

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月29日(29.06.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/119900 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/038 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/040995

(22) 国際出願日: 2022年11月2日(02.11.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2021-207178 2021年12月21日(21.12.2021) JP

(71) 出願人: 株式会社 レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 原 司 (HARA Tsukasa); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND COLOR FILTER

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物およびカラーフィルター

(57) Abstract: Provided is a photosensitive resin composition which has excellent developability and favorable low-temperature curability, and which can be used to form a cured resin film having sufficient hardness and solvent resistance. This photosensitive resin composition contains a resin (A), a reactive diluent (B), a photopolymerization initiator (C), and a solvent (D). The resin (A) contains a structural unit (a-1) having at least one group selected from the group consisting of an active methylene group and an active methine group, a structural unit (a-2) having a group that reacts due to the action of light and/or heat, and a structural unit (a-3) having an acid group.

(57) 要約: 優れた現像性と良好な低温硬化性を有し、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる感光性樹脂組成物を提供する。本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂(A)と、反応性希釈剤(B)と、光重合開始剤(C)と、溶剤(D)と、を含む。前記樹脂(A)が、活性メチレン基及び活性メチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する構成単位(a-1)と、光および/または熱の作用により反応する基を有する構成単位(a-2)と、酸基を有する構成単位(a-3)と、を含有する。

WO 2023/119900 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物およびカラーフィルター

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、感光性着色組成物、樹脂硬化膜、カラーフィルターおよび画像表示素子に関する。

本願は、2021年12月21日に、日本に出願された特願2021-207178号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 従来、ディスプレイなどの画像表示素子として、カラーフィルターが備えられているものがある。カラーフィルターは、通常、基板上で樹脂組成物を200℃超の温度でベーキングして硬化させる方法を用いて形成されている。

近年、ディスプレイのフレキシブル化、ウェアラブル化に伴って、基板材料において、ガラスから樹脂などの有機系素材への切り替えが進められている。また、より一層、高輝度および高コントラストの画像表示素子を実現するために、カラーフィルターに使用する着色剤において、顔料から染料および／または蛍光化合物及び量子ドット等の材料への切り替えが進められている。

[0003] 従来、カラーフィルターの材料として使用される樹脂組成物として、例えば、特許文献1に記載されたものがある。

特許文献1には、光硬化性化合物(A)、結合剤樹脂(B)、光開始剤(D)、および溶剤(E)を含む着色光硬化性樹脂組成物が開示されている。光硬化性化合物(A)は、カルボキシ基含有ジペンタエリスリトールペンタアクリレートである。結合剤樹脂(B)は、主鎖構造にテトラヒドロピラン構造又はテトラヒドロフラン構造のうちの1つ以上を含む。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2015-184675号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 基板材料として使用される有機系素材は、ガラスと比較して耐熱性に劣る。また、カラーフィルターの着色剤として使用される染料は、顔料と比較して耐熱性に劣る。これらのことから、カラーフィルターの材料として使用される樹脂組成物においては、硬化させるための加熱温度を低下させることが望まれている。具体的には、基板材料および着色剤の材料の耐熱性に合わせて、カラーフィルターの材料である樹脂組成物を硬化させるための加熱温度を80～150℃にすることが要求される場合がある。

[0006] しかしながら、従来の樹脂組成物は、硬化させるための加熱温度を低くすると、十分な硬度および耐溶剤性を有する硬化物が得られなかった。

硬度が不十分な硬化物からなるカラーフィルターは、傷付きやすい。このため、カラーフィルターを備える画像表示素子において、カラーフィルターの傷に起因する表示不良が生じる恐れがある。また、画像表示素子に備えられるカラーフィルターにおいては、色再現性を高めるために、カラーフィルターの材料として使用する樹脂組成物における着色剤の含有量を多くする傾向がある。塗料は、顔料と比較して溶剤に対する溶解性が高い。このため、カラーフィルターの耐溶剤性が不十分であると、カラーフィルターに含まれる塗料が溶剤中に溶出して、カラーフィルターの色度に変化する恐れがあった。

[0007] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、優れた現像性と良好な低温硬化性を有し、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる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を目的とする。

また、本発明は、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなり、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を提供することを目的とする。また、本発明は、本発明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し、十分な硬度および耐溶剤性を有するカラーフィルターを提供することを目

的とする。さらに、本発明は、このカラーフィルターを具備する画像表示素子を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は以下の態様を含む。

[1] 樹脂(A)と、
反応性希釈剤(B)と、
光重合開始剤(C)と、
溶剤(D)と、

を含み、前記樹脂(A)が、活性メチレン基及び活性メチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する構成単位(a-1)と、光および/または熱の作用により反応する基を有する構成単位(a-2)と、酸基を有する構成単位(a-3)と、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

[2] 前記構成単位(a-2)が、エポキシ基、シリル基、ブロックイソシアナト基、イソシアナト基、水酸基、メルカプト基、オキセタニル基、アミノ基、フリル基、マレイミド基、オキサゾリジニル基、オキサゾリル基、ホルミル基、ニトロ基、ハロゲン基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する構成単位である[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 前記構成単位(a-2)が、エポキシ基を有する構成単位(a-2-1)、シリル基を有する構成単位(a-2-2)、またはブロックイソシアナト基を有する構成単位(a-2-3)である[2]に記載の感光性樹脂組成物。

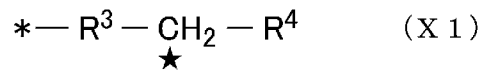
[4] 前記樹脂(A)の酸価が、10~300KOHmg/gである、[1]~[3]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[5] 前記樹脂(A)の全構成単位中、
前記構成単位(a-1)が2~80モル%であり、
前記構成単位(a-2)が2~80モル%である、[1]~[4]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

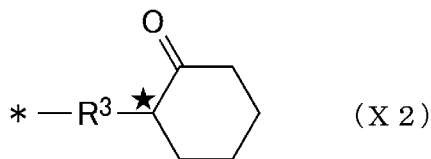
[6] 前記樹脂 (A) が、その他の構成単位 (a-4) をさらに含有する、[1] ~ [5] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[7] 前記構成単位 (a-1) が、下記式 (X1) または (X2) で表される構造を有する構成単位である、[1] ~ [6] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[化1]

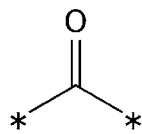


[化2]

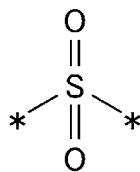


(式 (X1)、(X2) 中、 R^3 は、下記式 (8) ~ (10) のいずれかで表される 2 価の基を表す。 R^4 は、シアノ基 ($-\text{CN}$)、ニトロ基 ($-\text{NO}_2$)、下記式 (11)、又は下記式 (12) で表される基を表す。* は結合部位を表す。 \star は活性メチレン炭素または活性メチン炭素を示す。)

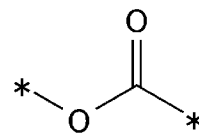
[化3]



(8)

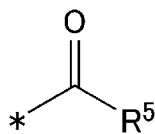


(9)

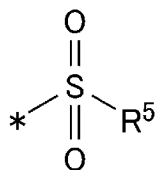


(10)

[化4]



(11)



(12)

(式 (8) ~ 式 (12) 中、* は結合部位を表す。式 (11) 及び式 (12)

) 中、 R^5 は、水素原子、又は、ヘテロ原子を含有してもよい炭素数1～24の炭化水素基を表す。)

[8] 前記構成単位(a-1)が有する、前記式(X1)および前記式(X2)中、 R^3 が式(8)または式(10)で表される2価の基であり、 R^4 が式(11)で示される基である[7]に記載の感光性樹脂組成物。

[9] 前記樹脂(A)の重量平均分子量が、1000～50000であり、

前記樹脂(A)の分子量分布(M_w/M_n)が、1.3～3.0である、
[1]～[8]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[10] 前記溶剤(D)を除く成分の合計100質量部に対して、
前記樹脂(A)を10質量部～85質量部含有し、
前記反応性希釈剤(B)を10質量部～85質量部含有し、
前記光重合開始剤(C)を0.1質量部～30質量部含有し、
前記溶剤(D)を30質量部～1000質量部含有する、[1]～[9]
のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[11] [1]～[10]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物と
着色剤(E)と、
を含む感光性着色組成物。

[12] 前記溶剤(D)を除く成分の合計100質量部に対して、
前記樹脂(A)を10質量部～85質量部含有し、
前記反応性希釈剤(B)を10質量部～85質量部含有し、
前記光重合開始剤(C)を0.1質量部～30質量部含有し、
前記溶剤(D)を30質量部～1000質量部含有し、
し、

前記着色剤を(E)4質量部～85質量部含有する、[11]に記載の感光性着色組成物。

[13] [1]～[10]のいずれか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。

[14] [11] 又は [12] のいずれか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。

[15] [14] に記載のカラーフィルターを具備する画像表示素子。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた現像性と良好な低温硬化性を有し、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を提供できる。

また、本発明によれば、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物からなり、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を提供できる。また、本発明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し、十分な硬度および耐溶剤性を有するカラーフィルターを提供できる。さらにこのカラーフィルターを具備する画像表示素子を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施形態のカラーフィルターの一例を示した概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の感光性樹脂組成物、感光性着色組成物、樹脂硬化膜、カラーフィルターおよび画像表示素子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のみに限定されるものではない。

本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は、メタクリル酸及びアクリル酸から選択される少なくとも1種を意味し、「(メタ)アクリレート」は、メタクリレート及びアクリレートから選択される少なくとも1種を意味し、「(メタ)アクリロイル」は、メタクリロイル及びアクリロイルから選択される少なくとも1種を意味する。

[0012] <感光性樹脂組成物>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、樹脂(A)と反応性希釈剤(B)と光重合開始剤(C)と溶剤(D)とを含む。

[0013] [樹脂(A)]

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる樹脂(A)は、活性メチレン基

及び活性メチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の構成単位（a-1）（以下、単に「構成単位（a-1）」とも言う。）と、光および／または熱の作用により反応する基を有する構成単位（a-2）（以下、単に「構成単位（a-2）」とも言う。）と、酸基を有する構成単位（a-3）（以下、単に「構成単位（a-3）」とも言う。）と、を有する。樹脂（A）は、必要に応じて含有される構成単位（a-4）を有してもよく、それぞれの繰り返し数および結合順序は特に限定されない。

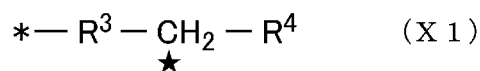
[0014] [構成単位（a-1）]

本実施形態にかかる構成単位（a-1）は、活性メチレン基及び活性メチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する構成単位である。樹脂（A）が、構成単位（a-1）を有することにより、感光性樹脂組成物が低温硬化性の良好なものとなると共に、感光性樹脂組成物を低温硬化させた場合でも、形成された樹脂硬化膜が十分な硬度および耐溶剤性、現像性を有するものとなる。構成単位（a-1）が有する活性メチレン基又は活性メチン基は、容易にメチレン基の水素原子が脱離し、樹脂の架橋反応を進行させる。例えば、アセト酢酸エステルの2つのカルボニル間のメチレン結合は活性であり、容易に水素引抜き反応を生ずる他、よく知られているようにアセト酢酸エステルは典型的なケト-エノール互変異性を示し、光硬化に関係することも考えられる。なお、本実施形態における活性メチレン基及び活性メチン基とは、カルボニル基の炭素原子、スルホニル基の硫黄原子、シアノ基、ニトロ基のいずれかと両端が結合しているメチレン基、メチン基をいう。

[0015] <活性メチレン基を有する構造>

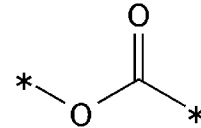
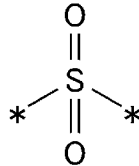
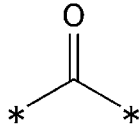
活性メチレン基を有する構造としては、例えば、下記式（X1）を有する構造が挙げられる。R³とR⁴に結合しているメチレン基が、活性メチレン基である。

[0016] [化5]



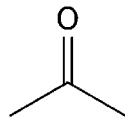
[0017] (式 (X1)、 R^3 は、下記式 (8) ~ (10) のいずれかで表される2価の基を表す。 R^4 は、シアノ基 ($-CN$)、ニトロ基 ($-NO_2$)、下記式 (11)、又は下記式 (12) で表される基を表す。*は結合部位を表す。★は活性メチレン炭素を示す。)

[0018] [化6]

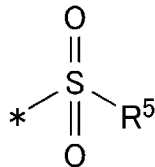
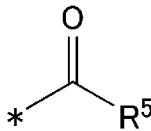


(8)

(9)



[0019] [化7]



(11)

(12)

