

(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  
2025年1月16日(16.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/013355 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 101/02 (2006.01) C08K 5/16 (2006.01)  
C08F 2/50 (2006.01) C08L 33/14 (2006.01)  
C08F 8/00 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)  
C08F 220/34 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C08F 265/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/013400

(22) 国際出願日: 2024年4月1日(01.04.2024)

(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 2023-115345 2023年7月13日(13.07.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 井田 英理 (IDA, Eri); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 若林 智光 (WAKABAYASHI, Tomomitsu); 〒1057325 東京都港区東新橋

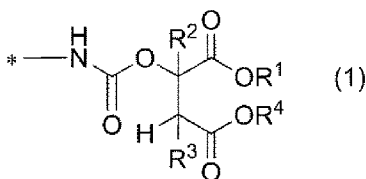
一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 原 司 (HARA, Tsukasa); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目23番1号 虎ノ門ヒルズ森タワー 青和特許法律事務所 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

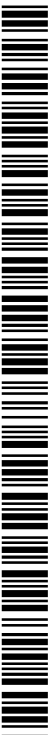
(54) Title: RESIN COMPOSITION, MODIFIED RESIN COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING MODIFIED RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、変性樹脂組成物、及び変性樹脂組成物の製造方法



(57) Abstract: Provided is a resin composition containing a copolymer (A), a basic catalyst (B), and a solvent (C), wherein the copolymer (A) contains a structural unit (a) having an acid group and a structural unit (pb) having a group represented by formula (1) (In formula (1), R<sup>1</sup> and R<sup>4</sup> each independently are a hydrogen atom or a C1-20 hydrocarbon group, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> each independently are a hydrogen atom or a C1-20 hydrocarbon group, and \* represents a linking site with a residue obtained by removing the group of formula (1) from the structural unit (pb).), and the basic catalyst (B) has a pKa (acidity constant) at 25°C of 4-12.

(57) 要約: 共重合体 (A) と、塩基性触媒 (B) と、溶剤 (C) と、を含有する樹脂組成物であって、共重合体 (A) が、酸基を有する構造単位 (a) と、下記式 (1) (式 (1) 中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1~20 の炭化水素基であり、\* は構造単位 (pb) から式 (1) の基を除いた残基との連結部位を表す。) で表される基を有する構造単位 (pb) と、を含有する共重合体であり、塩基性触媒 (B) は、25°C における pKa (酸性度定数) が、4~12 である塩基性触媒である樹脂組成物。



WO 2025/013355 A1

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、変性樹脂組成物、及び変性樹脂組成物の製造方法

### 技術分野

[0001] 本開示の内容は、樹脂組成物、変性樹脂組成物、感光性樹脂組成物、感光性着色組成物、樹脂硬化膜、画像表示素子、樹脂組成物の製造方法及び変性樹脂組成物の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、省資源及び省エネルギーの観点から、各種コーティング、印刷、塗料、接着剤などの分野において、紫外線及び電子線などの活性エネルギー線により硬化可能な感光性樹脂組成物が広く使用されている。プリント配線基板などの電子材料の分野においても、活性エネルギー線により硬化可能な感光性樹脂組成物が、ソルダーレジスト及びカラーフィルター用レジストなどに使用されている。硬化可能な感光性樹脂組成物に対する要求特性は、益々多様かつ高度になってきているが、中でも、生産性を考慮した短時間硬化性、及び適用する部材の熱的ダメージを抑える低温硬化性が要求されている。

[0003] カラーフィルターは、一般に、ガラス基板などの透明基板と、透明基板上に形成された赤（R）、緑（G）及び青（B）の画素と、画素の境界に形成されるブラックマトリックスと、画素及びブラックマトリックス上に形成される保護膜とから構成される。このような構成を有するカラーフィルターは、通常、透明基板上にブラックマトリックス、画素及び保護膜を順次形成することによって製造される。画素及びブラックマトリックス（以下、画素及びブラックマトリックスのことを「着色パターン」という。）の形成方法としては、様々な方法が提案されている。その中で、感光性樹脂組成物をレジストとして用い、塗布、露光、現像及びベーキングを繰り返すフォトリソグラフィ工法で着色パターンを作製する顔料／染料分散法は、耐久性に優れ、ピンホールなどの欠陥が少ない着色パターンを与えるため、現在の主流とな

っている。

[0004] 一般に、フォトリソグラフィ工法に用いられる感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂、反応性希釈剤、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有する。顔料／染料分散法は、上記の利点を有している反面、ブラックマトリックス、R、G、及びBのパターンを形成するためにベーキングを繰り返すことから、感光性樹脂組成物には高い耐熱性が求められ、使用できる着色剤の種類が高いベーキング温度に耐え得る着色剤に限られるなどの制限があることが、しばしば問題となる。

[0005] 近年、有機EL等の耐熱性の低い部材にも対応した低温硬化性を有する感光性樹脂組成物が提案されている。例えば、特許文献1には低温硬化条件下でも、耐溶剤性に優れた硬化物を与えることができ、カラーフィルター等の用途に好適に使用することができる感光性樹脂組成物として、特定の部分構造と水酸基を有する着色組成物が開示されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-102759号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、近年ではより一層の低温硬化性が求められ、これに伴って膜の硬化が十分に行われず、トレードオフの関係で耐溶剤性が低下する懸念がある。そこで、低い温度条件での硬化においても、作製された硬化物が高い耐溶剤性を有することが求められる。これに加え、感光性樹脂組成物が優れた現像性を有することも求められる。

[0008] 本開示は、樹脂中に効率的にエチレン性不飽和基を導入することができる樹脂組成物を提供する。さらに、現像性の向上に寄与し、優れた耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を与える変性樹脂組成物、並びにこれを用いた感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を提供する。本開示はさらに、優れた耐溶剤性

を有する樹脂硬化膜、及びこれを具備する画像表示素子を提供する。

### 課題を解決するための手段

[0009] 本開示は以下の態様を含む。

[1]

共重合体 (A) と、

塩基性触媒 (B) と、

溶剤 (C) と、

を含有する樹脂組成物であって、

前記共重合体 (A) が、

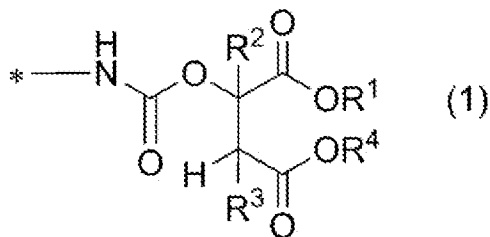
酸基を有する構造単位 (a) と、

下記式 (1) で表される基を有する構造単位 (pb) と、

を含有する共重合体であり、

前記塩基性触媒 (B) は、25℃における pKa (酸性度定数) が、4～12 である塩基性触媒である樹脂組成物。

[化1]



(式 (1) 中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、\* は構造単位 (pb) から式 (1) の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[2]

変性共重合体 (A2) と、

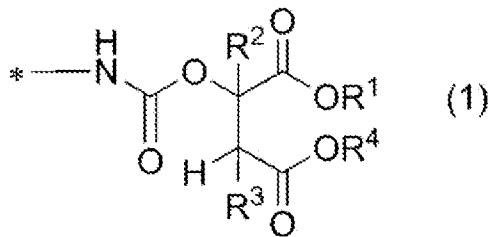
塩基性触媒 (B) と、

溶剤 (C) と、

を含有する変性樹脂組成物であって、

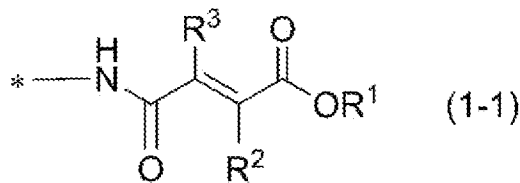
前記変性共重合体（A 2）が、  
 酸基を有する構造単位（a）と、  
 下記式（1）で表される基を有する構造単位（p b）と、  
 下記式（1-1）又は下記式（1-2）で表される基を有する構造単位（  
 b）と、  
 を含有し、  
 前記塩基性触媒（B）は、25℃におけるpKa（酸性度定数）が、4～  
 12である塩基性触媒である変性樹脂組成物。

[化2]



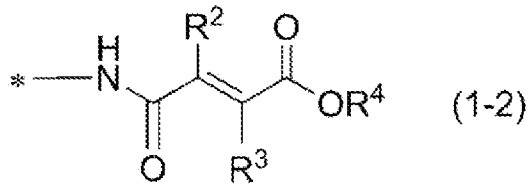
（式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位（p b）から式（1）の基を除いた残基との連結部位を表す。）

[化3]



（式（1-1）中、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位（b）から式（1-1）の基を除いた残基との連結部位を表す。）

[化4]



(式(1-2)中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、 $R^4$ は、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、\*は構造単位(b)から式(1-2)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[3]

前記塩基性触媒(B)が、ピリジン及びピリジン誘導体、並びにイミダゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、[2]に記載の変性樹脂組成物。

[4]

前記塩基性触媒(B)が、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,2-ジメチルイミダゾール、トリエチルアミン、及び1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンから選ばれる少なくとも1つである、[2]又は[3]に記載の変性樹脂組成物。

[5]

前記変性共重合体(A2)のエチレン性不飽和基当量が、300~10000g/molである、[2]~[4]のいずれかに記載の変性樹脂組成物。

[6]

[2]~[5]のいずれかに記載の変性樹脂組成物と、  
反応性希釈剤(D)と、  
光重合開始剤(E)と、  
を含有する感光性樹脂組成物。

[7]

[2]~[5]のいずれかに記載の変性樹脂組成物と、

反応性希釈剤（D）と、  
光重合開始剤（E）と、  
着色剤（F）と、  
を含有する、感光性着色組成物。

[ 8 ]

[ 6 ] に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜。

[ 9 ]

[ 7 ] に記載の感光性着色組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜。

[ 1 0 ]

[ 7 ] に記載の感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンを有するカラーフィルター。

[ 1 1 ]

[ 1 0 ] に記載のカラーフィルターを具備する画像表示素子。

[ 1 2 ]

共重合体（A）と、塩基性触媒（B）と、溶剤（C）と、を含有する樹脂組成物を調製する工程（1）を有し、

前記共重合体（A）が、

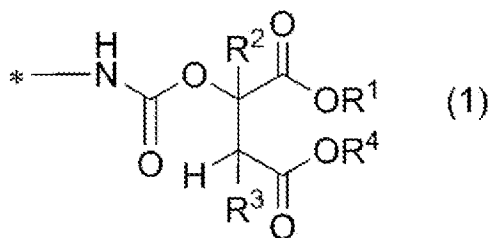
酸基を有する構造単位（a）と、

下記式（1）で表される基を有する構造単位（pb）と、

を含有する共重合体であり、

前記塩基性触媒（B）は、25℃におけるpKa（酸性度定数）が、4～12である塩基性触媒である樹脂組成物の製造方法。

[化5]



（式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1

～20の炭化水素基であり、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位(p b)から式(1)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[13]

[12]に記載の製造方法により得られた樹脂組成物を50～100℃の条件下で、30～300分間保持する加熱工程(11)を有し、

前記加熱工程(11)において、前記共重合体(A)を変性共重合体(A2)に変換し、

前記変性共重合体(A2)が、

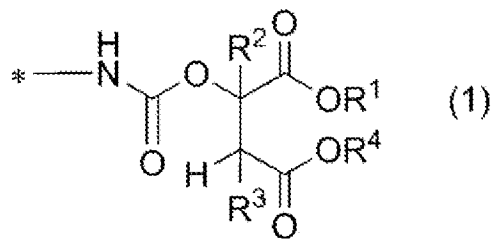
酸基を有する構造単位(a)と、

下記式(1)で表される基を有する構造単位(p b)と、

下記式(1-1)又は下記式(1-2)で表される基を有する構造単位(b)と、

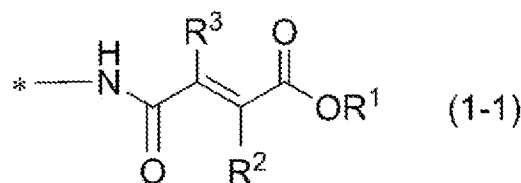
を含有する変性樹脂組成物の製造方法。

[化6]



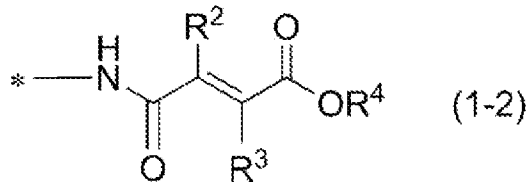
(式(1)中、 $R^1$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位(p b)から式(1)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[化7]



(式(1-1)中、 $R^1$ は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位(b)から式(1-1)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[化8]



(式(1-2)中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 $R^4$ は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位(b)から式(1-2)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

## 発明の効果

[0010] 本開示によれば、樹脂中に効率的にエチレン性不飽和基を導入することができる樹脂組成物を提供することができる。さらに、現像性の向上に寄与し、優れた耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を与える変性樹脂組成物、並びにこれを用いた感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を提供することができる。また、上記感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を硬化させてなる耐溶剤性に優れた樹脂硬化膜、カラーフィルター、並びにこれを具備する画像表示素子を提供することができる。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施形態に限定されるものではない。

[0012] 本明細書では、数値範囲について「～」を使用する場合には、両端の数値は、それぞれ上限値及び下限値であり、数値範囲に含まれる。上限値又は下限値が複数記載されている場合は、上限値と下限値の全ての組み合わせから数値範囲を作ることができる。同様に、複数の数値範囲が記載されている場

合は、それらの数値範囲から上限値と下限値を個別に選択して組み合わせることで、別個の数値範囲を作ることができる。

[0013] 本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は、メタクリル酸又はアクリル酸を意味し、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート又はメタクリレートを意味し、「(メタ)アクリロイル」はアクリロイル又はメタクリロイルを意味し、「(メタ)アクリロイルオキシ」はアクリロイルオキシ又はメタクリロイルオキシを意味する。

[0014] 本明細書において、「エチレン性不飽和結合」とは、芳香環を形成する炭素原子を除く炭素原子間で形成される二重結合を意味し、「エチレン性不飽和基」とは、エチレン性不飽和結合を有する基を意味する。

[0015] 本明細書において、「構造単位」とは、単量体として使用した重合性化合物に由来する単位又は単量体として使用した重合性化合物に由来する単位をさらに変性して得られた単位を意味する。

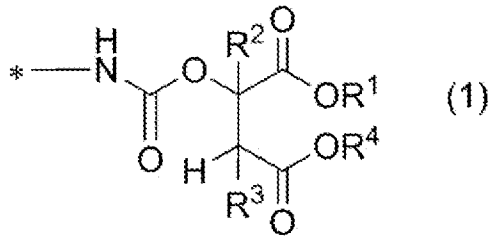
[0016] <樹脂組成物>

一実施形態の樹脂組成物は、共重合体(A)と、塩基性触媒(B)と、溶剤(C)と、を含有する。

[0017] [共重合体(A)]

共重合体(A)は、後述する構造単位(b)を含有せず、酸基を有する構造単位(a)と、下記式(1)で表される基を有する構造単位(pb)と、を含有する。共重合体(A)が下記式(1)で表される基を有する構造単位(pb)を有することにより、後述する塩基性触媒(B)の作用で構造単位(b)への変換が進行して共重合体(A)にエチレン性不飽和基が導入される。これを感光性樹脂組成物に用いることにより、現像性が向上し、耐溶剤性が良好な樹脂硬化膜を得ることができる。

[化9]



(式(1)中、 $R^1$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位(p b)から式(1)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[0018] 共重合体(A)は、必要に応じて、ヒドロキシ基を有する構造単位(c)、ブロックイソシアナト基を有する構造単位(d)、又はこれらの組み合わせをさらに含有してもよい。共重合体(A)は、必要に応じて、構造単位(a)～(d)及び(p b)以外の他の構造単位(e)をさらに含有してもよい。

[0019] (酸基を有する構造単位(a))

酸基を有する構造単位(a) (単に「構造単位(a)」ともいう。)は、エチレン性不飽和基を有さず、酸基を有する構造単位であれば特に限定されない。共重合体(A)が酸基を有する構造単位(a)を有することにより、共重合体(A)を変換した変性共重合体(A2)を感光性樹脂組成物に用いた場合に、良好なアルカリ現像性を得ることができる。酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基等が挙げられる。これらの酸基の中でも、入手の容易さの面から、構造単位(a)の有する酸基としては、カルボキシ基が好ましい。

[0020] 酸基を有する構造単位(a)は、酸基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー(m-a) (以下、単にモノマー(m-a)ともいう。)由来の構造単位であることが好ましい。モノマー(m-a)の具体例としては、(メタ)アクリル酸、 $\alpha$ -ブromo(メタ)アクリル酸、 $\beta$ -フリル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、 $\alpha$ -シアノケイ皮酸、マレイン酸、無水マ

レイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸又はその無水物；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、p-スチレンスルホン酸等の不飽和スルホン酸；ビニルホスホン酸等の不飽和ホスホン酸などが挙げられる。モノマー（m-a）は、好ましくは不飽和カルボン酸又はその無水物であり、より好ましくは（メタ）アクリル酸又はカルボン酸基を有する（メタ）アクリレートであり、さらに好ましくは（メタ）アクリル酸である。

