

(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
2021年11月25日(25.11.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/235299 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 59/17 (2006.01) C08G 63/676 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C08F 299/02 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/018120

(22) 国際出願日: 2021年5月12日(12.05.2021)

(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 2020-087317 2020年5月19日(19.05.2020) JP

(71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP). 株式会社国都化▲学▼(KUKDO CHEMICAL CO.,

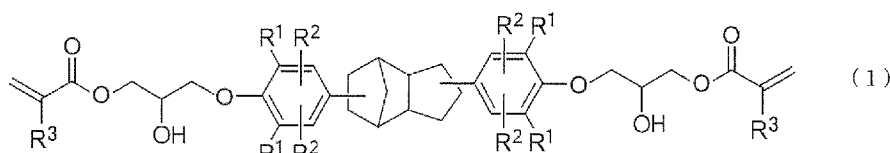
LTD.) [KR/KR]; ソウル市 衿川区 加山デジタル2路61 Seoul (KR).

(72) 発明者: 宗 正浩(SOH Masahiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 石原 一男(ISHIHARA Kazuo); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 柳起煥(YU KIHWAN); ソウル市 衿川区 加山デジタル2路61 株式会社国都化▲学▼内 Seoul (KR). 林 ▲清▼来(LIM CHEONGRAE); ソウル市 衿川区 加山デジタル2路61 株式会社国都化▲学▼内 Seoul (KR).

(74) 代理人: 佐々木 一也, 外(SASAKI Kazuya et al.); 〒1030001 東京都中央区日本橋小伝馬町6番10号 丸森ビル7階 Tokyo (JP).

(54) Title: POLYMERIZABLE-UNSATURATED-GROUP-CONTAINING ALKALI-SOLUBLE RESIN, METHOD FOR PRODUCING SAME, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂及びその製造方法、並びに感光性樹脂組成物及びその硬化物



(57) Abstract: Provided are: a photosensitive resin composition capable of patterning at exceptional resolution by alkaline development, the photosensitive resin composition yielding a cured product that can be applied to an insulating film, etc., having exceptional chemical resistance and also exceptional reliability such as seam folding resistance; a polymerizable-unsaturated-group-containing alkali-soluble resin used in said photosensitive resin composition; and a method for producing said resin. A method for producing a polymerizable-unsaturated-group-containing alkali-soluble resin, the method being characterized in that an epoxy (meth)acrylate resin represented by general formula (1) is reacted with a dicarboxylic acid, tricarboxylic acid, or acid anhydride thereof and a tetracarboxylic acid or an acid dianhydride thereof. Herein, R¹ represents a C1-8 alkyl group, a phenyl group, or an allyl group, R² represents a hydrogen atom or a dicyclopentenyl group, and R³ represents a hydrogen atom or a methyl group.

(57) 要約: アルカリ現像による解像度に優れるパターンニングが可能な感光性樹脂組成物であって、耐薬品性にも優れ、しかもハゼ折耐性のような信頼性にも優れる絶縁膜等に適用できる硬化物を与える感光性樹脂組成物並びにそれに用いられる重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂及びその製造方法を提供すること。下記一般式(1)で表されるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂と、ジカルボン酸、トリカルボン酸又はこれらの酸無水物、及びテトラカルボン酸又はその酸二無水物とを反応させることを特徴とする重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の製造方法。ここで、R¹は炭素数1~8のアルキル基、フェニル基又はアリル基を示し、R²は水素原子又はジシクロペンテニル基を示し、R³は水素原子又はメチル基を示す。

(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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂及びその製造方法、並びに感光性樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の製造方法、重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、それを必須成分とする感光性樹脂組成物、及び当該組成物を硬化してなる硬化膜に関する。本発明の特定の重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物及びその硬化物は、ソルダーレジスト層、メッキレジスト層、エッチングレジスト層等のレジスト層、多層プリント配線板等の層間絶縁層、ガスバリア用のフィルム、レンズ及び発光ダイオード（ＬＥＤ）等の半導体発光素子用の封止材、塗料やインキのトップコート、プラスチック類のハードコート、金属類の防錆膜等として適用可能である。

背景技術

[0002] 近年の電子機器や表示部材等の高性能化、高精細化に伴い、そこに使用される電子部品においては小型化や高密度化が要求されている。そして、それらに使用されている絶縁材料の加工性においても微細化及び加工したパターンの断面形状の適正化が要求されるようになってきている。絶縁材料の微細加工の有効な手段として露光、現像によってパターンニングする方法が知られており、そこには感光性樹脂組成物が用いられてきたが、高感度化、基板に対する密着性、信頼性、耐熱性、耐薬品性等の多くの諸特性が要求されるようになってきている。また、有機ＴＦＴ用のゲート絶縁膜において有機絶縁材料を使用する検討も種々行われてきているが、ゲート絶縁膜を薄膜化して有機ＴＦＴの動作電圧を低減する必要性があり、絶縁耐圧が一般的に１ＭＶ／ｃｍ程度である有機絶縁材料では、０．２μｍ程度の薄膜の適用が検討されている。

[0003] 従来の感光性樹脂組成物からなる絶縁材料は、光反応性を有するアルカリ可溶性樹脂と光重合開始剤との反応による光硬化反応が利用されており、光硬化させるための露光波長として主に水銀灯の線スペクトルの一つである i 線（365 nm）が使用されている。しかし、この i 線は感光性樹脂そのものの自身や着色剤により吸収され光硬化度の低下が発生する。しかも、厚膜であればその吸収量は増大する。そのため、露光された部分で膜厚方向に対する架橋密度の差が発生し、塗膜表面で十分光硬化しても、塗膜底面では光硬化し難いため露光部分と未露光部分における架橋密度の差をつけるのが著しく困難となり、パターン寸法安定性、現像マージン、パターン密着性、パターンのエッジ形状及び断面形状が悪化し、高解像度で現像できる感光性絶縁材料を得ることが困難であった。

[0004] 一般に、このような用途における感光性樹脂組成物には、重合性不飽和結合を持った多官能光硬化性モノマー、アルカリ可溶性のバインダー樹脂、光重合開始剤等を含んだものが用いられており、カラーフィルター用材料としての応用として技術開示されている感光性樹脂組成物を適用することができる。例えば、特許文献 1 や特許文献 2 には、バインダー樹脂として所定の不飽和有機酸エステルと不飽和有機酸とを構成成分とした共重合体が開示されている。また、特許文献 3 には、1 分子中に重合性不飽和二重結合とカルボキシル基とを有するアルカリ可溶性不飽和化合物が、カラーフィルター等のネガ型パターン形成に有効であることについて開示されている。

[0005] 一方、特許文献 4、特許文献 5、特許文献 6 及び特許文献 7 には、ビスフェノールフルオレン構造を有するエポキシ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応生成物を用いた液状樹脂が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭 61－213213 号公報

特許文献2：特開平 1－152449 号公報

特許文献3：特開平 4－340965 号公報

特許文献4：特開平4－345673号公報

特許文献5：特開平4－345608号公報

特許文献6：特開平4－355450号公報

特許文献7：特開平4－363311号公報

[0007] しかしながら、特許文献1や特許文献2に開示された共重合体は、それがランダム共重合体であるために、光照射部分内並びに光未照射部分内でアルカリ溶解速度の分布が生じ、現像操作時のマージンが狭く、鋭角のパターン形状や微細パターンを得ることが困難である。特に、高濃度の顔料を含む場合には露光感度が著しく低下し、微細なネガ型パターンを得ることができない。

[0008] また、特許文献3に記載されたアルカリ可溶性不飽和化合物は、光照射により不溶化することから、前述のバインダー樹脂と多官能重合性モノマーとの組み合わせに比較して高感度となることが予測されるが、ここで例示されている化合物はフェノールオリゴマーの水酸基に重合性不飽和結基であるアクリル酸と酸無水物とを任意に付加させたものであり、このような提案の場合も各分子の分子量やカルボキシル基の量に広い分布ができることからアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度の分布が広くなり、微細なネガ型パターンを形成することは困難である。

[0009] また、特許文献4、特許文献5、特許文献6及び特許文献7に例示されている樹脂は、エポキシ（メタ）アクリレートと酸無水物との反応生成物であるために分子量が小さい。そのため、露光部と未露光部のアルカリ溶解度差を大きくすることが困難で、微細なパターンを形成することができない。

[0010] このように絶縁材料の微細加工法として様々な感光性樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィー法が使用されているが、パターンの微細化、形状の適正化ができた上で、形成した絶縁膜に対しては、基板に対する密着性、信頼性、耐熱性、耐薬品性等多くの諸特性が要求されるようになってきている。例えば、フレキシブルディスプレイやタッチパネルで用いる場合のように、ハゼ折耐性が必要になる場合もあるし、絶縁膜形成後の電極加工プロセス等

で要求される耐薬品性にも優れた材料を提供することが必要となってきたる。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