[0020] (式 (8) ~ 式 (12) 中、*は結合部位を表す。式 (11) 及び式 (12) 中、 R^5 は、水素原子、又は、ヘテロ原子を含有してもよい炭素数1~24の炭化水素基を表す。)

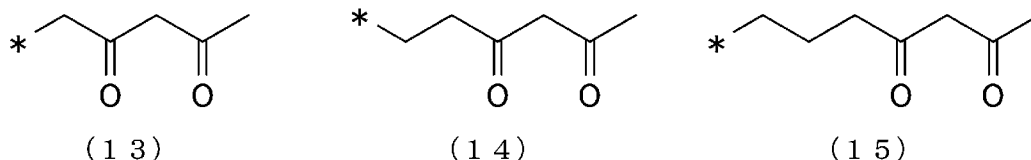
[0021] 式 (X1) が有する R^3 の中でも、感光性樹脂組成物としての低温硬化性が良好であり、カラーフィルターに求められる物性に優れる観点から、式 (8) および式 (10) のいずれかで表される2価の基が好ましく、式 (10) で表される2価の基がより好ましい。

[0022] 式 (X1) が有する R^4 の中でも、感光性樹脂組成物としての低温硬化性が良好であり、カラーフィルターに求められる物性に優れる観点から、式 (11) および式 (12) が好ましく、式 (11) がより好ましい。

[0023] 式 (X1) 中の R^4 は、上記式 (11)、又は上記式 (12) で表される基を表す場合、式 (11) および式 (12) 中の R^5 が示す、ヘテロ原子を含有

してもよい炭素数 1～24 の炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ヘキソキシ基、シクロヘキソキシ基、下記式 (13)～式 (15) で表される基などが挙げられる。

[0024] [化8]



[0025] (式 (13)～式 (15) 中、*は結合部位を表す。)

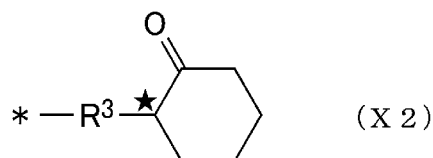
[0026] 中でも、ヘテロ原子を含有してもよい炭素数 1～24 の炭化水素基として、炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～3 のアルキル基がさらに好ましい。

[0027] R^5 としては、低温硬化性が良好であり、カラーフィルターに求められる物性に優れる観点から、水素原子および炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、水素原子および炭素数 1～3 のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基がさらに好ましい。

[0028] <活性メチン基を有する構造>

活性メチン基を有する構造としては、例えば、下記式 (X2) を有する構造が挙げられる。 R^3 とシクロヘキサン環に結合しているメチン基が活性メチン基である。

[0029] [化9]



[0030] (式 (X2) 中、*は結合部位を表す。★は活性メチン炭素を示す。 R^3 の定義や好ましい範囲は、式 (X1) と同様である。)

[0031] 本実施形態にかかる構成単位 (a-1) は、樹脂 (A) の全構成単位中、2～80 モル%であることが好ましく、105～70 モル%であることがよ

り好ましく、4010～65モル%であることがさらに好ましい。構成単位 (a-1) の含有量が2モル%以上であると、樹脂 (A) を含む樹脂組成物を原料として用いた感光性樹脂組成物は、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる低温硬化性の良好なものとなる。構成単位 (a-1) の含有量が80モル%以下であると、全構成単位中の官能基を有する構成単位 (a-2)、(a-3) の含有量を十分に確保できる。

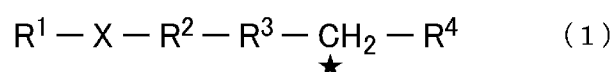
[0032] 樹脂 (A) への構成単位 (a-1) の導入方法としては、エチレン性不飽和基と、活性メチレン基及び活性メチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基とを有するモノマー (ma-1) (以下、単に「モノマー (ma-1)」ともいう。) を他のエチレン性不飽和基含有モノマーと共重合することにより導入する方法や、樹脂 (A) の前駆体を重合した後に活性メチレン基または活性メチン基を導入して樹脂 (A) とする方法が挙げられる。後者の方法としては、例えば、ヒドロキシ基を有する樹脂 (A) の前駆体を重合し、前駆体のヒドロキシ基と4-メチレンオキサタン-2-オン等のジケテンと反応させることにより、活性メチレン基を導入した樹脂 (A) を得ることができる。

樹脂 (A) への構成単位 (a-1) の導入方法は、上記に制限されるものではない。

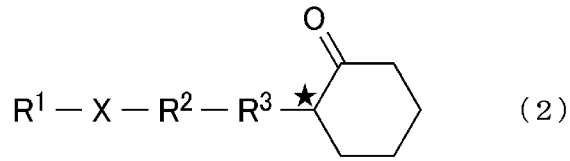
[0033] モノマー (ma-1) は、エチレン性不飽和基と、活性メチレン基及び活性メチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基とを有する化合物であれば、特に限定されない。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、(メタ) アクリロイルオキシ基等が挙げられる。中でも、樹脂 (A) を得るための重合容易性の観点から、(メタ) アクリロイルオキシ基が好ましい。

[0034] モノマー (ma-1) として、例えば、下記式 (1) または (2) で表される化合物が挙げられる。

[0035] [化10]

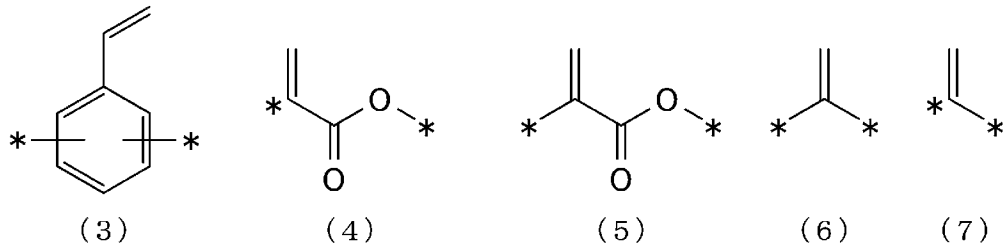


[0036] [化11]



[0037] (式(1)、(2)中、 R^1 は、水素原子、又は、ヘテロ原子を含有してもよい炭素数1~24の炭化水素基を表す。 X は、下記式(3)~(7)のいずれかで表される2価の基を表す。 R^2 は、単結合、又は、炭素数1~20の2価の炭化水素基を表す。 R^3 および R^4 の定義や好ましい範囲は、式(X1)および式(X2)のものと同様である。 \star は活性メチレン炭素または活性メチン炭素を示す。)

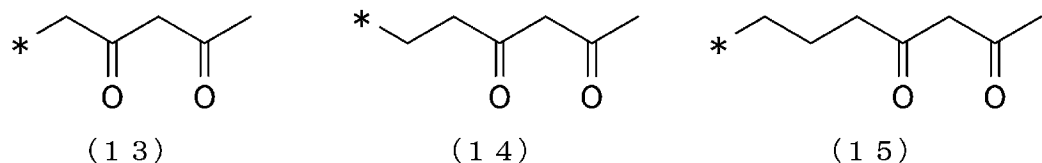
[0038] [化12]



[0039] (式(3)~(7)中、 \star は結合部位を表す。)

[0040] 式(1)、(2)中、 R^1 が示す、ヘテロ原子を含有してもよい炭素数1~24の炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ヘキソキシ基、シクロヘキソキシ基、下記式(13)~式(15)で表される基などが挙げられる。

[0041] [化13]



[0042] (式(13)~式(15)中、 \star は結合部位を表す。)

[0043] 中でも、ヘテロ原子を含有してもよい炭素数1~24の炭化水素基として

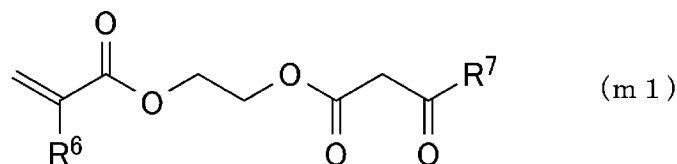
、炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、炭素数 1～6 のアルキル基がより好ましく、炭素数 1～3 のアルキル基がさらに好ましい。

[0044] R¹としては、樹脂 (A) を重合する際の反応容易性の観点から、水素原子および炭素数 1～10 のアルキル基が好ましく、水素原子および炭素数 1～3 のアルキル基がより好ましく、水素原子、メチル基がさらに好ましい。

[0045] 式 (1)、(2) 中、X が示す 2 価の基として、樹脂 (A) を重合する際の反応容易性の観点から、式 (4)、式 (5) で示される基が好ましく、式 (4) で示される基がより好ましい。

[0046] モノマー (m a - 1) として、中でも、樹脂 (A) を重合する際の反応容易性や、樹脂組成物としての低温硬化性、樹脂硬化膜物性の観点から、下記式 (m 1) で示される化合物が好ましい。

[0047] [化14]



[0048] (式 (m 1) 中、R⁶は水素原子又は炭素数 1～2 の炭化水素基を表し、R⁷は水素原子又は炭素原子数 1～10 の炭化水素基を表す。)

[0049] 式 (m 1) 中、R⁶が示す炭素数 1～2 の炭化水素基は、感光性樹脂組成物としての現像性の観点から、好ましくはメチル基又はエチル基であり、より好ましくはメチル基である。

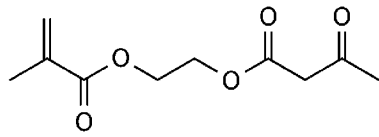
式 (m 1) 中、R⁷が示す炭素原子数 1～10 の炭化水素基は、環構造を有していても良い。感光性樹脂組成物としての低温硬化性の観点からは、R⁷が示す炭化水素基は、炭素原子数 1～4 のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数 1～2 であることがより好ましい。

[0050] 式 (m 1) で示される化合物としては、中でも感光性樹脂組成物としての現像性、樹脂硬化膜としての硬度、耐溶剤性の観点から、R⁶がメチル基、R⁷が炭素原子数 1～4 のアルキル基である化合物が好ましい。

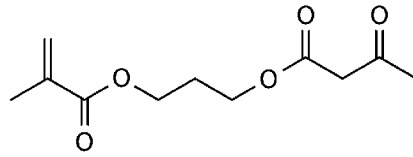
[0051] 前記式 (1) で表される化合物として、具体的には、以下の化合物などが

挙げられる。

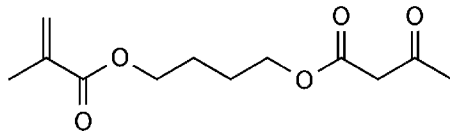
[0052] [化15]



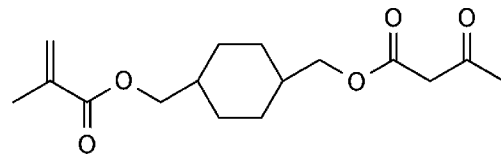
(16)



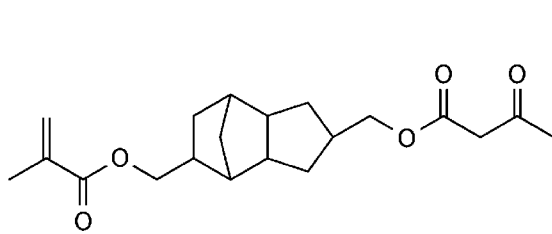
(17)



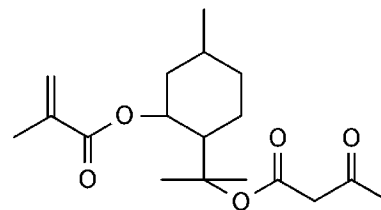
(18)



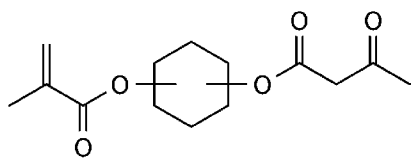
(19)



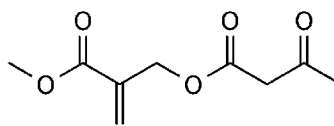
(20)



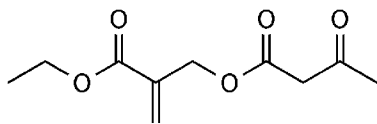
(21)



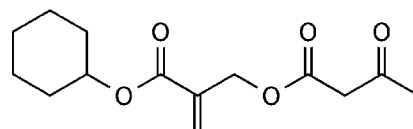
(22)



(23)



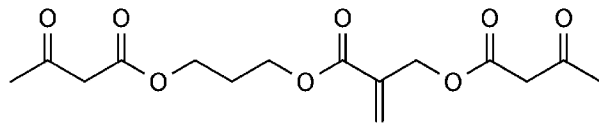
(24)



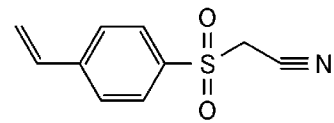
(25)

[0053]

