(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
2024年5月30日(30.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/111420 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/14 (2006.01) *C08F 290/14* (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/040340

(22) 国際出願日： 2023年11月9日(09.11.2023)

(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 2022-185604 2022年11月21日(21.11.2022) JP
特願 2023-099376 2023年6月16日(16.06.2023) JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号 Osaka (JP).

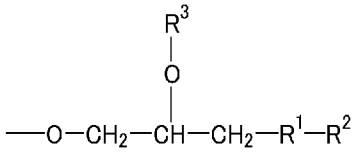
(72) 発明者: 大槻 信章 (**OTSUKI, Nobuaki**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 寺田 拓真 (**TERADA, Takuma**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 石川 知紀 (**ISHIKAWA, Tomoki**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 森 しほ (**MORI, Shiho**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ (**WISEPLUS IP FIRM**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (JP).

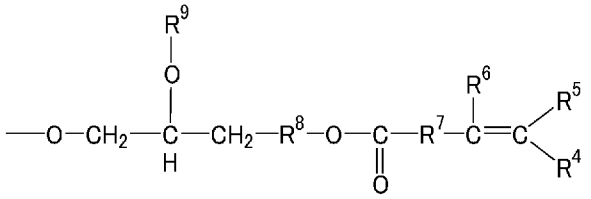
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

(54) **Title:** ALKALI-SOLUBLE RESIN, LIGHT-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHODS RESPECTIVELY FOR PRODUCING THOSE, AND USE OF THOSE

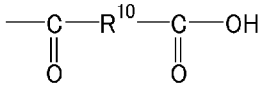
(54) 発明の名称： アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物、その製造方法、及び、その用途



(1)



(2)



(3)

(57) **Abstract:** The present invention provides: an alkali-soluble resin having excellent photocurability and capable of providing a cured product having a high refractive index; and a light-sensitive resin composition. The present invention is an alkali-soluble resin having an aromatic-ring-containing structure represented by formula (1) and a polymerizable unsaturated-bond-containing structure represented by formula (2), in which the polymerizable unsaturated bond equivalent is 700 to 8000 g/equivalent. (In formula (1), R^1 represents an ester bond, an oxygen atom, a sulfur atom, or a nitrogen atom that may have a substituent; R^2 represents an aromatic group that may have a substituent; and R^3 represents a hydrogen atom, or a group represented by formula (3). In formula (2), R^4, R^5 and R^6 are the same as or different from one another and each independently represent a hydrogen atom

WO 2024/111420 A1

［続葉有］

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.

(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)）

or a hydrocarbon group having 1 to 6 carbon atoms; R^7 and R^8 are the same as or different from each other and each independently represent a direct bond or a bivalent organic group; R^9 represents a hydrogen atom or a group represented by formula (3); and at least one of R^3 and R^9 represents a group represented by formula (3). In formula (3), R^{10} represents a bivalent hydrocarbon group that may have a substituent.)

(57) 要約：本発明は、光硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができるアルカリ可溶性樹脂、及び、感光性樹脂組成物を提供する。本発明は、下記式（１）で表される芳香環含有構造と、下記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造とを有し、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量であるアルカリ可溶性樹脂（式（１）中、R^1はエステル結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有していてもよい窒素原子を表す。R^2は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。R^3は水素原子又は式（３）で表される基である。式（２）中、R^4、R^5及びR^6は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。R^7及びR^8は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。R^9は水素原子又は式（３）で表される基である。R^3及びR^9の少なくとも１つは、式（３）で表される基である。式（３）中、R^{10}は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。）である。

明　細　書

発明の名称 ：

アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物、その製造方法、及び、その用途

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物、その製造方法、及び、その用途に関する。詳しくは、光硬化性に優れ、高屈折率の硬化物を与えることができるアルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物、その製造方法、硬化物、それらを用いた表示装置用部材、及び、表示装置に関する。

背景技術

[0002] アルカリ可溶性樹脂や感光性樹脂組成物について、例えば、液晶表示装置や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルター、インキ、印刷版、プリント配線板、半導体素子、フォトレジスト、有機絶縁膜、有機保護膜等の、各種の光学部材や電機・電子機器等の各種用途への適用が種々検討され、各用途で要求される特性に優れた樹脂や樹脂組成物の開発がなされている。

[0003] 近年では、光学部材や電機・電子機器等の小型化・薄型化・省エネルギー化が進みつつあり、それに伴って、使用される各種部材等にはより高品位な性能が要望されている。そのような要望に応えるため、各種部材等の材料となるアルカリ可溶性樹脂について研究が行われている。

[0004] これまでに、様々な要望に応じたアルカリ可溶性樹脂が開発されている。例えば、特許文献１には、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（イ）、アリール基を含む置換基を有するフェノール（ロ）、および不飽和一塩基酸（ハ）を反応してなる、耐熱性、耐湿性、可撓性に優れた、変性エポキシ樹脂が記載されている。

[0005] また、例えば、特許文献２には、耐熱性、密着性、解像性、耐無電解めっき性、電気特性、耐吸湿性等に優れたソルダーレジスト皮膜を提供しうるものとして、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、所定のフェノール化合物及び／又はナフトール化合物と、不飽和基含有モノカル

ボン酸との反応生成物のアルコール性水酸基に対して多塩基酸無水物を反応させて得られる感光性プレポリマー等を含むアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平１１－４９８４０号公報

特許文献2：特開平１１－３１５１０７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、これらの従来のアルカリ可溶性樹脂は、屈折率が低く、高屈折率が要求される光学用途に使用するには、１．６０程度の高い屈折率を有することが必要とされるが、そのような要望には未だ充分に応えられていない。

[0008] また近年、アルカリ可溶性樹脂をカラーフィルター用途等の光学用途に使用する場合、表示パネルの高輝度化、高コントラスト化等、より高度な性能が強く求められており、硬化膜の物性をより良好に発揮するためには、硬化反応が十分に進行することが望ましい。

[0009] 本発明は、上記現状に鑑みてなされてものであり、光硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができるアルカリ可溶性樹脂、及び、感光性樹脂組成物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

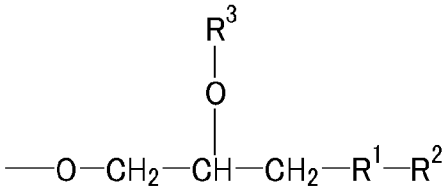
[0010] 本発明者は、アルカリ可溶性樹脂について種々検討したところ、特定の芳香環含有構造と、重合性不飽和結合含有構造とを有し、重合性不飽和結合当量が特定の範囲であることにより、光硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明は、下記の態様の発明を提供する。

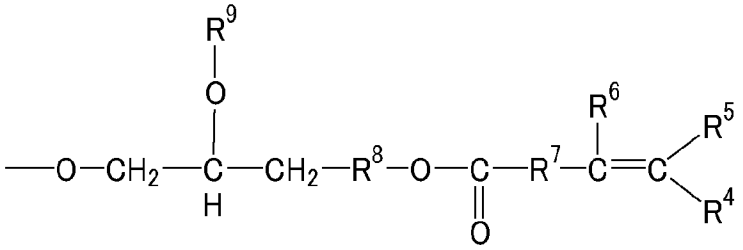
［１］下記式（１）で表される芳香環含有構造と、下記式（２）で表される

重合性不飽和結合含有構造とを有し、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

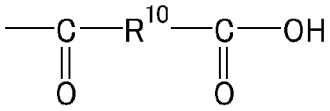
[0012] [化1]



(1)



(2)



(3)

[0013] （式（１）中、Ｒ[1]はエステル結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有していてもよい窒素原子を表す。Ｒ[2]は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。Ｒ[3]は水素原子又は式（３）で表される基である。式（２）中、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。Ｒ[7]及びＲ[8]は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。Ｒ[9]は水素原子又は式（３）で表される基である。Ｒ[3]及びＲ[9]の少なくとも１つは、式（３）で表される基である。式（３）中、Ｒ[10]は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。）

［２］酸価が３０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする上記［１］に記載のアルカリ可溶性樹脂。

［３］エポキシ当量が１００００ｇ／当量超であることを特徴とする上記［１］又は［２］に記載のアルカリ可溶性樹脂。

［４］主鎖構造がノボラック構造を有することを特徴とする上記［１］～［３］のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂。

［５］上記［１］～［４］のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

［６］上記［１］～［４］のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂、又は、上記［５］に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

［７］上記［６］に記載の硬化物を含むことを特徴とする表示装置用部材。

［８］上記［７］に記載の表示装置用部材を含むことを特徴とする表示装置。

［９］アルカリ可溶性樹脂を製造する方法であって、該製造方法は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）に芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）を反応させる第一工程と、該第一工程で得られた反応生成物に多塩基酸無水物（ｄ）を反応させる第二工程とを含み、

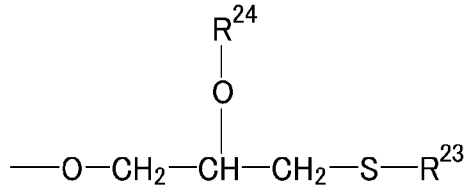
得られるアルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量となるように、該第一工程での芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）の使用量を調整することを特徴とするアルカリ可溶性樹脂の製造方法。

［１０］感光性樹脂組成物を製造する方法であって、該製造方法は、上記［９］に記載のアルカリ可溶性樹脂の製造方法により、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量のアルカリ可溶性樹脂を製造する工程と、得られた該アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物及び光重合開始剤を混合する工程とを含むことを特徴とする感光性樹脂組成物の製造方法。

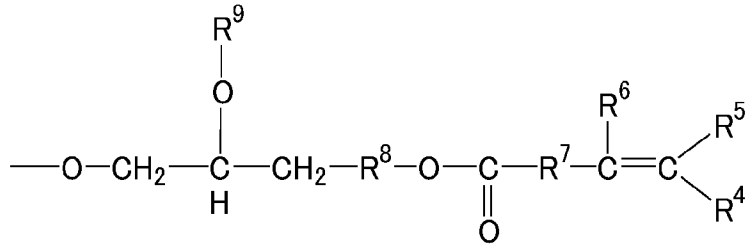
［１１］下記式（４）で表される芳香環含有構造と、下記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造とを有することを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

[0014]

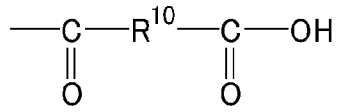
[化2]



(4)



(2)



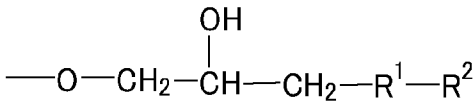
(3)

[0015] （式（４）中、Ｒ^{23}は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。Ｒ^{24}は水素原子又は式（３）で表される基である。式（２）中、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。Ｒ^{7}及びＲ^{8}は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。Ｒ^{9}は水素原子又は式（３）で表される基である。Ｒ^{24}及びＲ^{9}の少なくとも１つは、式（３）で表される基である。式（３）中、Ｒ^{10}は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。）

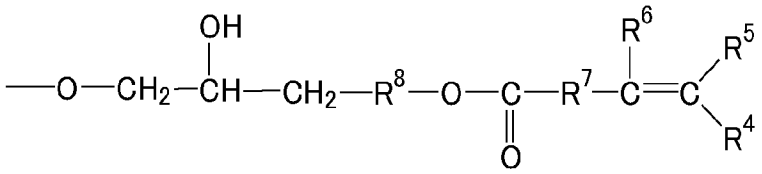
［１２］下記式（１’）で表される芳香環含有構造、及び、下記式（２’）で表される重合性不飽和結合含有構造を有し、重合性不飽和二重結合当量が６００～７０００ｇ／当量であることを特徴とする樹脂。

[0016]

[化3]



(1´)



(2´)

[0017] （式（１’）中、Ｒ[1]は、酸素原子又は硫黄原子を表す。Ｒ[2]は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。式（２’）中、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。Ｒ[7]及びＲ[8]は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。）

［１３］上記［１２］に記載の樹脂、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

［１４］上記［１３］に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

発明の効果

[0018] 本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、光硬化性に優れ、高屈折率である硬化物、上記硬化物を含む表示装置用部材、表示装置を与えることができる。また、本発明のアルカリ可溶性樹脂の製造方法は、光硬化性に優れ、高屈折率であるアルカリ可溶性樹脂を容易に製造することができる。

発明を実施するための形態

[0019] 以下に本発明の好ましい形態について具体的に説明するが、本発明は以下の記載のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を２又は３以上組み合わせた形態も、本発明の好ましい形態に該当する。

本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、「アクリル酸及び／又はメタクリル酸」を意味し、「（メタ）アクリレート」は、「アクリレート及び／又はメタクリレート」を意味する。

また、本明細書において、数値範囲「Ｍｉｎ～Ｍａｘ」は、最小値Ｍｉｎ以上、且つ、最大値Ｍａｘ以下を意味する。さらに、上限値および下限値について、好適な数値を段階的に記載する場合、各々分けて記載した上限値と下限値を、適宜組み合わせた数値範囲も好適な数値範囲である。

[0020] １．アルカリ可溶性樹脂

＜第１のアルカリ可溶性樹脂＞

本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂は、上記式（１）で表される芳香環含有構造と、上記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造とを有し、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量であることを特徴とする。

[0021] 本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂が、光硬化性に優れ、高屈折率であるのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂が、特定の芳香環含有構造を有するため、高屈折率の硬化物を与えることができる。更に、側鎖に所定範囲量の重合性不飽和結合を有するため光硬化性に優れ、硬化時に高架橋密度となることで、屈折率がより一層高い硬化物が得られるためと推測される。

[0022] 上記式（１）中、Ｒ^{1}は、エステル結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有していてもよい窒素原子を表す。上記置換基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、チオエステル基、チオエーテル基、ジスルフィド基、アルコキシ基、アミノ基又はその塩、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ベンズアミノ基、ボロン酸基、水酸基、メルカプト基、チオシアネート基、アルキルチオシアネート基、イソチオシアネート基、チオウレア基、スルホン酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、複素環基、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。なかでも、屈折率がより高くなる点で、Ｒ^{1}は、酸素原子又は硫黄原子であることが好ましく、硫黄原子であることがより好ましい。また、硫黄原子が存在すると酸化防止剤として機能する

ことができるので、樹脂に耐候性を付与することができる。

[0023] R^2は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。上記芳香族基は、芳香環構造を有していればよく、単環であっても、多環であってもよい。また、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

