍＪ／ｃｍ^{2}照射した（ｉ線換算で照度２１ｍＷ／ｃｍ^2）。なお、マスクと基板との間隔（露光ギャップ）は１００μｍにて露光を行った。その後、０．３％Na_2CO_3水溶液を用いてアルカリ現像を行った。現像時間は前述の方法で測定した最短現像時間の１．５倍とした。水洗したのち、２３０℃で３０分間ポストベークを行い、フォトスペーサーを形成した。

[0079] ［現像密着性の評価］

前述の方法で形成したフォトスペーサーのうち、現像で除去されることなく形成されている最小のパターンの線幅を現像密着性として評価を行った。この値が小さいほど現像密着性に優れているといえる。以下の基準によりランク分けした。

Ａ：最小パターンが１５μｍ未満

Ｂ：最小パターンが１５μｍ以上２０μｍ未満

Ｃ：最小パターンが２０μｍ以上

Ｆ：現像不可

[0080] [表1]

	アルカリ可溶性樹脂				最短現像時間	現像密着性
	種類	繰り返し構造単位Ｘ又はＸ'の含有量 (mol%)	重量平均分子量	酸価 (ｍｇＫＯＨ／ｇ)		
実施例1	1	5	7,000	21	B (70s)	A (10um)
実施例2	2	15	7,000	54	A (50s)	A (8um)
実施例3	3	25	7,000	66	B (70s)	A (10um)
実施例4	4	15	13,000	51	A (50s)	A (8um)
実施例5	5	40	28,000	59	B (70s)	A (12um)
実施例6	6	15	8,000	58	A (60s)	A (8um)
実施例7	10	10	16,000	62	B (80s)	B (15um)
比較例1	7	0	11,800	107	F (230s)	C (20um)
比較例2	8	0	10,800	106	F (180s)	C (20um)
比較例3	9	0	9,000	12	F (>>400s)	F

[0081] 表１の結果から、パターン高さが３０μｍ程度である厚膜パターンの形成において弱アルカリ現像液を使用した場合、実施例１～７の感光性樹脂組成物は、比較例１～３の感光性樹脂組成物に比べて短時間で現像できており、かつ現像密着性に優れる硬化膜を形成できていることがわかる。

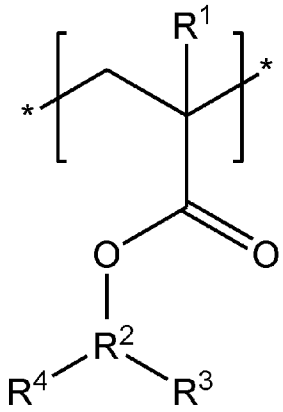
産業上の利用可能性

[0082] 本発明のアルカリ可溶性樹脂、及び当該アルカリ可溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物は、フォトスペーサー、隔壁材、レンズ材、層間絶縁膜材、保護膜材、光導波路材、又は平坦化膜材の原料として好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される繰り返し構造単位Ｘを１種以上含むアルカリ可溶性樹脂。

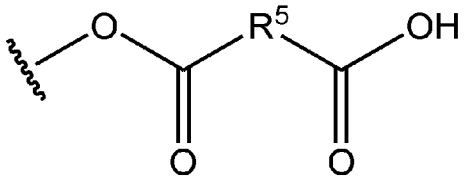
[化1]



(1)

（式中、Ｒ[1]は水素又はメチル基であり、Ｒ[2]は炭素数が１以上の連結基であり、Ｒ[3]は前記連結基の炭素原子に結合する下記一般式（２）で表される有機基であり、Ｒ[4]は前記連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。）

[化2]



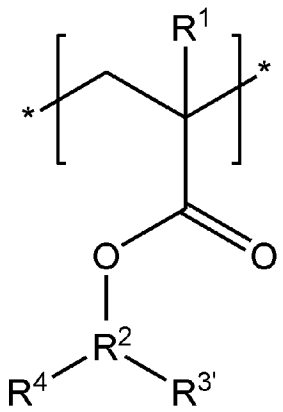
(2)

（式中、Ｒ[5]は母体の炭素数が３～８であり、かつヘテロ原子を含む有機基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。）

[請求項2] 下記一般式（１’）で表される繰り返し構造単位Ｘ’を１種以上含む、ただし、各々がラジカル重合性置換基に終わる２～３個の末端を有する分岐した側鎖を備えた繰り返し構造単位を含まない、アルカリ

可溶性樹脂。

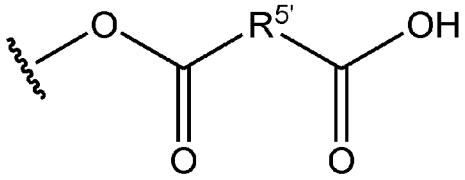
[化3]