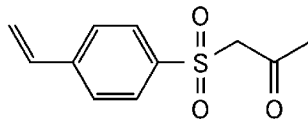
[化16]



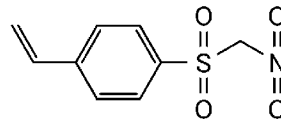
(26)



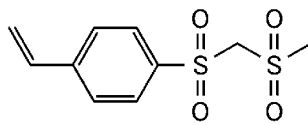
(27)



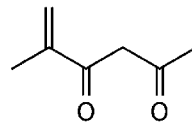
(28)



(29)



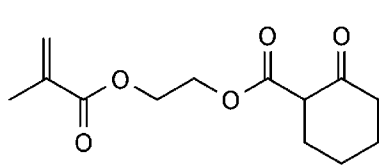
(30)



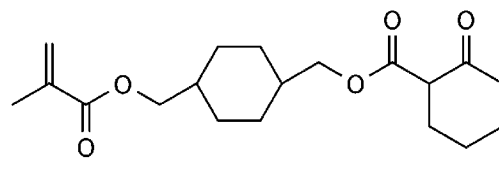
(31)

[0054] 前記式(2)で表される化合物として、具体的には、以下の化合物などが挙げられる。

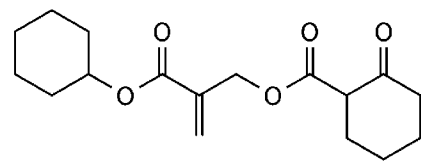
[0055] [化17]



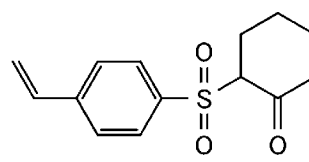
(32)



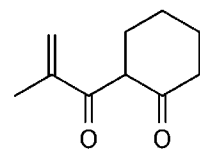
(33)



(34)



(35)



(36)

[0056] 式(16)～(22)、(31)、(32)、(33)及び(36)は、

$\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{CH}-$ を有する化合物であるが、これらの式において $\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{CH}-$ が $\text{H}-\text{CH}_2=\text{CH}-$ に置き換わった化合物も挙げることができる。

[0057] [構成単位 (a-2)]

本実施形態にかかる樹脂 (A) の有する構成単位 (a-2) は、活性メチレン基及び活性メチン基、酸基を含まず、光および/または熱の作用により反応する基を有する。樹脂 (A) に含まれる構成単位 (a-2) は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0058] 本実施形態にかかる樹脂 (A) を含む樹脂組成物を原料として用いた感光性樹脂組成物は、光および/または熱の作用により反応する基を有する構成単位 (a-2) を含有している。このことにより、感光性樹脂組成物は、低温硬化性の良好なものとなる。低温硬化性とは、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる特性の意味である。

[0059] 本実施形態にかかる構成単位 (a-2) が有する官能基は、エポキシ基、シリル基、ブロックイソシアナト基、メルカプト基、イソシアナト基、水酸基、オキセタニル基、アミノ基、フリル基、マレイミド基、オキサゾリジニル基、オキサゾリル基、ホルミル基、ニトロ基、ハロゲン基から選ばれる少なくとも一種である。これらの中でも、熱の作用により反応する官能基が好ましく、 $40^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ の温度条件下で反応する基がより好ましく、 $50^\circ\text{C}\sim 170^\circ\text{C}$ の温度条件下で反応する基がさらに好ましく、 $60^\circ\text{C}\sim 160^\circ\text{C}$ の温度条件下で反応する基が最も好ましい。入手のし易さ及び樹脂 (A) を合成する際の反応性の観点から、エポキシ基を有する構成単位 (a-2-1)、シリル基を有する構成単位 (a-2-2)、ブロックイソシアナト基を有する構成単位 (a-2-3) がより好ましい。

[0060] 本実施形態にかかる構成単位 (a-2) の含有量は、樹脂 (A) の全構成単位中、 $2\sim 80$ モル%であることが好ましく、 $5\sim 60$ モル%であることがより好ましく、 $10\sim 40$ モル%であることがさらに好ましい。構成単位 (a-2) の含有量が2モル%以上であると、樹脂 (A) を含む樹脂組成物

を原料として用いた感光性樹脂組成物は、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる低温硬化性の良好なものとなる。構成単位 (a-2) の含有量が80モル%以下であると、全構成単位中の官能基を有する構成単位 (a-1)、(a-3) の含有量を十分に確保できる。

[0061] 本実施形態にかかる樹脂 (A) への構成単位 (a-2) の導入方法としては、エチレン性不飽和基と、前述の官能基とを有するモノマー (ma-2) (以下、単に「モノマー (ma-2)」ともいう。) を他のエチレン性不飽和基含有モノマーと共重合することにより導入する方法や、樹脂 (A) の前駆体を重合した後、前述の官能基を導入して樹脂 (A) とする方法が挙げられる。

[0062] モノマー (ma-2) は、活性メチレン基及び活性メチン基、カルボキシ基を含まず、エチレン性不飽和基と、前述の官能基とを有する化合物であれば、特に限定されない。エチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、(メタ) アクリロイルオキシ基等が挙げられる。中でも、樹脂 (A) を得るための重合容易性の観点から、(メタ) アクリロイルオキシ基が好ましい。

[0063] モノマー (ma-2) を用いた感光性樹脂組成物としての低温硬化性が良好であり、又はその感光性樹脂組成物の樹脂硬化膜としての硬度や耐溶剤性が良好である観点から、モノマー (ma-2) は、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物 (ma-2-1)、シリル基含有エチレン性不飽和化合物 (ma-2-2)、ブロックイソシアナト基含有エチレン性不飽和化合物 (ma-2-3) であることが好ましい。

[0064] エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物 (ma-2-1) の具体例としては、グリシジル(メタ) アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル(メタ) アクリレート、脂環式エポキシ基を有する(メタ) アクリレートおよびそのラクトン付加物、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ジシクロペンテニル(メタ) アクリレートのエポキシ化物、並びにジシクロペンテニルオキシエ

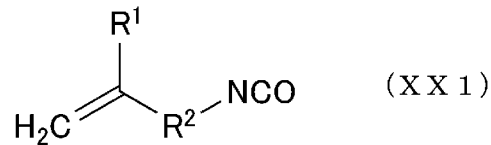
チル（メタ）アクリレートのエポキシ化物等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの中でも、入手のし易さ及び樹脂（A）を合成する際の反応性の観点から、グリシジル（メタ）アクリレート、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、脂環式エポキシ基を有する（メタ）アクリレートが好ましく、グリシジル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0065] シリル基含有エチレン性不飽和化合物（ $m a - 2 - 2$ ）の具体例としては、〔（メタ）アクリロイルオキシ〕メチルトリエトキシシラン、〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチルトリエトキシシラン、〔（メタ）アクリロイルオキシ〕プロピルトリエトキシシラン、〔（メタ）アクリロイルオキシ〕オクチルトリエトキシシラン、〔（メタ）アクリロイルオキシ〕プロピルメチルジエトキシシラン、〔（メタ）アクリロイルオキシ〕エチルメチルジエトキシシラン、〔（メタ）アクリロイルオキシ〕ノニルメチルジエトキシシラン等が挙げられる。これらの中でも、入手のし易さ及び樹脂（A）を合成する際の反応性の観点から、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランが好ましく、3-（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシランがより好ましい。

[0066] ブロックイソシアナト基含有エチレン性不飽和化合物（ $m a - 2 - 3$ ）の具体例としては、エチレン性不飽和結合とブロックイソシアナト基とを有するモノマー等があげられる。前記モノマーとしては、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を、ブロック剤でブロック化した化合物が挙げられる。イソシアネート化合物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。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。上記

したイソシアネート化合物の例としては、下記式 (XX1) で表される化合物を挙げるができる。

[0067] [化18]



[0068] 上記式 (XX1) 中、R¹は、水素原子又はメチル基を示し、R²は、-CO-、-COOR³- (ここで、R³は炭素原子数1~6のアルキレン基である) 又は-COO-R⁴O-CONH-R⁵- (ここで、R⁴は炭素原子数2~6のアルキレン基であり、R⁵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。R²は、好ましくは-COOR³-であり、ここで、R³は、好ましくは炭素原子数1~4のアルキレン基である。

[0069] 上記式 (XX1) 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。また、2-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の等モル (1モル: 1モル) 反応生成物も使用できる。上記した2-ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートのアルキル基としては、エチル基又はn-プロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい。上記した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。

[0070] これらのイソシアネート化合物の中でも、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）アクリレート及びメタクリロイルイソシアネートが好ましく、2-イソシアナトエチル（メタ）アクリレート及び2-イソシアナトプロピル（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0071] イソシアネート化合物における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、 ϵ -カプロラクタム、 δ -バレロラクタム、 γ -ブチロラクタム、 β -プロピオラクタム等のラクタム系；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系；フェノール、クレゾール、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、オキシ安息香酸エステル、チモール、*p*-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系；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系；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系；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系；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系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系；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系；尿

素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系；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ド酸塩系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩系が挙げられる。これらの中でも、入手のし易さ及び樹脂（A）を合成する際の反応性の観点から、ブロック剤が、マロン酸ジエチル、3,5-ジメチルピラゾール及びメチルエチルケトオキシムが好ましい。

- [0072] モノマー（ma-2）の他の具体例として、エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物（ma-2-1）、シリル基含有エチレン性不飽和化合物（ma-2-2）、およびブロックイソシアナト基含有エチレン性不飽和化合物（ma-2-3）以外の化合物としては、2-メルカプトエチル（メタ）アクリレート等のメルカプト基含有エチレン性不飽和化合物；
2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、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）アクリレート等のイソシアナト基含有エチレン性不飽和化合物；
2-ヒドロキシエチル（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、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の水酸基含有エチレン性不飽和化合物；
（3-エチルオキシタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート等のオキシセタニル基含有エチレン性不飽和化合物；
3-（N,N-ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリレート、3-（N,N-ジエチルアミノ）プロピル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有エ

チレン性不飽和化合物；テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のフルリル基含有エチレン性不飽和化合物；

N-（3，4，5，6-テトラヒドロフタルイミド）エチル（メタ）アクリレート、2-マレイミドエチル（メタ）アクリレート、2-ベンジルマレイミドエチル（メタ）アクリレート、2-フェニルマレイミドエチル（メタ）アクリレート等のマレイミド基含有エチレン性不飽和化合物；

2-（2-オキソ-3-オキサゾリジニル）エチル（メタ）アクリレート等のオキサゾリジニル基含有エチレン性不飽和化合物；

2-オキサゾリルエチル（メタ）アクリレート等のオキサゾリル基含有エチレン性不飽和化合物；

ホルミルフェニル（メタ）アクリレート等のホルミル基含有エチレン性不飽和化合物；ニトロプロピル（メタ）アクリレート等のニトロ基含有エチレン性不飽和化合物；

1，1，1-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、2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、1H，1H，5H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、1H，1H，2H，2H-トリデカフルオロオクチル（メタ）アクリレート等のハロゲン基含有エチレン性不飽和化合物；等が挙げられる。

[0073] 〔構成単位（a-3）〕

本実施形態にかかる樹脂（A）の有する構成単位（a-3）は、構成単位（a-1）、構成単位（a-2）以外の構成単位であって、酸基を有する構成単位である。樹脂（A）に含まれる構成単位（a-3）は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0074] 本実施形態にかかる構成単位（a-3）が有する酸基としては、カルボキシ基、ホスホ基（ $-O-P(=O)(OH)_2$ ）、スルホ基（ $-S(=O)_2OH$ ）等が挙げられる。これらの中でも、感光性樹脂組成物としての現像性の観点から、カルボキシ基が好ましい。

[0075] 構成単位（a-3）の含有量は、樹脂（A）の全構成単位中、2～60モ

ル%であることが好ましく、4～40モル%であることがより好ましく、6～30モル%であることがさらに好ましい。構成単位(a-3)の含有量が2モル%以上であると、カルボキシ基を含むことによる効果が十分に得られる。構成単位(a-3)の含有量が60モル%以下であると、構成単位(a-1)、(a-2)の含有量を十分に確保できる。

[0076] 樹脂(A)への構成単位(a-3)の導入方法としては、エチレン性不飽和基と、酸基とを有するモノマー(ma-3)(以下、単に「モノマー(ma-3)」ともいう。)を他のエチレン性不飽和基含有モノマーと共重合することにより導入する方法や、樹脂(A)の前駆体を重合した後に酸基を導入して樹脂(A)とする方法が挙げられる。後者の方法としては、例えば、ヒドロキシ基を有する樹脂(A)の前駆体を重合し、前駆体のヒドロキシ基に多塩基酸無水物を付加させることにより、酸基を導入した樹脂(A)を得ることができる。