多環の芳香族基を構成する環同士は、縮合していてもよいし、単結合で結合していてもよいし、１つの炭素原子を共有する形で連結していてもよい。また、多環の芳香族基を構成する環は、少なくとも芳香環を含んでいればよく、芳香環のみからなる基であってもよいし、芳香環と非芳香環とからなる基であってもよい。

[0024] 上記芳香族基としては、例えば、ベンゼン系芳香族化合物、非ベンゼン系芳香族化合物、複素芳香族化合物から水素原子を１個取り除いてできる一価の基が挙げられる。

[0025] 上記ベンゼン系芳香族化合物としては、ベンゼン環を含む炭化水素化合物が挙げられ、例えば、ベンゼン等の単環炭化水素化合物；ナフタレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン等の縮合環炭化水素化合物；ビフェニレン、フルオレン等の多環炭化水素化合物等が挙げられる。

[0026] 上記非ベンゼン系芳香族化合物としては、アヌレン、アズレン等の、ベンゼン環以外の不飽和環状化合物を含む炭化水素化合物が挙げられる。

[0027] 上記複素芳香族化合物としては、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等の、炭素原子と水素原子以外の元素を含む不飽和環状化合物が挙げられ、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアゾール、チアゾール、チアジゾール、テトラゾール等の単環複素芳香族化合物；カルバゾール、ベンズオキサゾール、プリン、アズレン、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、ベンゾチオフェン、ベンゾトリアゾール、イソベンゾチオフェン、インドール、イソインドール、ベンゾイミダゾール、ベンゾチアゾール等の多環複素化合物等が挙げられる。

[0028] なかでも、上記芳香族基としては、ベンゼン系芳香族化合物から水素原子を

１個取り除いてできる一価の基が好ましく、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基がより好ましく、フェニル基、ビフェニル基が更に好ましく、フェニル基が最も好ましい。

[0029] 上記芳香族基の炭素数は、好ましくは１～３０であり、より好ましくは２～２０であり、更に好ましくは６～１２である。

[0030] 上記芳香族基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、アリール基、チオエステル基、チオエーテル基、ジスルフィド基、アルコキシ基、アミノ基又はその塩、ハロゲン原子、トリフルオロメチル基、ベンズアミノ基、ボロン酸基、水酸基、メルカプト基、チオシアネート基、アルキルチオシアネート基、イソチオシアネート基、チオウレア基、スルホン酸基、カルボキシル基、アルデヒド基、複素環基、又は、これらを組み合わせた基が挙げられる。なかでも、アルキル基が好ましい。

上記置換基の炭素数は、好ましくは１～２０であり、より好ましくは１～１０であり、更に好ましくは１～６である。

上記芳香族基は、上述した置換基の１種又は２種以上を有していてもよい。

[0031] 上記置換基を有していてもよい芳香族基の具体例としては、上述した具体的な芳香族基以外に、例えば、トリル基、キシリル基、ベンジル基、フェネチル基、ベンズヒドリル基、トリチル基、スチリル基、シンナミル基等の芳香族炭化水素基等が挙げられる。

[0032] また、上記置換基を有していてもよい芳香族基の具体例として、下記の芳香族化合物から水素原子を１個取り除いてできる一価の基が挙げられる：

ベンジルチオシアネート等のチオシアネート化合物；

フェニルイソチオシアネート、ベンジルイソチオシアネート、３，４－ジフロロフェニルイソチオシアネート等のイソチオシアネート化合物；

トリチルメルカプタン、４－アミノチオフェノール、４－フルオロチオフェノール、２，４－ジフルオロチオフェノール、２－アミノ－４－（トリフルオロメチル）チオフェノール塩酸塩、３，５－ジクロロチオフェノール、ビス（３，５－ジクロロフェニル）ジスルフィド、４－メトキシチオフェノー

ル、３－メルカプト－４－メチル－１，２，４－トリアゾール、４－ブロモチオフェノール、２－メルカプトベンズオキサゾール、２，６－ジメチルチオフェノール、４，４’，４’’－（１，３，５，２，４，６－トリオキサトリボリナン－２，４，６－トリール）トリベンゼンチオール、１，３，５－トリス［３－（２メルカプトエチルスルファニル）プロピル］イソシアネート、６－アミノ－８－メルカプトプリン、４－メルカプトベンズアミド、４－メルカプトフェニルボロン酸、２－ナフタレンチオール、ジフェニルジスルフィド等のメルカプタン化合物；

チオ酢酸－Ｓ－フェニルエステル等のチオカルボン酸化合物；

２－メシチレンスルフォニルクロライド等のスルフォニルハロゲン化合物；

ベンゼンスルホン酸等のスルホン酸化合物；

ジフェニルチオウレア等のチオウレア化合物；

２，５－ジメルカプト－１，３，４－チアジアゾール、２－チオ酢酸－５－メルカプト－１，３，４－チアジアゾール、２，５－ジチオ酢酸－１，３，４－チアジアゾール等のチアジアゾール化合物；

４－ドデシルベンゼンスルフォニルアジド、４－アセチルアミノベンゼンスルフォニルアジド、ジフェニルリン酸アジド等のアジド化合物；

１Ｈ－テトラゾール、５－アミノ－１Ｈ－テトラゾール、５－メチル－１Ｈ－テトラゾール、５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール、１－メチル－５－エチル－１Ｈ－テトラゾール、１－メチル－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、１－フェニル－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、１－（２－ジメチルアミノエチル）－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾール、２－メトキシ－５－（５－トリフルオロメチル－１Ｈ－テトラゾール－１－イル）－ベンズアルデヒド、５，５’－ビ－１Ｈ－テトラゾール・ジアンモニウム塩、４，５－ジ（５－テトラゾリル）－［１，２，３］トリアゾール、５，５’－アゾビス－１Ｈ－テトラゾール、１－メチル－５－ベンゾイル－１Ｈ－テトラゾール、（１－メチル－１Ｈ－テトラゾール－５－イル）フェニルメタノンオキシム（Ｅ＋Ｚ）、５－エチルチオ－１Ｈ－テトラゾール、１－ベン

ジル－５－フェニル－１Ｈ－テトラゾール等のテトラゾール化合物；

２，４－チアゾリジンジオン、２－チオ－４－チアゾリドン、２－イミノ－４－チアゾリジノン等のチアゾリジン化合物；

４－チアゾールカルボン酸；

２－ヒドロキシアセトフェノン、４－ヒドロキシアセトフェノン、２－ヒドロキシプロピオフェノン、４－ヒドロキシプロピオフェノン等のケトン化合物；

２，６－ナフタレンジカルボキシアルデヒド、２，７－ナフタレンジカルボキシアルデヒド等のジカルボキシアルデヒド化合物；

トリチルクロライド、４，４’－ジメトキシトリチルクロライド等のトリチルクロライド化合物。

[0033] なかでも、R^2としては、置換基を有していてもよい芳香族炭化水素基が好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基、ナフチル基、ビフェニル基がより好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基が更に好ましい。

[0034] R^3は、水素原子又は上記式（３）で表される基である。

上記式（３）中、R^{10}は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。

[0035] 上記２価の炭化水素基としては、２価の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられる。

２価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、ｔ－ブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、２－エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基等のアルキレン基や、ビニレン基、プロペニレン基、イソプロペニレン基、ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基等のアルケニレン基等が挙げられる。

[0036] ２価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブ

チレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基等のシクロアルキレン基や、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキリデン基等が挙げられる。

[0037] ２価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等のアリーレン基や、シンナミリデン基、ビフェニレン基等が挙げられる。

[0038] なかでも、上記２価の炭化水素基は、２価の脂肪族炭化水素基、２価の脂環式炭化水素基であることが好ましく、２価の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、アルキレン基であることが更に好ましい。

[0039] 上記２価の炭化水素基の炭素数は、２～２０であることが好ましく、２～８であることがより好ましく、２であることが更に好ましい。

[0040] 上記２価の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、カルボキシル基、水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子、炭素数１～７の炭化水素基等が挙げられる。

[0041] 上記式（２）において、R^4、R^5及びR^6は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。

上記炭素数１～６の炭化水素基は、炭素数１～６の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数１～６のアルキル基であることがより好ましい。

なかでも、R^4及びR^5は、水素原子であることが好ましく、R^6は、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0042] 上記式（２）中、R^7及びR^8は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。R^7及びR^8で表される２価の有機基としては、２価の炭化水素基、又は、２価の炭化水素基と－Ｏ－、－ＣＯ－、－ＣＯＯ－、－ＮＨ－、－ＳＯ－又は－SO_2－等の結合とを組み合わせた基が挙げられる。上記２価の炭化水素基としては、上述したものと同様の基が挙げられる。上記２価の炭化水素基は、２種以上を含んでいてもよい。

なかでも、上記２価の有機基としては、２価の炭化水素基、又は、２価の炭化水素基と－Ｏ－、－ＣＯ－及び－ＣＯＯ－からなる群より選択される少な

くとも１種の結合とを組み合わせた基が好ましい。

上記２価の炭化水素基と－Ｏ－、－ＣＯ－及び－ＣＯＯ－からなる群より選択される少なくとも１種の結合とを組み合わせた基としては、例えば、－Ｒ^{a}－ＣＯＯ－Ｒ^{b}－、－Ｒ^{a}－Ｏ－（ＣＯ）－Ｒ^{b}－（式中、Ｒ^{a}及びＲ^{b}は、同一又は異なって、炭素数１～２０の２価の炭化水素基を表す。）等が挙げられる。

[0043] Ｒ^{7}及びＲ^{8}は、直接結合、２価の炭化水素基、又は、２価の炭化水素基と－Ｏ－及び－ＣＯＯ－からなる群より選択される少なくとも１種の結合との組み合わせからなる基であることが好ましく、直接結合又は２価の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、直接結合であることが更に好ましい。

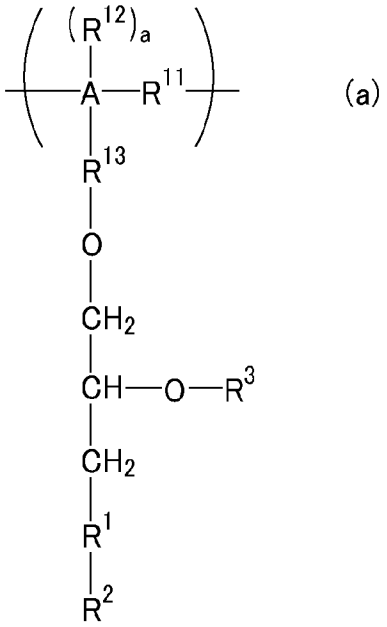
[0044] 上記式（２）中、Ｒ^{9}は、水素原子又は上記式（３）で表される基である。また、上記Ｒ^{3}及びＲ^{9}の少なくとも１つは、上記式（３）で表される基である。上記式（３）で表される基は、酸基であるカルボキシル基を有する。樹脂がこのような基を有することで、アルカリ可溶性となる。このような酸基の量を調整することで、アルカリ可溶性樹脂は、現像性にも優れた樹脂となる。

[0045] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂は、主鎖構造がノボラック構造を有することが好ましい。上記ノボラック構造とは、主鎖において、ベンゼン環又はナフタレン環と置換基を有していてもよい２価の炭化水素基とが結合して繰り返し単位を形成している構造をいう。

[0046] 上記式（１）で表される芳香環含有構造と、上記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造とを有するアルカリ可溶性樹脂として、具体的には、下記式（ａ）で表される構成単位（Ａ）と、下記式（ｂ）で表される構成単位（Ｂ）とを有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく挙げられる。

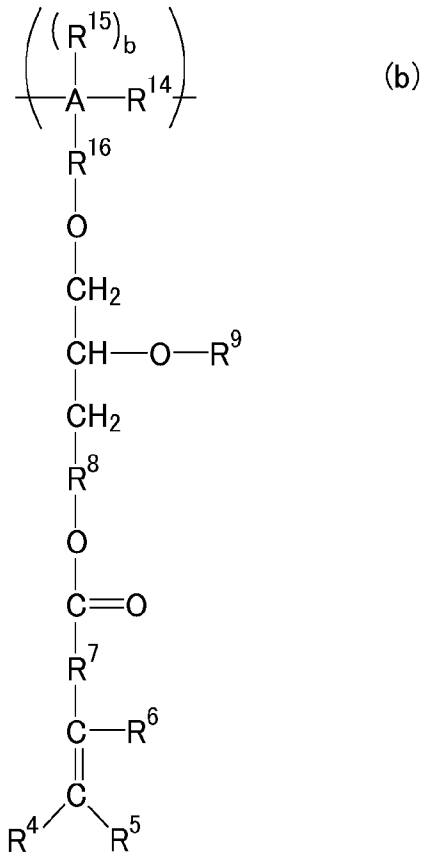
[0047]

[化4]



(a)

[0048] [化5]



(b)

[0049] （式中、Ａは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。Ｒ[1]～Ｒ[9]は、それぞれ、上述したものと同じである。Ｒ[11]及びＲ[14]は、同一又は異なって、炭素数

１～２０の２価の炭化水素基を表す。R^{12}及びR^{15}は、同一又は異なって、Ａに結合する置換基を表す。ａは、R^{12}の個数を表し、０～５の整数である。ｂは、R^{15}の個数を表し、０～５の整数である。R^{12}及びR^{15}は、それぞれ２個以上ある場合、互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{13}及びR^{16}は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。）

[0050] 本明細書において、「構成単位」とは、アルカリ可溶性樹脂を構成する繰り返し単位を意味する。

[0051] 上記式（ａ）及び（ｂ）中、Ａは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。高屈折率と現像性のバランスの点から、Ａは、ベンゼン環であることが好ましい。

[0052] 上記式（ａ）及び（ｂ）中、R^{11}及びR^{14}は、炭素数１～２０の２価の炭化水素基を表す。上記２価の炭化水素基としては、上述した２価の炭化水素基と同様の基が挙げられる。なかでも、入手容易である点で、R^{11}及びR^{14}で表される上記２価の炭化水素基としては、２価の脂肪族炭化水素基が好ましく、アルキレン基がより好ましい。

[0053] 上記２価の炭化水素基の炭素数としては、１～１４が好ましく、１～１０がより好ましく、１が更に好ましい。

[0054] 上記２価の炭化水素基は、当該炭化水素基を構成する原子の少なくとも一つが、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい。また、上記２価の炭化水素基は、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。