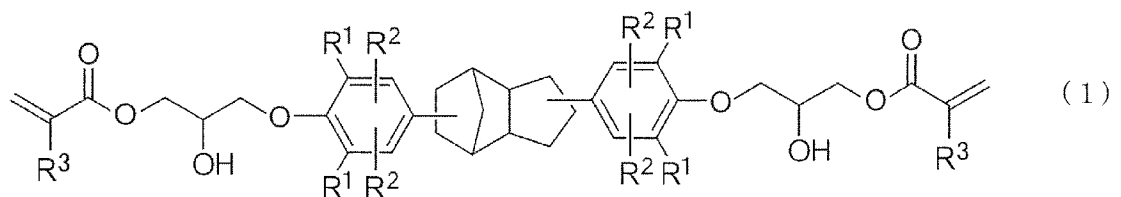
[0011] 本発明は、アルカリ現像による解像度に優れるパターニングが可能であり、また、タッチパネル製造プロセス等で絶縁膜を形成した後に電極形成等の加工プロセスを経る必要がある場合に優れた耐薬品性にも優れる感光性樹脂組成物であって、しかも、ハゼ折耐性のような信頼性にも優れる絶縁膜等に適用できる感光性樹脂組成物を提供することにある。他の目的は、この感光性樹脂組成物に用いられる重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の製造方法、及びこの製造方法により製造される重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、及びこの感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、上記課題を解決するために、特定の脂環構造を有する重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂を用いた感光性樹脂組成物を用いることが有効であることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] 本発明は、下記一般式（１）で表されるエポキシ（メタ）アクリレート樹脂に対して、（a）ジカルボン酸、トリカルボン酸又はこれらの酸無水物、及び（b）テトラカルボン酸又はその酸二無水物を反応させることを特徴とする重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の製造方法に関する。

[0014] [化1]



ここで、

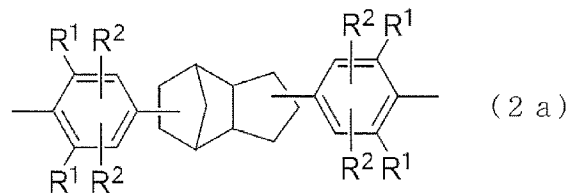
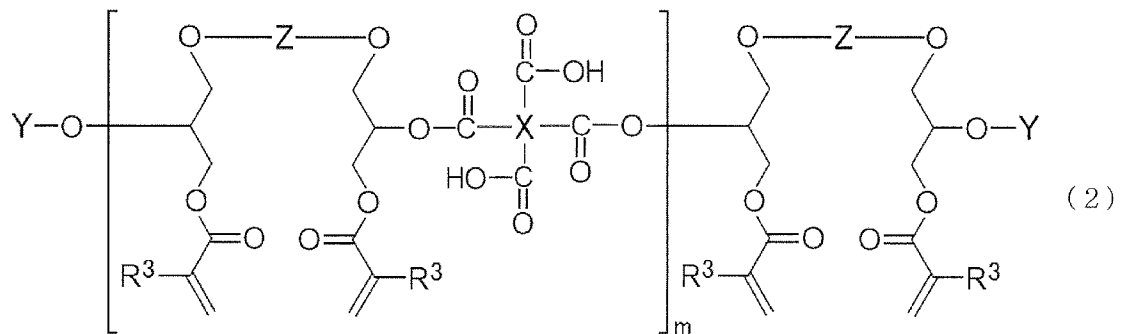
R¹は独立に、炭素数１～８のアルキル基、フェニル基又はアリル基を示し、

R^2 は独立に、水素原子、ジシクロペンテニル基を示し、1以上はジシクロペンテニル基である。

R^3 は水素原子又はメチル基を示す。

[0015] また、本発明の他の実施形態は、上記製造方法で得られる重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂であって、一般式(2)で表される構造を有する重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂に関する。

[0016] [化2]



ここで、

Xは4価のカルボン酸残基を示し、

Yは上記式(3)で表されるカルボキシル基含有基又は水素原子を示し、

Zは上記式(2a)で表される構造を示し、

mは平均値が1～20の数である。

R^1 は炭素数1～8のアルキル基、フェニル基又はアリル基を示し、

R^2 は独立に、水素原子、ジシクロペンテニル基を示し、1以上はジシクロペンテニル基である。

R^3 は水素原子又はメチル基を示す。

Mは $p + 1$ 価のカルボン酸残基を示し、 p は 1 又は 2 である。

[0017] また、本発明の他の実施形態は、

- (A) 上記重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、
- (B) 少なくとも 2 個の重合性不飽和基を有する光重合性モノマー、
- (C) 光重合開始剤、及び
- (D) 溶剤

を必須成分として含有することを特徴とする感光性樹脂組成物に関する。

[0018] また、本発明の他の実施形態は、上記感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物に関する。

発明の効果

[0019] 本発明の特定の脂環構造を有する重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂を用いた感光性樹脂組成物は、アルカリ現像によるパターンニングが可能で、硬化物は低弾性率でありハゼ折特性に優れ、フレキシブルディスプレイやタッチパネル絶縁膜として用いることができる。また、タッチパネル製造プロセス等で絶縁膜を形成した後に電極形成等の加工プロセスを経る必要がある場合に優れた耐薬品性を有する硬化物パターンを得ることができる。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の一実施形態は、一般式 (1) で表されるエポキシ (メタ) アクリレート樹脂に対して、(a) ジカルボン酸、トリカルボン酸又はこれらの酸無水物、及び (b) テトラカルボン酸又はその酸二無水物を反応させる重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の製造方法、及び当該方法で製造される重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂に関する。

[0021] 一般式 (1) において、 R^1 は独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、フェニル基又はアリル基を示す。炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもかまわず、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基等が挙げられるが、これらに限定されな

い。これらの置換基の中では、入手の容易性及び硬化物とするときの反応性の観点から、フェニル基、メチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

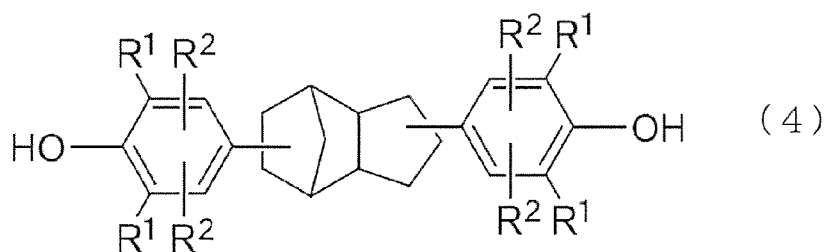
[0022] R^2 は独立に、水素原子、ジシクロペンテニル基を示し、1以上はジシクロペンテニル基である。ジシクロペンテニル基は、ジシクロペンタジエンに由来する基であり、下記式(1a)又は式(1b)で表される。

[化3]



[0023] 上記エポキシ(メタ)アクリレート樹脂の原料は、ジシクロペンタジエン型のエポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸(アクリル酸、メタアクリル酸又は両者を言う。)の反応によって得られる。このエポキシ樹脂は、下記一般式(4)で表されるジフェノール化合物とエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンと反応させてエポキシ化することにより得ることができる。このジフェノール化合物は、2,6-ジ置換フェノール化合物とジシクロペンタジエンとを三フッ化ホウ素・エーテル錯体等の触媒の存在下で反応させることにより、得ることができる。

[化4]



ここで、

R^1 及び R^2 はそれぞれ上記一般式(1)における定義と同義である。

[0024] 上記ジフェノール化合物は、2,6-ジ置換フェノール化合物1モルに対して、ジシクロペンタジエンを好ましくは0.28~2.0モル、より好ましくは0.28~1.0モル、更に好ましくは0.3~0.5モル加え、触媒の存在下で反応させることにより得ることができる。

[0025] 上記2, 6-ジ置換フェノール化合物としては、2, 6-ジメチルフェノール、2, 6-ジエチルフェノール、2, 6-ジプロピルフェノール、2, 6-ジイソプロピルフェノール、2, 6-ジ(n-ブチル)フェノール、2, 6-ジ(t-ブチル)フェノール、2, 6-ジヘキシルフェノール、2, 6-ジシクロヘキシルフェノール、2, 6-ジフェニルフェノール等が挙げられるが、入手の容易性及び硬化物とするときの反応性の観点から、2, 6-ジメチルフェノールが好ましい。

[0026] 2, 6-ジ置換フェノール化合物とジシクロペンタジエンを反応させる際に用いられる酸触媒は、ルイス酸であり、具体的には、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素・フェノール錯体、三フッ化ホウ素・エーテル錯体等の三フッ化ホウ素化合物や、塩化アルミニウム、塩化錫、塩化亜鉛、四塩化チタン、塩化鉄等の金属塩化物や、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸等の有機スルホン酸等であるが、中でも取り扱いの容易さから、三フッ化ホウ素・エーテル錯体が好ましい。酸触媒の使用量は、三フッ化ホウ素・エーテル錯体の場合で、ジシクロペンタジエン100質量部に対して、0.001~20質量部であり、好ましくは0.5~10質量部である。