[0077] モノマー(ma-3)としては、不飽和カルボン酸又はその無水物、不飽和スルホン酸、不飽和ホスホン酸等が挙げられる。好ましいモノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸、 α -ブromo(メタ)アクリル酸、 β -フリル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、プロピオール酸、ケイ皮酸、 α -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；ビニルスルホン酸、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などの不飽和スルホン酸；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ビニルホスホン酸などの不飽和ホスホン酸；2-(メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2-アクリロイルオキシエチルフタル酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸などが挙げられる。これらのモノマーは、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。これらの中でも、入手のし易さ及び樹脂(A)

)を合成する際の反応性の観点から、(メタ)アクリル酸、不飽和カルボン酸が好ましく、(メタ)アクリル酸がより好ましい。

[0078] [その他の構成単位 (a-4)]

樹脂(A)は、必要に応じて、構成単位(a-1)、(a-2)、(a-3)以外のその他の構成単位(a-4)を含有していても良い。樹脂(A)に含まれる構成単位(a-4)は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

[0079] 樹脂(A)が構成単位(a-4)を含有する場合、その含有量は、樹脂(A)の全構成単位中、1~80モル%であることが好ましく、4~70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。構成単位(a-4)の含有量が1モル%以上であると、構成単位(a-4)を含むことによる効果が十分に得られる。また、構成単位(a-4)の含有量が80モル%以下であると、構成単位(a-1)、(a-2)、(a-3)の含有量を十分に確保できる。

[0080] 樹脂(A)への構成単位(a-4)の導入方法としては、活性メチレン基、活性メチン基、前述の官能基、および酸基を有さず、エチレン性不飽和基を有するモノマー(ma-4)(以下、単に「モノマー(ma-4)」とも言う。)を他のエチレン性不飽和基含有モノマーと共重合することにより導入する方法が挙げられる。

[0081] モノマー(ma-4)としては、例えば、ブタジエン等のジエン類、(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン類、不飽和ジカルボン酸ジエステル、その他のビニル化合物類が挙げられる。

[0082] (メタ)アクリル酸エステル類の具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(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、ネオペンチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート

;

シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、エチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（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、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート等の脂環式アルキル（メタ）アクリレート；

ベンジル（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、クミル（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）アクリレート等の芳香族含有（メタ）アクリレート；

ロジン（メタ）アクリレート 1, 1, 1-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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0083] スチレン類の具体例としては、スチレン、スチレンの α -、 o -、 m -、 p -アルキル誘導体が挙げられる。

不飽和ジカルボン酸ジエステルの具体例としては、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等が挙げられる。

[0084] その他のビニル化合物類の具体例としては、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、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] ドデカ-3-エン、8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4. 4. 0. 12, 5. 17, 10] ドデカ-3-エン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカ-8-エン、トリシクロ [5. 2. 1. 02, 6] デカ-3-エン、トリシクロ [4. 4. 0. 12, 5] ウンデカ-3-エン、トリシクロ [6. 2. 1. 01, 8] ウンデカ-9-エン、トリシクロ [6. 2. 1. 01, 8]

ウンデカー４－エン、テトラシクロ [4. 4. 0. 12, 5. 17, 10. 01, 6] ドデカー３－エン、８－メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 12, 5. 17, 10. 01, 6] ドデカー３－エン、８－エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 12, 5. 17, 12] ドデカー３－エン、８－エチリデンテトラシクロ [4. 4. 0. 12, 5. 17, 10. 01, 6] ドデカー３－エン、ペンタシクロ [6. 5. 1. 13, 6. 02, 7. 09, 13] ペンタデカー４－エン、ペンタシクロ [7. 4. 0. 12, 5. 19, 12. 08, 13] ペンタデカー３－エン、(メタ) アクリル酸アニリド、ビニルピリジン、酢酸ビニル、ビニルトルエン等が挙げられる。

[0085] これらの中でも、入手のし易さ及び樹脂(A)を合成する際の反応性の観点から、(メタ)アクリル酸エステル類、その他のビニル化合物類が好ましく、メチル(メタ)アクリレート、２－エチルヘキシル(メタ)アクリレート、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、スチレン、ビニルトルエン及びノルボルネンが好ましく、メチル(メタ)アクリレート、２－エチルヘキシル(メタ)アクリレート及びジシクロペンタニル(メタ)アクリレートがより好ましい。

[0086] 「重量平均分子量(Mw)」

本実施形態にかかる樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)は、ポリスチレン換算で、1000~50000であることが好ましく、2000~30000であることがより好ましく、3000~12000であることが最も好ましい。樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)が1000以上であると、樹脂(A)を含む樹脂組成物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感光性樹脂組成物が得られる。樹脂(A)の重量平均分子量が50000以下であると、樹脂(A)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。

[0087] 本実施形態における樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)の値は、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、ポリスチレン換算にて算出されるものである。

カラム：ショウデックス（登録商標）LF-804+LF-804（昭和
電工株式会社製）

カラム温度：40℃

試料：樹脂（A）の含有量が0.2質量%である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（商品名：ショウデックス（登録商標）RI-71S
、昭和電工株式会社製）

流速：1 mL/分

[0088] 樹脂（A）の分子量分布（重量平均分子量（ M_w ）/数平均分子量（ M_n ））は、1.3~5.0であることが好ましく、1.5~4.0であることがより好ましく、1.5~3.0であることが最も好ましい。樹脂（A）の分子量分布（ M_w/M_n ）が1.3以上であると、重量平均分子量（ M_w ）、酸価などの目標数値範囲の最適化、および樹脂（A）を製造する際の反応条件等を、一定の幅をもって設定することができ、効率よく製造できる。樹脂（A）の分子量分布（ M_w/M_n ）が3.0以下であると、樹脂（A）を含む樹脂組成物を感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、現像性などの性能にばらつきが生じることのない感光性樹脂組成物が得られる。

なお、分子量分布（ M_w/M_n ）は、上記GPC測定のクロマトグラムを用いて算出する。

[0089] 「酸価」

樹脂（A）の酸価は、特に限定されないが、好ましくは10KOHmg/g~300KOHmg/gであり、より好ましくは20KOHmg/g~200KOHmg/gであり、最も好ましくは25KOHmg/g~150KOHmg/gである。樹脂（A）の酸価が10KOHmg/g以上であると、樹脂（A）を含む樹脂組成物を感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、より良好な現像性を有する感光性樹脂組成物が得られる。樹脂（A）の酸価が300KOHmg/g以下であると、樹脂（A）を含む樹脂組成物を

感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、アルカリ現像液に対して露光部分（光硬化部分）が溶解することがなく、良好な現像性を有する感光性樹脂組成物が得られる。

[0090] なお、樹脂（A）の酸価は、JIS K6901 5.3に従ってブロモチモールブルーとフェノールレッドとの混合指示薬を用いて測定された値である。樹脂（A）の酸価とは、樹脂（A）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。

[0091] 「官能基当量」

本実施形態にかかる樹脂（A）の官能基当量とは、該樹脂（A）に含まれる構成単位（a-2）に含まれる前述の官能基の当量である。前記官能基当量は、特に限定されないが、好ましくは200g/mol~5000g/molであり、より好ましくは300g/mol~4000g/molであり、最も好ましくは300g/mol~3000g/molである。樹脂（A）の官能基当量が200g/mol以上であると、樹脂（A）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。また、樹脂（A）の官能基当量が200g/mol以上であると、樹脂（A）を含む樹脂組成物を感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、より良好な現像性を有する感光性樹脂組成物が得られる。また、樹脂（A）の官能基当量が5000g/mol以下であると、樹脂（A）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。

[0092] なお、樹脂（A）の官能基当量は、樹脂（A）の分子量を1分子当たりの構成単位（a-2）に含まれる前述の官能基の平均個数で割った値である。樹脂（A）の官能基当量は、樹脂（A）を合成する際に原料として用いる重合性不飽和化合物（原料モノマー）との仕込み量に基づいて算出される計算値である。1分子の樹脂（A）中に、異なる種類の官能基が含まれている場合、官能基の種類に関わらず、全ての官能基を官能基の個数としてカウントする。

[0093] 「活性メチレン基および活性メチン基当量」

樹脂（A）の活性メチレン基および活性メチン基当量は、特に限定されないが、好ましくは 200 g/mol ～ 5000 g/mol であり、より好ましくは 300 g/mol ～ 4000 g/mol であり、最も好ましくは 300 g/mol ～ 3000 g/mol である。樹脂（A）の活性メチレン基および活性メチン基当量が 200 g/mol 以上であると、樹脂（A）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。また、樹脂（A）の活性メチレン基および活性メチン基当量が 200 g/mol 以上であると、樹脂（A）を含む樹脂組成物を感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、より良好な現像性を有する感光性樹脂組成物が得られる。また、樹脂（A）の活性メチレン基当量が 5000 g/mol 以下であると、樹脂（A）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。

[0094] なお、樹脂（A）の活性メチレン基および活性メチン基当量は、樹脂（A）の分子量を1分子当たりの活性メチレン基および活性メチン基の平均個数で割った値である。樹脂（A）の活性メチレン基および活性メチン基当量は、樹脂（A）を合成する際に原料として用いる重合性不飽和化合物（原料モノマー）との仕込み量に基づいて算出される計算値である。1分子の樹脂（A）中に、異なる種類の活性メチレン基および活性メチン基が含まれている場合、活性メチレン基および活性メチン基の種類に関わらず、全ての活性メチレン基および活性メチン基を活性メチレン基および活性メチン基の個数としてカウントする。

[0095] 「水酸基当量」

樹脂（A）が水酸基を含む場合、その水酸基当量は、特に限定されないが、好ましくは 200 g/mol ～ 5000 g/mol であり、より好ましくは 300 g/mol ～ 4000 g/mol であり、最も好ましくは 300 g/mol ～ 3000 g/mol である。樹脂（A）の水酸基当量が 200 g/mol 以上であると、樹脂（A）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。また、樹脂（A）の水酸基当量が5

000 g/mol以下であると、樹脂（A）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。

[0096] なお、樹脂（A）の水酸基当量は、樹脂（A）の分子量を1分子当たりの水酸基の平均個数で割った値である。樹脂（A）の水酸基当量は、樹脂（A）を合成する際に原料として用いる重合性不飽和化合物（原料モノマー）との仕込み量に基づいて算出される計算値である。1分子の樹脂（A）中に、異なる種類の水酸基が含まれている場合、水酸基の種類に関わらず、全ての水酸基を水酸基の個数としてカウントする。

[0097] <樹脂（A）の製造方法>

本実施形態の樹脂組成物に含まれる樹脂（A）を製造するには、例えば、以下に示す製造方法を用いて製造できる。すなわち、モノマー（ma-1）～（ma-3）と、必要に応じて含有されるその他のモノマー（ma-4）とからなる原料モノマーを、重合開始剤を用いて、当該技術分野において公知のラジカル重合方法にしたがって共重合させる。このことにより、樹脂（A）が得られる。

[0098] 具体的には、原料モノマーを重合用溶剤に溶解して原料モノマー溶液を調整した後、原料モノマー溶液に重合開始剤を添加し、例えば、50℃～130℃にて1時間～20時間で攪拌しながら共重合反応させる方法を用いることができる。

[0099] （重合用溶剤）

樹脂（A）を製造する際に用いる重合用溶剤としては、原料モノマーの共重合反応に不活性な溶剤であればよく、特に限定されない。樹脂（A）を製造する際に用いる重合用溶剤は、後述する樹脂組成物の含有している溶剤（D）に含まれる溶剤と同じものであってもよいし、溶剤（D）に含まれる溶剤と一部または全部が異なるものであってもよい。樹脂（A）を製造する際に用いる重合用溶剤が、樹脂組成物の含有している溶剤（D）に含まれる溶剤と一部または全部が同じである場合、共重合反応終了後の反応液から重合用溶媒を分離、除去することなく、溶剤（D）の一部として用いることがで

き、好ましい。

[0100] 重合に用いる溶剤としては、モノマー及び生成する共重合体を溶解し、重合反応を阻害しないものであれば、特に限定されない。生成する共重合体が、(メタ)アクリル酸系重合体である場合、その溶解性の観点から、グリコールエーテル溶剤が好ましい。具体的には、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メチルエーテル、ポリ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、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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ブチルエーテル及びジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、又は2種以上を用いてもよい。これらの中でも、入手容易性及び反応性の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0101] 樹脂(A)を製造する際に用いる重合用溶剤の使用量は、特に限定されないが、原料モノマー100質量部に対して、好ましくは30質量部~1000質量部であり、より好ましくは50質量部~800質量部である。重合用溶剤の使用量が30質量部以上であると、原料モノマーの共重合反応を安定して行うことができ、樹脂(A)の着色およびゲル化を防止できる。重合用溶剤の使用量が1000質量部以下であると、連鎖移動作用による樹脂(A)の分子量の低下を抑制できるとともに、反応溶液の粘度を適切な範囲に制

