(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5月25日(25.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/090286 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/038 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/042219

(22) 国際出願日： 2022年11月14日(14.11.2022)

(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 2021-186260 2021年11月16日(16.11.2021) 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).

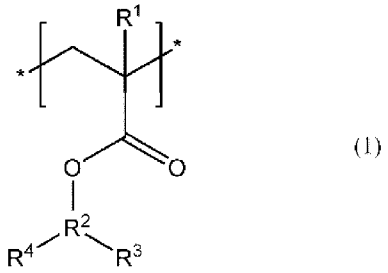
(72) 発明者: 竹内 祐太朗 (**TAKEUCHI, Yutaro**); 〒5820020 大阪府柏原市片山町１８番８号 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP). 阿波 茂樹(**AWA, Shigeki**); 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町一丁目８番１５号 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP).

(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).

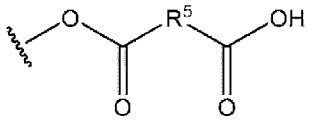
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, 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.

(54) **Title:** PHOTOSENSITIVE 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



(1)



(2)

(57) **Abstract:** One purpose of the present invention is to provide a photosensitive resin composition which is capable of forming a cured product that has excellent scratch resistance. Another purpose of the present invention is to provide: a photosensitive resin composition which has excellent curability at low temperatures and excellent photolithographic properties in addition to the above-described characteristic; a cured product which is obtained from this photosensitive resin composition; and an image display device which comprises this cured product. A photosensitive resin composition according to the present invention contains: an alkali-soluble resin that has one or more repeating structural units X represented by general formula (1); and a crosslinking agent. (In the formula, R^1 represents a hydrogen atom or a methyl group; R^2 represents a linking group having one or more carbon atoms; R^3 represents an organic group represented by general formula (2) or a hydroxy group, which is bonded to a carbon atom in the linking group; and R^4 represents a hydroxyl group or an organic group, which is bonded to a carbon atom in the linking group.) (In the formula, R^5 represents a hydrocarbon group which has 2 to 7 carbon atoms in the main structure, an organic group which contains a heteroatom and has 3 to 8 carbon atoms in the main structure, or an organic group which contains a carboxyl group and has 2 to 7 carbon atoms in the main structure.)

WO 2023/090286 A1

［続葉有］

(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, 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)）

(57) 要約：本発明は、耐キズ性に優れる硬化物を形成でき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、前記特性に加えて低温硬化性及びフォトリソ性に優れる感光性樹脂組成物、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。本発明の感光性樹脂組成物は、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、及び架橋剤を含む。　（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）で表される有機基又はヒドロキシ基であり、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。）

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。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化や技術の発展により、大規模集積回路（ＬＳＩ）の高集積化や多層化が進んでいる。このようなＬＳＩや各種精密部品を得るために、精密微細加工技術としてフォトリソグラフィー技術が多く用いられている。当該技術では、感光性樹脂組成物（レジスト材料）を用いて化学エッチングや電解エッチングなどによって微細なパターンを対象物に形成することができる。

[0003] また、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。

[0004] 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。

[0005] 例えば、特許文献１には、（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、（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] 近年、製品作製時の歩留まり向上の観点から、耐キズ性に優れる硬化物を形成できる感光性樹脂組成物が求められている。また、デバイスの耐熱性の観点から、感光性樹脂組成物の塗布→（プリベーク）→露光→現像→（ポストベーク）の一連の工程（以下、フォトリソ工程という。）を低温（例えば１５０℃以下）環境下で行うことができる、つまり低温硬化性に優れる感光性樹脂組成物が求められている。さらに、感光性樹脂組成物は、線幅の細いパターンや、開口径の小さいスルーホールを不具合なく形成することができる、優れたフォトリソ性が求められている。

[0009] しかし、特許文献１及び２に記載の感光性樹脂組成物は、前記特性を十分満足するものではない。

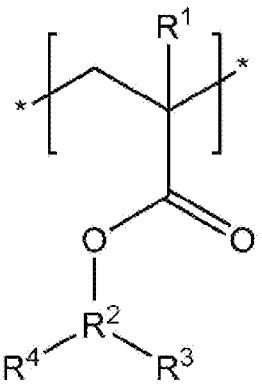
[0010] 本発明は、耐キズ性に優れる硬化物を形成できる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。また本発明は、前記特性に加えて低温硬化性及びフォトリソ性に優れる感光性樹脂組成物、前記感光性樹脂組成物から得られる硬化物、及び前記硬化物を含む画像表示装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 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架橋剤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。

[0012] 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、及び架橋剤を含む感光性樹脂組成物に関する。

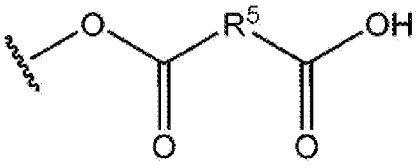
[化1]



(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）で表される有機基又はヒドロキシ基であり、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り、

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、

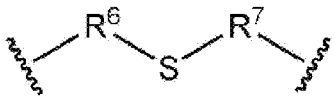
かつカルボキシ基を有する有機基であることが好ましい。

[0016] また、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ことが好ましい。

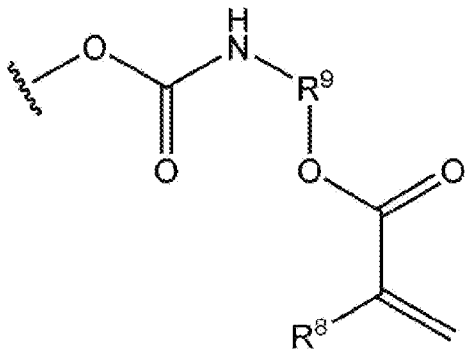
[化3]



(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4]



(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において、前記繰り返し構造単位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は、酸価が１０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。

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

[0020] 前記架橋剤は、窒素原子を２つ以上含む複素環を有する複素環式化合物であることが好ましい。

[0021] 前記複素環式化合物は、トリアジン系化合物及び／又はその縮合体、グリコールウリル系化合物及び／又はその縮合体、並びにイミダゾリジノン系化合物及び／又はその縮合体からなる群より選択される少なくとも１種であることが好ましい。