[0027] 反応方法としては、2, 6-ジ置換フェノール化合物と触媒を反応器に仕込み、ジシクロペンタジエンを1~10時間かけて滴下していく方式がよい。

反応温度としては、50~200℃が好ましく、100~180℃がより好ましく、120~160℃が更に好ましい。反応時間は1~10時間が好ましく、3~10時間がより好ましく、4~8時間が更に好ましい。

[0028] 反応終了後、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを加えて触媒を失活させた後、未反応の2, 6-ジ置換フェノール化合物を減圧回収する。

[0029] その後、反応生成物を分離精製するため、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等の溶媒を加えて溶解し、水洗した後、減圧下で溶媒と未反応原料を回収することにより、目的とするジフェノー

ル化合物を得ることができる。

[0030] なお、反応に際しても、粘度調整等必要に応じてベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロルベンゼン、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溶媒を用いてもよい。

[0031] 上記ジフェノール化合物中に、上記ジシクロペンテニル基が導入されたことを確認する方法としては、質量分析法とFT-IR測定法を用いることができる。

[0032] 質量分析方法を用いる場合、エレクトロスプレー質量分析法（ESI-MS）やフィールドデソープション法（FD-MS）等を用いることができる。GPC等で核体数が異なる成分を分離したサンプルを質量分析法にかけることにより、ジシクロペンテニル基が導入されたことを確認できる。

[0033] FT-IR測定法を用いる場合、テトラヒドロフラン等の有機溶媒に溶解させたサンプルをKRS-5セル上に塗布し、有機溶媒を乾燥させて得られたサンプル薄膜付セルをFT-IRで測定すると、フェノール核におけるC-O伸縮振動に由来するピークが 1210 cm^{-1} 付近に現れ、ジシクロペンテニル基が導入されている場合のみジシクロペンタジエン骨格のオレフィン部位のC-H伸縮振動に由来するピークが 3040 cm^{-1} 付近に現れる。目的のピークの始まりと終わりを直線的につないだものをベースラインとし、ピークの頂点からベースラインまでの長さをピーク高さとしたとき、 3040 cm^{-1} 付近のピーク（ A_{3040} ）と 1210 cm^{-1} 付近のピーク（ A_{1210} ）の比率（ A_{3040}/A_{1210} ）によってジシクロペンテニル基の導入量が定量できる。その比率は大きいほど物性値がよくなることが確認できており、目的の物性を満たすための好ましい比率（ A_{3040}/A_{1210} ）は0.05以上であり、より好ましくは0.1以上である。

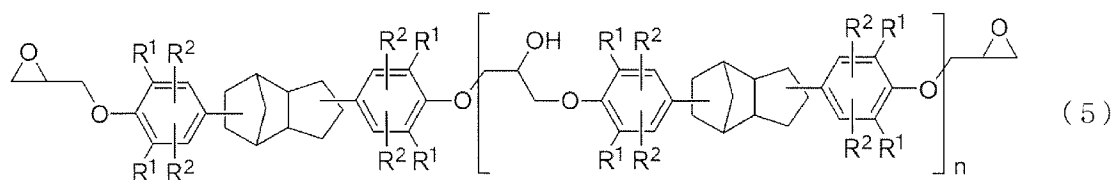
[0034] 上記方法で得られたジフェノール化合物にエピハロヒドリンを反応させることによって、ジシクロペンタジエン型のエポキシ樹脂が得られる。この反応は従来公知の方法に従って行われる。

[0035] 例えば、ジフェノール化合物と、ジフェノール化合物の水酸基に対して過剰モルのエピハロヒドリンとの混合物に、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物を固形又は濃厚水溶液として加え、30～120℃の反応温度で0.5～10時間反応させるか、あるいはジフェノール化合物と過剰モルのエピハロヒドリンにテトラエチルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩を触媒として加え、50～150℃の温度で1～5時間反応して得られるポリハロヒドリンエーテルに水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物を固形又は濃厚水溶液として加え、30～120℃の温度で1～10時間反応させることにより得ることができる。

[0036] 上記反応において、エピハロヒドリンの使用量はジフェノール化合物の水酸基に対して1～10倍モルで、好ましくは2～5倍モルの範囲であり、またアルカリ金属水酸化物の使用量はジフェノール化合物の水酸基に対して0.85～1.1倍モルの範囲である。

[0037] これらの反応で得られたエポキシ樹脂は、未反応のエピハロヒドリンとアルカリ金属のハロゲン化物を含有しているので、反応混合物より未反応のエピハロヒドリンを蒸発除去し、更にアルカリ金属のハロゲン化物を水による抽出、濾別等の方法により除去して、目的とするエポキシ樹脂を得ることができる。このようにして得られたエポキシ樹脂は、ジシクロペンタジエン型のエポキシ樹脂であり、下記一般式(5)で表される。

[0038] [化5]



ここで、

R¹及びR²はそれぞれ上記一般式(1)における定義と同義であり、

nは繰り返し数で、平均値で0～5の数を示す。

[0039] 上記エポキシ樹脂のエポキシ当量(g/eq.)は、244～3700が好ましく、260～2000がより好ましく、270を超え、700未満が

更に好ましい。

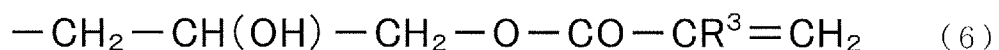
[0040] 得られるエポキシ樹脂の分子量分布は、エポキシ化反応の際のジフェノール化合物とエピハロヒドリンの仕込み比率を変更することにより変更可能であり、エピハロヒドリンの使用量をジフェノール化合物の水酸基に対して等モルに近づけるほど高分子量分布となり、20倍モルに近づけるほど低分子量分布となる。また、得られたエポキシ樹脂に対し、再度ジフェノール化合物を作用させることにより、高分子量化させることも可能である。

但し、本発明の重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の分子量を適切に制御するためには、一般式(5)において、 $n=0$ 体の含有率が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、85%以上であることが更に好ましく、95%以上であることが特に好ましい。また、 n は平均値で0～5の範囲内であり、0～2の範囲内であることが好ましく、0～1の範囲内であることがより好ましく、0～0.5の範囲内であることが特に好ましい。この範囲内であれば、酸二無水物の付加による過剰な分子量の増大を抑制しやすくなる。

[0041] 上記エポキシ樹脂は、(メタ)アクリル酸と反応させて、重合性不飽和基を有するエポキシ(メタ)アクリレート樹脂とする。

エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とは、公知の方法により反応させることができる。例えば、上記エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、等モルの(メタ)アクリル酸を使用するが、すべてのエポキシ基に(メタ)アクリル酸を反応させるため、エポキシ基とカルキシル基の等モルよりも若干過剰に(メタ)アクリル酸を使用してもよい。この反応により、一般式(5)において、グリシジル基を下記式(6)で表される基に置換されたエポキシ(メタ)アクリレート樹脂が得られる。

[0042] [化6]



ここで、

R³は上記一般式（１）における定義と同義である。

[0043] この反応で使用する溶媒及び触媒や、その他の反応条件は特に制限されない。例えば、溶媒としては、水酸基を持たず、反応温度より高い沸点を有する溶媒を用いることが好ましい。このような溶媒の例には、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、ジグリム、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の高沸点のエーテル系又はエステル系の溶媒、更にはシクロヘキサノン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶媒等がある。

上記触媒の例には、テトラエチルアンモニウムブロマイド及びトリエチルベンジルアンモニウムクロライド等を含むアンモニウム塩、ならびにトリフェニルホスフィン、トリス（２、６－ジメトキシフェニル）ホスフィン等のホスフィン類等の公知の触媒が含まれる。

[0044] この反応により一般式（１）で表されるエポキシ（メタ）アクリレート樹脂が得られる。このエポキシ（メタ）アクリレート樹脂には、副反応に由来する副生物や、原料の合成中に含まれる副生物に由来する副生物が含まれるが、これらを精製除去して使用してもよく、製品の品質又は用途に支障を与えない範囲であれば、副生物の一部が残った状態で使用してもよい。

[0045] 上記エポキシ（メタ）アクリレート樹脂に、カルボン酸類を反応させて重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

カルボン酸類としては、（a）ジカルボン酸類又はトリカルボン酸類と、（b）テトラカルボン酸類が使用される。ジカルボン酸類又はトリカルボン酸類としては、ジカルボン酸又はトリカルボン酸であっても、これらの酸無水物であってもよいが、反応性の点で酸無水物が適する。同様に、テトラカルボン酸類としては、テトラカルボン酸であっても、これらの酸二無水物であってもよいが、反応性の点で酸二無水物が適する。