御できる。

[0102] (重合開始剤)

原料モノマーの共重合反応に用いることが可能な重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、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等が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種を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、特に限定されないが、原料モノマー100質量部に対して、好ましくは0.1質量部~20質量部であり、より好ましくは0.5質量部~16質量部である。

[0103] 本実施形態の感光性樹脂組成物における樹脂(A)の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれる溶剤(D)を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは10質量部~85質量部であり、より好ましくは15質量部~75質量部であり、最も好ましくは25質量部~65質量部である。反応性希釈剤(A)の含有量が上記範囲内であると、感光性樹脂組成物の粘度および低温硬化性がより適切になる。

[0104] [反応性希釈剤(B)]

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる(B)反応性希釈剤としては、ビニル基、アリル基、(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低分子量化合物であればよく、特に限定されない。反応性希釈剤(B)の具体例としては、芳香族ビニル系モノマー類；酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のポリカルボン酸モノマー類；単官能(メタ)アクリレート類；多官能(メタ)アクリレート類；トリアリルシアヌレート等が挙げられる。

[0105] 芳香族ビニル系モノマー類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、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が挙げられる。

[0106] 単官能（メタ）アクリレート類の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0107] 多官能（メタ）アクリレート類の具体例としては、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、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0108] これらの中でも反応性希釈剤（B）としては、硬化性（反応性）向上のため、多官能（メタ）アクリレート類が好ましく、特に、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、および／またはジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが好ましい。

これらの反応性希釈剤（B）は、1種を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。

[0109] 本実施形態の感光性樹脂組成物における反応性希釈剤（B）の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれる溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは10質量部～85質量部であり、より好ましくは15質量部～75質量部であり、最も好ましくは25質量部～65質量部である。反応性希釈剤（B）の含有量が上記範囲内であると、感光性樹脂組成物の粘度および光硬化性がより適切になる。

[0110] [光重合開始剤（C）]

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤（C）としては、光照射によりラジカルを発生する化合物であれば特に限定されない。光重合

開始剤 (C) としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-t-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類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアルキルフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、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類；1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]、1-(o-アセチルオキシム)等のオキシムエステル類；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-モルホリノフェニル)ブタノン-1；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド類；キサントン類等が挙げられる。これらの光重合開始剤 (C) は、1種を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。

[0111] 本実施形態の感光性樹脂組成物における光重合開始剤 (C) の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれる溶剤 (D) を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは0.1質量部~30質量部であり、より好ましくは0.3質量部~20質量部であり、最も好ましくは0.5質量部~10質量

部である。光重合開始剤（C）の含有量が0.1質量部以上であると、感光性樹脂組成物が十分な光硬化性を有する。光重合開始剤（C）の含有量が30質量部以下であると、光重合開始剤（C）が感光性樹脂組成物の保存安定性および樹脂硬化膜の性能に悪影響を及ぼすことがない。

[0112] [溶剤（D）]

本実施形態の樹脂組成物に含まれる溶剤（D）は、樹脂（A）に対し不活性であり且つ樹脂（A）を溶解可能な溶剤であればよく、特に限定されない。

溶剤（D）中には、樹脂（A）を製造する際に用いた重合用溶剤が含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。

溶剤（D）中に樹脂（A）を製造する際に用いた重合用溶剤が含まれている場合、樹脂（A）を製造するための共重合反応が終了した後の反応溶液から重合用溶剤を除去することなく、樹脂（A）を製造するための付加反応を実施し、付加反応が終了した後の反応溶液から重合用溶剤を分離、除去することなく、そのまま樹脂組成物の溶剤（D）の一部または全部として用いることができる。

[0113] 溶剤（D）中に樹脂（A）を製造する際に用いた重合用溶剤が含まれていない場合とは、樹脂組成物の原料として使用する樹脂（A）が、樹脂（A）を生成させた反応溶液から分離、除去したものである場合である。この場合、樹脂（A）を製造する際に用いた重合用溶剤の種類および使用量に関わらず、樹脂（A）の種類、樹脂組成物の用途などに応じて溶剤（D）の種類および含有量を適宜選択できる。すなわち、樹脂（A）として、樹脂（A）を生成させた反応溶液から分離、除去したものをを用いた場合、溶剤（D）として、樹脂（A）を製造する際に用いた重合用溶剤と同じ種類のものをを用いてもよいし、異なるものをを用いてもよい。

[0114] 溶剤（D）は、特に限定されないが、樹脂（A）が（メタ）アクリル酸系重合体の場合、その溶解性の観点から、グリコールエーテル溶剤が好ましい。具体的には、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

ールモノメチルエーテル、ポリ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、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、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、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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ブチルエーテル及びジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、又は2種以上を用いてもよい。これらの中でも、入手容易性及び反応性の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0115] 溶剤 (D) は、樹脂 (A) を溶解可能な、その他の溶剤を含んでもよい。

[0116] 例えば、モノアルコール類、(ポリ)アルキレングリコールモノアルキルエーテル類等が挙げられる。

モノアルコール類の具体例としては、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール等の第一級アルコール；ベンジルアルコール等の第二級アルコールが挙げられる。

その他の溶剤の具体例としては、tert-ブチルアルコール、ダイアセトンアルコール等の第三級アルコール類；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類；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他のエーテル類；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類；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、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、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n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、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、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、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類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；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類等が挙げられる。

[0117] 本実施形態の樹脂組成物における溶剤（D）の含有量は、樹脂組成物中の溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは30質量部～1000質量部であり、より好ましくは50質量部～800質量部であり、最も好ましくは100質量部～700質量部である。溶剤（D）の含有量が、上記範囲内であると、樹脂組成物の粘度を適切な範囲に調整できる。

[0118] 〔他の添加剤〕

本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、レベリング剤、熱重合禁止剤、増感剤などの公知の添加剤を、1種または2種以上含有してもよい。これらの添加剤の含有量は、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。

[0119] さらに、本実施形態の感光性樹脂組成物は、硬化性を高めるために、架橋剤種として、アミン、ヒドラジド、アルデヒド、金属塩を含有していても良い。架橋剤種の例としては、三菱ガス化学株式会社製の商品名MXDA、1,3-BAC；大塚化学株式会社製の商品名ADH、APA-280；OMNOVA Solutions社製の商品名SEQUAREZ 755；第一希元素化学工業株式会社製の商品名ZIRCOZOL ZC-2, 7等が挙げられる。

[0120] さらに、本実施形態の感光性樹脂組成物は、硬化性を高めるために、酸発生剤、塩基発生剤を含有していても良い。特に、潜在性の観点から、光酸発生剤、光塩基発生剤、熱酸発生剤、熱塩基発生剤を用いることが好ましく、保存安定性の観点から、光酸発生剤、光塩基発生剤がさらに好ましい。光酸発生剤の例としては、サンアプロ化学株式会社製の商品名CPI-200K、CPI-210S、CPI-310B、CPI-410S等のスルホニウム塩化合物、IK-1等のヨードニウム塩化合物等が挙げられる。光塩基発生剤の例としては、富士フイルム和光純薬株式会社製の商品名WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345等が挙げられる。

[0121] [感光性樹脂組成物の粘度]

本実施形態の感光性樹脂組成物の粘度は、感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜の厚さに応じて適宜調整できる。例えば、樹脂硬化膜の厚さを1~4 μm に調整する場合、感光性樹脂組成物の粘度は、1 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~25 $\text{mP}\cdot\text{s}$ であることが好ましく、2 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~20 $\text{mP}\cdot\text{s}$ であることがより好ましく、3 $\text{mP}\cdot\text{s}$ ~15 $\text{mP}\cdot\text{s}$ であることが最も好ましい。

[0122] <感光性着色組成物>

本実施形態の感光性着色組成物が、本実施形態の感光性樹脂組成物と着色剤(E)とを含む。

[着色剤(E)]

着色剤(E)としては、公知の染料および／または顔料を用いることがで

きる。着色剤（E）として染料を用いる場合には、顔料を用いた場合に比べて、輝度の高い着色パターンを得ることができるとともに、良好なアルカリ現像性を示す感光性着色組成物となる。

[0123] 染料としては、溶剤（D）およびアルカリ現像液に対する溶解性、感光性樹脂組成物中の他の成分との相互作用、耐熱性等の観点から、カルボキシ基等の酸性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体等を用いることが好ましい。このような染料としては、例えば、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 (VALIFAST BLUE 2620); 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; solvent yellow 82 及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、アゾ系、キサンテン系、アントラキノ系又はフタロシアニン系の酸性染料が好ましい。これらの染料は、目的とする画素の色に応じて、1種を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。

[0124] 顔料としては、例えば、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. 1. 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. 1. 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. 1. ピグメントブルー15、15：3、15：4、15：6、60等の青色顔料；C. 1. 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. 1. ピグメントグリーン7、36、58等の緑色顔料；C. 1. ピグメントブラウン23、25等の茶色顔料；C. 1. 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等が挙げられる。これらの顔料は、目的とする画素の色に応じて、1種を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。

[0125] 着色剤（E）として、顔料を用いる場合、着色剤（E）の分散性を向上させる観点から、感光性着色組成物に公知の分散剤を配合してもよい。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等が挙げられる。このような高分子分散剤としては、EFKA（エフカーケミカルズビービー（EFKA）社製）、Disperbyk（ビクケミー社製）、ディスパロン（楠本化成株式会社製）、SOLSPERSE（ゼネカ社製）等の商品名で市販されているものを用いてもよい。分散剤の配合量は、着色剤（E）として使用する顔料などの種類および量に応じて適宜設定すればよい。

[0126] 本実施形態の感光性着色組成物における着色剤（E）の含有量は、感光性着色組成物に含まれる溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは4質量部～85質量部であり、より好ましくは9質量部～70質量部であり、最も好ましくは15質量部～49質量部である。着色剤（E）の含有量が4質量部以上であると、着色剤（E）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となる。着色剤（E）の含有量が85質量部以下であると、感光性着色組成物中の着色剤（E）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ものとなる。

[0127] [他の添加剤]

本実施形態の感光性着色組成物は、必要に応じて、レベリング剤、熱重合禁止剤、増感剤などの公知の添加剤を、1種または2種以上含有していてもよい。これらの添加剤の含有量は、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。

[0128] さらに、本実施形態の感光性着色組成物は、硬化性を高めるために、架橋剤種として、アミン、ヒドラジド、アルデヒド、金属塩を含有していても良い。架橋剤種の例としては、三菱ガス化学株式会社製の商品名MXDA、1,3-BAC、大塚化学株式会社製の商品名ADH、APA-280、OMNOVA Solutions製の商品名SEQUAREZ 755、第一希元素化学工業株式会社製の商品名ZIRCOZOL ZC-2, 7等が挙げられる。

[0129] さらに、本実施形態の感光性着色組成物は、硬化性を高めるために、酸発生剤、塩基発生剤を含有していても良い。特に、潜在性の観点から、光酸発生剤、光塩基発生剤、熱酸発生剤、熱塩基発生剤を用いることが好ましく、保存安定性の観点から、光酸発生剤、光塩基発生剤がさらに好ましい。光酸発生剤の例としては、サンアプロ化学株式会社製の商品名CPI-200K、CPI-210S、CPI-310B、CPI-410S等のスルホニウム塩化合物、IK-1等のヨードニウム塩化合物等が挙げられる。光塩基発

生剤の例としては、富士フィルム和光純薬株式会社製の商品名WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345等が挙げられる。

[0130] 〔感光性着色組成物の粘度〕

本実施形態の感光性着色組成物の粘度は、感光性着色組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜の厚さに応じて適宜調整できる。例えば、樹脂硬化膜の厚さを1～4 μmに調整する場合、感光性着色組成物の粘度は、1 mP・s～25 mP・sであることが好ましく、2 mP・s～20 mP・sであることがより好ましく、3 mP・s～15 mP・sであることが最も好ましい。

[0131] <感光性樹脂組成物の製造方法>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、樹脂（A）と、反応性希釈剤（B）と、光重合開始剤（C）と溶剤（D）と、必要に応じて使用される添加剤とを、公知の混合装置を用いて混合することによって製造できる。

[0132] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、低温硬化性が良好であり、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる。しかも、本実施形態の感光性樹脂組成物は、優れたアルカリ現像性を有しているため、アルカリ水溶液を用いて現像することにより、微細なパターンを形成できる。したがって、本実施形態の感光性樹脂組成物は、レジストとして好適に用いられる。

[0133] <感光性着色組成物の製造方法>

本実施形態の感光性着色組成物は、樹脂（A）と、反応性希釈剤（B）と、光重合開始剤（C）と溶剤（D）と、着色剤（E）と、必要に応じて使用される添加剤とを、公知の混合装置を用いて混合することによって製造できる。