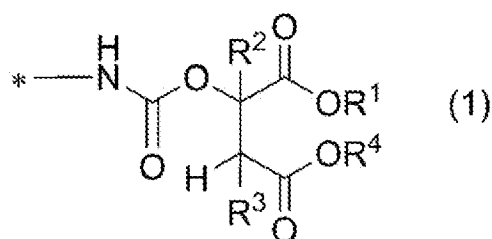
[0021] 酸基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー（m-a）は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0022] 構造単位（a）の含有量は、共重合体（A）の全構造単位中、5～50モル%であることが好ましく、8～40モル%であることがより好ましく、10～30モル%であることがさらに好ましい。構造単位（a）の含有量が5モル%以上であると、共重合体（A）を変換した変性共重合体（A2）を用いた感光性樹脂組成物の良好な現像性が得られる。構造単位（a）の含有量が50モル%以下であると、構造単位（pb）の含有量を十分に確保することができるため、構造単位（b）に起因する効果を十分に確保することができる。

[0023] （式（1）で表される基を有する構造単位（pb））

式（1）で表される基を有する構造単位（pb）（単に「構造単位（pb）」ともいう。）は、酸基、及びエチレン性不飽和基を有さず、下記式（1）で表される基を有する構造単位である。

[化10]



(式(1)中、 $R^1$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位(p b)から式(1)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[0024] 式(1)で表される基は1種類でなくともよい。各構造単位の $R^1$ はそれぞれ異なってよく、各構造単位の $R^2$ もそれぞれ異なってよく、各構造単位の $R^3$ もそれぞれ異なってよく、各構造単位の $R^4$ もそれぞれ異なってよい。

[0025] 式(1)中、 $R^1$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、好ましくは炭素原子数1～5の炭化水素基である。特に、構造単位(p b)から後述する式(1-1)又は式(1-2)で表される基を有する構造単位(b)への変換反応が起こりやすいため、炭素原子数1～3の炭化水素基であることがより好ましい。 $R^1$ 及び $R^4$ は、炭素原子数1～5のアルキル基であることが好ましく、メチル基又はエチル基であることが好ましく、エチル基であることが特に好ましい。 $R^1$ 及び $R^4$ は、同じであってもよいし、異なってもよい。後述するモノマー(m-p b)を容易に製造できるため、 $R^1$ 及び $R^4$ は、同じであることが好ましい。

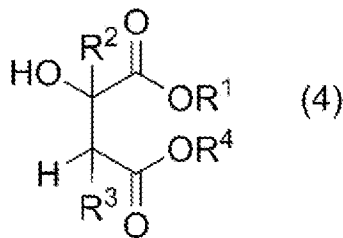
[0026] 式(1)中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、好ましくは水素原子又は炭素原子数1～5の炭化水素基である。特に、構造単位(p b)から後述する式(1-1)又は式(1-2)で表される基を有する構造単位(b)への変換反応が起こりやすいため、水素原子又はメチル基であることがより好ましく、水素原子であることが特に好ましい。 $R^2$ 及び $R^3$ は、同じであってもよいし、異なってもよい。後述するモノマー(m-p b)を容易に製造できるため、 $R^2$ 及び $R^3$ は、同じであることが好ましい。

[0027] 構造単位(p b)は、前記式(1)で示される基を有するモノマー(m-p b)(単に「モノマー(m-p b)」ともいう。)由来の構造単位である。モノマー(m-p b)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0028] モノマー (m-p b) は、エチレン性不飽和結合と前記式 (1) で示される基とを有するモノマーである。

[0029] モノマー (m-p b) としては、例えば、分子中にビニル基、(メタ) アクリロイルオキシ基等のエチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物におけるイソシアナト基と、下記式 (4) で示されるヒドロキシ基含有化合物におけるヒドロキシ基とをウレタン化反応させた化合物が挙げられる。

[化11]



(式 (4) 中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、式 (1) におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>と同じである。)

[0030] 上記のエチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物と式 (4) で示されるヒドロキシ基含有化合物とをウレタン化反応させる方法としては、従来公知の方法を用いることができる。

[0031] 上記のウレタン化反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。上記のウレタン化反応を、溶剤を用いて行う場合に使用する溶剤は、イソシアナト基に対して不活性な溶剤であればよく、公知の溶剤を用いることができる。

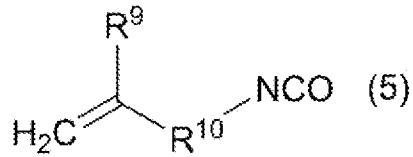
[0032] 上記のウレタン化反応は、一般に-10℃以上90℃以下の温度で行うことが好ましく、5℃以上70℃以下の温度で行うことがより好ましく、10℃以上40℃以下の温度で行うことがさらに好ましい。

[0033] 上記のウレタン化反応を行う際には、必要に応じて、ジラウリン酸ジブチルスズ等のウレタン化触媒、及びフェノチアジン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール (BHT) 等の重合禁止剤などを使用してもよい。

[0034] モノマー (m-p b) の原料として使用されるエチレン性不飽和基を有す

るイソシアネート化合物としては、例えば、下記式（5）で表されるイソシアネート化合物が挙げられる。

[化12]



（式（5）中、 $\text{R}^9$ は、水素原子又はメチル基を示し、 $\text{R}^{10}$ は、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COOR}^{11}-$ （ここで、 $\text{R}^{11}$ は炭素原子数1～6のアルキレン基である。）又は $-\text{COO}-\text{R}^{12}\text{O}-\text{CONH}-\text{R}^{13}-$ （ここで、 $\text{R}^{12}$ は炭素原子数2～6のアルキレン基であり、 $\text{R}^{13}$ は置換基を有していてもよい炭素原子数2～12のアルキレン基又は炭素原子数6～12のアリーレン基である。）を示す。）

[0035] 式（5）で表されるイソシアネート化合物において、 $\text{R}^{10}$ は、イソシアネート化合物の準備の容易さから、 $-\text{COOR}^{11}-$ であることが好ましく、 $\text{R}^{11}$ が炭素原子数1～4のアルキレン基であることがより好ましい。

[0036] 上記式（5）で表されるイソシアネート化合物としては、具体的には、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、2-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、2-イソシアナト-1-メチルエチル（メタ）アクリレート、2-イソシアナト-1,1-ジメチルエチル（メタ）アクリレート、4-イソシアナトシクロヘキシル（メタ）アクリレート、メタクリロイルイソシアネート等が挙げられる。

[0037] モノマー（m-pb）の原料として使用されるイソシアネート化合物としては、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとジイソシアネート化合物とを等モル（ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート：ジイソシアネート化合物＝1モル：1モル）で反応させた反応生成物を使用してもよい。

[0038] 前記ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートのアルキル基は、反応の簡便性から、エチル基又はn-プロピル基であることが好ましく、エチル基で

あることがより好ましい。

[0039] 前記ジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4-（又は2, 6-）トリレンジイソシアネート（TDI）、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、3, 5, 5'-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキシルイソシアネート（IPDI）、m-（又はp-）キシレンジイソシアネート、1, 3-（又は1, 4-）ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

[0040] モノマー（m-pb）の原料として使用される上記の他のイソシアネート化合物としては、1, 1-ビス（メタクリロイルオキシメチル）メチルイソシアネート、1, 1-ビス（メタクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、1, 1-ビス（アクリロイルオキシメチル）メチルイソシアネート及び1, 1-ビス（アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等が挙げられる。

[0041] モノマー（m-pb）の原料として使用されるイソシアネート化合物としては、低温硬化性の観点から、（メタ）アクリロイル基又は（メタ）アクリロイルオキシ基を有するイソシアネート化合物が好ましく、イソシアナト基含有（メタ）アクリレートがより好ましく、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、2-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、3-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、2-イソシアナト-1-メチルエチル（メタ）アクリレート、1, 1-ビス（メタクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート、2-イソシアナト-1, 1-ジメチルエチル（メタ）アクリレート、4-イソシアナトシクロヘキシル（メタ）アクリレート及びメタクリロイルイソシアネートがより好ましく、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート、2-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレート、及び1, 1-ビス（メタクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネートがさらに好ましい。

[0042] モノマー（m-pb）の原料として使用される式（4）で示されるヒドロ

キシ基含有化合物としては、リンゴ酸エステル、2-メチルリンゴ酸エステル、3-メチルリンゴ酸エステル、2,3-ジメチルリンゴ酸エステルなどが挙げられる。中でも、式(1-1)又は式(1-2)で表される基を有する構造単位(b)への変換反応の容易さ、及び入手の容易さの観点から、リンゴ酸エステルが好ましい。

[0043] 式(4)で示されるヒドロキシ基含有化合物中に含まれる2つのエステル部位の炭素原子数(−COOR<sup>1</sup>及びCOOR<sup>4</sup>におけるR<sup>1</sup>及びR<sup>4</sup>の炭素原子数)は、それぞれ1~20であるが、それぞれ1~5であることが好ましく、1~3であることがより好ましい。

[0044] 式(4)で示されるヒドロキシ基含有化合物は、入手の容易さの観点から、リンゴ酸ジエチルであることが特に好ましい。

[0045] モノマー(m-pb)としては、具体的には、2-[(リンゴ酸ジエチル)カルボニルアミノ]エチルアクリレート、[(リンゴ酸ジエチル)カルボニルアミノ]メチルアクリレート、2-[(リンゴ酸ジエチル)カルボニルアミノ]プロピルアクリレート、及び2-[(リンゴ酸ジエチル)カルボニルアミノ]ブチルアクリレートから選ばれる1種又は2種以上であることが好ましく、製造の容易さの観点から、特に、2-[(リンゴ酸ジエチル)カルボニルアミノ]エチルアクリレートであることが好ましい。

[0046] 構造単位(pb)の含有量は、共重合体(A)の全構造単位中、3~40モル%が好ましく、5~35モル%がより好ましく、10~30モル%がさらに好ましい。構造単位(pb)の含有量が3モル%以上であると、変換反応により共重合体(A)に十分量のエチレン性不飽和基を導入することができる。エチレン性不飽和基が導入された変性共重合体(A2)を感光性樹脂組成物に用いることにより、良好な低温硬化性と現像性が得られる。構造単位(pb)の含有量が40モル%以下であると、構造単位(a)の含有量を十分に確保することができ、変性共重合体(A2)を感光性樹脂組成物に用いることにより、十分な現像性が得られる。

[0047] (ヒドロキシ基を有する構造単位(c))

共重合体 (A) は、必要に応じて、ヒドロキシ基を有する構造単位 (c) (単に「構造単位 (c)」ともいう。) を含有してもよい。構造単位 (c) は、酸基、エチレン性不飽和基、及びブロックイソシアナト基を有さず、ヒドロキシ基を有する構造単位であれば限定されない。共重合体 (A) がヒドロキシ基を有する構造単位 (c) を有することにより、加熱時に後述のブロックイソシアナト基を有する構造単位 (d) との架橋が進行する。これにより、共重合体 (A) を変換した変性共重合体 (A 2) を感光性樹脂組成物に用いた場合に、低い温度条件による熱硬化においても硬化物の良好な耐溶剤性が得られる。

[0048] ヒドロキシ基を有する構造単位 (c) は、ヒドロキシ基とエチレン性不飽和基とを有するモノマー (m-c) (以下、単にモノマー (m-c) ともいう。) 由来の構造単位であることが好ましい。モノマー (m-c) の具体例としては、ヒドロキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステル誘導体が挙げられ、具体的には、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート等のヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート; 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。中でも、共重合体 (A) を合成する際の反応性と、変性共重合体 (A 2) を含有する感光性樹脂組成物の低温硬化性と、入手の容易さの観点から、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートが好ましい。ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、及び4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートが好ましく、共重合体 (A) のガラス転移温度を低減する観点から、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートがより好ましい。

[0049] ヒドロキシ基とエチレン性不飽和基とを有するモノマー (m-c) は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 構造単位 (c) の含有量は、共重合体 (A) の全構造単位中、3~40モル%が好ましく、5~30モル%がより好ましく、8~25モル%がさらに好ましい。構造単位 (c) の含有量が3モル%以上であると、構造単位 (c) が有するヒドロキシ基と、構造単位 (d) が有するブロックイソシアナト基との架橋量を十分に確保することができる。その結果、共重合体 (A) を変換した変性共重合体 (A2) を用いた感光性樹脂組成物の低温硬化性が向上する。構造単位 (c) の含有量が40モル%以下であると、構造単位 (a) 及び構造単位 (pb) の含有量を十分に確保することができるため、共重合体 (A) に十分量のエチレン性不飽和基を導入することができる。したがって、変換後の変性共重合体 (A2) を用いた感光性樹脂組成物の硬化物の十分な現像性が得られる。加えて、構造単位 (d) の含有量を十分に確保することができるため、構造単位 (c) との架橋量が十分に確保される。

[0051] (ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (d))

共重合体 (A) は、必要に応じて、ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (d) (単に「構造単位 (d)」ともいう。) を含有してもよい。構造単位 (d) は、酸基、及びエチレン性不飽和基を有さず、構造単位 (pb) に該当しない構造単位であって、ブロックイソシアナト基を有する構造単位であれば特に限定されない。共重合体 (A) がブロックイソシアナト基を有する構造単位 (d) を有することにより、加熱時にヒドロキシ基を有する構造単位 (c) との架橋が進行する。架橋は、例えば、ブロック剤が解離して生成したイソシアナト基とヒドロキシ基との反応により形成される。ブロック剤がカルボン酸アルキルエステル構造を有する化合物である場合、ブロック剤の解離が生じなくても後述するカルボン酸アルキルエステル構造とヒドロキシ基とのエステル交換によって架橋を形成させることができる。これにより、変性共重合体 (A2) を感光性樹脂組成物に用いた場合に、低い温度条件による熱硬化においても硬化物の良好な耐溶剤性が得られる。

[0052] ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (d) は、イソシアナト基を、ブロック剤でブロック化した構造を有する。イソシアナト基とブロック剤と

の反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアナト基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩、3級アミン等を触媒として用いてもよい。ブロック化反応は、一般に $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ で行うことができるが、 $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ で行うことが好ましい。

[0053] イソシアナト基をブロック化するブロック剤としては、例えば、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタム等のラクタム化合物；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール化合物；フェノール、クレゾール、2,6-キシレノール、3,5-キシレノール、エチルフェノール、*o*-イソプロピルフェノール、*p*-*t e r t*-ブチルフェノール等のブチルフェノール、*p*-*t e r t*-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、2-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、チモール、1-ナフトール、*p*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール等のフェノール化合物；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン化合物；ブチルメルカプタン、チオフェノール、*t e r t*-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン化合物；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール等のアミン化合物；アセトアニリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド化合物；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等のイミド化合物；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等のピラゾール化合物；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等のウレア化合物；*N*-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドン等のカルバミン酸化合物；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン化合物；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオ

キシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、メチルイソブチルケトキシム、シクロヘキサノンキシム等のキシム化合物；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩などが挙げられる。

[0054] ブロック剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] 一実施態様において、ブロック剤としては、感光性樹脂組成物としての低温硬化性及び耐溶剤性向上の観点から、100℃で30分加熱処理した場合のブロックイソシアナト基の解離率が5～99質量%となるブロック剤が好ましく、3,5-ジメチルピラゾール、メチルエチルケトキシム、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、2-ヒドロキシ安息香酸メチル、及び3,5-キシレノールからなる群から選択される1種以上がより好ましく、3,5-ジメチルピラゾールがさらに好ましい。

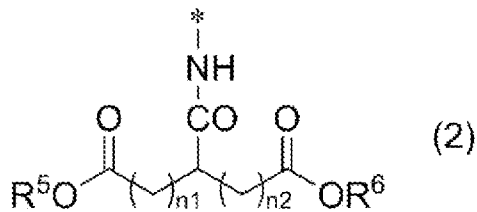
[0056] 本明細書において、ブロックイソシアナト基の解離率は、ブロックイソシアナト基含有化合物の濃度が20質量%のn-オクタノール溶液を調製し、その溶液に1質量%相当のジブチルスズラウレート及び3質量%相当のフェノチアジン（重合禁止剤）を加えた後、100℃で30分加熱した後のブロックイソシアナト基含有化合物の質量減少割合をHPLC分析により測定した値とする。ブロックイソシアナト基含有化合物としては、2-イソシアナトエチルアクリレートのイソシアナト基を測定対象のブロック剤でブロック化した化合物を用いる。解離率が上記範囲となるブロック剤を用いると、合成の際の共重合体（A）の安定性を十分に確保することができ、硬化膜作製の際のベーキング温度を十分に低く設定することができ、硬化膜の耐溶剤性も十分に確保できる。

[0057] 一実施態様において、ブロック剤としては、感光性樹脂組成物としての低温硬化性及び耐溶剤性向上の観点から、カルボン酸アルキルエステル構造を有するブロック剤も好ましい。この場合、ブロックイソシアナト基を有する構造単位（d）は、カルボン酸アルキルエステル構造を有する。カルボン酸アルキルエステル構造とは、アルキルオキシカルボニル基を有する構造を意