[0046] 上記（a）ジカルボン酸、トリカルボン酸又はこれらの酸無水物の例には、飽和鎖式炭化水素ジカルボン酸若しくはトリカルボン酸又はこれらの酸無

水物、飽和環式炭化水素ジカルボン酸若しくはトリカルボン酸又はこれらの酸無水物、不飽和炭化水素ジカルボン酸若しくはトリカルボン酸又はこれらの酸無水物、芳香族炭化水素ジカルボン酸若しくはトリカルボン酸又はこれらの酸無水物等が含まれる。なお、これらのジカルボン酸若しくはトリカルボン酸又はこれらの酸無水物の各炭化水素残基（カルボキシル基を除いた構造）は、更にアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基等の置換基により置換されていてもよい。

[0047] 飽和鎖式炭化水素ジカルボン酸又はトリカルボン酸の例には、コハク酸、アセチルコハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、シトラリಂಗ酸、マロン酸、グルタル酸、クエン酸、酒石酸、オキシグルタル酸、ピメリン酸、セバシン酸、スベリン酸、及びジグリコール酸等が含まれる。飽和環式炭化水素ジカルボン酸又はトリカルボン酸の例には、ヘキサヒドロフタル酸、シクロブタンジカルボン酸、シクロペンタンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、及びヘキサヒドロトリメリット酸等が含まれる。不飽和炭化水素ジカルボン酸又はトリカルボン酸の例には、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、及びクロレンド酸等が含まれる。芳香族炭化水素ジカルボン酸又はトリカルボン酸の例には、フタル酸及びトリメリット酸等が含まれる。これらのジカルボン酸又はトリカルボン酸の酸無水物も使用することができる。これらのうちで、コハク酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロトリメリット酸、フタル酸及びトリメリット酸又はこれらの無水物が好ましく、コハク酸、イタコン酸及びテトラヒドロフタル酸又はこれらの酸無水物がより好ましい。

[0048] 上記（b）テトラカルボン酸又はその酸二無水物の例には、鎖式炭化水素テトラカルボン酸又はその酸二無水物、脂環式テトラカルボン酸又はその酸二無水物、及び芳香族多価カルボン酸又はその酸二無水物等が含まれる。なお、これらのテトラカルボン酸又はその酸二無水物の各炭化水素残基（カルボキシル基を除いた構造）は、更にアルキル基、シクロアルキル基、芳香族基等の置換基により置換されていてもよい。

[0049] 具体的なテトラカルボン酸としては、鎖式炭化水素テトラカルボン酸の例にはブタンテトラカルボン酸、ペンタンテトラカルボン酸、及びヘキサントテトラカルボン酸等が含まれる。脂環式テトラカルボン酸の例には、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサントテトラカルボン酸、シクロヘプタンテトラカルボン酸、及びノルボルナンテトラカルボン酸等が含まれる。芳香族多価カルボン酸の例には、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、及びビフェニルエーテルテトラカルボン酸等が含まれる。これらのテトラカルボン酸化合物の酸二無水物も使用することができる。

[0050] 上記反応に使用される (a) ジカルボン酸、トリカルボン酸又はこれらの酸無水物のカルボキシル基 (酸無水物基は2モルのカルボキシル基と計算) と、(b) テトラカルボン酸又はその酸二無水物のカルボキシル基 (酸無水物基は2モルのカルボキシル基と計算) とのモル比 (a) / (b) は、0.01~0.5が好ましく、0.02~0.3がより好ましく、0.03以上0.1未満が更に好ましい。モル比 (a) / (b) が上記範囲であれば、良好な光パターンニング性を有する感光性樹脂組成物とするための最適分子量が得られやすくなる。なお、モル比 (a) / (b) が小さいほどアルカリ溶解性が大となり、分子量が大となる傾向がある。

[0051] 上記の重合性不飽和基を含有するエポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (c) とカルボン酸成分 (a) 及び (b) とを反応させる比率については、好ましくは、化合物の末端がカルボキシル基となるように、各成分 (c) : (a) : (b) = 1 : 0.2~1.0 : 0.01~1.0、好ましくは1 : 0.2~0.4 : 0.4~0.8となるように定量的に反応させることが望ましい。この場合、エポキシ (メタ) アクリレート樹脂に対する酸成分の総量のモル比 (c) / [(a) / 2 + (b)] = 0.5~1.0となるように定量的に反応させることが望ましい。このモル比が0.5未満の場合は、アルカリ可溶性樹脂の末端が酸無水物となり、また、未反応酸二無水物の含有量が増大してアルカリ可溶性樹脂組成物の経時安定性低下が懸念される。一方、

モル比が1.0を超える場合は、未反応の重合性不飽和基を含有する水酸基含有化合物の含有量が増大してアルカリ可溶性樹脂組成物の経時安定性低下が懸念される。(a)、(b)及び(c)の各成分のモル比はアルカリ可溶性樹脂の酸価、分子量を調整する目的で、上述の範囲で任意に変更できる。

また別の観点からの好ましい態様は、エポキシ(メタ)アクリレート樹脂(c)の水酸基1モルに対して、カルボン酸成分[(a)+(b)]のカルボキシル基(酸無水物基は2モルのカルボキシル基と計算)の総量が0.1~1.0モル、好ましくは0.5~1.0モルとなるように定量的に反応させることである。

[0052] 上記(a)ジカルボン酸、トリカルボン酸又はこれらの酸無水物、及び(b)テトラカルボン酸又はその酸二無水物との反応は、例えば、トリエチルアミン、臭化テトラエチルアンモニウム及びトリフェニルホスフィン等の触媒の存在下、90~130℃で加熱して、攪拌して反応させることができる。

[0053] 上述した製造方法で製造される重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂は、酸価が30~200mg KOH/gであることが好ましく、50~150mg KOH/gであることがより好ましい。上記酸化が30mg KOH/gより小さいとアルカリ現像時に残渣が残りやすくなり、200mg KOH/gを超えるとアルカリ現像液の浸透が早くなり過ぎ、剥離現像が起きることがある。

[0054] 上述した製造方法においては、製造される重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の粘度を低くする観点から、一般式(5)において、 $n=0$ 体の含有率が50%以上であることが好ましく、70%以上であることがより好ましく、85%以上であることが更に好ましく、95%以上であることが特に好ましい。また、 n は平均値で0~5の範囲内であり、0~2の範囲内であることが好ましく、0~1の範囲内であることがより好ましく、0~0.5の範囲内であることが特に好ましい。

[0055] また、上述した製造方法で製造される重合性不飽和基含有アルカリ可溶性

樹脂は、加水分解性ハロゲン含有量が0.2質量%以下であることが好ましい。加水分解性ハロゲン含有量が0.2質量%以下だと、加水分解性ハロゲンによる硬化反応の阻害が生じにくく、硬化物の物性、特に絶縁信頼性が低下しにくいため、電気・電子分野での用途に好ましい。加水分解性ハロゲン含有量は、0.1質量%以下であることが好ましく、0.05質量%以下であることがより好ましい。

[0056] 上述した製造方法では、例えば一般式(5)において、 $n=0$ であるとき、上記一般式(1)で表されるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂が得られ、更に上記一般式(2)で表される構造を有する重合性不飽和基含有アルカリ可用性樹脂が製造される。

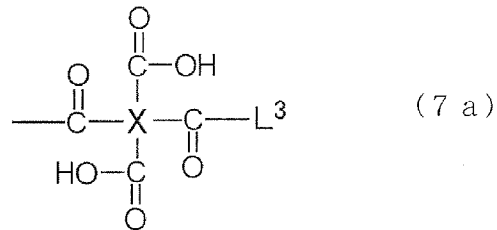
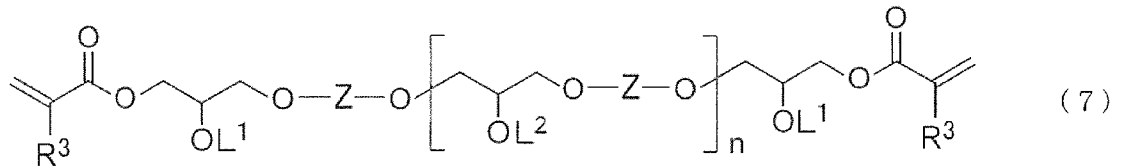
本発明の重合性不飽和基含有アルカリ可用性樹脂は、一般式(2)で表される構造の樹脂だけではなく、上記製造方法の各段階で生じる重合度が異なる樹脂又はこれに由来する樹脂が含まれる樹脂であることもできる。

一般式(2)において、 m は1~20の数であるが、平均値として、1.5~10の範囲が好ましく、2~5の範囲がより好ましい。

[0057] ところで、上記の製法で得られるエポキシ樹脂には、一般式(5)における $n=1$ 以上の成分も含まれることがある。これら $n=1$ 以上のエポキシ樹脂から得られるエポキシ(メタ)アクリレート樹脂には水酸基が3個以上含まれるため、無水物との反応、特に(b)テトラカルボン酸又はその酸二無水物との反応によって、高分子量化の制御が難しくなる恐れがある。なお、この重合性不飽和基含有アルカリ可用性樹脂は下記式(7)で表される。この重合性不飽和基含有アルカリ可用性樹脂は様々な分子量のオリゴマーの混合物であり、下記式(7a)の L^3 は他分子の L^1 又は L^2 のいずれかとして結合するため、上記一般式(2)以外の構造で高分子化が進む。しかし、上述したエポキシ樹脂の $n=0$ 体の含有量の範囲内であれば、これらの成分が含有していても本願発明の効果に影響は及ぼさない。

