





【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

樹脂組成物、改質樹脂組成物及改質樹脂組成物之製造方法

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於樹脂組成物、改質樹脂組成物、感光性樹脂組成物、感光性著色組成物、樹脂硬化膜、圖像顯示元件、樹脂組成物之製造方法及改質樹脂組成物之製造方法。

## 【先前技術】

【0002】近年來，由節約資源及節能的觀點來看，在各種塗層、印刷、塗料、黏著劑等領域中，廣泛使用了可通過紫外線及電子束等活性能量線硬化的感光樹脂組成物。在印刷電路板等電子材料領域中，也使用了可通過活性能量線硬化的感光樹脂組成物，如焊接阻劑及彩色濾光片用光阻劑等。對可硬化的感光樹脂組成物的要求特性越來越多樣化且高度化，其中尤其要求考慮生產效率的短時間硬化性，以及抑制適用構件熱損傷的低溫硬化性。

【0003】彩色濾光片通常由玻璃基板等透明基板、在透明基板上形成的紅(R)、綠(G)和藍(B)畫素、在畫素邊界形成的黑色矩陣，以及在畫素及黑色矩陣上形成的保護膜所構成。具有此等結構的彩色濾光器通常通過在透明基板

上依次形成黑色矩陣、畫素與保護膜而製造。作為畫素及黑色矩陣(以下稱畫素及黑色矩陣為「彩色圖型」)已提案出種種方法。其中，使用感光樹脂組成物作為阻劑，通過重複塗布、曝光、顯影和烘烤的光微影術工法製作出著色圖型之顏料/染料分散法，由於對於著色圖型可付予耐久性優異，且產生較少缺陷，故在現今已成為主流。

**【0004】** 一般而言，用於光微影術工法的感光樹脂組成物含有鹼可溶性樹脂、反應性稀釋劑、光聚合起始劑、著色劑和溶劑。顏料/染料分散法雖然具有上述優點，但由於需要重複烘烤以形成黑色矩陣、**R**、**G**及**B**圖型，因此對感光樹脂組成物要求較高的耐熱性，可使用的著色劑種類限於能夠耐受高烘烤溫度的著色劑等限制，此經常成為問題。

**【0005】** 近年來，已經提出了具有低溫硬化性的感光樹脂組成物，可適用於有機EL等耐熱性較低的構件。例如，專利文獻1公開了一種在低溫硬化條件下亦能提供優異耐溶劑性硬化物，適合用於彩色濾光器等用途的感光樹脂組成物，即具有特定部分結構與羥基的著色組成物。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0006】**

[專利文獻1]日本特開2021-102759號公報

**【發明內容】**

## [發明所解決的問題]

【0007】然而，近年來要求更高程度的低溫硬化性，隨之而來膜的硬化可能不夠充分，存在耐溶劑性下降的擔憂，這兩者呈現權衡關係。因此，需要在低溫條件下硬化時，製作的硬化物亦具有高耐溶劑性。此外，更要求感光樹脂組成物具有優異的顯影性。

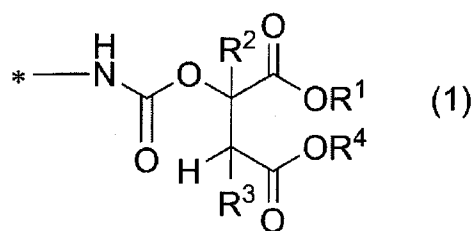
【0008】本發明公開提供一種可以有效地將乙烯性不飽和基導入樹脂中的樹脂組成物。此外，更提供一種含有導入足夠量乙烯性不飽和基的共聚物之改質樹脂組成物。且提供一種有助於提高顯影性，並能提供具有優異耐溶劑性的樹脂硬化膜的改質樹脂組成物，以及使用該組成物的感光樹脂組成物及感光著色組成物。本發明亦公開提供具有優異耐溶劑性的樹脂硬化膜，以及具備該硬化膜的圖像顯示元件。

## [解決課題的手段]

【0009】本案發明含有以下態樣。

## [1]

一種樹脂組成物，其係含有共聚物(A)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)之樹脂組成物，其中前述共聚物(A)係含有具有酸基的結構單位(a)，與具有下述式(1)所示基的結構單位(pb)之共聚物，前述鹼性觸媒(B)之含有量相對於前述共聚物(A)100質量份而言為0.5~10質量份。

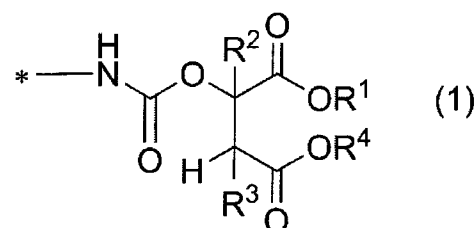


(式(1)中， $R^1$ 及 $R^4$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(pb)除去式(1)之基的殘基之連結部位。)

[2]

一種改質樹脂組成物，其係含有改質共聚物(A2)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)之改質樹脂組成物，其中前述改質共聚物(A2)含有，具有酸基的結構單位(a)、具有下述式(1)所示基的結構單位(pb)與具有下述式(1-1)或下述式(1-2)所示基的結構單位(b)，藉由下述式(X)所算出的前述改質共聚物(A2)之改質率為20%以上。

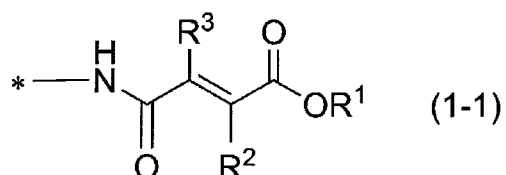
改質率[%]=[結構單位(b)/(結構單位(pb)+(b))][莫耳比]×100 …(X)



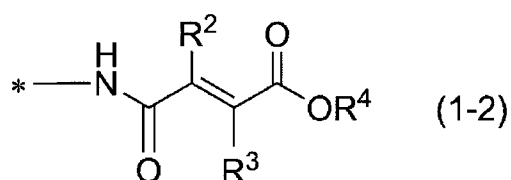
(式(1)中， $R^1$ 及 $R^4$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(pb)除去式(1)之基的殘基之連結部位。)



烴基， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(pb)除去式(1)之基的殘基之連結部位。)



(式(1-1)中， $R^1$ 為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(b)除去式(1-1)的基之殘基的連結部位。)



(式(1-2)中， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $R^4$ 為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(b)除去式(1-2)的基之殘基的連結部位。)

[4]

一種感光性樹脂組成物，其中含有如[2]或[3]所記載的改質樹脂組成物、反應性稀釋劑(D)與光聚合起始劑(E)之感光性樹脂組成物。

[5]

一種感光性著色組成物，其中含有如[2]或[3]所記載的改質樹脂組成物、反應性稀釋劑(D)、光聚合起始劑(E)與著色劑(F)之感光性著色組成物。

[6]

一種樹脂硬化膜，其係由如[4]所記載的感光性樹脂組成物之硬化物所成的樹脂硬化膜。

[7]

一種樹脂硬化膜，其係由如[5]所記載的感光性著色組成物之硬化物所成的樹脂硬化膜。

[8]

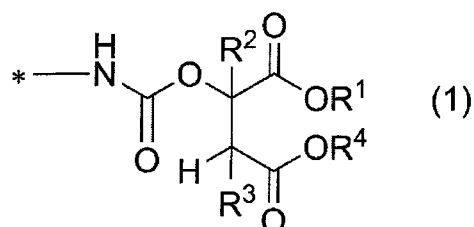
一種彩色過濾器，其中具有由如[5]所記載的感光性著色組成物之硬化物所成的著色圖型之彩色過濾器。

[9]

一種圖像顯示元件，其係具備如[8]所記載的彩色過濾器之圖像顯示元件。

[10]

一種樹脂組成物之製造方法，其中具有調製含有共聚物(A)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)之樹脂組成物的步驟(I)，前述共聚物(A)係含有，具有酸基的結構單位(a)與具有下述式(1)所示基的結構單位(pb)之共聚物，前述鹼性觸媒(B)的含有量相對於前述共聚物(A)100質量份而言為0.5～10質量份，

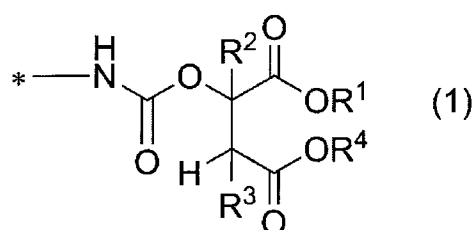


(式(1)中， $R^1$ 及 $R^4$ 各獨立為氫原子或碳原子數1～20的烴基， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1～20的烴基，\*

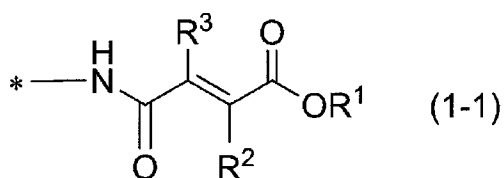
表示與自結構單位 (pb) 除去式 (1) 之基的殘基之連結部位。)

[11]

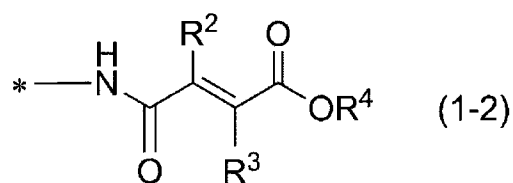
一種改質樹脂組成物之製造方法，其中具有將藉由如 [10] 所記載的製造方法所得之樹脂組成物在 50~100°C 之條件下保持 30~300 分鐘保持之加熱步驟 (II)，前述加熱步驟 (II) 中，將前述共聚物 (A) 變換為改質共聚物 (A2)，前述改質共聚物 (A2) 含有，具有酸基的結構單位 (a)、具有下述式 (1) 所示基的結構單位 (pb) 與具有下述式 (1-1) 或下述式 (1-2) 所示基的結構單位 (b)，



(式 (1) 中，R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 各獨立為氫原子或碳原子數 1~20 的烴基，R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各獨立為氫原子或碳原子數 1~20 的烴基，\* 表示與自結構單位 (pb) 除去式 (1) 之基的殘基之連結部位。)



(式 (1-1) 中，R<sup>1</sup> 為氫原子或碳原子數 1~20 的烴基，R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各獨立為氫原子或碳原子數 1~20 的烴基，\* 表示與自結構單位 (b) 除去式 (1-1) 的基之殘基的連結部位。)



(式(1-2)中， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $R^4$ 為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(b)除去式(1-2)的基之殘基的連結部位。)

[12]

如[11]所記載的改質樹脂組成物之製造方法，其中步驟(II)後的藉由下述式(X)所算出的前述改質共聚物(A2)之改質率為20%以上，

改質率 [%] = [結構單位 (b) / (結構單位 (pb) + (b))] [莫耳比] × 100 ……(X)

[發明之效果]

**【0010】** 依據本案說明書揭示內容，可提供於樹脂中可有效率地導入乙烯性不飽和基之樹脂組成物。又，可提供含有導入充分量的乙烯性不飽和基之共聚物的改質樹脂組成物。且，可提高有助於提高顯影性，且付予具有優良耐溶劑性之樹脂硬化膜的改質樹脂組成物，以及使用此的感光性樹脂組成物及感光性著色組成物。又，可提供可使上述感光性樹脂組成物及感光性著色組成物硬化而成優異耐溶劑性之樹脂硬化膜、彩色過濾器，以及具備此等的圖像顯示元件。

**【實施方式】****[實施發明的型態]**

**【0011】** 以下對於本發明之實施形態做詳細說明。但，本發明並非僅限定於以下所示的實施形態者。

**【0012】** 本說明書中，對於數值範圍使用「～」之情況時，該兩端數值各為上限值及下限值，且含於數值範圍。若上限值或下限值以複數方式記載之情況時，可以從所有上限值和下限值的組合中創建數值範圍。同樣地，當列出多個數值範圍時，可以通過由此等數值範圍中分別選擇上限值和下限值並組合此等創建單獨的數值範圍。

**【0013】** 本說明書中，所謂「(甲基)丙烯酸」表示甲基丙烯酸或丙烯酸，「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，「(甲基)丙烯醯基」表示丙烯醯基或甲基丙烯醯基，「(甲基)丙烯醯氧基」表示丙烯醯氧基或甲基丙烯醯氧基。

**【0014】** 本說明書中，所謂「乙烯性不飽和鍵」表示除去形成芳香環之碳原子以外的碳原子之間所形成的雙鍵，所謂「乙烯性不飽和基」表示具有乙烯性不飽和鍵之基。

**【0015】** 本說明書中，所謂「結構單位」表示進一步將來自作為單體使用的聚合性化合物之單位或來自作為單體使用的聚合性化合物之單位進行改質而得的單位。

**【0016】**

<樹脂組成物>



(具有酸基的結構單位(a))

具有酸基的結構單位(a)(簡稱為「結構單位(a)」)僅不具有乙烯性不飽和基而具有酸基的結構單位即可並無特別限定。將共聚物(A)藉由含有具有酸基的結構單位(a)共聚物(A)經變換成的改質共聚物(A2)使用於感光性樹脂組成物之情況時，可得到良好顯影性。作為酸基，可舉出羧基、磺酸基、磷酸基等。此等酸基之中亦由容易獲得之層面來看，作為結構單位(a)所具有酸基，以羧基為佳。

**【0020】**具有酸基的結構單位(a)以來自具有酸基與乙烯性不飽和鍵之單體(m-a)(以下可簡稱為單體(m-a)。)的結構單位者為佳。作為單體(m-a)之具體例子，可舉出(甲基)丙烯酸、 $\alpha$ -溴(甲基)丙烯酸、 $\beta$ -呋喃基(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸、 $\alpha$ -氰基肉桂酸、馬來酸、馬來酸酐、馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單異丙酯、富馬酸、衣康酸、衣康酸酐、檸康酸、檸康酸酐等不飽和羧酸或其酐；2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸、tert-丁基丙烯醯胺磺酸、p-苯乙烯磺酸等不飽和磺酸；乙烯基膦酸等不飽和膦酸等。單體(m-a)以不飽和羧酸或其酐為佳，較佳為具有(甲基)丙烯酸或羧酸基之(甲基)丙烯酸酯，更佳為(甲基)丙烯酸。

**【0021】**具有酸基與乙烯性不飽和鍵之單體(m-a)可單獨使用，亦可組合2種以上。

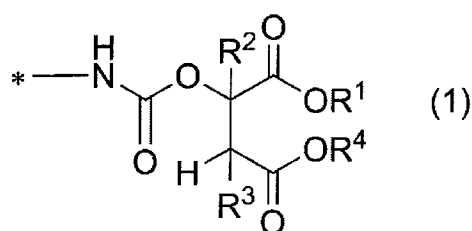
**【0022】**結構單位(a)之含有量在共聚物(A)之全結構單位中，以5~50莫耳%者為佳，以8~40莫耳%者為較

佳，以 10～30 莫耳 % 者為更佳。結構單位 (a) 的含有量為 5 莫耳 % 以上時，可得到使用共聚物 (A) 經變換成的改質共聚物 (A2) 之感光性樹脂組成物的良好顯影性。結構單位 (a) 之含有量若為 50 莫耳 % 以下時，因可充分地確保結構單位 (pb) 之含有量，故可充分地確保因結構單位 (b) 所達成的效果。

**【0023】**

(具有式 (1) 所示基的結構單位 (pb))

具有式 (1) 所示基的結構單位 (pb) (簡稱為「結構單位 (pb)」) 不具有酸基及乙烯性不飽和基，而具有下述式 (1) 所示基之結構單位。



(式 (1) 中， $R^1$  及  $R^4$  各獨立為氫原子或碳原子數 1～20 的烴基， $R^2$  及  $R^3$  各獨立為氫原子或碳原子數 1～20 的烴基，\* 表示與自結構單位 (pb) 除去式 (1) 之基的殘基之連結部位。)

**【0024】** 式 (1) 所示基亦可僅非 1 種類。各結構單位之  $R^1$  各可相異，各結構單位之  $R^2$  亦可各相異，各結構單位之  $R^3$  亦可各相異，各結構單位之  $R^4$  亦可各相異。

**【0025】** 式 (1) 中， $R^1$  及  $R^4$  各獨立為氫原子或碳原子數 1～20 的烴基，較佳為碳原子數 1～5 的烴基。尤其因容

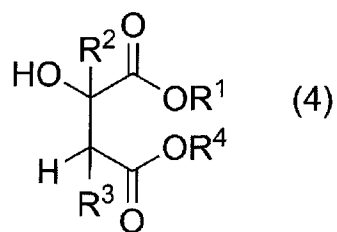
易引起自結構單位 (pb) 變換為具有後述式 (1-1) 或式 (1-2) 所示基之結構單位 (b) 的變換反應，故碳原子數 1~3 的烴基者為較佳。R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 以碳原子數 1~5 的烷基者為佳，以甲基或乙基者為佳，以乙基為特佳。R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 可相同亦可相異。因可容易製造出後述單體 (m-pb)，故在 R<sup>1</sup> 及 R<sup>4</sup> 為相同時為佳。