[0022] 前記複素環式化合物は、アミノ基、Ｎ－（ヒドロキシアルキル）基、及びＮ－（アルコキシアルキル）基からなる群から選ばれる官能基を１種以上有することが好ましい。

[0023] 前記架橋剤の含有量は、前記アルカリ可溶性樹脂１００質量部に対して１０～１００質量部であることが好ましい。

[0024] 前記感光性樹脂組成物は、酸触媒を含有することが好ましい。

[0025] 前記感光性樹脂組成物は、レジスト材料であることが好ましい。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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

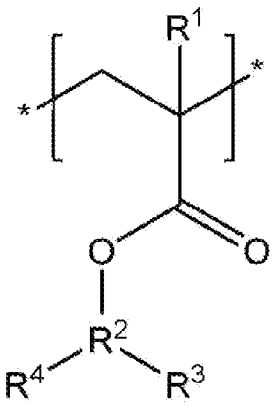
[0029] 本発明のアルカリ可溶性樹脂は、前記一般式（１）で表される繰り返し構造単位Ｘを１種以上含んでおり、前記繰り返し構造単位Ｘにおいて側鎖の長さが一定以上の長さであり、その側鎖の末端にカルボキシ基を有する構造を持っている点を主たる特徴とする。本発明の感光性樹脂組成物は、前記アルカリ可溶性樹脂と架橋剤を含有しており、前記アルカリ可溶性樹脂の特徴あ

る構造と架橋剤による架橋構造によって、耐キズ性に優れる硬化物を形成することができる。また、本発明の感光性樹脂組成物は、目標温度で高い反応性を示す前記アルカリ可溶性樹脂、さらには反応性が高い架橋剤を用いているため、低温硬化性に優れており、フォトリソ工程を１５０℃以下、あるいは１２０℃以下、さらには１００℃以下の低温環境下で行うことができる。また、本発明の感光性樹脂組成物は、線幅の細いパターンや、開口径の小さいスルーホールを不具合なく形成することが可能であり、フォトリソ性に優れている。また、前記アルカリ可溶性樹脂は、常温では反応性が低いため、本発明の感光性樹脂組成物は、経時により粘度が増加し難く、保存安定性に優れている。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の感光性樹脂組成物は、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、及び架橋剤を含む。

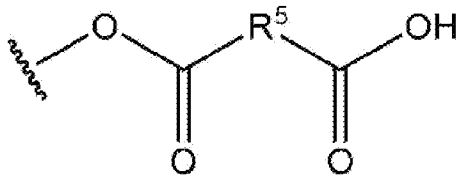
[化5]



(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）で表される有機基又はヒドロキシ基であり、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6]



(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。）

[0031] 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。

[0032] 前記一般式（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R^3及び前記R^4は、前記R^2の同一の原子に結合していてもよく、異なった原子に結合していても良い。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。

[0033] 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

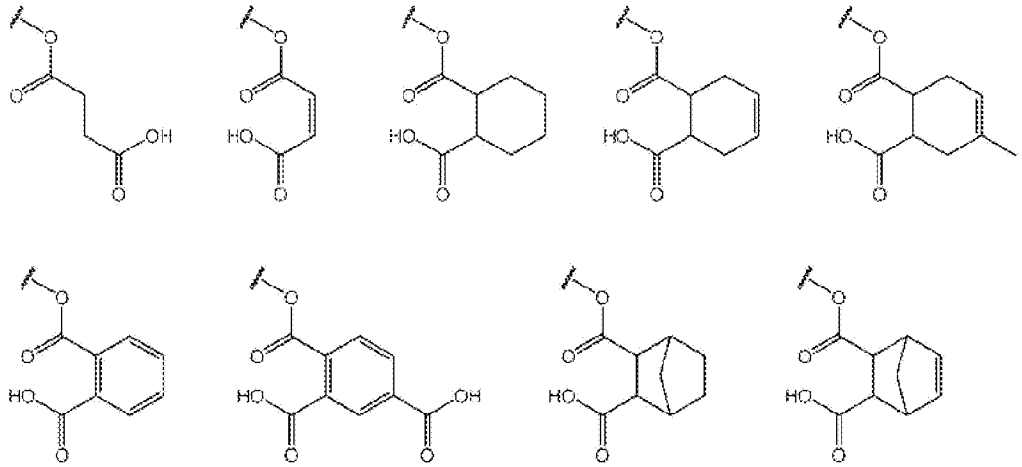
体の炭素数が１～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が１～７であり、かつヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）を含む有機基であることがより好ましい。なお、前記連結基がヘテロ原子を含む場合、前記連結基が有するヘテロ原子は、前記一般式（１）において、前記R^3との結合部以外の部分、前記R^4との結合部以外の部分、及びエステル結合の酸素原子との結合部以外の部分に有する。また、前記連結基は、母体の炭素数が２～７である直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、母体の炭素数が３～７の脂環式飽和又は不飽和炭化水素基、母体の炭素数が４～７であり、かつメチレン基と脂環式飽和又は不飽和炭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

[0034] 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）で表される有機基又はヒドロキシ基である。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。

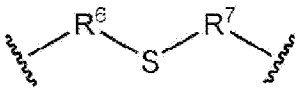
[0035] 前記一般式（２）で表される有機基は、耐キズ性に優れる硬化物を得る観点、並びに感度及び現像性の観点から、下記のいずれかの有機基であることが好ましい。

[化7]



[0036] また、前記一般式（２）において、耐キズ性に優れる硬化物を得る観点、並びに感度及び現像性の観点から、前記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8]