[0058]

[化7]



ここで、

R^3 は上記一般式（１）における定義と同義であり、

X 及び Z はそれぞれ上記一般式（２）における定義と同義であり、

n は上記一般式（５）における定義と同義であり、

L^1 及び L^2 は独立に、水素原子、上記式（７a）又は式（３）のいずれかであるが、全てが水素原子ではない。式（３）は上記式（２）におけるものと同じである。

L^3 は他分子の L^1 又は L^2 として結合する。

[0059] [感光性樹脂組成物]

本発明の感光性樹脂組成物は、下記（A）～（D）成分を含む。

（A）一般式（２）で表される構造を有する重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、

（B）少なくとも２個の重合性不飽和基を有する光重合性モノマー、

（C）光重合開始剤、及び

（D）溶剤

[0060] （B）少なくとも２個の重合性不飽和基を有する光重合性モノマーの例には、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ

(メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラメチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタントリ (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テトラ (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、ソルビトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、又はジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ソルビトールヘキサ (メタ) アクリレート、フォスファゼンのアルキレンオキサイド変性ヘキサ (メタ) アクリレート、及びカプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等を含む (メタ) アクリル酸エステル類、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール等を含む多価アルコール類、フェノールノボラック等の多価フェノール類のビニルベンジルエーテル化合物、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物類の付加重合体等が含まれる。重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の分子どうしの架橋構造を形成する必要がある場合には、3 個以上の重合性不飽和基を有する光重合性モノマーを用いることがより好ましい。これらの光重合性モノマーは、単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。なお、(B) 少なくとも 2 個の重合性不飽和基を有する光重合性モノマーは遊離のカルボキシ基を有しない。

[0061] (B) 成分の配合割合は、(A) 成分 100 質量部に対して 5 ~ 400 質量部であるのがよく、好ましくは 10 ~ 150 質量部であるのがよい。(B) 成分の配合割合が (A) 成分 100 質量部に対して 400 質量部より多いと、光硬化後の硬化物が脆くなり、また、未露光部において塗膜の酸価が低いためにアルカリ現像液に対する溶解性が低下し、パターンエッジがぎざつきシャープにならないといった問題が生じる。一方、(B) 成分の配合割合が (A) 成分 100 質量部に対して 5 質量部よりも少ないと、樹脂に占める

光反応性官能基の割合が少なく架橋構造の形成が十分でなく、更に、樹脂成分における酸価が高いために、露光部におけるアルカリ現像液に対する溶解性が高くなることから、形成されたパターンが目標とする線幅より細くなったり、パターンの欠落が生じや易くなるといった問題が生じる恐れがある。

[0062] (C) 光重合開始剤の例には、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、及びp-tert-ブチルアセトフェノン等を含むアセトフェノン類、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、及びp, p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン等を含むベンゾフェノン類、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、及びベンゾインイソブチルエーテル等を含むベンゾインエーテル類、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-フェニルビイミダゾール、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)ビイミダゾール、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルビイミダゾール、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルビイミダゾール、及び2, 4, 5-トリアリールビイミダゾール等を含むビイミダゾール系化合物類、2-トリクロロメチル-5-スチリル-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-(p-シアノスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、及び2-トリクロロメチル-5-(p-メトキシスチリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等を含むハロメチルジアゾール化合物類、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-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)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシスチリル)-4, 6-ビス(ト

リクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、2 - (3, 4, 5-トリメトキシスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン、及び2 - (4-メチルチオスチリル) - 4, 6-ビス(トリクロロメチル) - 1, 3, 5-トリアジン等を含むハロメチル-s-トリアジン系化合物類、1, 2-オクタジオン、1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - , 2 - (O-ベンゾイルオキシム)、1 - (4-フェニルスルファニルフェニル) ブタン-1, 2-ジオン-2-オキシム-O-ベンゾアート、1 - (4-メチルスルファニルフェニル) ブタン-1, 2-ジオン-2-オキシム-O-アセタート、1 - (4-メチルスルファニルフェニル) ブタン-1-オンオキシム-O-アセタート、エタノン、1 - [9-エチル-6 - (2-メチルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] - , 1 - (O-アセチルオキシム)、メタノン、(9-エチル-6-ニトロ-9H-カルバゾール-3-イル) [4 - (2-メトキシ-1-メチルエトキシ) - 2-メチルフェニル] - , O-アセチルオキシム、メタノン、(2-メチルフェニル) (7-ニトロ-9, 9-ジプロピル-9H-フルオレン-2-イル) - , アセチルオキシム、エタノン、1 - [7 - (2-メチルベンゾイル) - 9, 9-ジプロピル-9H-フルオレン-2-イル] - , 1 - (O-アセチルオキシム)、及びエタノン、1 - (-9, 9-ジブチル-7-ニトロ-9H-フルオレン-2-イル) - , 1-O-アセチルオキシム等を含むO-アシルオキシム系化合物類、ベンジルジメチルケタール、チオキサンソン、2-クロロチオキサンソン、2, 4-ジエチルチオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、及び2-イソプロピルチオキサンソン等を含むイオウ化合物、2-エチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1, 2-ベンズアントラキノ、2, 3-ジフェニルアントラキノ等のアントラキノ類、アゾビスイソブチルニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、及びクメンパーオキシド等を含む有機過酸化物、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、及び2-メルカプトベンゾチアゾール等を含むチオール化合物等が含まれる。これらの光重合開始剤は、単独で用いて

もよいし、2種以上を併用してもよい。なお、本発明でいう光重合開始剤とは、増感剤を含む意味で使用される。

[0063] また、(C) 光重合開始剤として、それ自体では光重合開始剤や増感剤として作用しないが、組み合わせて用いることにより、光重合開始剤や増感剤の能力を増大させ得るような化合物を添加することもできる。そのような化合物の例には、ベンゾフェノンと組み合わせて使用すると効果のあるトリエタノールアミン及びトリエチルアミン等の第3級アミン等が含まれる。

[0064] (C) 成分の配合割合は、(A) 成分と(B) 成分の合計100質量部を基準として0.1～30質量部であるのがよく、好ましくは1～25質量部であるのがよい。(C) 成分の配合割合が0.1質量部未満の場合には、光重合の速度が遅くなって、感度が低下し、一方、30質量部を超える場合には、感度が強すぎて、パターン線幅がパターンマスクに対して太った状態になり、マスクに対して忠実な線幅が再現できない、又は、パターンエッジがぎざつきシャープにならないといった問題が生じる恐れがある。

[0065] (D) 溶剤の例には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、3-メトキシ-1-ブタノール、エチレングリコールモノブチルエーテル、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、及びジアセトンアルコール等を含むアルコール類、 α -又は β -テルピネオール等を含むテルペン類等、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、及びN-メチル-2-ピロリドン等を含むケトン類、トルエン、キシレン、及びテトラメチルベンゼン等を含む芳香族炭化水素類、セロソルブ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、カルビト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、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、及びトリエチレングリコールモノエチルエーテル等を含むグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メトキシ-3-ブチルアセテート、セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトール

ルアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、及びプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等を含むエステル類等が含まれる。これらの溶剤は、単独で用いてもよいし、塗布性等の特性を充足させるために2種以上を併用してもよい。

[0066] また、上記感光性樹脂組成物には、必要に応じて硬化促進剤、熱重合禁止剤及び酸化防止剤、可塑剤、充填材、レベリング剤、消泡剤、カップリング剤、界面活性剤、着色剤等の添加剤を配合することができる。硬化促進剤としては、例えばエポキシ樹脂に通常適用される硬化促進剤、硬化触媒、潜在性硬化剤等として知られる公知の化合物を利用でき、三級アミン、四級アンモニウム塩、三級ホスフィン、四級ホスホニウム塩、ホウ酸エステル、ルイス酸、有機金属化合物、イミダゾール類、ジアザビシクロ系化合物等が含まれる。熱重合禁止剤及び酸化防止剤の例には、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、*t*-ブチルカテコール、フェノチアジン、ヒンダードフェノール系化合物、リン系熱安定剤等が含まれる。可塑剤の例には、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、及びリン酸トリクレジル等が含まれる。充填材の例には、ガラスファイバー、シリカ、マイカ、及びアルミナ等が含まれる。レベリング剤及び消泡剤の例には、シリコーン系、フッ素系、及びアクリル系の化合物等が含まれる。カップリング剤の例には、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(グリシジルオキシ)プロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(フェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤等が含まれる。界面活性剤の例には、フッ素系界面活性剤、及びシリコーン系界面活性剤等が含まれる。着色剤としては、公知の顔料や染料などを制限なく用いることができる。