[0055] R^{12}及びR^{15}は、同一又は異なって、Ａに結合する置換基を表す。

Ａに結合する置換基としては、水酸基、又は、炭素数１～２０の有機基が挙げられる。

[0056] 上記炭素数１～２０の有機基としては、上述した２価の有機基を１価にしたもののうち、炭素数が１～２０のものが挙げられる。なかでも、硬化性が良好である点で、R^{12}及びR^{15}で表される置換基は、－ＯＨ、－Ｏ－CH_2－（C_2H_3O）、－CR^cR^d－（C_6H_4）－Ｏ－CH_2－（C_2H_3O）、－CR^c

$R^d-(C_6H_4)-OH$（式中、R^c及びR^dは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。）、又は、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0057] 上記式（ａ）において、ａは、置換基R^{12}の個数を表し、０～５の整数である。ａは、現像性が良好である点で、０～３であることが好ましく、１～３であることがより好ましく、１であることが更に好ましい。ａが２以上の場合、すなわち、R^{12}が２個以上ある場合、R^{12}はそれぞれ互いに同一であっても、異なっていてもよい。

[0058] 上記式（ｂ）において、ｂは、置換基R^{15}の個数を表し、０～５の整数である。ｂは、現像性が良好である点で、０～３であることが好ましく、１～３であることがより好ましく、１であることが更に好ましい。ｂが２以上の場合、すなわち、R^{15}が２個以上ある場合、R^{15}はそれぞれ互いに同一であっても、異なっていてもよい。

[0059] R^{13}及びR^{16}は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。上記２価の有機基としては、上述した２価の有機基と同様の基が挙げられる。なかでも、R^{13}及びR^{16}は、直接結合であることが好ましい。

[0060] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂は、１種又は２種以上の上記構成単位（Ａ）を有していてもよい。

上記アルカリ可溶性樹脂における上記構成単位（Ａ）の含有割合は、全構成単位１００モル％に対して、５１～９３モル％であることが好ましく、５５～９２モル％であることがより好ましく、６０～９１モル％であることが更に好ましく、６０～９０モル％であることがより更に好ましく、６０～８０モル％が特に好ましく、６０～７５モル％が最も好ましい。

[0061] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂は、１種又は２種以上の上記構成単位（Ｂ）を有していてもよい。

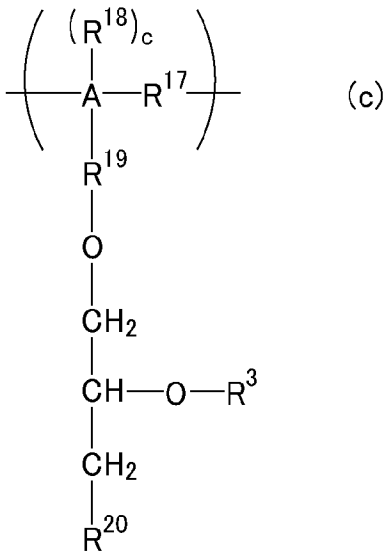
上記アルカリ可溶性樹脂における上記構成単位（Ｂ）の含有割合は、全構成

単位１００モル％に対して、７～４９モル％であることが好ましく、８～４５モル％であることがより好ましく、９～４０モル％であることが更に好ましく、１０～４０モル％であることがより更に好ましい。

[0062] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂は、更に、上述した構成単位（Ａ）及び（Ｂ）以外の他の構成単位（Ｃ）を有していてもよい、また、上記アルカリ可溶性樹脂は、１種又は２種以上の構成単位（Ｃ）を有していてもよい。

[0063] 上記構成単位（Ｃ）としては、例えば、下記式（ｃ）で表される構成単位が挙げられる。

[0064] [化6]



(c)

[0065] （式中、Ａは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R^3は、上述したものと同じである。R^{17}は、炭素数１～２０の２価の炭化水素基を表す。R^{18}は、Ａに結合する置換基を表す。ｃは、R^{18}の個数を表し、０～５の整数である。R^{18}が２個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なっていてもよい。R^{19}は、直接結合又は２価の有機基を表す。R^{20}は、有機基を表す。）

[0066] 上記R^{17}で表される炭素数１～２０の２価の炭化水素基としては、上述したR^{11}で表される炭素数１～２０の２価の炭化水素基と同様の基が挙げられ、好ましくは、２価の脂肪族炭化水素基、より好ましくはアルキレン基である。

[0067] 上記R^{18}で表される置換基としては、上述したR^{12}で表される置換基と同様の基が挙げられ、好ましくは、－ＯＨ、－Ｏ－CH_2－（C_2H_3O）、－CR^cR^d－（C_6H_4）－Ｏ－CH_2－（C_2H_3O）、－CR^cR^d－（C_6H_4）－ＯＨ（式中、R^c及びR^dは、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。）、又は、炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基であり、より好ましくは炭素数１～２０の脂肪族炭化水素基であり、更に好ましくは炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基であり、特に好ましくはメチル基である。

[0068] 上記式（ｃ）において、ｃは置換基R^{18}の個数を表し、０～５の整数である。ｃは、現像性が良好である点で、０～３であることが好ましく、１～３であることがより好ましく、１であることが更に好ましい。ｃが２以上の場合、すなわち、R^{18}が２個以上ある場合、R^{18}はそれぞれ互いに同一であっても、異なっていてもよい。

[0069] R^{19}は、直接結合又は２価の有機基を表す。R^{19}で表される２価の有機基としては、上述したR^{13}で表される２価の有機基と同様の基が挙げられる。なかでも、R^{19}は、直接結合であることが好ましい。

[0070] R^{20}は、有機基を表す。R^{20}で表される有機基としては、上述した２価の有機基を１価にしたもの等が挙げられるが、なかでも、酸基を有する基が好ましい。また二重結合を有さないことも好ましい。R^{20}の有機基を適宜選択することにより、現像性や二重結合の反応性を制御することができる。

[0071] 上記酸基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水物基、リン酸基、スルホン酸基等、アルカリ水と中和反応する官能基が挙げられる。なかでも、現像性が良好である点で、カルボキシル基、又は、カルボン酸無水物基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

[0072] 上記酸基を有する基としては、例えば、－R^e－R^f（式中、R^eは、２価の有機基を表す。R^fは酸基を表す。）で表される基等が挙げられる。

上記２価の有機基としては、上述した有機基と同様の基が挙げられる。なかでも、２価の炭化水素基と－Ｏ－及び－ＣＯＯ－からなる群より選択される少なくとも１種との組み合わせからなる基が好ましい。

[0073] Ｒ^{20}で表される有機基はまた、ラジカル捕捉能又は紫外線吸収能を持つ官能基を有することが好ましい。そのような官能基を有することで、樹脂の耐候性を向上させることができる。上記官能基としては、ヒンダードフェノール基、ヒンダードアミン基、ベンゾトリアゾール基、トリアジン基、シアノアクリレート基、メラミン基、ベンゾエート基等が挙げられる。

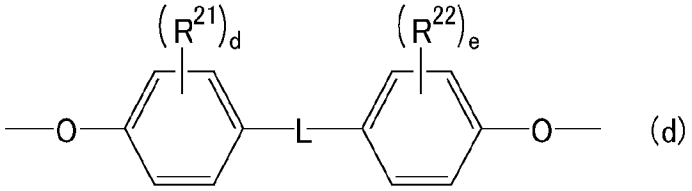
[0074] Ｒ^{20}で表される有機基の炭素数としては、１～２０が好ましく、１～１６がより好ましく、２～１２が更に好ましい。上記Ｒ^{f}で表される酸基をアルカリ可溶性樹脂の主鎖から離れた位置にすることで、現像性を向上させることができる。

[0075] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂は、上記構成単位（Ｃ）を１種又は２種以上有していてもよい。

上記構成単位（Ｃ）の含有割合は、全構成単位１００モル％に対して、０～２０モル％であることが好ましく、０．１～２０モル％であることがより好ましく、０．５～１５モル％であることが更に好ましく、１～１０モル％であることがより更に好ましい。

[0076] また、上記第１のアルカリ可溶性樹脂は、下記式（ｄ）で表される構成単位（Ｄ）を有していてもよい。上記構成単位（Ｄ）の導入により鎖延長を行うことで、樹脂を任意の分子量に設計することができる。

[0077] [化7]



(d)

[0078] 上記式（ｄ）中、Ｌは、直接結合又は連結基を表す。Ｒ^{21}及びＲ^{22}は、同一又は異なって置換基を表す。ｄは、Ｒ^{21}の個数を表し、０～４の整数である。ｅは、Ｒ^{22}の個数を表し、０～４の整数である。Ｒ^{21}及びＲ^{22}が複数の場合、それぞれ互いに同一であってもよいし、異なっていてもよい。

[0079] 上記連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基や

、－Ｏ－、－ＣＯ－、－Ｓ－、－ＳＯ－、－SO_2－、－ＮＨ－等の２価の結合、又は、それらの組合せが挙げられる。

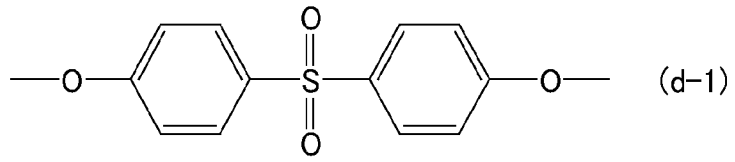
[0080] 上記アルキレン基は、炭素数１～２０のアルキレン基であることが好ましく、炭素数１～１０のアルキレン基であることがより好ましい。また、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。

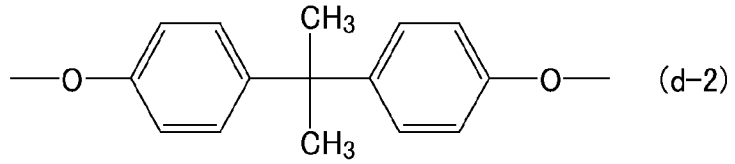
[0081] 上記アルキレン基、及び、アリーレン基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、特に限定されず、例えば、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、又は、アルキル基が挙げられる。

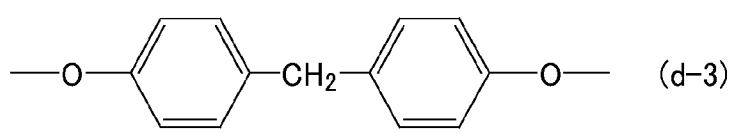
[0082] 上記式（ｄ）で表される構成単位（Ｄ）は、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＡＰ、ビスフェノールＡＦ、ビスフェノールＢ、ビスフェノールＢＰ、ビスフェノールＣ、ビスフェノールＥ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＧ、ビスフェノールＭ、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＰ、ビスフェノールＰＨ、ビスフェノールＴＭＣ、ビスフェノールＺから選択されるいずれか１種の化合物由来の構成単位であることが好ましく、ビスフェノールＳ、ビスフェノールＡ、又は、ビスフェノールＦ由来の構成単位であることがより好ましく、ビスフェノールＳ由来の構成単位であることが更に好ましい。

[0083] 上記構成単位（Ｄ）としては、好ましくは、下記式（ｄ－１）、（ｄ－２）、又は（ｄ－３）で表される構成単位が挙げられる。

[0084] [化8]


(d-1)


(d-2)


(d-3)

[0085] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂が上記構成単位（Ｄ）を有する場合、上記構成単位（Ｄ）の含有割合は、全構成単位１００モル％に対して０．１～１０モル％であることが好ましく、０．２～５モル％であることがより好ましく、０．５～２モル％であることが更に好ましい。

[0086] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合当量は、７００～８００ｇ／当量である。重合性不飽和結合当量が上記範囲であることにより、アルカリ可溶性樹脂の光硬化性を向上させることができる。上記アルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合当量は、硬化物の脆さ軽減の点から、７５０～６０００ｇ／当量であることが好ましく、８００～５０００ｇ／当量であることがより好ましく、９００～４０００ｇ／当量であることが更に好ましく、９００～２０００ｇ／当量であることがより更に好ましい。

[0087] 上記重合性不飽和結合当量は、上記アルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合１ｍｏｌあたりのアルカリ可溶性樹脂溶液の固形分の質量である。本明細書において、上記重合性不飽和結合は、重合性二重結合を意味する。上記アルカリ可溶性樹脂溶液の固形分の質量とは、上記アルカリ可溶性樹脂を構成する単量体成分の質量である。上記重合性不飽和結合当量は、アルカリ可溶性樹脂溶液のアルカリ可溶性樹脂固形分の質量（ｇ）をアルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合量（ｍｏｌ）で除することにより、求めることができる。また、ＪＩＳ　Ｋ　００７０：１９９２に記載のよう素価の試験方法に準拠して、アルカリ可溶性樹脂１ｇあたりに含まれるエチレン性二重結合の数を測定することにより算出してもよい。

[0088] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂の酸価は、３０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが好ましい。上記酸価は、現像性がより一層向上する点で、４０～１２０ｍｇＫＯＨ／ｇであることがより好ましく、４５～９０ｍｇＫＯＨ／ｇであることが更に好ましい。

上記酸価は、水酸化カリウム（ＫＯＨ）溶液を用いた中和滴定法により測定して得られる、樹脂固形分１ｇあたりの酸価であり、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

[0089] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂のエポキシ当量は、１００００ｇ／当量超であることが好ましい。エポキシ当量が上記範囲であると、本発明のアルカリ可溶性樹脂はエポキシ基を殆ど有しない。そのため、貯蔵安定性が良好である。上記アルカリ可溶性樹脂のエポキシ当量は、１３０００ｇ／当量超であることがより好ましい。

上記エポキシ当量は、ＪＩＳ　Ｋ７２３６：２００１に準拠する方法で求めることができ、また、樹脂固形分の質量（ｇ）を樹脂中に含まれるエポキシ基のモル数（ｍｏｌ）で除することにより求めることができる。

[0090] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、１０００～１００００であることが好ましい。上記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、硬化性が良好である点で、２０００～５００００であることがより好ましく、３０００～２００００であることが更に好ましく、３５００～１５０００であることが更により好ましく、４０００～１００００であることが特に好ましい。