味し、アルキル基の炭素原子数が1～10のアルキルオキシカルボニル基を有する構造が好ましい。アルキルオキシカルボニル基は、変性共重合体（A2）を含有する感光性樹脂組成物を加熱することにより、構造単位（c）の有するヒドロキシ基とエステル交換し、架橋構造を形成する。そのため、カルボン酸アルキルエステル構造を有する構造単位を含有する共重合体（A）を変換した変性共重合体（A2）を用いた感光性樹脂組成物は、50℃～150℃の低温で硬化させても耐溶剤性に優れた硬化膜を与えることができる。

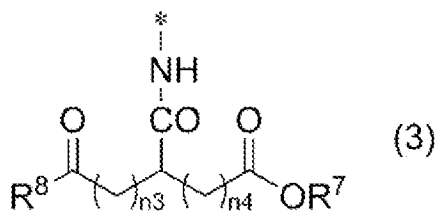
[0058] カルボン酸アルキルエステル構造を有する構造単位は、下記式（2）で表される基又は下記式（3）で表される基を有する構造単位であることがより好ましい。

[化13]



（式（2）中、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基を表し、n<sub>1</sub>及びn<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、0～2の整数を表し、\*は構造単位（d）からブロックイソシアナト基を除いた残基との連結部位を表す。）

[化14]



（式（3）中、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に、炭素原子数1～10のアルキル基を表し、n<sub>3</sub>及びn<sub>4</sub>は、それぞれ独立に、0～2の整数を表し、\*は構造単位（d）からブロックイソシアナト基を除いた残基との連結部位を表す。）

- [0059] 式(2)で表される基は1種類でなくともよい。各構造単位の $R^5$ はそれぞれ異なってよく、各構造単位の $R^6$ もそれぞれ異なってよく、各構造単位の $n_1$ もそれぞれ異なってよく、各構造単位の $n_2$ もそれぞれ異なってよい。式(3)で表される基についても同様である。
- [0060] 上記式(2)中の $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキル基である。 $R^5$ 及び $R^6$ は、それぞれ独立に、炭素原子数2~6のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数2~3のアルキル基であることがより好ましく、 $R^5$ 及び $R^6$ が両方ともエチル基であることが最も好ましい。
- [0061]  $R^5$ 及び $R^6$ がエチル基である場合、変性共重合体(A2)を含有する感光性樹脂組成物を熱硬化させる際に、 $R^5$ 及び $R^6$ が構造単位(c)のヒドロキシ基とエステル交換してエタノールが生成する。感光性樹脂組成物の熱硬化時に生成したエタノールは、感光性樹脂組成物を熱硬化させるための加熱によって、容易に蒸発して除去されるため、好ましい。
- [0062] 上記式(2)中の $n_1$ 及び $n_2$ は、それぞれ独立に、0~2の整数を表す。 $n_1$ 及び $n_2$ は、それぞれ独立に、0又は1であることが好ましく、両方とも0であることがより好ましい。
- [0063] 上記式(3)中の $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~10のアルキル基である。 $R^7$ は、炭素原子数2~6のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数2~3のアルキル基であることがより好ましく、エチル基であることがさらに好ましい。
- [0064]  $R^7$ がエチル基である場合、変性共重合体(A2)を含有する感光性樹脂組成物を熱硬化させる際に、 $R^7$ が構造単位(c)のヒドロキシ基とエステル交換してエタノールが生成する。感光性樹脂組成物の熱硬化時に生成したエタノールは、感光性樹脂組成物を熱硬化させるための加熱によって、容易に蒸発して除去されるため、好ましい。
- [0065]  $R^8$ は、炭素原子数1~6のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数1~3のアルキル基であることがより好ましく、メチル基であることがさら

に好ましい。

- [0066] 上記式(3)中の $n_3$ 及び $n_4$ は、それぞれ独立に、0~2の整数を表す。 $n_3$ 及び $n_4$ は、それぞれ独立に、0又は1であることが好ましく、両方とも0であることがより好ましい。
- [0067] 構造単位(c)の有するヒドロキシ基とのエステル交換の進行のしやすさ、及び感光性樹脂組成物としての低温硬化性の観点から、構造単位(d)は式(2)で表される基を有することが好ましい。
- [0068] ブロックイソシアナト基を有する構造単位(d)は、ブロックイソシアナト基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー(m-d)(単にモノマー(m-d)ともいう。)由来の構造単位であることが好ましい。モノマー(m-d)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。エチレン性不飽和結合を有する基として、具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等が挙げられる。
- [0069] モノマー(m-d)の例としては、エチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物と、ブロック剤との反応物が挙げられる。エチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物としては、上述のモノマー(m-pb)の原料として使用されるイソシアネート化合物と同様のものを使用することができる。
- [0070] 式(2)又は(3)で表される基を有する構造単位は、式(2)又は(3)で表される基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー由来の構造単位であることが好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基として、具体的には、ビニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等が挙げられる。
- [0071] 式(2)又は(3)で表される基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーの例としては、エチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物と、マロン酸ジエステル、又はアセト酢酸エステルとの反応物が挙げられる。
- [0072] エチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物としては、上述のモノマー(m-pb)の原料として使用されるイソシアネート化合物と同様のものを使用できる。

- [0073] マロン酸ジエステルとしては、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ（*n*-プロピル）、マロン酸ジ（*i*-プロピル）などが挙げられ、入手の容易さ、コスト及び品質の観点から、マロン酸ジエチル、及びマロン酸ジメチルが好ましい。
- [0074] アセト酢酸エステルとしては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどが挙げられる。
- [0075] 式（2）で表される基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーの具体例としては、例えば、カレンズ（商標）MOI-DEM（株式会社レゾナック）、及びカレンズ（商標）AOI-DEM（株式会社レゾナック）が挙げられる。
- [0076] エチレン性不飽和基を有するイソシアネート化合物と、マロン酸ジエステル又はアセト酢酸エステルとの反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いて上記反応を行う場合、イソシアナト基に対して不活性な溶剤を用いる。上記反応に際しては、触媒として、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩、3級アミン等を用いてもよい。
- [0077] 上記反応は、一般に、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことができ、 $25\sim 130^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことが好ましい。上記反応の温度が $-20^{\circ}\text{C}$ 以上であると、十分な反応速度が得られる。一方で、上記反応の温度が $150^{\circ}\text{C}$ 以下であると、 $\text{C}=\text{C}$ （二重結合）を有する原料の重合によるゲル化を防止できる。
- [0078] 構造単位（d）の含有量は、共重合体（A）の全構造単位中、5～45モル%が好ましく、10～40モル%がより好ましく、15～35モル%がさらに好ましい。構造単位（d）の含有量が5モル%以上であると、構造単位（d）が有するブロックイソシアナト基と、前述の構造単位（c）が有するヒドロキシ基との架橋量を十分に確保することができる。その結果、共重合体（A）を変換した変性共重合体（A2）を用いた感光性樹脂組成物の低温硬化性が向上する。構造単位（d）の含有量が45モル%以下であると、構造単位（a）及び構造単位（pb）の含有量を十分に確保することができ、

変性共重合体（A2）の構造単位（a）及び構造単位（b）の含有量を十分に確保することができるため、硬化物の十分な現像性が得られる。加えて、構造単位（c）の含有量を十分に確保することができ、構造単位（d）との架橋量が十分に確保される。

[0079] 構造単位（a）～（d）及び構造単位（pb）以外の他の構造単位（e）

共重合体（A）は、必要に応じて、構造単位（a）～（d）及び構造単位（pb）以外の他の構造単位（e）（単に「構造単位（e）」ともいう。）を含有してもよい。構造単位（e）は、酸基、エチレン性不飽和基、ヒドロキシ基、及びブロックイソシアナト基を有さない、構造単位（a）～（d）及び構造単位（pb）以外の構造単位である。共重合体（A）が構造単位（e）を有することにより、追加で必要とされる機能を付与することができる。

[0080] 他の構造単位（e）は、モノマー（m-a）、（m-pb）、（m-c）、及び（m-d）と共重合可能な他のエチレン性不飽和基を有するモノマー（m-e）（単にモノマー（m-e）ともいう。）由来の構造単位である。具体例としては、芳香族ビニル化合物、ノルボルネン構造を有する環状オレフィン、ジエン、（メタ）アクリル酸エステル、（メタ）アクリル酸アミド、ビニル化合物、不飽和ジカルボン酸ジエステル、モノマレイミド、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸アニリド、（メタ）アクリロニトリル、アクロレインなどが挙げられる。

[0081] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、メトキシスチレン、*p*-ニトロスチレン、*p*-シアノスチレン、*p*-アセチルアミノスチレンなどが挙げられる。

[0082] ノルボルネン構造を有する環状オレフィンとしては、ノルボルネン（ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン）、5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ

ー3ーエン、8ーエチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>] ドデカー3ーエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ [5, 2, 1, 0<sup>2, 6</sup>] デカー8ーエン、トリシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>] ウンデカー3ーエン、トリシクロ [6, 2, 1, 0<sup>1, 8</sup>] ウンデカー9ーエン、テトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 10</sup>, 0<sup>1, 6</sup>] ドデカー3ーエン、8ーエチリデンテトラシクロ [4, 4, 0, 1<sup>2, 5</sup>, 1<sup>7, 12</sup>] ドデカー3ーエン、ペンタシクロ [6, 5, 1, 1<sup>3, 6</sup>, 0<sup>2, 7</sup>, 0<sup>9, 13</sup>] ペンタデカー4ーエンなどが挙げられる。

[0083] ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。

[0084] (メタ) アクリル酸エステルとしては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、tert-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、2ーエチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ロジン (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、5ーエチルノルボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、1, 1, 1ートリフルオロエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロー $n$ ープロピル (メタ) アクリレート、3ー(N, Nージメチルアミノ) プロピル (メタ) アクリレート、トリフェニルメチル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、クミル (メタ) アクリレート、4ーフェノキシフェニル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ビフェニルオキ

シエチル（メタ）アクリレート、ナフタレン（メタ）アクリレート、アントラセン（メタ）アクリレート、エトキシ化フェニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0085] （メタ）アクリル酸アミドとしては、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジメチルアミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジイソプロピルアミド、（メタ）アクリル酸アントラセニルアミドなどが挙げられる。

[0086] ビニル化合物としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、ビニルトルエンなどが挙げられる。

[0087] 不飽和ジカルボン酸ジエステルとしては、シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどが挙げられる。

[0088] モノマレイミドとしては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミドなどが挙げられる。

[0089] 中でも、入手の容易さ及び共重合体（A）を合成する際の反応性の観点から、芳香族ビニル化合物、芳香族基含有（メタ）アクリレート、及びアルキル基の炭素原子数が1～12であるアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、スチレン、ベンジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、及びメチル（メタ）アクリレートがより好ましく、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、及びメチル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0090] モノマー（m-e）は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0091] 共重合体（A）が構造単位（e）を含有する場合、その含有量は、共重合体（A）の全構造単位中、1～50モル%が好ましく、3～45モル%がより好ましく、5～40モル%がさらに好ましい。構造単位（e）の含有量を上記範囲とすることで、構造単位（a）、（pb）、（c）、及び（d）の機能を十分に確保しつつ、構造単位（e）による追加の機能を付与したり、

構造単位 (a)、(pb)、(c)、及び(d) から得られる機能を適正範囲に調整したりすることができる。

[0092] [塩基性触媒 (B)]

塩基性触媒 (B) は、25℃における pKa (酸性度定数; 酸解離定数ともいう) が、4~12 である塩基性触媒である。塩基性触媒 (B) の 25℃における pKa は、12 以下であり、11 以下であってもよく、10 以下であってもよい。塩基性触媒 (B) の 25℃における pKa は、4 以上であり、5 以上であってもよく、6 以上であってもよく、7 以上であってもよい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。25℃における pKa が 4 以上であると、構造単位 (pb) から構造単位 (b) への高い変換率を得ることができる。塩基性触媒 (B) の 25℃における pKa が 12 以下であると、構造単位 (pb) から構造単位 (b) への変換速度が適切な範囲に制御され、構造単位 (b) がさらに反応して消費されることを抑制できる。加えて、感光性樹脂組成物としての保存安定性が良好であるため、良好な現像性が得られる。25℃における pKa が 4 以上である塩基性触媒 (B) は、水溶液中での pKa が 4 以上であるもの、及び酸性が強すぎて水溶液中では測定できないものであって有機溶媒中での測定結果から換算した水溶液中での pKa が 4 以上であるものを含む。

[0093] 塩基性触媒 (B) としては、具体的には、ピリジン及びピリジン誘導体、イミダゾール化合物、アルキルアミン、環状ジアミン等が挙げられる。なお、「C1~4 アルキル」はアルキル基の炭素原子数が 1~4 であることを意味する。

[0094] ピリジン及びピリジン誘導体の具体例としては、ピリジン (pKa 5.2); メチルピリジン (ピコリン) (pKa 6.75)、エチルピリジン等の C1~4 アルキルピリジン; ジメチルピリジン (ルチジン) (pKa 6.47~6.6) 等のジ C1~4 アルキルピリジン; トリメチルピリジン (コリジン) (pKa 7.48) 等のトリ C1~4 アルキルピリジン; 4-アミノピリジン (pKa 9.17)、4-ジメチルアミノピリジン (pKa 9.7

）、４－ジエチルアミノピリジン、４－ピロリジノピリジン、４－ピペリジノピリジン、２－メチル－４－ジメチルアミノピリジン等の４位にアミノ基を有する４－アミノピリジン誘導体などが挙げられる。中でも、共重合体（Ａ）に含まれる構造単位（ｐｂ）の変換効率の観点から、４－アミノピリジン誘導体が好ましく、４位に３級アミノ基を有する４－アミノピリジン誘導体がより好ましく、４－ジＣ１～４アルキルアミノピリジンがさらに好ましく、４－ジメチルアミノピリジンが特に好ましい。

[0095] イミダゾール化合物としては、２－メチルイミダゾール（ $pK_a$  7.75）、１，２－ジメチルイミダゾール（ $pK_a$  7.8）等が挙げられる。

[0096] アルキルアミンとしては、ジイソプロピルアミン（ $pK_a$  11.05）、トリメチルアミン、トリエチルアミン（ $pK_a$  10.7）等が挙げられる。

[0097] 環状ジアミンとしては、１，４－ジアザビシクロ〔２．２．２〕オクタン（ＤＡＢＣＯ）（ $pK_a$  8.8）等が挙げられる。

[0098] 中でも、共鳴安定化に起因する高い求核性を有するため、ピリジン及びピリジン誘導体、並びにイミダゾール化合物からなる群から選択される少なくとも１種を用いることが好ましく、ピリジン誘導体、及びイミダゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種を用いることがより好ましく、４－アミノピリジン誘導体を用いることがさらに好ましい。これにより、共重合体（Ａ）に含まれる構造単位（ｐｂ）を効率的に変換してエチレン性不飽和基を導入することができる。そのため、共重合体（Ａ）を後述する変性共重合体（Ａ２）に効率的に変換することができる。変性共重合体（Ａ２）を用いた感光性樹脂組成物は、低温硬化性及び現像性に優れ、耐溶剤性に優れた硬化膜を与えることができる。

[0099] 一実施態様では、塩基性触媒（Ｂ）は、ピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、１，２－ジメチルイミダゾール、トリエチルアミン、及び１，４－ジアザビシクロ〔２．２．２〕オクタンから選ばれる少なくとも１つであることが好ましく、４－ジメチルアミノピリジン、１，２－ジメチルイミダゾール、トリエチルアミン、及び１，４－ジアザビシクロ〔２．２．２〕オク

タンから選ばれる少なくとも1つであることがより好ましく、4-ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、及び1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンから選ばれる少なくとも1つであることがさらに好ましい。

[0100] 塩基性触媒(B)は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0101] 塩基性触媒(B)の含有量は、共重合体(A)100質量部に対して、0.01~10質量部であることが好ましく、0.1~8質量部であることがより好ましく、0.5~6質量部であることがさらに好ましい。塩基性触媒(B)の含有量が0.01質量部以上であると、共重合体(A)に含まれる構造単位(pb)を構造単位(b)に変換する反応速度が十分に速いものとなりやすく好ましい。塩基性触媒(B)の含有量が10質量部以下であると、共重合体(A)を変換した変性共重合体(A2)を含む感光性樹脂組成物を硬化させる際における塩基性触媒(B)の影響を抑制できる。

[0102] [溶剤(C)]

溶剤(C)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、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-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、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、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール等の(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、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メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル等のヒドロキシ基含有カルボン酸エステル；及びジエチレングリコールなどのヒドロキシ基含有溶剤；並びにエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレ

ングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のその他のエーテル；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*i*-ブチル、酢酸*n*-アミル、酢酸*i*-アミル、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸*i*-プロピル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソ酪酸エチル等のエステル；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；及び*N*-メチルピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミドなどのヒドロキシ基非含有溶剤が挙げられる。溶剤（C）は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0103] これらの溶剤（C）の中でも、入手の容易さ、コスト及びレジスト作製時の安定性の観点から、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル、（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、その他のエーテル等のエーテルを用いることが好ましく、具体的には、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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モノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、及び3-メトキシ-1-ブタノールから選ばれる1種又は2種以上を用いることがより好ましい。

[0104] 溶剤（C）の含有量は、溶剤（C）以外の成分の合計100質量部に対して、30～1,000質量部であることが好ましく、より好ましくは50～800質量部である。溶剤（C）の含有量が30質量部以上であると、共重合体（A）に含まれる構造単位（pb）を変換する際に安定した反応ができ