[0067] 上記感光性樹脂組成物は、(E) 2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ

樹脂を（Ａ）～（Ｄ）に加えて用いることもできる。このようなエポキシ樹脂の例には、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、多価アルコールのグリシジルエーテル、多価カルボン酸のグリシジルエステル、（メタ）アクリル酸グリシジルをユニットとして含む重合体、３，４－エポキシシクロヘキサンカルボン酸〔（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル〕に代表される脂環式エポキシ樹脂、２，２－ビス（ヒドロキシメチル）－１－ブタノールの１，２－エポキシ－４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物（例えば「ＥＨＰＥ３１５０」、株式会社ダイセル製）、フェニルグリシジルエーテル、ｐ－ブチルフェノールグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルイソシアヌレート、エポキシ化ポリブタジエン（例えば「ＮＩＳＳＯ－ＰＢ・ＪＰ－１００」、日本曹達株式会社製）、シリコーン骨格を有するエポキシ樹脂が含まれる。これらの成分は、エポキシ当量が１００～３００ｇ／ｅｑであり、かつ、数平均分子量が１００～５０００の化合物であることが好ましい。（Ｅ）成分は１種類の化合物のみを用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。アルカリ可溶性樹脂の架橋密度を上げる必要がある場合は、エポキシ基を少なくとも２個以上を有する化合物が好ましい。

[0068] （Ｅ）のエポキシ樹脂を使用する場合の添加量は、（Ａ）成分と（Ｂ）成分の合計１００質量部に対して１０～４０質量部であることが好ましい。ここで、エポキシ樹脂を添加する１つの目的としては、硬化膜の信頼性を高めるためにパターンニング後硬化膜を形成した際に残存するカルボキシル基の量を少なくすることがあり、この目的の場合はエポキシ樹脂の添加量が１０質量部より少ないと、例えば絶縁膜として使用する際の耐湿信頼性が確保できないおそれがある。また、エポキシ樹脂の配合量が４０質量部より多い場合は、感光性樹脂組成物中の樹脂成分における感光性基の量が減少して、パ

ターニングするための感度が十分に得られなくなるおそれがある。

[0069] 上記感光性樹脂組成物は、上記（Ａ）～（Ｄ）成分又は（Ａ）～（Ｅ）成分を主成分として含有する。上記固形分中に、（Ａ）～（Ｃ）及び（Ｅ）成分が合計で７０質量％、好ましくは８０質量％以上含まれることが望ましい。（Ｄ）溶剤の量は、目標とする粘度によって変化するが、感光性樹脂組成物中に６０～９０質量％の範囲で含まれるようにするのがよい。

[0070] [硬化物]

上記感光性樹脂組成物は、例えば、基板等に塗布し、乾燥し、光（紫外線、放射線等を含む）を照射（露光）し、これを硬化させることにより、硬化物（塗膜）とすることができる。このとき、フォトマスク等を使用して光が当たる部分と当たらない部分とを設けて、光が当たる部分だけを硬化させ、他の部分をアルカリ溶液で溶解させれば、所望のパターンの硬化物（塗膜）が得られる。

[0071] 具体的には、感光性樹脂組成物を基板に塗布する際には、公知の溶液浸漬法、スプレー法、ローラーコーター機、ランドコーター機、スリットコート機やスピナー機を用いる方法等の何れの方法をも採用することができる。

[0072] これらの方法によって、感光性樹脂組成物を所望の厚さに塗布した後、溶剤を除去する（プレベーク）ことにより、被膜が形成される。プレベークは、オープン及びホットプレート等による加熱、真空乾燥、ならびにこれらの組み合わせることによって行われる。プレベークにおける加熱温度及び加熱時間は使用する溶剤に応じて適宜選択され、例えば８０～１２０℃の温度で１～１０分間行われる。

[0073] 露光に使用される放射線の例には、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線及びＸ線等が含まれるが、波長が２５０～４５０nmの範囲にある放射線が好ましい。

[0074] アルカリ現像は、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、ジエタノールアミン、及びテトラメチルアンモニウムヒドロキシド等の水溶液を現像液として用いて行うことができる。これらの現像液は樹脂層の

特性に合わせて選択されるが、必要に応じて界面活性剤を添加してもよい。現像は、20～35℃の温度で行うことが好ましい。市販の現像機や超音波洗浄機等を用いることで、微細な画像を精密に形成することができる。なお、アルカリ現像後は、通常、水洗する。現像処理法の例には、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、及びパドル（液盛り）現像法等が含まれる。

[0075] このようにして現像した後、180～250℃の温度及び20～100分の条件で熱処理（ポストバーク）が行われる。このポストバークは、パターンニングされた塗膜と基板との密着性を高めるため等の目的で行われる。ポストバークは、プレバークと同様に、オープン及びホットプレート等により加熱することによって行われる。

[0076] その後、熱により重合又は硬化（両者を合わせて硬化ということがある）を完結させて、絶縁膜等の硬化膜を得ることができる。このときの硬化温度は160～250℃の範囲が好ましい。

[0077] 上記硬化物は、ソルダーレジスト層、メッキレジスト層、エッチングレジスト層等のレジスト層、多層プリント配線板等の層間絶縁層、ガスバリア用のフィルム、レンズ及び発光ダイオード（LED）等の半導体発光素子用の封止材、塗料やインキのトップコート、プラスチック類のハードコート、金属類の防錆膜等にも用いることができる。

実施例

[0078] 以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例において、特に断りがない限り「部」は質量部を表し、「%」は質量%を表す。また、合成例における樹脂の評価は、断りのない限り以下のとおりに行った。

[0079] [固形分濃度]

合成例（及び比較合成例）中で得られた樹脂溶液、感光性樹脂組成物等の1gをガラスフィルター〔質量：W0（g）〕に含浸させて秤量し〔W1（g）〕、160℃にて2hr加熱した後の質量〔W2（g）〕から次式より

求めた。

$$\text{固形分濃度 (質量\%)} = 100 \times (W2 - W0) / (W1 - W0)$$

[0080] [酸価]

樹脂溶液をジオキサンに溶解させ、電位差滴定装置（平沼産業（株）製 COM-1600）を用いて、0.1N-KOH水溶液で滴定して、固形分1gあたりに必要となったKOHの量を酸価とした。

[0081] [分子量]

ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー（GPC）（東ソー（株）製 HLC-8220GPC、溶媒：テトラヒドロフラン、カラム：TSK gel SuperH-2000（2本）+TSK gel SuperH-3000（1本）+TSK gel SuperH-4000（1本）+TSK gel SuperH-5000（1本）（東ソー（株）製）、温度：40℃、速度：0.6mL/min）にて測定し、標準ポリスチレン（東ソー（株）製 PS-オリゴマーキット）換算値として重量平均分子量（Mw）を求めた値である。

[0082] [IR]

フーリエ変換型赤外分光光度計（Perkin Elmer Precisely製、Spectrum One FT-IR Spectrometer 1760X）を用い、セルにはKRS-5を使用し、THFに溶解させたサンプルをセル上に塗布、乾燥させた後、波数650～4000cm⁻¹の吸光度を測定した。

[0083] [ESI-MS]

質量分析計（島津製作所製、LCMS-2020）を用い、移動相としてアセトニトリルと水を用い、アセトニトリルに溶解させたサンプルを測定することにより、質量分析を行った。

[0084] 合成例1

攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、滴下ロート、及び冷却管を備えたガラス製セパラブルフラスコからなる反応装置に、2,6-キシレノール970

部、47%BF₃エーテル錯体14.5部を仕込み、攪拌しながら70℃に加温した。同温度に保持しながら、ジシクロペンタジエン300部(2,6-キシレノールに対し0.29倍モル)を2時間で滴下した。更に125~135℃の温度で6時間反応し、水酸化カルシウム2.3部を加えた。更に10%のシュウ酸水溶液4.6部を添加した。その後、160℃まで加温して脱水した後、5mmHgの減圧下、200℃まで加温して未反応の原料を蒸発除去した。MIBK1000部を加えて生成物を溶解し、80℃の温水400部を加えて水洗し、下層の水槽を分離除去した。その後、5mmHgの減圧下、160℃に加温してMIBKを蒸発除去して、一般式(4)に係る赤褐色のフェノール樹脂を540部得た。水酸基当量は213であり、軟化点は71℃であり、FT-IR測定による吸収比(A_{3040}/A_{1210})は0.11であった。ESI-MS(ネガティブ)によるマスペクトルを測定したところ、 $M^- = 253$ 、 375 、 507 、 629 が確認された。これらFT-IR測定の吸収比とESI-MS測定により、少なくとも一般式(4)のR²としてのジシクロペンテニル基の導入を確認することができる。