上記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（ＧＰＣ）により求めることができる。

[0091] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、膜強度を向上できる点で、４０℃以上であることが好ましく、６０℃以上であることがより好ましく、８０℃以上であることが更に好ましく、現像性が良好である点で、３００℃以下であることが好ましく、２５０℃以下であることがより好ましく、２００℃以下であることが更に好ましい。上記第１のアルカリ可溶性樹脂のガラス転移温度（Ｔｇ）は、好ましくは４０～３００℃、より好ましくは６０～２５０℃、更に好ましくは８０～２００℃である。

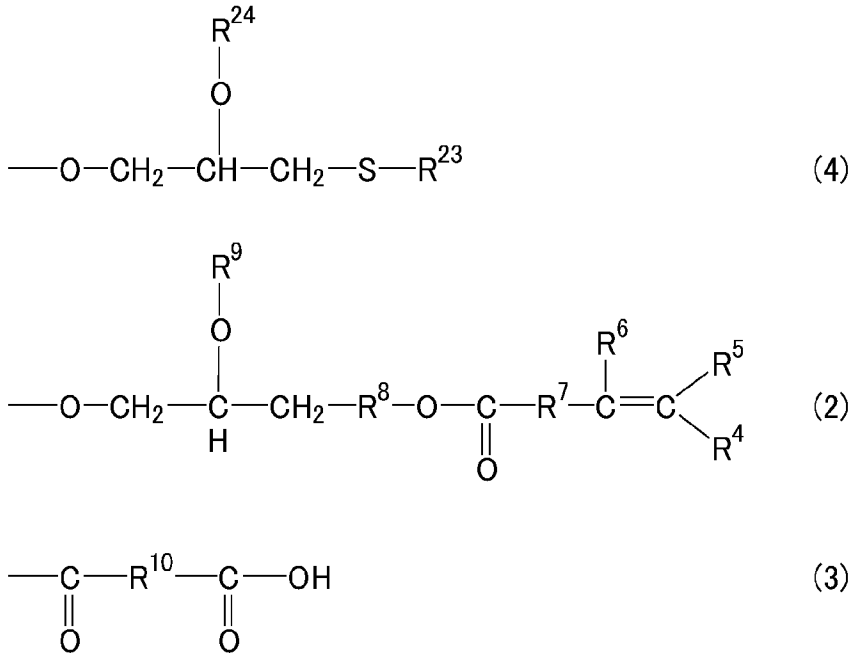
上記ガラス転移温度は、ＪＩＳ－Ｋ７１２１に準拠した方法により求めることができる。

[0092] ＜第２のアルカリ可溶性樹脂＞

本発明の第２のアルカリ可溶性樹脂は、下記式（４）で表される芳香環含有構造と、下記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造とを有すること

を特徴とする。

[0093] [化9]



(4)

(2)

(3)

[0094] （式（４）中、Ｒ^{23}は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。Ｒ^{24}は水素原子又は式（３）で表される基である。式（２）中、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。Ｒ^{7}及びＲ^{8}は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。Ｒ^{9}は水素原子又は式（３）で表される基である。Ｒ^{24}及びＲ^{9}の少なくとも１つは、式（３）で表される基である。式（３）中、Ｒ^{10}は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。）

[0095] 本発明の第２のアルカリ可溶性樹脂が、光硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができるのは、硫黄原子と芳香族基を含む式（４）の構造を有することにより、硬化物の屈折率を高くすることができ、式（２）の構造を有することにより、光硬化性を良好にすることができるためと考えられる。

[0096] 上記式（４）中、Ｒ^{23}は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。Ｒ^{23}で表される置換基を有していてもよい芳香族基としては、上述した式（１）中のＲ^{2}で表される置換基を有していてもよい芳香族基と同様の基が挙げられ

る。

[0097] 上記式（４）中、Ｒ^{24}は水素原子又は式（３）で表される基である。

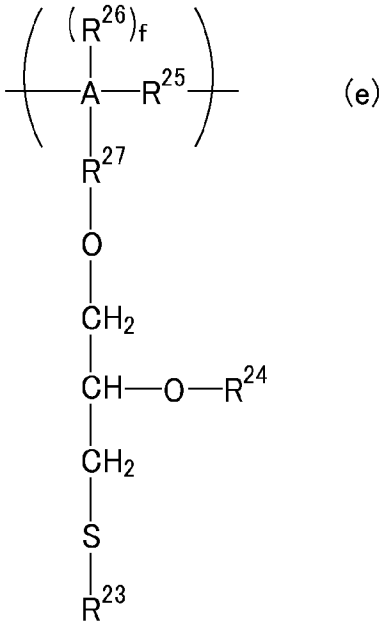
上記式（３）で表される基は、上述した＜第１のアルカリ可溶性樹脂＞の項に記載される式（３）で表される基と同様の基である。

[0098] 上記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造は、上述した＜第１のアルカリ可溶性樹脂＞の項に記載される式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造と同様の構造である。

[0099] 上記第２のアルカリ可溶性樹脂は、上記第１のアルカリ可溶性樹脂と同様に、主鎖構造がノボラック構造を有することが好ましい。

[0100] 上記式（４）で表される芳香環含有構造と、上記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造とを有するアルカリ可溶性樹脂としては、下記式（ｅ）で表される構成単位（Ｅ）と、上述した＜第１のアルカリ可溶性樹脂＞の項に記載される構成単位（Ｂ）とを有するアルカリ可溶性樹脂が好ましく挙げられる。

[0101] [化10]



(e)

[0102] （式中、Ａは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。Ｒ^{23}及びＲ^{24}は、それぞれ、上述したものと同じである。Ｒ^{25}は、炭素数１～２０の２価の炭化水素基を表す。Ｒ^{26}は、Ａに結合する置換基を表す。ｆは、Ｒ^{26}の個数を表し

、０～５の整数である。R^{26}は２個以上ある場合、互いに同一であっても異なっていてもよい。R^{27}は、直接結合又は２価の有機基を表す。）

[0103] 式中、Ａは、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、好ましくはベンゼン環を表す。

R^{25}で表される炭素数１～２０の２価の炭化水素基としては、上述した＜第１のアルカリ可溶性樹脂＞の項に記載される式（ａ）中のR^{11}で表される炭素数１～２０の２価の炭化水素基と同様の基が挙げられる。

[0104] R^{26}で表される置換基としては、上述した式（ａ）中のR^{12}で表される置換基と同様の基が挙げられる。

[0105] ｆは、R^{26}の個数を表し、０～５の整数である。ｆは、現像性が良好である点で、０～３であることが好ましく、１～３であることがより好ましく、１であることが好ましい。

[0106] 上記第２のアルカリ可溶性樹脂は、１種又は２種以上の上記構成単位（Ｅ）を有していてもよい。

上記第２のアルカリ可溶性樹脂における上記構成単位（Ｅ）の含有割合は、全構成単位１００モル％に対して、１～９９モル％であることが好ましく、２０～９５モル％であることがより好ましく、４０～９３モル％であることが更に好ましく、５０～９０モル％であることがより更に好ましく、６０～８５モル％であることが特に好ましく、６０～８０モル％であることが最も好ましい。

[0107] 上記第２のアルカリ可溶性樹脂における上記構成単位（Ｂ）の含有割合は、全構成単位１００モル％に対して、１～８０モル％であることが好ましく、２～７０モル％であることがより好ましく、３～５０モル％であることが更に好ましく、５～４０モル％であることがより更に好ましく、１０～４０モル％であることが特に好ましく、１５～４０モル％であることが最も好ましい。

[0108] また、上記第２のアルカリ可溶性樹脂は、上述した構成単位（Ｅ）及び（Ｂ）以外に、他の構成単位を有していてもよい。上記他の構成単位としては、

上述した＜第１のアルカリ可溶性樹脂＞の項に記載される構成単位（Ｃ）、又は、構成単位（Ｄ）が挙げられる。

上記第２のアルカリ可溶性樹脂が、上記構成単位（Ｃ）及び／又は構成単位（Ｄ）を有する場合、それらの含有割合は、上述した第１のアルカリ可溶性樹脂における含有割合と同じであることが好ましい。

[0109] 上記第２のアルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合当量は、３００～８０００ｇ／当量であることが好ましく、５００～６０００ｇ／当量であることがより好ましく、７００～５０００ｇ／当量であることが更に好ましく、８００～４０００ｇ／当量であることがより更に好ましく、８００～２０００ｇ／当量であることが特に好ましい。

[0110] 上記第２のアルカリ可溶性樹脂の酸価、エポキシ基当量、重量平均分子量、及び、ガラス転移温度は、上述した第１のアルカリ可溶性樹脂の酸価、エポキシ基当量、重量平均分子量、ガラス転移温度とそれぞれ同じであることが好ましい。

[0111] ２．アルカリ可溶性樹脂の製造方法

＜第１のアルカリ可溶性樹脂の製造方法＞

本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂を製造する方法は、上述した第１のアルカリ可溶性樹脂が得られるのであれば、特に限定されないが、本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂を効率的に製造することができる点で、下記の工程を含む製造方法が好ましい。

（１）１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）に芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）とを反応させる第一工程

（２）上記第一工程で得られた反応生成物に多塩基酸無水物（ｄ）を反応させる第二工程

また、上記製造方法において、得られるアルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量となるように、上記第一工程での芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）の使用量を調整するこ

とで、本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂を製造することができる。

[0112] このような第１のアルカリ可溶性樹脂の製造方法、すなわち、アルカリ可溶性樹脂を製造する方法であって、該製造方法は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）に芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）を反応させる第一工程と、第一工程で得られた反応生成物に多塩基酸無水物（ｄ）を反応させる第二工程とを含み、得られるアルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量となるように、第一工程での芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）の使用量を調整することを特徴とするアルカリ可溶性樹脂の製造方法もまた、本発明の一つである。

以下に、各工程について説明する。

[0113] 本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂の製造方法において、出発原料となる１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）としては、特に限定されず、１分子中に２個以上のエポキシ基を有する公知のエポキシ樹脂であればいずれも用いることができ、ビスフェノール型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；脂環式エポキシ樹脂；テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジルエーテルエタン等の多官能性グリシジルエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂やクレゾールノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ナフトール等のフェノール化合物と、フェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物；フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロルヒドリンとの反応物；４－ビニルシクロヘキセン－１－オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環を有するエポキシ樹脂；等が挙げられる。また、これらのエポキシ樹脂の２分子以上を、多塩基酸、ポリフェノール化合物、多官能アミノ化合物あるいは

多価チオール等の鎖延長剤との反応によって結合して鎖延長したものも使用できる。あるいは、グリシジル（メタ）アクリレートや３，４－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートのようなエポキシ基を有する単量体の単独重合体や共重合体であってもよい。中でもアルカリ可溶性樹脂の一分子中のエチレン性不飽和結合（重合性不飽和二重結合）の存在数を多くし、光硬化性を向上させるために、ノボラック型エポキシ樹脂を原料とすることが好ましい。

[0114] 上記出発原料となる１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）としては、得られるアルカリ可溶性樹脂を現像性、光硬化性により優れたものとする点から、エポキシ当量が５００ｇ／当量以下のものが好ましい。より好ましくは、エポキシ当量が４００ｇ／当量以下のものであり、更に好ましくは、エポキシ当量が３００ｇ／当量以下のものである。

[0115] 上記芳香族基含有化合物（ｂ）としては、芳香族基を有し、かつ、エポキシ基と反応しうる基を有する化合物であれば特に限定されず、上述した芳香族化合物等が挙げられる。

上記芳香族基としては、上述した芳香環構造を有する基が挙げられる。

上記エポキシ基と反応しうる基としては、酸性基、アミノ基、水酸基等が挙げられる。

上記酸性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、メルカプト基等が挙げられ、好ましくはフェノール性水酸基、メルカプト基が挙げられる。

上記芳香族基含有化合物は、上記芳香族基と酸性基を有する芳香族基含有酸化合物であることが好ましい。

[0116] 上記芳香族基含有化合物としては、得られる樹脂に上述した芳香環含有構造を与えることができる化合物であれば特に限定されないが、フェニルフェノール等のフェノール誘導体、トルエンチオール、ベンゼンチオール等のチオフェノール誘導体、ヒドロキシフェネチルアルコール等のアルコール誘導体等が好ましく挙げられる。なかでも、生成するチオエーテル結合が高い屈折

率と高速現像性を両立可能である点で、チオフェノール誘導体が好ましく、ベンゼンチオールが最も好ましい。これらは１種のみ使用してもよく、２種以上を併用してもよい。

[0117] また、ヒドロキシフェネチルアルコールを使用又は併用すると、後述する工程（２）において多塩基酸無水物を反応させることにより鎖延長した酸基をアルカリ可溶性樹脂に導入することができる。このような酸基は、主鎖から離れた位置に配置されるため、現像性や硬化時の反応性が良好になる。

[0118] 上記不飽和モノカルボン酸（ｃ）としては、不飽和結合とカルボキシル基とを有するものであれば特に制限されないが、炭素数３～２０のものが好ましい。より好ましくは、炭素数３～１０のものであり、更に好ましくは、炭素数３～４のものである。

[0119] 上記不飽和モノカルボン酸（ｃ）としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、β－アクリロキシプロピオン酸、１個のヒドロキシル基と１個の（メタ）アクリロイル基を有するヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと二塩基酸無水物との反応物、１個のヒドロキシル基と２個以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリレートと二塩基酸無水物との反応物等が挙げられる。中でも好ましいのは、アクリル酸、メタクリル酸等の（メタ）アクリロイル基を有するものである。得られるアルカリ可溶性樹脂を耐溶剤性に特に優れた硬化物を与えるものとする点からは、メタクリル酸が特に好ましい。これらは、１種または２種以上を用いることができる。

[0120] 上記芳香族基含有化合物（ｂ）及び上記不飽和モノカルボン酸（ｃ）の添加は、一括で添加しても、分割又は逐次添加してもよいが、副反応を抑制することができる点で、分割又は逐次添加が好ましい。

[0121] 本発明のアルカリ可溶性樹脂の製造方法において、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）に芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）を反応させる第一工程では、エポキシ樹脂（ａ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）を反応させ、次いで芳香族基含有化合物（ｂ）を

反応させてもよく、エポキシ樹脂（ａ）に対して不飽和モノカルボン酸（ｃ）と芳香族基含有化合物（ｂ）を一括して反応させてもよく、エポキシ樹脂（ａ）と芳香族基含有化合物（ｂ）を反応させ、次いで不飽和モノカルボン酸（ｃ）と反応させてもよい。