【0026】式 (1) 中，R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 各獨立為氫原子或碳原子數 1~20 的烴基，較佳為氫原子或碳原子數 1~5 的烴基。尤其因容易引起自結構單位 (pb) 變換為具有後述式 (1-1) 或式 (1-2) 所示基之結構單位 (b) 的變換反應，故以氫原子或甲基者為較佳，以氫原子者為特佳。R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 可相同亦可相異。因可容易製造出後述單體 (m-pb)，故在 R<sup>2</sup> 及 R<sup>3</sup> 為相同時為佳。

【0027】結構單位 (pb) 為來自具有前述式 (1) 所示基之單體 (m-pb) (亦可簡稱為「單體 (m-pb)」) 的結構單位。單體 (m-pb) 可單獨使用，亦可組合 2 種以上。

【0028】單體 (m-pb) 為具有乙烯性不飽和鍵與前述式 (1) 所示基之單體。

【0029】作為單體 (m-pb)，例如可舉出於分子中具有乙烯基、(甲基)丙烯醯基氧基等乙烯性不飽和基的異氰酸酯化合物中之異氰酸酯基與下述式 (4) 所示含有羥基的化合物中之羥基進行胺基甲酸酯化反應的化合物。



(式(4)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>與式(1)中之R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>相同。)

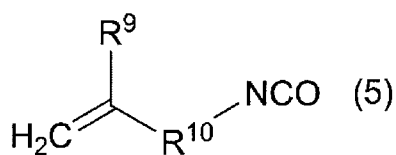
【0030】作為使上述具有乙烯性不飽和基之異氰酸酯化合物與式(4)所示含有羥基的化合物進行胺基甲酸酯化反應之方法，可使用依據過去公知方法。

【0031】上述胺基甲酸酯化反應不論在有無溶劑存在下亦可進行。上述胺基甲酸酯化反應在使用溶劑而進行之情況時，該溶劑僅對於異氰酸酯基具有惰性之溶劑即可，可使用公知溶劑。

【0032】上述胺基甲酸酯化反應一般在-10℃以上90℃以下之溫度下進行為佳，在5℃以上70℃以下之溫度下進行為較佳，在10℃以上40℃以下之溫度下進行為更佳。

【0033】進行上述胺基甲酸酯化反應時，視必要亦可使用二月桂酸二丁基錫等胺基甲酸酯化觸媒及吩噻嗪、氫醌單甲基醚、2,6-二-tert-丁基-4-甲基酚(BHT)等聚合抑制劑等。

【0034】作為單體(m-pb)的原料所使用的具有乙烯性不飽和基之異氰酸酯化合物，例如可舉出下述式(5)所示異氰酸酯化合物。



(式(5)中， $\text{R}^9$ 表示氫原子或甲基， $\text{R}^{10}$ 表示 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COOR}^{11}-$ (其中， $\text{R}^{11}$ 為碳原子數1~6的伸烷基。)或 $-\text{COO}-\text{R}^{12}\text{O}-\text{CONH}-\text{R}^{13}-$ (其中， $\text{R}^{12}$ 為碳原子數2~6的伸烷基， $\text{R}^{13}$ 為可具有取代基之碳原子數2~12的伸烷基或碳原子數6~12的伸芳基。))。)

【0035】式(5)所示異氰酸酯化合物中， $\text{R}^{10}$ 由異氰酸酯化合物之準備容易度來看，以 $-\text{COOR}^{11}-$ 者為佳，以 $\text{R}^{11}$ 為碳原子數1~4的伸烷基者為較佳。

【0036】作為上述式(5)所示異氰酸酯化合物，具體可舉出2-異氰酸根乙基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸根丙基(甲基)丙烯酸酯、3-異氰酸根丙基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸根-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸根-1,1-二甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-異氰酸根環己基(甲基)丙烯酸酯、甲基丙烯醯基異氰酸酯等。

【0037】作為使用作為單體(m-pb)之原料的異氰酸酯化合物，亦可使用將羥基烷基(甲基)丙烯酸酯與二異氰酸酯化合物在等莫耳(羥基烷基(甲基)丙烯酸酯：二異氰酸酯化合物=1莫耳：1莫耳)下進行反應的反應生成物。

【0038】前述羥基烷基(甲基)丙烯酸酯的烷基由反應的簡便性來看，乙基或n-丙基者為佳，以乙基為較佳。

【0039】作為前述二異氰酸酯化合物，例如可舉出六

亞甲基二異氰酸酯、2,4-(或2,6-)甲苯二異氰酸酯(TDI)、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(MDI)、3,5,5-三甲基-3-異氰酸根甲基環己基異氰酸酯(IPDI)、m-(或p-)二甲苯二異氰酸酯、1,3-(或1,4-)雙(異氰酸根甲基)環己烷、賴胺基二異氰酸酯等。

【0040】作為使用作為單體(m-pb)之原料的上述其他異氰酸酯化合物，可舉出1,1-雙(甲基丙烯醯氧甲基)甲基異氰酸酯、1,1-雙(甲基丙烯醯氧甲基)乙基異氰酸酯、1,1-雙(丙烯醯氧基甲基)甲基異氰酸酯及1,1-雙(丙烯醯氧基甲基)乙基異氰酸酯等。

【0041】作為使用作為單體(m-pb)之原料的異氰酸酯化合物，由低溫硬化性之觀點來看，以具有(甲基)丙烯醯基或(甲基)丙烯醯基氧基之異氰酸酯化合物為佳，以異氰酸酯基含有(甲基)丙烯酸酯為較佳，以2-異氰酸根乙基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸根丙基(甲基)丙烯酸酯、3-異氰酸根丙基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸根-1-甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、1,1-雙(甲基丙烯醯氧甲基)乙基異氰酸酯、2-異氰酸根-1,1-二甲基乙基(甲基)丙烯酸酯、4-異氰酸根環己基(甲基)丙烯酸酯及甲基丙烯醯基異氰酸酯為較佳，以2-異氰酸根乙基(甲基)丙烯酸酯、2-異氰酸根丙基(甲基)丙烯酸酯及1,1-雙(甲基丙烯醯氧甲基)乙基異氰酸酯為更佳。

【0042】作為使用作為單體(m-pb)之原料的式(4)所示含有羥基的化合物，可舉出蘋果酸酯、2-甲基蘋果酸酯、

3-甲基蘋果酸酯、2,3-二甲基蘋果酸酯等。其中亦由變換為具有式(1-1)或式(1-2)所示基之結構單位(b)的變換反應容易度及獲得容易度的觀點來看，以蘋果酸酯為佳。

【0043】式(4)所示含有羥基的化合物中所含有的2個酯部位之碳原子數(-COOR<sup>1</sup>及COOR<sup>4</sup>中之R<sup>1</sup>及R<sup>4</sup>的碳原子數)各為1~20，但各以1~5者為佳，以1~3者為較佳。

【0044】式(4)所示含有羥基的化合物由獲得容易度之觀點來看，以蘋果酸二乙基者為特佳。

【0045】作為單體(m-pb)，具體以選自2-[(蘋果酸二乙基)羰基胺基]乙基丙烯酸酯、[(蘋果酸二乙基)羰基胺基]甲基丙烯酸酯、2-[(蘋果酸二乙基)羰基胺基]丙基丙烯酸酯及2-[(蘋果酸二乙基)羰基胺基]丁基丙烯酸酯的1種或2種以上者為佳，由製造容易度之觀點來看，以2-[(蘋果酸二乙基)羰基胺基]乙基丙烯酸酯者為特佳。

【0046】結構單位(pb)之含有量在共聚物(A)之全結構單位中，以3~40莫耳%為佳，以5~35莫耳%為較佳，以10~30莫耳%為更佳。結構單位(pb)之含有量在3莫耳%以上時，可藉由變換反應在共聚物(A)中導入充分量之乙烯性不飽和基。藉由將導入有乙烯性不飽和基之改質共聚物(A2)使用於感光性樹脂組成物，可得到良好低溫硬化性與顯影性。結構單位(pb)之含有量若在40莫耳%以下時，可充分地確保結構單位(a)之含有量，藉由將改質共聚物(A2)使用於感光性樹脂組成物時，可得到充分的顯影性。

【0047】

(具有羥基的結構單位(c))

共聚物(A)中視必要可含有具有羥基之結構單位(c)(亦簡稱為「結構單位(c)」)。結構單位(c)若為不具有酸基、乙烯性不飽和基及封閉型異氰酸酯基，而具有羥基之結構單位即可並無限定。藉由共聚物(A)含有具有羥基之結構單位(c)，在加熱時可進行與後述具有封閉型異氰酸酯基之結構單位(d)的交聯。藉此，使用共聚物(A)經變換成的改質共聚物(A2)於感光性樹脂組成物之情況時，即使在低溫度條件下進行熱硬化亦可得到硬化物之良好耐溶劑性。

**【0048】** 具有羥基的結構單位(c)以來自具有羥基與乙烯性不飽和基之單體(m-c)(以下亦簡稱為單體(m-c))的結構單位者為佳。作為單體(m-c)之具體例子，可舉出具有羥基之(甲基)丙烯酸酯衍生物，具體可舉出2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、2,3-二羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯等羥基烷基(甲基)丙烯酸酯；2-羥基-3-苯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯等。其中由合成共聚物(A)時的反應性與含有改質共聚物(A2)之感光性樹脂組成物的低溫硬化性及入手容易度的觀點來看，以羥基烷基(甲基)丙烯酸酯為佳。作為羥基烷基(甲基)丙烯酸酯，以2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯及4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯為佳，由減低共聚物(A)之玻璃轉移溫度的觀點來看，以4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯為

較佳。

【0049】具有羥基與乙烯性不飽和基之單體(m-c)可單獨使用，亦可組合2種以上。

【0050】結構單位(c)之含有量在共聚物(A)之全結構單位中，以3~40莫耳%為佳，以5~30莫耳%為較佳，以8~25莫耳%為更佳。結構單位(c)之含有量若在3莫耳%以上時，可充分地確保結構單位(c)所具有羥基與結構單位(d)所具有封閉型異氰酸酯基之交聯量。其結果提高使用共聚物(A)經變換成的改質共聚物(A2)之感光性樹脂組成物的低溫硬化性。結構單位(c)之含有量若在40莫耳%以下時，因可充分地確保結構單位(a)及結構單位(pb)之含有量，故可對共聚物(A)導入充分量之乙烯性不飽和基。因此，可得到使用變換後之改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物之硬化物的充分顯影性。另外，因可充分地確保結構單位(d)之含有量，故可充分地確保與結構單位(c)之交聯量。

#### 【0051】

(具有封閉型異氰酸酯基的結構單位(d))

共聚物(A)中視必要可含有具有封閉型異氰酸酯基之結構單位(d)(亦簡稱為「結構單位(d)」)。結構單位(d)不具有酸基及乙烯性不飽和基，非相當於結構單位(pb)之結構單位，具有封閉型異氰酸酯基之結構單位即可並無特別限定。共聚物(A)藉由含有具有封閉型異氰酸酯基之結構單位(d)，在加熱時可進行與具有羥基的結構單位(c)之

交聯。交聯例如藉由封閉劑經解離所生成的異氰酸酯基與羥基之反應而形成。封閉劑若為具有羧酸烷基酯結構之化合物的情況時，即使不產生封閉劑之解離亦可藉由後述羧酸烷基酯結構與羥基之酯交換而形成交聯。藉此，將改質共聚物(A2)使用於感光性樹脂組成物之情況時，藉由較低溫度條件時即使在熱硬化亦可得到硬化物良好之耐溶劑性。

【0052】具有封閉型異氰酸酯基的結構單位(d)具有異氰酸酯基藉由封閉劑進行嵌段化的結構。異氰酸酯基與封閉劑之反應無論有無存在溶劑之狀況下亦可進行。使用溶劑之情況時，必須使用對於異氰酸酯基為惰性的溶劑。進行嵌段化反應時，亦可使用作為觸媒的錫、鋅、鉛等有機金屬鹽、3級胺等。嵌段化反應通常可在 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 下進行，在 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 進行為佳。

【0053】作為使異氰酸酯基進行嵌段化的封閉劑，例如可舉出 $\epsilon$ -己內醯胺、 $\delta$ -戊內醯胺、 $\gamma$ -丁內醯胺、 $\beta$ -丙內醯胺等內醯胺化合物；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、甲基卡必醇、苯甲基醇、苯基溶纖劑、糠基醇、環己醇等醇化合物；酚、甲酚、2,6-二甲酚、3,5-二甲酚、乙基酚、*o*-異丙基酚、*p*-*tert*-丁基酚等丁基酚、*p*-*tert*-辛基酚、壬基酚、二壬基酚、苯乙烯化酚、2-羥基安息香酸甲酯、4-羥基安息香酸甲酯、麝香草酚、1-萘酚、*p*-硝基酚、*p*-氯酚等酚化合物；丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、

乙醯丙酮等活性亞甲基化合物；丁基硫醇、硫代酚、tert-十二烷基硫醇等硫醇化合物；二苯基胺、苯基萘胺、苯胺、咪唑等胺化合物；乙醯苯胺、乙醯茴香胺、乙酸醯胺、苯甲醯胺等酸醯胺化合物；琥珀酸醯亞胺、馬來酸醯亞胺等醯亞胺化合物；咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑等咪唑化合物；吡唑、3,5-二甲基吡唑等吡唑化合物；尿素、硫脲、乙烯脲等脲化合物；N-苯基胺基甲酸苯基、2-噁唑烷酮等胺基甲酸化合物；乙烯亞胺、聚乙烯亞胺等亞胺化合物；甲醛肟、乙醛肟、乙醯肟、甲基乙酮肟、甲基異丁基酮肟、環己酮肟等肟化合物；亞硫酸氫鈉、亞硫酸氫鉀等重亞硫酸鹽等。

【0054】封閉劑可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

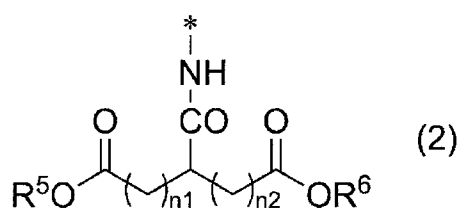
【0055】其中一實施態樣中，作為封閉劑，由作為感光性樹脂組成物之低溫硬化性及耐溶劑性提高的觀點來看，在100℃進行30分鐘加熱處理的情況之封閉型異氰酸酯基的解離率以成為5~99質量%之封閉劑為佳，以選自由3,5-二甲基吡唑、甲基乙酮肟、4-羥基安息香酸甲基、2-羥基安息香酸甲基及3,5-二甲酚所成群的1種以上為較佳，以3,5-二甲基吡唑為更佳。

【0056】本說明書中，封閉型異氰酸酯基之解離率係由下述HPLC分析質量減少比例而得之值，此質量減少比例為，調製出含有封閉型異氰酸酯基的化合物之濃度為20質量%的n-辛醇溶液，於該溶液中加入相當於1質量%之二

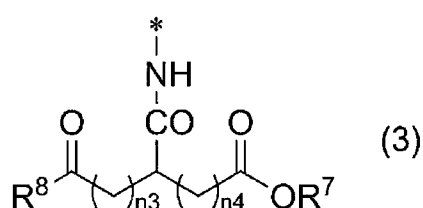
丁基錫月桂酸酯及相當於3質量%之吩噻嗪(聚合抑制劑)後，在100℃進行30分鐘加熱後之含有封閉型異氰酸酯基的化合物之質量減少比例。作為含有封閉型異氰酸酯基的化合物，使用將2-異氰酸根乙基丙烯酸酯之異氰酸酯基以測定對象的封閉劑進行嵌段化的化合物。使用解離率在上述範圍之封閉劑時，可充分地確保合成時的共聚物(A)之穩定性，可將硬化膜製作時的燒烤溫度在充分低的程度，亦可充分地確保硬化膜之耐溶劑性。

**【0057】**其中一實施態樣中，作為封閉劑，由作為感光性樹脂組成物的低溫硬化性及耐溶劑性提高之觀點來看，具有羧酸烷基酯結構之封閉劑亦佳。此時，具有封閉型異氰酸酯基之結構單位(d)為具有羧酸烷基酯結構。所謂羧酸烷基酯結構表示具有烷氧基羰基之結構，以具有烷基的碳原子數為1~10的烷氧基羰基之結構為佳。烷氧基羰基藉由加熱含有改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物，與結構單位(c)所具有羥基進行酯交換，形成交聯結構。因此，使用含有具有羧酸烷基酯結構之結構單位的共聚物(A)經變換成的改質共聚物(A2)之感光性樹脂組成物即使在50℃~150℃之低溫下進行硬化亦可對於硬化膜賦予優異的耐溶劑性。

**【0058】**具有羧酸烷基酯結構的結構單位以具有下述式(2)所示基或下述式(3)所示基的結構單位者為佳。



(式(2)中， $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 各獨立表示碳原子數1~10的烷基， $n1$ 及 $n2$ 各獨立表示0~2的整數，\*表示與自結構單位(d)除去封閉型異氰酸酯基的殘基之連結部位。)



(式(3)中， $\text{R}^7$ 及 $\text{R}^8$ 各獨立表示碳原子數1~10的烷基， $n3$ 及 $n4$ 各獨立表示0~2的整數，\*表示與自結構單位(d)除去封閉型異氰酸酯基的殘基之連結部位。)