るため好ましい。溶剤（C）の含有量が1,000質量部以下であると、樹脂組成物の粘度を適切に調整することができるため好ましい。

[0105] [共重合体（A）の製造方法]

共重合体（A）は、共重合体（A）に含まれる構造単位（a）、及び（p b）それぞれに対応するモノマー（m-a）、及び（m-p b）を共重合することにより製造できる。共重合体（A）に含まれる構造単位（a）、及び（p b）の割合は、共重合体（A）の原料として使用する全てのモノマー（以下、「原料モノマー」という場合がある。）の合計中の各モノマー（m-a）、及び（m-p b）の割合と同等である。

[0106] したがって、共重合体（A）の原料として使用する原料モノマー中の各モノマー（m-a）、及び（m-p b）の割合は、好ましくは（m-a）5～50モル%、及び（m-p b）3～40モル%であり、より好ましくは（m-a）8～40モル%、及び（m-p b）5～35モル%であり、さらに好ましくは（m-a）10～30モル%、及び（m-p b）10～30モル%である。

[0107] 共重合体（A）として、構造単位（c）を含むものを製造する場合には、共重合体（A）の原料モノマーとして、モノマー（m-a）、及び（m-p b）に加えて、さらにモノマー（m-c）を用いればよい。その場合、共重合体（A）の原料として使用される原料モノマー中のモノマー（m-c）の割合は、好ましくは3～40モル%であり、より好ましくは5～30モル%であり、さらに好ましくは8～25モル%である。

[0108] 共重合体（A）として、構造単位（d）を含むものを製造する場合には、共重合体（A）の原料モノマーとして、モノマー（m-a）、及び（m-p b）に加えて、さらにモノマー（m-d）を用いればよい。その場合、共重合体（A）の原料として使用される原料モノマー中のモノマー（m-d）の割合は、好ましくは5～45モル%であり、より好ましくは10～40モル%であり、さらに好ましくは15～35モル%である。

[0109] 共重合体（A）として、構造単位（e）を含むものを製造する場合には、

共重合体 (A) の原料モノマーとして、モノマー (m-a)、及び (m-p b) に加えて、さらにモノマー (m-e) を用いればよい。その場合、共重合体 (A) の原料として使用される原料モノマー中のモノマー (m-e) の割合は、好ましくは1~50モル%であり、より好ましくは3~45モル%であり、さらに好ましくは5~40モル%である。

[0110] 共重合体 (A) を製造する際に使用する原料モノマー (モノマー (m-a)、及び (m-p b)、並びに必要に応じて用いられるモノマー (m-c)、(m-d)、及び (m-e)) の共重合反応は、当該技術分野において公知であるラジカル重合方法にしたがって、重合溶剤の存在下又は不存在下で行うことができる。具体的には、例えば、原料モノマーと重合開始剤と重合溶剤とを混合して原料モノマー溶液とし、窒素ガス雰囲気下、50~100℃の温度で1~20時間重合反応させる方法を用いることができる。

[0111] 共重合体 (A) を製造する際に使用する重合溶剤としては、溶剤 (C) に使用できるものを単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0112] 原料モノマーがモノマー (m-c) 及び (m-d) を含む場合、原料モノマーを共重合反応させる温度は、ブロックイソシアナト基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー (m-d) の有するブロックイソシアナト基の解離率が、30分で80%以上となる温度未満であることが好ましい。これは、共重合反応中の原料モノマー溶液中で、モノマー (m-d) の有するブロックイソシアナト基が解離してイソシアナト基が生じ、ヒドロキシ基含有モノマー (m-c) の有するヒドロキシ基と反応してゲル化することを抑制するためである。原料モノマーを共重合反応させる温度は、モノマー (m-d) の有するブロックイソシアナト基の解離率が、30分で80%以上となる温度よりも20~50℃低いことがより好ましい。

[0113] 具体的には、原料モノマーを共重合反応させる温度は、50~100℃とすることができ、好ましくは60~90℃であり、より好ましくは65~85℃である。

[0114] 原料モノマーを共重合反応させる際に使用する重合開始剤としては、例え

ば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどが挙げられる。重合開始剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。重合開始剤の使用量は、原料モノマー（モノマーの全仕込み量）100質量部に対して、0.5~20質量部とすることができ、好ましくは1.0~16質量部である。

[0115] 共重合体(A)を製造する際には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、重合禁止剤、連鎖移動剤、光増感剤、フィラー、可塑剤などの添加剤を用いてもよい。

[0116] [樹脂組成物の製造方法]

樹脂組成物は、共重合体(A)と、塩基性触媒(B)と、溶剤(C)と、を混合することにより得られる。上述の製造方法により共重合体(A)を合成した場合、反応溶液に塩基性触媒(B)を追加することによって製造することもできる。この際、共重合体(A)の合成に使用した溶剤は、溶剤(C)としてそのまま用いてもよく、新たに溶剤を追加してもよい。

[0117] <変性樹脂組成物>

一実施形態の変性樹脂組成物は、変性共重合体(A2)と、塩基性触媒(B)と、溶剤(C)と、を含有する。変性樹脂組成物は、共重合体(A)を含んでいてもよい。

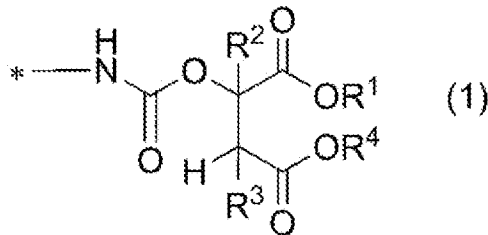
[0118] 塩基性触媒(B)と、溶剤(C)は、樹脂組成物に用いるものと同様のものを用いることができ、好ましい形態や配合量についても同様である。なお、塩基性触媒(B)の配合量は共重合体(A)と変性共重合体(A2)の合計100質量部を基準とする。

[0119] [変性共重合体(A2)]

一実施形態の変性共重合体(A2)は、酸基を有する構造単位(a)と、下記式(1)で表される基を有する構造単位(pb)と、下記式(1-1)又は下記式(1-2)で表される基を有する構造単位(b)と、を含有する

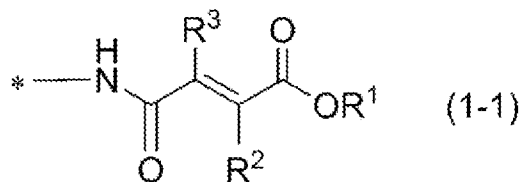
。変性共重合体（A2）は、塩基性触媒（B）の作用による構造単位（pb）の脱アルコール反応及び脱炭酸反応により、共重合体（A）が有する構造単位（pb）の一部を構造単位（b）に変換することにより得ることができる。変性共重合体（A2）がエチレン性不飽和基を有する構造単位（b）を有することにより、変性共重合体（A2）を感光性樹脂組成物に用いた場合に良好な光硬化性が得られ、低温硬化性が向上する。加えて、変性共重合体（A2）を後述する反応性希釈剤（D）とともに用いた場合、構造単位（b）のエチレン性不飽和基が反応性希釈剤（D）と反応し、硬化膜の基材への良好な密着性が得られる。

[化15]



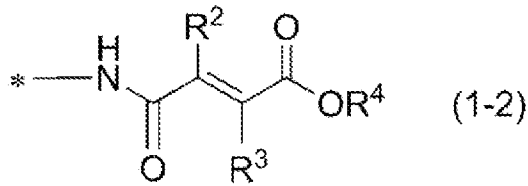
（式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位（pb）から式（1）の基を除いた残基との連結部位を表す。）

[化16]



（式（1-1）中、R<sup>1</sup>は、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位（b）から式（1-1）の基を除いた残基との連結部位を表す。）

[化17]



(式(1-2)中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、 $R^4$ は、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、\*は構造単位(b)から式(1-2)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

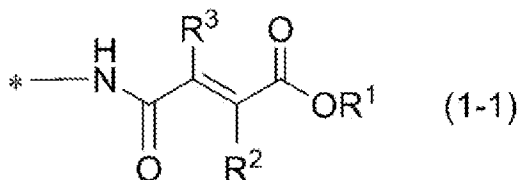
[0120] 変性共重合体(A2)は、必要に応じて、ヒドロキシ基を有する構造単位(c)、及びブロックイソシアナト基を有する構造単位(d)をさらに含有してもよい。変性共重合体(A2)は、必要に応じて、構造単位(a)~(d)及び構造単位(pb)以外の他の構造単位(e)をさらに含有してもよい。

[0121] 構造単位(a)、(pb)、(c)、(d)、及び(e)は、共重合体(A)と同様のものを用いることができる。構造単位(pb)の含有量を除き、好ましい態様も同様である。

[0122] 構造単位(pb)の含有量は、変性共重合体(A2)及び共重合体(A)の全構造単位中、1~35モル%が好ましく、2~30モル%がより好ましく、3~25モル%がさらに好ましい。

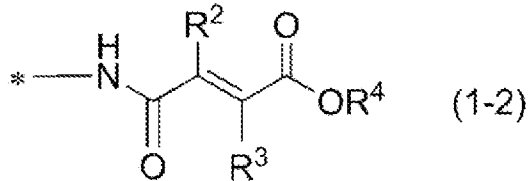
[0123] (式(1-1)又は式(1-2)で表される基を有する構造単位(b))  
式(1-1)又は式(1-2)で表される基を有する構造単位(b) (単に「構造単位(b)」ともいう。)は、酸基を有さず、下記式(1-1)又は下記式(1-2)で表される基を有する構造単位である。

[化18]



(式(1-1)中、 $R^1$ は、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、\*は構造単位(b)から式(1-1)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[化19]



(式(1-2)中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、 $R^4$ は、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、\*は構造単位(b)から式(1-2)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[0124] 式(1-1)で表される基は1種類でなくともよい。各構造単位の $R^1$ はそれぞれ異なってよく、各構造単位の $R^2$ もそれぞれ異なってよく、各構造単位の $R^3$ もそれぞれ異なってよい。式(1-2)で表される基についても同様である。

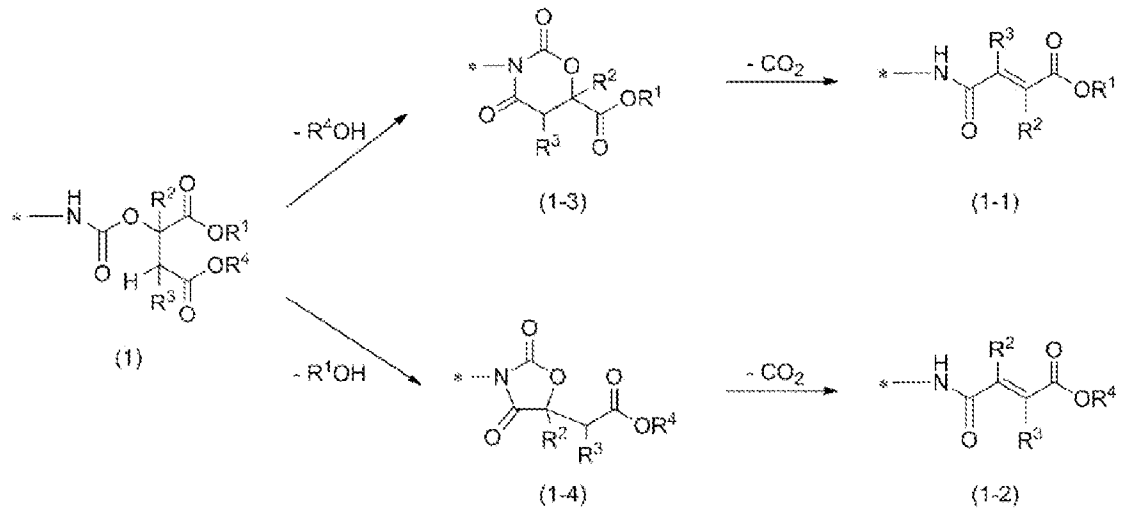
[0125] 式(1-1)及び式(1-2)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、式(1)について前述したものと同様である。

[0126] 構造単位(b)の含有量は、変性共重合体(A2)及び共重合体(A)の全構造単位中、2~39モル%が好ましく、3~33モル%がより好ましく、7~27モル%がさらに好ましい。

[0127] (反応経路)

共重合体(A)から変性共重合体(A2)への変換反応において、共重合体(A)に含まれる構造単位(pb)は、以下に示す反応経路により構造単位(b)に変換されるものと推定される。

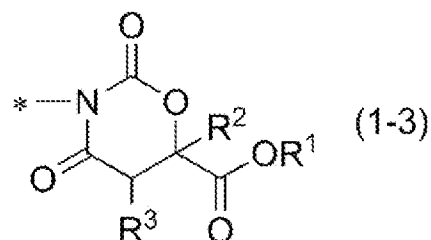
[化20]



[0128] すなわち、共重合体 (A) に含まれる式 (1) で表される基を有する構造単位 (pb) において、ウレタン結合における  $-NH-$  の H と、エステル部分 ( $-COOR^1$  又は  $-COOR^4$ ) による脱アルコール反応が起こる。

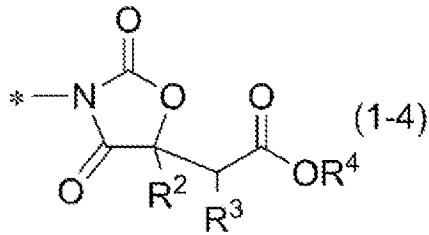
[0129] このことにより、式 (1-3) 及び/又は式 (1-4) で示される複素環を有する基が形成される。式 (1-3) で示される複素環を有する基は、式 (1) で示される基における  $R^4$  を含むエステル部分の脱アルコール反応 ( $-R^4OH$ ) により形成されたものである。式 (1-4) で示される複素環を有する基は、式 (1) で示される基における  $R^1$  を含むエステル部分の脱アルコール反応 ( $-R^1OH$ ) により形成されたものである。

[化21]



(式 (1-3) 中、 $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  は、式 (1) 中の  $R^1$ 、 $R^2$  及び  $R^3$  と同じであり、\* は構造単位 (pb) から式 (1-3) の基を除いた残基との連結部位を表す。)

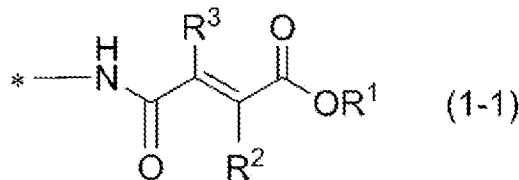
[化22]



(式(1-4)中、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ は、式(1)中の $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ と同じであり、\*は構造単位(pb)から式(1-4)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[0130] 次に、上記式(1-3)で示される複素環を有する基において、複素環部分で脱炭酸( $-\text{CO}_2$ )が生じる。このことにより、式(1-3)で示される複素環を有する基は、下記式(1-1)で示される基に変換される。

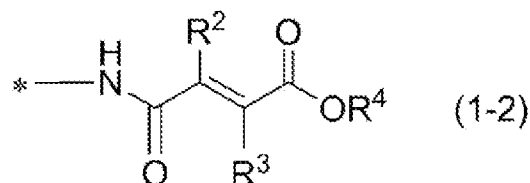
[化23]



(式(1-1)中、 $R^1$ は、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、\*は構造単位(b)から式(1-1)の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[0131] 一方、上記式(1-4)で示される複素環を有する基において、複素環部分で脱炭酸( $-\text{CO}_2$ )が生じる。このことにより、式(1-4)で示される複素環を有する基は、下記式(1-2)で示される基に変換される。

[化24]



(式(1-2)中、 $R^2$ 及び $R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子

数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、 $R^4$  は、水素原子又は炭素原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、\* は構造単位 (b) から式 (1-2) の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[0132] 密度汎関数法において汎関数に wB97XD を、基底関数に 6-31+g (d) を使用して各生成物の生成経路における遷移状態計算を実施した結果、上述した構造単位 (pb) を構造単位 (b) に変換する変換反応は、式 (1)、式 (1-4)、及び式 (1-2) の反応経路の方が、式 (1)、式 (1-3)、及び式 (1-1) の反応経路と比較して活性化障壁が低く、主な変換ルートになっているものと推測される。したがって、変性共重合体 (A2) 中には、式 (1-2) で示される基を有する構造単位と、式 (1-1) で示される基を有する構造単位とが混在しており、かつ式 (1-2) で示される基を有する構造単位が、式 (1-1) で示される基を有する構造単位よりも多く存在しているものと推定される。

[0133] [変性共重合体 (A2) のエチレン性不飽和基当量]

変性共重合体 (A2) のエチレン性不飽和基当量は、 $300\text{ g/mol}$  以上であることが好ましく、 $500\text{ g/mol}$  以上であることがより好ましく、 $1000\text{ g/mol}$  以上であることが更に好ましい。変性共重合体 (A2) のエチレン性不飽和基当量は、 $10000\text{ g/mol}$  以下であることが好ましく、 $7000\text{ g/mol}$  以下であることがより好ましく、 $4000\text{ g/mol}$  以下であることが更に好ましい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。 $300\text{ g/mol}$  以上であると、感光性樹脂組成物としての保存安定性が良好である。 $10000\text{ g/mol}$  以下であると、低温硬化させた場合でも硬化物の耐溶剤性が良好である。

