

(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
2018年10月25日(25.10.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/194169 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/023 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/016354
- (22) 国際出願日: 2018年4月20日(20.04.2018)
- (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 2017-084392 2017年4月21日(21.04.2017) JP
- (71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 星野 有輝(HOSHINO, Yuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
湯川 昇志郎(YUKAWA, Shojiro); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
大村 浩之(OMURA, Hiroyuki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 畑中 真(HATANAKA, Tadashi); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a photosensitive resin composition which is suitable as a pixel spacing wall material or a patterned insulating film-forming material used for a liquid crystal display device, an organic EL display device, and the like, can retain a good image even after being cured, has high water repellency and high oil repellency even when not subjected to a treatment such as oxygen plasma treatment, has little residue, and is capable of forming an image of a cured film having high lyophilicity and high lipophilicity on a substrate. [Solution] The present invention provides a thermosettable photosensitive resin composition containing the following components (A), (B), (C), and (D), where component (A) is a polymer having (A1) a liquid-repellent group and (A2) a group selected from among an N-alkoxymethylamide group, a blocked isocyanate group, and a trialkoxysilyl group, component (B) is an alkali-soluble resin, component (C) is a solvent, and component (D) is a compound having a quinone diazide group.

(57) 要約: 【課題】液晶表示素子、有機EL表示素子等に使用されるパターン状絶縁性膜を形成するための材料や画素間隔壁材料として好適であり、硬化した後も良好な画像が維持され且つ酸素プラズマ等の処理をせずとも高い撥水性と高い撥油性を有し、また残渣が少なく、基板に高い親液性と高い親油性を有する硬化膜の画像を形成できる感光性樹脂組成物を提供すること。【解決手段】下記(A)成分、(B)成分、(C)溶剤及び(D)成分を含有する熱硬化可能な感光性樹脂組成物。(A)成分: 下記基(A1)及び(A2)を有する重合体(A1)撥液性基(A2)N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基、(B)成分: アルカリ可溶性樹脂、(C)溶剤、(D)成分: キノンジアジド基を有する化合物。

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：感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物及びそれから得られる硬化膜に関する。

より詳細には、高い撥水性と撥油性を硬化膜表面に有する画像を形成可能な感光性樹脂組成物及びその硬化膜、並びに該硬化膜を用いた各種材料に関する。このポジ型感光性樹脂組成物は、特に液晶ディスプレイやＥＬディスプレイにおける層間絶縁膜、インクジェット方式に対応した遮光材料や隔壁材料として用いるのに好適である。

背景技術

[0002] 薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）型液晶表示素子、有機ＥＬ（electroluminescent）素子等のディスプレイ素子の作製工程においてインクジェットを用いたフルカラー表示基板作製技術も近年活発に検討されている。たとえば液晶表示素子におけるカラーフィルタ作製に関しては、従来の印刷法、電着法、染色法または顔料分散法に対して、あらかじめパターンニングされた画素を規定する区画（以下バンクという）を、光を遮断する感光性樹脂層で形成し、このバンクに囲まれた領域にインク滴を滴下するカラーフィルタおよびその製造方法（特許文献１）などが提案されている。また有機ＥＬ表示素子においてもあらかじめバンクを作製し、同様に発光層となるインクを滴下し、有機ＥＬ表示素子を作製する方法（特許文献２）が提案されている。

しかしインクジェット法でバンクに囲まれた領域にインク滴を滴下する場合、バンクを超えて隣の画素にインク滴が溢れる事態を防ぐため、基板には親インク性（親水性）を持たせ、バンク表面には撥水性を持たせる必要がある。

[0003] 上記の目的を達成するため、酸素ガスプラズマ処理及びフッ素ガスプラズマ処理などの連続的プラズマ（オゾン）処理により、基板に親水性を持たせ

、且つバンクには撥水性を持たせることができると提案されている（特許文献3）が、工程が煩雑である。また、感光性有機薄膜にフッ素系界面活性剤やフッ素系ポリマーを配合した提案もなされている（特許文献4）が、相溶性や添加量など、感光性のみならず塗膜性も含めて考慮すべき点が多いだけでなく、基板の親水処理の際のUVオゾン処理で表面の撥水性が低下するため実用的ではなかった。

[0004] 一方、従来、撥液バンクとして、ネガ型のものとしては特開2015-172742号公報（特許文献5）がある。また、ポジ型のものとしては特開2012-220860号公報（特許文献6）がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-187111号公報
特許文献2：特開平11-54270号公報
特許文献3：特開2000-353594号公報
特許文献4：特開平10-197715号公報
特許文献5：特開2015-172742号公報
特許文献6：特開2012-220860号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、上記の事情に鑑みなされたものであって、その解決しようとする課題は、液晶表示素子、有機EL表示素子等を使用され、プラズマ処理やUVオゾン処理をせずとも硬化膜表面に高い撥水性と高い撥油性を有し、また残渣が少なく、基板に高い親液性と高い親油性を有する硬化膜の画像を形成することにある。特に、インクジェットを用いた基板作製において、バンクを超えて隣の画素にインク滴が溢れる事態を防ぐことができる硬化膜の画像を形成することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、炭素原子数 3 乃至 10 のフルオロアルキル基、ポリフルオロエーテル基、シリルエーテル基及びポリシロキサン基から選ばれる少なくとも一種の基並びに N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる少なくとも一種の基を有する重合体を含む組成物から硬化膜を形成することにより、膜表面に撥水性と撥液性を効率的に付与できることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] 即ち、本発明は以下に関する。

1. 下記 (A) 成分、(B) 成分、(C) 溶剤及び (D) 成分を含有する熱硬化可能な感光性樹脂組成物。

(A) 成分：下記基 (A1) 及び (A2) を有する重合体

(A1) 撥液性基

(A2) N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基、

(B) 成分：アルカリ可溶性樹脂、

(C) 溶剤、

(D) 成分：キノンジアジド基を有する化合物。

2. 更に (A) 成分が下記 (A3) を有する重合体である上記 1 に記載の感光性樹脂組成物。

(A3)：ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基

3. 更に下記 (Z1) 及び (Z2) の少なくとも一方を満足する上記 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物。

(Z1)：(E) 成分である架橋剤をさらに含有する、

(Z2)：(B) 成分のアルカリ可溶性樹脂が、自己架橋性基をさらに有するか、又はヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの基と反応する基をさらに有する。

4. (A) 成分の上記撥液性基が炭素原子数 3 乃至 10 のフルオロアルキル

基、ポリフルオロエーテル基、シリルエーテル基及びポリシロキサン基から選ばれる少なくとも一種の基である上記 1 乃至 3 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

5. (A) 成分の重合体がアクリル重合体である上記 1 乃至 4 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

6. (A) 成分のアクリル重合体の数平均分子量がポリスチレン換算で 2,000 乃至 100,000 である上記 5 に記載の感光性樹脂組成物。

7. (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂の数平均分子量がポリスチレン換算で 2,000 乃至 50,000 である上記 1 乃至 6 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

8. (B) 成分 100 質量部に対して 0.1 質量部乃至 20 質量部の (A) 成分を含有することを特徴とする上記 1 乃至 7 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

9. (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、(D) 成分が 5 質量部乃至 100 質量部であることを特徴とする上記 1 乃至 8 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

10. (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、(E) 成分が 1 質量部乃至 50 質量部であることを特徴とする上記 3 乃至 9 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

11. 上記 1 乃至 10 のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物を用いて得られる硬化膜。

12. 上記 11 に記載の硬化膜を有する表示素子。

13. 上記 11 に記載の硬化膜を画像形成用隔壁として有する表示素子。

発明の効果

[0009] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、膜表面に撥水性と撥液性を効率的に付与することができ、現像時のパターン開口部の濡れ性を損なわない硬化膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の感光性樹脂組成物は、下記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）溶剤及び（Ｄ）成分を含有するポジ型感光性樹脂組成物である。

（Ａ）成分：下記基（Ａ１）及び（Ａ２）を有する重合体

（Ａ１）撥液性基

（Ａ２）Ｎ－アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基、

（Ｂ）成分：アルカリ可溶性樹脂、

（Ｃ）溶剤、

（Ｄ）成分：キノンジアジド基を有する化合物。

[0011] 本発明の感光性樹脂組成物は、更に（Ａ）成分が下記（Ａ３）を有する重合体であることが好ましい。

（Ａ３）：ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも１つの基

[0012] 本発明の感光性樹脂組成物は、更に下記（Ｚ１）及び（Ｚ２）の少なくとも一方を満足することが好ましい。

（Ｚ１）：（Ｅ）成分である架橋剤をさらに含有する、

（Ｚ２）：（Ｂ）成分のアルカリ可溶性樹脂が、自己架橋性基をさらに有するか、又はヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも１つの基と反応する基をさらに有する。

[0013] 以下、各成分の詳細を説明する。

<（Ａ）成分>

（Ａ）成分は、下記基（Ａ１）及び（Ａ２）を有する重合体である。

（Ａ１）撥液性基

（Ａ２）Ｎ－アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基

[0014] 本発明において、重合体としては、例えば、ポリイミド、ポリアミック酸、ポリアミド、ポリウレア、ポリウレタン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリシロキサン、ポリエステル及びアクリル重合体などが挙げられ、好ま

しい重合体としては、アクリル重合体が挙げられる。

[0015] ここで、アクリル重合体とはアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、マレイミド等の重合性不飽和基、すなわち、構造中にC=C二重結合を含む重合性基を有するモノマーを用いて得られる重合体を指す。

[0016] ポリアミック酸、ポリイミド、ポリアミド、ポリウレアとしては、ジアミンを酸二無水物と反応させたポリアミック酸、当該ポリアミック酸をイミド化して得られるポリイミド、ジアミンをジカルボン酸無水物と反応させて得られるポリアミドまたはジアミンをジイソシアネートと反応させて得られるポリウレアであり、なおかつ、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有する少なくとも一種のモノマーと、ヒドロキシ基を有する少なくとも一種のモノマーを含むモノマー混合物から得られる重合体が挙げられる。

[0017] ポリウレタンとしては、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有するジオールとアミノ基を有するジオールをジイソシアネートと反応させて得られるポリウレタンが挙げられる。

[0018] フェノール樹脂としては、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有するフェノールと、ホルムアルデヒドを重合させて得られるノボラック樹脂が挙げられる。

[0019] エポキシ樹脂としては、フルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有するビスフェノールA及び／またはビスフェノールFと、当該ビスフェノールA及び／またはビスフェノールFの時グリシジルエーテルと反応させて得られるエポキシ樹脂が挙げられる。

[0020] ポリシロキサンとしては、フルオロアルキル基を有するトリアルコキシシランまたはフルオロアルキル基を有するジアルコキシシランシランと、アミノ基を有するトリアルコキシシランまたはアミノ基を有するジアルコキシシランとを含むシランモノマー混合物を重合させて得られる重合体が挙げられる。

[0021] ポリエステルとしては、ジカルボン酸またはテトラカルボン酸二無水物とフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基を有するジオールとを反応

させて得られるポリエステルが挙げられる。

[0022] < (A 1) 撥液性基の導入 >

上記撥液性基としては、例えば、炭素原子数 3 乃至 10 のフルオロアルキル基、ポリフルオロエーテル基、シリルエーテル基及びポリシロキサン基から選ばれる少なくとも一種の基が挙げられる。