【0059】式(2)所示基亦可非1種類。各結構單位之 $\text{R}^5$ 各可相異，各結構單位之 $\text{R}^6$ 各亦可相異，各結構單位之 $n1$ 各亦可相異，各結構單位之 $n2$ 各亦可相異。對於式(3)所示基亦相同。

【0060】上述式(2)中之 $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 各獨立為碳原子數1~10的烷基。 $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 各獨立以碳原子數2~6的烷基者為佳，以碳原子數2~3的烷基者為較佳，以 $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 雙方皆為乙基者為最佳。

【0061】 $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 為乙基之情況時，在使含有改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物進行熱硬化時， $\text{R}^5$ 及 $\text{R}^6$ 與結構單位(c)之羥基進行酯交換而生成乙醇。在感光性樹脂組成

物之熱硬化時所生成的乙醇藉由欲使感光性樹脂組成物進行熱硬化的加熱，可容易地經蒸發而除去故較佳。

【0062】上述式(2)中之 $n_1$ 及 $n_2$ 各獨立表示0~2的整數。 $n_1$ 及 $n_2$ 各獨立以0或1者為佳，以雙方皆為0時為較佳。

【0063】上述式(3)中之 $R^7$ 及 $R^8$ 各獨立為碳原子數1~10的烷基。 $R^7$ 以碳原子數2~6的烷基者為佳，以碳原子數2~3的烷基者為較佳，以乙基者為更佳。

【0064】 $R^7$ 為乙基之情況時，在將含有改質共聚物(A2)之感光性樹脂組成物進行熱硬化時， $R^7$ 與結構單位(c)的羥基進行酯交換而生成乙醇。感光性樹脂組成物在熱硬化時所生成的乙醇，藉由欲使感光性樹脂組成物進行熱硬化的加熱，可容易地經蒸發而除去故較佳。

【0065】 $R^8$ 以碳原子數1~6的烷基者為佳，以碳原子數1~3的烷基者為較佳，以甲基者為更佳。

【0066】上述式(3)中之 $n_3$ 及 $n_4$ 各獨立表示0~2的整數。 $n_3$ 及 $n_4$ 各獨立以0或1者為佳，以雙方皆為0時為較佳。

【0067】由與結構單位(c)所具有羥基的酯交換可容易進行，及作為感光性樹脂組成物之低溫硬化性的觀點來看，結構單位(d)以具有式(2)所示基者為佳。

【0068】具有封閉型異氰酸酯基的結構單位(d)以來自具有封閉型異氰酸酯基與乙烯性不飽和鍵的單體(m-d)(可簡稱為單體(m-d)。)之結構單位者為佳。單體(m-d)

可單獨使用，亦可組合2種以上。作為具有乙烯性不飽和鍵的基，具體可舉出乙烯基、(甲基)丙烯醯基氧基等。

【0069】作為單體(m-d)之例，可舉出具有乙烯性不飽和基的異氰酸酯化合物與封閉劑之反應物。作為具有乙烯性不飽和基的異氰酸酯化合物，可使用作為上述單體(m-pb)之原料而使用的異氰酸酯化合物之相同者。

【0070】具有式(2)或(3)所示基的結構單位係以來自具有式(2)或(3)所示基與乙烯性不飽和鍵之單體的結構單位者為佳。作為具有乙烯性不飽和鍵，具體可舉出乙烯基、(甲基)丙烯醯基氧基等。

【0071】作為具有式(2)或(3)所示基與乙烯性不飽和鍵之單體的例子，可舉出具有乙烯性不飽和基之異氰酸酯化合物與丙二酸二酯或乙醯乙酸酯的反應物。

【0072】作為具有乙烯性不飽和基的異氰酸酯化合物，可使用作為上述單體(m-pb)的原料使用的異氰酸酯化合物之相同者。

【0073】作為丙二酸二酯，例如可舉出丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、丙二酸二(n-丙基)、丙二酸二(i-丙基)等，由獲得容易度、成本及品質之觀點來看，以丙二酸二乙酯及丙二酸二甲酯為佳。

【0074】作為乙醯乙酸酯，例如可舉出乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯等。

【0075】作為具有式(2)所示基與乙烯性不飽和鍵之單體的具體例子，例如可舉出 Karens(商標)MOI-DEM

(Resonac Co., Ltd.)及 Karens(商標)AOI-DEM(Resonac Co., Ltd.)。

【0076】具有乙烯性不飽和基的異氰酸酯化合物與丙二酸二酯或乙醯乙酸酯之反應可在不論有無存在溶劑之情況下進行。使用溶劑進行上述反應之情況時，使用對於異氰酸酯基為惰性的溶劑。進行上述反應時，作為觸媒可使用錫、鋅、鉛等有機金屬鹽、3級胺等。

【0077】上述反應通常可在 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行，在 $25\sim 130^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行為佳。上述反應之溫度若在 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上時，可得到充分的反應速度。另一方面，上述反應之溫度若在 $150^{\circ}\text{C}$ 以下時，可防止因具有 $\text{C}=\text{C}$ (雙鍵)之原料的聚合所引起的凝膠化。

【0078】結構單位(d)之含有量在共聚物(A)之全結構單位中，以 $5\sim 45$ 莫耳%為佳，以 $10\sim 40$ 莫耳%為較佳，以 $15\sim 35$ 莫耳%為更佳。結構單位(d)的含有量設定在5莫耳%以上時，可充分地確保結構單位(d)所具有封閉型異氰酸酯基與前述結構單位(c)所具有羥基之交聯量。其結果，使用共聚物(A)經變換成的改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物之低溫硬化性提高。結構單位(d)之含有量設定在45莫耳%以下時，可充分地確保結構單位(a)及結構單位(pb)之含有量，及可充分地確保改質共聚物(A2)之結構單位(a)及結構單位(b)之含有量，故可得到硬化物之充分顯影性。另外，可充分地確保結構單位(c)之含有量，亦可充分地確保與結構單位(d)之交聯量。

**【0079】**

(結構單位(a)~(d)及結構單位(pb)以外的其他結構單位(e))

共聚物(A)中視必要亦可含有除結構單位(a)~(d)及結構單位(pb)以外的其他結構單位(e)(亦可簡稱為「結構單位(e)」)。結構單位(e)不具有酸基、乙烯性不飽和基、羥基及封閉型異氰酸酯基的結構單位(a)~(d)及結構單位(pb)以外的結構單位。共聚物(A)因具有結構單位(e)，可賦予額外所需的功能。

**【0080】** 其他結構單元(e)是來自於具有其他乙烯基不飽和基的單體(m-e)(簡稱單體(m-e))，該單體能與單體(m-a)、(m-pb)、(m-c)及(m-d)共聚的結構單元。作為具體例子，可舉出芳香族乙烯基化合物、具有降冰片烯結構的環狀烯烴、二烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸醯胺、乙烯基化合物、不飽和二羧酸二酯、單馬來醯亞胺、縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苯胺、(甲基)丙烯腈、丙烯醛等。

**【0081】** 作為芳香族乙烯基化合物，可舉出苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、o-乙烯基甲苯、p-乙烯基甲苯、o-氯苯乙烯、m-氯苯乙烯、甲氧基苯乙烯、p-硝基苯乙烯、p-氰基苯乙烯、p-乙醯胺基苯乙烯等。

**【0082】** 作為具有降冰片烯結構的環狀烯烴，可舉出降冰片烯(聯環[2.2.1]庚-2-烯)、5-甲基聯環[2.2.1]庚-2-烯、四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯、8-乙基四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]十二碳-3-烯、二環戊二烯、三環

[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]十碳-8-烯、三環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]十一-3-烯、三環[6.2.1.0<sup>1,8</sup>]十一-9-烯、四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>.0<sup>1,6</sup>]十二碳-3-烯、8-亞乙基四環[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,12</sup>]十二碳-3-烯、五環[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]十五碳-4-烯等。

【0083】作為二烯，可舉出丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等。

【0084】作為(甲基)丙烯酸酯，可舉出甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、異丙基(甲基)丙烯酸酯、*tert*-丁基(甲基)丙烯酸酯、戊基(甲基)丙烯酸酯、苯甲基(甲基)丙烯酸酯、異戊基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、十二烷基(甲基)丙烯酸酯、環己基(甲基)丙烯酸酯、甲基環己基(甲基)丙烯酸酯、松香(甲基)丙烯酸酯、降冰片基(甲基)丙烯酸酯、5-乙基降冰片基(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯基(甲基)丙烯酸酯、二環戊基(甲基)丙烯酸酯、二環戊烯基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、異冰片基(甲基)丙烯酸酯、金剛烷基(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、1,1,1-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、全氟乙基(甲基)丙烯酸酯、全氟-*n*-丙基(甲基)丙烯酸酯、3-(*N,N*-二甲基胺基)丙基(甲基)丙烯酸酯、三苯基甲基(甲基)丙烯酸酯、苯基(甲基)丙烯酸酯、枯基(甲基)丙烯酸酯、4-苯氧基苯基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙二醇單(甲基)丙烯酸酯、聯苯基氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、萘(甲基)丙烯酸酯、蒽(甲基)丙烯酸酯、乙

氧基化苯基(甲基)丙烯酸酯等。

【0085】作為(甲基)丙烯酸醯胺，可舉出(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基醯胺、(甲基)丙烯酸N,N-二異丙基醯胺、(甲基)丙烯酸蔥醯胺等。

【0086】作為乙烯基化合物，可舉出氯乙基、氯亞乙基、氟乙基、氟亞乙基、N-乙基吡咯烷酮、乙基吡啶、乙酸乙基、乙基甲苯等。

【0087】作為不飽和二羧酸二酯，可舉出檸檬酸二乙酯、馬來酸二乙酯、富馬酸二乙酯、衣康酸二乙酯等。

【0088】作為單馬來醯亞胺，可舉出N-苯基馬來醯亞胺、N-環己基馬來醯亞胺、N-月桂基馬來醯亞胺等。

【0089】其中，由獲得容易度及合成共聚物(A)時的反應性之觀點來看，以芳香族乙烯基化合物、含有芳香族基的(甲基)丙烯酸酯、及烷基的碳原子數1~12之烷基(甲基)丙烯酸酯為佳，以苯乙烯、苯甲基(甲基)丙烯酸酯、二環戊基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯及甲基(甲基)丙烯酸酯為較佳，以2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯及甲基(甲基)丙烯酸酯為更佳。

【0090】單體(m-e)可單獨使用，亦可組合2種以上。

【0091】共聚物(A)含有結構單位(e)之情況時，其含有量在共聚物(A)之全結構單位中以1~50莫耳%為佳，以3~45莫耳%為較佳，以5~40莫耳%為更佳。藉由將結構單位(e)之含有量設定在上述範圍時，可充分地確保結構單位(a)、(pb)、(c)及(d)的功能，同時亦可賦予藉由結構單位

(e)之額外功能，或將自結構單位(a)、(pb)、(c)及(d)所得的功能調整至適當範圍。

**【0092】**

[鹼性觸媒(B)]

鹼性觸媒(B)在共聚物(A)所含的結構單位(pb)所具有式(1)所示基中，僅R<sup>2</sup>所鍵結的碳原子與R<sup>3</sup>所鍵結的碳原子之間可形成雙鍵者即可，並無特別限定。鹼性觸媒(B)可單獨使用，亦可組合2種以上。

**【0093】** 作為鹼性觸媒(B)，使用在25℃中之pKa(酸性度常數；亦稱為酸解離常數)為4~15者為佳。含有在25℃中之pKa為4以上的鹼性觸媒為在水溶液中之pKa為4以上者，及在酸性過度強之水溶液中無法測定到者，由在有機溶劑中之測定結果經換算的在水溶液中之pKa為4以上者。鹼性觸媒(B)在25℃中之pKa可為15以下，亦可為13以下，亦可為11以下。鹼性觸媒(B)在25℃中之pKa可為4以上，亦可為5以上，亦可為6以上，亦可為7以上。此等下限值與上限值之組合，亦可為任意組合者。鹼性觸媒(B)在25℃中之pKa設定在15以下時，藉由與結構單位(a)所具有酸基形成鹽而可抑制活性降低。

**【0094】** 作為鹼性觸媒(B)，例如可舉出下述式(6)所示化合物。



(式(6)中，R<sup>14</sup>、R<sup>16</sup>及R<sup>17</sup>各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，R<sup>15</sup>為氫原子、碳原子數1~20的烴基或

-N(R<sup>18</sup>)<sub>2</sub>所示基(式中之R<sup>18</sup>為氫原子或碳原子數1~20的烴基，2個R<sup>18</sup>彼此可相同亦可相異。)，R<sup>14</sup>、R<sup>15</sup>、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>及2個R<sup>18</sup>之中，任意2個以上的基經鍵結可形成環狀結構。)

【0095】作為鹼性觸媒(B)，例如亦可舉出式(7)所示化合物。



(式(7)中，R<sup>19</sup>、R<sup>20</sup>、R<sup>21</sup>及R<sup>22</sup>為烴基，R<sup>19</sup>與R<sup>22</sup>進行鍵結而形成環狀結構，R<sup>19</sup>與R<sup>22</sup>的碳原子數和為3~20，R<sup>20</sup>與R<sup>21</sup>進行鍵結而形成環狀結構，R<sup>20</sup>與R<sup>21</sup>的碳原子數之和為3~20。)

【0096】式(7)所示化合物中，形成環狀結構的R<sup>19</sup>與R<sup>22</sup>的碳原子數之和為3~20，由獲得容易度之觀點來看，以3~10為佳。

【0097】式(7)所示化合物中，形成環狀結構的R<sup>20</sup>與R<sup>21</sup>的碳原子數之和為3~20，由獲得容易度之觀點來看，以3~10為佳。

【0098】作為式(6)或式(7)所示化合物，具體可舉出1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)(pKa12.5)、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烯(pKa12.7)及1,1,3,3-四甲基胍(pKa13.6)等。特別由觸媒活性能強度與溶劑之相溶性、獲得容易度等觀點來看，以使用1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯為佳。

【0099】作為鹼性觸媒(B)，例如可舉出烷基胺、環

狀二胺等。

【0100】作為烷基胺，可舉出二異丙基胺(pKa11.05)、三甲基胺、三乙基胺(pKa10.7)等。

【0101】作為環狀二胺，可舉出1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)(pKa8.8)等。

【0102】鹼性觸媒(B)由可有效率地進行共聚物(A)之變換反應的觀點來看，以選自由吡啶及吡啶衍生物，以及咪唑化合物所成群的至少1種者為佳。雖然不受到任何理論的限制，但由於吡啶及吡啶衍生物以及咪唑化合物的pKa相對低，故能在不與結構單位(a)所具有酸基形成鹽之情況下可維持活性，且因具有藉由共振穩定化所引起的高親核性，故使用由選自吡啶及吡啶衍生物，以及咪唑化合物所成群的至少1種時，可有效率地變換共聚物(A)所含的結構單位(pb)並導入乙烯性不飽和基。因此，可效率地將共聚物(A)變換為改質共聚物(A2)。使用改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物具有優異的低溫硬化性及顯影性，且可賦予優異耐溶劑性之硬化膜。

【0103】作為吡啶及吡啶衍生物之具體例子，可舉出吡啶(pKa5.2)；甲基吡啶(甲基吡啶)(pKa6.75)、乙基吡啶等C1~4烷基吡啶；二甲基吡啶(甲基吡啶(Lutidine))(pKa6.47~6.6)等二C1~4烷基吡啶；三甲基吡啶(可力丁)(pKa7.48)等三C1~4烷基吡啶；4-胺基吡啶(pKa9.17)、4-二甲基胺基吡啶(pKa9.7)、4-二乙基胺基吡啶、4-吡咯烷吡啶、4-哌啶吡啶、2-甲基-4-二甲基胺基吡啶等在第4位

具有胺基之4-胺基吡啶衍生物等。其中由含於共聚物(A)之結構單位(pb)的變換效率之觀點來看，以4-胺基吡啶衍生物為佳，以在第4位具有3級胺基之4-胺基吡啶衍生物為較佳，以4-二烷基胺基吡啶為更佳，以4-二甲基胺基吡啶為特佳。且「C1~4烷基」表示烷基之碳原子數為1~4之意思。

【0104】作為咪唑化合物，可舉出2-甲基咪唑(pKa7.75)、1,2-二甲基咪唑(pKa7.8)等。

【0105】鹼性觸媒(B)之含有量相對於共聚物(A)100質量份，其為0.5質量份以上，以0.7質量份以上為佳，以1.0質量份以上為較佳。鹼性觸媒(B)之含有量相對於共聚物(A)100質量份，其為10質量份以下，以8.0質量份以下者為佳，以6.0質量份以下者為較佳。此等下限值與上限值之組合亦可為任意組合。鹼性觸媒(B)之含有量設定在0.5質量份以上時，含於共聚物(A)的結構單位(pb)變換為結構單位(b)時的變換率高故佳。鹼性觸媒(B)之含有量設定在10質量份以下時，使含有共聚物(A)經變換成的改質共聚物(A2)之感光性樹脂組成物進行硬化時的鹼性觸媒(B)之影響受到抑制。