[0085] 合成例1と同様の反応装置に、得られたフェノール樹脂250部、エピクロロヒドリン544部とジエチレングリコールジメチルエーテル163部を加えて65℃に加温した。125mmHgの減圧下、63~67℃の温度に保ちながら、49%水酸化ナトリウム水溶液108部を4時間で滴下した。この間、エピクロロヒドリンは水と共沸させて、流出してくる水は順次系外へと除去した。反応終了後、5mmHg、180℃になる条件でエピクロロヒドリンを回収し、MIBK948部を加えて生成物を溶解した。その後、263部の水を加えて副生した食塩を溶解し、静置して下層の食塩水を分離除去した。リン酸水溶液にて中和した後、水洗液が中性になるまで樹脂溶液を水洗し、ろ過した。5mmHgの減圧下、180℃に加温して、MIBKを留去し、一般式(5)に係る赤褐色透明の2,6-キシレノール・ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂を298部得た。エポキシ当量は282、全塩素含有量980ppm、室温半固形の樹脂であり、一般式(5)のn(平

均値)は0.05であった。

[0086] 合成例1と同様の反応装置に、得られた2,6-キシレノール・ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂282部を63部のPGMEAに溶解し、更にアクリル酸72部、トリフェニルホスフィン3.5部、ハイドロキノン0.1部を加えて、空気を吹きこみながら、110℃で8時間反応させた後、PGMEA293部加えて、エポキシアクリレート樹脂(DPXLEA)のPGMEA溶液を得た。得られた樹脂溶液の固形分濃度は50%であった。なお、得られたDPXLEAについて、前記の方法でGPC測定を行ったところ、 $n=0$ 体含有量は95面積%、 $n=1$ 体及び $n=2$ 体の合計の含有量は5面積%であった。

[0087] また、実施例及び比較例で使用する略号は次のとおりである。

DPXLEA：上記合成例1で得られたエポキシアクリレート樹脂

BPAEA：ビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量182)とアクリル酸の反応物(エポキシ基とカルボキシル基の等当量反応物)

BPDA：3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物

THPA：1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物

TEAB：臭化テトラエチルアンモニウム

MI BK：メチルイソブチルケトン

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

[0088] 実施例1

攪拌機、温度調節装置、還流冷却器、及び空気導入装置を備えた反応容器に、DPXLEAの50%PGMEA溶液を450部、BPDAを49部、THPAを25部、TEABを0.69部、PGMEAを20部仕込み、120~125℃で加熱下に6時間攪拌し、アルカリ可溶性樹脂(A1)を得た。得られた樹脂の固形分濃度は55%、酸価(固形分換算)は92mg KOH/g、及び分子量(Mw)は3600であった。

[0089] 比較例1

実施例1と同様の装置に、BPAEAの50%PGMEA溶液を291部

、ジメチロールプロピオン酸を4部、1,6-ヘキサンジオールを11.8部、及びPGMEAを84部仕込み、45℃に昇温した。次に、イソホロンジイソシアネート61.8部をフラスコ内の温度に注意しながら滴下した。滴下終了後、75～80℃の加熱下で6時間攪拌した。更に、THPAを21部仕込み、90～95℃の加熱下で6時間攪拌し、アルカリ可溶性樹脂溶液(HA1)を得た。得られた樹脂の固形分濃度は66.5%、酸価(固形分換算)は38.4mg KOH/g、及び分子量(Mw)は12220であった。

[0090] 次に、感光性樹脂組成物及び硬化物に係る実施例及び比較例に基づいて、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで、以降の実施例及び比較例で用いた原料及び略号は以下のとおりである。

[0091] A1：上記実施例1で得られたアルカリ可溶性樹脂

HA1：上記比較例1で得られたアルカリ可溶性樹脂

HA2：クレゾールノボラック型酸変性エポキシアクリレート樹脂の68.9%PGMEA溶液(CCR-1172、日本化薬株式会社製)

B：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

C1：イルガキュアー184(BASF社製)

C2：4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)

D：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

E：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、YDCN-700-3、エポキシ当量203g/eq.、軟化点73℃)

[0092] 上記の配合成分を表1に示す割合で配合して、実施例2及び比較例2～3の感光性樹脂組成物を調製した。尚、表1中の数値はすべて質量部を表す。

[0093]

[表1]

成分	実施例2	比較例2	比較例3
A1	38.9		
HA1		43.8	
HA2			42.3
B	12.5	12.5	12.5
C1	1.3	1.3	1.3
C2	0.2	0.2	0.2
D	27.6	35.9	37.4
E	6.3	6.3	6.3

[0094] 表1に示した感光性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて125mm×125mmのガラス基板上にポストベーク後の膜厚が30 μ mとなるように塗布し、110℃で5分間プリベークして塗布板を作成した。その後、パターン形成用のフォトマスクを通して500W/cm²の高圧水銀ランプで波長365nmの紫外線を照射し、露光部分の光硬化反応を行った。次に、この露光済み塗布板を0.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液、23℃のシャワー現像にてパターンが現われ始めた時間から更に30秒間の現像を行い、更にスプレー水洗を行い、塗膜の未露光部を除去した。その後、熱風乾燥機を用いて230℃、30分間加熱硬化処理を行って、実施例2及び比較例2～3に係る硬化膜を得た。

[0095] 上記の条件で得られた硬化膜について次に示す評価を行った。なお、膜厚試験、アルカリ耐性試験、酸耐性試験用の硬化膜の作成時にはフォトマスクを通さない全面露光後、現像、水洗、加熱硬化処理を行った。

[0096] （膜厚）

塗布した膜の一部を削り、触針式段差形状測定装置（ケーエルエー・テック（株）製 商品名P-10）を用いて測定した。

[0097] （密着性）

硬化膜付きガラス基板の膜上に少なくとも100個の碁盤目状になるようにクロスカットを入れて、次いでセロハンテープを用いてピーリング試験を行い、碁盤目の状態を目視によって評価した。

◎：全く剥離がみられないもの

○：僅かに塗膜に剥離が確認できるもの

△：一部塗膜に剥離が確認できるもの

×：膜が殆ど剥離してしまうもの

[0098] (アルカリ耐性)

硬化膜付きガラス基板を、2-アミノエタノール30質量部、グリコールエーテル70質量部の混合液の80℃に保持した溶液に浸漬し、10分後に引き上げて純水で洗浄、乾燥して、薬品浸漬したサンプルを作成して、密着性を評価した。

[0099] (酸耐性)

硬化膜付きガラス基板を、王水（塩酸：硝酸＝7：3）の50℃に保持した溶液に浸漬し、10分後に引き上げて純水で洗浄、乾燥して、薬品浸漬したサンプルを作成して、密着性を評価した。

[0100] (折り曲げ試験)

表1に示した感光性樹脂組成物を、スピンコーターを用いて125mm×125mmの剥離フィルムを貼ったガラス基板上にポストバーク後の膜厚が30μmとなるように塗布し、110℃で5分間プリバークして塗布板を作成した。その後、パターン形成用のフォトマスクを通して500W/cm²の高圧水銀ランプで波長365nmの紫外線を照射し、露光部分の光硬化反応を行った。次に、この露光済み塗板を0.8%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）水溶液、23℃のシャワー現像にてパターンが現われ始めた時間から更に30秒間の現像を行い、更にスプレー水洗を行い、塗膜の未露光部を除去した。その後、熱風乾燥機を用いて230℃、30分間加熱硬化処理を行い、得られたパターンを剥離フィルムから剥がして実施例2及び比較例2～3に係るフィルムを得た。

[0101] 上記の条件で得られたフィルムを半分に折り曲げた後に、折り目の頭頂部を上にして押し広げた。この試験を繰り返し、クラックや破断が観察された回数で評価した。

[0102] [表2]

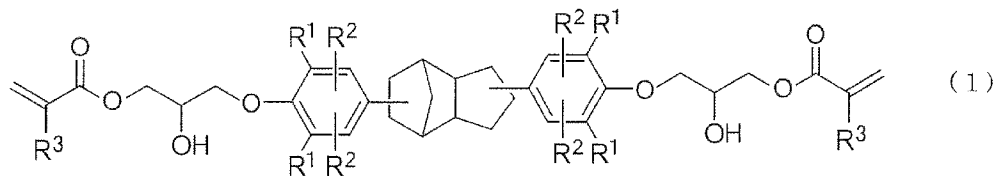
	実施例2	比較例2	比較例3
膜厚(μm)	30.2	30.1	30.1
密着性	◎	◎	◎
アルカリ耐性	◎	×	○
酸耐性	◎	×	○
折り曲げ試験(回)	5	5	2

[0103] 実施例2と比較例2～3の結果から、本発明の重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物を用いると、アルカリ現像による解像度に優れるパターンニングが可能であって、耐薬品性にも優れ、しかも、ハゼ折耐性のような信頼性にも優れる硬化膜を製造できることがわかる。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるエポキシ（メタ）アクリレート樹脂と、ジカルボン酸、トリカルボン酸又はこれらの酸無水物、及びテトラカルボン酸又はその酸二無水物とを反応させることを特徴とする重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂の製造方法。

[化1]