[0023] 上記フルオロアルキル基の炭素原子数は 3 乃至 10 であり、好ましくは、炭素原子数 4 乃至 10 のフルオロアルキル基であることが望ましい。

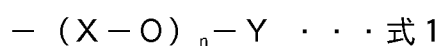
このようなフルオロアルキル基としては、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2-(パーフルオロブチル)エチル基、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル基、2-(パーフルオロデシル)エチル基、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチル基、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル基、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチル基、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル基、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチル基、及び2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル基、等が挙げられる。

[0024] 本発明の (A) 成分である重合体に炭素原子数 3 乃至 10 のフルオロアルキル基を導入するには、炭素原子数 3 乃至 10 のフルオロアルキル基を有するモノマーを共重合させれば良い。

[0025] (A) 成分がアクリル重合体である場合における上記炭素原子数 3 乃至 10 のフルオロアルキル基を有するモノマーの具体例としては、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチルメ

タクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチルメタクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロデシル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エチルメタクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルアクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)エチルメタクリレート、2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、及び2-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等が挙げられる。

[0026] 上記ポリフルオロエーテル基としては、下記式1で表されるポリフルオロエーテル構造からなるR^f基(a)が挙げられる。



式1中、Xは、炭素原子数1乃至10の2価飽和炭化水素基又は炭素原子数1乃至10のフルオロ化された2価飽和炭化水素基であって、nで括られ

た単位毎に同一の基又は異なる基を示し、Yは、水素原子（Yに隣接する酸素原子に隣接する炭素原子にフッ素原子が結合していない場合に限る）、炭素原子数1乃至20の1価飽和炭化水素基又は炭素原子数1乃至20のフルオロ化された1価飽和炭化水素基を示し、nは2乃至50の整数を示す。ただし、式1におけるフッ素原子の総数は2以上である。

[0027] 式1におけるX、Yの態様として、好ましくは、Xは、炭素原子数1乃至10の水素原子1個を取り去ってフルオロ化されたアルキレン基又は炭素原子数1乃至10のパーフルオロ化されたアルキレン基であって、nで括られた単位毎に同一の基又は異なる基を示し、Yは、炭素原子数1乃至20の水素原子1個を取り去ってフルオロ化されたアルキル基又は炭素原子数1乃至20のパーフルオロ化されたアルキル基を示すものが挙げられる。

[0028] 式1におけるX、Yの態様として、より好ましくは、Xは、炭素原子数1乃至10のパーフルオロ化されたアルキレン基であって、nで括られた単位毎に同一の基又は異なる基を示し、Yは、炭素原子数1乃至20のパーフルオロ化されたアルキル基を示すものが挙げられる。

[0029] 式1においてnは2乃至50の整数を示す。nは2乃至30が好ましく、2乃至15がより好ましい。nが2以上であると、撥液性が良好である。nが50以下であると、（A）成分である重合体を、R_f基（a）を有するモノマーと、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基またはトリアルコキシシリル基を有するモノマーやその他のモノマーとの共重合によって合成する場合に、モノマーの相溶性が良好となる。

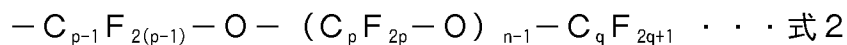
[0030] また、式1で表されるポリフルオロエーテル構造からなるR_f基（a）における炭素原子の総数は2乃至50が好ましく、2乃至30がより好ましい。当該範囲では、（A）成分である重合体は良好な撥液性を奏する。また、（A）成分である重合体を、R_f基（a）を有するモノマーと、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基、N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基またはトリアルコキシシリル基を有するモノマ

ーやその他のモノマーとの共重合によって合成する場合に、モノマーの相溶性が良好となる。

[0031] Xの具体例としては、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)-$ 、及び $\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ が挙げられる。

[0032] Yの具体例としては、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 、及び $(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_{15}\text{CF}_3$ が挙げられる。

[0033] 式1で表されるポリフルオロエーテル構造からなるRf基(a)の好ましい態様としては、式2で表されるRf基(a)が挙げられる。



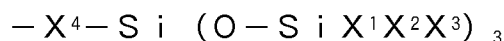
式2中、pは2又は3の整数を示し、nで括られた単位毎に同一の基であり、qは1乃至20の整数、nは2乃至50の整数を示す。

[0034] 式2で表されるRf基(a)として、具体的には、

$-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{n-1}\text{CF}_3$ (nは2乃至9)、
 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{n-1}\text{C}_6\text{F}_{13}$ (nは2乃至6)、
 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_{n-1}\text{C}_3\text{F}_7$ (nは2乃至6)
 が合成の容易さの点から好ましく挙げられる。

[0035] (A)成分である重合体内のRf基(a)は、全て同一でもよいし、異なってもよい。

[0036] 上記シリルエーテル基とは、アルコールのヒドロキシ基がトリアルキルシリル基で保護された基を意味し、好ましくは下記式で表わされる基である。

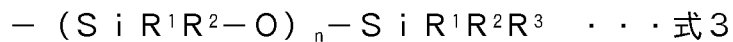


(式中、 X^1 、 X^2 、 X^3 はそれぞれ独立して炭素原子数1乃至3のアルキル基を表し、 X^4 は炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表す。)

[0037] 本発明の(A)成分である重合体にシリルエーテル基を導入するには、シリルエーテル基を有するモノマーを共重合させれば良い。

[0038] (A) 成分がアクリル重合体である場合におけるシリルエーテル基を有するモノマーとしては、メタクリルオキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン及びアクリルオキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン等が挙げられる。

[0039] 上記ポリシロキサン基としては、式3で示されるポリシロキサン構造を有する基（a）が挙げられる。以下、式3で示されるポリシロキサン構造を有する基（a）をpSi基（a）という。



（ただし、 R^1 、 R^2 は独立に水素、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、 R^3 は水素または炭素原子数1乃至10の有機基を表し、 n は1乃至200の整数を表す。）。

[0040] R^1 、 R^2 は独立に水素、アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し、またシロキシ単位毎に同一でも異なってもよい。（A）成分である重合体が良好な撥液性を奏することから、 R^1 、 R^2 は水素、メチル基またはフェニル基の場合が好ましく、さらには、すべてのシロキシ単位の R^1 、 R^2 がメチル基の場合が好ましい。また、 R^3 には、窒素原子、酸素原子等が含まれていてもよい。

[0041] (A) 成分である重合体へのpSi基（a）の導入方法としては、pSi基（a）を有するモノマーを共重合させる方法、反応部位を有する重合体にpSi基（a）を有する化合物を反応させる各種変性方法、pSi基（a）を有する重合開始剤を使用する方法等が挙げられる。

[0042] pSi基（a）を有するモノマーとしては、 $CH_2=CHCOO(pSi)$ 、 $CH_2=C(CH_3)COO(pSi)$ 等が挙げられる。ただし、pSiはpSi基（a）を表す。pSi基（a）を有する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。

[0043] 反応部位を有する重合体にpSi基（a）を有する化合物を反応させる各種変性方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0044] エポキシ基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端にカル

ボキシル基を有し片末端に p S i 基を有する化合物を反応させる方法。エポキシ基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端にアミノ基を有し片末端に p S i 基を有する化合物を反応させる方法。エポキシ基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端にメルカプト基を有し片末端に p S i 基を有する化合物を反応させる方法。アミノ基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端にカルボキシル基を有し片末端に p S i 基を有する化合物を反応させる方法。

[0045] アミノ基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端にエポキシ基を有し片末端に p S i 基を有する化合物を反応させる方法。カルボキシル基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端にエポキシ基を有し片末端に p S i 基を有する化合物を反応させる方法。カルボキシル基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端にアミノ基を有し片末端に p S i 基を有する化合物を反応させる方法。カルボキシル基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端に塩化シリル基を有し片末端に p S i 基を有する化合物を反応させる方法。水酸基を有するモノマーをあらかじめ共重合させ、後に片末端に塩化シリル基を有し片末端に P S i 基を有する化合物を反応させる方法。

[0046] p S i 基 (a) を有する重合開始剤としては、開始剤分子主鎖中に 2 価のポリシロキサン構造を有する基が含まれていてもよいし、開始剤分子の末端部分または側鎖に 1 価のポリシロキサン構造を有する基が含まれていてもよい。開始剤分子主鎖中に 2 価のポリシロキサン構造を有する基が含まれている開始剤としては、2 価のポリシロキサン構造を有する基とアゾ基とを交互に有する化合物等が挙げられる。市販品としては、V P S - 1 0 0 1、V P S - 0 5 0 1 (以上、富士フィルム和光純薬工業社製) が挙げられる。

[0047] < (A 2) N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基の導入 >

本発明の (A) 成分である重合体に N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基を導入す

るには、N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基を有するモノマーを共重合させれば良い。

[0048] (A) 成分がアクリル重合体である場合におけるN-アルコキシメチルアミド基を有するモノマーとしては、例えば、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された(メタ)アクリルアミド化合物が挙げられる。

[0049] (A) 成分がアクリル重合体である場合におけるブロックイソシアネート基を有するモノマーとしては、例えば、メタクリル酸2-(O-(1'-メチルプロピリデンアミノ)カルボキシアミノ)エチル、メタクリル酸2-(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ)エチル等が挙げられる。

[0050] (A) 成分がアクリル重合体である場合におけるトリアルコキシシリル基を有するモノマーとしては、例えば、3-トリメトキシシリルプロピルアクリレート、3-トリエトキシシリルプロピルアクリレート、3-トリメトキシシリルプロピルメタクリレート、3-トリエトキシシリルプロピルメタクリレート等が挙げられる。

[0051] (A) 成分は、更に(A3)ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する重合体であることが好ましい。

[0052] <(A3)ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基の導入>

本発明の(A)成分である重合体に(A3)ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を導入するには、(A3)ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有するモノマーを共重合させれば良い。

[0053] (A) 成分がアクリル重合体である場合におけるカルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、モノー（2-（アクリロイルオキシ）エチル）フタレート、モノー（2-（メタクリロイルオキシ）エチル）フタレート、N-（カルボキシフェニル）マレイミド、N-（カルボキシフェニル）メタクリルアミド、N-（カルボキシフェニル）アクリルアミド等が挙げられる。

[0054] (A) 成分がアクリル重合体である場合におけるヒドロキシ基を有するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、カプロラクトン2-（アクリロイルオキシ）エチルエステル、カプロラクトン2-（メタクリロイルオキシ）エチルエステル、ポリ（エチレングリコール）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール）アクリレート、ポリ（エチレングリコール）エチルエーテルアクリレート、ポリ（エチレングリコール）エチルエーテルメタクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリク-6-ラクトン、及び5-メタクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリク-6-ラクトン、p-ヒドロキシスチレン、 α -メチル-p-ヒドロキシスチレン、N-ヒドロキシフェニルマレイミド、N-ヒドロキシフェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート等が挙げられる。中でも、2-ヒドロキシエチルアクリレートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートから選ばれるモノマーが好ましい。