#### 【0106】

[溶劑(C)]

作為溶劑(C)，例如可舉出乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單-n-丁基醚、三乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚、

二丙二醇單甲基醚、三丙二醇單乙基醚、3-甲氧基-1-丁醇等(聚)烷二醇單烷基醚；2-羥基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、羥基乙酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯等含有羥基的羧酸酯；及二乙二醇等含有羥基的溶劑；以及乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、丙二醇單乙基醚乙酸酯等(聚)烷二醇單烷基醚乙酸酯；二乙二醇二甲基醚、二乙二醇甲基乙基醚、二乙二醇二乙基醚、四氫呋喃等其他醚；甲基乙基酮、環己酮、2-庚酮、3-庚酮等酮；3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸甲酯、乙氧基乙酸乙酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基丙酸酯、乙酸乙酯、乙酸n-丁酯、乙酸i-丙酯、乙酸i-丁酯、乙酸n-戊酯、乙酸i-戊酯、丙酸n-丁酯、丁酸乙酯、丁酸n-丙酯、丁酸i-丙酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸n-丙酯、乙醯乙酸甲酯、乙醯乙酸乙酯、2-氧代丁酸乙酯等酯；甲苯、二甲苯等芳香族烴；及N-甲基吡咯酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺等羧酸醯胺等非含有羥基的溶劑。溶劑(C)可單獨使用，亦可組合2種以上。

【0107】此等溶劑(C)中亦由獲得容易度、成本及阻劑製作時之穩定性的觀點來看，使用(聚)烷二醇單烷基醚、(聚)烷二醇單烷基醚乙酸酯、其他醚等醚者為佳，具體較佳為使用選自丙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇甲基乙基醚、丙二醇單甲基醚、乙二醇單甲基醚及3-甲氧基-1-

丁醇的1種或2種以上者。

【0108】溶劑(C)之含有量相對於溶劑(C)以外之成分合計100質量份而言，以30~1,000質量份者為佳，較佳為50~800質量份。溶劑(C)之含有量設定在30質量份以上時，可使在轉換共聚物(A)所含的結構單位(pb)時可穩定地進行反應而較佳。溶劑(C)之含有量設定在1,000質量份以下時，因可適當地調整樹脂組成物之黏度故較佳。

### 【0109】

[共聚物(A)之製造方法]

共聚物(A)可藉由共聚合將含於共聚物(A)的結構單位(a)及(pb)各自對應的單體(m-a)及(m-pb)而製造。共聚物(A)所含的結構單位(a)及(pb)之比例，與作為共聚物(A)之原料使用的所有單體(以下有時稱為「原料單體」。)的合計中之各單體(m-a)及(m-pb)的比例相同。

【0110】因此，作為共聚物(A)之原料使用的原料單體中之各單體(m-a)及(m-pb)之比例以(m-a)5~50莫耳%及(m-pb)3~40莫耳%為佳，較佳為(m-a)8~40莫耳%及(m-pb)5~35莫耳%，更佳為(m-a)10~30莫耳%及(m-pb)10~30莫耳%。

【0111】作為共聚物(A)，在製造含有結構單位(c)者時，作為共聚物(A)之原料單體，除了單體(m-a)及(m-pb)以外，進一步亦可使用單體(m-c)。此時，作為共聚物(A)之原料使用的原料單體中之單體(m-c)的比例以3~40莫耳%為佳，較佳為5~30莫耳%，更佳為8~25莫耳%。

【0112】作為共聚物(A)，製造含有結構單位(d)者之情況時，作為共聚物(A)之原料單體，除了單體(m-a)及(m-pb)以外，進一步亦可使用單體(m-d)。此時，作為共聚物(A)之原料使用的原料單體中之單體(m-d)的比例，以5~45莫耳%為佳，較佳為10~40莫耳%，更佳為15~35莫耳%。

【0113】作為共聚物(A)，製造含有結構單位(e)者之情況時，作為共聚物(A)之原料單體，除了使用單體(m-a)及(m-pb)以外，進一步亦可使用單體(m-e)。此時，作為共聚物(A)之原料使用的原料單體中之單體(m-e)的比例以1~50莫耳%為佳，較佳為3~45莫耳%，更佳為5~40莫耳%。

【0114】製造共聚物(A)時使用的原料單體(單體(m-a)及(m-pb)，以及視必要使用的單體(m-c)、(m-d)及(m-e))之共聚合反應可依據該技術領域中之公知的自由基聚合方法，在聚合溶劑之存在下或不存在下進行。具體而言，例如可使用混合原料單體與聚合起始劑與聚合溶劑作為原料單體溶液，在氮氣環境下，在50~100℃之溫度下進行1~20小時聚合反應的方法。

【0115】作為製造共聚物(A)時使用的聚合溶劑，使用於溶劑(C)者可單獨使用或組合2種以上而使用。

【0116】原料單體含有單體(m-c)及(m-d)之情況時，使原料單體進行共聚合反應之溫度未達到具有封閉型異氰酸酯基與乙烯性不飽和鍵之單體(m-d)所具有封閉型異氰

酸酯基在30分鐘內解離率達到80%以上之溫度者為佳。此為為了抑制在共聚合反應中之原料單體溶液中，單體(m-d)所具有封閉型異氰酸酯基解離並產生異氰酸酯基，進而與含有羥基的單體(m-c)所具有羥基進行反應而導致凝膠化。使原料單體進行共聚合反應之溫度比單體(m-d)所具有封閉型異氰酸酯基之解離率在30分鐘內達成80%以上的溫度低20~50℃者為較佳。

【0117】具體而言，使原料單體進行共聚合反應之溫度可設定在50~100℃，以60~90℃為佳，較佳為65~85℃。

【0118】作為使用於使原料單體進行共聚合反應時的聚合起始劑，例如可舉出2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、偶氮二異丁腈、偶氮二異戊腈、過氧化苯甲醯、t-丁基過氧-2-乙基己酸酯等。聚合起始劑可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。聚合起始劑的使用量相對於原料單體(單體之全投入量)100質量份，可設定在0.5~20質量份，較佳為1.0~16質量份。

【0119】製造共聚物(A)時，視必要在不損害到本發明之效果的範圍下，亦可使用聚合抑制劑、鏈轉移劑、光增感劑、填充物、可塑劑等添加劑。

#### 【0120】

[樹脂組成物之製造方法]

樹脂組成物藉由混合共聚物(A)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)而得。藉由上述製造方法而合成共聚物(A)之情況時，

亦可藉由於反應溶液中追加鹼性觸媒(B)而製造。此時，使用於共聚物(A)之合成的溶劑可直接作為溶劑(C)方式使用，亦可追加新溶劑。

### 【0121】

<改質樹脂組成物>

其中一實施形態的改質樹脂組成物含有改質共聚物(A2)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)。改質樹脂組成物亦可含有共聚物(A)。

【0122】 鹼性觸媒(B)與溶劑(C)可使用與使用於樹脂組成物的相同者，對於較佳形態與配合量亦相同。且鹼性觸媒(B)之配合量係以共聚物(A)與改質共聚物(A2)之合計100質量份作為基準。

### 【0123】

[改質共聚物(A2)]

其中一實施形態之改質共聚物(A2)含有具有酸基的結構單位(a)、具有下述式(1)所示基的結構單位(pb)與具有下述式(1-1)或下述式(1-2)所示基的結構單位(b)。改質共聚物(A2)可藉由透過鹼性觸媒(B)作用進行結構單位(pb)之脫醇反應及脫碳酸反應，將共聚物(A)所具有結構單位(pb)的一部分變換為結構單位(b)而得。改質共聚物(A2)藉由含有具有乙烯性不飽和基之結構單位(b)，在將改質共聚物(A2)使用於感光性樹脂組成物之情況時，可得到良好光硬化性，提高低溫硬化性。另外，將改質共聚物(A2)與後述反應性稀釋劑(D)同時使用時，結構單位(b)的乙烯性不飽和



(d)。改質共聚物(A2)中視必要亦可進一步含有除結構單位(a)~(d)及結構單位(pb)以外的其他結構單位(e)。

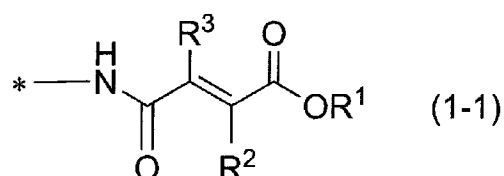
【0125】結構單位(a)、(pb)、(c)、(d)及(e)可使用與共聚物(A)之相同者。除了結構單位(pb)之含有量以外，較佳態樣亦相同。

【0126】結構單位(pb)之含有量在改質共聚物(A2)及共聚物(A)之全結構單位中，以1~35莫耳%為佳，以2~30莫耳%為較佳，以3~25莫耳%為更佳。

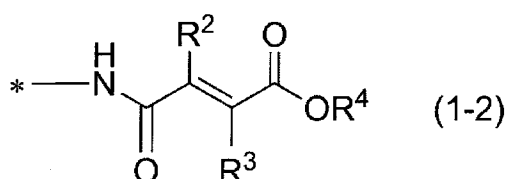
【0127】

(具有式(1-1)或式(1-2)所示基之結構單位(b))

具有式(1-1)或式(1-2)所示基之結構單位(b)(亦簡稱為「結構單位(b)」。)不具有酸基，其為具有下述式(1-1)或下述式(1-2)所示基之結構單位。



(式(1-1)中，R<sup>1</sup>為氫原子或碳原子數1~20的烴基，R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(b)除去式(1-1)的基之殘基的連結部位。)



(式(1-2)中，R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，R<sup>4</sup>為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自

結構單位(b)除去式(1-2)的基之殘基的連結部位。)

【0128】式(1-1)所示基亦可非僅1種類。各結構單位之 $R^1$ 各可相異，各結構單位之 $R^2$ 各亦可相異，各結構單位之 $R^3$ 各亦可相異。對於式(1-2)所示基亦相同。

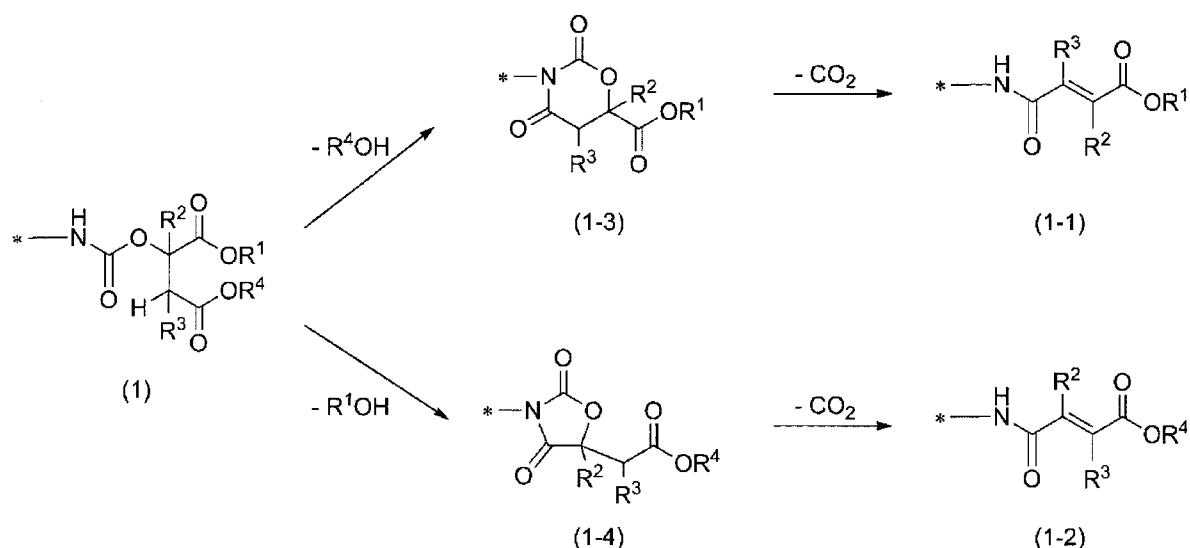
【0129】式(1-1)及式(1-2)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及 $R^4$ 於式(1)中與前述者相同。

【0130】結構單位(b)之含有量在改質共聚物(A2)及共聚物(A)之全結構單位中，以2~39莫耳%為佳，以3~33莫耳%為較佳，以7~27莫耳%為更佳。

### 【0131】

(反應途徑)

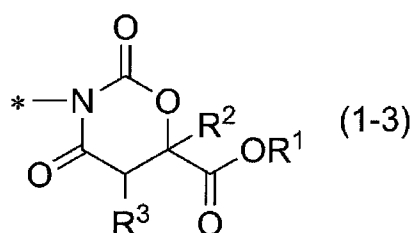
在自共聚物(A)變換為改質共聚物(A2)之變換反應中，含於共聚物(A)的結構單位(pb)可推測為藉由以下所示反應途徑而變換為結構單位(b)者。



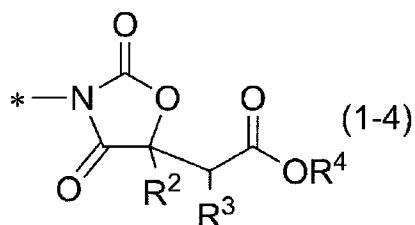
【0132】即，於共聚物(A)所含的具有式(1)所示基之結構單位(pb)中，藉由胺基甲酸酯鍵中之-NH-的H與酯部

分(-COOR<sup>1</sup>或-COOR<sup>4</sup>)引起脫醇反應。

【0133】藉此，形成具有式(1-3)及/或式(1-4)所示雜環的基。具有式(1-3)所示雜環的基為藉由式(1)所示基中之含有R<sup>4</sup>的酯部分之脫醇反應(-R<sup>4</sup>OH)而形成者。具有式(1-4)所示雜環的基藉由式(1)所示基中之含有R<sup>1</sup>的酯部分之脫醇反應(-R<sup>1</sup>OH)而形成者。



(式(1-3)中，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>與式(1)中之R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及R<sup>3</sup>相同，\*表示與由結構單位(pb)除去式(1-3)的基之殘基的連結部位。)



(式(1-4)中，R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>與式(1)中之R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及R<sup>4</sup>相同，\*表示與自結構單位(pb)除去式(1-4)的基之殘基的連結部位。)

【0134】其次，對於具有上述式(1-3)所示雜環之基，在雜環部分產生脫碳酸(-CO<sub>2</sub>)。藉此具有式(1-3)所示雜環之基變換為下述式(1-1)所示基。



**【 0137】**

[改質共聚物(A2)之乙烯性不飽和基當量]

其中一實施態樣中，改質共聚物(A2)的乙烯性不飽和基當量為300g/mol以上，以500g/mol以上者為佳，以1000g/mol以上者為較佳。其中一實施態樣中，改質共聚物(A2)之乙烯性不飽和基當量為10000g/mol以下，以7000g/mol以下者為佳，以4000g/mol以下者為較佳。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。設定在300g/mol以上時，作為感光性樹脂組成物之保存穩定性為良好。設定在10000g/mol以下時，即使在低溫硬化的情況下亦可使硬化物之耐溶劑性變得良好。

**【 0138】**所謂「乙烯性不飽和基當量」係指每聚合物(聚合物)的乙烯性不飽和基1mol之聚合物的質量。改質共聚物(A2)之乙烯性不飽和基當量(g/mol)可通過將改質共聚物(A2)之質量除以含於改質共聚物(A2)中之乙烯性不飽和基的莫耳數而求得。

**【 0139】**本說明書中，改質共聚物(A2)中之式(1-1)及式(1-2)之 $R^2$ 及 $R^3$ 皆為氫原子之情況時，乙烯性不飽和基當量係由自使用NMR裝置(例如，Bruker ULTRA SHIELD PLUS 400(400MHz)、bruker company)在以下條件所取得的NMR光譜之面積比所算出的結構單位(pb)變換為結構單位(b)之變換率，與使用於製造共聚物(A)時的單體(m-a)、(m-pb)及(m-c)~(m-e)的投入量而計算之值。且測定試樣亦可含有共聚物(A)。此時，將對於改質共聚物(A2)與共

聚物(A)之混合物所得的值定義為改質共聚物(A2)之乙烯性不飽和基當量。測定試樣在含有共聚物(A)之情況時，自結構單位(pb)變換為結構單位(b)之變換率亦為對於改質共聚物(A2)與共聚物(A)之混合物的值。

**【0140】**

(NMR條件)

測定法： $^1\text{H-NMR}$

封閉溶劑： $\text{CDCl}_3$

內部標準： $\text{TSP-d}_4$ (三甲基矽基丙酸鈉)=0ppm

溫度：室溫

試樣調製：粉末試料(20mg)/ $\text{CDCl}_3$ (1mL)+ $\text{TSP-d}_4$ (5mg)

**【0141】**

(試樣調製方法)

精密秤重出經乾燥的改質共聚物(A2)或改質共聚物(A2)與共聚物(A)之混合物20mg，在20Ml之試料瓶中加入 $\text{CDCl}_3$ (1mL)並使其溶解，以超音波洗淨機進行5分鐘振動後，封入於5mm  $\phi$  NMR試樣試管，經取樣後立即進行NMR測定。