[0122] 上記第一工程においては、エポキシ樹脂（ａ）に芳香族基含有化合物（ｂ）を反応させる場合、芳香族基含有化合物（ｂ）の添加量は、エポキシ樹脂（ａ）のエポキシ基１化学当量（モル当量）に対し、芳香族基含有化合物（ｂ）中の酸基が０．５１～０．９３モルとなるように仕込んで反応させることが好ましく、０．５５～０．９２モルがより好ましく、０．６～０．９１モルが更に好ましく、０．６～０．９モルがより更に好ましく、０．６～０．８モルが特に好ましく、０．６～０．７５モルが最も好ましい。

[0123] エポキシ樹脂（ａ）と芳香族基含有化合物（ｂ）の反応は、反応槽を窒素等の不活性ガスで置換し酸素濃度を低くして行うことにより、反応速度を速くすることができる。反応槽の酸素濃度は、１体積％以下であることが好ましく、０．５体積％以下であることがより好ましく、０．３体積％以下であることが更に好ましい。反応溶液中の酸素濃度を低くするために、溶液を窒素等の不活性ガスでバブリングすることも好ましい。

[0124] 上記第一工程においては、エポキシ樹脂（ａ）のエポキシ基１モルに対し、芳香族基含有化合物（ｂ）および不飽和モノカルボン酸（ｃ）の総使用量を０．８～１．２モルとすることが好ましい。このような割合で使用することで、最終的に得られるアルカリ可溶性樹脂の硬化性、硬化物の物性を良好なものとしやすくなる。好ましくは０．８５～１．１５モル、より好ましくは０．９～１．１モルである。

[0125] このように上記第一工程における芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）の使用量を調整することで、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量となるアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

[0126] 本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂の製造方法の第一工程におけるエポキシ樹脂（ａ）に対する芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ

）の反応は、前述したように、いずれを先に行っても、同時に反応させてもよい。

これらの反応は、後述する重合性化合物や溶剤等の希釈剤の存在下あるいは非存在下で、ハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤、および三級アミン、トリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の三級ホスフィン、塩化リチウム、四級アンモニウム塩、四級ホスホニウム塩等の反応触媒の共存下、通常６０～１４０℃で行うことができる。

反応触媒としては、反応効率、反応中の安定性、アルカリ可溶性樹脂の保存安定性の点から三級ホスフィンが好ましく、特にトリフェニルホスフィンが好ましい。

[0127] 上記反応触媒の量は、特に限定されないが、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）１００質量部に対して、０．０５～５質量部であることが好ましい。より好ましくは、０．１～３質量部であり、更に好ましくは、０．２～２質量部である。

[0128] また第一工程においては、重合禁止剤を用いてもよい。重合禁止剤としては、特に限定されず、公知のものを使用することができ、例えば、ベンゾキノン、ヒドロキノン類（例えば、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルヒドロキノン、ｐ－ベンゾキノン等）、フェノール類（例えば、２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノール、６－ｔ－ブチル－２，４－ジメチルフェノール、２，２’－メチレンビス（４－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）等）、カテコール類（例えば、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール等）、アミン類（例えば、Ｎ，Ｎ－ジエチルヒドロキシルアミン等）、１，１－ジフェニル－２－ピクリルヒドラジル、トリ－ｐ－ニトロフェニルメチル、フェノチアジン、ピペリジン１－オキシル類（例えば、２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル等）、酸素等を用いることができる。

[0129] 第一工程において上記重合禁止剤を使用する場合、重合禁止剤の使用量は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）１００質量％

に対して、０．００１～１質量％であることが好ましい。より好ましくは、０．０１～０．５質量％である。

[0130] 上記反応は溶媒中で行ってもよく、反応溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、（ジ）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸（ジ）メチル、コハク酸（ジ）メチル、アジピン酸（ジ）メチル等のエステル類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；（ジ）エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。

[0131] 上記第一工程の反応の温度は、反応が進行する限り特に制限されないが、４０～１４０℃が好ましい。このような温度で行うことで、反応を効率的に進めることができる。反応温度は、より好ましくは、５０～１３５℃であり、更に好ましくは、６０～１３０℃である。

[0132] また、上記第一工程においては、エポキシ樹脂（ａ）に、芳香族基含有化合物（ｂ）や不飽和モノカルボン酸（ｃ）と共に、二重結合を持たないカルボン酸を反応させてもよい。上記二重結合を持たないカルボン酸を共に反応させることにより、アルカリ可溶性樹脂の二重結合当量やエポキシ当量、ガラス転移温度等を調整することができる。

上記二重結合を持たないカルボン酸としては、例えば、プロピオン酸、酢酸、酪酸、デカン酸、２－エチルヘキシルカルボン酸等が挙げられる。

[0133] 上記第一工程においてはまた、エポキシ樹脂（ａ）に、芳香族基含有化合物（ｂ）や不飽和モノカルボン酸（ｃ）と共に、ラジカル捕捉能又は紫外線吸収能を持つ官能基を有する酸化合物を反応させてもよい。そのような酸化合物を反応させることにより、樹脂に耐候性を付与することができる。

[0134] 上記ラジカル捕捉能又は紫外線吸収能を持つ官能基としては、上述したラジカル捕捉能又は紫外線吸収能を持つ官能基が挙げられる。

上記酸化合物が有する酸基としては、上述した酸基が挙げられるが、なかで

も、カルボキシル基が好ましい。

[0135] 上記ラジカル捕捉能又は紫外線吸収能を持つ官能基を有する酸化合物の具体例としては、例えば、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル４－ヒドロキシ安息香酸、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、３－メチルサリチル酸、トリメチルヒドロキノン、３－フェニルサリチル酸、４－ヒドロキシ－３，５－ジメチル安息香酸、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルサリチル酸、マイコフェノール酸、キサントフモール、モノエチル３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル４－ヒドロキシベンジルホスホネート等が挙げられ、なかでも、３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル４－ヒドロキシ安息香酸、３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸が好ましい。

[0136] 上記アルカリ可溶性樹脂の製造方法の第二工程では、上記第一工程で得られた反応生成物（中間体）に多塩基酸無水物（ｄ）を反応させることによって、多塩基酸無水物（ｄ）が上記反応生成物中に存在するヒドロキシル基と反応して、カルボキシル基が導入された本発明のアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。得られるアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ現像が可能となるので、画像形成用等のアルカリ現像型硬化性樹脂として使用することができる。

[0137] 上記第二工程で使用する多塩基酸無水物（ｄ）としては特に制限されないが、炭素数３～３０のものが好ましい。より好ましくは、炭素数４～２０のものであり、更に好ましくは、炭素数４～１０のものである。

[0138] 上記多塩基酸無水物（ｄ）としては、無水フタル酸、無水コハク酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、３，６－エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブロモ無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物；ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無

水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が挙げられる。これらの多塩基酸無水物は、１種または２種以上を使用することができる。これらの中でも、二塩基酸無水物を用いることが好ましい。また得られるアルカリ可溶性樹脂を耐溶剤性に特に優れた硬化物を与えるものとする点からは、無水フタル酸等のような、アルカリ可溶性樹脂が構造中に環状構造を有するものとなるような多塩基酸無水物が特に好ましい。

[0139] 上記第二工程では、多塩基酸無水物（ｄ）を、第一工程の反応で得られた反応生成物のヒドロキシル基１化学当量に対して、０．１モル以上１．１モル以下の割合で反応させることが好ましい。このように多塩基酸無水物（ｄ）を反応させることにより、多塩基酸無水物（ｄ）の付加反応を効率的に行うことができ、また得られるアルカリ可溶性樹脂にカルボキシル基を好適に導入することができる。

[0140] 上記第二工程における第一工程の反応で得られた反応生成物と多塩基酸無水物（ｄ）との反応は、第一工程の反応と同様に、後述する重合性化合物や溶剤等の希釈剤の存在下あるいは非存在下で、必要に応じて上述した重合禁止剤や反応触媒の共存下で行うことができる。

上記第二工程においては、反応触媒を使用してもよく、三級ホスフィンが好ましく、トリフェニルホスフィンがより好ましい。

[0141] 上記第二工程における反応温度は、反応が進行する限り特に制限されないが、４５～１３０℃が好ましい。このような温度で行うことで、反応を効率的に進めることができる。反応温度は、より好ましくは、５０～１２０℃であり、さらに好ましくは５５～１１０℃である。

[0142] また、上記アルカリ可溶性樹脂が上記構成単位（Ｄ）を有する場合は、例えば、上記第一工程の前に、予めエポキシ樹脂（ａ）と上記構成単位（Ｄ）を導入しうる化合物とを反応させることにより、エポキシ樹脂（ａ）を鎖延長させておき、鎖延長したエポキシ樹脂（ａ）を、上記第一工程に供すること

で、上記構成単位（Ｄ）を有するアルカリ可溶性樹脂を製造することができる。

[0143] 上記構成単位（Ｄ）を導入しうる化合物としては、例えば、上述した構成単位（Ｄ）の由来となるビスフェノール化合物が挙げられる。

[0144] 上記反応においては、反応触媒を使用してもよい。当該反応において使用する反応触媒としては、上述した第一工程や第二工程で使用する触媒と同様のものが挙げられる。

[0145] 上記第１のアルカリ可溶性樹脂の製造方法は、上記第一工程、第二工程を含む限り、その他の工程を含んでいてもよい。

[0146] ＜第２のアルカリ可溶性樹脂の製造方法＞

上記第２のアルカリ可溶性樹脂の製造方法としては、芳香族基含有化合物について、硫黄原子を含むものを使用する点と、アルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量に限定されない点以外は、上述した第１のアルカリ可溶性樹脂の製造方法と同様の第一工程と第二工程を含む方法が挙げられる。

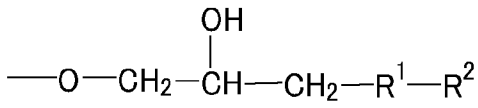
[0147] 上記第２のアルカリ可溶性樹脂の製造方法において使用する芳香族基含有化合物（ｂ’）は、硫黄原子を含むことが好ましい。上記芳香族基含有化合物（ｂ’）は、上述した第１のアルカリ可溶性樹脂の製造方法において使用する芳香族基含有化合物（ｂ）のうち、エポキシ基と反応しうる基が硫黄原子を含むものであることが好ましい。上記芳香族基含有化合物（ｂ’）は、上述した芳香族基とメルカプト基を含む化合物であることが好ましい。

[0148] また、上記第２のアルカリ可溶性樹脂の製造方法の第一工程において、上記芳香族基含有化合物（ｂ’）の添加量は、エポキシ樹脂（ａ）のエポキシ基１化学当量（モル当量）に対し、芳香族基含有化合物（ｂ’）中の酸基が０．０１～０．９９モルとなるように仕込んで反応させることが好ましく、０．２～０．９５モルがより好ましく、０．４～０．９３モルが更に好ましく、０．６～０．９モルがより更に好ましく、０．６～０．８５モルが特に好ましく、０．６～０．８０モルが最も好ましい。

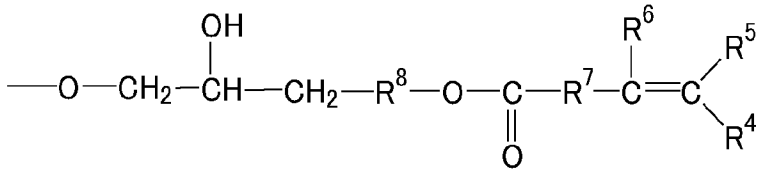
[0149] 上記第２のアルカリ可溶性樹脂において、重合性不飽和結合当量は限定されないが、上記第一工程における芳香族基含有化合物（ｂ’）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）の使用量を調整することで、重合性不飽和結合当量が３００～８０００ｇ／当量となるアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

[0150] 上述した本発明のアルカリ可溶性樹脂の製造方法は、上述した第一工程及び第二工程を含むものであるが、上記第一工程で得られる反応生成物（中間体）として、好ましくは下記式（１’）で表される芳香環含有構造、及び、下記式（２’）で表される重合性不飽和結合含有構造を有し、重合性不飽和二重結合当量が６００～７０００ｇ／当量である樹脂が挙げられる。

[0151] [化11]



(1′)



(2′)

[0152] （式（１’）中、Ｒ[1]は、酸素原子又は硫黄原子を表す。Ｒ[2]は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。式（２’）中、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。Ｒ[7]及びＲ[8]は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。）

このような樹脂もまた、本発明の一つであり、光硬化性に優れ、高屈折率の硬化物を与えることができる。

[0153] 上記式（１’）中のＲ[1]及びＲ[2]は、上述した式（１）と同じであり、上記式（２’）中のＲ[4]～Ｒ[8]は、上述した式（２）と同じである。

[0154] 上記樹脂の重合性不飽和結合当量は、特に限定されないが、好ましくは６５０～６０００ｇ／当量であり、より好ましくは７００～５０００ｇ／当量であり、更に好ましくは７５０～４０００ｇ／当量である。

[0155] 上記式（１’）で表される芳香環含有構造を有する樹脂としては、上述した

式（ａ）において、「－ＣＨ－Ｏ－Ｒ^{3}」が、「－ＣＨ－ＯＨ」である構成単位（Ａ’）を有する樹脂が好ましく挙げられる。

上記樹脂における構成単位（Ａ’）の含有割合としては、上述した構成単位（Ａ）の含有割合と同様の範囲が好ましく挙げられる。

[0156] 上記式（２’）で表される重合性不飽和結合含有構造を有する樹脂としては、上述した式（ｂ）において、「－ＣＨ－Ｏ－Ｒ^{9}」が、「－ＣＨ－ＯＨ」である構成単位（Ｂ’）を有する樹脂が好ましく挙げられる。

上記樹脂における構成単位（Ｂ’）の含有割合としては、上述した構成単位（Ｂ）の含有割合と同様の範囲が好ましく挙げられる。

[0157] 上記樹脂は、更に上述した構成単位（Ｃ）及び構成単位（Ｄ）を有していてもよい。

[0158] ３．感光性樹脂組成物

本発明の第１及び／又は第２のアルカリ可溶性樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物もまた本発明の一つである。本発明の感光性樹脂組成物は、上述したアルカリ可溶性樹脂を含むので、光硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができる。以降、本発明の第１のアルカリ可溶性樹脂と上記第２のアルカリ可溶性樹脂とをまとめて、本発明のアルカリ可溶性樹脂とも称する。