[0055] (A) 成分がアクリル重合体である場合におけるアミド基を有するモノマーとしては、例えば、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアク

リルアミド、N，N－ジメチルアクリルアミド、N，N－ジエチルアクリルアミド等が挙げられる。中でも、メタアクリルアミドが好ましい。

[0056] (A) 成分がアクリル重合体である場合におけるアミノ基を有するモノマーとしては、例えば、アミノエチルアクリレート、アミノエチルメタクリレート、アミノプロピルアクリレート、及びアミノプロピルメタクリレート等が挙げられる。

[0057] (A) 成分がアクリル重合体である場合における上記 (A) 成分の重合体の製造方法としては、撥液性基を有するモノマー、例えば、炭素原子数3乃至10のフルオロアルキル基を有するモノマー、ポリフルオロエーテル基、を有するモノマー、N－アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有するモノマー、所望により、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有するモノマー、並びに所望により前記以外の更なるモノマー（以下その他モノマーAともいう）を、重合開始剤存在下の溶剤中において、50℃乃至110℃の温度下で重合反応させることにより得られる。その際、用いられる溶剤は、アルカリ可溶性の重合体を構成するモノマー及び特定官能基を有する重合体を溶解するものであれば特に限定されない。具体例としては、後述する (C) 溶剤に記載する溶剤が挙げられる。

[0058] その他モノマーAの具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2－エトキシエチルメタクリレート、2－アミノメチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3－メトキシブチルメタクリレート、γ－ブチロラクトンメタクリレート、2－プロピル－2－アダマンチルメタクリレート、8－メチル－8－トリシクロ

デシルメタクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、グリシジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-アミノメチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、 γ -ブチロラクトンアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、スチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、及びビニルビフェニル等が挙げられる。

[0059] このようにして得られる特定官能基を有する重合体は、通常、溶剤に溶解した溶液の状態である。

[0060] また、上記のようにして得られた特定共重合体の溶液を、ジエチルエーテルや水等の攪拌下に投入して再沈殿させ、生成した沈殿物を濾過・洗浄した後、常圧又は減圧下で、常温あるいは加熱乾燥することで、特定共重合体の粉体とすることができる。このような操作により、特定共重合体と共存する重合開始剤や未反応モノマーを除去することができ、その結果、精製した特定共重合体の粉体を得られる。一度の操作で十分に精製できない場合は、得られた粉体を溶剤に再溶解して、上記の操作を繰り返し行えば良い。

本発明においては、上記特定共重合体の粉体をそのまま用いても良く、あるいはその粉体を、たとえば後述する（C）溶剤に再溶解して溶液の状態として用いても良い。

[0061] 上記（A）成分の重合体において、（A1）撥液性基の導入量は、全繰り返し単位に対して5モル%乃至60モル%であることが好ましく、5モル%乃至40モル%であることがより好ましい。5モル%より過小である場合は

、撥液性の効果を奏しない場合がある。60モル%よりも過大である場合は、凝集などの問題が生じる場合がある。

[0062] 上記(A)成分の重合体において、(A2) N-アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基の導入量は、全繰返し単位に対して5モル%乃至70モル%であることが好ましく、5モル%乃至50モル%であることがより好ましい。5モル%よりも過少である場合は、得られる膜の耐熱性や耐溶剤性に問題を生じる場合がある。60モル%よりも過大である場合は、現像性に影響を与える場合がある。

[0063] 上記(A)成分の重合体において、(A3) ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を導入する場合、その導入量は、全繰返し単位に対して5モル%乃至60モル%であることが好ましく、5モル%乃至40モル%であることがより好ましい。5モル%より過小である場合は、得られる膜の耐熱性や耐溶剤性の向上効果が得られない場合がある。60モル%よりも過大であると、撥液性の繰返し単位が過小となる。

[0064] また上記(A)成分の重合体の数平均分子量は、2,000乃至100,000であることが好ましい。より好ましくは3,000乃至50,000、さらに好ましくは4,000乃至100,000である。数平均分子量が100,000より過大であると、残渣が生じる場合がある。

[0065] また、本発明においては、(A)成分の重合体は、複数種の特異共重合体の混合物であってもよい。

[0066] <(B)成分>

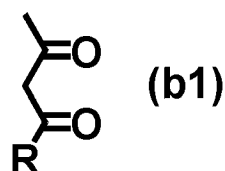
本発明の(B)成分は、アルカリ可溶性基を有する樹脂である。アルカリ可溶性基としては、例えば、フェノール性ヒドロキシ基、カルボキシル基、酸無水物基、イミド基、スルホニル基、リン酸、ボロン酸及び活性メチレン基および活性メチン基が挙げられる。

[0067] 活性メチレン基とはメチレン基($-CH_2-$)のうち、隣接位置にカルボニ

ル基を持ち、求核試薬に対する反応性を持つものを言う。また、本発明において前記活性メチン基とは前記活性メチレン基においてメチレン基の1個の水素原子がアルキル基で置換された構造を有し、求核試薬に対する反応性を持つものを言う。

[0068] 活性メチレン基および活性メチン基としては下記式 (b1) で表される基がより好ましい。

[化1]



(式 (b1) 中、Rはアルキル基、アルコキシ基又はフェニル基を表し、破線は結合手を表す。)

[0069] 上記式 (b1) において、Rが表すアルキル基としては、例えば、炭素原子数1乃至20のアルキル基が挙げられ、炭素原子数1乃至5のアルキル基が好ましい。

そのようなアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基等が挙げられる。

その中でも、メチル基、エチル基、n-プロピル基等が好ましい。

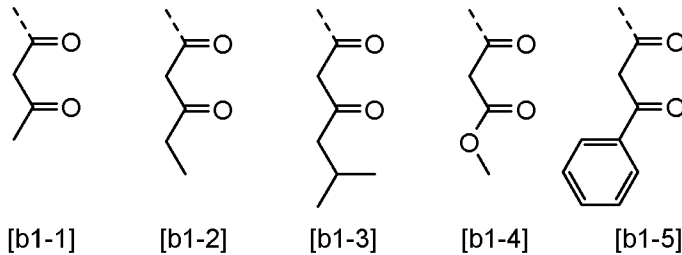
[0070] 上記式 (b1) において、Rが表すアルコキシ基としては、例えば、炭素原子数1乃至20のアルコキシ基が挙げられ、炭素原子数1乃至5のアルコキシ基が好ましい。

そのようなアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、i-ブトキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。

その中でも、メトキシ基、エトキシ基及びn-プロポキシ基等が好ましい。

[0071] 上記式 (b1) で表される基としては、例えば、以下の構造等が挙げられる。なお、構造式中、破線は結合手を表す。

[化2]



[0072] 上記アルカリ可溶性基の中でも、フェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種の有機基を有し、且つ、数平均分子量が2,000乃至50,000であるアルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

上記(B)成分のアルカリ可溶性樹脂は、斯かる構造を有するアルカリ可溶性樹脂であればよく、樹脂を構成する高分子の主鎖の骨格及び側鎖の種類などについて特に限定されない。

[0073] 然しながら、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂は、数平均分子量が2,000乃至50,000の範囲内にあるものである。数平均分子量が50,000を超えて過大なものであると、現像残渣が発生し易くなり、感度が大きく低下する一方、数平均分子量が2,000未満で過小なものであると、現像の際、露光部の膜減りが相当量発生し、硬化不足になる場合がある。

[0074] (B)成分のアルカリ可溶性樹脂としては、例えばアクリル系樹脂、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、あるいはポリイミド前駆体又はポリイミド等が挙げることができる。

[0075] また、本発明においては、複数種のモノマーを重合して得られる共重合体(以下、特定共重合体と称す。)からなるアルカリ可溶性樹脂を(B)成分として用いることもできる。この場合、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂は、複数種の特定共重合体のブレンド物であってもよい。

[0076] すなわち、上記の特定共重合体は、アルカリ可溶性を発現するモノマー、即ちフェノール性ヒドロキシ基及びカルボキシル基からなる群から選択される少なくとも一種を有するモノマーと、これらモノマーと共重合可能なモノ

マーの群から選択される少なくとも一種のモノマーとを、必須の構成単位として形成された共重合体であって、その数平均分子量が2,000乃至50,000のものである。数平均分子量が50,000より過大であると、残渣が生じる場合がある。

[0077] 上記の「カルボキシル基及びフェノール性ヒドロキシ基からなる群から選択される少なくとも一種を有するモノマー」は、カルボキシル基を有するモノマー及びフェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーが含まれる。これらのモノマーはカルボキシル基、又はフェノール性ヒドロキシ基を一個有するものに限らず、複数個有するものでもよい。

[0078] 以下、上記モノマーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものでない。

カルボキシル基を有するモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、モノー（2-（アクリロイルオキシ）エチル）フタレート、モノー（2-（メタクリロイルオキシ）エチル）フタレート、N-（カルボキシフェニル）マレイミド、N-（カルボキシフェニル）メタクリルアミド、N-（カルボキシフェニル）アクリルアミド等が挙げられる。

[0079] フェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーとしては、例えば、ヒドロキシスチレン、N-（ヒドロキシフェニル）アクリルアミド、N-（ヒドロキシフェニル）メタクリルアミド、N-（ヒドロキシフェニル）マレイミド、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート等が挙げられる。

[0080] （B）成分のアルカリ可溶性樹脂の製造における不飽和カルボン酸誘導体及び／またはフェノール性ヒドロキシ基と重合性不飽和基を有するモノマーの比率は、（B）成分のアルカリ可溶性アクリル重合体の製造に用いる全てのモノマーのうち、好ましくは5乃至90モル%、より好ましくは10乃至60モル%、最も好ましくは10乃至30モル%である。不飽和カルボン酸誘導体が5質量%未満の場合には、重合体のアルカリ溶解性が不足する。

[0081] 本発明の（B）成分であるアルカリ可溶性樹脂は、硬化後のパターン形状

をより安定化させるという点から、さらにヒドロキシアルキル基と重合性不飽和基とを有するモノマーを共重合させたものであることが好ましい。

[0082] ヒドロキシアルキル基と重合性不飽和基とを有するモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリンモノメタクリレート、5-アクリロイルオキシ-6-ヒドロキシノルボルネン-2-カルボキシリク-6-ラクトン等が挙げられる。

[0083] (B)成分のアルカリ可溶性樹脂の製造におけるヒドロキシアルキル基と重合性不飽和基とを有するモノマーの比率は、好ましくは10質量%乃至60質量%、より好ましくは5質量%乃至50質量%、最も好ましいのは20質量%乃至40質量%である。ヒドロキシアルキル基と重合性不飽和基とを有するモノマーが10質量%未満の場合は共重合体のパターン形状の安定化効果が得られない場合がある。60質量%以上の場合には、(B)成分のアルカリ可溶性基が不足し、現像性等の特性が低下する場合がある。

[0084] 本発明の(B)成分であるアルカリ可溶性樹脂は、共重合体のT_gを上げるという点から、さらにN置換マレイミド化合物を共重合させたものであることが好ましい。