**【0142】** 自結構單位(pb)變換為結構單位(b)之變換率係依據在2.5~3.0ppm所檢測的 $-\text{CR}^2-\text{CHR}^3-\text{C}(=\text{O})-$ (即 $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$ )之「 $-\text{CH}_2-$ 」的光譜，與在6.5~7.0ppm所檢測的 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CR}^3=\text{CR}^2-\text{C}(=\text{O})-$ 及 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CR}^2=\text{CR}^3-\text{C}(=\text{O})-$ (即 $-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-$ )的光譜之面積比，由以下數式算出。

自結構單位 (pb) 變換為結構單位 (b) 之變換率 =  

$$\{(-C(=O)-CH=CH-C(=O)-)/[(-CH-CH_2-C(=O)-)+(-C(=O)-CH=CH-C(=O)-)]\} \times 100(\%)$$

【0143】在改質共聚物 (A2) 中，當式 (1-1) 及式 (1-2) 中之  $R^2$  及  $R^3$  的至少一方或雙方為碳原子數 1 ~ 20 的烴基時，含有具有式 (1-1) 或式 (1-2) 所示基之結構單位 (b) 的情況時，自結構單位 (pb) 變換為結構單位 (b) 之變換率為由透過與上述相同方法而取得之 NMR 光譜的面積比而算出的值。

【0144】例如，在所有  $R^2$  為氫原子，所有  $R^3$  為甲基之情況時，自結構單位 (pb) 變換為結構單位 (b) 之變換率係依據  $-CR^2-CHR^3-C(=O)-$  (即  $-CH-CH(CH_3)-C(=O)-$ ) 之  $-CH$  「 $(CH_3)$ 」 之光譜與  $-C(=O)-CR^3=CR^2-C(=O)-$  及  $-C(=O)-CR^2=CR^3-C(=O)-$  (即  $-C(=O)-C(CH_3)=CH-C(=O)-$  及  $-C(=O)-CH=C(CH_3)-C(=O)-$ ) 的 「 $CH_3$ 」 之光譜的面積比，藉由以下數式而算出。

自結構單位 (pb) 變換為結構單位 (b) 之變換率 =  

$$\{[(-C(=O)-C(CH_3)=CH-C(=O)-)+(-C(=O)-CH=C(CH_3)-C(=O)-)]/[(-CH-CH(CH_3)-C(=O)-)+(-C(=O)-C(CH_3)=CH-C(=O)-)+(-C(=O)-CH=C(CH_3)-C(=O)-)]\} \times 100(\%)$$

【0145】例如在所有  $R^2$  及  $R^3$  為甲基之情況時，自結構單位 (pb) 變換為結構單位 (b) 之變換率係依據  $-CR^2-CHR^3-C(=O)-$  (即  $-C(CH_3)-CH(CH_3)-C(=O)-$ ) 的  $-CH$  「 $(CH_3)$ 」 之光譜，與  $-C(=O)-CR^3=CR^2-C(=O)-$  及  $-C(=O)-CR^2=CR^3-C(=O)-$  (即  $-C(=O)-C(CH_3)=C(CH_3)-C(=O)-$ ) 的 「 $CH_3$ 」 之光譜的面

積比，藉由以下數式而算出。

$$\text{自結構單位 (pb) 變換為結構單位 (b) 之變換率} = \frac{[(-C(=O)-C(CH_3)=C(CH_3)-C(=O)-)/2]}{[(-C(CH_3)-CH(CH_3)-C(=O)-)+[(-C(=O)-C(CH_3)=C(CH_3)-C(=O)-)/2]]} \times 100(\%)$$

【0146】在  $R^2$  及  $R^3$  為上述例子以外的情況時，亦可同樣地，依據 NMR 光譜之面積比而算出自結構單位 (pb) 變換為結構單位 (b) 之變換率。

【0147】改質共聚物 (A2) 的改質率係指藉由上述測定方法所算出的自結構單位 (pb) 變換為結構單位 (b) 之變換率。換言之，改質共聚物 (A2) 的改質率表示藉由下述式 (X) 而算出的改質率。

$$\text{改質率} [\%] = \frac{\text{結構單位 (b)}}{\text{結構單位 (pb) + (b)}} [\text{莫耳比}] \times 100 \quad \dots (X)$$

且，式 (X) 中之結構單位 (b) 的莫耳數表示含有具有式 (1-1) 之結構單位及具有式 (1-2) 之結構單位的合計。

【0148】其中一實施態樣中，改質共聚物 (A2) 的改質率為 20% 以上，以 30% 以上者為佳，以 40% 以上者為較佳，以 50% 以上者為更佳。改質共聚物 (A2) 的改質率亦可為 60% 以上。改質共聚物 (A2) 的改質率雖可為 100%，但由減少使用於變換反應的鹼性觸媒 (B) 殘存於感光性樹脂組成物中時，對於顯影性、耐溶劑性等造成影響的觀點來看，可為 99% 以下，亦可為 95% 以下。

【0149】本說明書中，改質共聚物 (A2) 中，含有具有  $R^2$  及  $R^3$  的至少一方或雙方為碳原子數 1~20 的烴基之式 (1-

1)或式(1-2)所示基之結構單位(b)的情況時，乙烯性不飽和基當量係由對改質共聚物(A2)之鹵素鍵結量而算出之值。對改質共聚物(A2)之鹵素鍵結量可依據JIS K 0070：1992而透過以下進行評估。

**【0150】** 即，將經乾燥的改質共聚物(A2)溶解於氯仿中，加入適量威斯液體(Whiss Liquid)後攪拌。其後使其成為密閉狀態下放置於在23℃的暗處1小時。於該溶液中加入碘化鉀溶液及水並進行攪拌，將所得的溶液以硫代硫酸鈉溶液進行滴定。在溶液變成微黃色時，加入澱粉溶液數滴，滴入至藍色消失為止。在改質共聚物(A2)中之乙烯性不飽和鍵與鹵素分子為1：1之比率下進行反應。藉此，改質共聚物(A2)的乙烯性不飽和基當量係由將該測定所得之改質共聚物(A2)所鍵結的鹵素分子之物質質量(mol)，除以使用於測定之改質共聚物(A2)的質量(g)而求得。且，測定試樣亦可含有共聚物(A)。此時，對於改質共聚物(A2)與共聚物(A)之混合物所得的值作為改質共聚物(A2)的乙烯性不飽和基當量來決定。

### **【0151】**

[酸價]

共聚物(A)的酸價及改質共聚物(A2)或共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物的酸價為10KOHmg/g以上者為佳，以15KOHmg/g以上者為較佳，以20KOHmg/g以上者為更佳。共聚物(A)的酸價及改質共聚物(A2)或共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物的酸價為300KOHmg/g以下者為

佳，以200KOHmg/g以下者為較佳，以150KOHmg/g以下者為更佳。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。在10KOHmg/g以上時顯影性為良好。在300KOHmg/g以下時保存穩定性為良好。

**【0152】**所謂「酸價」表示依據JIS K6901：2008 5.3所測定的硬化性聚合物之酸價。即，酸價表示在中和含於共聚物1g中的酸性成分時需要的氫氧化鉀之mg數。

**【0153】**

[重量平均分子量]

共聚物(A)的重量平均分子量及改質共聚物(A2)或共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物的重量平均分子量為1000以上者為佳，以3000以上者為較佳，以5000以上者為更佳。共聚物(A)的重量平均分子量及改質共聚物(A2)或共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物的重量平均分子量為50000以下者為佳，以40000以下者為較佳，以30000以下者為更佳。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。在1000以上時，將改質共聚物(A2)作為感光性樹脂組成物之原料使用的情況時，不容易產生顯影後的樹脂硬化膜有缺陷等問題。在50000以下時，含有改質共聚物(A2)之感光性樹脂組成物可成為顯影時間足夠短且實用性優異者。

**【0154】**本說明書中，重量平均分子量表示使用凝膠滲透層析法(GPC)，以下述條件進行測定的標準聚苯乙烯換算重量平均分子量。

管柱：以將 Showdex(商標) 2根 LF-804(Resonac Co., Ltd.)以直串連方式使用。

管柱溫度：40℃

試料：測定對象物之0.2質量%四氫呋喃溶液

展開溶劑：四氫呋喃

檢測器：差示折射計(Showdex(商標) RI-71S)(Resonac Co., Ltd.)

流速：1mL/min

### 【0155】

[封閉型異氰酸酯基當量]

共聚物(A)的封閉型異氰酸酯基當量及改質共聚物(A2)或共聚物(A)與改質共聚物(A2)的混合物之封閉型異氰酸酯基當量以100~2000g/mol者為佳，以200~1500g/mol者為較佳，以300~1300g/mol者為更佳。若在100g/mol以上時，含有改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物可具有更良好之顯影性。若在2000g/mol以下時，含有改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物可形成具有更優異的硬度之樹脂硬化膜。

【0156】所謂「封閉型異氰酸酯基當量」表示每聚合物(聚合物)的封閉型異氰酸酯基1mol之聚合物的質量。共聚物之封閉型異氰酸酯基當量(g/mol)可由將共聚物之質量除以含於共聚物中的封閉型異氰酸酯基之莫耳數而求得。本說明書中，作為「封閉型異氰酸酯基當量」，使用由在製造共聚物時所使用的單體投入量所計算之理論值。

**【 0157】**

## [羥基當量]

共聚物(A)的羥基當量及改質共聚物(A2)或共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物的羥基當量以200~5000g/mol者為佳，以400~4000g/mol者為較佳，以800~3000g/mol者為更佳。若在200g/mol以上時，含有改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物具有更良好的顯影性。若在5000g/mol以下時，含有改質共聚物(A2)的感光性樹脂組成物可形成具有更優異的硬度之樹脂硬化膜。

**【 0158】**所謂「羥基當量」為每聚合物(聚合物)的羥基1mol中之聚合物的質量。共聚物之羥基當量(g/mol)可由將共聚物的質量除以含於共聚物中的羥基之莫耳數而求得。本說明書中作為「羥基當量」，使用由在製造共聚物時所使用的單體投入量所計算之理論值。

**【 0159】**

## [改質樹脂組成物之製造方法]

改質樹脂組成物可藉由將樹脂組成物中之共聚物(A)所具有結構單位(pb)變換為結構單位(b)，將共聚物(A)改質成改質共聚物(A2)而得。例如，將含有共聚物(A)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)之樹脂組成物，例如在0~150℃之溫度下保持0.1~10小時。藉此，進行共聚物(A)的脫醇反應及脫碳酸反應，將含於共聚物(A)的結構單位(pb)變換為結構單位(b)，生成為含有改質共聚物(A2)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)之改質樹脂組成物。有著於改質樹脂組成物中殘

存共聚物(A)的情況。改質樹脂組成物中之共聚物(A)的含有量相對於改質共聚物(A2)100質量份，可為0~20質量份，亦可為0~10質量份，亦可為0~5質量份。其中一實施態樣中，改質樹脂組成物中未含有共聚物(A)。溫度條件可為40℃以上，亦可為50℃以上，亦可為60℃以上，亦可為70℃以上。溫度條件可為130℃以下，亦可為110℃以下，亦可為100℃以下，亦可為90℃以下。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。變換反應時間可為30分鐘以上，亦可為60分鐘以上。變換反應時間可為300分鐘以下，亦可為180分鐘以下。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。

#### 【0160】

<感光性樹脂組成物、及感光性著色組成物>

其中一實施形態的感光性樹脂組成物含有改質共聚物(A2)、鹼性觸媒(B)、溶劑(C)、反應性稀釋劑(D)與光聚合起始劑(E)。感光性樹脂組成物亦可含有共聚物(A)。其中一實施形態之感光性著色組成物進一步含有著色劑(F)。

【0161】感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之改質共聚物(A2)及任意包含的共聚物(A)的合計含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以10質量份以上者為佳，以30質量份以上者為較佳，以60質量份以上者為更佳。感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之改質共聚物(A2)及任意包含的共聚物(A)之合計含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚

物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以90質量份以下者為佳，以85質量份以下者為較佳，以80質量份以下者為更佳。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。改質共聚物(A2)及共聚物(A)的合計含有量若為10質量份以上時，可得到可形成具有更優異的低溫硬化性，耐溶劑性良好的硬化物之感光性樹脂組成物或感光性著色組成物。改質共聚物(A2)及共聚物(A)的合計含有量若在90質量份以下時，反應性稀釋劑(D)的含有量因可充分地確保，故硬化物的強度及對於基材的密著性為良好。

【0162】感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之共聚物(A)的含有量相對於改質共聚物(A2)100質量份，可為0~20質量份，亦可為0~10質量份，亦可為0~5質量份。由樹脂硬化膜之耐溶劑性提高的觀點來看，亦可未含有共聚物(A)。

【0163】感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之鹼性觸媒(B)的含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，可為0.001質量份以上，亦可為0.01質量份以上，亦可為0.1質量份以上。感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之鹼性觸媒(B)的含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以5質量份以下為佳，以4質量份以下為較佳，以3質量份以下為更佳。鹼性觸媒(B)的含有量若在5質量份以下時，可抑制硬化感光性樹脂組成物時的鹼性觸媒(B)之影響。

**【0164】****[溶劑(C)]**

作為溶劑(C)，可使用與使用於樹脂組成物的溶劑(C)之相同者。感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之溶劑(C)與使用於改質共聚物(A2)的製造之溶劑(C)可為相同者，亦可為相異者。

**【0165】** 感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之溶劑(C)的含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以30質量份以上者為佳，較佳為50質量份以上。感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之溶劑(C)的含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以1,000質量份以下者為佳，較佳為800質量份以下。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。溶劑(C)的含有量若在30質量份以上時，可將感光性樹脂組成物或感光性著色組成物之黏度設定在適合的範圍。溶劑(C)的含有量若在1,000質量份以下時，除去將感光性樹脂組成物或感光性著色組成物塗布基材上所形成的塗布膜中之溶劑(C)的情況時，可容易地除去溶劑(C)。

**【0166】****[反應性稀釋劑(D)]**

反應性稀釋劑(D)為在分子內作為聚合性官能基具有至少1個乙烯性不飽和鍵之單體。反應性稀釋劑(D)可為單官能單體，亦可為具有複數個聚合性官能基之多官能單

體。藉由含有反應性稀釋劑(D)，可使感光性樹脂組成物或感光性著色組成物之黏度配合用途而調整在適當範圍。另外，感光性樹脂組成物或感光性著色組成物因含有反應性稀釋劑(D)，故可形成具有良好光硬化性，且強度及對於基材之密著性良好的硬化物。反應性稀釋劑(D)可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

【0167】作為使用作為反應性稀釋劑(D)的單官能單體，可舉出(甲基)丙烯醯胺、羥甲基(甲基)丙烯醯胺、甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、乙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、丙氧基甲基(甲基)丙烯醯胺、丁氧基甲氧基甲基(甲基)丙烯醯胺等(甲基)丙烯醯胺化合物；甲基(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、丁基(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、4-羥基丁基(甲基)丙烯酸酯、2-苯氧基-2-羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙基鄰苯二甲酸酯、甘油單(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、縮水甘油基(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、鄰苯二甲酸衍生物之半(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯；苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、 $\alpha$ -氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等芳香族乙烯基化合物；乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等羧酸酯等。單官能單體可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

【0168】作為使用作為反應性稀釋劑(D)的多官能單

體，可舉出乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己烷甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基二乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷、2-羥基-3-(甲基)丙烯醯氧基丙基(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二縮水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二縮水甘油基醚二(甲基)丙烯酸酯、鄰苯二甲酸二縮水甘油基酯二(甲基)丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、甘油聚縮水甘油基醚聚(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯(例如，甲苯二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯等與2-羥乙基(甲基)丙烯酸酯之反應物)、參(羥基乙基)異氰脲酸酯的三(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯；二乙烯基苯、二烯丙基鄰苯二甲酸酯、二烯丙基苯膦酸酯等芳香族乙烯基化合物；己二酸二乙烯基等二羧酸酯；三烯丙基異氰脲酸酯、亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、多元醇與N-羥甲基(甲基)丙烯醯胺之縮合物等。多官能單體可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

【0169】此等單體中，為了可得到光硬化性良好之感光性樹脂組成物或感光性著色組成物，作為反應性稀釋劑

(D)使用多官能(甲基)丙烯酸酯者為佳，以使用3官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯者為較佳，以使用三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯或二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯者為更佳。

**【0170】** 感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之反應性稀釋劑(D)的含有量相對於改質共聚物(A2)與共聚物(A)之反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以10質量份以上者為佳，以15質量份以上者為較佳，以30質量份以上者為更佳。感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之反應性稀釋劑(D)的含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以90質量份以下者為佳，以70質量份以下者為較佳，以60質量份以下者為更佳。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。反應性稀釋劑(D)的含有量若在10質量份以上時，藉由含有反應性稀釋劑(D)而可使效果變得顯著。反應性稀釋劑(D)的含有量若在90質量份以下時，因可充分地確保改質共聚物(A2)的含有量，故可得到更一層低溫硬化性良好之感光性樹脂組成物或感光性著色組成物。