(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。）

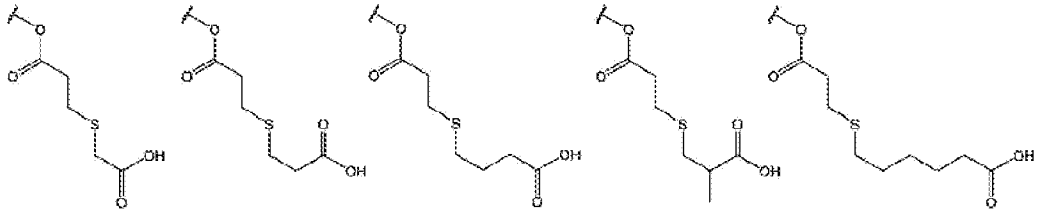
[0037] 前記炭化水素基としては、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、脂環式飽和又は不飽和炭化水素基などが挙げられる。前記炭化水素基は、種々の置換基（例えば、ハロゲン基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、及びアリール基など）を有していてもよい。

[0038] 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。

[0039] 前記一般式（２）で表される有機基は、耐キズ性に優れる硬化物を得る観点、並びに感度及び現像性の観点から、下記のいずれかの有機基であることが好ましい。

[化9]

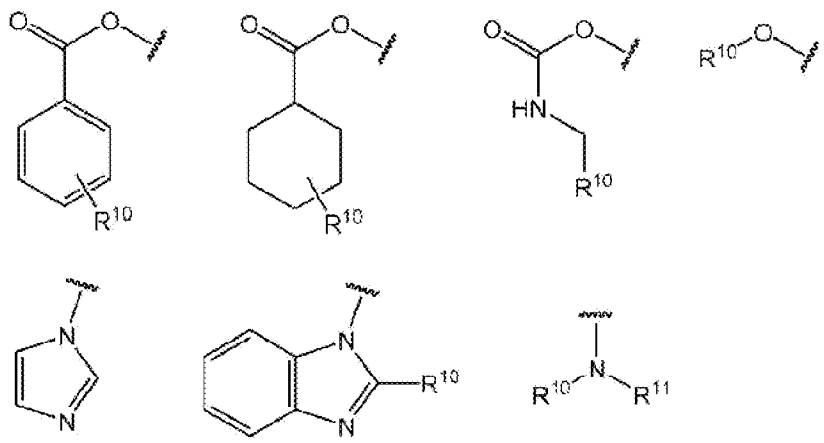


[0040] 前記一般式（１）において、前記R^4は、前記R^2の連結基が有する炭素原子に結合するヒドロキシ基又は有機基である。前記R^4がヒドロキシ基である場合、さらに現像性を向上させることができる。また、前記R^4が有機基である場合、その有機基に由来する特性（例えば、現像性、密着性、及び溶解性など）をさらに付与することができる。前記有機基は特に制限されず、例えば、直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族飽和又は不飽和炭化水素基、脂環式飽和又は不飽和炭化水素基（橋かけ環、縮合環を含む）、芳香族炭化水素基、前記炭化水素基を構成する炭素原子の一部がヘテロ原子（例えば、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子など）で置換された有機基、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。

[0041] 前記R^4の有機基は、高屈折率、高疎水性、及び耐薬品性などの観点から、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。

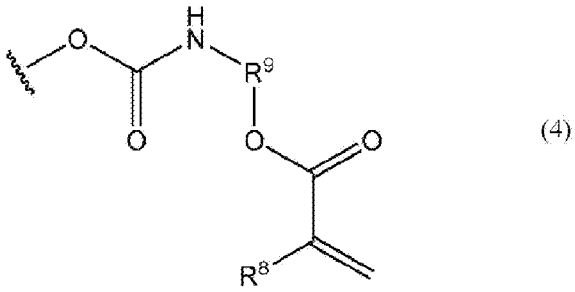
[化10]



（式中、R^{10}及びR^{11}はそれぞれ独立に段落[００３４]に記載の有機基である。）

[0042] また、前記R^4は、耐キズ性に優れる硬化物を得る観点、及び低温硬化性の観点から、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11]



(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。）

[0043] 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。

[0044] 前記アルカリ可溶性樹脂を構成する前記繰り返し構造単位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。

[0045] 本発明のアルカリ可溶性樹脂は、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、ヒドロキシ基、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は、前記繰り返し構造単位Ｘから構成されるホモポリマーであってもよく、２種類以上の前記繰り返し構造単位Ｘ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く、また、１種類以上の前記繰り返し構造単位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。本発明のアルカリ可溶性樹脂は、低温硬化性、感度及び現像性、並びに保存安定性の観点から、R^3が前記連結基の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繰り返し構造単位Ｘ１と、R^3が前記連結基の炭素原子に結合するヒドロキシ基である繰り返し構造単位Ｘ２とを少なくとも含むランダム共重合体であることが好ましい。

[0047] 前記アルカリ可溶性樹脂において、前記繰り返し構造単位Ｘの含有量は特に制限されないが、感度及び現像性の観点から、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６０００～３００００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、１０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましく、より好ましくは２０～８０ｍｇＫＯＨ／ｇである。

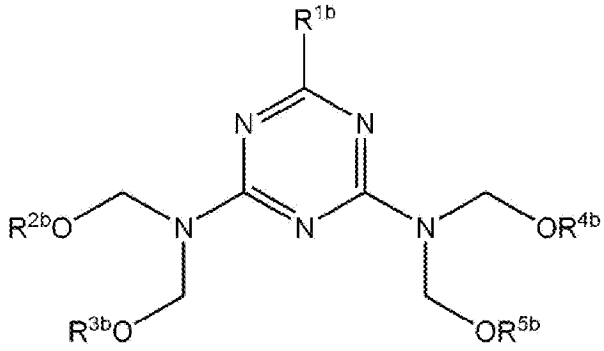
[0050] 前記架橋剤は、前記アルカリ可溶性樹脂と反応して架橋構造を形成し得るものであれば特に制限されないが、耐キズ性に優れる硬化物を得る観点、低温硬化性及びフォトリソ性を向上させる観点から、窒素原子を２つ以上含む複素環を有する複素環式化合物であることが好ましく、より好ましくはトリアジン系化合物及び／又はその縮合体、グリコールウリル系化合物及び／又はその縮合体、並びにイミダゾリジノン系化合物及び／又はその縮合体からなる群より選択される少なくとも１種である。また、前記化合物やその縮合体は、耐キズ性に優れる硬化物を得る観点、低温硬化性及びフォトリソ性を向上させる観点から、アミノ基、Ｎ－（ヒドロキシアルキル）基、及びＮ－（アルコキシアルキル）基からなる群から選ばれる官能基を１種以上有することが好ましく、Ｎ－（ヒドロキシアルキル）基及び／又はＮ－（アルコキシアルキル）基を有することがより好ましい。