[0085] N置換マレイミド化合物としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-フェニルマレイミド、及びN-シクロヘキシルマレイミド等が挙げられる。透明性の観点から芳香環を有さない物が好ましく、現像性、透明性、耐熱性の点から脂環骨格を有するものがより好ましく、中でもシクロヘキシルマレイミドが最も好ましい。

[0086] (B)成分のアルカリ可溶性樹脂の製造におけるN-置換マレイミドの比率は、好ましくは10質量%乃至60質量%、より好ましくは5質量%乃至50質量%、最も好ましいのは20質量%乃至40質量%である。N-置換

マレイミドが10質量%未満の場合は共重合体のT_gが低くなり、耐熱性に劣る場合がある。60質量%以上の場合には、透明性が低下する場合がある。

[0087] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物が要件（Z2）を満足する場合、本発明で用いられるアルカリ可溶性樹脂（B）は、自己架橋性基をさらに有するか、又はヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基と反応する基（以下、架橋性基ともいう）をさらに有する共重合体であることが好ましい。

[0088] 上記自己架橋性基としては、N-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニル基及びブロックイソシアネート基等が挙げられる。

[0089] 上記架橋性基としては、N-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、ビニル基、ブロックイソシアネート基等が挙げられる。

[0090] かかる自己架橋性基又は架橋性基を（B）成分の樹脂に含有させる場合の含有量は、（B）成分の樹脂における繰り返し単位1単位あたり、0.1乃至0.9個であることが好ましく、現像性と耐溶剤性の観点から、0.1乃至0.8個であることがさらに好ましい。

[0091] （B）成分のアルカリ可溶性樹脂が、さらにN-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニル基及びブロックイソシアネート基等の自己架橋性基及びN-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、ビニル基、ブロックイソシアネート基等の架橋性基から選ばれる少なくとも1種を有する繰り返し単位を有する場合、例えば、ラジカル重合性を有し、エポキシ基、オキセタン基、ビニル基、ブロックイソシアネート基等の架橋性基及びN-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基及びアルコキシシリル基等の自己架橋性基から選ばれる少なくとも1種を有する不飽和化合物を共重合させればよい。

- [0092] ラジカル重合性を有し、N-アルコキシメチル基を有する不飽和化合物としては、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-イソブトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド等が挙げられる。
- [0093] ラジカル重合性を有し、さらにN-ヒドロキシメチル基を有するモノマーとしては、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド等が挙げられる。
- [0094] ラジカル重合性を有し、さらにアルコキシシリル基を有するモノマーとしては、3-アクリロイルオキシトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシトリエトキシシラン、3-メタクリロイルオキシトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシトリエトキシシラン等が挙げられる。
- [0095] ラジカル重合性を有し、さらにエポキシ基を有する不飽和化合物としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3, 4-エポキシブチル、メタクリル酸-3, 4-エポキシブチル、アクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタクリレートなどが挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸-6, 7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメタクリレートなどが好ましく用いられる。これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。
- [0096] ラジカル重合性を有し、さらにオキセタン基を有する不飽和化合物としては、例えば、オキセタン基を有する（メタ）アクリル酸エステルなどを挙げることができる。このようなモノマーの中では、3-（メタクリロイルオキ

シメチル) オキシタン、3- (アクリロイルオキシメチル) オキシタン、3- (メタクリロイルオキシメチル) - 3-エチルーオキシタン、3- (アクリロイルオキシメチル) - 3-エチルーオキシタン、3- (メタクリロイルオキシメチル) - 2-トリフロロメチルオキシタン、3- (アクリロイルオキシメチル) - 2-トリフロロメチルオキシタン、3- (メタクリロイルオキシメチル) - 2-フェニルーオキシタン、3- (アクリロイルオキシメチル) - 2-フェニルーオキシタン、2- (メタクリロイルオキシメチル) オキシタン、2- (アクリロイルオキシメチル) オキシタン、2- (メタクリロイルオキシメチル) - 4-トリフロロメチルオキシタン、2- (アクリロイルオキシメチル) - 4-トリフロロメチルオキシタンが好ましく、3- (メタクリロイルオキシメチル) - 3-エチルーオキシタン、3- (アクリロイルオキシメチル) - 3-エチルーオキシタン等が好ましく用いられる。

[0097] ラジカル重合性を有し、さらにビニル基を有するモノマーとしては、アクリル酸2- (2-ビニロキシエトキシ) エチル、メタクリル酸2- (2-ビニロキシエトキシ) エチル等が挙げられる。

[0098] ラジカル重合性を有し、さらにブロックイソシアネート基を有するモノマーとしては、メタクリル酸2- (0- (1'-メチルプロピリデンアミノ) カルボキシアミノ) エチル、メタクリル酸2- (3, 5-ジメチルピラゾリル) カルボニルアミノ) エチル等が挙げられる。

[0099] ラジカル重合性を有し、N-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキシタン基、ビニル基及びブロックイソシアネート基等の自己架橋性基及びN-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、ビニル基、ブロックイソシアネート基等の架橋性基から選ばれる少なくとも1種の基を有する不飽和化合物から誘導される構成単位を、アルカリ可溶性樹脂(B) が有する全ての繰り返し単位の合計に基づいて、好ましくは10質量%乃至70質量%、特に好ましくは20質量%乃至60質量%含有している。この構成単位が10質量%未満の場合は得られる硬化膜の耐熱性や表面硬度が低下する傾向にあ

り、一方この構成単位の量が70質量%を超える場合は感放射線性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向にある。

[0100] また、本発明においては、(B)成分のアクリル重合体は、上述のモノマー以外のモノマー（以下、その他モノマーと称す。）をも構成単位として形成された共重合体であってもよい。その他モノマーは、具体的には、上記カルボキシル基を有するモノマー及びフェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーからなる群から選択される少なくとも一種と共重合可能なものであればよく、(B)成分の特性を損ねない限り、特に限定されるものでない。そのようなモノマーの具体例としては、アクリル酸エステル化合物、メタクリル酸エステル化合物、マレイミド、アクリルアミド化合物、アクリロニトリル、スチレン化合物及びビニル化合物等が挙げられる。

以下、当該その他モノマーの具体例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

[0101] 前記アクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ベンジルアクリレート、ナフチルアクリレート、アントリルアクリレート、アントリルメチルアクリレート、フェニルアクリレート、グリシジルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-アミノエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-メチル-2-アダマンチルアクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルアクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルアクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルアクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、カプロラクトン2-（アクリロイルオキシ）エチルエステル、ポリ（エチレングリコール）エチルエーテルアクリレート、等が挙げられる。

[0102] 前記メタクリル酸エステル化合物としては、例えば、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、アントリルメタクリレート、アントリルメチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-アミノメチルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート、 γ -ブチロラクトンメタクリレート、2-プロピル-2-アダマンチルメタクリレート、8-メチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、及び、8-エチル-8-トリシクロデシルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、カプロラクトン2-（メタクリロイルオキシ）エチルエステル、ポリ（エチレングリコール）エチルエーテルメタクリレート等が挙げられる。

[0103] 前記アクリルアミド化合物としては、例えば、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルメタクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等が挙げられる。

[0104] 前記ビニル化合物としては、例えば、メチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルカルバゾール、アリルグリシジルエーテル、3-エテニル-7-オキサビシクロ[4. 1. 0]ヘプタン、1, 2-エポキシ-5-ヘキセン、及び、1, 7-オクタジエンモノエポキサイド等が挙げられる。

[0105] 前記スチレン化合物としては、ヒドロキシ基を有しないスチレン、例えば

、スチレン、 α -メチルスチレン、クロロスチレン、ブロモスチレン等が挙げられる。

[0106] (B)成分であるアルカリ可溶性樹脂の製造において、上記その他モノマーの比率は80質量%以下であることが好ましく、より好ましくは50質量%以下であり、さらに好ましくは20質量%以下である。80質量%よりも多くなると相対的に必須成分が減るため、本発明の効果を十分に得ることが困難になる。

[0107] 本発明に用いる(B)成分であるアルカリ可溶性樹脂を得る方法は特に限定されないが、例えば、カルボキシル基、フェノール性ヒドロキシ基、及び、熱又は酸の作用によりカルボン酸又はフェノール性ヒドロキシ基を生成する基からなる群から選択される少なくとも一種を有するモノマー、ヒドロキシアルキル基を有するモノマー、N-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、オキセタン基、ビニル基及びブロックイソシアネート基等の自己架橋性基及びN-アルコキシメチル基、N-ヒドロキシメチル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、ビニル基、ブロックイソシアネート基等の架橋性基から選ばれる少なくとも1種の基を有するモノマー、所望によりそれ以外の共重合可能なモノマー及び所望により重合開始剤等を共存させた溶剤中において、50℃乃至110℃の温度下で重合反応させることにより、得られる。その際、用いられる溶剤は、アルカリ可溶性樹脂を構成するモノマー及び特定官能基を有するアクリル重合体を溶解するものであれば特に限定されない。具体例としては、後述する(C)溶剤に記載する溶剤が挙げられる。

[0108] このようにして得られる特定官能基を有するアクリル重合体は、通常、溶剤に溶解した溶液の状態である。

[0109] また、上記のようにして得られた特定共重合体の溶液を、ジエチルエーテルや水等の攪拌下に投入して再沈殿させ、生成した沈殿物を濾過・洗浄した後、常圧又は減圧下で、常温あるいは加熱乾燥することで、特定共重合体の粉体とすることができる。このような操作により、特定共重合体と共存する

重合開始剤や未反応モノマーを除去することができ、その結果、精製した特定共重合体の粉体を得られる。一度の操作で十分に精製できない場合は、得られた粉体を溶剤に再溶解して、上記の操作を繰り返し行えば良い。

本発明においては、上記特定共重合体の粉体をそのまま用いても良く、あるいはその粉体を、たとえば後述する（C）溶剤に再溶解して溶液の状態として用いても良い。

[0110] また、（B）成分のアルカリ可溶性樹脂としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、一部イミド化したポリアミド酸等のポリイミド前駆体、カルボン酸基含有ポリイミド等のポリイミドを用いることもでき、それらはアルカリ可溶性であれば特にその種類を限定されずに用いることができる。

[0111] ポリイミド前駆体である前記ポリアミド酸は、一般的に（a）テトラカルボン酸二無水物化合物と（b）ジアミン化合物とを重縮合して得ることができる。

[0112] 上記（a）テトラカルボン酸二無水物化合物は特に限定はなく、具体例として、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2-ジメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-テトラメチルー1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、3, 4-ジカルボキシー1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物のような脂環式テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物のような脂肪族テトラカルボン酸二無水物を挙げることができる。

これらは、1種単独で用いてもよく、又は2種以上の化合物を組み合わせ

て用いてもよい。

[0113] また、上記 (b) ジアミン化合物も特に限定されることはなく、例えば、2, 4-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸、4, 6-ジアミノ-1, 3-ベンゼンジカルボン酸、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジカルボン酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジカルボキシフェニル)スルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジカルボキシ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、1, 4-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 4-ジアミノフェノール、3, 5-ジアミノフェノール、2, 5-ジアミノフェノール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 5-ジアミノハイドロキノン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル)スルホン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3, 5-ジヒ

ドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシビフェニル、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシ-5, 5' -ジメチルビフェニル、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシ-5, 5' -ジメトキシビフェニル、1, 4-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等フェノール性ヒドロキシ基を有するジアミン化合物、1, 3-ジアミノ-4-メルカプトベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-メルカプトベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メルカプトベンゼン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)エーテル、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン等チオフェノール基を有するジアミン化合物、1, 3-ジアミノベンゼン-4-スルホン酸、1, 3-ジアミノベンゼン-5-スルホン酸、1, 4-ジアミノベンゼン-2-スルホン酸、ビス(4-アミノベンゼン-3-スルホン酸)エーテル、4, 4' -ジアミノビフェニル-3, 3' -ジスルホン酸、4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジメチルビフェニル-6, 6' -ジスルホン酸等スルホン酸基を有するジアミン化合物が挙げられる。また、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4' -メチレン-ビス(2, 6-エチルアニリン)、4, 4' -メチレン-ビス(2-イソプロピル-6-メチルアニリン)、4, 4' -メチレン-ビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4, 6-トリメチル-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-1, 4-フェニレンジアミン、o-トリジン、m-トリジン、3, 3', 5, 5' -テトラメチルベンジジン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4

ー（３－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス〔４－（３－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルジシクロヘキシルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、２，２－ビス（４－アニリノ）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－アニリノ）ヘキサフルオロプロパン、２，２－ビス（３－アミノ－４－トルイル）ヘキサフルオロプロパン、１，４－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシ）ベンゼン、ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］スルホン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］プロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノフェノキシ）フェニル］ヘキサフルオロプロパン、２，２’－ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン等のジアミン化合物を挙げることが出来る。

これらは、１種単独で用いてもよく、又は２種以上の化合物を組み合わせ用いてもよい。

[0114] 本発明で用いられるポリアミド酸が（ａ）テトラカルボン酸二無水物化合物と（ｂ）ジアミン化合物から製造される場合、両化合物の配合比、すなわち（ｂ）ジアミン化合物の総モル数／（ａ）テトラカルボン酸二無水物化合物の総モル数は０．７乃至１．２であることが望ましい。通常、重縮合反応同様、このモル比が１に近いほど生成するポリアミド酸の重合度は大きくなり分子量が増加する。

[0115] また、ジアミン化合物を過剰に用いて重合した際、残存するポリアミド酸の末端アミノ基に対してカルボン酸無水物を反応させ末端アミノ基を保護することもできる。

このようなカルボン酸無水物の例としてはフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、無水マレイン酸、ナフタル酸無水物、水素化フタル酸無水物、メチル－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸、テトラヒドロフタル酸無水物等を挙げることができる。

[0116] ポリアミド酸の製造において、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物化合物との反応の反応温度は -20°C 乃至 150°C 、好ましくは -5°C 乃至 100°C の任意の温度を選択することができる。高分子量のポリアミド酸を得るには、反応温度 5°C 乃至 40°C 、反応時間1時間乃至48時間の範囲にて適宜選択する。低分子量で保存安定性の高く部分的にイミド化されたポリアミド酸を得るには反応温度 40°C 乃至 90°C 、反応時間10時間以上から選択することがより好ましい。

また、末端アミノ基を酸無水物で保護する場合の反応温度は -20°C 乃至 150°C 、好ましくは -5°C 乃至 100°C の任意の温度を選択することができる。

[0117] ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物化合物の反応は溶剤中で行なうことができる。その際に使用できる溶剤としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、N-ビニルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ピリジン、ジメチルスルホン、ヘキサメチルスルホキシド、m-クレゾール、 γ -ブチロラクトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、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、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、カルビトールアセテ

ート、エチルセロソルブアセテート、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン等を挙げることができる。これらは単独でも、混合して使用しても良い。さらに、ポリアミド酸を溶解しない溶剤であっても、重合反応により生成したポリアミド酸が析出しない範囲で、上記溶剤に混合して使用してもよい。

[0118] このようにして得られたポリアミド酸を含む溶液は、感光性樹脂組成物の調製にそのまま用いることができる。また、ポリアミド酸を水、メタノール、エタノール等の貧溶剤に沈殿分離させて回収して用いることもできる。

[0119] また、(B)成分としては、任意のポリイミドも用いることができる。本発明に用いるポリイミドとは前記ポリアミド酸などのポリイミド前駆体を化学的又は熱的に50%以上イミド化させたものである。

[0120] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いるポリイミドは、アルカリ溶解性を与えるためにカルボキシル基及びフェノール性ヒドロキシ基から選ばれる基を有することが好ましい。

ポリイミドへのカルボキシル基又はフェノール性ヒドロキシ基の導入方法は、カルボキシル基又はフェノール性ヒドロキシ基を有するモノマーを用いる方法、カルボキシル基又はフェノール性ヒドロキシ基を有する酸無水物でアミン末端を封止する方法、或いは、ポリアミド酸などのポリイミド前駆体をイミド化する際にイミド化率を99%以下にする方法等が用いられる。

[0121] このようなポリイミドは上述のポリアミド酸などのポリイミド前駆体を合成した後、化学イミド化もしくは熱イミド化を行うことで得ることができる。

化学イミド化の方法としては一般的にポリイミド前駆体溶液に過剰の無水酢酸およびピリジンを添加し室温から100℃で反応させる方法が用いられる。また、熱イミド化の方法としては一般的に、ポリイミド前駆体溶液を温度180℃乃至250℃で脱水しながら過熱する方法が用いられる。

[0122] また、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂としては、さらにフェノールノラック樹脂を用いることができる。

[0123] また、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂としては、ポリエステルポリカルボン酸を用いることもできる。ポリエステルポリカルボン酸は、酸二無水物とジオールから、国際公開第2009/051186号に記載の方法により、得ることができる。

酸二無水物としては、上記(a)テトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

ジオールとしては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ベンゼン-1,3-ジメタノール、ベンゼン-1,4-ジメタノール等の芳香族ジオール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、1,4-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオール、及びエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール等の脂肪族ジオール等が挙げられる。

[0124] また、本発明においては、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂は、複数種のアルカリ可溶性樹脂の混合物であってもよい。

[0125] (A)成分と(B)成分との比率は、(B)成分100質量部に対して(A)成分が0.1質量部乃至20質量部である。

[0126] <(C)溶剤>

本発明に用いる(C)溶剤は、(A)成分、(B)成分、及び必要に応じて後述の(D)成分、(E)成分を溶解し、且つ所望により添加される後述の(F)成分やその他添加剤などを溶解するものであり、斯様な溶解能を有する溶剤であれば、その種類及び構造などは特に限定されるものでない。

[0127] 斯様な(C)溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレン

グリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ブタノン、3-メチル-2-ペンタノン、2-ペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、及びN-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0128] これらの溶剤は、一種単独で、または二種以上の組合せで使用することができる。

これら(C)溶剤の中、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル等が、塗膜性が良好で安全性が高いという観点より好ましい。これら溶剤は、一般にフォトレジスト材料のための溶剤として用いられている。

[0129] <(D)成分>

(D)成分である1,2-キノンジアジド化合物としては、水酸基又はアミノ基のいずれか一方か、水酸基及びアミノ基の両方を有する化合物であって、これらの水酸基又はアミノ基（水酸基とアミノ基の両方を有する場合は、それらの合計量）のうち、好ましくは10モル%乃至100モル%、特に好ましくは20モル%乃至95モル%が1,2-キノンジアジドスルホン酸でエステル化、またはアミド化された化合物を用いることができる。

上記1,2-キノンジアジドスルホン酸としては、例えば1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸、1,2-ナフトキノン-2-ジア

ジドー４－スルホン酸、１，２－ベンゾキノン－２－ジアジドー４－スルホン酸等が挙げられ、前述のヒドロキシ基又はアミノ基のいずれか一方あるいは両方を有する化合物との反応では、該１，２－キノンジアジドスルホン酸の塩化物を用いることができる。

[0130] 前記水酸基を有する化合物としては例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、ハイドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ガリック酸メチル、ガリック酸エチル、１，３，３－トリス（４－ヒドロキシフェニル）ブタン、４，４－イソプロピリデンジフェノール、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、４，４’－ジヒドロキシフェニルスルホン、４，４－ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェノール、４，４’，４’，’－トリスヒドロキシフェニルエタン、１，１，１－トリスヒドロキシフェニルエタン、４，４’－〔１－〔４－〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，２’，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，２’，３，４，４’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン、２，５－ビス（２－ヒドロキシ－５－メチルベンジル）メチルなどのフェノール化合物、エタノール、２－プロパノール、４－ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、２－メトキシエタノール、２－ブトキシエタノール、２－メトキシプロパノール、２－ブトキシプロパノール、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの脂肪族アルコール類を挙げることができる。

[0131] また、前記アミノ基を含有する化合物としては、アニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、４－アミノジフェニルメタン、４－アミノジフェニル、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、４，４’－ジアミノフェニルメタン、４，４’－ジ

アミノジフェニルエーテル、などのアニリン類、アミノシクロヘキサンを挙げることができる。

[0132] さらに、水酸基とアミノ基両方を含有する化合物としては、例えば、*o*-アミノフェノール、*m*-アミノフェノール、*p*-アミノフェノール、4-アミノレゾルシノール、2, 3-ジアミノフェノール、2, 4-ジアミノフェノール、4, 4'-ジアミノ-4', ' -ヒドロキシトリフェニルメタン、4-アミノ-4', 4', ' -ジヒドロキシトリフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-カルボキシ-5-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどのアミノフェノール類、2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、4-アミノシクロヘキサノールなどのアルカノールアミン類を挙げることができる。

[0133] これらの1, 2-キノンジアジド化合物は単独または2種以上の組み合わせで使用することができる。

[0134] 本発明の感光性樹脂組成物がポジ型感光性樹脂組成物における(D)成分のキノンジアジド基を有する化合物の含有量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して、好ましくは5質量部乃至100質量部、より好ましくは8質量部乃至50質量部、更に好ましくは10質量部乃至40質量部である。5質量部未満の場合、ポジ型感光性樹脂組成物の露光部と未露光部の現像液への溶解速度差が小さくなり、現像によるパターンニングが困難である場合がある。また、100質量部を超えると、短時間での露光で1, 2-キノンジアジド化合物が十分に分解されないため感度が低下する場合や、(D)成分が光を吸収してしまい硬化膜の透明性を低下させてしまう場合がある。

[0135] <(E)成分>

(E)成分は架橋剤であり、本発明のポジ型感光性樹脂組成物が要件(Z

1) を満たす場合に組成物中に導入されるものである。より具体的には、(B) 成分の熱反応性部位（たとえば、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基）と熱反応により橋架け構造を形成しうる構造を有する化合物である。以下、具体例を挙げるがこれらに限定されるものではない。熱架橋剤は、例えば、(E 1) アルコキシメチル基及びヒドロキシメチル基から選ばれる置換基を2個以上有する架橋性化合物や(E 2) 式(2)で表される架橋性化合物から選ばれるものが好ましい。これらの架橋剤は単独または2種以上の組み合わせで使用する事ができる。