**【0171】**

[光聚合起始劑(E)]

作為光聚合起始劑(E)，雖無特別限定，例如可舉出1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-, -1-(O-乙醯肟)；安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香丁

基醚等安息香與其烷基醚；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、4'-(1-t-丁基二氧基-1-甲基乙基)苯乙酮等苯乙酮化合物；2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉代-丙烷-1-酮；2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉代苯基)丁酮-1；2-甲基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-t-丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌化合物；咕噸酮；噻噸酮、2,4-二甲基硫基咕噸酮、2,4-二異丙基硫基咕噸酮、2-氯噻噸酮等噻噸酮化合物；苯乙酮二甲基縮酮、苯甲基二甲基縮酮等縮酮化合物；二苯甲酮、4-(1-t-丁基二氧基-1-甲基乙基)二苯甲酮、3,3',4,4'-肆(t-丁基二氧羰基)二苯甲酮等二苯甲酮化合物；醯磷氧化物系光聚合起始劑等。光聚合起始劑(E)可單獨使用，亦可組合2種以上而使用。

**【0172】** 感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之光聚合起始劑(E)的含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以0.1質量份以上者為佳，以0.5質量份以上者為較佳，以1.0質量份以上者為更佳。感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之光聚合起始劑(E)的含有量，相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以30質量份以下者為佳，以15質量份以下者為較佳，以10質量份以下者為更佳。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。光聚合起始劑(E)的含有量若在0.1質量份以上時，可得到光硬化性良好的感光性樹脂組成物或感光性著色組成物。光聚合起始劑(E)的含有量若在30質量份

以下時，藉由光聚合起始劑(E)過多時，可防止對感光性樹脂組成物或感光性著色組成物之硬化物的物性之壞影響。

### 【0173】

#### [著色劑(F)]

感光性著色組成物亦可進一步含有著色劑(F)。含有著色劑(F)的感光性著色組成物可作為彩色過濾器之材料使用。

【0174】著色劑(F)若可溶解或分散於溶劑(C)者即可並無特別限定，例如可舉出染料、顏料等。

【0175】作為染料，由溶劑(C)及對鹼顯影液的溶解性、與感光性著色組成物中之其他成分的相互作用、耐熱性等觀點來看，使用具有羧基、磺酸基等酸基的酸性染料、酸性染料與氮化合物之鹽、酸性染料之磺醯胺加成物等為佳。

【0176】作為如此染料之例子，可舉出 acid alizarin violet N； acid black 1、2、24、48； acid blue 1、7、9、25、29、40、45、62、70、74、80、83、90、92、112、113、120、129、147； solvent blue 38、44、70； acid chrome violet K； acid Fuchsin； acid green 1、3、5、25、27、50； acid orange 6、7、8、10、12、50、51、52、56、63、74、95； acid red 1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、69、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、

114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、183、198、211、215、216、217、249、252、257、260、266、274；acid violet 6B、7、9、17、19；acid yellow 1、3、9、11、17、23、25、29、34、36、42、54、72、73、76、79、98、99、111、112、114、116；food yellow 3及此等衍生物等。此等中，亦以偶氮系、咕噸系、蔥醌系或酞菁系之酸性染料為佳。染料可單獨使用或組合2種以上而使用。

【0177】作為顏料之例子，可舉出C.I.色素黃色1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214等黃色顏料；C.I.色素橘色13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73等橘色顏料；C.I.色素紅色9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265等紅色顏料；C.I.色素藍色15、15：3、15：4、15：6、60等藍色顏料；C.I.色素紫色1、19、23、29、32、36、38等紫色顏料；C.I.色素綠色7、36、58、59等綠色顏料；C.I.色素茶色23、25等茶色顏料；C.I.色素黑色1、7、碳黑、鈦黑、氧化鐵等黑色顏料等。顏料可單獨使用或組合2種以上而使用。

【0178】著色劑(F)例如可配合作為目的之著色圖型(黑色矩陣及畫素)的色等而可適宜地決定。著色劑(F)可單

獨使用，亦可組合2種以上。作為著色劑(F)使用2種以上者之情況時，可使用組合染料與顏料者。

【0179】作為著色劑(F)使用顏料的情況時，由提高顏料之分散性的觀點來看，可將公知分散劑添加於感光性著色組成物。作為分散劑，使用經時分散穩定性優異的高分子分散劑者為佳。作為高分子分散劑，例如可舉出胺基甲酸酯系分散劑、聚乙烯亞胺系分散劑、聚氧乙烯烷基醚系分散劑、聚氧乙二醇二酯系分散劑、山梨糖醇脂肪族酯系分散劑、脂肪族改質酯系分散劑等。作為高分子分散劑，亦可使用以EFKA(EFKA CHEMICALS B.V.)公司、Disperbyk(BYK公司)、Disparlon(楠本化成股份有限公司)、SOLSPERSE(Lubrizol Corporation)等商品名被販售者。分散劑之含有量可配合作為著色劑(F)使用的顏料之種類及量等而適宜地設定。

【0180】感光性著色組成物中之著色劑(F)的含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以3質量份以上者為佳，以5質量份以上者為較佳，以10質量份以上者為更佳。感光性著色組成物中之著色劑(F)的含有量相對於改質共聚物(A2)、共聚物(A)與反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，以80質量份以下者為佳，以70質量份以下者為較佳，以60質量份以下者為更佳。此等下限值與上限值之組合，可為任何組合。著色劑(F)的含有量若在3質量份以上時，藉由含有著色劑(F)可使效果變得更顯著，作為彩色過濾器之著色圖

型的材料可得到較佳感光性著色組成物。著色劑(F)的含有量在80質量份以下時，著色劑(F)不會妨礙到感光性著色組成物之硬化性，且可得到低溫硬化性之良好感光性著色組成物。

### 【0181】

[其他成分]

其中一實施形態之感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中，除了改質共聚物(A2)、溶劑(C)、反應性稀釋劑(D)、光聚合起始劑(E)與視必要而含有的著色劑(F)以外，視必要，亦可添加偶合劑、流平劑、熱聚合抑制劑等公知添加劑。添加劑之配合量若為不阻礙本發明之效果的範圍即可，並無特別限制。

### 【0182】

<感光性樹脂組成物及感光性著色組成物之製造方法>

其中一實施形態的感光性樹脂組成物可藉由使用公知之混合裝置，混合改質共聚物(A2)、鹼性觸媒(B)、溶劑(C)、反應性稀釋劑(D)、光聚合起始劑(E)與任意使用的共聚物(A)的方法而製造。其中一實施形態之感光性著色組成物可藉由使用公知混合裝置，混合改質共聚物(A2)、鹼性觸媒(B)、溶劑(C)、反應性稀釋劑(D)、光聚合起始劑(E)、著色劑(F)與任意使用的共聚物(A)之方法而製造。

【0183】在製造感光性樹脂組成物或感光性著色組成物時，作為原料，對於樹脂組成物，可直接使用含有共聚物(A)的結構單位(pb)變換為結構單位(b)而得的改質共聚

物(A2)、鹼性觸媒(B)、溶劑(C)與任意成分的共聚物(A)之反應液(即，改質樹脂組成物)。此時，含於反應液中之溶劑(C)可作為含於感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中之溶劑(C)的一部分或全部而使用。

**【0184】** 感光性樹脂組成物或感光性著色組成物因含有具有式(1-1)或式(1-2)所示基之結構單位(b)的改質共聚物(A2)、反應性稀釋劑(D)與光聚合起始劑(E)，故藉由光照射可使含於改質共聚物(A2)所具有結構單位(b)之乙烯性不飽和基與反應性稀釋劑(D)同時聚合而表現良好光硬化性。

**【0185】** 感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中進一步含有以下改質共聚物(A2)時可進一步具有良好低溫硬化性，該改質共聚物(A2)為包含具有羥基之結構單位(c)與具有封閉型異氰酸酯基之結構單位(d)者。

**【0186】** 藉由此等，使用感光性樹脂組成物或感光性著色組成物而形成硬化物之情況時，與使用過去樹脂組成物之情況時做比較時，可在更低溫度下進行硬化。因此，感光性樹脂組成物或感光性著色組成物，例如在使形成在基材上之塗布膜進行曝光後進行燒烤處理之情況時，即使降低燒烤處理之溫度，亦因可充分進行交聯反應，而可形成具有優異耐溶劑性之硬化物。

**【0187】** 因此，使用感光性樹脂組成物或感光性著色組成物而形成硬化物之情況時，可在減少硬化時所需要的加熱必要能量而完成。另外，因使用感光性樹脂組成物或

感光性著色組成物，在樹脂基板等耐熱性較低基材上可形成對基材不會造成障礙的硬化物。且對於感光性著色組成物，即使作為著色劑(F)使用耐熱性較低者時，亦可形成可發揮著色劑(F)原本特性之硬化物。

【0188】感光性著色組成物即使降低燒烤處理之溫度，可得到具有優異耐溶劑性之硬化物，故可使著色劑(F)不易溶離。因此，亦可增加感光性著色組成物中之著色劑(F)的含有量。含有大量著色劑(F)之感光性著色組成物，例如藉由作為彩色過濾器之著色圖型的材料時，可形成具有優異色彩再現性之彩色過濾器。

【0189】感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中所含的改質共聚物(A2)因包含具有酸基的結構單位(a)，故感光性樹脂組成物或感光性著色組成物具有良好鹼顯影性。如此感光性樹脂組成物或感光性著色組成物因具有優異的鹼顯影性，故例如藉由形成塗布於基材上而形成塗布膜，透過對應所定圖型形狀之光罩進行曝光，將未曝光部分經鹼水溶液進行顯影後，在充分低之溫度下進行燒烤處理而可得到具有特定圖型形狀之耐溶劑性優異的硬化物。

【0190】感光性樹脂組成物及感光性著色組成物可作為彩色過濾器之材料而適合使用。

【0191】藉由此等，感光性樹脂組成物及感光性著色組成物例如可作為為了形成彩色過濾器之畫素、黑色矩陣、彩色過濾器保護膜、照片間隔器、液晶配向用突起、微透鏡、觸控板用絕緣膜等圖像顯示元件之構件的材料而

極為有用。

**【0192】**

<樹脂硬化膜>

其中一實施形態的樹脂硬化膜係由感光性樹脂組成物或感光性著色組成物之硬化物所成。

**【0193】** 樹脂硬化膜例如可藉由於基材上塗布感光性樹脂組成物或感光性著色組成物，揮發除去溶劑(C)後形成塗布膜，將塗布膜經曝光且使其光硬化後進行燒烤處理的方法而製造。

**【0194】** 在形成具有所定圖型形狀之樹脂硬化膜的情況時，例如可使用以下所示方法。即，於基材上塗布感光性樹脂組成物或感光性著色組成物，揮發除去溶劑(C)後形成塗布膜。其次，透過具有所定圖型形狀之光罩，使塗布膜進行曝光而使曝光部分進行光硬化。其次，將塗布膜之未曝光部分藉由鹼水溶液進行顯影。其後，對於經顯影的塗布膜進行燒烤處理後形成具有所定圖型形狀之樹脂硬化膜。

**【0195】** 製造樹脂硬化膜時，作為感光性樹脂組成物或感光性著色組成物之塗布方法、塗布膜之曝光方法及顯影方法可使用公知方法。

**【0196】** 製造樹脂硬化膜時進行的燒烤處理之條件可配合感光性樹脂組成物或感光性著色組成物之組成、塗布膜之膜厚、基材之材質等而適宜地決定。燒烤處理例如可在70℃～250℃之溫度下進行。燒烤處理的溫度若在70℃

以上時，感光性樹脂組成物或感光性著色組成物中改質共聚物(A2)中所含的具有封閉型異氰酸酯基之結構單位(d)所具有封閉型異氰酸酯基可充分地解離。藉此，生成異氰酸酯基，與具有羥基之結構單位(c)所具有羥基進行交聯反應。結構單位(d)具有羧酸烷基酯結構之情況時，引起藉由羧酸烷基酯結構與羥基之酯交換的交聯形成。其結果，可得到良好硬化度且具有優異耐溶劑性的硬化物。結構單位(d)具有羧酸烷基酯結構之情況時，可引起解封閉反應與酯交換反應之雙方，但藉由調整燒烤溫度，而優先進行任一之反應。燒烤處理之溫度以75℃以上為佳，較佳為80℃以上。燒烤處理之溫度若在250℃以下時，其為耐熱性低的材料能耐住的條件，因感光性樹脂組成物或感光性著色組成物的變色可受到抑制故較佳。感光性樹脂組成物及感光性著色組成物具有良好低溫硬化性。因此，可將燒烤處理之溫度配合形成樹脂硬化膜的基材之耐熱性，可設定在160℃以下，例如作為基材使用樹脂基板之情況時，可設定在150℃以下，亦可設定在120℃以下，亦可設定在100℃以下。

**【0197】** 製造樹脂硬化膜時進行的燒烤處理，例如可設定在10分鐘～4小時，較佳為20分鐘～2小時，可配合感光性樹脂組成物或感光性著色組成物之組成、燒烤處理之溫度、塗布膜之膜厚等而適宜決定。

**【0198】** 樹脂硬化膜係由感光性樹脂組成物或感光性著色組成物之硬化物所成。因此，樹脂硬化膜可使用在低

溫度下進行燒烤處理之方法而製造，且耐溶劑性亦優異。

### 【0199】

#### <彩色過濾器>

其中一實施形態的彩色過濾器具備由感光性著色組成物之硬化物所成的著色圖型。彩色過濾器相對於改質共聚物(A2)、任意成分之共聚物(A)及反應性稀釋劑(D)的合計100質量份而言，具有由含有改質共聚物(A2)及共聚物(A)10~90質量份、鹼性觸媒(B)0.05~9質量份、反應性稀釋劑(D)10~90質量份、光聚合起始劑(E)0.1~30質量份、溶劑(C)30~1,000質量份及著色劑(F)3~80質量份之感光性著色組成物的硬化物所成的著色圖型者為佳。

【0200】彩色過濾器例如亦可為含有基板、形成於其上的RGB之畫素、形成於各畫素之邊界的黑色矩陣、畫素及形成於黑色矩陣上的保護膜者。

【0201】彩色過濾器中，畫素及黑色矩陣係由上述感光性著色組成物的硬化物所成的著色圖型。彩色過濾器中，畫素及黑色矩陣之材料以外的構成可採用公知者。

【0202】作為使用於彩色過濾器的基板，並無特別限定，可配合用途而適宜地使用玻璃基板、矽基板、聚碳酸酯基板、聚酯基板、聚醯胺基板、聚醯胺醯亞胺基板、聚醯亞胺基板、鋁基板、印刷配線基板、陣列基板等。

### 【0203】

#### <彩色過濾器之製造方法>

其次，對於彩色過濾器的示例製造方法進行說明。首

先，在基板上形成著色圖型。具體而言，在基板上，依據以下所示方法，依序形成在各畫素邊界形成的黑色矩陣之著色圖型，以及作為RGB各畫素的著色圖型。

【0204】著色圖型可藉由光微影術法而形成。具體而言，將感光性著色組成物塗布於基板上而形成塗布膜。其後，透過具有所定圖型形狀之光罩，使塗布膜進行曝光而光硬化曝光部分。其次，將塗布膜之未曝光部分以鹼水溶液進行顯影。其後，藉由對於顯影的塗布膜進行燒烤處理，可形成具有所定圖型形狀的著色圖型。

【0205】感光性著色組成物之塗布方法雖無特別限定，可使用絲網印刷法、輥塗布法、簾幕塗布法、噴霧塗布法、旋轉塗布法等公知方法。

【0206】且，於基板上塗布感光性著色組成物後，視必要使用循環式烤箱、紅外線加熱器、加熱板等加熱手段而加熱基板，可使含於塗布膜中之溶劑(C)揮發而除去。使用於除去溶劑(C)的基板之加熱條件，雖無特別受到限定，僅配合基板之材質及感光性著色組成物之組成、塗布膜之膜厚等而適宜設定即可。基板之加熱，例如可在 $50^{\circ}\text{C}$ ~ $120^{\circ}\text{C}$ 之溫度下進行30秒~30分鐘。

【0207】其次，於如此所形成的塗布膜上，例如將紫外線、準分子激光等活性能量線透過負型的光罩而照射，進行局部性曝光，光硬化曝光部分。照射於塗布膜之活性能量線量可配合感光性著色組成物之組成等而適宜選擇即可，例如可設定為 $30\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。作為使用於曝光的光

源，雖無特別限定，可使用低壓汞燈、中壓汞燈、高壓汞燈、氙氣燈、金屬鹵素燈等。

【0208】作為使用於塗布膜之顯影的鹼水溶液，雖無特別限定，可使用碳酸鈉、碳酸鉀、碳酸鈣、氫氧化鈉、氫氧化鉀等無機鹼化合物之水溶液；乙基胺、二乙基胺、二甲基乙醇胺等胺化合物之水溶液；四甲基銨之硫酸鹽、鹽酸鹽或p-甲苯磺酸鹽等第四級銨鹽之水溶液；3-甲基-4-胺基-N,N-二乙基苯胺、3-甲基-4-胺基-N-乙基-N-β-羥基乙基苯胺、3-甲基-4-胺基-N-乙基-N-β-甲烷磺醯胺乙基苯胺、3-甲基-4-胺基-N-乙基-N-β-甲氧基乙基苯胺，及此等之硫酸鹽、鹽酸鹽或p-甲苯磺酸鹽等苯胺化合物及其鹽之水溶液；p-苯二胺化合物及其鹽之水溶液等。且，對於鹼水溶液亦可視必要添加消泡劑及界面活性劑等添加劑。