[0134] 「エチレン性不飽和基当量」とは、ポリマー (重合体) のエチレン性不飽和基  $1\text{ mol}$  当たりの重合体の質量である。変性共重合体 (A2) のエチレン性不飽和基当量 ( $\text{g/mol}$ ) は、変性共重合体 (A2) の質量を、変性共重合体 (A2) 中に含まれるエチレン性不飽和基のモル数で除することにより求められる。

[0135] 本明細書では、変性共重合体 (A2) 中の式 (1-1) 及び式 (1-2) の  $R^2$  及び  $R^3$  がすべて水素原子である場合、エチレン性不飽和基当量は、NMR装置 (例えばBruker ULTRA SHIELD PLUS 400 (400MHz)、ブルカー社) を用いて以下の条件により取得したNMRスペクトルの面積比から算出される構造単位 (pb) から構造単位 (b) への変換率と、共重合体 (A) を製造する際に用いたモノマー (m-a)、(m-pb)、及び (m-c) ~ (m-e) の仕込み量から計算した値である。なお、測定サンプルは共重合体 (A) を含んでいてもよい。この場合、変性共重合体 (A2) と共重合体 (A) との混合物について得られた値を変性共重合体 (A2) のエチレン性不飽和基当量として決定する。測定サンプルが共重合体 (A) を含む場合、構造単位 (pb) から構造単位 (b) への変換率も、変性共重合体 (A2) と共重合体 (A) との混合物についての値である。

[0136] (NMR条件)

測定法:  $^1\text{H-NMR}$

ロック溶媒:  $\text{CDCl}_3$

内部標準: TSP-d<sub>4</sub> (トリメチルシリルプロピオン酸ナトリウム) = 0 ppm

温度: 室温

サンプル調製: 粉末試料 (20mg) /  $\text{CDCl}_3$  (1mL) + TSP-d<sub>4</sub> (5mg)

[0137] (サンプル調製方法)

乾燥させた変性共重合体 (A2) 又は変性共重合体 (A2) と共重合体 (A) との混合物 20mg を精秤し、20mL の試料ビン中で  $\text{CDCl}_3$  (1mL) を加えて溶解させ、超音波洗浄機で5分振とうした後、5mmφ NMR サンプルチューブに封入し、サンプリング直後にNMR測定を行う。

[0138] 構造単位 (pb) から構造単位 (b) への変換率は、2.5~3.0ppmに検出される  $-\text{CR}^2-\text{CHR}^3-\text{C}(=\text{O})-$  (すなわち  $-\text{CH}-\text{CH}_2-$

C (=O) -) の「-CH<sub>2</sub>-」のスペクトルと、6.5~7.0 ppmに検出される -C (=O) -CR<sup>3</sup>=CR<sup>2</sup>-C (=O) - 及び -C (=O) -CR<sup>2</sup>=CR<sup>3</sup>-C (=O) - (すなわち -C (=O) -CH=CH-C (=O) -) のスペクトルの面積比に基づき、以下の数式によって算出する。

$$\text{構造単位 (pb) から構造単位 (b) への変換率} = \{ (-C (=O) -CH=CH-C (=O) -) / [ (-CH-CH_2-C (=O) -) + (-C (=O) -CH=CH-C (=O) -) ] \} \times 100 (\%)$$

[0139] 本明細書では、変性共重合体 (A2) が、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>の少なくとも一方又は両方が炭素原子数1~20の炭化水素基である式(1-1)又は式(1-2)で表される基を有する構造単位 (b) を含む場合、エチレン性不飽和基当量は、変性共重合体 (A2) へのハロゲンの結合量から算出した値である。変性共重合体 (A2) へのハロゲンの結合量は、JIS K 0070:1992に準じて以下のとおり評価する。

[0140] すなわち、乾燥させた変性共重合体 (A2) を、クロロホルムに溶解させ、適量のウィイス液を加えて攪拌する。その後、密閉状態にして、23℃の暗所に1時間放置する。この溶液にヨウ化カリウム溶液及び水を加えて攪拌し、得られた溶液をチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。溶液が微黄色になったら、でんぷん溶液を数滴加え、青色が消えるまで滴定を行う。変性共重合体 (A2) 中のエチレン性不飽和結合は、ハロゲン分子と1:1で反応する。したがって、変性共重合体 (A2) のエチレン性不飽和基当量は、この測定により求まる変性共重合体 (A2) に結合したハロゲン分子の物質量 (mol) で、測定に使用した変性共重合体 (A2) の質量 (g) を割ることにより求められる。なお、測定サンプルは共重合体 (A) を含んでいてもよい。この場合、変性共重合体 (A2) と共重合体 (A) との混合物について得られた値を変性共重合体 (A2) のエチレン性不飽和基当量として決定する。

[0141] [酸価]

共重合体 (A) の酸価及び変性共重合体 (A2) 又は共重合体 (A) と変

性共重合体（A2）との混合物の酸価は、10KOHmg/g以上であることが好ましく、15KOHmg/g以上であることがより好ましく、20KOHmg/g以上であることが更に好ましい。共重合体（A）の酸価及び変性共重合体（A2）又は共重合体（A）と変性共重合体（A2）との混合物の酸価は、300KOHmg/g以下であることが好ましく、200KOHmg/g以下であることがより好ましく、150KOHmg/g以下であることが更に好ましい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。10KOHmg/g以上であると、現像性が良好である。300KOHmg/g以下であると、保存安定性が良好である。

[0142] 「酸価」とは、JIS K6901:2008 5.3に従って測定した硬化性ポリマーの酸価である。すなわち、酸価は、共重合体1g中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムのmg数を意味する。

[0143] [重量平均分子量]

共重合体（A）の重量平均分子量及び変性共重合体（A2）又は共重合体（A）と変性共重合体（A2）との混合物の重量平均分子量は、1000以上であることが好ましく、3000以上であることがより好ましく、5000以上であることが更に好ましい。共重合体（A）の重量平均分子量及び変性共重合体（A2）又は共重合体（A）と変性共重合体（A2）との混合物の重量平均分子量は、50000以下であることが好ましく、40000以下であることがより好ましく、30000以下であることが更に好ましい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。1000以上であると、変性共重合体（A2）を感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、現像後の樹脂硬化膜に欠けなどの不具合が生じにくい。50000以下であると、変性共重合体（A2）を含む感光性樹脂組成物は、現像時間が十分に短く、実用性に優れるものとなる。

[0144] 本明細書において、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、下記条件にて測定した標準ポリスチレン換算重量平均分子量を意味する。

カラム：ショウデックス（商標） 2本のLF-804（株式会社レゾナック）を直列につないで使用。

カラム温度：40℃

試料：測定対象物の0.2質量%テトラヒドロフラン溶液

展開溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：示差屈折計（ショウデックス（商標） RI-71S）（株式会社レゾナック）

流速：1 mL/min

[0145] [ブロックイソシアナト基当量]

共重合体（A）のブロックイソシアナト基当量及び変性共重合体（A2）又は共重合体（A）と変性共重合体（A2）との混合物のブロックイソシアナト基当量は、100~2000 g/molであることが好ましく、200~1500 g/molであることがより好ましく、300~1300 g/molであることが更に好ましい。100 g/mol以上であると、変性共重合体（A2）を含む感光性樹脂組成物は、より良好な現像性を有する。2000 g/mol以下であると、変性共重合体（A2）を含む感光性樹脂組成物は、より優れた硬度を有する樹脂硬化膜を形成できる。

[0146] 「ブロックイソシアナト基当量」とは、ポリマー（重合体）のブロックイソシアナト基1 mol当たりの重合体の質量である。共重合体のブロックイソシアナト基当量（g/mol）は、共重合体の質量を、共重合体中に含まれるブロックイソシアナト基のモル数で除することにより求められる。本明細書では、「ブロックイソシアナト基当量」として、共重合体を製造する際に用いたモノマーの仕込み量から計算した理論値を用いる。

[0147] [ヒドロキシ基当量]

共重合体（A）のヒドロキシ基当量及び変性共重合体（A2）又は共重合体（A）と変性共重合体（A2）との混合物のヒドロキシ基当量は、200~5000 g/molであることが好ましく、400~4000 g/molであることがより好ましく、800~3000 g/molであることが更に

好ましい。200g/mol以上であると、変性共重合体(A2)を含む感光性樹脂組成物は、より良好な現像性を有する。5000g/mol以下であると、変性共重合体(A2)を含む感光性樹脂組成物は、より優れた硬度を有する樹脂硬化膜を形成できる。

[0148] 「ヒドロキシ基当量」とは、ポリマー(重合体)のヒドロキシ基1mol当たりの重合体の質量である。共重合体のヒドロキシ基当量(g/mol)は、共重合体の質量を、共重合体中に含まれるヒドロキシ基のモル数で除することにより求められる。本明細書では、「ヒドロキシ基当量」として、共重合体を製造する際に用いたモノマーの仕込み量から計算した理論値を用いる。

[0149] [変性樹脂組成物の製造方法]

変性樹脂組成物は、樹脂組成物中の共重合体(A)が有する構造単位(pb)を構造単位(b)に変換し、共重合体(A)を変性共重合体(A2)に変性することにより得ることができる。例えば、共重合体(A)と、塩基性触媒(B)と、溶剤(C)とを含有する樹脂組成物を、例えば、0~150℃の温度で0.1~10時間保持する。このことにより、共重合体(A)の脱アルコール反応及び脱炭酸反応を行って、共重合体(A)に含まれる構造単位(pb)を構造単位(b)に変換し、変性共重合体(A2)と塩基性触媒(B)と溶剤(C)とを含む変性樹脂組成物を生成させることができる。変性樹脂組成物には、共重合体(A)が残存する場合がある。変性樹脂組成物中の共重合体(A)の含有量は、変性共重合体(A2)100質量部に対して、0~20質量部であってもよく、0~10質量部であってもよく、0~5質量部であってもよい。一実施態様において、変性樹脂組成物は共重合体(A)を含有しない。温度条件は、40℃以上であってもよく、50℃以上であってもよく、60℃以上であってもよく、70℃以上であってもよい。温度条件は、130℃以下であってもよく、110℃以下であってもよく、100℃以下であってもよく、90℃以下であってもよい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。変換反応時間は

、30分以上であってもよく、60分以上であってもよい。変換反応時間は、300分以下であってもよく180分以下であってもよい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。

[0150] <感光性樹脂組成物、及び感光性着色組成物>

一実施形態の感光性樹脂組成物は、変性共重合体(A2)と、塩基性触媒(B)と、溶剤(C)と、反応性希釈剤(D)と、光重合開始剤(E)と、を含有する。感光性樹脂組成物は、共重合体(A)を含んでいてもよい。一実施形態の感光性着色組成物は、さらに、着色剤(F)を含有する。

[0151] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の変性共重合体(A2)及び任意に含まれる共重合体(A)の合計含有量は、変性共重合体(A2)と共重合体(A)と反応性希釈剤(D)の合計100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましく、60質量部以上であることがさらに好ましい。感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の変性共重合体(A2)及び任意に含まれる共重合体(A)の合計含有量は、変性共重合体(A2)と共重合体(A)と反応性希釈剤(D)の合計100質量部に対して、90質量部以下であることが好ましく、85質量部以下であることがより好ましく、80質量部以下であることがさらに好ましい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。変性共重合体(A2)及び共重合体(A)の合計含有量が10質量部以上であると、より優れた低温硬化性を有し、耐溶剤性の良好な硬化物を形成できる感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を得ることができる。変性共重合体(A2)及び共重合体(A)の合計含有量が90質量部以下であると、反応性希釈剤(D)の含有量を十分に確保できるため、硬化物の強度及び基材に対する密着性が良好である。

[0152] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の共重合体(A)の含有量は、変性共重合体(A2)100質量部に対して、0~20質量部であってもよく、0~10質量部であってもよく、0~5質量部であってもよい。樹脂硬化膜の耐溶剤性向上の観点から、共重合体(A)は含有しなくてもよい。

[0153] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の塩基性触媒（B）の含有量は、変性共重合体（A2）と共重合体（A）と反応性希釈剤（D）の合計100質量部に対して、0.001質量部以上であってもよく、0.01質量部以上であってもよく、0.1質量部以上であってもよい。感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の塩基性触媒（B）の含有量は、変性共重合体（A2）と共重合体（A）と反応性希釈剤（D）の合計100質量部に対して、5質量部以下が好ましく、4質量部以下がより好ましく、3質量部以下がさらに好ましい。塩基性触媒（B）の含有量が5質量部以下であると、感光性樹脂組成物を硬化させる際における塩基性触媒（B）の影響を抑制できる。

[0154] [溶剤（C）]

溶剤（C）としては、樹脂組成物に用いる溶剤（C）と同様のものを用いることができる。感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の溶剤（C）と、変性共重合体（A2）の製造に用いる溶剤（C）とは、同じものであってもよいし、異なってもよい。

[0155] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の溶剤（C）の含有量は、変性共重合体（A2）と共重合体（A）と反応性希釈剤（D）の合計100質量部に対して、30質量部以上であることが好ましく、より好ましくは50質量部以上である。感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の溶剤（C）の含有量は、変性共重合体（A2）と共重合体（A）と反応性希釈剤（D）の合計100質量部に対して、1,000質量部以下であることが好ましく、より好ましくは800質量部以下である。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。溶剤（C）の含有量が30質量部以上であると、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の粘度を適正な範囲とすることができる。溶剤（C）の含有量が1,000質量部以下であると、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を基材上に塗布して形成した塗布膜中の溶剤（C）を除去する場合に、容易に溶剤（C）を除去できる。

[0156] [反応性希釈剤（D）]

反応性希釈剤（D）は、分子内に重合性官能基として少なくとも1つのエ

チレン性不飽和結合を有するモノマーである。反応性希釈剤（D）は、単官能モノマーであってもよいし、重合性官能基を複数有する多官能モノマーであってもよい。反応性希釈剤（D）を含有することにより、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の粘度を用途に応じた適正な範囲とすることができる。加えて、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物は、反応性希釈剤（D）を含有するため、良好な光硬化性を有し、強度及び基材に対する密着性の良好な硬化物を形成できる。反応性希釈剤（D）は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0157] 反応性希釈剤（D）として用いられる単官能モノマーとしては、（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリルアミド化合物；メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -クロロメチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のカルボン酸エステルなどが挙げられる。単官能モノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0158] 反応性希釈剤（D）として用いられる多官能モノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アク

リレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート（例えば、トリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等と2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応物）、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレート（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート；ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等の芳香族ビニル化合物；アジピン酸ジビニル等のジカルボン酸エステル；トリアリルシアヌレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、多価アルコールとN-メチロール（メタ）アクリルアミドとの縮合物などが挙げられる。多官能モノマーは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0159] これらのモノマーの中でも、光硬化性の良好な感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を得ることができるため、反応性希釈剤（D）として多官能（メタ）アクリレートを用いることが好ましく、3官能以上の多官能（メタ）

アクリレートを用いることがより好ましく、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、又はジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートを用いることがさらに好ましい。

[0160] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の反応性希釈剤（D）の含有量は、変性共重合体（A2）と共重合体（A）と反応性希釈剤（D）の合計100質量部に対して、10質量部以上であることが好ましく、15質量部以上であることがより好ましく、30質量部以上であることがさらに好ましい。感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の反応性希釈剤（D）の含有量は、変性共重合体（A2）と共重合体（A）と反応性希釈剤（D）の合計100質量部に対して、90質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましく、60質量部以下であることがさらに好ましい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。反応性希釈剤（D）の含有量が10質量部以上であると、反応性希釈剤（D）を含有することによる効果が顕著となる。反応性希釈剤（D）の含有量が90質量部以下であると、変性共重合体（A2）の含有量を十分に確保することができるため、より一層低温硬化性の良好な感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を得ることができる。

[0161] [光重合開始剤（E）]

光重合開始剤（E）としては、特に限定されないが、例えば、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, -1-(O-アセチルオキシム); ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル; アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、4'-(1-tert-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン等のアセトフェノン化合物; 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン; 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-

ホルホリノフェニル) ブタノン-1 ; 2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン化合物 ; キサントン ; チオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン化合物 ; アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール化合物 ; ベンゾフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物 ; アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤などが挙げられる。光重合開始剤(E)は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0162] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の光重合開始剤(E)の含有量は、変性共重合体(A2)と共重合体(A)と反応性希釈剤(D)の合計100質量部に対して、0.1質量部以上であることが好ましく、0.5質量部以上であることがより好ましく、1.0質量部以上であることがさらに好ましい。感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の光重合開始剤(E)の含有量は、変性共重合体(A2)と共重合体(A)と反応性希釈剤(D)の合計100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましく、15質量部以下であることがより好ましく、10質量部以下であることがさらに好ましい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。光重合開始剤(E)の含有量が0.1質量部以上であると、光硬化性の良好な感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を得ることができる。光重合開始剤(E)の含有量が30質量部以下であると、光重合開始剤(E)が多すぎることによって感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の硬化物の物性に悪影響を来すことを防止できる。

[0163] [着色剤(F)]