[0136] (E 1) 成分のアルコキシメチル基及びヒドロキシメチル基から選ばれる置換基を2個以上有する架橋性化合物は、熱硬化時の高温に曝されると、脱水縮合反応により架橋反応が進行するものである。このような化合物としては、例えば、アルコキシメチル化グリコールウリル、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン、およびアルコキシメチル化メラミン等の化合物、およびフェノプラスチック化合物が挙げられる。

[0137] アルコキシメチル化グリコールウリルの具体例としては、例えば、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、1, 3, 4, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)グリコールウリル、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(ブトキシメチル)尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス(メトキシメチル)尿素、1, 3-ビス(ヒドロキシメチル)-4, 5-ジヒドロキシー-2-イミダゾリノン、および1, 3-ビス(メトキシメチル)-4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリノン等が挙げられる。市販品として、三井サイテック(株)製グリコールウリル化合物(商品名: サイメル(登録商標) 1170、パウダーリンク(登録商標) 1174)等の化合物、メチル化尿素樹脂(商品名: UFR(登録商標) 65)、ブチル化尿素樹脂(商品名: UFR(登録商標) 300、U-VAN 10S60、U-VAN 10R、U-VAN 11HV)、DIC(株)製尿素/ホルムアルデヒド系樹脂(高縮合型、商品名: ベッカミン(登録商標))

J-300S、同P-955、同N)等が挙げられる。

[0138] アルコキシメチル化ベンゾグアナミンの具体例としてはテトラメトキシメチルベンゾグアナミン等が挙げられる。市販品として、三井サイテック(株)製(商品名:サイメル(登録商標)1123)、(株)三和ケミカル製(商品名:ニカラック(登録商標)BX-4000、同BX-37、同BL-60、同BX-55H)等が挙げられる。

[0139] アルコキシメチル化メラミンの具体例としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。市販品として、三井サイテック(株)製メトキシメチルタイプメラミン化合物(商品名:サイメル(登録商標)300、同301、同303、同350)、ブトキシメチルタイプメラミン化合物(商品名:マイコート(登録商標)506、同508)、三和ケミカル製メトキシメチルタイプメラミン化合物(商品名:ニカラック(登録商標)MW-30、同MW-22、同MW-11、同MW-100LM、同MS-001、同MX-002、同MX-730、同MX-750、同MX-035)、ブトキシメチルタイプメラミン化合物(商品名:ニカラック(登録商標)MX-45、同MX-410、同MX-302)等が挙げられる。

[0140] また、このようなアミノ基の水素原子がメチロール基またはアルコキシメチル基で置換されたメラミン化合物、尿素化合物、グリコールウリル化合物及びベンゾグアナミン化合物を縮合させて得られる化合物であってもよい。例えば、米国特許第6323310号に記載されているメラミン化合物およびベンゾグアナミン化合物から製造される高分子量の化合物が挙げられる。前記メラミン化合物の市販品としては、商品名:サイメル(登録商標)303(三井サイテック(株)製)等が挙げられ、前記ベンゾグアナミン化合物の市販品としては、商品名:サイメル(登録商標)1123(三井サイテック(株)製)等が挙げられる。

[0141] フェノプラスチック化合物の具体例としては、例えば、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)クレゾール、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メトキシフェノール、3,3'

、5, 5' -テトラキス（ヒドロキシメチル）ビフェニル-4, 4' -ジオール、3, 3' -メチレンビス（2-ヒドロキシ-5-メチルベンゼンメタノール）、4, 4' -（1-メチルエチリデン）ビス〔2-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール〕、4, 4' -メチレンビス〔2-メチル-6-ヒドロキシメチルフェノール〕、4, 4' -（1-メチルエチリデン）ビス〔2, 6-ビス（ヒドロキシメチル）フェノール〕、4, 4' -メチレンビス〔2, 6-ビス（ヒドロキシメチル）フェノール〕、2, 6-ビス（メトキシメチル）フェノール、2, 6-ビス（メトキシメチル）クレゾール、2, 6-ビス（メトキシメチル）-4-メトキシフェノール、3, 3', 5, 5' -テトラキス（メトキシメチル）ビフェニル-4, 4' -ジオール、3, 3' -メチレンビス（2-メトキシ-5-メチルベンゼンメタノール）、4, 4' -（1-メチルエチリデン）ビス〔2-メチル-6-メトキシメチルフェノール〕、4, 4' -メチレンビス〔2-メチル-6-メトキシメチルフェノール〕、4, 4' -（1-メチルエチリデン）ビス〔2, 6-ビス（メトキシメチル）フェノール〕、4, 4' -メチレンビス〔2, 6-ビス（メトキシメチル）フェノール〕、等が挙げられる。市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、26DMPC、46DMOC、DM-BIPC-F、DM-BIOC-F、TM-BIP-A、BISA-F、BI25X-DF、BI25X-TPA（以上、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。

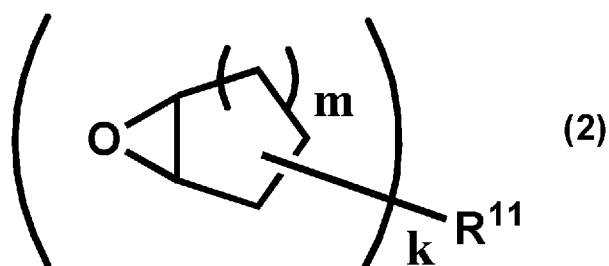
[0142] さらに、(E1) 成分としては、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等のヒドロキシメチル基またはアルコキシメチル基で置換されたアクリルアミド化合物またはメタクリルアミド化合物を使用して製造されるポリマーも用いることができる。

[0143] そのようなポリマーとしては、例えば、ポリ（N-ブトキシメチルアクリルアミド）、N-ブトキシメチルアクリルアミドとスチレンとの共重合体、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミドとメチルメタクリレートとの共重合

体、N-エトキシメチルメタクリルアミドとベンジルメタクリレートとの共重合体、及びN-ブトキシメチルメタクリルアミドとベンジルメタクリレートと2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとの共重合体等が挙げられる。このようなポリマーの重量平均分子量は、1,000乃至50,000であり、好ましくは、1,500乃至20,000であり、より好ましくは2,000乃至10,000である。

[0144] また本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(E2)成分として、下記式(2)で表される架橋性化合物を含有することができる。

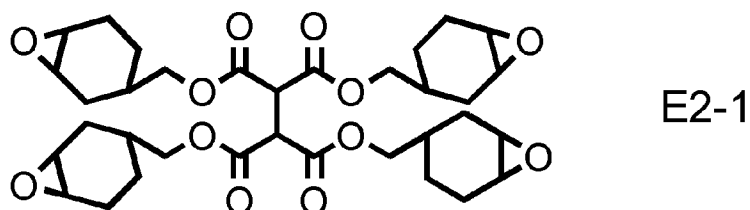
[化3]



(式中、 k は2乃至10の整数、 m は0乃至4の整数を示し、 R^{11} は k 価の有機基を表す)

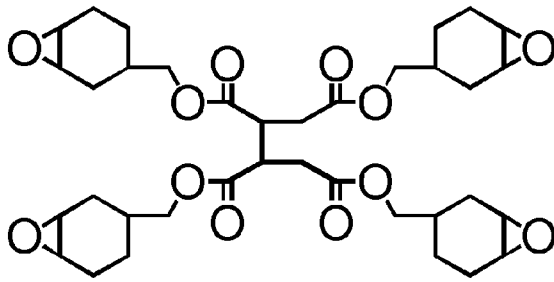
[0145] (E2)成分は、式(2)で表されるシクロアルケンオキサイド構造を有する化合物であれば特に限定されない。その具体例としては、下記式E2-1及びE2-2や、以下に示す市販品等が挙げられる。

[化4]



[0146]

[化5]



E2-2

[0147] 市販品としては、エポリドGT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、セロキサイド2021、セロキサイド3000（ダイセル化学工業（株）製 商品名）、脂環式エポキシ樹脂であるデナコールEX-252（ナガセケムテックス（株）製 商品名）、CY175、CY177、CY179（以上、CIBA-GEIGY A. G製 商品名）、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184（以上、CIBA-GEIGY A. G製 商品名）、エピクロン200、同400（以上、DIC（株）製 商品名）、エピコート871、同872（以上、油化シェルエポキシ（株）製 商品名）、ED-5661、ED-5662（以上、セラニーズコーティング（株）製 商品名）、等を挙げることができる。また、これらの架橋性化合物は、単独または2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0148] これらのうち、耐熱性、耐溶剤性、耐長時間焼成耐性等の耐プロセス性、および透明性の観点からシクロヘキセンオキサイド構造を有する、式E2-1及び式E2-2で表される化合物、エポリドGT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、セロキサイド2021、セロキサイド3000が好ましい。

[0149] また、E成分としては（E1）成分、（E2）成分として示したもの以外の（B）成分の熱反応性部位（たとえば、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基）と熱反応により橋架け構造を形成しうる化合物も用いることができる。具体的には、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジ

グリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、2, 2-ジブロモネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 3, 5, 6-テトラグリシジル-2, 4-ヘキサンジオール、N, N, N', N', -テトラグリシジル-m-キシレンジアミン、1, 3-ビス(N, N-ジグリシジルアミノメチル)シクロヘキサン、及びN, N, N', N', -テトラグリシジル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン等のエポキシ化合物、VESTANAT B1358/100、VESTAGON BF 1540（以上、イソシアヌレート型変性ポリイソシアネート、デグサジャパン（株）製）、タケネート（登録商標）B-882N、同タケネートB-7075（以上、イソシアヌレート型変性ポリイソシアネート、三井化学（株）製）等のイソシアネート化合物等が挙げられる。

[0150] また、E成分としては（B）成分の熱反応性部位（たとえば、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基）と熱反応により橋架け構造を形成する構造を2個以上有する重合体を用いることができる。具体的には、例えば、グリシジルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート等のエポキシ基を有する化合物を使用して製造されるポリマー、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のアルコキシシリル基を有する化合物を使用して製造されるポリマー、2-イソシアナトエチルメタクリレート（カレンズMOI〔登録商標〕、昭和電工（株）製）、2-イソシアナトエチルアクリレート（カレンズAOI〔登録商標〕、昭和電工（株）製）等のイソシアナート基を有する化合物、または2-（O-〔1'-メチルプロピリデンアミノ〕カルボキシアミノ）エチルメタクリレート（カレンズMOI-BM〔登録商標〕、昭和電工（株）製）、2-〔（3, 5-ジメチルピラゾリル）カルボニルアミノ〕エチルメタクリレート（カレンズMOI-BP〔登録

商標]、昭和電工（株）製）等のブロックイソシアネート基を有する化合物を使用して製造されるポリマーが挙げられる。これらの化合物は単独、もしくは複数を組み合わせて使用してポリマーを製造しても良く、そのほかの化合物と組み合わせてポリマーを製造しても良い。

[0151] (B) 成分がヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基で表される基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基と反応する基を有する場合には、ヒドロキシ基、カルボキシル基、アミド基、アミノ基で表される基を2つ以上有する化合物を(E)成分として用いることができる。