【0209】使用上述鹼水溶液使塗布膜進行顯影後，將塗布膜經水洗而乾燥者為佳。

【0210】在製造彩色過濾器時而進行的燒烤處理之條件可配合感光性著色組成物之組成、塗布膜之膜厚、基板之材質等而適宜決定。燒烤處理之溫度，例如可設定為70℃～210℃。燒烤溫度若設定在70℃以上時，可得到良好硬化性，且可得到具有優異的耐溶劑性之硬化物。燒烤處理之溫度以75℃以上為佳，較佳為80℃以上。燒烤處理之溫度若設定在210℃以下時，作為彩色過濾器之材料，因使用耐熱性低的基板等耐熱性低的材料故較佳。

【0211】使用過去感光性著色組成物而形成彩色過濾

器之著色圖型的情況時，若將燒烤處理的溫度設定在200℃以下時，著色圖型之耐溶劑性會變得不足。相對於此，其中一實施形態的感光性著色組成物因具有良好低溫硬化性，不僅可確保著色圖型之耐溶劑性，且與使用過去感光性著色組成物比較之情況時，可減低燒烤處理之溫度。具體而言，燒烤處理之溫度可配合形成樹脂硬化膜之基材的耐熱性而設定在160℃以下，例如作為基材使用樹脂基板而形成著色圖型之情況時，可設定在150℃以下，亦可設定在120℃以下，亦可設定在100℃以下。

【0212】製造彩色過濾器時所進行的燒烤處理，例如可進行10分鐘～4小時，較佳為20分鐘～2小時，可配合感光性著色組成物之組成、燒烤處理之溫度、塗布膜之膜厚等而可適宜決定。

【0213】感光性著色組成物具有良好光硬化性及低溫硬化性。因此，使用其中一實施形態的感光性著色組成物而形成著色圖型之情況時，使用過去感光性著色組成物而形成著色圖型之情況與使燒烤處理的溫度調整為同等之情況時，可縮短燒烤處理之時間，可有效率下形成彩色過濾器。

【0214】使用上述著色圖型的製造方法，形成作為RGB之各畫素的著色圖型，及作為形成於各畫素邊界的黑色矩陣之著色圖型後，於著色圖型(RGB之各畫素及黑色矩陣)上形成保護膜。

【0215】保護膜之製造方法並無特別限定，可使用其

中一實施形態的感光性樹脂組成物而形成，亦可使用公知材料及公知方法而形成。

【0216】藉由以上步驟可得到彩色過濾器。

【0217】彩色過濾器具有由上述感光性著色組成物的硬化物所成的著色圖型。因此彩色過濾器中之著色圖型可藉由在低溫進行燒烤處理的方法而形成。因此，可減少在燒烤處理的需要能量。

【0218】另外，作為含在作為彩色過濾器之材料而使用的感光性著色組成物之著色劑(F)，可使用耐熱性較低者。因此，使用的著色劑(F)之選擇項目可變多。因此，例如形成含有耐熱性低之著色劑(F)，且可形成具有可發揮耐熱性低的著色劑(F)原先的特性之著色圖型的彩色過濾器。

【0219】此外彩色過濾器中之著色圖型可在對於基板不會造成損害的情況下形成於樹脂基板等耐熱性低的基材上。因此，可使用的基材的選擇項目變多。具體而言，因例如在樹脂基板等耐熱性低的基材上可形成彩色過濾器，故顯示器的可撓性化變得可能。另外，彩色過濾器中之著色圖型因具有優異的耐溶劑性，故色變化少。

【0220】其中，以使用含有光聚合起始劑(E)的感光性著色組成物，並利用光硬化感光性著色組成物之方法而製造出著色圖型之情況作為例子舉出並說明，然而例如取代感光性著色組成物所含有的光聚合起始劑(E)，使用含有硬化促進劑及公知環氧樹脂之感光性著色組成物，並藉

由噴墨法塗布於基板上後，使用加熱方法，形成由含有改質共聚物(A2)之感光性著色組成物的硬化物所成的著色圖型。

### 【0221】

<圖像顯示元件>

其中一實施形態之圖像顯示元件具備彩色過濾器。圖像顯示元件中，作為彩色過濾器以外之構成，可採用公知者。作為圖像顯示元件之具體例子，例如可舉出液晶顯示元件、有機EL顯示元件、CCD元件及CMOS元件等固態影像元件等。

【0222】圖像顯示元件中之彩色過濾器以外的構成可藉由公知方法而製造。例如作為圖像顯示元件，在製造液晶顯示元件之情況時，可使用以下所示方法而製造。首先，於基板上使用上述方法而形成彩色過濾器。其後，於具有彩色過濾器之基板上，依序形成電極、間隔物等。其次於另一基板上形成電極等，貼合於與具有彩色過濾器之基板對向配置。其後，於對向的基板間注入所定量的液晶並封裝。

【0223】圖像顯示元件因具備具有優異耐溶劑性的彩色過濾器，故較少有色變化。

[實施例]

【0224】以下通過實施例及比較例對本發明進行更具體說明，但本發明並非限定於以下實施例者。

【0225】改質共聚物(A2)的合成例如以下所示。

【0226】

[實施例1(合成例1)]

(共聚物(A)的合成)

於具備攪拌裝置、滴定漏斗、凝結器、溫度計及氣體導入管之燒瓶中，作為溶劑(C)放入282.6g的丙二醇單甲基醚(東京化成工業股份有限公司)，一邊進行氮氣取代一邊攪拌，升溫至78℃。

【0227】其次，混合作為單體(m-a)之17.2g(20莫耳%)的甲基丙烯酸、作為單體(m-pb)之49.7g(15莫耳%)的2-[(蘋果酸二乙基)羰基胺基]乙基丙烯酸酯、作為單體(m-c)之19.5g(15莫耳%)的2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、作為單體(m-d)的90.3g(30莫耳%)之2-異氰酸根乙基丙烯酸酯與丙二酸二乙基之反應生成物、作為單體(m-e)之36.8g(20莫耳%)的2-乙基己基丙烯酸酯、作為溶劑(C)之64.0g(相對於前述單體成分之合計100質量份為30質量份)的丙二醇單甲基醚，與作為聚合起始劑之34.2g(相對於前述單體成分之合計100質量份為16質量份)的2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(富士底片和光純藥股份有限公司)，製作出原料單體溶液。

【0228】將所製作的原料單體溶液全量使用滴定漏斗經1小時滴入於設置為氮氣環境的常壓燒瓶內之溶劑(C)。滴入終了後，一邊攪拌燒瓶內之溶液，一邊在78℃進行3小時聚合反應而得到含有共聚物(A)與溶劑(C)之液體。

**【0229】**

(樹脂組成物之調製)

於含有設定在氮氣環境之常壓燒瓶內的共聚物(A)與溶劑(C)的液體中，投入作為聚合抑制劑的0.4g(相對於共聚物(A)的單體成分之合計100質量份為0.2質量份)的氫醌單甲基醚(MEHQ)及作為鹼性觸媒(B)的2.1g(相對於共聚物(A)的單體成分之合計100質量份為1質量份)的1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯(DBU)(san-apro股份有限公司)，得到樹脂組成物。

**【0230】**

(改質共聚物(A2)的合成)

在設定在氮氣環境之常壓燒瓶內，一邊攪拌前述樹脂組成物，一邊在78℃中保持180分鐘，將含於共聚物(A)的具有式(1)所示基之結構單位(pb)變換為具有式(1-1)或式(1-2)所示基之結構單位(b)。藉此，得到含有共聚物(A)、改質共聚物(A2)與溶劑(C)之反應液。共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物之重量平均分子量、乙烯性不飽和基當量、改質率及酸價為依據前述方法進行測定，記載於表1。算出共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物的封閉型異氰酸酯基當量及羥基當量，記載於表1。

**【0231】**於如此所得的含有共聚物(A)、改質共聚物(A2)與溶劑(C)之反應液中，加入作為溶劑(C)放入丙二醇單甲基醚乙酸酯(東京化成工業股份有限公司)至溶劑以外的成分成為35質量%，得到實施例1之含有改質共聚物(A2)

的液體(改質樹脂組成物)。

### 【0232】

[實施例2~8(合成例2~8)、比較例1~2(比較合成例1~2)]

使用表1所記載的單體與配合量，將自結構單位(pb)變換為結構單位(b)之變換反應的時間設定在如表1所記載，此以外與實施例1同樣地，得到含有實施例2~8的改質共聚物(A2)之液體(改質樹脂組成物)及含有比較例1~2的改質共聚物(cA2)之液體(改質樹脂組成物)。將實施例2~8之共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物及比較例1~2之共聚物(cA)與改質共聚物(cA2)之混合物的重量平均分子量、乙烯性不飽和基當量、改質率及酸價以前述方法進行測定，如表1所記載。算出實施例2~8之共聚物(A)與改質共聚物(A2)之混合物及比較例1~2之共聚物(cA)與改質共聚物(cA2)之混合物的封閉型異氰酸酯基當量及羥基當量，記載於表1。

### 【0233】

[比較例3(比較合成例3)]

(共聚物(cA)的合成)

於具備攪拌裝置、滴定漏斗、凝結器、溫度計及氣體導入管之燒瓶中，作為溶劑(C)放入142.7g的丙二醇單甲基醚乙酸酯(東京化成工業股份有限公司)，一邊進行氮氣取代一邊攪拌，升溫至78℃。

【0234】其次，混合作為單體(m-pb)之66.2g(20莫耳

%)的2-[(蘋果酸二乙基)羰基胺基]乙基丙烯酸酯、作為單體(m-c)之39.0g(30莫耳%)的2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、作為單體(m-d)之25.1g(10莫耳%)的2-[(3,5-二甲基吡啶基)羰基胺基]乙基甲基丙烯酸酯、作為單體(m-e)之73.6g(40莫耳%)的2-乙基己基丙烯酸酯，與作為聚合起始劑之32.6g(相對於前述單體成分之合計100質量份為16質量份)的2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)(富士底片和光純藥股份有限公司)，製作出原料單體溶液。

【0235】將所製作的原料單體溶液之全量，使用滴定漏斗經1小時滴入於設定在氮氣環境之常壓燒瓶內的溶劑(C)中。滴入終了後，一邊攪拌於燒瓶內之溶液，一邊在78℃進行3小時聚合反應，得到含有共聚物(cA)與溶劑(C)之液體。

#### 【0236】

(樹脂組成物之調製)

於含有設定在氮氣環境之常壓燒瓶內之共聚物(cA)與溶劑(C)的液體中，投入作為聚合抑制劑之0.4g(相對於共聚物(cA)的單體成分之合計100質量份為0.2質量份)的氫醌單甲基醚(MEHQ)及作為鹼性觸媒之10.2g(相對於共聚物(cA)的單體成分之合計100質量份為5質量份)的4-二甲基胺基吡啶(關東化學股份有限公司)，得到樹脂組成物。

#### 【0237】

(改質共聚物(cA2)的合成)

於樹脂組成物中，投入於10g(相對於使用於共聚物

(cA)的合成的單體之合計100莫耳為10莫耳)的琥珀酸酐(SA)(新日本理化股份有限公司)及作為觸媒的0.9g(相對於使用於共聚物(cA)的合成之單體與琥珀酸酐之合計100質量份為0.4質量份)的環烷烴酸鋰(東榮化工股份有限公司)，在78°C保持90分鐘進行加成反應，同時將含於共聚物(cA)的具有式(1)所示基之結構單位(pb)變換為具有式(1-1)或式(1-2)所示基之結構單位(b)。藉此，得到含有共聚物(cA)、改質共聚物(cA2)與溶劑(C)的反應液。將共聚物(cA)與改質共聚物(cA2)之混合物的重量平均分子量、乙烯性不飽和基當量、改質率及酸價依據前述方法進行測定，記載於表1。算出共聚物(cA)與改質共聚物(cA2)之混合物的封閉型異氰酸酯基當量，及羥基當量，記載於表1。

**【0238】** 於含有如此所得之共聚物(cA)、改質共聚物(cA2)與溶劑(C)之反應液中，作為溶劑(C)添加丙二醇單甲基醚乙酸酯(東京化成工業股份有限公司)，使溶劑以外的成分成為35質量%，得到含有比較例3之改質共聚物(cA2)的液體(改質樹脂組成物)。

**【0239】**

[比較例4(比較合成例4)]

於具備攪拌裝置、滴定漏斗、凝結器、溫度計及氣體導入管之燒瓶中，作為溶劑(C)放入241.2g的丙二醇單甲基醚(東京化成工業股份有限公司)，一邊進行氮氣取代一邊攪拌，升溫至78°C。

【0240】其次，混合作為單體(m-a)之15.5g(18莫耳%)的甲基丙烯酸、作為單體(m-c)之18.2g(14莫耳%)的2-羥基乙基甲基丙烯酸酯、作為單體(m-d)之60.2g(20莫耳%)的2-異氰酸根乙基丙烯酸酯與丙二酸二乙基之反應生成物、作為單體(m-e)之88.3g(48莫耳%)的2-乙基己基丙烯酸酯、作為溶劑(C)之54.7g(相對於前述單體成分之合計100質量份為30質量份)的丙二醇單甲基醚，與作為聚合起始劑之29.2g(相對於前述單體成分之合計100質量份為16質量份)的2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腓)(富士底片和光純藥股份有限公司)，製作出原料單體溶液。

【0241】將所製作的原料單體溶液之全量使用滴定漏斗經1小時滴入於設定在氮氣環境之常壓燒瓶內的溶劑(C)。滴入終了後，一邊攪拌於燒瓶內之溶液，一邊在78℃進行3小時聚合反應，得到含有共聚物(cA)與溶劑(C)之反應液。將共聚物(cA)的重量平均分子量、乙烯性不飽和基當量及酸價藉由前述方法進行測定，記載於表1。算出共聚物(cA)的封閉型異氰酸酯基當量及羥基當量，記載於表1。

【0242】於含有如此得到之共聚物(cA)與溶劑(C)的反應液中，作為溶劑(C)添加丙二醇單甲基醚乙酸酯(東京化成工業股份有限公司)，使溶劑以外的成分成為35質量%，得到比較例4之共聚物(cA)的液體(樹脂組成物)。

【0243】

【表 1 - 1】  
表 1

		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6
		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6
共聚物	單位						
單體	mol %	20	20	20	20	20	20
m-a	MAA	15	15	15	20	15	15
m-pb	AOI-MDE	15	15	15	20	15	15
m-c	HEMA	30	30	30	-	30	30
m-d	AOI-DEM	-	-	-	20	-	-
m-e	MOI-BP	20	20	20	20	20	20
	2EHA	100	100	100	100	100	100
	合計						
加成反應	mol * 1	-	-	-	-	-	-
SA		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
MEHQ	質量份 * 2	1	5	-	-	-	-
DBU		-	-	5	5	-	-
DMAP		-	-	-	-	5	-
吡啶		-	-	-	-	-	5
1,2-二甲基咪唑	質量份 * 2	-	-	-	-	-	5
三乙胺		-	-	-	-	-	-
DABCO		-	-	-	-	-	-
變換反應時間	分	180	90	90	90	90	90
重量平均分子量		6800	10500	6200	6300	7400	7100
乙烯式不飽和基當量	g/mol	7503	6114	2013	1702	4026	2464
改質率	%	22	27	82	67	41	67
酸價	KOHmg/g	62.5	61.7	61.7	70.5	61.7	61.7
封閉型異氰酸酯基當量	g/mol	413	413	413	1140	413	413
經基當量	g/mol	1651	1651	1651	1140	1651	1651

\* 1 : 相對於單體合計100莫耳數

\* 2 : 相對於單體合計100質量份的質量份

【表 1 - 2】

		pKa	單位	實施例 7 合成例 7	實施例 8 合成例 8	比較例 1 比較 合成例 1	比較例 2 比較 合成例 2	比較例 3 比較 合成例 3	比較例 4 比較 合成例 4
共聚物	m-a	-		20	20	20	20	-	18
	m-pb	-		15	15	15	20	20	-
	m-c	-	mol%	15	15	15	20	30	14
	m-d	-		30	30	30	-	-	20
	m-e	-		-	-	-	20	10	-
		-		20	20	20	20	40	48
	合計		100	100	100	100	100	100	
	加成反應								
	SA	-	mol <sup>*</sup> 1	-	-	-	-	10	-
聚合禁止劑	MEHQ	-	質量份 <sup>*2</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	-
	DBU	12.5		-	-	0.2	-	-	-
鹼性觸媒	DMAP	9.7		-	-	-	0.2	5	-
	吡啶	5.2		-	-	-	-	-	-
	1,2-二甲基咪唑	7.8	質量份 <sup>*2</sup>	-	-	-	-	-	-
	三乙胺	10.7		5	-	-	-	-	-
	DABCO	8.8		-	5	-	-	-	-
				90	90	180	180	90	-
變換反應時間		分	7600	7700	7200	7700	11400	6700	
重量平均分子量		g/mol	2144	2063	82534	28507	1233	0	
乙烯式不飽和基當量		%	77	80	2	4	54	-	
改質率		KOHmg/g	61.7	61.7	62.7	71.7	35.1	55.7	
酸價		g/mol	413	413	413	1140	2465	528	
封閉型異氰酸酯基當量		g/mol	1651	1651	1651	1140	1233	1510	
經基當量									

\* 1 : 相對於單體合計100莫耳數

\* 2 : 相對於單體合計100質量份的質量份

【0244】作為表1及2所記載的化合物，各使用以下者。

MAA：甲基丙烯酸(Kuraray Co., Ltd.)