感光性着色組成物は、さらに着色剤(F)を含有していてもよい。着色剤(F)を含有する感光性着色組成物は、カラーフィルターの材料として用い

ることができる。

[0164] 着色剤（F）は、溶剤（C）に溶解又は分散するものであれば特に限定されず、例えば、染料、顔料などが挙げられる。

[0165] 染料としては、溶剤（C）及びアルカリ現像液に対する溶解性、感光性着色組成物中の他の成分との相互作用、耐熱性などの観点から、カルボキシ基、スルホ基などの酸基を有する酸性染料、酸性染料の窒素化合物との塩、酸性染料のスルホンアミド付加体などを用いることが好ましい。

[0166] このような染料の例としては、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 Fuchsine; 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及びこれらの誘導体などが挙げられる。これらの中でも、アゾ系、キサンテン系、アンスラキノロン系、又はフタロシアニン系の酸性染料が好ましい。染料は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0167] 顔料の例としては、C. 1. ピグメントイエロー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等の黄色顔料；C. I. ピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73等の橙色顔料；C. I. ピグメントレッド9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265等の赤色顔料；C. I. ピグメントブルー15、15：3、15：4、15：6、60等の青色顔料；C. I. ピグメントバイオレット1、19、23、29、32、36、38等のバイオレット色顔料；C. I. ピグメントグリーン7、36、58、59等の緑色顔料；C. I. ピグメントブラウン23、25等の茶色顔料；C. I. ピグメントブラック1、7、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄等の黒色顔料などが挙げられる。顔料は、単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0168] 着色剤（F）は、例えば、目的とする着色パターン（ブラックマトリックス及び画素）の色などに応じて、適宜決定できる。着色剤（F）は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。着色剤（F）として2種以上のものを用いる場合、染料と顔料とを組み合わせて用いてもよい。

[0169] 着色剤（F）として顔料を用いる場合、顔料の分散性を向上させる観点から、公知の分散剤を感光性着色組成物に配合してもよい。分散剤としては、経時の分散安定性に優れる高分子分散剤を用いることが好ましい。高分子分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性エステル系分散剤などが挙げられる。高分子分散剤として、EFKA（エフカーケミカルズビービー（EFKA CHEMICALS B. V.）社）、Disperbyk（ビクケミー社）、ディスパロン（楠本化成株式会社）

社)、SOLSPERSE(ルーブリゾール社)などの商品名で市販されているものを用いてもよい。分散剤の含有量は、着色剤(F)として使用する顔料の種類及び量などに応じて適宜設定すればよい。

[0170] 感光性着色組成物中の着色剤(F)の含有量は、変性共重合体(A2)と共重合体(A)と反応性希釈剤(D)の合計100質量部に対して、3質量部以上であることが好ましく、5質量部以上であることがより好ましく、10質量部以上であることがさらに好ましい。感光性着色組成物中の着色剤(F)の含有量は、変性共重合体(A2)と共重合体(A)と反応性希釈剤(D)の合計100質量部に対して、80質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましく、60質量部以下であることがさらに好ましい。これらの下限値と上限値の組み合わせは、いかなる組み合わせでもよい。着色剤(F)の含有量が3質量部以上であると、着色剤(F)を含有することによる効果が顕著となり、カラーフィルターの着色パターン材料として好適な感光性着色組成物が得られる。着色剤(F)の含有量が80質量部以下であると、着色剤(F)が、感光性着色組成物の硬化性に支障を来すことがなく、低温硬化性の良好な感光性着色組成物を得ることができる。

[0171] [その他の成分]

一実施形態の感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物には、変性共重合体(A2)と、溶剤(C)と、反応性希釈剤(D)と、光重合開始剤(E)と、必要に応じて含有される着色剤(F)に加えて、必要に応じて、カップリング剤、レベリング剤、熱重合禁止剤などの公知の添加剤を配合してもよい。添加剤の配合量は、本発明の効果を阻害しない範囲であればよく、特に限定されない。

[0172] <感光性樹脂組成物、及び感光性着色組成物の製造方法>

一実施形態の感光性樹脂組成物は、公知の混合装置を用いて、変性共重合体(A2)と、塩基性触媒(B)と、溶剤(C)と、反応性希釈剤(D)と、光重合開始剤(E)と、任意で用いる共重合体(A)とを混合する方法に

より製造できる。一実施形態の感光性着色組成物は、公知の混合装置を用いて、変性共重合体（A2）と、塩基性触媒（B）と、溶剤（C）と、反応性希釈剤（D）と、光重合開始剤（E）と、着色剤（F）と、任意で用いる共重合体（A）とを混合する方法により製造できる。

[0173] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を製造する際には、原料として、樹脂組成物において、共重合体（A）の構造単位（pb）を構造単位（b）に変換して得られた変性共重合体（A2）と塩基性触媒（B）と溶剤（C）と任意成分の共重合体（A）とを含む反応液（すなわち変性樹脂組成物）をそのまま用いることができる。この場合、反応液中に含まれる溶剤（C）は、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中に含まれる溶剤（C）の一部又は全部として用いることができる。

[0174] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物は、式（1-1）又は式（1-2）で表される基を有する構造単位（b）を有する変性共重合体（A2）と、反応性希釈剤（D）と、光重合開始剤（E）とを含有しているため、光照射することにより、変性共重合体（A2）の有する構造単位（b）に含まれるエチレン性不飽和基とともに、反応性希釈剤（D）が重合し、良好な光硬化性を発現する。

[0175] さらに、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物が、ヒドロキシ基を有する構造単位（c）とブロックイソシアナト基を有する構造単位（d）とを含有する変性共重合体（A2）を含む場合には、さらに良好な低温硬化性を有する。

[0176] これらのことから、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を用いて硬化物を形成する場合、従来の樹脂組成物を用いる場合と比較して低い温度で硬化させることができる。よって、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物は、例えば、基材上に形成した塗布膜を露光した後に、ベーキング処理を行う場合、ベーキング処理の温度を低くしても、架橋反応が十分に進行するため、優れた耐溶剤性を有する硬化物を形成できる。

[0177] したがって、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を用いて硬化物を形

成する場合、硬化させるための加熱に必要なエネルギーが少なく済む。加えて、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を用いることで、樹脂基板などの耐熱性の低い基材上に、基材に支障を来すことなく硬化物を形成できる。さらに、感光性着色組成物については、着色剤（F）として耐熱性の低いものを用いた場合であっても、着色剤（F）本来の特性が発揮された硬化物を形成できる。

[0178] 感光性着色組成物は、ベーキング処理の温度を低くしても、優れた耐溶剤性を有する硬化物が得られるため、着色剤（F）が溶出しにくい。したがって、感光性着色組成物中の着色剤（F）の含有量を多くすることも可能である。着色剤（F）含有量の多い感光性着色組成物は、例えば、カラーフィルターの着色パターン材料として用いることにより、優れた色再現性を有するカラーフィルターを形成できる。

[0179] 感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物に含まれる変性共重合体（A2）は、酸基を有する構造単位（a）を有するため、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物は良好なアルカリ現像性を有する。このような感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物はアルカリ現像性に優れるので、例えば、基材上に塗布して塗布膜を形成し、所定のパターン形状に対応するフォトマスクを介して露光し、未露光部分をアルカリ水溶液で現像した後、十分に低い温度でベーキング処理することにより、所定のパターン形状を有する耐溶剤性に優れた硬化物を形成できる。

[0180] 感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物は、カラーフィルターの材料として好適に用いることができる。

[0181] これらのことから、感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物は、例えば、カラーフィルターの画素、ブラックマトリックス、カラーフィルター保護膜、フォトスペーサー、液晶配向用突起、マイクロレンズ、タッチパネル用絶縁膜などの画像表示素子の部材を形成するための材料として極めて有用である。

[0182] <樹脂硬化膜>

一実施形態の樹脂硬化膜は、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の硬化物からなる。

[0183] 樹脂硬化膜は、例えば、基材上に感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を塗布し、溶剤（C）を揮発させて除去して塗布膜を形成し、塗布膜を露光して光硬化させた後、ベーキング処理を行う方法により製造できる。

[0184] 所定のパターン形状を有する樹脂硬化膜を形成する場合には、例えば、以下に示す方法を用いることができる。すなわち、基材上に感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を塗布し、溶剤（C）を揮発させて除去し、塗布膜を形成する。次に、所定のパターン形状を有するフォトマスクを介して、塗布膜を露光して露光部分を光硬化させる。次いで、塗布膜の未露光部分をアルカリ水溶液で現像する。その後、現像した塗布膜に対してベーキング処理を行うことにより、所定のパターン形状を有する樹脂硬化膜を形成する。

[0185] 樹脂硬化膜を製造する際における、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の塗布方法、塗布膜の露光方法、及び現像方法としては、公知の方法を用いることができる。

[0186] 樹脂硬化膜を製造する際に行うベーキング処理の条件は、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の組成、塗布膜の膜厚、基材の材質などに応じて適宜決定できる。ベーキング処理は、例えば、70℃～250℃の温度で行うことができる。ベーキング処理の温度が70℃以上であると、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物中の変性共重合体（A2）に含まれるブロックイソシアナト基を有する構造単位（d）が有するブロックイソシアナト基が十分に解離する。このことにより、イソシアナト基が生成し、ヒドロキシ基を有する構造単位（c）の有するヒドロキシ基と架橋反応する。構造単位（d）がカルボン酸アルキルエステル構造を有する場合には、カルボン酸アルキルエステル構造とヒドロキシ基とのエステル交換による架橋形成が起こる。その結果、良好な硬化度が得られ、優れた耐溶剤性を有する硬化物が得られる。構造単位（d）がカルボン酸アルキルエステル構造を有する場合、脱ブロック反応とエステル交換反応の両方が起こり得るが、ベーキング温度を調

整することにより、いずれかの反応を優先的に進行させることができる。ベーキング処理の温度は、好ましくは75℃以上であり、より好ましくは80℃以上である。ベーキング処理の温度が250℃以下であると、耐熱性の低い材料が耐えられる条件であり、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の変色を抑えることができるため好ましい。感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物は、良好な低温硬化性を有する。このため、ベーキング処理の温度を、樹脂硬化膜を形成する基材の耐熱性に応じて、160℃以下とすることができ、例えば、基材として樹脂基板を用いる場合には150℃以下としてもよく、120℃以下としてもよいし、100℃以下としてもよい。

[0187] 樹脂硬化膜を製造する際に行うベーキング処理は、例えば、10分～4時間行うことができ、好ましくは20分～2時間であり、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の組成、ベーキング処理の温度、塗布膜の膜厚などに応じて適宜決定できる。

[0188] 樹脂硬化膜は、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の硬化物からなる。このため、樹脂硬化膜は、低い温度でベーキング処理する方法を用いて製造でき、しかも耐溶剤性に優れる。

[0189] <カラーフィルター>

一実施形態のカラーフィルターは、感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンを備える。カラーフィルターは、変性共重合体(A2)、任意成分の共重合体(A)、及び反応性希釈剤(D)の合計100質量部に対して、変性共重合体(A2)及び共重合体(A)を10～90質量部、塩基性触媒(B)を0.05～9質量部、反応性希釈剤(D)を10～90質量部、光重合開始剤(E)を0.1～30質量部、溶剤(C)を30～1,000質量部、及び着色剤(F)を3～80質量部含有する感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンを有することが好ましい。

[0190] カラーフィルターは、例えば、基板と、その上に形成されるRGBの画素と、それぞれの画素の境界に形成されるブラックマトリックスと、画素及びブラックマトリックスの上に形成される保護膜とを含むものであってもよい。

。

[0191] カラーフィルターにおいて、画素及びブラックマトリックスは、上記の感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンである。カラーフィルターにおいて、画素及びブラックマトリックスの材料以外の構成は、公知のものを採用できる。

[0192] カラーフィルターに用いられる基板としては、特に限定されるものではなく、ガラス基板、シリコン基板、ポリカーボネート基板、ポリエステル基板、ポリアミド基板、ポリアミドイミド基板、ポリイミド基板、アルミニウム基板、プリント配線基板、アレイ基板などを用途に応じて適宜用いることができる。

[0193] <カラーフィルターの製造方法>

次に、カラーフィルターの例示的な製造方法について説明する。まず、基板上に着色パターンを形成する。具体的には、基板上に、各画素の境界に形成されるブラックマトリックスとなる着色パターン、及びRGBの各画素となる着色パターンを、以下に示す方法により、順次形成する。

[0194] 着色パターンは、フォトリソグラフィ法により形成できる。具体的には、感光性着色組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する。その後、所定のパターン形状を有するフォトマスクを介して、塗布膜を露光して露光部分を光硬化させる。次いで、塗布膜の未露光部分をアルカリ水溶液で現像する。その後、現像した塗布膜に対してベーキング処理を行うことにより、所定のパターン形状を有する着色パターンを形成できる。

[0195] 感光性着色組成物の塗布方法は、特に限定されないが、スクリーン印刷法、ロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、スピコート法など公知の方法を用いることができる。

[0196] なお、基板上に感光性着色組成物を塗布した後、必要に応じて、循環式オーブン、赤外線ヒーター、ホットプレートなどの加熱手段を用いて基板を加熱することにより、塗布膜中に含まれる溶剤(C)を揮発させて除去してもよい。溶剤(C)を除去するために基板を加熱する条件は、特に限定される

ものではなく、基板の材質及び感光性着色組成物の組成、塗布膜の膜厚などに応じて適宜設定すればよい。基板の加熱は、例えば、50℃～120℃の温度で30秒～30分間行うことができる。

[0197] 次いで、このようにして形成された塗布膜に、例えば、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を、ネガ型のフォトマスクを介して照射し、部分的に露光し、露光部分を光硬化させる。塗布膜に照射する活性エネルギー線量は、感光性着色組成物の組成などに応じて適宜選択すればよく、例えば、30～2000 mJ/cm<sup>2</sup>とすることができる。露光に用いる光源としては、特に限定されないが、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプなどを用いることができる。

[0198] 塗布膜の現像に用いられるアルカリ水溶液としては、特に限定されないが、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ化合物の水溶液；エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等のアミン化合物の水溶液；テトラメチルアンモニウムの硫酸塩、塩酸塩又はp-トルエンスルホン酸塩等の第四級アンモニウム塩の水溶液；3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩又はp-トルエンスルホン酸塩等のアニリン化合物及びその塩の水溶液；p-フェニレンジアミン化合物及びその塩の水溶液などを用いることができる。なお、アルカリ水溶液には、必要に応じて消泡剤、及び界面活性剤等の添加剤を添加してもよい。

[0199] 上記のアルカリ水溶液を用いて塗布膜を現像した後、塗布膜を水洗して乾燥させることが好ましい。

[0200] カラーフィルターを製造する際に行うベーキング処理の条件は、感光性着色組成物の組成、塗布膜の膜厚、基板の材質などに応じて適宜決定できる。

ベーキング処理の温度は、例えば、70℃～210℃とすることができる。ベーキング温度が70℃以上であると、良好な硬化性が得られ、優れた耐溶剤性を有する硬化物が得られる。ベーキング処理の温度は、好ましくは75℃以上であり、より好ましくは80℃以上である。ベーキング処理の温度が210℃以下であると、カラーフィルターの材料として、耐熱性の低い基板などの耐熱性の低い材料を使用できるため好ましい。

[0201] 従来の感光性着色組成物を用いてカラーフィルターの着色パターンを形成する場合、ベーキング処理の温度を200℃以下にすると、着色パターンの耐溶剤性が不足する。これに対し、一実施形態の感光性着色組成物は、良好な低温硬化性を有するため、着色パターンの耐溶剤性を確保しつつ、従来の感光性着色組成物を用いる場合と比較して、ベーキング処理の温度を低くできる。具体的には、ベーキング処理の温度は、樹脂硬化膜を形成する基材の耐熱性に応じて、160℃以下とすることができ、例えば、基材として樹脂基板を用いて着色パターンを形成する場合には150℃以下としてもよく、120℃以下としてもよく、100℃以下としてもよい。

[0202] カラーフィルターを製造する際に行うベーキング処理は、例えば、10分～4時間行うことができ、好ましくは20分～2時間であり、感光性着色組成物の組成、ベーキング処理の温度、塗布膜の膜厚などに応じて適宜決定できる。

[0203] 感光性着色組成物は、良好な光硬化性及び低温硬化性を有する。このため、一実施形態の感光性着色組成物を用いて着色パターンを形成する場合、従来の感光性着色組成物を用いて着色パターンを形成する場合とベーキング処理の温度を同等にした場合、ベーキング処理の時間を短縮でき、効率よくカラーフィルターを形成できる。

[0204] 上述した着色パターンの製造方法を用いて、RGBの各画素となる着色パターン、及び各画素の境界に形成されるブラックマトリクスとなる着色パターンを形成した後、着色パターン（RGBの各画素及びブラックマトリクス）上に保護膜を形成する。