[0051] 前記架橋剤の好ましい具体例としては、完全又は部分アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ）メチル化メラミン及び／又はその縮合体、完全又は部分アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ）メチル化グアナミン及び／又はその縮合体、完全又は部分アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ）メチル化アセトグアナミン及び／又はその縮合体、完全又は部分アルコキシメチル化ベンゾグアナミン及び／又はその縮合体、完全又は部分アルコキシ（例えばメトキシ、エトキシ）メチル化グリコールウリル及び／又はその縮合体、完全又は部分アルコキシメチル化イミダゾリジノン及び／又はその縮合体が

挙げられる。前記「アルコキシ」は、炭素原子数１～４であることが好ましい。そのような架橋剤の好ましい具体例としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルメチロールメラミン、テトラメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルグアナミン、テトラメトキシメチルアセトグアナミン、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、トリメトキシメチルベンゾグアナミン、テトラエトキシメチルベンゾグアナミン、テトラメチロールベンゾグアナミン、１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、４，５－ジヒドロキシ－１，３－ジメトキシメチル－２－イミダゾリジノン、４，５－ジメトキシ－１，３－ジメトキシメチル－２－イミダゾリジノン等が挙げられる。これらは１種用いてもよく、２種以上併用してもよい。

[0052] 一実施形態において、好ましくは、前記架橋剤は、式Ｂ１で示される化合物及び／又はその縮合体からなる群より選ばれるものである。

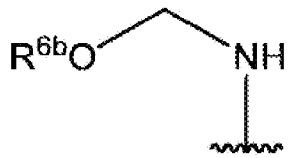
[化12]



B1

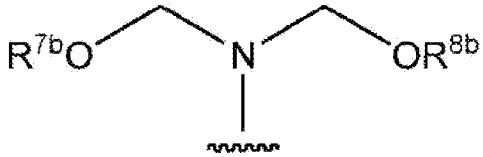
（式Ｂ１中、R^{1b}は、炭素原子１～２５個を有し、置換又は非置換アルキル基、置換又は非置換アルケニル基、置換又は非置換芳香族基、置換又は非置換ヘテロ芳香族基、

[化13]



で示される一置換アミン、及び

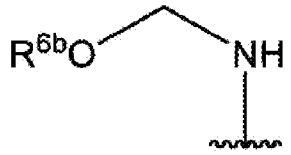
[化14]



で示される二置換アミンからなる群から選ばれ、R^{2b}～R^{8b}は、互いに独立して、水素原子、炭素原子１～１０個を有し、置換又は非置換アルキル基、及び置換又は非置換アルケニル基からなる群から選ばれる。）

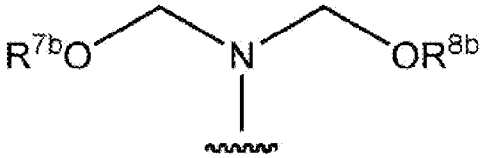
[0053] より好ましくは、前記架橋剤は、式Ｂ１において、R^{1b}は、置換又は非置換アルキル基、置換又は非置換芳香族基、

[化15]



で示される一置換アミン、及び

[化16]

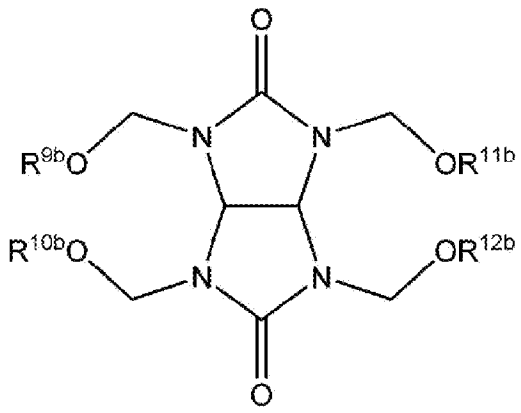


で示される二置換アミンからなる群から選ばれ、R^{2b}～R^{8b}は、互いに独立して、水素原子、置換又は非置換アルキル基から選ばれる、化合物及び／又はその縮合体である。

[0054] 別の実施形態において、好ましくは、前記架橋剤は、式Ｂ２で示される化

合物及び／又はその縮合体からなる群より選ばれるものである。

[化17]



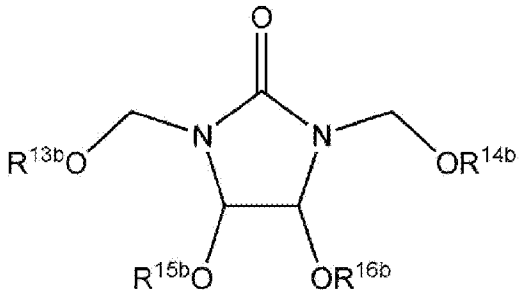
B2

（式Ｂ２中、Ｒ^{9b}～Ｒ^{12b}は、互いに独立して、炭素原子１～１０個を有し、置換又は非置換アルキル基、及び置換又は非置換アルケニル基からなる群から選ばれる。）

[0055] より好ましくは、前記架橋剤は、式Ｂ２において、Ｒ^{9b}～Ｒ^{12b}は、互いに独立して、置換又は非置換アルキル基から選ばれる、化合物及び／又はその縮合体である。

[0056] 更に別の実施形態において、好ましくは、前記架橋剤は、式Ｂ３で示される化合物及び／又はその縮合体からなる群より選ばれるものである。

[化18]