[0159] 上記第１及び／又は第２のアルカリ可溶性樹脂の含有量は、特に限定されず、用途や他成分の配合等に応じて適宜設定すればよく、例えば、感光性樹脂組成物の固形分総量１００質量％に対して、５～９０質量％であることが好ましく、１０～８０質量％であることがより好ましく、１５～７５質量％であることが更に好ましく、１５～７０質量％であることが特に好ましい。

なお、本明細書において、「固形分総量」とは、硬化物を形成する成分（硬化物の形成時に揮発する溶媒等や硬化触媒を除く成分）の総量を意味する。

[0160] （重合性化合物）

上記重合性化合物は、フリーラジカル、電磁波（例えば赤外線、紫外線、Ｘ線等）、電子線等の活性エネルギー線の照射等により重合し得る、重合性不

飽和結合（重合性不飽和基とも称す）を有する低分子化合物であり、例えば、重合性不飽和基を分子中に１つ有する単官能の化合物と、２個以上有する多官能の化合物が挙げられる。

[0161] 上記単官能の化合物としては、例えば、Ｎ置換マレイミド系単量体；（メタ）アクリル酸エステル類；（メタ）アクリルアミド類；不飽和モノカルボン酸類；不飽和多価カルボン酸類；不飽和基とカルボキシル基の間が鎖延長されている不飽和モノカルボン酸類；不飽和酸無水物類；芳香族ビニル類；共役ジエン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類；Ｎ－ビニル化合物類；不飽和イソシアネート類；等が挙げられる。また、活性メチレン基や活性メチン基を有する単量体等を用いることもできる。

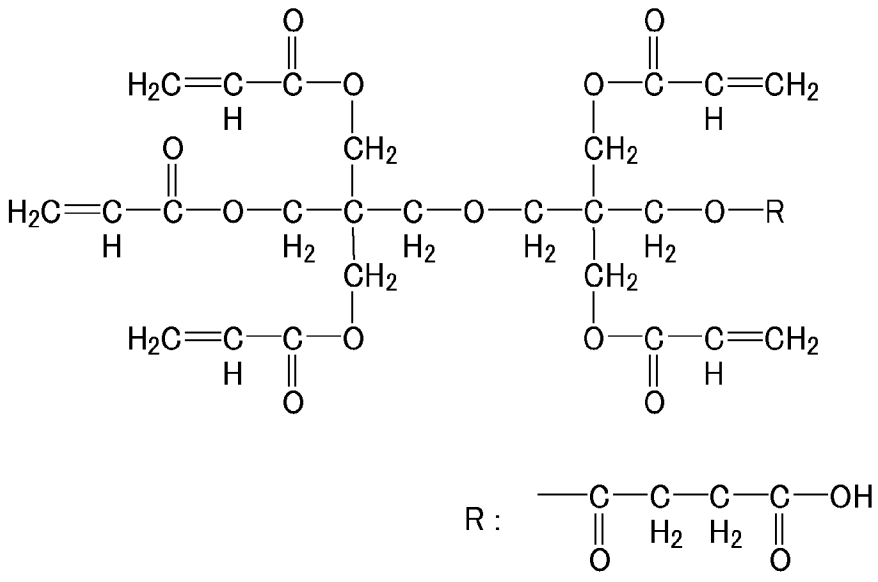
[0162] 上記多官能の化合物としては、例えば、下記の化合物等が挙げられる。

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、ポリ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、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート等の２官能（メタ）アクリレート化合物；

[0163] トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（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、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、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリト

ールヘキサ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ε－カプロラクトン付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ε－カプロラクトン付加ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ε－カプロラクトン付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ε－カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートコハク酸変性物、ペンタエリスリトールトリアクリレートコハク酸変性物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートフタル酸変性物、ペンタエリスリトールトリアクリレートフタル酸変性物、下記式：

[0164] [化12]



[0165] で表されるジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの変性物等の３官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物；

[0166] エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオール

ジビニルエーテル、ビスフェノールＡアルキレンオキシドジビニルエーテル、ビスフェノールＦアルキレンオキシドジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等の多官能ビニルエーテル類；

[0167] （メタ）アクリル酸２－ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸３－ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸１－メチル－２－ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸４－ビニロキシシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸５－ビニロキシペンチル、（メタ）アクリル酸６－ビニロキシヘキシル、（メタ）アクリル酸４－ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸ｐ－ビニロキシメチルフェニルメチル、（メタ）アクリル酸２－（ビニロキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸２－（ビニロキシエトキシエトキシエトキシ）エチル等のビニルエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステル類；

[0168] エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジアリルエーテル、ヘキサンジオールジアリルエーテル、ビスフェノールＡアルキレンオキシドジアリルエーテル、ビスフェノールＦアルキレンオキシドジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタアリルエーテル、ジペンタエリス

リトールヘキサアリルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル等の多官能アリルエーテル類；

[0169] （メタ）アクリル酸アリル等のアリル基含有（メタ）アクリル酸エステル類；トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等の多官能（メタ）アクリロイル基含有イソシアヌレート類；トリアリルイソシアヌレート等の多官能アリル基含有イソシアヌレート類；トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の多官能イソシアネートと（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類との反応で得られる多官能ウレタン（メタ）アクリレート類；ジビニルベンゼン等の多官能芳香族ビニル類；等。これらの重合性化合物は、１種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。

[0170] 上記重合性化合物のなかでも、感光性樹脂組成物の硬化性をより高める観点から、多官能の重合性化合物を用いることが好ましい。上記多官能の重合性化合物の官能数としては、３以上が好ましく、４以上がより好ましい。また、上記官能数は１０以下が好ましく、８以下がより好ましい。上記官能基数は、好ましくは３～１０、より好ましくは４～８である。

上記重合性化合物の分子量としては特に限定されないが、取り扱いの観点から、例えば、２０００以下が好ましい。

[0171] 上記多官能の重合性化合物としては、なかでも、反応性、経済性、入手性等の観点から、好ましくは多官能（メタ）アクリレート化合物、多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリロイル基含有イソシアヌレ

ート化合物等の、（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられ、より好ましくは多官能（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含むことにより、上記感光性樹脂組成物が感光性及び硬化性により優れたものとなり、より一層高硬度で高透明性の硬化物を得ることができる。上記多官能の重合性化合物としては、３官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物を用いることが更に好ましい。

[0172] 上記重合性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量１００質量％に対して、５～６０質量％であることが好ましく、１０～５０質量％であることがより好ましく、１５～４０質量％であることが更に好ましい。

[0173] （光重合開始剤）

上記光重合開始剤の具体例としては、例えば、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルフォリノプロパン－１－オン（「ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）９０７」、ＢＡＳＦ社製）、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタノン－１（「ＩＲＧＡＣＵＲＥ３６９」、ＢＡＳＦ社製）、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチル－ベンジル）－１－（４－モルフォリン－４－イル－フェニル）－ブタン－１－オン（「ＩＲＧＡＣＵＲＥ３７９」、ＢＡＳＦ社製）等のアミノケトン系化合物；２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン（「ＩＲＧＡＣＵＲＥ６５１」、ＢＡＳＦ社製）、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル（「ＤＡＲＯＣＵＲ　ＭＢＦ」、ＢＡＳＦ社製）等のベンジルケタール系化合物；１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン（「ＩＲＧＡＣＵＲＥ１８４」、ＢＡＳＦ社製）、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－プロパン－１－オン（「ＤＡＲＯＣＵＲ１１７３」、ＢＡＳＦ社製）、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）－フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン（「ＩＲＧＡＣＵＲＥ２９５９」、ＢＡＳＦ社製）、２－ヒドロキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２－メチル－プロピオニル）－ベンジル］－フェニル｝－２－メチル－プロパン－１－オン（「ＩＲＧＡＣＵＲＥ１２７」、ＢＡ

ＳＦ社製）、１－ヒドロキシ－シクロヘキシル－フェニル－ケトン＋ベンゾフェノン（「ＩＲＧＡＣＵＲＥ５００」、ＢＡＳＦ社製）等のハイドロケトン系化合物；等の他、特開２０１３－２２７４８５号公報段落［００８４］～［００８６］に例示された、他のアルキルフェノン系化合物；１，２－オクタンジオン，１－［４－（フェニルチオ）フェニル］－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）（「ＯＸＥ０１」、ＢＡＳＦ社製）、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）（「ＯＸＥ０２」、ＢＡＳＦ社製）、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（「ＯＸＥ０３」、ＢＡＳＦ社製）、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）（「ＯＸＥ０４」、ＢＡＳＦ社製）等のオキシムエステル系化合物；ベンゾフェノン系化合物；ベンゾイン系化合物；チオキサントン系化合物；ハロメチル化トリアジン系化合物；ハロメチル化オキサジアゾール系化合物；ビイミダゾール系化合物；チタノセン系化合物；安息香酸エステル系化合物；アクリジン系化合物等；ホスフィンオキシド系化合物；等が挙げられる。なかでも、アミノケトン系化合物、オキシムエステル系化合物が好ましい。上記光重合開始剤は、１種のみ使用してもよいし、２種以上を組み合わせて使用してもよい。

[0174] 上記光重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量１００質量％に対して、０．３～２０質量％であることが好ましく、０．５～１０質量％であることがより好ましく、１～８質量％であることが更に好ましい。

[0175] 本発明の感光性樹脂組成物は、上述したアルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、光重合開始剤を少なくとも含むが、必要に応じ、更に他の成分を１種又は２種以上含んでいてもよい。また、各含有成分は、それぞれ１種又は２種以上を使用することができる。

以下に、他の成分について説明する。

[0176] （多官能チオール化合物）

上記感光性樹脂組成物は、更に、多官能チオール化合物を含んでいてもよい。側鎖に重合性不飽和結合を含む上記アルカリ可溶性樹脂と、多官能チオール化合物とを含むと、露光又は加熱時にエンチオール反応が併発し、架橋密度が向上しうる。特に樹脂中にアクリレート性の重合性不飽和結合が存在する場合、良好にエンチオール反応が進行する。

[0177] 上記多官能チオール化合物としては、１分子中にメルカプト基を２以上有し、分子量は２００～１０００である化合物が好ましく、３～５官能の２級チオールが特に好ましい。上記感光性樹脂組成物がこのような多官能チオール化合物を添加することで、硬化性、保存安定性がより一層向上しうる。

[0178] 上記多官能チオール化合物としては、例えば、ブタンジオールビスチオプロピオネート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）（カレンズ（登録商標）ＰＥ－１）、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン（カレンズＢＤ－１）、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン（カレンズＮＲ－１）等のメルカプトプロピオン酸誘導体が挙げられる。

なお、上記多官能チオール化合物としては、分子内に水酸基及び／又は芳香環を有しない化合物が好ましい。

[0179] 上記多官能チオール化合物の市販品を用いることもでき、例えば、花王株式会社製「チオカルコール２０」、昭和電工株式会社製「カレンズＭＴ（登録商標）ＰＥ１」、「カレンズＭＴ　ＢＤ１」、「カレンズＭＴ　ＮＲ１」、「ＴＰＭＢ」、「ＴＥＭＢ」、ＳＣ有機化学株式会社製「ＴＭＭＰ」、「ＴＥＭＰＩＣ」、「ＰＥＭＰ」、「ＥＧＭＰ－４」、「ＤＰＭＰ」、「ＴＭＭＰ　ＩＩ－２０Ｐ」、「ＰＥＭＰ　ＩＩ－２０Ｐ」等が挙げられる。

[0180] 上記多官能チオール化合物の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量１００質量％に対し、０．３～１５質量％であることが好ましく、０．５～１０

質量％であることがより好ましく、１～８質量％であることが更に好ましい。

[0181]（金属酸化物粒子）

上記感光性樹脂組成物はまた、金属酸化物粒子を含むことが好ましい。上記感光性樹脂組成物が金属酸化物粒子を含むことにより、屈折率の高い硬化物を与えることができる。また、光感度と誘電特性が良好となる。この理由は定かではないが、樹脂と金属酸化物粒子の屈折率差が小さくなると、露光時に、レイリー散乱等による光のロスを低減することができるためと推察できる。感光性樹脂組成物に金属酸化物粒子を高充填しても解像性を損なわないため、誘電特性を向上させることができる。

[0182] 上記金属酸化物粒子としては、例えば、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｚｎ、Ｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｔｅ等の原子を含む光透過性で屈折率の高い金属の酸化物粒子が挙げられる。なかでも、上記金属酸化物粒子は、より高い屈折率の硬化物を提供できる点で、Ｔｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｃｅ、及びＳｉからなる群より選択される少なくとも１種の金属元素を含むことがより好ましく、更に、高い比誘電率の硬化膜を提供できるという観点からはＺｒを含むことがより好ましく、高硬度の硬化膜を提供できるという観点からはＳｉを含むことがより好ましい。

[0183] 上記金属酸化物は、単一金属の酸化物であってもよいし、２種以上の酸化物の固溶体であってもよいし、あるいは複合酸化物であってもよい。単一金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化チタン（TiO_2）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、酸化インジウム（In_2O_3）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）、酸化スズ（SnO_2）、酸化ランタン（La_2O_3）、酸化イットリウム（Y_2O_3）、酸化セリウム（CeO_2）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、酸化ケイ素（SiO_2）等が挙げられる。２種以上の酸化物の固溶体としては、例えば、ＩＴＯ、ＡＴＯ等が挙げられる。複合酸化物としては、

例えば、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）、灰チタン石（$CaTiO_3$）、スピネル（$MgAl_2O_4$）等が挙げられる。なかでも、高屈折率と高比誘電率又は高硬度の硬化物を提供し得る点で、二酸化ジルコニウム粒子（ZrO_2粒子）及び／又は二酸化ケイ素粒子（SiO_2粒子）が好ましい。

[0184] 上記金属酸化物粒子は、感光性樹脂組成物中での分散性を高めることができる点で、表面修飾された金属酸化物粒子であることが好ましい。上記金属酸化物粒子の表面修飾は、上記金属酸化物粒子と表面修飾剤とを溶媒中で混合する方法や、水存在下で水熱反応を行う方法等の公知の方法により得ることができる。