ここで、

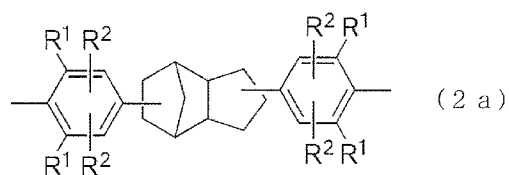
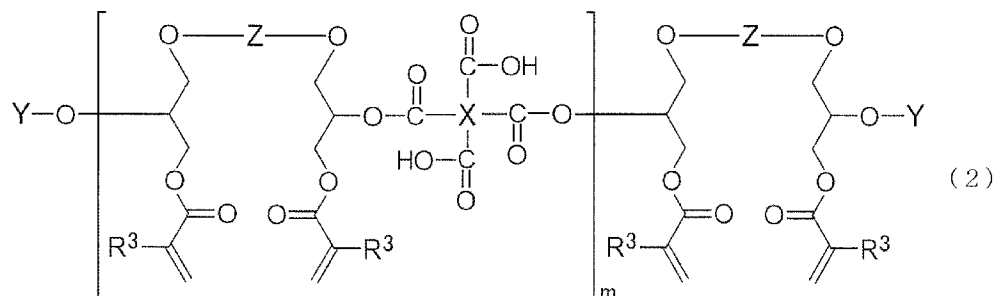
R¹は独立に、炭素数１～８のアルキル基、フェニル基又はアリル基を示し、

R²は独立に、水素原子、ジシクロペンテニル基を示し、１以上はジシクロペンテニル基である。

R³は水素原子又はメチル基を示す。

[請求項2] 一般式（２）で表される構造を有する重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂。

[化2]



ここで、

Xは4価のカルボン酸残基を示し、

Yは式(3)で表されるカルボキシル基含有基又は水素原子を示し、

Zは式(2a)で表される構造を示し、

mは平均値が1～20の数である。

R¹は炭素数1～8のアルキル基、フェニル基又はアリル基を示し、

R²は独立に、水素原子、ジシクロペンテニル基を示し、1以上はジシクロペンテニル基である。

R³は水素原子又はメチル基を示す。

Mはp+1価のカルボン酸残基を示し、pは1又は2である。

[請求項3] 請求項2に記載の重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂、少なくとも2個の重合性不飽和基を有する光重合性モノマー、光重合開始剤、及び溶剤を必須成分として含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

[請求項4] 2つ以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂を更に含有することを特徴とする請求項3に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 重合性不飽和基含有アルカリ可溶性樹脂と光重合性モノマーの合計100質量部に対して、光重合開始剤を0.1～30質量部、溶剤を10～40質量部含有する請求項3又は4に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項3～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/018120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08G59/17(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, C08G63/676(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i
FI: C08G59/17, C08F290/06, C08F299/02, C08G63/676, G03F7/027515, G03F7/038501

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. C08G2/00-85/00, C08F2/00-299/08, G03F7/00-7/42

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	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 A	JP 5-214048 A (NIPPON OIL CO., LTD.) 24 August 1993 (1993-08-24), claims, paragraphs [0024], [0052], example columns, etc.	2-6 1
X A	JP 2004-295084 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 21 October 2004 (2004-10-21), claims, paragraphs [0017], [0022], example columns, etc.	2-6 1
X A	JP 2006-350153 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 28 December 2006 (2006-12-28), claims, paragraphs [0017], [0022], example columns, etc.	2-6 1

☒ 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
21 July 2021

Date of mailing of the international search report
03 August 2021

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/018120

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2021-54970 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 08 April 2021 (2021-04-08), claims, example columns, etc.	1-6
A	US 2016/0139507 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 May 2016 (2016-05-19)	1-6
A	JP 2020-15823 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 30 January 2020 (2020-01-30)	1-6
P, A	WO 2020/129724 A1 (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 25 June 2020 (2020-06-25)	1-6
A	JP 62-89719 A (SANYO-KOKUSAKU PULP CO., LTD.) 24 April 1987 (1987-04-24)	1-6
A	JP 10-1596 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS INC.) 06 January 1998 (1998-01-06)	1-6
A	JP 2002-226560 A (SHOWA HIGHPOLYMER CO., LTD.) 14 August 2002 (2002-08-14)	1-6
A	JP 2002-220425 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 09 August 2002 (2002-08-09)	1-6
A	JP 2007-16113 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 25 January 2007 (2007-01-25)	1-6
A	JP 48-22538 A (ARAKAWA FOREST CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22 March 1973 (1973-03-22)	1-6
A	JP 2009-102456 A (JFE CHEMICAL CORPORATION) 14 May 2009 (2009-05-14)	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/018120

JP 5-214048 A	24 August 1993	(Family: none)
JP 2004-295084 A	21 October 2004	WO 2004/081621 A1 KR 10-2005-0113164 A TW 200424773 A CN 1701248 A
JP 2006-350153 A	28 December 2006	(Family: none)
JP 2021-54970 A	08 April 2021	(Family: none)
US 2016/0139507 A1	19 May 2016	KR 10-2016-0058632 A CN 105607425 A TW 201619706 A
JP 2020-15823 A	30 January 2020	KR 10-2020-0012742 A
WO 2020/129724 A1	25 June 2020	(Family: none)
JP 62-89719 A	24 April 1987	(Family: none)
JP 10-1596 A	06 January 1998	(Family: none)
JP 2002-226560 A	14 August 2002	(Family: none)
JP 2002-220425 A	09 August 2002	(Family: none)
JP 2007-16113 A	25 January 2007	(Family: none)
JP 48-22538 A	22 March 1973	(Family: none)
JP 2009-102456 A	14 May 2009	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/17(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 299/02(2006.01)i; C08G 63/676(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i FI: C08G59/17; C08F290/06; C08F299/02; C08G63/676; G03F7/027 515; 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）） C08G2/00-85/00; C08F2/00-299/08; G03F7/00-7/42		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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 5-214048 A（日本石油株式会社）24.08.1993（1993-08-24） 特許請求の範囲, [0024], [0052], 実施例欄等	2-6
A		1
X	JP 2004-295084 A（三菱化学株式会社）21.10.2004（2004-10-21） 特許請求の範囲, [0017], [0022], 実施例欄等	2-6
A		1
X	JP 2006-350153 A（三菱化学株式会社）28.12.2006（2006-12-28） 特許請求の範囲, [0017], [0022], 実施例欄等	2-6
A		1
P, X	JP 2021-54970 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）08.04.2021（2021-04-08） 特許請求の範囲, 実施例欄等	1-6
A	US 2016/0139507 A1（SAMSUNG SDI CO., LTD.）19.05.2016（2016-05-19）	1-6
A	JP 2020-15823 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）30.01.2020（2020-01-30）	1-6
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 21.07.2021		国際調査報告の発送日 03.08.2021
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） 前田 孝泰 4J 9456 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
P, A	WO 2020/129724 A1 (日鉄ケミカル&マテリアル株式会社) 25.06.2020 (2020 - 06 - 25)	1-6
A	JP 62-89719 A (山陽国策パルプ株式会社) 24.04.1987 (1987 - 04 - 24)	1-6
A	JP 10-1596 A (大日本インキ化学工業株式会社) 06.01.1998 (1998 - 01 - 06)	1-6
A	JP 2002-226560 A (昭和高分子株式会社) 14.08.2002 (2002 - 08 - 14)	1-6
A	JP 2002-220425 A (日本化薬株式会社) 09.08.2002 (2002 - 08 - 09)	1-6
A	JP 2007-16113 A (日本化薬株式会社) 25.01.2007 (2007 - 01 - 25)	1-6
A	JP 48-22538 A (荒川林産化学工業株式会社) 22.03.1973 (1973 - 03 - 22)	1-6
A	JP 2009-102456 A (J F E ケミカル株式会社) 14.05.2009 (2009 - 05 - 14)	1-6

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/JP2021/018120

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	5-214048	A	24.08.1993	(ファミリーなし)	
JP	2004-295084	A	21.10.2004	WO 2004/081621	A1
				KR 10-2005-0113164	A
				TW 200424773	A
				CN 1701248	A
JP	2006-350153	A	28.12.2006	(ファミリーなし)	
JP	2021-54970	A	08.04.2021	(ファミリーなし)	
US	2016/0139507	A1	19.05.2016	KR 10-2016-0058632	A
				CN 105607425	A
				TW 201619706	A
JP	2020-15823	A	30.01.2020	KR 10-2020-0012742	A
WO	2020/129724	A1	25.06.2020	(ファミリーなし)	
JP	62-89719	A	24.04.1987	(ファミリーなし)	
JP	10-1596	A	06.01.1998	(ファミリーなし)	
JP	2002-226560	A	14.08.2002	(ファミリーなし)	
JP	2002-220425	A	09.08.2002	(ファミリーなし)	
JP	2007-16113	A	25.01.2007	(ファミリーなし)	
JP	48-22538	A	22.03.1973	(ファミリーなし)	
JP	2009-102456	A	14.05.2009	(ファミリーなし)	