B3

（式Ｂ３中、Ｒ^{13b}及びＲ^{14b}は、互いに独立して、炭素原子１～１０個を有し、

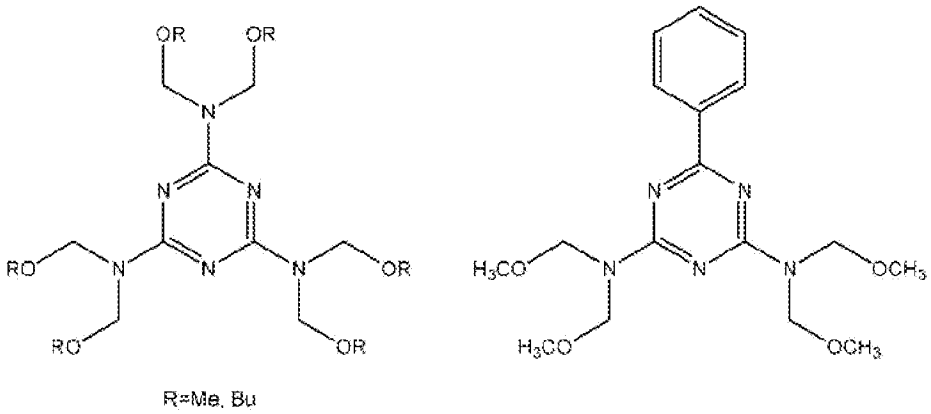
置換又は非置換アルキル基、及び置換又は非置換アルケニル基からなる群から選ばれ、R^{15b}及びR^{16b}は、互いに独立して、水素であるか、又は炭素原子１～１０個を有し、置換又は非置換アルキル基、及び置換又は非置換アルケニル基からなる群から選ばれる。）

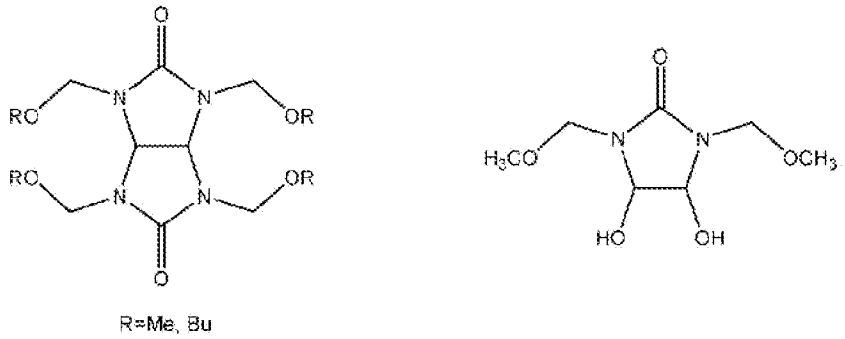
[0057] より好ましくは、前記架橋剤は、式Ｂ３において、R^{13b}及びR^{14b}は、互いに独立して、置換又は非置換アルキル基から選ばれ、R^{15b}及びR^{16b}は、互いに独立して、水素、及び置換又は非置換アルキル基からなる群から選ばれる、化合物及び／又はその縮合体である。

[0058] 更に好ましくは、式Ｂ３において、R^{15b}及びR^{16b}は、互いに独立して、水素である。

[0059] 前記架橋剤の具体例としては、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、１，３，４，６－テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、４，５－ジヒドロキシ－１，３－ビス（アルコキシメチル）イミダゾリジン－２－オン、及び以下の構造式で示される化合物及び／又はそれらの縮合体が挙げられる。

[化19]





[0060] 前記縮合体としては、好ましくは前記化合物の重合体が挙げられ、より好ましくは前記化合物の二量体、三量体又はより高次の重合体が挙げられる。前記架橋剤は、前記化合物及びその縮合体であってよく、すなわち、前記化合物と、前記化合物の重合体（すなわち、二量体、三量体、又はより高次の重合体）との混合物であってもよい。別の実施形態では、前記縮合体が、前記化合物の二量体、三量体、およびより高次の重合体の少なくとも一つを含んでもよい。別の観点からは、前記架橋剤が、前記化合物について１より大きく３又はそれより大きい重量平均重合度を有するものであってもよく、好ましくは１より大きく１．８以下、より好ましくは１．３～１．８、更に好ましくは１．５の重量平均重合度を有するものであってもよいが、これらに限定されない。なお、前記化合物の縮合体における重量平均重合度が１である場合、その縮合体はその化合物そのものであることを意味する。重量平均重合度は上記の範囲内の任意の数値であり、好ましくは、１．１、１．２、１．３、１．４、１．５、１．６、１．７、１．８、１．９、２、３、４又

はそれより大きい値であり、より好ましくは、１．３、１．４、１．５、１．６、１．７、１．８であり、更に好ましくは１．５である。

[0061] 前記架橋剤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１００質量部に対して１０～１００質量部であることが好ましく、より好ましくは２０～８０質量部であり、さらに好ましくは３０～５０質量部である。

[0062] 本発明の感光性樹脂組成物は、前記アルカリ可溶性樹脂と前記架橋剤との反応を促進させる観点から、さらに酸触媒を含有することが好ましい。酸触媒は、ブレンステッド酸及び／又はルイス酸から選ばれる化合物、若しくはその塩、又はその溶媒和物であってもよい。酸触媒としては、例えば、ジノニルナフタレンジスルホン酸、ジノニルナフタレン（モノ）スルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸（ＰＴＳ）、リン酸、硫酸、及び酢酸などのプロトン酸、若しくはその塩、又はその溶媒和物が挙げられ、好ましくはｐ－トルエンスルホン酸、ピリジニウム－ｐ－トルエンスルホン酸、又はその水和物である。これらは１種用いてもよく、２種以上併用してもよい。なお、酸触媒には光や熱により酸を発生させる化合物（いわゆる酸発生剤）も含まれる。酸発生剤としては市販のものが利用でき、代表的には、スルホニウムイオンやヨードニウムイオンをカチオン部とするオニウム塩が挙げられる。

[0063] 前記酸触媒の含有量は特に制限されないが、感光性樹脂組成物の固形分中に０．１～５質量％であることが好ましく、より好ましくは０．５～３質量％であり、さらに好ましくは１～２質量％である。