AOI-MDE：Karens(商標)AOI-MDE、2-[(蘋果酸二乙基)羰基胺基]乙基丙烯酸酯(Resonac Co., Ltd.)

AOI-DEM：Karens(商標)AOI-DEM、2-異氰酸根乙基丙烯酸酯與丙二酸二乙基之反應生成物(丙二酸-2-[[[1-氧代-2-丙烯基]氧基]乙基]胺基]羰基]-1,3二乙基酯、Resonac Co., Ltd.)

MOI-BP：Karens(商標)MOI-BP、2-[(3,5-二甲基吡啶基)羰基胺基]乙基甲基丙烯酸酯(Resonac Co., Ltd.)

HEMA：2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(日本觸媒股份有限公司)

2EHA：2-乙基己基丙烯酸酯(東亞合成股份有限公司)

SA：琥珀酸酐(新日本理化股份有限公司)

DBU：1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一碳烯(san-apro股份有限公司)

DMAP：4-二甲基胺基吡啶(關東化學股份有限公司)

吡啶(關東化學股份有限公司)

1,2-二甲基咪唑(東京化成工業股份有限公司)

三乙基胺(關東化學股份有限公司)

DABCO：1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(關東化學股份有限公司)

【0245】

[實施例 9～16、比較例 5～8]

使用實施例 1～8 及比較例 1～3 的改質樹脂組成物及比較例 4 的樹脂組成物，將在表 2 所示合成例 1～8 的共聚物 (A) 與改質共聚物 (A2) 之混合物或者比較合成例 1～3 之共聚物 (cA) 與改質共聚物 (cA2) 的混合物，或比較合成例 4 之共聚物 (cA)、鹼性觸媒 (B)、作為反應性稀釋劑 (D) 之二季戊四醇五丙烯酸酯 (東亞合成股份有限公司)、作為光聚合起始劑 (E) 之 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基-]-, -1-(O-乙醯肟)(Ciba Japan Ltd.)、作為溶劑 (C) 之丙二醇單甲基醚乙酸酯與丙二醇單甲基醚之混合物 (各 338 質量份及 257 質量份)，及作為著色劑 (F) 的 Valifast Blue 2620 (酞菁系染料，Orient Chemical Industry Co., Ltd.) 各以表 2 所示比例進行混合後調製出實施例 9～16 及比較例 5～8 之感光性著色組成物。

【0246】於表 2 所示共聚物 (A) 與改質共聚物 (A2) 之混合物或者共聚物 (cA) 與改質共聚物 (cA2) 之混合物，或共聚物 (cA) 的配合量中並未含有溶劑量。於表 2 所示溶劑 (C) 的配合量為，合計在合成例 1～8 及比較合成例 1～4 所得的改質樹脂組成物或樹脂組成物所含有的溶劑量與於感光性著色組成物之調製時所添加的溶劑量之值。

【0247】

【表 2 - 1】

表2

			實施例 9	實施例 10	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	
改質共聚物 (A2) 與共聚物 (A) 的混合物 或改質共聚物 (cA2) 與共聚物 (cA) 之混合物	合成例 1	質量份	100	-	-	-	-	-	
	合成例 2		-	100	-	-	-	-	
	合成例 3		-	-	100	-	-	-	
	合成例 4		-	-	-	100	-	-	
	合成例 5		-	-	-	-	100	-	
	合成例 6		-	-	-	-	-	100	
	合成例 7		-	-	-	-	-	-	
	合成例 8		-	-	-	-	-	-	
	比較合成例 1		-	-	-	-	-	-	
	比較合成例 2		-	-	-	-	-	-	
	比較合成例 3		-	-	-	-	-	-	
	共聚物 (cA)		比較合成例 4	-	-	-	-	-	-
	鹼性觸媒 (B)		DBU	1	5	-	-	-	-
DMAP		-	-	5	5	-	-		
吡啶		-	-	-	-	5	-		
1,2-二甲基咪唑		-	-	-	-	-	5		
三乙胺		-	-	-	-	-	-		
DABCO		-	-	-	-	-	-		
反應性稀釋劑 (D)			100	100	100	100	100	100	
光聚合起始劑 (E)			5	5	5	5	5	5	
溶劑 (C)			595	595	595	595	595	595	
著色劑 (F)			50	50	50	50	50	50	
耐溶劑性 (100°C20min)		殘膜率 (%)	81	83	90	92	85	90	
顯影性		溶解性	1	1	1	2	1	1	
		密著性 (µm)	7	6	5	10	5	7	

【表 2 - 2】

			實施例 15	實施例 16	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
改質共聚物 (A2) 與共聚物 (A) 的混合物 或改質共聚物 (cA2) 與共聚物 (cA) 之混合物	合成例 1	質量份	-	-	-	-	-	-
	合成例 2		-	-	-	-	-	-
	合成例 3		-	-	-	-	-	-
	合成例 4		-	-	-	-	-	-
	合成例 5		-	-	-	-	-	-
	合成例 6		-	-	-	-	-	-
	合成例 7		100	-	-	-	-	-
	合成例 8		-	100	-	-	-	-
	比較合成例 1		-	-	100	-	-	-
	比較合成例 2		-	-	-	100	-	-
共聚物 (cA)	比較合成例 3		-	-	-	-	100	-
	比較合成例 4		-	-	-	-	-	100
鹼性觸媒 (B)	DBU		-	-	0.2	-	-	-
	DMAP		-	-	-	0.2	5	-
	吡啶	-	-	-	-	-	-	
	1,2-二甲基咪唑	-	-	-	-	-	-	
	三乙胺	5	-	-	-	-	-	
	DABCO	-	5	-	-	-	-	
反應性稀釋劑 (D)			100	100	100	100	100	100
光聚合起始劑 (E)			5	5	5	5	5	5
溶劑 (C)			595	595	595	595	595	595
著色劑 (F)			50	50	50	50	50	50
耐溶劑性 (100°C/20min)		殘膜率 (%)	89	91	75	70	91	85
顯影性		溶解性	1	1	1	2	3	3
		密著性 (μm)	6	8	5	10	16	30

## 【 0248】

[耐溶劑性之評估]

耐溶劑性透過殘膜率進行評估。

## 【 0249】

(殘膜率)

將各實施例 9~16 及比較例 5~8 之感光性著色組成物藉由旋轉塗布法而塗布於縱 5cm 且橫 5cm 之平面視正方形之玻璃基板(無鹼玻璃基板)上，經曝光後形成厚度 2.5μm 之塗布膜。其次，透過在 100°C 之 3 分鐘加熱而揮發並除去塗布膜中之溶劑 (C)。

【 0250】其次，於塗布膜上照射能量線量 100mJ/cm<sup>2</sup>

之波長365nm的紫外線並曝光，使曝光部分進行光硬化。其後，透過在100℃的20分鐘燒烤處理而使塗布膜硬化後成為硬化膜。將所製作的硬化膜之厚度以段差計進行測定。此時的厚度設定為X。

【0251】其後，將所製作的硬化膜於20g的丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)中於23℃下浸漬15分鐘。將浸漬後之塗布膜在40℃進行30分鐘的真空乾燥後，將塗布膜之厚度藉由段差計進行測定。此時的厚度作為Y。

【0252】藉由以下式，將對於PGMEA浸漬前之硬化膜的厚度X之PGMEA浸漬後的硬化膜之厚度Y的比例作為殘膜率而算出，評估硬化膜之耐溶劑性。即，殘膜率越接近100%，硬化膜的耐溶劑性越良好。作為評估，將殘膜率80%以上判定為合格界線。硬化膜之殘膜率如表2所示。

$$\text{殘膜率} = (Y/X) \times 100 \quad (\%)$$

【0253】如表2所示，實施例9~16之樹脂組成物的硬化膜的PGMEA浸漬後之殘膜率(%)為80%以上，即使燒烤處理之溫度為100℃之低溫，其耐溶劑性亦良好。

#### 【0254】

[顯影性之評估]

顯影性可藉由硬化膜之溶解性與密著性進行評估。

#### 【0255】

(溶解性)

藉由旋轉塗布法使曝光後的厚度成為1.5μm，將在實

施例 9~16 及比較例 5~8 所調製的感光性著色組成物各塗布於邊長 5cm 的正方形玻璃基板(無鹼玻璃基板)上(塗布步驟)。將塗布感光性著色組成物之玻璃基板藉由在 100℃ 之 3 分鐘加熱而使溶劑揮發並乾燥塗布膜(預烘烤步驟)。

【0256】其次，使用超高壓汞燈將 100mJ/cm<sup>2</sup>之光透過光罩照射於經乾燥的塗布膜表面(曝光步驟)。曝光步驟為將光罩設置在離塗布膜的距離為 100μm 之位置上進行。作為光罩，使用具有寬 3~100μm 之線與空間圖型者。其次，將 MikurinDL-A10 顯影液(橫濱油脂工業公司)(300 倍稀釋)在溫度 23℃ 且壓力 0.1Mpa 之條件下，藉由對於塗布膜表面進行 60 秒噴霧而除去未曝光部(顯影步驟)。觀察噴霧顯影液時的塗布膜之溶解形態，依據以下基準評估溶解性。結果如表 2 所示。

1：於未曝光部未有殘渣，於顯影液中未見到粉體，圖型形狀為良好

2：於未曝光部未有殘渣，但於顯影液中見到粉體，圖型形狀在比較上為良好

3：於未曝光部殘留殘渣，圖型形狀上有欠缺處

4：於曝光部中膜剝離且未有圖型殘留

#### 【0257】

(密著性)

將具有顯影步驟後之塗布膜的玻璃基板透過靜置於 100℃ 之乾燥機中 30 分鐘，使塗布膜經熱硬化(後烘烤步驟)後得到著色圖型。將如此所得之著色圖型使用顯微鏡

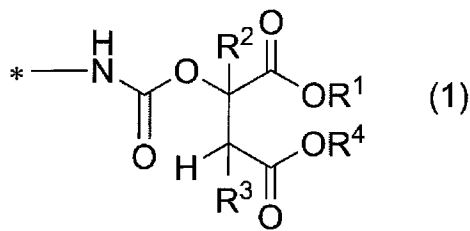
進行觀察，由可顯影之最小線寬(最小顯影尺寸( $\mu\text{m}$ ))評估密著性。結果如表2所示。

[產業上可利用性]

【0258】依據本發明可提供有助於提高顯影性，且賦予優良耐溶劑性之樹脂硬化膜的感光性樹脂組成物。又，依據本發明可提供具備有具有由耐溶劑性優異的樹脂硬化膜所成的著色圖型之彩色過濾器的圖像顯示元件。感光性樹脂組成物及感光性著色組成物較佳為亦可作為透明膜、保護膜、絕緣膜、覆蓋棒塗布、照片間隔器、黑色矩陣、黑色管柱間隔物、彩色過濾器用之阻劑等材料使用。

## 【發明申請專利範圍】

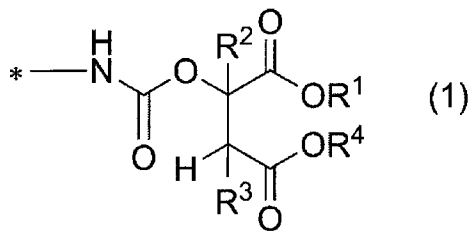
【請求項1】一種樹脂組成物，其係含有共聚物(A)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)之樹脂組成物，其中前述共聚物(A)係含有，具有酸基之結構單位(a)，與具有下述式(1)所示基之結構單位(pb)的共聚物，前述鹼性觸媒(B)之含有量相對於前述共聚物(A)100質量份而言為0.5~10質量份，



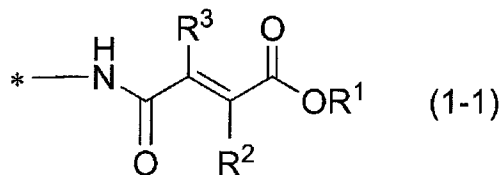
(式(1)中， $R^1$ 及 $R^4$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(pb)除去式(1)之基的殘基之連結部位)。

【請求項2】一種改質樹脂組成物，其係含有改質共聚物(A2)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)之改質樹脂組成物，其中前述改質共聚物(A2)含有，具有酸基之結構單位(a)、具有下述式(1)所示基之結構單位(pb)，與具有下述式(1-1)或下述式(1-2)所示基之結構單位(b)，藉由下述式(X)所算出的前述改質共聚物(A2)之改質率為20%以上，

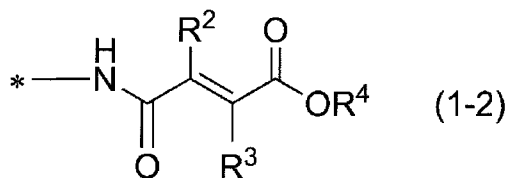
改質率[%]=[結構單位(b)/(結構單位(pb)+(b))][莫耳比]×100 …(X)



(式(1)中， $\text{R}^1$ 及 $\text{R}^4$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(pb)除去式(1)之基的殘基之連結部位)



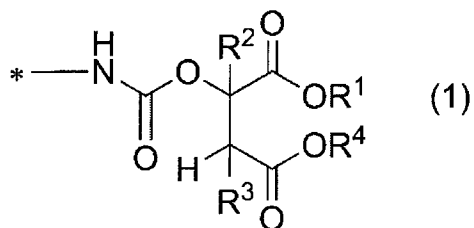
(式(1-1)中， $\text{R}^1$ 為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(b)除去式(1-1)的基之殘基的連結部位)



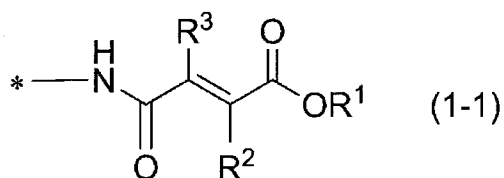
(式(1-2)中， $\text{R}^2$ 及 $\text{R}^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數1~20的烴基， $\text{R}^4$ 為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(b)除去式(1-2)的基之殘基的連結部位)。

**【請求項3】**一種改質樹脂組成物，其係含有改質共聚物(A2)、鹼性觸媒(B)與溶劑(C)之改質樹脂組成物，其中前述改質共聚物(A2)含有，具有酸基的結構單位(a)、具有下述式(1)所示基的結構單位(pb)，與具有下述式(1-1)或下述式(1-2)所示基的結構單位(b)，前述改質共聚物(A2)

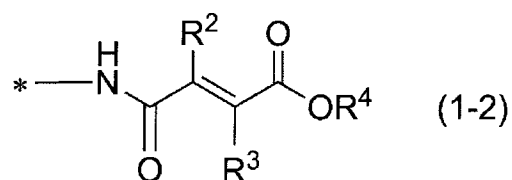
的乙烯性不飽和基當量為 300 ~ 10000g/mol，



(式(1)中， $R^1$ 及 $R^4$ 各獨立為氫原子或碳原子數 1 ~ 20 的烴基， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數 1 ~ 20 的烴基，\* 表示與自結構單位 (pb) 除去式(1)之基的殘基之連結部位)



(式(1-1)中， $R^1$ 為氫原子或碳原子數 1 ~ 20 的烴基， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數 1 ~ 20 的烴基，\* 表示與自結構單位 (b) 除去式(1-1)的基之殘基的連結部位)



(式(1-2)中， $R^2$ 及 $R^3$ 各獨立為氫原子或碳原子數 1 ~ 20 的烴基， $R^4$ 為氫原子或碳原子數 1 ~ 20 的烴基，\* 表示與自結構單位 (b) 除去式(1-2)的基之殘基的連結部位)。

【請求項 4】一種感光性樹脂組成物，其中含有如請求項 2 或 3 之改質樹脂組成物、反應性稀釋劑 (D) 與光聚合起始劑 (E)。

【請求項 5】一種感光性著色組成物，其中含有如請





的烴基， $R^4$ 為氫原子或碳原子數1~20的烴基，\*表示與自結構單位(b)除去式(1-2)的基之殘基的連結部位)。

【請求項12】如請求項11之改質樹脂組成物之製造方法，其中步驟(II)後的藉由下述式(X)所算出的前述改質共聚物(A2)之改質率為20%以上，

改質率[%]=[結構單位(b)/(結構單位(pb)+(b))][莫耳比]×100 ……(X)。