(1')

（式中、Ｒ[1]は水素又はメチル基であり、Ｒ[2]は炭素数が１以上の連結基であり、Ｒ[3']は前記連結基の炭素原子に結合する下記一般式（２'）で表される有機基であり、Ｒ[4]は前記連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。）

[化4]



(2')

（式中、Ｒ[5']は母体の炭素数が２～７の炭化水素基、母体の炭素数が３～８であり、かつヘテロ原子を含む有機基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である。）

[請求項3] 前記Ｒ[2]の連結基は、母体の炭素数が１～１０の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～１０であり、かつヘテロ原子を含む有機基である、請求項１又は２に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項4] 前記Ｒ[4]の有機基は、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、アシルオキシ基、アミドオキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基、及び含窒素複素環からなる群より選択される１種

以上の官能基を含む有機基である、請求項１～３のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項5] 前記Ｒ[2]の連結基は、母体の炭素数が１～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～７であり、かつヘテロ原子を含む有機基であり、

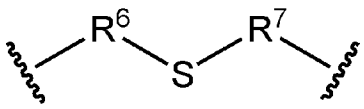
前記Ｒ[4]は、前記Ｒ[2]の連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、又はメタクリロイルオキシ基である、請求項１又は２に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項6] 前記Ｒ[2]の連結基は、母体の炭素数が１～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～７であり、かつヘテロ原子を含む有機基であり、

前記Ｒ[5]は、下記一般式（３）で表される有機基であり、

前記Ｒ[4]は、前記Ｒ[2]の連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式（４）で表される有機基である、請求項１に記載のアルカリ可溶性樹脂。

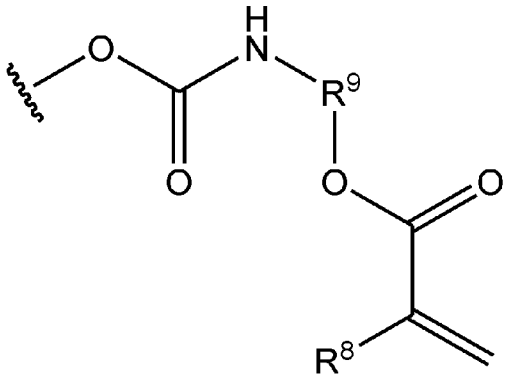
[化5]



(3)

（式中、Ｒ[6]及びＲ[7]はそれぞれ独立に母体の炭素数が１～６の炭化水素基であり、Ｒ[6]及びＲ[7]の母体の合計炭素数が３～８である。）

[化6]



(4)

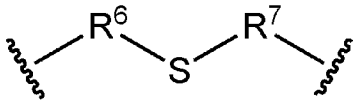
（式中、R^8は水素又はメチル基であり、R^9は母体の炭素数が１～５の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～５であり、かつヘテロ原子を含む有機基である。）

[請求項7] 前記R^2の連結基は、母体の炭素数が１～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～７であり、かつヘテロ原子を含む有機基であり、

前記$R^{5'}$は、下記一般式（３）で表される有機基であり、

前記R^4は、前記R^2の連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリロイルオキシ基、又は下記一般式（４）で表される有機基である、請求項２に記載のアルカリ可溶性樹脂。

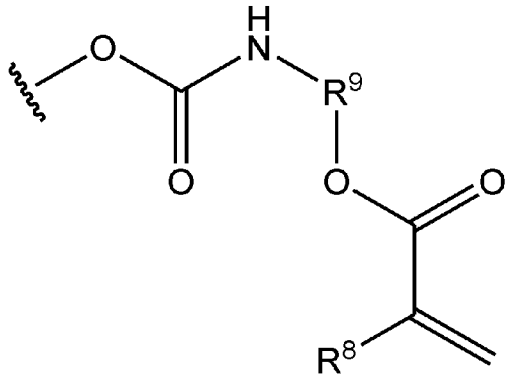
[化7]



(3)

（式中、R^6及びR^7はそれぞれ独立に母体の炭素数が１～６の炭化水素基であり、R^6及びR^7の母体の合計炭素数が３～８である。）

[化8]



(4)

（式中、R^8は水素又はメチル基であり、R^9は母体の炭素数が１～５の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～５であり、かつヘテロ原子を含む有機基である。）

[請求項8] 前記繰り返し構造単位Ｘ又はＸ’の含有量は、全繰り返し構造単位中に５～５０ｍｏｌ％である請求項１～７のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項9] 前記アルカリ可溶性樹脂は、酸価が２０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇである請求項１～８のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項10] 前記アルカリ可溶性樹脂は、重量平均分子量が５０００～４００００である請求項１～９のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項11] 少なくとも請求項１～１０のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂、重合性モノマー、及び光重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項１１に記載の感光性樹脂組成物から得られる硬化物。