- [0205] 保護膜の製造方法は、特に限定されず、一実施形態の感光性樹脂組成物を用いて形成しても良いし、公知の材料及び公知の方法を用いて形成してもよい。
- [0206] 以上の工程により、カラーフィルターが得られる。
- [0207] カラーフィルターは、上述した感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンを有する。このため、カラーフィルターにおける着色パターンは、低温でベーキング処理を行う方法により形成できる。したがって、ベーキング処理に必要なエネルギーを少なくできる。
- [0208] 加えて、カラーフィルターの材料として使用する感光性着色組成物に含まれる着色剤（F）として、耐熱性の低いものを用いることが可能である。このため、使用可能な着色剤（F）の選択肢を多くできる。したがって、例えば、耐熱性の低い着色剤（F）を含み、かつ耐熱性の低い着色剤（F）本来の特性が発揮された着色パターンを有するカラーフィルターを形成することが可能である。
- [0209] さらに、カラーフィルターにおける着色パターンは、樹脂基板などの耐熱性の低い基材上に、基材に支障を来すことなく形成できる。したがって、使用可能な基材の選択肢を多くできる。具体的には、例えば、樹脂基板など耐熱性の低い基材上にカラーフィルターを形成できるため、ディスプレイのフレキシブル化が可能である。加えて、カラーフィルターにおける着色パターンは、優れた耐溶剤性を有するため、色変化が少ない。
- [0210] ここでは、光重合開始剤（E）を含有する感光性着色組成物を使用し、感光性着色組成物を光硬化させる方法を用いて着色パターンを製造する場合を例に挙げて説明したが、例えば、感光性着色組成物に含まれる光重合開始剤（E）の代わりに、硬化促進剤及び公知のエポキシ樹脂を含有する感光性着色組成物を使用し、基板上にインクジェット法により塗布した後、加熱する方法を用いて、変性共重合体（A2）を含む感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンを形成してもよい。
- [0211] <画像表示素子>

一実施形態の画像表示素子は、カラーフィルターを具備する。画像表示素子において、カラーフィルター以外の構成としては、公知のものを採用できる。画像表示素子の具体例としては、例えば、液晶表示素子、有機EL表示素子、CCD素子及びCMOS素子等の固体撮像素子などが挙げられる。

[0212] 画像表示素子におけるカラーフィルター以外の構成は、公知の方法により製造できる。例えば、画像表示素子として、液晶表示素子を製造する場合、以下に示す方法を用いて製造できる。まず、基板上に上述した方法を用いてカラーフィルターを形成する。その後、カラーフィルターを有する基板上に、電極、スペーサー等を順次形成する。次に、別の基板上に電極等を形成し、カラーフィルターを有する基板と対向配置させて張り合わせる。その後、対向する基板間に所定量の液晶を注入し、封止する。

[0213] 画像表示素子は、優れた耐溶剤性を有するカラーフィルターを具備しているため、色変化が少ない。

## 実施例

[0214] 以下、実施例及び比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0215] 変性共重合体(A2)の合成例を以下に示す。

[0216] [実施例1(合成例1)]

(共重合体(A)の合成)

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、溶剤(C)として282.6gのプロピレングリコールモノメチルエーテル(東京化成工業株式会社)を入れ、窒素ガス置換しながら攪拌し、78℃に昇温した。

[0217] 次に、モノマー(m-a)として17.2g(20モル%)のメタクリル酸と、モノマー(m-pb)として49.7g(15モル%)の2-[リンゴ酸ジエチル)カルボニルアミノ]エチルアクリレートと、モノマー(m-c)として19.5g(15モル%)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、モノマー(m-d)として90.3g(30モル%)の、2-イソ

シアナトエチルアクリレートとマロン酸ジエチルとの反応生成物と、モノマー (m-e) として 36.8 g (20モル%) の 2-エチルヘキシルアクリレートと、溶剤 (C) として 64.0 g (前記モノマー成分の合計 100質量部に対して 30質量部) のプロピレングリコールモノメチルエーテルと、重合開始剤として 34.2 g (前記モノマー成分の合計 100質量部に対して 16質量部) の 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (富士フィルム和光純薬株式会社) とを混合して、原料モノマー溶液を作製した。

[0218] 作製した原料モノマー溶液の全量を、窒素ガス雰囲気とされた常圧のフラスコ内の溶剤 (C) に、滴下ロートを用いて 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、フラスコ内の溶液を攪拌しながら 78°C で 3 時間重合反応させて共重合体 (A) と溶剤 (C) とを含む液体を得た。

[0219] (樹脂組成物の調製)

窒素ガス雰囲気とされた常圧のフラスコ内の共重合体 (A) と溶剤 (C) とを含む液体に、重合禁止剤として 0.4 g (共重合体 (A) のモノマー成分の合計 100質量部に対して 0.2質量部) のヒドロキノンモノメチルエーテル (MEHQ)、及び塩基性触媒 (B) として 10.7 g (共重合体 (A) のモノマー成分の合計 100質量部に対して 5質量部) の 4-ジメチルアミノピリジン (関東化学株式会社) を投入し、樹脂組成物を得た。

[0220] (変性共重合体 (A2) の合成)

窒素ガス雰囲気とされた常圧のフラスコ内で、前記樹脂組成物を攪拌しながら 78°C で 90 分間保持して、共重合体 (A) に含まれる式 (1) で示される基を有する構造単位 (pb) を、式 (1-1) 又は式 (1-2) で表される基を有する構造単位 (b) に変換した。このことにより、共重合体 (A) と変性共重合体 (A2) と溶剤 (C) とを含む反応液を得た。構造単位 (pb) から構造単位 (b) への変換率を前述の方法で決定し、表 1 に記載した。共重合体 (A) と変性共重合体 (A2) との混合物の重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量、及び酸価を前述の方法で測定し、表 1 に記載した

。共重合体（A）と変性共重合体（A2）との混合物のブロックイソシアナト基当量、及びヒドロキシ基当量を算出し、表1に記載した。

[0221] このようにして得られた共重合体（A）と変性共重合体（A2）と溶剤（C）とを含む反応液に、溶剤以外の成分が35質量%となるように、溶剤（C）としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業株式会社）を加え、実施例1の変性共重合体（A2）を含む液体（変性樹脂組成物）を得た。

[0222] [実施例2～6（合成例2～6）、比較例1～2（比較合成例1～2）]

表1に記載のモノマーと配合量を用い、構造単位（pb）から構造単位（b）への変換反応の時間を表1に記載のとおりとした以外は実施例1と同様にして実施例2～6の変性共重合体（A2）を含む液体（変性樹脂組成物）及び比較例1～2の変性共重合体（cA2）を含む液体（変性樹脂組成物）を得た。実施例2～6の構造単位（b）への変換率、及び比較例1～2の構造単位（b）への変換率を前述の方法で決定し、表1に記載した。実施例2～6の共重合体（A）と変性共重合体（A2）との混合物及び比較例1～2の共重合体（cA）と変性共重合体（cA2）との混合物の重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量、及び酸価を前述の方法で測定し、表1に記載した。実施例2～6の共重合体（A）と変性共重合体（A2）との混合物及び比較例1～2の共重合体（cA）と変性共重合体（cA2）との混合物のブロックイソシアナト基当量、及びヒドロキシ基当量を算出し、表1に記載した。

[0223] [比較例3（比較合成例3）]

（共重合体（cA）の合成）

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、溶剤（C）として142.7gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業株式会社）を入れ、窒素ガス置換しながら攪拌し、78℃に昇温した。

[0224] 次に、モノマー（m-pb）として66.2g（20モル%）の2- [（

リンゴ酸ジエチル)カルボニルアミノ]エチルアクリレートと、モノマー (m-c)として39.0g(30モル%)の2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、モノマー (m-d)として25.1g(10モル%)の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と、モノマー (m-e)として73.6g(40モル%)の2-エチルヘキシルアクリレートと、重合開始剤として32.7g(前記モノマー成分の合計100質量部に対して16質量部)の2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(富士フィルム和光純薬株式会社)とを混合して、原料モノマー溶液を作製した。

[0225] 作製した原料モノマー溶液の全量を、窒素ガス雰囲気とされた常圧のフラスコ内の溶剤(C)に、滴下ロートを用いて1時間かけて滴下した。滴下終了後、フラスコ内の溶液を攪拌しながら78℃で3時間重合反応させて共重合体(cA)と溶剤(C)とを含む液体を得た。

[0226] (樹脂組成物の調製)

窒素ガス雰囲気とされた常圧のフラスコ内の共重合体(cA)と溶剤(C)とを含む液体に、重合禁止剤として0.4g(共重合体(cA)のモノマー成分の合計100質量部に対して0.2質量部)のヒドロキノンモノメチルエーテル(MEHQ)、及び塩基性触媒として10.2g(共重合体(cA)のモノマー成分の合計100質量部に対して5質量部)の4-ジメチルアミノピリジン(関東化学株式会社)を投入し、樹脂組成物を得た。

[0227] (変性共重合体(cA2)の合成)

樹脂組成物に、10g(共重合体(cA)の合成に用いたモノマーの合計100モルに対し、10モル)の無水コハク酸(SA)(新日本理化株式会社)と、触媒として0.9g(共重合体(cA)の合成に用いたモノマーと無水コハク酸の合計100質量部に対し、0.4質量部)のナフテン酸リチウム(東栄化工株式会社)とを投入し、78℃で90分間保持して付加反応させるとともに、共重合体(cA)に含まれる式(1)で示される基を有する構造単位(pb)を、式(1-1)又は式(1-2)で表される基を有す

る構造単位 (b) に変換した。このことにより、共重合体 (c A) と変性共重合体 (c A 2) と溶剤 (C) とを含む反応液を得た。構造単位 (p b) から構造単位 (b) への変換率を前述の方法で決定し、表 1 に記載した。共重合体 (c A) と変性共重合体 (c A 2) との混合物の重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量、及び酸価を前述の方法で測定し、表 1 に記載した。共重合体 (c A) と変性共重合体 (c A 2) との混合物のブロックイソシアナト基当量、及びヒドロキシ基当量を算出し、表 1 に記載した。

[0228] このようにして得られた共重合体 (c A) と変性共重合体 (c A 2) と溶剤 (C) とを含む反応液に、溶剤以外の成分が 35 質量%となるように、溶剤 (C) としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (東京化成工業株式会社) を加え、比較例 3 の変性共重合体 (c A 2) を含む液体 (変性樹脂組成物) を得た。

[0229] [比較例 4 (比較合成例 4)]

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、溶剤 (C) として 24.1 g のプロピレングリコールモノメチルエーテル (東京化成工業株式会社) を入れ、窒素ガス置換しながら攪拌し、78°C に昇温した。

[0230] 次に、モノマー (m-a) として 15.5 g (18 モル%) のメタクリル酸と、モノマー (m-c) として 18.2 g (14 モル%) の 2-ヒドロキシエチルメタクリレートと、モノマー (m-d) として 60.2 g (20 モル%) の、2-イソシアナトエチルアクリレートとマロン酸ジエチルとの反応生成物と、モノマー (m-e) として 88.3 g (48 モル%) の 2-エチルヘキシルアクリレートと、溶剤 (C) として 54.7 g (前記モノマー成分の合計 100 質量部に対して 30 質量部) のプロピレングリコールモノメチルエーテルと、重合開始剤として 29.2 g (前記モノマー成分の合計 100 質量部に対して 16 質量部) の 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (富士フィルム和光純薬株式会社) とを混合して、原料モノマー溶液を作製した。

[0231] 作製した原料モノマー溶液の全量を、窒素ガス雰囲気とされた常圧のフラスコ内の溶剤（C）に、滴下ロートを用いて1時間かけて滴下した。滴下終了後、フラスコ内の溶液を攪拌しながら78℃で3時間重合反応させて共重合体（cA）と溶剤（C）とを含む反応液を得た。共重合体（cA）の重量平均分子量、エチレン性不飽和基当量、及び酸価を前述の方法で測定し、表1に記載した。共重合体（cA）のブロックイソシアナト基当量、及びヒドロキシ基当量を算出し、表1に記載した。

[0232] このようにして得られた共重合体（cA）と溶剤（C）とを含む反応液に、溶剤以外の成分が35質量%となるように、溶剤（C）としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（東京化成工業株式会社）を加え、比較例4の共重合体（cA）を含む液体（樹脂組成物）を得た。

[0233]

[表1-1]

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
		合成例 1	合成例 2	合成例 3	合成例 4	合成例 5	合成例 6
共重合体	m-a	20	20	20	20	20	20
	m-pb	15	20	15	15	15	15
	m-c	15	20	15	15	15	15
	m-d	30	-	30	30	30	30
	m-e	-	20	-	-	-	-
			20	20	20	20	20
合計		100	100	100	100	100	100
重合禁止禁止剤	行加反応	-	-	-	-	-	-
		mol <sup>*</sup> 1	-	-	-	-	-
塩基性触媒	MAA	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	AD1-MDE	-	-	-	-	-	-
	HEMA	-	-	-	-	-	-
	AO1-DEM	-	-	-	-	-	-
	MO1-EP	-	-	-	-	-	-
	ZEHA	-	-	-	-	-	-
重合禁止禁止剤	SA	-	-	-	-	-	-
	MEHQ	-	-	-	-	-	-
	DBU	5	5	-	-	-	-
	DMAP	-	-	-	-	-	-
	ピリジン	-	-	5	-	-	-
	1,2-ジメチルイミダゾール	-	-	-	5	-	-
	トリエチルミン	-	-	-	-	5	-
	DABCO	-	-	-	-	-	5
	変換反応時間	90	90	90	90	90	90
	重量平均分子量	6200	6300	7400	7100	7600	7700
エチレン性不飽和基当量	2013	1702	4026	2464	2144	2063	
変換率	82%	67%	41%	67%	77%	80%	
酸価	61.7	70.5	61.7	61.7	61.7	61.7	
ブロッキングソシアナト基当量	413	1140	413	413	413	413	
ヒドロキシ基当量	1651	1140	1651	1651	1651	1651	
保存安定性	12%	16%	8%	11%	13%	15%	

\* 1 : モノマーの合計100モルに対するモル数  
 \* 2 : モノマーの合計100質量部に対する質量部

[表1-2]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
		比較 合成例 1	比較 合成例 2	比較 合成例 3	比較 合成例 4
比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 3	比較例 4
比較 合成例 1	比較 合成例 2	比較 合成例 3	比較 合成例 4	比較 合成例 3	比較 合成例 4
共重合体	モノマー	20	20	-	18
	m-a	15	15	20	-
	m-pb	15	15	30	14
	m-c	30	30	-	20
	m-d	-	-	10	-
	m-e	20	20	40	48
		100	100	100	100
	合計				
重合禁止禁止剤	付加反応	-	-	10	-
	SA	-	-	10	-
	MEHQ	0.2	0.2	0.2	-
	DBU	1	5	-	-
	DMAP	-	-	5	-
塩基性触媒	ピリジン	-	-	-	-
	1,2-ジメチルイミダゾール	-	-	-	-
	トリエチルアミン	-	-	-	-
	DABCO	-	-	-	-
変換反応時間		180	90	90	-
重量平均分子量		6800	10500	11400	6700
エチレン性不飽和基当量		7503	6114	1233	0
変換率		22	27	54	-
酸価		62.5	61.7	35.1	55.7
プロクイソシアナト基当量		413	413	2465	528
ヒドロキシ基当量		1651	1651	1233	1510
保存安定性		22%	35%	18%	1%
	単位				
	pKa				
	質量部*2				
	mol*1				
	分				
	g/mol				
	%				
	KOHmg/g				
	g/mol				
	g/mol				

\* 1 : モノマーの合計100モルに対するモル数

\* 2 : モノマーの合計100質量部に対する質量部

[0234] 表1及び2に記載の化合物としては、それぞれ以下のものを使用した。

MAA : メタクリル酸 (株式会社クラレ)

AOI-MDE : カレンズ (商標) AOI-MDE、2- [(リンゴ酸ジエチル)カルボニルアミノ]エチルアクリレート (株式会社レゾナック)

AOI-DEM : カレンズ (商標) AOI-DEM、2-イソシアナトエチルアクリレートとマロン酸ジエチルとの反応生成物 (マロン酸-2- [[ [1-オキソ-2-プロペニル]オキシ]エチル]アミノ]カルボニル]-1, 3ジエチルエステル、株式会社レゾナック)

MOI-BP : カレンズ (商標) MOI-BP、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 (株式会社レゾナック)

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (株式会社日本触媒)

2EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート (東亜合成株式会社)

SA : 無水コハク酸 (新日本理化株式会社)

DBU : 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン (サンアプロ株式会社)

DMAP : 4-ジメチルアミノピリジン (関東化学株式会社)

ピリジン (関東化学株式会社)

1, 2-ジメチルイミダゾール (東京化成工業株式会社)

トリエチルアミン (関東化学株式会社)

DABCO : 1, 4-ジアザビシクロ [2. 2. 2] オクタン (関東化学株式会社)

[0235] [保存安定性の評価]

20 mLのサンプル瓶に、実施例1で得られた変性樹脂組成物を10 mL測りとり、密閉して5℃条件下で3か月保管した。保管後のサンプルの重量平均分子量を測定し、以下の式に従って重量平均分子量の増加率を算出した。実施例2~6及び比較例1~3で得られた変性樹脂組成物並びに比較例4で得られた樹脂組成物についても同様に重量平均分子量の増加率を算出した。重量平均分子量の増加率を表1に示す。増加率が20%以内であると、保

存安定性が良好である。

重量平均分子量の増加率 (%) = [ (保管後の重量平均分子量 - 保管前の重量平均分子量) / 保管前の重量平均分子量 ] × 100

[0236] [実施例 7 ~ 12、比較例 5 ~ 8]