[0152] これらの架橋性化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0153] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物における架橋剤として(E)成分を選択した場合の含有量は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部に対して1質量部乃至50質量部、好ましくは1質量部乃至40質量部、より好ましくは1質量部乃至30質量部である。架橋性化合物の含有量が少ない場合には、架橋性化合物によって形成される架橋の密度が十分ではないため、パターン形成後の耐熱性、耐溶剤性、長時間の焼成に対する耐性等を向上させる効果が得られない場合がある。一方、50質量部を超える場合には、未架橋の架橋性化合物が存在し、パターン形成後の耐熱性、耐溶剤性、長時間の焼成に対する耐性等が低下し、また、感光性樹脂組成物の保存安定性が悪くなる場合がある。

[0154] <その他添加剤>

更に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、レオロジー調整剤、顔料、染料、保存安定剤、消泡剤、密着促進剤、または多価フェノール、多価カルボン酸等の溶解促進剤等を含有することができる。

[0155] <感光性樹脂組成物>

本発明の感光性樹脂組成物は、下記(A)成分、(B)成分、(C)溶剤及び(D)成分を含有する感光性樹脂組成物であり、且つ、所望により、(

E) 成分、及びその他添加剤のうち一種以上を更に含有することができる組成物である。

(A) 成分：下記基 (A 1) 及び (A 2) を有する重合体

(A 1) 撥液性基

(A 2) トリアルコキシシリル基、

(B) 成分：アルカリ可溶性樹脂、

(C) 溶剤、

(D) 成分：キノンジアジド基を有する化合物。

[0156] 本発明の感光性樹脂組成物は、(A) 成分として、更に (A 3) ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基を有する重合体であることが好ましい。

[0157] 本発明の感光性樹脂組成物は、更に下記 (Z 1) 及び (Z 2) の少なくとも一方を満足することが好ましい。

(Z 1) : (E) 成分である架橋剤をさらに含有する、

(Z 2) : (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂が、自己架橋性基をさらに有するか、又はヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも1つの基と反応する基をさらに有する。

[0158] 中でも、本発明の感光性樹脂組成物の好ましい例は、以下のとおりである。

[1] : (B) 成分100質量部に対して0.1質量部乃至20質量部の(A)成分、5質量部乃至100質量部の(D)成分を含有し、これら成分が(C)溶剤に溶解された感光性樹脂組成物。

[2] : (B) 成分100質量部に対して0.1質量部乃至20質量部の(A)成分、5質量部乃至100質量部の(D)成分を含有し、これら成分が(C)溶剤に溶解されたポジ型感光性樹脂組成物であって、(B)成分のアルカリ可溶性樹脂が、さらにエポキシ基を有する繰り返し単位を有するポジ型感光性樹脂組成物。

[3] : (B) 成分100質量部に対して0.1質量部乃至20質量部の(

A) 成分、5 質量部乃至 100 質量部の (D) 成分を含有し、これら成分が (C) 溶剤に溶解されたポジ型感光性樹脂組成物であって、さらに (E) 成分である架橋剤を、(A) 成分と (B) 成分の合計の 100 質量部に対して 1 質量部乃至 50 質量部含有する感光性樹脂組成物。

[0159] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶剤に溶解している限り、特に限定されるものではないが、例えば 1 質量%乃至 80 質量%であり、また例えば 5 質量%乃至 60 質量%であり、または 10 質量%乃至 50 質量%である。ここで、固形分とは、ポジ型感光性樹脂組成物の全成分から (C) 溶剤を除いたものをいう。

[0160] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物の調製方法は、特に限定されないが、その調製法としては、例えば、(A) 成分 (特定重合体) を (C) 溶剤に溶解し、この溶液に (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂、(D) 成分の 1, 2-キノンジアジド化合物、必要に応じて (E) 成分の架橋剤を所定の割合で混合し、均一な溶液とする方法が挙げられる。

[0161] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物の調製にあたっては、(C) 溶剤中における重合反応によって得られる共重合体の溶液をそのまま使用することができ、この場合、この (A) 成分の溶液に前記と同様に (B) 成分、(D) 成分などを入れて均一な溶液とする際に、濃度調整を目的としてさらに (C) 溶剤を追加投入してもよい。このとき、特定共重合体の形成過程で用いられる (C) 溶剤と、ポジ型感光性樹脂組成物の調製時に濃度調整のために用いられる (C) 溶剤とは同一であってもよいし、異なってもよい。

[0162] 而して、調製されたポジ型感光性樹脂組成物の溶液は、孔径が 0.2 μm 程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用することが好ましい。

[0163] <塗膜及び硬化膜>

本発明のポジ型感光性樹脂組成物を半導体基板（例えば、シリコン／二酸化シリコン被覆基板、シリコンナイトライド基板、金属例えばアルミニウム、モリブデン、クロムなどが被覆された基板、ガラス基板、石英基板、ITO 基板等）の上に、回転塗布、流し塗布、ロール塗布、スリット塗布、スリ

ットに続いた回転塗布、インクジェット塗布などによって塗布し、その後、ホットプレートまたはオープン等で予備乾燥することにより、塗膜を形成することができる。その後、この塗膜を加熱処理することにより、ポジ型感光性樹脂膜が形成される。

[0164] この加熱処理の条件としては、例えば、温度 70℃乃至 160℃、時間 0.3 乃至 60 分間の範囲の中から適宜選択された加熱温度及び加熱時間が採用される。加熱温度及び加熱時間は、好ましくは 80℃乃至 140℃、0.5 乃至 10 分間である。

[0165] また、ポジ型感光性樹脂組成物から形成されるポジ型感光性樹脂膜の膜厚は、例えば 0.1 μm 乃至 30 μm であり、また例えば 0.2 μm 乃至 10 μm であり、更に例えば 0.3 μm 乃至 8 μm である。

[0166] 上記で得られた塗膜上に、所定のパターンを有するマスクを装着して紫外線等の光を照射し、アルカリ現像液で現像することで、露光部が洗い出されて端面のシャープなレリーフパターンが得られる。

[0167] 使用されうるアルカリ性現像液としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化第四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液等のアルカリ性水溶液が挙げられる。さらに、これらの現像液には、界面活性剤などを加えることもできる。

[0168] 上記の中、水酸化テトラエチルアンモニウム 0.1 乃至 2.58 質量%水溶液は、フォトレジストの現像液として一般に使用されており、本発明の感光性樹脂組成物においても、このアルカリ性現像液を用いて、膨潤などの問題をひき起こすことなく良好に現像することができる。

[0169] また、現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法など、いずれも用いることができる。その際の現像時間は、通常、15 乃至 180 秒間である。

- [0170] 現像後、ポジ型感光性樹脂膜に対して流水による洗浄を例えば20乃至120秒間行い、続いて圧縮空気もしくは圧縮窒素を用いてまたはスピニングにより風乾することにより、基板上の水分が除去され、そしてパターン形成された膜が得られる。
- [0171] 続いて、斯かるパターン形成膜に対して、熱硬化のためにポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブンなどを用いて加熱することにより、耐熱性、透明性、平坦化性、低吸水性、耐薬品性などに優れ、良好なレリーフパターンを有する膜が得られる。
- [0172] ポストベークとしては、一般に、温度140℃乃至270℃の範囲の中から選択された加熱温度にて、ホットプレート上の場合には5乃至30分間、オーブン中の場合には30乃至90分間処理するという方法が採られる。
- [0173] 以上のように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物により、保存安定性が高く、十分高感度であり且つ現像の際に未露光部の膜減りが非常に小さく、微細なパターンを有する塗膜を形成することができる。
- [0174] 本発明はまた、上述の感光性樹脂組成物を用いて得られる硬化膜にも関する。

本発明の硬化膜は、表示素子に有利に使用することができ、特に、表示素子の画像形成用隔壁として有利に使用し得る。

実施例

- [0175] 以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお、重合体の分子量の測定は以下の通りである。

[重合体の分子量の測定]

重合体の数平均分子量及び重量平均分子量の測定は、装置として日本分光社製GPCシステムを用い、カラムとしてShodex（登録商標）KF-804L及び803Lを用い、下記の条件にて実施した。

カラムオーブン：40℃

流量：1 ml／分

溶離液：テトラヒドロフラン

なお、下記の数平均分子量（以下、 M_n と称す。）及び重量平均分子量（以下、 M_w と称す。）は、ポリスチレン換算値にて表される。

[0176] 以下の実施例で用いる略記号の意味は、次の通りである。

MMA：メチルメタクリレート

HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

HPMA：4-ヒドロキシフェニルメタクリレート

HPMA-QD：4-ヒドロキシフェニルメタクリレート 1 mol と 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド 1. 1 mol との縮合反応によって合成される化合物

CHMI：N-シクロヘキシルマレイミド

PFHMA：2-（パーフルオロヘキシル）エチルメタクリレート

TMS SMA：メタクリルオキシプロピルトリス（トリメチルシロキシ）シラン

MAA：メタクリル酸

MAAm：メタクリルアミド

BMAA：N-（ブトキシメチル）アクリルアミド

MOI-BM：メタクリル酸 2-（O-[1'-メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ）エチル

KBM-503：3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン

P11：ヒドロキシスチレン 85% と スチレン 15% の重合体と、ヒドロキシスチレン 70% と スチレン 30% の重合体とを 3：7 で混合したスチレン重合体

AlBN： α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル

QD： α 、 α 、 α' -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン 1 mol と 1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド 2 mol との縮合反応によって合成される化合物

GT-401：ブタンテトラカルボン酸 テトラ（3, 4-エポキシシクロヘ

キシルメチル) 修飾 ε -カプロラクトン

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

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

CHN : シクロヘキサノン

MI BK : メチルイソブチルケトン

DME : ジプロピレングリコールジメチルエーテル

TMAH : 水酸化テトラメチルアンモニウム

[0177] <合成例 1>

PFHMA 5.00 g、BMAA 1.82 g、HEMA 1.00 g、CHMI 1.38 g、AIBN 0.46 g を PGME 22.55 g に溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P1）。得られたアクリル重合体のMnは5000、Mwは6600であった。

[0178] <合成例 2>

PFHMA 5.00 g、BMAA 1.82 g、MAA 0.66 g、CHMI 1.38 g、AIBN 0.44 g を PGME 21.72 g に溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P2）。得られたアクリル重合体のMnは5000、Mwは6700であった。

[0179] <合成例 3>

PFHMA 5.00 g、MOI-BM 2.80 g、HEMA 1.00 g、CHMI 1.38 g、AIBN 0.51 g を PGME 24.96 g に溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P3）。得られたアクリル重合体のMnは5600、Mwは6900であった。

[0180] <合成例 4>

PFHMA 5.00 g、MOI-BM 2.80 g、MAAm 0.66 g、CHMI 1.38 g、AIBN 0.49 g を PGME 24.1

1 g に溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P4）。得られたアクリル重合体のM_nは5800、M_wは7600であった。

[0181] <合成例5>

PFHMA 5.00 g、KBM-503 2.87 g、HEMA 1.00 g、CHMI 1.38 g、AIBN 0.51 gをPGME 25.14 g に溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P5）。得られたアクリル重合体のM_nは4900、M_wは6600であった。

[0182] <合成例6>

PFHMA 5.00 g、KBM-503 3.83 g、HEMA 1.51 g、AIBN 0.52 gをPGME 25.32 g に溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P6）。得られたアクリル重合体のM_nは4800、M_wは6700であった。