[0064] 本発明の感光性樹脂組成物は、重合性モノマーを含有してもよいが、保存安定性の観点から、重合性モノマーを含有しないことが好ましい。

[0065] 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。

[0066] 感光性樹脂組成物が前記重合性モノマーを含有する場合、その含有量は、前記アルカリ可溶性樹脂１００質量部に対して３０～１００質量部であることが好ましく、より好ましくは４０～９０質量部であり、さらに好ましくは５０～８０質量部である。

[0067] 本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤を含有してもよい。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。

[0068] 前記光重合開始剤の含有量は特に制限されないが、感光性樹脂組成物の固形分中に０．１～１０質量％であることが好ましく、より好ましくは０．５～９質量％であり、さらに好ましくは１～８質量％である。

[0069] 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）ＰＥ１）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。

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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、表面調整剤（界面活性剤）、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。

[0074] 本発明の感光性樹脂組成物は、耐キズ性に優れる硬化物を形成でき、低温硬化性及びフォトリソ性に優れているためレジスト材料として好ましく用いられる。

[0075] 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。

[0076] 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。

[0077] 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。

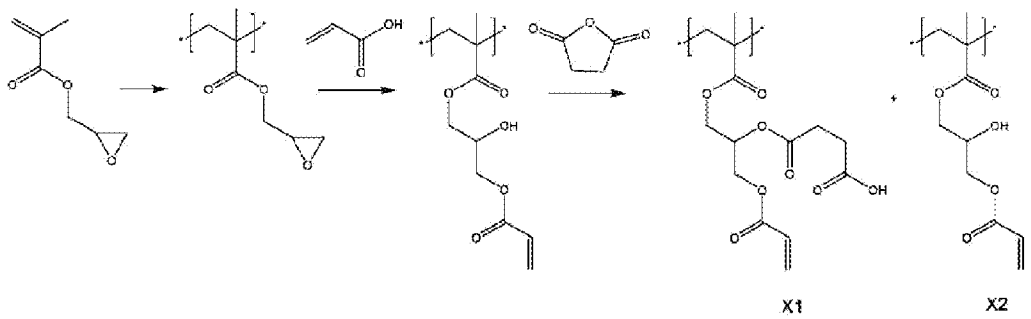
実施例

[0078] 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。

[0079] ［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Ｘ１及びＸ２を含むアルカリ可溶性樹脂１を合成した。

[化20]


OH
O
OH
O
OH
O
OH
O
O
O

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。Ｘ１とＸ２のモル比（理論値）は１５：８５である。

[0080] ［合成例２］アルカリ可溶性樹脂２の合成

撹拌装置、還流冷却管、窒素導入管、及び温度計を備えた反応容器に、２－ヒドロキシエチルメタクリレート２０．０ｇ、プロピレングリコール６０．０ｇを仕込み、窒素を吹き込みながらに溶解させた。６５℃まで加熱した後、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＤＶＮ）２．４ｇを添加し、６５℃に加熱し、同温度で８時間反応させてアルカリ可溶性樹脂２を２５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６，０００であった。

[0081] ［合成例３］アルカリ可溶性樹脂３の合成

撹拌装置、還流冷却管、窒素導入管、及び温度計を備えた反応容器に、２－ヒドロキシエチルメタクリレート１８．４ｇ、メタクリル酸１．６ｇ、及

びプロピレングリコール６０．０ｇを仕込み、窒素を吹き込みながらに溶解させた。６５℃まで加熱した後、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＤＶＮ）２．４ｇを添加し、６５℃に加熱し、同温度で８時間反応させてアルカリ可溶性樹脂３を２５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６，０００であった。

[0082] ［合成例４］アルカリ可溶性樹脂４の合成

撹拌装置、還流冷却管、窒素導入管、及び温度計を備えた反応容器に、４－ヒドロキシフェニルメタクリレート２０．０ｇ、プロピレングリコール６０．０ｇを仕込み、窒素を吹き込みながらに溶解させた。６５℃まで加熱した後、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＤＶＮ）２．４ｇを添加し、６５℃に加熱し、同温度で８時間反応させてアルカリ可溶性樹脂４を２５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７，０００であった。

[0083] 実施例１～８及び比較例１～１０

[感光性樹脂組成物の調製]

アルカリ可溶性樹脂１、２、３又は４を含む前記各溶液に対して、表１に記載の各原料を表１に記載の割合で混合して感光性樹脂組成物を調製した。なお、表１中の各成分における数値の単位は、質量部である。混合は室温で行い、重合反応が開始しないように紫外線を遮断して行った。表１に記載の各原料は以下の通りである。

＜アクリルモノマー＞

モノマー１：アロニックス ＭＴ－３５４５（東亜合成製、主成分がアクリル基を５つ有するモノマー）

モノマー２：アロニックス Ｍ－９２３（東亜合成製、主成分がアクリル基を２つ有するイソシアヌル骨格を有するモノマー）

モノマー３：ビスコート＃８０２（大阪有機化学工業製、主成分にアクリル基を７～９つ有するモノマー）

モノマー４：ライトアクリレート ＤＣＰ－Ａ（共栄社化学製、トリシクロ環を有する２官能モノマー）

＜架橋剤＞

架橋剤１：ＭＸ－７５０（三和ケミカル製、イミノ基とメチロール基を有するメラミン）架橋剤２：ＭＸ－７３０（三和ケミカル製、イミノ基とエーテル保護メチロール基を有するメラミン）

架橋剤３：ＭＷ－３０（三和ケミカル製、エーテル保護メチロール基を有するメラミン）架橋剤４：ＭＷ－２７０（三和ケミカル製、エーテル保護メチロール基を有するグリコールウリル）