実施例 1 ~ 6 及び比較例 1 ~ 3 の変性樹脂組成物、及び比較例 4 の樹脂組成物を用いて、表 2 に示す合成例 1 ~ 6 の共重合体 (A) と変性共重合体 (A2) との混合物若しくは比較合成例 1 ~ 3 の共重合体 (cA) と変性共重合体 (cA2) との混合物又は比較合成例 4 の共重合体 (cA)、塩基性触媒、反応性希釈剤 (D) としてのジペンタエリスリトールペンタアクリレート (東亜合成株式会社)、光重合開始剤 (E) としての 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル] -, - 1 - (O - アセチルオキシム) (チバ・ジャパン社)、溶剤 (C) としてのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルの混合物 (それぞれ 338 質量部、及び 257 質量部)、及び着色剤 (F) としての Valifast Blue 2620 (フタロシアニン系染料、オリエント化学工業株式会社) を、それぞれ表 2 に示す割合で混合し、実施例 7 ~ 12、及び比較例 5 ~ 8 の感光性着色組成物を調製した。

[0237] 表 2 に示す共重合体 (A) と変性共重合体 (A2) との混合物若しくは共重合体 (cA) と変性共重合体 (cA2) との混合物、又は共重合体 (cA) の配合量には、溶剤の量は含まれない。表 2 に示す溶剤 (C) の配合量は、合成例 1 ~ 6、及び比較合成例 1 ~ 4 で得られた変性樹脂組成物又は樹脂組成物に含まれる溶剤の量と、感光性着色組成物の調製時に添加した溶剤の量とを合算した値である。

[0238]

[表2-1]

表2

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
変性共重合体 (A2) と共重合体 (A) との混合物 又は変性共重合体 (cA2) と共重合体 (cA) との混合物	合成例 1	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
	比較合成例 1	-	-	-	-	-	-
	比較合成例 2	-	-	-	-	-	-
	比較合成例 3	-	-	-	-	-	-
	比較合成例 4	-	-	-	-	-	-
塩基性触媒	DBU	-	-	-	-	-	-
	DMAP	5	5	-	-	-	-
	ピリジン	-	-	5	-	-	-
	1,2-ジイソプロピルイミダゾリウム	-	-	-	5	-	-
	トリエチルアミン	-	-	-	-	5	-
	DABCO	-	-	-	-	-	5
反応性希釈剤 (D)	100	100	100	100	100	100	
光重合開始剤 (E)	5	5	5	5	5	5	
溶剤 (C)	595	595	595	595	595	595	
着色剤 (F)	50	50	50	50	50	50	
耐溶剤性 (100°C/2min)	残膜率 (%)	90	92	85	90	89	91
現像性	溶解性	1	2	1	1	1	1
	密着性 (μm)	5	10	5	7	6	8

[表2-2]

(表2の続き)

		比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
変性共重合体 (A2) と共重合体 (A) との混合物 又は変性共重合体 (cA2) と共重合体 (cA) との混合物	合成例 1	-	-	-	-
	合成例 2	-	-	-	-
	合成例 3	-	-	-	-
	合成例 4	-	-	-	-
	合成例 5	-	-	-	-
	合成例 6	-	-	-	-
	比較合成例 1	100	-	-	-
	比較合成例 2	-	100	-	-
	比較合成例 3	-	-	100	-
共重合体 (cA)	比較合成例 4	-	-	-	100
塩基性触媒	DBU	1	5	-	-
	DMAP	-	-	5	-
	ピリジン	-	-	-	-
	1,2-ジメチルイミダゾール	-	-	-	-
	トリエチルアミン	-	-	-	-
	DABCO	-	-	-	-
反応性希釈剤 (D)	100	100	100	100	
光重合開始剤 (E)	5	5	5	5	
溶剤 (C)	595	595	595	595	
着色剤 (F)	50	50	50	50	
耐溶剤性 (100°C20min)	残膜率 (%)	81	83	91	85
現像性	溶解性	1	1	3	3
	密着性 (μm)	7	6	16	30

[0239] [耐溶剤性の評価]

耐溶剤性は、残膜率により評価した。

[0240] (残膜率)

実施例 7 ~ 12、及び比較例 5 ~ 8 の感光性着色組成物をそれぞれ、縦 5 cm、横 5 cm の平面視正方形のガラス基板（無アルカリガラス基板）上に、露光後の厚さが 2.5 μm となるようにスピンコート法により塗布し、塗布膜を形成した。次いで、100°C で 3 分間加熱することにより塗布膜中の溶剤 (C) を揮発させて除去した。

[0241] 次に、塗布膜に波長 365 nm の紫外線をエネルギー線量 100 mJ / cm<sup>2</sup> で照射して露光し、露光部分を光硬化させた。その後、100°C で 20 分

間ベーキング処理を行うことにより塗布膜を硬化させて硬化膜とした。作製した硬化膜の厚さを段差計で測定した。この時の厚さをXとした。

[0242] その後、作製した硬化膜を20gのプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に23℃で15分間浸漬した。浸漬後の塗布膜を40℃で30分間真空乾燥した後、塗布膜の厚さを段差計で測定した。この時の厚さをYとした。

[0243] 以下の式により、PGMEA浸漬前の硬化膜の厚さXに対する、PGMEA浸漬後の硬化膜の厚さYの割合を残膜率として算出し、硬化膜の耐溶剤性を評価した。すなわち、残膜率が100%に近いほど、硬化膜の耐溶剤性は良好である。評価としては、残膜率80%以上を合格ラインとした。硬化膜の残膜率を表2に示す。

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

[0244] 表2に示すように、実施例7～12の樹脂組成物の硬化膜は、PGMEA浸漬後の残膜率（%）が85%以上であり、ベーキング処理の温度が100℃という低温であっても耐溶剤性が良好であった。

[0245] [現像性の評価]

現像性は、硬化膜の溶解性と密着性により評価した。

[0246] (溶解性)

露光後の厚さが1.5μmとなるようにスピンコート法により、実施例7～12、及び比較例5～8で調製した感光性着色組成物を、それぞれ5cm角のガラス基板（無アルカリガラス基板）上に塗布した（塗布工程）。感光性着色組成物を塗布したガラス基板を、100℃で3分間加熱することにより溶剤を揮発させて、塗布膜を乾燥させた（プリベーク工程）。

[0247] 次に、超高压水銀ランプを用いて100mJ/cm<sup>2</sup>の光を、乾燥させた塗布膜の表面に、フォトマスクを介して照射した（露光工程）。露光工程は、フォトマスクを塗布膜から100μm離間させた位置に設置して行った。フォトマスクとしては、幅3～100μmのラインアンドスペースパターンを有するものを用いた。次に、セミクリーンDL-A10現像液（横浜油脂工

業社) (300倍希釈)を、温度23℃、圧力0.1MPaの条件で、塗布膜の表面に60秒間噴霧することにより、未露光部を除去した(現像工程)。現像液を噴霧した際の塗布膜の溶解形態を観察し、以下の基準により溶解性を評価した。結果を表2に示す。

1:未露光部に残渣がなく、現像液中に粉は見られず、パターン形状が良好である

2:未露光部に残渣はないが、現像液中に粉が見られ、パターン形状が比較的良好である

3:未露光部に残渣が残り、パターン形状が欠けた箇所がある

4:露光部において膜が剥れ、パターンが残らない

#### [0248] (密着性)

現像工程後の塗布膜を有するガラス基板を、100℃の乾燥機中に30分間静置することにより、塗布膜を熱硬化させて(ポストベーク工程)、着色パターンを得た。このようにして得られた着色パターンをマイクروسコープを用いて観察し、現像できた最小ライン幅(最小現像寸法( $\mu\text{m}$ ))により密着性を評価した。結果を表2に示す。

#### 産業上の利用可能性

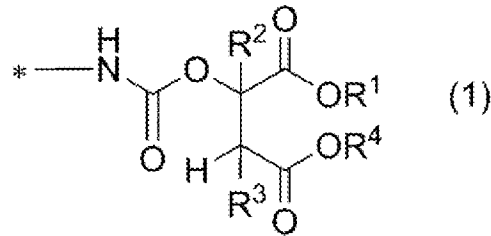
[0249] 本開示によれば、現像性の向上に寄与し、優れた耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を与える感光性樹脂組成物が提供される。また、本開示によれば、耐溶剤性に優れた樹脂硬化膜からなる着色パターンを有するカラーフィルターを具備する画像表示素子が提供される。感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物は、透明膜、保護膜、絶縁膜、オーバーコート、フォトスペーサー、ブラックマトリックス、ブラックカラムスペーサー、カラーフィルター用のレジストなどの材料として好ましく用いることができる。

## 請求の範囲

[請求項1]

共重合体 (A) と、  
 塩基性触媒 (B) と、  
 溶剤 (C) と、  
 を含有する樹脂組成物であって、  
 前記共重合体 (A) が、  
 酸基を有する構造単位 (a) と、  
 下記式 (1) で表される基を有する構造単位 (pb) と、  
 を含有する共重合体であり、  
 前記塩基性触媒 (B) は、25℃における pKa (酸性度定数) が、  
 4 ~ 12 である塩基性触媒である樹脂組成物。

[化1]



(式 (1) 中、R<sup>1</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1~20の炭化水素基であり、\*は構造単位 (pb) から式 (1) の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[請求項2]

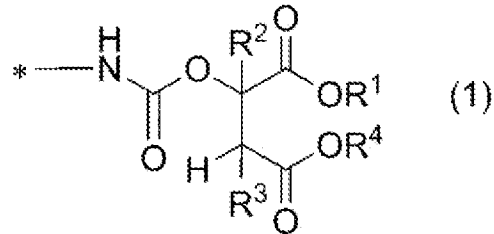
変性共重合体 (A2) と、  
 塩基性触媒 (B) と、  
 溶剤 (C) と、  
 を含有する変性樹脂組成物であって、  
 前記変性共重合体 (A2) が、  
 酸基を有する構造単位 (a) と、  
 下記式 (1) で表される基を有する構造単位 (pb) と、  
 下記式 (1-1) 又は下記式 (1-2) で表される基を有する構造

単位 (b) と、

を含有し、

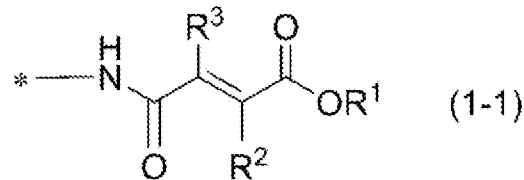
前記塩基性触媒 (B) は、25℃における pKa (酸性度定数) が、4～12 である塩基性触媒である変性樹脂組成物。

[化2]



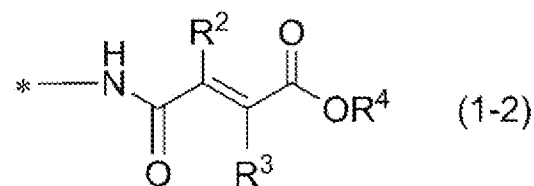
(式 (1) 中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>4</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、\* は構造単位 (pb) から式 (1) の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[化3]



(式 (1-1) 中、R<sup>1</sup> は、水素原子又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、\* は構造単位 (b) から式 (1-1) の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[化4]



(式 (1-2) 中、R<sup>2</sup> 及び R<sup>3</sup> は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数 1～20 の炭化水素基であり、R<sup>4</sup> は、水素原子又は炭素

原子数 1 ~ 20 の炭化水素基であり、\*は構造単位 (b) から式 (1-2) の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[請求項3] 前記塩基性触媒 (B) が、ピリジン及びピリジン誘導体、並びにイミダゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1つである、請求項2に記載の変性樹脂組成物。

[請求項4] 前記塩基性触媒 (B) が、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、1,2-ジメチルイミダゾール、トリエチルアミン、及び1,4-ジアザビシクロ [2.2.2] オクタンから選ばれる少なくとも1つである、請求項2に記載の変性樹脂組成物。

[請求項5] 前記変性共重合体 (A2) のエチレン性不飽和基当量が、300~10000 g/mol である、請求項2に記載の変性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項2又は5に記載の変性樹脂組成物と、  
反応性希釈剤 (D) と、  
光重合開始剤 (E) と、  
を含有する感光性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項2又は5に記載の変性樹脂組成物と、  
反応性希釈剤 (D) と、  
光重合開始剤 (E) と、  
着色剤 (F) と、  
を含有する、感光性着色組成物。

[請求項8] 請求項6に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜。

[請求項9] 請求項7に記載の感光性着色組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜。

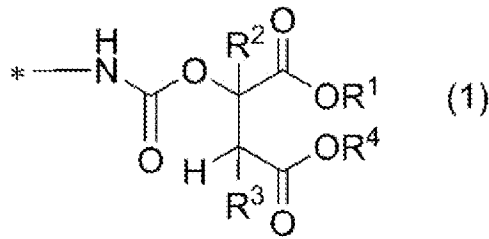
[請求項10] 請求項7に記載の感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンを有するカラーフィルター。

[請求項11] 請求項10に記載のカラーフィルターを具備する画像表示素子。

[請求項12] 共重合体 (A) と、塩基性触媒 (B) と、溶剤 (C) と、を含有する樹脂組成物を調製する工程 (I) を有し、  
前記共重合体 (A) が、

酸基を有する構造単位 (a) と、  
 下記式 (1) で表される基を有する構造単位 (pb) と、  
 を含有する共重合体であり、  
 前記塩基性触媒 (B) は、25℃における pKa (酸性度定数) が  
 、4～12である塩基性触媒である樹脂組成物の製造方法。

[化5]



(式 (1) 中、R<sup>1</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数1～20の炭化水素基であり、\*は構造単位 (pb) から式 (1) の基を除いた残基との連結部位を表す。)

[請求項13]

請求項12に記載の製造方法により得られた樹脂組成物を50～100℃の条件下で、30～300分間保持する加熱工程 (11) を有し、

前記加熱工程 (11) において、前記共重合体 (A) を変性共重合体 (A2) に変換し、

前記変性共重合体 (A2) が、  
 酸基を有する構造単位 (a) と、

下記式 (1) で表される基を有する構造単位 (pb) と、

下記式 (1-1) 又は下記式 (1-2) で表される基を有する構造単位 (b) と、

を含有する変性樹脂組成物の製造方法。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2024/013400****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08L 101/02**(2006.01)i; **C08F 2/50**(2006.01)i; **C08F 8/00**(2006.01)i; **C08F 220/34**(2006.01)i; **C08F 265/02**(2006.01)i;  
**C08K 5/16**(2006.01)i; **C08L 33/14**(2006.01)i; **G02B 5/20**(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i

FI: C08L101/02; C08K5/16; C08F220/34; C08L33/14; C08F8/00; C08F265/02; C08F2/50; G02B5/20 101; G03F7/004 501

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/02; C08F2/50; C08F8/00; C08F220/34; C08F265/02; C08K5/16; C08L33/14; G02B5/20; G03F7/004

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 1971-2024  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2023-74384 A (RESONAC CORPORATION) 29 May 2023 (2023-05-29) entire text	1-13
A	WO 2023/063022 A1 (RESONAC CORPORATION) 20 April 2023 (2023-04-20) entire text	1-13
A	WO 2022/145298 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 07 July 2022 (2022-07-07) entire text	1-13
A	JP 2017-49373 A (FUJIFILM CORPORATION) 09 March 2017 (2017-03-09) entire text	1-13

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  
 “D” document cited by the applicant in the international application  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**07 June 2024**

Date of mailing of the international search report

**18 June 2024**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/013400</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2023-74384 A	29 May 2023	(Family: none)	
WO 2023/063022 A1	20 April 2023	TW 202336066	A
WO 2022/145298 A1	07 July 2022	CN 116583498	A
		KR 10-2023-0125816	A
		TW 202241847	A
JP 2017-49373 A	09 March 2017	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/02(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C08F 8/00(2006.01)i; C08F 220/34(2006.01)i; C08F 265/02(2006.01)i; C08K 5/16(2006.01)i; C08L 33/14(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i FI: C08L101/02; C08K5/16; C08F220/34; C08L33/14; C08F8/00; C08F265/02; C08F2/50; G02B5/20 101; G03F7/004 501		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L101/02; C08F2/50; C08F8/00; C08F220/34; C08F265/02; C08K5/16; C08L33/14; G02B5/20; G03F7/004		
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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2023-74384 A (株式会社レゾナック) 29.05.2023 (2023-05-29) 全文	1-13
A	WO 2023/063022 A1 (株式会社レゾナック) 20.04.2023 (2023-04-20) 全文	1-13
A	WO 2022/145298 A1 (昭和電工株式会社) 07.07.2022 (2022-07-07) 全文	1-13
A	JP 2017-49373 A (富士フイルム株式会社) 09.03.2017 (2017-03-09) 全文	1-13
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に 公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若し くは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を 付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の 後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵 触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引 用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性 又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献 との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がな いと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 07.06.2024	国際調査報告の発送日 18.06.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  尾立 信広 4W 8380  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号  
PCT/JP2024/013400

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2023-74384 A	29.05.2023	(ファミリーなし)	
WO 2023/063022 A1	20.04.2023	TW 202336066 A	
WO 2022/145298 A1	07.07.2022	CN 116583498 A	
		KR 10-2023-0125816 A	
		TW 202241847 A	
JP 2017-49373 A	09.03.2017	(ファミリーなし)	