[0134] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、低温硬化性が良好であり、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる。しかも、本実施形態の感光性樹脂組成物は、優れたアルカリ現像性を有しているため、アルカリ水溶液を用いて現像することにより、微細なパターンを形成できる。したがって、本実施形態の感光性樹脂組成物は、レジストとして好適に用いられる。

また、本実施形態の感光性着色組成物が、カラーフィルターの画素、ブラ

ックマトリックスなどの着色パターンの材料として、好適に用いることができる。

[0135] <樹脂硬化膜>

次に、本実施形態の樹脂硬化膜について、詳細に説明する。

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

本実施形態の樹脂硬化膜は、例えば、本実施形態の感光性樹脂組成物を、基材上に塗布し、塗布膜を形成する塗布工程と、塗布工程により形成した塗布膜を乾燥させるプリベーク工程と、乾燥させた塗布膜に光を照射して光硬化させる露光工程と、光硬化させた塗布膜を熱硬化させるポストベーク工程とを行う方法により形成できる。

[0136] 本実施形態の感光性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィ法により所定のパターン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、上述した塗布工程とプリベーク工程とを行う。その後、露光工程において、所定のパターンを有するフォトマスクを介して、乾燥させた塗布膜に光を照射し、露光部分を光硬化させる。露光工程後、必要に応じて露光後加熱処理を行う。その後、塗布膜の未露光部分を、現像液を用いて溶解して現像する現像工程と、光硬化させた塗布膜を熱硬化させるポストベーク工程とを行う。

[0137] [塗布工程]

塗布工程では、基材上に本実施形態の感光性樹脂組成物又は本実施形態の感光性着色組成物を塗布し、塗布膜を形成する。本実施形態において、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を塗布する基材としては、公知のものを用いることができ、樹脂硬化膜の用途に応じて適宜決定できる。

感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の塗布方法は、特に限定されるものではなく、例えば、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、スリットコート法等を用いることができる。

[0138] [プリベーク工程]

プリベーク（前加熱処理）工程では、塗布工程により形成した塗布膜を乾燥させて、塗布膜中の溶剤残存量を減少させる。プリベーク工程では、塗布膜の形成された基材を、例えば、50℃～120℃、好ましくは70℃～110℃の温度で、10秒間～600秒間、好ましくは120秒間～180秒間加熱する。プリベーク工程において、塗布膜の形成された基材を加熱する方法としては、例えば、ホットプレートを用いる方法などが挙げられる。

[0139] [露光工程]

露光工程では、プリベーク工程により乾燥させた塗布膜の表面に光を照射して、塗布膜を光硬化させる。光照射に用いられる光源としては、特に限定されないが、例えば、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等を用いることができる。また、露光工程における露光量は、特に限定されず、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の組成および塗布膜の厚さなどに応じて適宜設定できる。所定のパターンを有する樹脂硬化膜を形成する場合には、露光工程において、プリベーク工程により乾燥させた塗布膜の表面に、所定のパターンを有するフォトマスクを介して光を照射し、露光部分を光硬化させる。

[0140] [露光後加熱工程]

所定のパターンを有する樹脂硬化膜を形成する場合には、露光工程後に必要に応じて露光後加熱（Post Exposure Baking）工程を行う。この工程を行うことにより、塗布膜の露光部分と未露光部分との溶解コントラストがより顕著となる。露光後加熱工程は、後述するポストベーク工程とは異なり、塗布膜を完全に硬化させるものではない。露光後加熱工程は、現像工程を行うことにより、塗布膜の露光部分だけを基板上に残し、塗布膜の未露光部分をより確実に除去するために行う。したがって、本実施形態の樹脂硬化膜の形成方法における必須の工程ではない。

[0141] 露光後加熱工程を行う場合、露光工程後の基材を、例えば、40℃～70℃で加熱することが好ましく、50℃～60℃で加熱することがより好まし

い。加熱温度が40℃以上であると、露光後加熱工程を行うことによって、塗布膜の露光部分と未露光部分との溶解コントラストを向上させる効果が十分に得られる。加熱温度が70℃以下であると、露光部分に発生した酸が、未露光部分まで拡散することがなく、良好な溶解コントラストが得られる。露光後加熱工程における加熱時間は、20秒～600秒であることが好ましい。加熱時間が20秒以上であると、塗布膜全体の温度履歴を均一にすることができる。加熱時間が600秒以下であると、露光部分に発生した酸が、未露光部分まで拡散することがなく、良好な溶解コントラストが得られる。露光後加熱工程において露光工程後の基材を加熱する方法としては、例えば、ホットプレート、オープン、又はファーンエス等を使用できる。

[0142] [現像工程]

所定のパターンを有する樹脂硬化膜を形成する場合、露光工程後、必要に応じて露光後加熱工程を行った後、塗布膜の未露光部分を現像する現像工程を行う。現像工程において使用する現像液としては、従来、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の現像に用いられている任意のアルカリ水溶液を用いることができる。

[0143] アルカリ水溶液としては、特に限定されないが、例えば、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系化合物の水溶液；水酸化テトラメチルアンモニウム等の第4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p-フェニレンジアミン系化合物の水溶液等が挙げられる。これらのアルカリ水溶液の中でも、p-フェニレンジアミン系化合物の水溶液を用いることが好ましい。

[0144] アルカリ水溶液には、必要に応じて、消泡剤、界面活性剤などの添加剤を1種または2種以上添加してもよい。

現像工程における現像温度、現像時間などの現像条件は、感光性樹脂組成物の組成、現像液の組成、塗布膜の厚みなどに応じて適宜決定できる。

現像工程においては、上記のアルカリ水溶液を用いて塗布膜の未露光部分を溶解して現像した後、水洗して乾燥させることが好ましい。

[0145] [ポストバーク工程]

本実施形態では、現像工程後、光硬化させた塗布膜を熱硬化させて樹脂硬化膜を形成するポストバーク工程を行う。ポストバーク工程における加熱温度および加熱時間は、特に限定されず、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の組成、塗布膜の厚さ、基板の材質などに応じて適宜設定できる。

[0146] ポストバーク工程における加熱温度は、例えば、50℃～210℃とすることができる。加熱温度が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材料を使用できる。加熱温度は、例えば、樹脂硬化膜を形成する基材として樹脂基板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には、150℃以下としてもよく、120℃以下であってもよいし、100℃以下であってもよい。加熱温度を150℃以下にすると、従来着色パターンの材料として使用しにくかった耐熱性の劣る着色剤（E）を含む着色パターンを、着色剤（E）の劣化を抑制しつつ形成できる。また、加熱温度を150℃以下とした場合、従来カラーフィルターの基板として使用し難かった耐熱性の劣る基板上に、着色パターンを形成できる。また、加熱温度を150℃以下とした場合、塗布膜を硬化させるために必要なエネルギー量が少ないものとなり、好ましい。

[0147] ポストバーク工程における加熱温度が50℃以上であると、樹脂（A）および反応性希釈剤（B）が十分に架橋するため、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜が得られる。また、加熱温度が50℃以上であると、ポストバーク工程における加熱時間が短時間で済み、効率よく樹脂硬化膜を形成できる。ポストバーク工程における加熱温度は、より好ましくは60℃以

上であり、さらに好ましくは70℃以上である。

[0148] ポストバーク工程における加熱時間は、加熱温度、塗布膜の厚さ、感光性樹脂組成物の組成などに応じて適宜選択することができ、例えば、10分～4時間とすることができ、好ましくは20分～2時間である。

[0149] 本実施形態の樹脂硬化膜は、本実施形態の感光性樹脂組成物又は本実施形態の感光性着色組成物の硬化物からなる。このため、十分な硬度および耐溶剤性を有する。

本実施形態の樹脂硬化膜は、カラーフィルター上部などに設けられる保護膜、タッチパネルの電極間に設けられる絶縁膜、薄膜トランジスタ（TFT）の層間絶縁膜などの各種絶縁膜の材料として、好適に用いることができる。

[0150] <カラーフィルター>

次に、本実施形態のカラーフィルターについて、詳細に説明する。

図1は、本実施形態のカラーフィルターの一例を示した概略断面図である。図1に示すカラーフィルターは、基材1と、基材1の一方の面1a上に形成されたRGBの画素2と、各画素2の境界にそれぞれ形成されたブラックマトリックス3と、画素2上及びブラックマトリックス3上に形成された保護膜4とを備える。

[0151] 図1に示すカラーフィルターに用いられる基材1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、アレイ基板などからなるものを用途に応じて適宜用いることができる。

[0152] 図1に示すカラーフィルターにおける画素2及びブラックマトリックス3は、樹脂（A）と溶剤（D）とを含む樹脂組成物と、反応性希釈剤（B）と、光重合開始剤（C）と、着色剤（E）と、必要に応じて含有される添加剤とを含む本実施形態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。

保護膜4としては、公知の材料からなるものを用いることができる。保護膜4は、樹脂(A)と溶剤(D)とを含む樹脂組成物と、反応性希釈剤(B)と、光重合開始剤(C)と、必要に応じて含有される添加剤とを含む本実施形態の感光性着色組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜であってもよい。

[0153] 図1に示す本実施形態のカラーフィルターにおいて、画素2およびブラックマトリックス3の材料以外の構成は、公知のものを採用できる。また、図1に示すカラーフィルターは、本発明のカラーフィルターの一例であり、本発明は、図1に示す例に限定されない。

[0154] 次に、本実施形態のカラーフィルターの製造方法について説明する。

まず、図1に示す基材1の一方の面1a上に、RGBの各画素2及びブラックマトリックス3を順次形成する。画素2及びブラックマトリックス3は、上述した本実施形態の樹脂硬化膜の製造方法(フォトリソグラフィ法)を用いて製造できる。

次に、画素2及びブラックマトリックス3上に保護膜4を形成する。保護膜4は、公知の形成方法を用いて形成できる。例えば、保護膜4は、上述した本実施形態の樹脂硬化膜の製造方法を用いて製造できる。

以上の工程により、図1に示す本実施形態のカラーフィルターが得られる。

[0155] 本実施形態の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(画素2及びブラックマトリックス3)を有する。このため、本実施形態のカラーフィルターにおける着色パターンは、十分な硬度および耐溶剤性を有する。

[0156] <画像表示素子>

本実施形態の画像表示素子は、十分な硬度および耐溶剤性を有する本実施形態のカラーフィルターを具備する。本実施形態の画像表示素子の例としては、例えば、液晶表示素子、有機EL表示素子、固体撮像素子等が挙げられる。本実施形態の画像表示素子は、上述のカラーフィルターを具備することにより、高輝度表示が可能である。

実施例

[0157] 以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の内容の理解をより容易にするためのものである。本発明は、これらの実施例のみに制限されるものではない。

[0158] [合成例 1]

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、重合用溶剤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 350.0 g を入れ、窒素ガスで置換しながら攪拌し、98℃に昇温した。

[0159] 次に、エチレングリコールモノアセトアセタートモノメタクリレート 215.9 g (0.545 モル)、メチルメタクリレート 25.9 g (0.14 モル)、グリシジルメタクリレート 51.3 g (0.195 モル)、メタクリル酸 19.1 g (0.120 モル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル(重合開始剤) 37.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 143.6 g を混合したものを、滴下ロートから前記フラスコ中に3時間かけて滴下した。

次に、反応溶液に、溶剤(組成物用添加溶剤)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 156.4 g を加え、本実施形態にかかる樹脂(A)として合成例1の共重合体P1の樹脂組成物を得た。

[0160] [合成例 2 ~ 16]

表1に記載された原料を、表1に記載された割合で用いたこと以外は、合成例1と同様にして、合成例2~16の共重合体P2~P16の樹脂組成物を得た。表1に示す。

[0161] このようにして得られた合成例1~16の樹脂組成物に含まれる共重合体P1~P16について、それぞれ重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量分布(Mw/Mn)、酸価、官能基(エポキシ基、ブロックイソシアナト基、シリル基、水酸基)当量、水酸基当量及び活性メチレン基当量を求めた。その結果を、表1に示す。

[0162] [比較合成例 1]

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、重合用溶剤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 350.0 g を入れ、窒素置換しながら攪拌し、98℃に昇温した。

[0163] 次に、2-エチルヘキシルアクリレート 212.9 g (0.57モル)、メチルメタクリレート 28.8 g (0.142モル)、グリシジルメタクリレート 51.3 g (0.178モル)、メタクリル酸 19.2 g (0.110モル)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル(重合開始剤) 37.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 143.6 g を混合したものを、滴下ロートから前記フラスコ中に3時間かけて滴下した。