[0185] 上記表面修飾剤としては、特に限定されず、公知のカップリング剤、界面活性剤、カルボン酸化合物等が挙げられる。表面修飾剤は、１種のみ使用してもよいし、２種以上使用してもよい。

[0186] なかでも、上記金属酸化物粒子の分散性をより向上させる点で、上記表面修飾剤としては、カルボン酸化合物が好ましい。

上記カルボン酸化合物としては、例えば、置換基を有していてもよいカルボン酸や（メタ）アクリル酸が挙げられる。上記置換基としては、エステル基、エーテル基、アミド基、チオエステル基、チオエーテル基、カーボネート基、ウレタン基、又はウレア基等が挙げられる。また、上記カルボン酸化合物として、酢酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、２－エチルヘキサン酸、２－メチルヘプタン酸、４－メチルオクタン酸、サリチル酸、ナフテン酸、デカン酸、ラウリン酸等の脂肪族カルボン酸や環状カルボン酸等が挙げられる。

[0187] 上記金属酸化物粒子としては、特開２０１３－２１６８５８号公報に記載の金属酸化物粒子が好ましい。

[0188] 上記金属酸化物粒子の結晶子径は、好ましくは１～２０ｎｍであり、より好ましくは１～１５ｎｍであり、更に好ましくは１～１０ｎｍである。上記結晶子径は、Ｘ線回折解析により求めることができる。

[0189] 上記金属酸化物粒子の数平均一次粒子径は、好ましくは３０ｎｍ未満であり

、より好ましくは１～２５ｎｍであり、更に好ましくは３～２０ｎｍであり、より更に好ましくは５～２０ｎｍであり、特に好ましくは５～１５ｎｍである。上記数平均一次粒子径は、金属酸化物粒子を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）、電界放射型透過電子顕微鏡（ＦＥ－ＴＥＭ）、電界放射型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）等で拡大観察し、無作為に１００個の粒子を選択してその長軸方向の長さを測定し、その算術平均を求めることで決定することができる。

[0190] 上記金属酸化物粒子の屈折率は、好ましくは１．７０～２．７０であり、より好ましくは１．９０～２．７０である。

[0191] 上記金属酸化物粒子の比表面積は、好ましくは１０～４００ｍ^2／ｇであり、より好ましくは２０～２００ｍ^2／ｇであり、更に好ましくは３０～１５０ｍ^2／ｇである。

[0192] 上記金属酸化物粒子の含有量は、アルカリ可溶性樹脂組成物の固形分総量１００質量％に対して、５～９５質量％であることが好ましく、１０～９０質量％であることがより好ましく、２０～８０質量％であることが更に好ましい。

[0193] 上記感光性樹脂組成物はまた、必要に応じて、上述した成分以外の他の成分を含んでいてもよい。上記他の成分としては、例えば、溶剤；色材（顔料、染料）；分散剤；耐熱向上剤；レベリング剤；現像助剤；シラン系、アルミニウム系、チタン系等のカップリング剤；フィラー；フェノール樹脂、ポリビニルフェノール、エポキシ化合物、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂；可塑剤；重合禁止剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；艶消し剤；消泡剤；帯電防止剤；スリップ剤；表面改質剤；揺変化剤；揺変助剤；キノンジアジド化合物；多価フェノール化合物；カチオン重合性化合物；熱酸発生剤；等が挙げられる。これらは、１種のみ用いてもよいし、２種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの他の成分は、公知のものから適宜選択して使用することができ、その使用量も適宜設定することができる。

[0194] また、上述した第一工程の反応物（中間体）の樹脂、アルカリ可溶性樹脂、

重合性化合物、及び、光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物（感光性樹脂組成物（ｘ）とも称する。）もまた本発明の一つである。

[0195] 上記感光性樹脂組成物（ｘ）に含まれるアルカリ可溶性樹脂としては、特に限定されず、公知のアルカリ可溶性樹脂を用いることができ、上述した本発明のアルカリ可溶性樹脂を用いてもよい。

[0196] 上記感光性樹脂組成物（ｘ）に含まれる重合性化合物、及び、光重合開始剤としては、上述したものと同様のものが挙げられる。これらの各成分の含有量は、上述と同じであってよい。

[0197] 上記感光性樹脂組成物（ｘ）はまた、その他の成分を含んでいてもよく、他の成分としては、上述した感光性樹脂組成物と同様のものが挙げられる。これらの各成分の含有量は、適宜設定することができる。

[0198] ４．感光性樹脂組成物の製造方法

本発明の感光性樹脂組成物を製造する方法としては、特に制限されず公知の方法を用いればよく、例えば、上述した各含有成分を、各種の混合機や分散機を用いて混合分散する方法が挙げられる。混合・分散工程は特に制限されず、公知の方法により行えばよい。また、通常行われる他の工程を更に含んでいてもよい。

[0199] なかでも、感光性樹脂組成物を製造する方法としては、上述したアルカリ可溶性樹脂の製造方法により、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量、あるいはＲ^{1}が硫黄原子である場合、重合性不飽和結合当量が３００～８０００ｇ／当量のアルカリ可溶性樹脂を製造する工程と、得られた上記アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物及び光重合開始剤を混合する工程とを含む方法が好ましい。そのような、感光性樹脂組成物の製造方法もまた本発明の一つである。

[0200] 本発明のアルカリ可溶性樹脂、又は、感光性樹脂組成物を用いると、屈折率が高く、硬化性に優れた硬化物を与えることができる。そのような本発明のアルカリ可溶性樹脂、又は、感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物もまた、本発明の１つである。

また、上述した感光性樹脂組成物（ｘ）も屈折率が高く、硬化性に優れた硬化物を与えることができる。そのような感光性樹脂組成物（ｘ）の硬化物もまた本発明の一つである。

[0201] 上記硬化物が硬化膜である場合、その膜厚は、好ましくは０．１～５０μｍであり、より好ましくは０．５～４０μｍであり、更に好ましくは１～３０μｍである。

[0202] 上記硬化物を得る方法は特に制限されず、公知の方法を用いればよく、例えば、上述したアルカリ可溶性樹脂、又は、感光性樹脂組成物を基材上に塗布、又は、成形したものを、加熱、又は、紫外線等の活性エネルギー線の照射、あるいはこれらの組み合わせにより硬化させて硬化物を得る方法が挙げられる。なかでも、硬化物の製造方法としては、基材上に、上記感光性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する工程、形成された塗膜に光照射する工程、及び、光照射した塗膜を加熱する工程を含む方法が好ましい。

[0203] 上記基材としては、特に制限されず、目的や用途に応じて適宜選択すればよく、例えば、ガラス板、プラスチック板等、種々の材料からなる基材が挙げられる。

[0204] 上記感光性樹脂組成物を基材上に塗布して塗膜を形成する方法としては、特に制限されず、スピン塗布、スリット塗布、ロール塗布、流延塗布等の公知の方法で行うことができる。

[0205] 上記感光性樹脂組成物を基材上に塗布した後、塗布物を乾燥させて塗布膜を形成することが好ましい。上記乾燥は、公知の方法で行うことができ、例えば、ホットプレート、ＩＲオーブン、コンベクションオーブン等を用いて行うことができる。乾燥条件は、含まれる溶媒成分の沸点、硬化成分の種類、膜厚、乾燥機の性能等に応じて適宜選択されるが、通常、５０～１６０℃の温度で１０秒～３００秒間行うことが好適である。

[0206] 形成された塗膜に光照射する方法としては、特に制限されず、公知の方法で行うことができる。光照射に使用される活性光線の光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高

圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源、アルゴンイオンレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。

[0207] 上記塗膜に光照射する場合、フォトマスクを介して光照射を行ってもよい。フォトマスクとして、目的とするパターンに応じて遮光部が形成されたマスクを用いるとよい。

フォトマスクを介して光照射を行った後、現像液によって現像処理し、未照射部分を除去する工程を有していてもよい。光照射により、照射部分は硬化し、硬化物は現像液に対して不溶化又は難溶化される。一方、未照射部分は現像液に溶解するので、現像処理により除去され、パターン化された硬化膜を得ることができる。現像処理は、通常、１０～５０℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法で行うことができる。

[0208] 上記現像液は、上記感光性樹脂組成物を溶解するものであれば特に限定されないが、通常、有機溶媒やアルカリ性水溶液が用いられ、これらの混合物を用いてもよい。なお、現像液としてアルカリ性水溶液を用いる場合には、現像後、水で洗浄することが好ましい。有機溶媒やアルカリ性水溶液としては、例えば、特開２０１５－１５７９０９号公報に記載のものと同様のものが挙げられる。

[0209] 上記光照射後、塗膜を１６０℃以下で加熱することが好ましい。塗膜の加熱温度は、１５０℃以下であることがより好ましい。加熱温度の下限としては、硬化性が維持できる点で、７０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがより好ましい。上記加熱温度は、好ましくは７０～１６０℃、より好ましくは８０～１５０℃である。

[0210] 加熱時間は、特に制限されず、例えば、５～６０分間とすることが好適である。また、加熱方法も特に限定されず、例えば、ホットプレート、コンベクションオーブン、高周波加熱機等の公知の加熱機器を用いて行うことができ

る。

[0211] ５．用途

本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、硬化性に優れ、高い屈折率を有する硬化物を得ることができる。そのため、上記アルカリ可溶性樹脂、及び、感光性樹脂組成物は、硬化性や高い屈折率が必要とされる用途に好適に用いることができる。

[0212] 本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物はまた、現像速度が速く、現像性が要求される用途にも好適に用いることができる。そのため、光学材料用として好適に使用され、レジスト用として特に好適に使用される。本発明の感光性樹脂組成物は、ネガ型用としてもポジ型用としても好適に使用することができる。

[0213] 高屈折率である本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、例えば、磁気記録材料、触媒材料、紫外線吸収材料、歯科材料、コンタクトレンズ、眼内レンズ、眼鏡用高屈折レンズ、光学的コンピューティング、光記憶媒体、反射防止膜、コンフォーマルコーティング、マイクロレンズアレイ、自動車用トップコート、塗料、コーティング剤、頭髪用化粧品、勾配屈折率光学部品及び動的勾配屈折率部品、ナノインプリント材料、光硬化プラスチック、ホログラム記録用重合性化合物、ガラスの表面コーティング材、太陽電池用透明コーティング材、プラスチックレンズ、印刷版、半導体発光素子（発光ダイオード、有機発光ダイオード、レーザダイオード）、導光路（平面及び「ファイバー」両方の幾何学的形状）、半導体素子、光拡散部材、プリズムシート、ハードコート材、光配線部材、回折格子、ＬＥＤ等の封止材料、感圧接着剤、ＣＣＤ／ＣＭＯＳ等のセンサー素子やディスプレイ等の表示素子に用いられるガラス、フィルム及びシートの表面に用いる保護膜、液晶等の画像表示部材とプラスチック製カバーパネルとの貼り合わせに用いる光硬化性樹脂（ＯＣＲ）、透明電極等に使用する反射保護膜、タッチパネルのＩＴＯ電極の骨見え防止のためのインデックスマッチング、アンチブロッキング層、ディスプレイの反射防止膜、半導体の層間絶縁用フィルム等の各

種用途に広く適用することができる。なかでも、本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、半導体部材形成用又は光学材料用硬化性樹脂又は樹脂組成物として好適であり、特に光学材料用硬化性樹脂又は樹脂組成物として好適である。

[0214] 本発明において、「光学材料」とは、光学分野や電機・電子分野における装置の構成部材等に使用される材料をいい、例えば、液晶・有機ＥＬ・量子ドット・ミニ／マイクロＬＥＤ表示装置／固体撮像素子／タッチパネル式表示装置等に用いられるカラーフィルター、光取り出し層、ブラックマトリクス、フォトスペーサー、ブラックカラムスペーサー、フォトレジスト、オーバーコート、ＴＦＴ用平坦化層、ＴＦＴ用絶縁膜、光学レンズの表面コート等に材料として使用されるものをいう。本発明のアルカリ可溶性樹脂は、アルカリ可溶性を有する点でフォトリソグラフィーを適用する用途にも好適に使用でき、高屈折、高硬度、高い透明性を有する硬化膜となり得るので、本発明の感光性樹脂組成物は、カラーフィルター、光取り出し層、有機ＥＬ表示装置用色変換層用の硬化性樹脂組成物であることが最も好ましい。フォトリソグラフィーが可能でかつ透明性の高い高屈折部材として、本発明のアルカリ可溶性樹脂は好適に使用することができる。

[0215] なかでも、上記アルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、表示装置用であることが好ましく、上記感光性樹脂組成物の硬化物を含む、表示装置用部材及び表示装置もまた、本発明の一つである。

[0216] 上記アルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、その他、インク、プリント配線板、絶縁膜、フィルム、有機保護膜等の各種の光学部材や電機・電子機器等の構成部材に好適に使用することができる。

実施例

[0217] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

[0218] 本実施例で使用した各種評価方法は、下記の通りである。

[0219] ＜重量平均分子量＞

重量平均分子量（Ｍｗ）は、ポリスチレンを標準物質として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）測定により求めた。測定条件は以下のとおりである。

装置：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置ＨＬＣ－８３２０ＧＰＣ（東ソー社製）

カラム：ＴＳＫｇｅｌ　ＳｕｐｅｒＨＺＭ－Ｍ（東ソー社製）

検出器：液体クロマトグラム用ＲＩ検出器

測定温度：４０℃

溶媒：ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）

試料濃度：０．０５ｇ／１０ｃｃ

サンプル側流量：０．６ｍｌ／分

[0220] ＜酸価＞

樹脂溶液を３ｇ精秤し、アセトン９０ｇと水１０ｇの混合溶媒に溶解させ、０．１ＮのＫＯＨ水溶液を滴定液として用いて滴定した。滴定は、自動滴定装置（商品名：ＣＯＭ－５５５、平沼産業社製）を用いて行い、樹脂溶液の酸価と樹脂溶液の固形分から固形分１ｇ当たりの酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）を求めた。

なお、樹脂溶液の固形分は以下の方法で求めた。すなわち、樹脂溶液をアルミカップに約１ｇはかり取り、アセトン約３ｇを加えて溶解させた後、常温で自然乾燥させた。そして、真空乾燥機（ＥＹＥＬＡ社製、商品名：ＶＯＳ－３０１ＳＤ）を用い、真空下１４０℃で１．５時間乾燥した後、デシケータ内で放冷し、質量を測定した。その質量減少量から、樹脂溶液の固形分（質量％）を計算した。