[請求項13] 前記硬化物は、フォトスペーサー、隔壁材、レンズ材、層間絶縁膜材、保護膜材、光導波路材、又は平坦化膜材である請求項１２に記載の硬化物。

[請求項14] 請求項１２又は１３に記載の硬化物を含む画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/004685

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/00(2006.01)i; ***C08F 120/10***(2006.01)i; ***C08F 290/12***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G03F 7/027***(2006.01)i; ***G03F 7/033***(2006.01)i; ***G03F 7/038***(2006.01)i
FI: C08F120/10; C08F8/00; C08F290/12; G03F7/004; G03F7/027 501; G03F7/033; G03F7/038 501

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)

C08F8/00; C08F120/10; C08F290/12; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/033; G03F7/038

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 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 2009-138156 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD) 25 June 2009 (2009-06-25) claims, paragraphs [0001], [0002], [0019], examples	1-4, 8-10, 12-14
A		5-7, 11
X	JP 2009-270086 A (SUMITOMO CHEMICAL CO LTD) 19 November 2009 (2009-11-19) claims, paragraphs [0017], [0144], [0149], [0150], [0283], examples	1-3, 9, 12-14
A		4-8, 10, 11
A	WO 2019/165425 A1 (THE BOARD OF SUPERVISORS OF LOUISIANA STATE UNIVERSITY AND AGRICULTURAL AND MECHANICAL COLLEGE) 29 August 2019 (2019-08-29) entire text	1-14
A	JP 58-002308 A (CIBA GEIGY AG) 07 January 1983 (1983-01-07) entire text	1-14
A	JP 50-100128 A (CIBA GEIGY AG) 08 August 1975 (1975-08-08) 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	Date of mailing of the international search report
28 March 2022	**12 April 2022**
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

International application No.
PCT/JP2022/004685

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020/095774 A1 (SHOWA DENKO KK) 14 May 2020 (2020-05-14) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/004685

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2009-138156 A	25 June 2009	(Family: none)	
JP 2009-270086 A	19 November 2009	WO 2009/084373 A1 TW 200936563 A	
WO 2019/165425 A1	29 August 2019	US 2020/0390104 A1	
JP 58-002308 A	07 January 1983	US 4435497 A entire text EP 69069 A2	
JP 50-100128 A	08 August 1975	US 3971765 A entire text	
WO 2020/095774 A1	14 May 2020	KR 10-2021-0060588 A CN 113039216 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/004685

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08F 8/00(2006.01)i; C08F 120/10(2006.01)i; C08F 290/12(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/033(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i
FI: C08F120/10; C08F8/00; C08F290/12; G03F7/004; G03F7/027 501; G03F7/033; G03F7/038 501

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））

C08F8/00; C08F120/10; C08F290/12; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/033; G03F7/038

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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 2009-138156 A (昭和高分子株式会社) 25.06.2009 (2009-06-25) 特許請求の範囲,[0001],[0002],[0019],実施例	1-4,8-10,12-14
A		5-7,11
X	JP 2009-270086 A (住友化学株式会社) 19.11.2009 (2009-11-19) 特許請求の範囲,[0017],[0144],[0149],[0150],[0283],実施例	1-3,9,12-14
A		4-8,10,11
A	WO 2019/165425 A1 (THE BOARD OF SUPERVISORS OF LOUISIANA STATE UNIVERSITY AND AGRICULTURAL AND MECHANICAL COLLEGE) 29.08.2019 (2019-08-29) 全文	1-14
A	JP 58-002308 A (チバ-ガイギー・アクチエンゲゼルシヤフト) 07.01.1983 (1983-01-07) 全文	1-14
A	JP 50-100128 A (チバ・ガイギー　アクチエンゲゼルシヤフト) 08.08.1975 (1975-08-08) 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
28.03.2022	12.04.2022

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）
工藤　友紀 4J 1153
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/004685

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	WO 2020/095774 A1 (昭和電工株式会社) 14.05.2020 (2020-05-14) 全文	1-14

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/JP2022/004685

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2009-138156 A	25.06.2009	（ファミリーなし）	
JP 2009-270086 A	19.11.2009	WO 2009/084373 A1 TW 200936563 A	
WO 2019/165425 A1	29.08.2019	US 2020/0390104 A1	
JP 58-002308 A	07.01.1983	US 4435497 A 全文 EP 69069 A2	
JP 50-100128 A	08.08.1975	US 3971765 A 全文	
WO 2020/095774 A1	14.05.2020	KR 10-2021-0060588 A CN 113039216 A	