次に、反応溶液に、溶剤(組成物用添加溶剤)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 156.4 g を加え、比較例 1 の共重合体 c P 1 の樹脂組成物を得た。

[0164] [比較合成例 2~9]

表 2 に記載された原料を、表 2 に記載された割合で用いたこと以外は、比較合成例 1 と同様にして、比較合成例 1 ~ 9 の共重合体 c P 1 ~ c P 9 の樹脂組成物を得た。

[0165] このようにして得られた比較例 1 ~ 9 の樹脂組成物に含まれる共重合体 c P 1 ~ c P 9 について、それぞれ重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、分子量分布 (Mw/Mn)、酸価、官能基(エポキシ基、ブロックイソシアナト基、シリル基)当量、及び活性メチレン基当量を求めた。その結果を、表 2 に示す。

[0166] [比較合成例 10]

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、重合用溶剤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 174.4 g を加え、窒素ガス置換しながら攪拌し、118℃に昇温した。

[0167] 次に、ジシクロペンタニルメタクリレート 10.7 g (0.03モル)、

エチレングリコールモノアセトアセタートモノメタクリレート 93.5 g (0.27 mol)、グリシジルメタクリレート 160.9 g (0.7 mol)、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (重合開始剤) 32.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 68.9 g を混合したものを、滴下ロートから前記フラスコ中に3時間にわたって前記フラスコ中に滴下した。滴下終了後、120℃まで昇温し30分間攪拌して共重合反応を行い、共重合体を生成させた。

その後、フラスコ内を空気に置換して、アクリル酸 81.6 g (0.7 mol)、トリフェニルホスフィン (付加反応触媒) 1.4 g 及びメチルヒドロキノン (重合禁止剤) 0.7 g を上記の共重合体溶液中に投入し、110℃で10時間にわたり反応を続け、グリシジルメタクリレート由来のエポキシ基とアクリル酸との反応によりグリシジルメタクリレート由来のエポキシ基を開裂すると同時に共重合重合体の側鎖にエチレン性不飽和結合の導入を目指したが、反応途中でゲル化した。なお無水コハク酸 21.0 g (0.13 mol) を上記の共重合体溶液中に投入する前に反応を終了とした (比較例 10)。

比較例 10 の樹脂の官能基 (エポキシ、ブロックイソシアネート、シリル) 当量、及び活性メチレン基当量を求めた。その結果を、表 2 に示す。

[0168]

[表1]

試料番号		合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	合成例15	合成例16
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
a-1	エチレングリコールモノアセテートモノメタクリレート	54.5	54.5	54.5	5.0	65.0	54.5	30.0	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5	54.5
	グリジンメタクリレート	19.5	19.5	19.5	12.6	21.0	10.5	19.5									
	MOI-BP								19.5	19.5							
	MOI-BM										19.5	19.5					
a-2	MOI-SM												19.5	19.5			
	MOI-DEM														19.5	19.5	
モノマー (モル%)	3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシジラン																
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート									10.0		10.0	12.0	12.0	12.0	12.0	19.5
a-3	メタクリル酸	12.0	12.0	12.0	8.0	13.0	13.0	33.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
	アクリル酸																
	無水コハク酸																
a-4	メチルメタクリレート	14.0			74.4	1.0	22.0	17.5	14.0	4.0	14.0	4.0	14.0	4.0	14.0	4.0	14.0
	ジシロペンタニルメタクリレート		14.0														
重合用溶剤 (g)	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	300	300	300
	プロピレングリコールモノメチルエーテル														350	350	350
	重量平均分子量(Mw)	8100	9300	8600	5600	9500	7500	6800	10200	11800	8500	9200	9000	9300	9500	10000	10400
	数平均分子量(Mn)	4000	4500	4200	3200	4400	3600	3900	5400	6000	4200	4600	4100	4500	4500	5000	5800
	分子量分布(Mw/Mn)	2.0	2.1	2.0	1.8	2.2	2.1	1.7	1.9	2.0	2.0	2.0	2.2	2.1	2.1	2.0	1.8
	酸価(KOHmg/g)	35.6	32.4	33.3	36.4	35.9	39.5	119.9	31.6	31.1	31.9	31.4	29.9	29.5	29.7	29.2	34.0
	官能基当量(g/mol)	970	1070	1040	980	970	1760	790	1090	730	1080	780	1150	770	1160	780	1100
	水酸基当量(g/mol)	0	0	0	0	0	0	0	0	2160	0	2140	0	2290	0	2300	0
	活性メチレン基当量(g/mol)	350	380	370	2460	310	340	520	390	400	390	390	410	420	420	420	390

[表2]

試験番号		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5	比較合成例6	比較合成例7	比較合成例8	比較合成例9	比較合成例10	
		cP1	cP2	cP3	cP4	cP5	cP6	cP7	cP8	cP9	cP10	
モノマー (モル%)	a-1	17.8	17.8	17.8						500	27.0	
											70.0	
	a-2	グリジニルマタクリレート				17.8						
		MOI-BP										
		MOI-BM				17.8						
		MOI-SM					17.8					
	a-3	MOI-DEM						17.8				
		3-メタクリロイルオキシプロピルメチルジエチルアミン マタクリレート	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0	11.0
	a-4	アクリル酸										70.0
		無水コハク酸										13.0
マタルマタクリレート		14.2	14.2	71.2	14.2	14.2	14.2	14.2	14.2	39.0		
重合用溶剤 (g)	ジシクロヘキサン		57.0								3.0	
	2-エチルヘキシルアクリレート	57.0			57.0	57.0	57.0	57.0	57.0			
	プロピレングリコールメチルエーテルアセテート	650	650	650	650	650	650	300	650	650	600	
	プロピレングリコールメチルエーテル							350				
重量平均分子量 (Mw)		7900	8500	6000	10000	7300	8000	8800	10800	7500		
数平均分子量 (Mn)		4100	3900	3200	5600	3800	3900	4300	6000	3900		
分子量分布 (Mw/Mn)		1.9	2.2	1.9	1.8	1.9	2.1	2.0	1.8	1.9		
酸価 (KOHmg/g)		35.8	31.6	52.0	31.8	32.1	30.0	29.8	31.5	35.4		
官能基当量 (g/mol)		970	1100	670	1090	1080	1150	1160	1100	0	350	
活性メチレン基当量 (g/mol)		0	0	0	0	0	0	0	0	0	920	

[0170] <感光性着色組成物の調製>

(実施例1～16、比較例1～9)

(A) 共重合体として、合成例1～16の共重合体P1～P16、比較合

成例 1～9 の c P 1～c P 9 と、表 3 に示す (B) (C) (E) 成分とを、表 3 に示す割合で混合し、実施例 1～16、比較例 1～9 の感光性着色組成物 R 1～R 16、c R 1～c R 9 をそれぞれ調製した。

[0171] なお、表 3 における樹脂組成物中の共重合体の配合量には、共重合体を合成する際に用いた重合用溶剤は含まれない。また、表 3 における (D) 溶剤の配合量は、樹脂組成物中の共重合体を合成する際に用いた重合用溶剤と、樹脂組成物を調製する際に追加で添加した溶剤との合計量である。

[0172]

[表3]

配合成分		配合量(質量部)	配合量(質量部)
(A) 共重合体(溶剤は含まない)		15.7	39.3
(B) 反応性希釈剤: ジペンタエリスリトールペンタンアクリレートと、 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (カヤラッドDPHA、日本化学社製)		15.7	39.3
(C) 光重合開始剤: エタン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)- -9H-カルバゾール-3-イル], 1-(o-アセチルオキシム) (イルガキュアOXE02、BASFジャパン社製)		0.8	2.0
(D) 溶剤: プロピレングリコールモノメチルエーテル (更に、(A) 共重合体を合成する際に用いた溶剤を含む)		60.0	150.0
(E) 着色剤: VALIFAST BLUE 2620 (オリエント化学工業社製)		7.8	19.4
合計		100.0	(D)成分以外の合計100

[0173] <感光性着色組成物の評価>

実施例1～16、比較例1～9で調製した感光性着色組成物R1～R16、cR1～cR9について、以下に示す方法により評価した。

[0174] (1) 現像性

露光後の厚さが2.5 μ mとなるようにスピンコート法により、実施例1

～16、比較例1～9で調製した感光性着色組成物R1～R16、cR1～cR9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）。

[0175] 次に、超高压水銀ランプを用いて200mJ/cm²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（横浜油脂工業社製）（5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。

[0176] このようにして得られた着色パターンを（株）日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡S-3400を用いて観察し、現像できた最小ライン幅（最小現像寸法）及び現像できたパターン間における未露光部の残渣の有無を評価した。残渣の有無については、以下の基準により評価した。その結果を表4または表5に示す。

「残渣の評価基準」

○：現像できたパターン間の未露光部に残渣無し

×：現像できたパターン間の未露光部に残渣あり

[0177] (2) 鉛筆硬度

実施例1～16、比較例1～9で調製した感光性着色組成物R1～R16、cR1～cR9を、スピコート法により縦5cm、横5cmの正方形のガラス基板（無アルカリガラス基板）上に塗布し、100℃で3分間加熱して溶剤を揮発させて塗布膜を形成した。次に、塗布膜に波長365nmの光

を露光量 $200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で照射して光硬化させた。次いで、光硬化させた塗布膜を有するガラス基板を、 100°C 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（ポストバーク工程）、膜厚 $2.5 \mu\text{m}$ の樹脂硬化膜を得た。

[0178] このようにして作製した樹脂硬化膜の鉛筆硬度を、鉛筆硬度計（No. 553-M、安田精機製作所製）を用いて、JIS K5600-5-4にしたがって測定し、以下の基準により評価した。その結果を表4または表5に示す。

「鉛筆硬度の評価基準」

○：鉛筆硬度3H以上

×：鉛筆硬度3H未満

[0179] (3) 耐溶剤性

上記(2)鉛筆硬度の評価を行う場合と同様にして樹脂硬化膜を有するガラス基板を作製し、分光光度計（UV-1650PC、島津製作所製）を用いて樹脂硬化膜の吸収スペクトルを測定した。また、容量500mLの蓋付きガラス瓶に、200mL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を入れ、 23°C の温度条件下に静置した。このガラス瓶の中に、樹脂硬化膜を有するガラス基板を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬して 23°C で15分間静置した。その後、樹脂硬化膜を有するガラス基板を取り出し、分光光度計（UV-1650PC、島津製作所製）を用いて、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬させる前と同様にして、樹脂硬化膜の吸収スペクトルを測定した。

[0180] 樹脂硬化膜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への浸漬前後の色変化（ ΔE^*ab ）を算出し、以下の基準により、樹脂硬化膜の耐溶剤性を評価した。その結果を表4または表5に示す。

「耐溶剤性の評価基準」

○： ΔE^*ab が3.0未満

×： ΔE^*ab が3.0以上

[0181] (4) 総合判定

実施例 1～16、比較例 1～9 で調製した感光性着色組成物 R 1～R 16、c R 1～c R 9 のそれぞれの硬化物からなる樹脂硬化膜について、以下に示す基準により評価した。その結果を表 4 または表 5 に示す。

「評価基準」

○：以下の項目を全て満たす。

(1) 最小現像寸法が $15\ \mu\text{m}$ 以下、かつ現像できたパターン間における未露光部の残渣無し

(2) 樹脂硬化膜の鉛筆硬度が 3 H 以上

(3) 樹脂硬化膜の耐溶剤性評価における色変化 $\Delta E^* a b$ が 3.0 未満

×：上記○の項目のうちいずれか 1 以上の項目を満たさない。

[0182]

[表4]

実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11	R12	R13	R14	R15	R16		
P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16		
感光性着色組成物の試料番号																	
配合した(A)共重合体の試料番号																	
現像性	10	15	5	15	10	5	10	15	10	10	10	10	10	10	10		
最小現像寸法(μm)																	
残渣	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
鉛筆硬度	○ (4H)	○ (5H)	○ (4H)	○ (5H)	○ (3H)	○ (4H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (4H)	○ (4H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (5H)	○ (5H)		
耐溶剤性(ΔE*ab)	○ (2.3)	○ (2.2)	○ (2.2)	○ (2.5)	○ (2.0)	○ (2.7)	○ (0.8)	○ (0.6)	○ (1.6)	○ (1.3)	○ (1.1)	○ (0.9)	○ (1.2)	○ (1.0)	○ (2.3)		
総合判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		

[表5]