架橋剤５：ＭＸ－００２（三和ケミカル製、イミノ基とメチロール基を有するメラミン）＜酸触媒＞

ｐ－トルエンスルホン酸

ＳＰ－６０６（ＡＤＥＫＡ製、光酸発生剤）

＜光重合開始剤＞

Ｉｒｇａｃｕｒｅ ＯＸＥ０１（ＢＡＳＦジャパン製、光ラジカル開始剤）

＜表面調整剤（界面活性剤）＞

ＤＯＷＳＩＬ™ＦＺ－２１２２（東レ・ダウコーニング製、界面活性剤）

[0084] ＜評価方法＞

［鉛筆硬度］

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１～８及び比較例１～１０で調製した各感光性樹脂組成物を、仕上がり膜厚が２．０μｍとなるように塗布して、真空乾燥装置（ＶＣＤ）を用いて室温にて減圧乾燥した。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、超高圧水銀灯の光を６０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射した（３６５ｎｍにおける照度：２０ｍＷ／ｃｍ^2）。その後、１２０℃で３０分間ポストベークすることにより、硬化膜付き基板を作製した。得られた硬化膜付き基板上に、鉛筆を４５度の角度で７５０ｇの加重をかけて１ｃｍ程度引っかき、傷のつかない最も硬いものを鉛

筆硬度とした。鉛筆硬度は、Ｂ以上であることが好ましく、より好ましくはＨＢ以上であり、さらに好ましくはＦ以上である。

[0085] ［パターニング現像特性（フォトリソ性）］

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１～８及び比較例１～１０で調製した各感光性樹脂組成物を、仕上がり膜厚が２．０μｍとなるように塗布して、真空乾燥装置（ＶＣＤ）を用いて室温にて減圧乾燥した。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、アイランド形成用のマスクを介して超高圧水銀灯の光を６０ｍＪ／ｃｍ^{2}で照射した（３６５ｎｍにおける照度：２０ｍＷ／ｃｍ^2）。なお、マスクと基板との間隔（露光ギャップ）は２００μｍにて露光を行った。その後、０．５％の水酸化カリウム水溶液の現像液を用いて６０秒のアルカリ現像を行なった。水洗したのち、１２０℃で３０分間ポストベークすることにより、アイランドパターンを形成した。そして、レーザー顕微鏡で現像後の基板上に形成されたアイランドパターンを観察した。なお、パターニング現像特性は以下の基準で評価した。

〇：剥離や形状異常がなくアイランドパターンを作成できる。

△：アイランドパターンを作成できるが、アイランドの一部に剥離または形状異常が生じる。

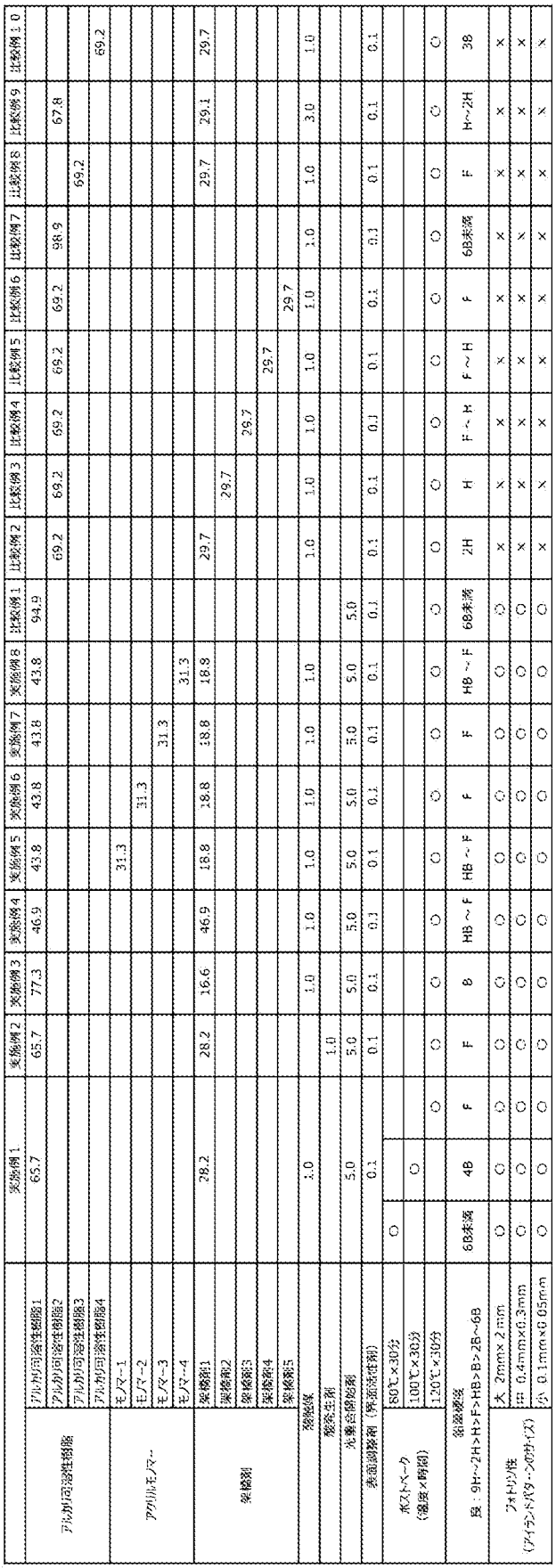
×：アイランドパターンを作成できない。

[0086] ［保存安定性］

実施例１及び比較例２で調製した各感光性樹脂組成物を５℃保冷下、８日及び２４日経時させたのち、室温に戻した各感光性樹脂組成物の粘度を測定し、粘度増加率を求めた。実施例１の感光性樹脂組成物は、８日後の粘度増加率が２．５％、２４日後の粘度増加率が３．４％であった。比較例２の感光性樹脂組成物は、８日後の粘度増加率が１２．９％、２４日後の粘度増加率が１５．７％であった。

[0087]

[表1]