[0183] <合成例7>

PFHMA 5.00 g、MMA 1.16 g、HEMA 1.00 g、CHMI 1.38 g、AIBN 0.43 gをPGME 20.93 g に溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P7）。得られたアクリル重合体のM_nは4800、M_wは6600であった。

[0184] <合成例8>

PFHMA 5.00 g、MAAm 0.98 g、HEMA 1.00 g、CHMI 1.38 g、AIBN 0.42 gをPGME 20.51 g に溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P8）。得られたアクリル重合体のM_nは4900、M_wは6700であった。

[0185] <合成例9>

MAA 90.00 g、HEMA 225.00 g、HPMA 45.00 g、MMA 180.00 g、CHMI 360.00 g、AIBN 57.60 gをPGME 1436.40 gに溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度40質量%）を得た（P9）。得られたアクリル重合体のM_nは3100、M_wは6100であった。

[0186] <合成例10>

MAA 100.00 g、HEMA 188.89 g、MMA 190.37 g、CHMI 262.96 g、AIBN 47.50 gをPGME 1184.59 gに溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度40質量%）を得た（P10）。得られたアクリル重合体のM_nは3800、M_wは7300であった。

[0187] <合成例11>

HPMA-QD 2.50 g、TMSSMA 2.58 g、PFHMA 5.26 g、MAA 0.70 g、CHMI 1.46 g、AIBN 0.33 gをCHN 51.3 gに溶解し、110℃にて20時間攪拌させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度20質量%）を得た（P12）。得られたアクリル重合体のM_nは7,200、M_wは11,000であった。

[0188] <合成例12>

PFHMA 5.00 g、BMAA 3.03 g、CHMI 1.38 g、AIBN 0.47 gをPGME 23.06 gに溶解し、80℃にて20時間反応させることによりアクリル重合体溶液（固形分濃度30質量%）を得た（P13）。得られたアクリル重合体のM_nは3900、M_wは6900であった。

[0189] <合成例13>

PFHMA 5.00 g、KBM-503 6.70 g、AIBN 0.59 gをPGME 28.68 gに溶解し、80℃にて20時間反応させる

ことによりアクリル重合体溶液（固形分濃度 30 質量％）を得た（P 14）。得られたアクリル重合体の M_n は 6700、 M_w は 9800 であった。

[0190] <実施例 1 乃至 18> 及び <比較例 1 乃至 3>

表 1 に示す組成で（A）乃至（E）の各成分及び溶剤を混合し、最終組成物の固形分濃度が 21.0 質量％となるように溶剤の添加量を調整することで実施例 1 乃至 13、比較例 1 乃至 2 の感光性樹脂組成物を調製した。また、最終組成物の固形分濃度が 17.0 の質量％となるように溶剤の添加量を調整することで実施例 14 乃至 18、比較例 3 の感光性樹脂組成物を調製した。なお、表 1 中の組成比は固形分での比を表すものとする。

[表1]

	(A)成分		(B)成分		(D)成分		(E)成分		(C)成分				
	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	溶剤 1	溶剤 2	溶剤 3	溶剤 4	溶剤 1:2:3:4 比率
実施例 1	P1	0.5	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 2	P2	0.5	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 3	P3	0.5	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 4	P4	0.5	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 5	P4	1	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 6	P4	2	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 7	P5	0.5	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 8	P5	1	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 9	P6	0.5	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 10	P6	1	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 11	P6	2	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 12	P6	3	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 13	P6	0.5	P10	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
実施例 14	P1	1	P11	100	QD	30	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	DME		40:30:30
実施例 15	P5	1	P11	100	QD	30	GT-401	4.5	PGME	PGMEA			40:60
実施例 16	P6	1	P11	100	QD	30	GT-401	4.5	PGME	PGMEA			40:60
実施例 17	P13	1	P11	100	QD	30	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	DME		40:30:30
実施例 18	P14	1	P11	100	QD	30	GT-401	4.5	PGME	PGMEA			40:60
比較例 1	P7	0.5	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
比較例 2	P8	0.5	P9	100	QD	20	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2
比較例 3	P12	1	P11	100	QD	30	GT-401	4.5	PGME	PGMEA	CHN	MIBK	32:63:3.8:1.2

[0191] [濡れ性の評価]

ポジ型感光性樹脂組成物を ITO-ガラス上にスピンコーターを用いて塗布した後、温度 100℃で 120 秒間ホットプレート上においてプリベークを行い、膜厚 1.7 μm の塗膜を形成した。この塗膜に長さ 50 μm 、幅 100 μm の長方形パターンが、バンク幅が 30 μm となるように基盤目状に形成されたマスクを介しキャノン（株）製紫外線照射装置 PLA-600F A により 365 nm における光強度が 5.5 mW/cm² の紫外線を一定時間照射した。その後 2.58% TMAH 水溶液に 20 秒間浸漬することで現像を行った後、超純水で 20 秒間流水洗浄を行った。次いでこの長方形パター

ンが形成された塗膜を温度 230℃で30分間加熱することによりポストベークを行い硬化させた。得られた硬化膜の長方形開口部上にクラスターテクノロジー(株)製 Inkjet Designerを用いて駆動波形：B、繰り返し周波数：1kHz、駆動電圧：8Vで約20pIの溶液を吐出した。吐出溶液は特願2016-141326、実施例1-1に記載の溶液を使用した。得られた結果を表2に示す。

[0192] <濡れ性の評価基準>

○：長方形開口部に溶液が完全に濡れ広がっている。

×：長方形開口部に溶液が濡れ広がっていない部分が観察される。

[表2]

	濡れ性
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	○
実施例9	○
実施例10	○
実施例11	○
実施例12	○
実施例13	○
実施例14	○
実施例15	○
実施例16	○
実施例17	○
実施例18	○
比較例1	×
比較例2	×
比較例3	×

[0193] 表2に示すように、実施例1乃至実施例18は長方形開口部の濡れ性が良

好であった。一方、比較例 1、2、3 においては十分な濡れ性を確認することはできなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 下記（Ａ）成分、（Ｂ）成分、（Ｃ）溶剤及び（Ｄ）成分を含有する熱硬化可能な感光性樹脂組成物。
- （Ａ）成分：下記基（Ａ１）及び（Ａ２）を有する重合体
- （Ａ１）撥液性基
- （Ａ２）Ｎ－アルコキシメチルアミド基、ブロックイソシアネート基及びトリアルコキシシリル基から選ばれる基、
- （Ｂ）成分：アルカリ可溶性樹脂、
- （Ｃ）溶剤、
- （Ｄ）成分：キノンジアジド基を有する化合物。
- [請求項2] 更に（Ａ）成分が下記（Ａ３）を有する重合体である請求項１に記載の感光性樹脂組成物。
- （Ａ３）：ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも１つの基
- [請求項3] 更に下記（Ｚ１）及び（Ｚ２）の少なくとも一方を満足する請求項１または２に記載の感光性樹脂組成物。
- （Ｚ１）：（Ｅ）成分である架橋剤をさらに含有する、
- （Ｚ２）：（Ｂ）成分のアルカリ可溶性樹脂が、自己架橋性をさらに有するか、又はヒドロキシ基、カルボキシ基、アミド基及びアミノ基からなる群から選ばれる少なくとも１つの基と反応する基をさらに有する。
- [請求項4] （Ａ）成分の上記撥液性基が炭素原子数３乃至１０のフルオロアルキル基、ポリフルオロエーテル基、シリルエーテル基及びポリシロキサン基から選ばれる少なくとも一種の基である請求項１乃至３のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] （Ａ）成分の重合体がアクリル重合体である請求項１乃至４のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] （Ａ）成分のアクリル重合体の数平均分子量がポリスチレン換算で２

， 000 乃至 100， 000 である請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] (B) 成分のアルカリ可溶性樹脂の数平均分子量がポリスチレン換算で 2， 000 乃至 50， 000 である請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] (B) 成分 100 質量部に対して 0.1 質量部乃至 20 質量部の (A) 成分を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、(D) 成分が 5 質量部乃至 100 質量部であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] (A) 成分と (B) 成分の合計 100 質量部に対して、(E) 成分が 1 質量部乃至 50 質量部であることを特徴とする請求項 3 乃至 9 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] 請求項 1 乃至 10 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて得られる硬化膜。

[請求項12] 請求項 11 に記載の硬化膜を有する表示素子。

[請求項13] 請求項 11 に記載の硬化膜を画像形成用隔壁として有する表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/016354

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/023(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i,
G03F7/075(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03F7/023, G03F7/004, G03F7/075

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 A	JP 2017-16116 A (FUJIFILM CORP.) 19 January 2017, paragraphs [0217]-[0218], [0225]-[0227], [0233]-[0234], [0237], [0244], [0246]-[0247], [0249], [0252], examples 54, 64-67, 70-73 & CN 106324986 A & KR 10-2017-0003380 A & TW 201701066 A	1-12 13



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

"I" 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

10 July 2018 (10.07.2018)

Date of mailing of the international search report

24 July 2018 (24.07.2018)

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/JP2018/016354

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/132890 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 22 November 2007, paragraphs [0074]-[0086], [0088], [0090], [0092], [0094]-[0095], comparative example 5 & KR 10-2009-0010044 A & CN 101443704 A & TW 200813635 A	1-13
A	JP 2002-90991 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 27 March 2002, entire text (Family: none)	1-13
A	WO 2008/090827 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 31 July 2008, entire text, all drawings & US 2010/0028805 A1 & EP 2109001 A1 & KR 10-2009-0109538 A & TW 200903170 A & AT 541242 T	1-13
A	JP 2012-220860 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 12 November 2012, entire text (Family: none)	1-13
P,A	WO 2017/126610 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 July 2017, entire text & TW 201740205 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G03F7/023(2006.01)i, C08F220/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i

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））

Int.Cl. G03F7/023, G03F7/004, G03F7/075

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 2017-16116 A（富士フイルム株式会社）	1-12
A	2017.01.19, 段落[0217]-[0218], [0225]-[0227], [0233]-[0234], [0237], [0244], [0246]-[0247], [0249], [0252], 実施例 54, 64-67, 70-73 & CN 106324986 A & KR 10-2017-0003380 A & TW 201701066 A	13

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矛盾するものではなく、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

10.07.2018

国際調査報告の発送日

24.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

本田 博幸

2H

2905

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 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 2007/132890 A1 (日産化学工業株式会社) 2007. 11. 22, 段落[0074]-[0086], [0088], [0090], [0092], [0094]- [0095], 比較例 5 & KR 10-2009-0010044 A & CN 101443704 A & TW 200813635 A	1-13
A	JP 2002-90991 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 03. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2008/090827 A1 (日産化学工業株式会社) 2008. 07. 31, 全文, 全図 & US 2010/0028805 A1 & EP 2109001 A1 & KR 10-2009-0109538 A & TW 200903170 A & AT 541242 T	1-13
A	JP 2012-220860 A (ダイキン工業株式会社) 2012. 11. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-13
P, A	WO 2017/126610 A1 (日産化学工業株式会社) 2017. 07. 27, 全文 & TW 201740205 A	1-13