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9
感光性着色組成物の試料番号	cR1	cR2	cR3	cR4	cR5	cR6	cR7	cR8	cR9
配合した(A)共重合体の試料番号	cP1	cP2	cP3	cP4	cP5	cP6	cP7	cP8	cP9
最小現像寸法(μm)	15	20	15	20	15	20	20	10	10
現像性	○	×	○	×	×	×	×	○	○
鉛筆硬度	×	○	×	○	○	○	○	○	×
	(2H)	(3H)	(2H)	(3H)	(3H)	(3H)	(3H)	(3H)	(2H)
耐溶剤性(ΔE*ab)	×	×	×	○	×	○	×	×	×
	(3.5)	(3.3)	(3.4)	(2.0)	(3.2)	(2.8)	(3.0)	(4.0)	(5.5)
総合判定	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0184] 表4に示すように、実施例1～16の感光性着色組成物R1～R16は、いずれも最小現像寸法が15μm以下であり、かつ現像できたパターン間における未露光部の残渣が無く、優れたアルカリ現像性を有していることが確認できた。

[0185] また、表4に示すように、実施例1～16の感光性着色組成物R1～R16を用いて形成した塗布膜を光硬化させてから、100℃の低温で熱硬化させた硬化物からなる樹脂硬化膜は、鉛筆硬度が3H以上であり、優れた硬度を有するものであった。しかも、上記樹脂硬化膜は、耐溶剤性の評価が○で

あり、優れた耐溶剤性を有していることが確認できた。

[0186] これに対し、表5に示すように、比較例1～9の感光性着色組成物cR1～cR9は、アルカリ現像性、鉛筆硬度または耐溶剤性が不十分であった。

[0187] より詳細には、比較例1～8の感光性着色組成物cR1～cR8に含まれている比較合成例1～8で得られた共重合体cP1～cP8は、活性メチレン基当量が0である。このため、樹脂硬化膜のアルカリ現像性、硬度及び耐溶剤性のいずれかが劣る結果となった。また比較例9の感光性樹脂組成物cR9に含まれている比較合成例9で得られた共重合体cP9は、官能基当量が0である。このため、樹脂硬化膜の硬度及び耐溶剤性が劣る結果となった。

また今回得られた樹脂組成物について経時変化を確認したところ、ブロックイソシアナト基を有する構成単位、シリル基を有する構成単位、エポキシ基を有する構成単位の順で良い傾向が見られた。ブロックイソシアナト基は熱を加えなければ反応が進行しないこと、シリル基はアルコール系の重合用溶剤を使用することで反応を制御できるのに対して、エポキシ基は最適な導入量や他のモノマー量を調整していく必要がある。

産業上の利用可能性

[0188] 本発明によれば、優れた現像性と良好な低温硬化性を有し、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を提供できる。さらに、本発明によれば、感光性樹脂組成物の硬化物からなり、十分な硬度および耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を提供でき、本発明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し、十分な硬度および耐溶剤性を有するカラーフィルターを提供でき、さらに、このカラーフィルターを具備する画像表示素子を提供できる。本発明の感光性樹脂組成物と感光性着色組成物は、例えば、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として好ましく用いることができる。

符号の説明

[0189] 1 . . . 基板、2 . . . 画素、3 . . . ブラックマトリックス、4 . . . 保護膜。

請求の範囲

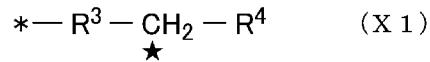
- [請求項1] 樹脂（A）と、
反応性希釈剤（B）と、
光重合開始剤（C）と、
溶剤（D）と、
を含み、
前記樹脂（A）が、活性メチレン基及び活性メチン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の基を有する構成単位（a-1）と、光および／または熱の作用により反応する基を有する構成単位（a-2）と、酸基を有する構成単位（a-3）と、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記構成単位（a-2）が、エポキシ基、シリル基、ブロックイソシアナト基、イソシアナト基、水酸基、メルカプト基、オキセタニル基、アミノ基、フリル基、マレイミド基、オキサゾリジニル基、オキサゾリル基、ホルミル基、ニトロ基、ハロゲン基から選ばれる少なくとも一種の官能基を有する構成単位である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記構成単位（a-2）が、エポキシ基を有する構成単位（a-2-1）、シリル基を有する構成単位（a-2-2）、またはブロックイソシアナト基を有する構成単位（a-2-3）である請求項2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記樹脂（A）の酸価が、10～300 KOHmg/gである、請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記樹脂（A）の全構成単位中、
前記構成単位（a-1）が2～80モル%であり、
前記構成単位（a-2）が2～80モル%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記樹脂（A）が、その他の構成単位（a-4）をさらに含有する

、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

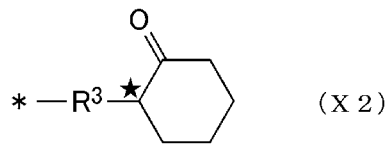
[請求項 7]

前記構成単位 (a-1) が、下記式 (X1) または (X2) で表される構造を有する構成単位である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[化 1]

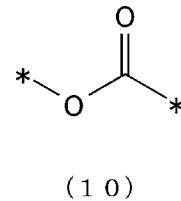
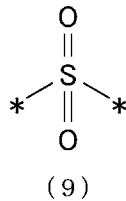
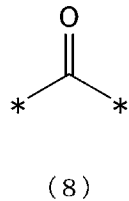


[化 2]

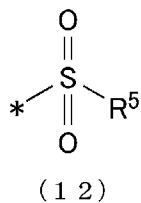
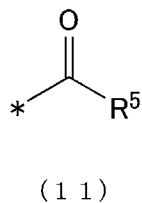


(式 (X1)、(X2) 中、 R^3 は、下記式 (8) ～ (10) のいずれかで表される 2 価の基を表す。 R^4 は、シアノ基 ($-\text{CN}$)、ニトロ基 ($-\text{NO}_2$)、下記式 (11)、又は下記式 (12) で表される基を表す。 $*$ は結合部位を表す。 \star は活性メチレン炭素または活性メチン炭素を示す。)

[化 3]



[化 4]



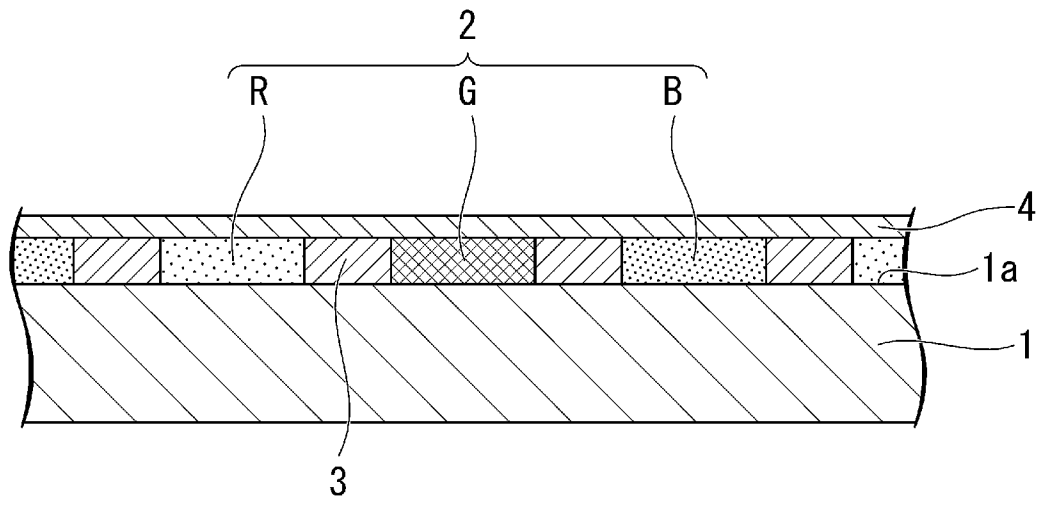
(式 (8) ～ 式 (12) 中、 $*$ は結合部位を表す。式 (11) 及び式 (12) 中、 R^5 は、水素原子、又は、ヘテロ原子を含有してもよい炭素数 1 ～ 24 の炭化水素基を表す。)

- [請求項8] 前記構成単位 (a-1) が有する、前記式 (X1) および前記式 (X2) 中、 R^3 が式 (8) または式 (10) で表される2価の基であり、 R^4 が式 (11) で示される基である請求項7に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 前記樹脂 (A) の重量平均分子量が、1000~50000であり、
前記樹脂 (A) の分子量分布 (M_w/M_n) が、1.3~3.0である、請求項1~3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項10] 前記溶剤 (D) を除く成分の合計100質量部に対して、
前記樹脂 (A) を10質量部~85質量部含有し、
前記反応性希釈剤 (B) を10質量部~85質量部含有し、
前記光重合開始剤 (C) を0.1質量部~30質量部含有し、
前記溶剤 (D) を30質量部~1000質量部含有する、請求項1~3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項11] 請求項1~3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物と
着色剤 (E) と、
を含む感光性着色組成物。
- [請求項12] 前記溶剤 (D) を除く成分の合計100質量部に対して、
前記樹脂 (A) を10質量部~85質量部含有し、
前記反応性希釈剤 (B) を10質量部~85質量部含有し、
前記光重合開始剤 (C) を0.1質量部~30質量部含有し、
前記溶剤 (D) を30質量部~1000質量部含有し、
し、
前記着色剤を (E) 4質量部~85質量部含有する、請求項11に記載の感光性着色組成物。
- [請求項13] 請求項1~3のいずれか一項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14] 請求項11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

ンを有するカラーフィルター。

[請求項15] 請求項14に記載のカラーフィルターを具備する画像表示素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/040995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>G03F 7/038</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/28</i> (2006.01)i; <i>G02B 5/20</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i FI: G03F7/038; G03F7/004 505; G03F7/038 503; G02B5/20 101; C08F220/28		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/038; C08F220/28; 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 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2018-9059 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18 January 2018 (2018-01-18) paragraphs [0020]-[0093], [0110]-[0140]	1, 2, 4-15 3
X A	JP 2016-29151 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 03 March 2016 (2016-03-03) paragraphs [0012]-[0077], [0119]-[0166]	1, 2, 4-15 3
A	WO 2019/156000 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP) 15 August 2019 (2019-08-15) paragraphs [0049]-[0110], [0187]-[0202]	1-15
A	JP 2018-106172 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 05 July 2018 (2018-07-05) paragraphs [0012]-[0058], [0125]-[0140]	1-15
A	JP 2012-73604 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 12 April 2012 (2012-04-12) paragraphs [0008]-[0047], [0127]-[0143]	1-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 24 November 2022		Date of mailing of the international search report 13 December 2022
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

International application No.

PCT/JP2022/040995

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-34134 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 08 February 2007 (2007-02-08) paragraphs [0008]-[0036], [0067]-[0093]	1-15
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/040995

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2018-9059	A	18 January 2018	(Family: none)	
JP	2016-29151	A	03 March 2016	CN	105278247 A
				KR	10-2016-0010325 A
WO	2019/156000	A1	15 August 2019	CN	111684358 A
				KR	10-2020-0118067 A
JP	2018-106172	A	05 July 2018	CN	108241258 A
				KR	10-2018-0076331 A
JP	2012-73604	A	12 April 2012	CN	102385247 A
				KR	10-2012-0022669 A
JP	2007-34134	A	08 February 2007	CN	1940720 A
				KR	10-2007-0014998 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/038(2006.01)i; C08F 220/28(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i FI: G03F7/038; G03F7/004 505; G03F7/038 503; G02B5/20 101; C08F220/28		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/038; C08F220/28; 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2018-9059 A（株式会社日本触媒）18.01.2018（2018-01-18） [0020]-[0093], [0110]-[0140]	1, 2, 4-15 3
X A	JP 2016-29151 A（株式会社日本触媒）03.03.2016（2016-03-03） [0012]-[0077], [0119]-[0166]	1, 2, 4-15 3
A	WO 2019/156000 A1（日産化学株式会社）15.08.2019（2019-08-15） [0049]-[0110], [0187]-[0202]	1-15
A	JP 2018-106172 A（住友化学株式会社）05.07.2018（2018-07-05） [0012]-[0058], [0125]-[0140]	1-15
A	JP 2012-73604 A（住友化学株式会社）12.04.2012（2012-04-12） [0008]-[0047], [0127]-[0143]	1-15
A	JP 2007-34134 A（住友化学株式会社）08.02.2007（2007-02-08） [0008]-[0036], [0067]-[0093]	1-15
<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、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	24. 11. 2022	国際調査報告の発送日 13. 12. 2022
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） 中澤 俊彦 2C 9221 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/040995

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-9059 A	18.01.2018	(ファミリーなし)	
JP 2016-29151 A	03.03.2016	CN 105278247 A	
		KR 10-2016-0010325 A	
WO 2019/156000 A1	15.08.2019	CN 111684358 A	
		KR 10-2020-0118067 A	
JP 2018-106172 A	05.07.2018	CN 108241258 A	
		KR 10-2018-0076331 A	
JP 2012-73604 A	12.04.2012	CN 102385247 A	
		KR 10-2012-0022669 A	
JP 2007-34134 A	08.02.2007	CN 1940720 A	
		KR 10-2007-0014998 A	