		実施例1		実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10
アルカリ可溶性樹脂	アルカリ可溶性樹脂1	65.7		65.7	77.3	46.9	43.8	43.8	43.8	43.8	94.9									
	アルカリ可溶性樹脂2											69.2	69.2	69.2	69.2	69.2	98.9	69.2	67.8	
	アルカリ可溶性樹脂3																			
	アルカリ可溶性樹脂4						31.3													69.2
アクリルモノマー	モノマー1							31.3												
	モノマー2								31.3											
	モノマー3									31.3										
	モノマー4																			
光重合開始剤	実施例1	28.2		28.2	16.6	46.9	18.8	18.8	18.8	18.8		29.7						29.7	29.1	29.7
	実施例2												29.7							
	実施例3													29.7						
	実施例4														29.7					
	実施例5															29.7				
溶剤		1.0			1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0	1.0
酸発生剤				1.0																
光重合開始剤		5.0		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0									
表面調整剤（界面活性剤）		0.1		0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
水分ベーク（温度×時間）	80℃×30分	○																		
	100℃×30分		○																	
	120℃×30分			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
鉛筆硬度 段：9H~2H>H>F>HB>B>2B~6B		6B未満	4B	F	F	B	HB ~ F	F	F	HB ~ F	6B未満	2H	H	F ~ H	F ~ H	F	6B未満	F	H~2H	3B
フォトリソ性（アイランドパターンの分かれ）	大 2mm×2mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	中 0.4mm×0.3mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
	小 0.1mm×0.05mm	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

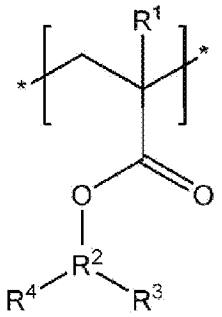
産業上の利用可能性

[0088] 本発明の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、及び架橋剤を含む感光性樹脂組成物。

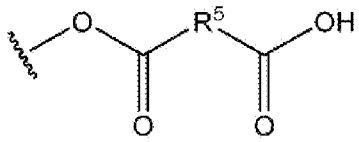
[化1]



(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）で表される有機基又はヒドロキシ基であり、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2] 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に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 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に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 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り、

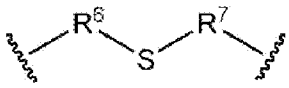
前記R^5は、母体の炭素数が２～７の炭化水素基、又は母体の炭素数が２～７であり、かつカルボキシ基を有する有機基である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[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^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に記載の感光性樹脂組成物。

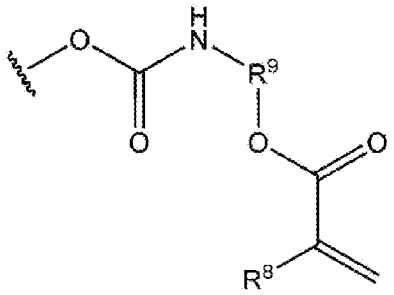
[化3]



(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4]



(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6] 前記アルカリ可溶性樹脂において、前記繰り返し構造単位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に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 前記アルカリ可溶性樹脂は、酸価が１０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇである請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 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に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記架橋剤は、窒素原子を２つ以上含む複素環を有する複素環式化合物である請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 前記複素環式化合物は、トリアジン系化合物及び／又はその縮合体、グリコールウリル系化合物及び／又はその縮合体、並びにイミダゾリジノン系化合物及び／又はその縮合体からなる群より選択される少なくとも１種である請求項９に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記複素環式化合物は、アミノ基、Ｎ－（ヒドロキシアルキル）基、及びＮ－（アルコキシアルキル）基からなる群から選ばれる官能基を１種以上有する請求項９に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] 前記架橋剤の含有量は、前記アルカリ可溶性樹脂１００質量部に対して１０～１００質量部である請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項13] 酸触媒を含有する請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項14] 前記感光性樹脂組成物は、レジスト材料である請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項15] 請求項１～１４のいずれかに記載の感光性樹脂組成物から得られる硬化物。

[請求項16] 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１５に記載の硬化物。

[請求項17] 請求項１５に記載の硬化物を含む画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/042219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F 7/038(2006.01)i; ***C08F 290/12***(2006.01)i; ***G03F 7/004***(2006.01)i; ***G09F 9/30***(2006.01)i
FI: G03F7/038 501; C08F290/12; G03F7/004 501; G09F9/30 349Z

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)

G03F7/038; C08F290/12; G03F7/004; G09F9/30

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-129344 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 10 June 2010 (2010-06-10) claims, paragraphs [0102], [0142], [0185], [0376]-[0423], tables 1-4	1-17
A	JP 2011-227343 A (GOO CHEMICAL CO., LTD.) 10 November 2011 (2011-11-10) entire text	1-17
A	JP 2011-165396 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 25 August 2011 (2011-08-25) entire text	1-17
P, A	WO 2022/168974 A1 (OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) 11 August 2022 (2022-08-11) entire text	1-17

☐ 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
05 January 2023	**24 January 2023**

Name and mailing address of the ISA/JP	Authorized officer
Japan Patent Office (ISA/JP) **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/042219

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2010-129344 A	10 June 2010	(Family: none)	
JP 2011-227343 A	10 November 2011	(Family: none)	
JP 2011-165396 A	25 August 2011	(Family: none)	
WO 2022/168974 A1	11 August 2022	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/042219

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

G03F 7/038(2006.01)i; C08F 290/12(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G09F 9/30(2006.01)i
FI: G03F7/038 501; C08F290/12; G03F7/004 501; G09F9/30 349Z

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））

G03F7/038; C08F290/12; G03F7/004; G09F9/30

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）

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 2010-129344 A (三菱化学株式会社) 10.06.2010 (2010-06-10) 特許請求の範囲、［０１０２］、［０１４２］、［０１８５］、［０３７６］－［０４２３］、表１－４	1-17
A	JP 2011-227343 A (互応化学工業株式会社) 10.11.2011 (2011-11-10) 全文	1-17
A	JP 2011-165396 A (三菱化学株式会社) 25.08.2011 (2011-08-25) 全文	1-17
P, A	WO 2022/168974 A1 (大阪有機化学工業株式会社) 11.08.2022 (2022-08-11) 全文	1-17

☐ 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
05.01.2023	24.01.2023

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）
倉本　勝利 2C 4463

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/JP2022/042219

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2010-129344 A	10.06.2010	（ファミリーなし）	
JP 2011-227343 A	10.11.2011	（ファミリーなし）	
JP 2011-165396 A	25.08.2011	（ファミリーなし）	
WO 2022/168974 A1	11.08.2022	（ファミリーなし）	