[0221] ＜重合性不飽和結合当量＞

樹脂固形分の質量（ｇ）を樹脂の重合性不飽和結合量（ｍｏｌ）で除することにより求めた。

[0222] ＜エポキシ当量＞

ＪＩＳ　Ｋ７２３６：２００１に準拠する方法で固形分換算値を求めた。

[0223] ＜屈折率（樹脂）＞

表１の樹脂溶液を、スピンコーター（ミカサ株式会社製、１Ｈ－Ｄ７）を用いて、５ｃｍ角ガラス基板（ソーダライムガラスＡＳ－２Ｋ、東新理興社製）上に均一に塗布した。塗布板を９０℃で３分間乾燥させ積層体を得た。ガラス基板の端部に付着している樹脂組成物を除去した後、得られた積層体を、パーフェクトオーブン恒温器（エスペック社製）を用いて、９５℃で６０分間加熱処理を行い、室温まで冷却し、塗膜膜厚０．５μｍの積層体を得た。得られた積層体を測定試料とし、下記の装置を用い、測定した塗膜干渉による反射率からフレネルの式に基づいて塗膜の反射率シミュレーションを行うことで、光波長５８９ｎｍにおける塗膜の屈折率の値を算出した。

装置：フィルメトリクス社製膜厚測定システムＦ－２０。

標準ファイバーステージＳＳ－１（スポット径１．５ｍｍ）。

[0224] ＜屈折率（感光性樹脂組成物）＞

表２及び表４の配合による感光性樹脂組成物を、スピンコーター（ミカサ株式会社製、１Ｈ－Ｄ７）を用いて、５ｃｍ角ガラス基板（ソーダライムガラスＡＳ－２Ｋ、東新理興社製）上に均一に塗布した。塗布板を９０℃で３分間乾燥させた後、高圧水銀灯を用いて１００ｍＪで露光を行うことにより、ガラス基板上に塗膜が形成された積層体を得た。ガラス基板の端部に付着している樹脂組成物を除去した後、得られた積層体を、パーフェクトオーブン恒温器（エスペック社製）を用いて、９５℃で６０分間加熱処理を行い、室温まで冷却し、塗膜膜厚０．５μｍの積層体を得た。得られた積層体を測定試料として用い、上述の樹脂の屈折率と同様の方法で屈折率の値を求めた。

[0225] ＜耐溶剤性＞

表３の配合による感光性樹脂組成物を５ｃｍ角のガラス基板上にスピンコートし、１００℃で３分間乾燥後、高圧水銀灯を用いて２００ｍＪで露光を行い、１５０℃でそれぞれ４０分間熱処理（後硬化）を行い、膜厚２μｍの硬化膜を得た。そして、その硬化膜をプロピレングリコールモノメチルエーテル（ＰＧＭＥ）２０ｇに４０℃で１０分間浸漬した後取り出し、硬化膜を取

り出した後の浸漬液（ＰＧＭＥ）について、分光光度計ＵＶ３１００（島津製作所社製）で吸光度を測定した。吸光度の値が大きいほど、浸漬液中に色材が多く溶出したことを示し、感光性樹脂組成物の耐溶剤性が低いと評価した。

[0226] ＜現像速度＞

感光性樹脂組成物を１０ｃｍ角のガラス基板にスピンコート法により塗布し、加熱処理（９０℃、３分間）した後、塗布膜から５０μｍの距離に３０μｍのラインアンドスペースの開口部を設けたフォトマスクを介して、２．０ｋＷの超高圧水銀ランプを装着したＵＶアライナ（大日本科研社製、商品名「ＭＡ－１１００」）によって、６０ｍＪ／ｃｍ２（３６５ｎｍ照度換算）の露光量で露光を行い、０．０５％水酸化カリウム水溶液をスピン現像機にて散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で１０秒間水洗することにより現像することで、現像性の評価を行った。

具体的には、上記のようにフォトマスクを介して現像された塗布膜を、表面粗さ計（菱化システム社製、商品名「ＶｅｒｔＳｃａｎ２．０」）にて観察し、未露光部が流れるのに要した０．０５％水酸化カリウム水溶液の散布時間を現像時間とした。

◎：現像時間２０秒未満

○：現像時間２０秒以上３０秒未満

△：現像時間３０秒以上４０秒未満

×：現像時間４０秒以上

[0227] ＜耐候性＞

表４の感光性樹脂組成物溶液を、スピンコーター（ミカサ株式会社製、１Ｈ－Ｄ７）を用いて、５ｃｍ角ガラス基板（ソーダライムガラスＡＳ－２Ｋ、東新理興社製）上に均一に塗布した。塗布板を１００℃で３分間乾燥させ積層体を得た。ガラス基板の端部に付着している樹脂組成物を除去した後、得られた積層体を、高圧水銀灯を用いて１００ｍＪで露光を行った。パーフェクトオーブン恒温器（エスペック社製）を用いて、２３０℃で３０分間加熱

処理を行い、室温まで冷却し、塗膜膜厚２μｍの積層体を得た。得られた積層体を測定試料とし、下記の装置、条件、評価方法を用い、耐候性試験を実施した。

装置：キセノンウェザーメーターＸ２５（スガ試験機製）

条件：槽内温度５０℃、槽内湿度１７％、放射照度０．４５ｋＷ／ｍ^2、２００時間

評価方法：フィルメトリクス社製膜厚測定システムＦ－２０を用いて、試験前後の膜厚減少率（％）を測定した。数値が小さい方が耐候性が良好であると評価した。

[0228] ＜質量減少率の測定＞

ＴＧ－ＤＴＡ（熱重量－示差熱分析）装置により、空気雰囲気下、室温から８００℃まで１０℃／分でジルコニア粒子を昇温し、該粒子の質量減少率を測定した。この質量減少率により、ジルコニア粒子を表面修飾している化合物の割合、及びジルコニア粒子の割合を求めた。

[0229] （実施合成例１）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－１）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１３２．１ｇ、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（商品名「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」、日鉄ケミカル＆マテリアル社製、エポキシ当量２０６ｇ／当量）を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が０．５体積％以下となるまで置換し、ｏ－フェニルフェノールを１０２．１ｇ（０．６モル）、トリフェニルホスフィンを１ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を２８．８ｇ（０．４モル）、トリフェニルホスフィンを０．７ｇ、重合禁止剤としてアンテージＷ－４００（川口化学工業社製）を０．３ｇ、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１２．４ｇ投入して付加反応を行い、１６

時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を４１．９ｇ（０．４２モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１０８．２ｇ投入し、１００℃で７時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを７７１．７ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－１）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－１）の各種物性を表１に示す。

[0230] （実施合成例２）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－２）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１３８．７ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が０．５体積％以下となるまで置換し、ｏ－フェニルフェノールを１１０．６ｇ（０．６５モル）、ｐ－ヒドロキシフェニル－２－エタノールを６．９ｇ（０．０５モル）、トリフェニルホスフィンを１ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を２１．６ｇ（０．３モル）、トリフェニルホスフィンを０．７ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ、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９．３ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を４２．９ｇ（０．４３モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１１０．８ｇ投入し、１００℃で７時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを７９０．５ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－２）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－２）の各種物性を表１に示す。

[0231] （実施合成例３）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－３）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、

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１４２．９ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が０．５体積％以下となるまで置換し、ｏ－フェニルフェノールを１２６．０ｇ（０．７４モル）、ｐ－ヒドロキシフェニル－２－エタノールを１．４ｇ（０．０１モル）、トリフェニルホスフィンを１．１ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を１８．０ｇ（０．２５モル）、トリフェニルホスフィンを０．７ｇ、アンテージＷ－４００を０．４ｇ、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７．７ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を４３．７ｇ（０．４４モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１１２．８ｇ投入し、１００℃で７時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを８０４．７ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－３）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－３）の各種物性を表１に示す。

[0232] （実施合成例４）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－４）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１３４．３ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が０．５体積％以下となるまで置換し、ｏ－フェニルフェノールを９３．６ｇ（０．５５モル）、ｐ－ヒドロキシフェニル－２－エタノールを１３．８ｇ（０．１モル）、トリフェニルホスフィンを１ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた

。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を２５．２ｇ（０．３５モル）、トリフェニルホスフィンを０．７ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ、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１０．８ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を２９．６ｇ（０．３モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１００．３ｇ投入し、１００℃で７時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを７５０．１ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－４）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－４）の各種物性を表１に示す。

[0233] （実施合成例５）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－５）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１１６．６ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が０．５体積％以下となるまで置換し、チオフェノールを６６．１ｇ（０．６モル）、トリフェニルホスフィンを０．９ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を２８．８ｇ（０．４モル）、トリフェニルホスフィンを０．６ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ、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１２．４ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を３７．４ｇ（０．３７モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを９６．６ｇ投入し、１００℃で７時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを６８９．２ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－５）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－５）の各種物性を表

１に示す。

[0234] （実施合成例６）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－６）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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２０３．６ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１００℃まで昇温した。反応槽の温度が１００℃になった後、３０分保持し、樹脂を溶解させた。温度を７０℃に冷却しながら系内を窒素置換した。チオフェノールを９９．２ｇ（０．９モル）、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ投入して付加反応を行い、５時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を７．２ｇ（０．１モル）、トリフェニルホスフィンを１．３ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ投入して付加反応を行い、１２０℃で１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を２７．５ｇ（０．２７５モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを２３．５ｇ投入し、１１０℃で７時間反応させて反応を完結させ、更に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２８４．９ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－６）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－６）の各種物性を表１に示す。

[0235] （実施合成例７）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－７）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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２１５．９ｇ、ＮＣ－７０００－Ｌ（ナフタレン含有ノボラック型エポキシ樹脂、日本化薬製、エポキシ当量２３１．０ｇ／当量）を２３１ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１００℃まで昇温した。反応槽の温度が１００℃になった後、３０分保持し、樹脂を溶解させた。温度を７０℃に冷却しながら系内を窒素置換した。チオフェノールを９２．５ｇ（０．８４モル）、トリフェニルホスフィンを０．２ｇ投入して付加反応を行い、５時間反応させて反応を完結さ

せた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を１１．５ｇ（０．１６モル）、トリフェニルホスフィンを１．３ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ投入して付加反応を行い、１２０℃で１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を２７．５ｇ（０．２７５モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを２７．２ｇ投入し、１１０℃で７時間反応させて反応を完結させ、更に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３０３．９ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－７）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－７）の各種物性を表１に示す。

[0236] （実施合成例８）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－８）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１３５．６ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素置換し、ｐ－フェニルフェノールを１０８．９ｇ（０．６４モル）、ｐ－ヒドロキシフェニル－２－エタノールを１．４ｇ（０．０１モル）、トリフェニルホスフィンを１ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を２５．２ｇ（０．３５モル）、トリフェニルホスフィンを０．７ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ、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１０．８ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、テトラヒドロ無水フタル酸を１０２．３ｇ（０．６７モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１４９．５ｇ投入し、１００℃で１０時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを９０４．１ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－８）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－８）の各種物性を表１に示す。

[0237]（実施合成例９）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－９）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１３５ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素置換し、ｏ－フェニルフェノールを１０２．１ｇ（０．６モル）、ｐ－ヒドロキシフェニル－２－エタノールを６．９ｇ（０．０５モル）、トリフェニルホスフィンを１ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、メタクリル酸を３０．１ｇ（０．３５モル）、トリフェニルホスフィンを０．７ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ、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１２．９ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を５７．５ｇ（０．５７モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１２０．５ｇ投入し、１００℃で８時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを８２０．２ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－９）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－９）の各種物性を表１に示す。

[0238]（実施合成例１０）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－１０）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート３１０．５ｇを仕込み、窒素置換した後、加熱して９０℃まで昇温した。他方、滴下槽（Ａ）として、ビーカーにメタクリル酸メチル（ＭＭＡ）７０．０ｇ、メタクリル酸グリシジル（ＧＭＡ）１４２．２ｇ（エポキシ基１モル）、ｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエート（日本油脂社製「パーブチル（登録商標）Ｏ」）４．２ｇを攪拌混合したものを準備し、滴下槽（Ｂ）に、ｎ－ドデシルメルカプタン（ｎＤＭ）２．１ｇ、プロピレングリコールモノメチルエー

テルアセテート７．８ｇを攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が９０℃になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から３時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後１時間反応槽内を９０℃に保った後、１１５℃まで昇温し、９０分間熟成を行った。その後、室温まで冷却し、窒素ガスバブリング下、チオフェノールを７４．９ｇ（０．６８モル）、トリフェニルホスフィンを０．９ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を２３．１ｇ（０．３２モル）、トリフェニルホスフィンを０．５ｇ、アンテージＷ－４００を０．５ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を３８．７ｇ（０．３９モル）投入し、１００℃で７時間反応させて反応を完結させ、アルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－１０）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－１０）の各種物性を表１に示す。

[0239] （実施合成例１１）樹脂中間体（Ａ－１１）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１１６．６ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が０．５体積％以下となるまで置換し、チオフェノールを６６．１ｇ（０．６モル）、トリフェニルホスフィンを０．９ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を２８．８ｇ（０．４モル）、トリフェニルホスフィンを０．６ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ、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１２．４ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させ、樹脂中間体（Ａ－１１）を得た。得られた樹脂中間体（Ａ－１１）の各種物性を表１に示す。

[0240]（実施合成例１２）アルカリ可溶性樹脂（Ａ－１２）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１８１．５ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が０．５体積％以下となるまで置換し、チオフェノールを６６．１ｇ（０．６モル）、トリフェニルホスフィンを０．９ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を２８．１ｇ（０．３９モル）、３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオン酸を２．８ｇ（０．０１モル）、トリフェニルホスフィンを０．６ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ、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１６．６ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を３７．４ｇ（０．３７モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを２４．３ｇ投入し、１００℃で７時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを２９０．８ｇ加えてアルカリ可溶性樹脂溶液（Ａ－１２）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ａ－１２）の各種物性を表１に示す。

[0241]（比較合成例１）比較用アルカリ可溶性樹脂（Ｂ－１）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１１７．５ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素置換し、ｏ－フェニルフェノールを６８．１ｇ（０．４モル）、トリフェニルホスフィンを１ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応

を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を４３．２ｇ（０．６モル）、トリフェニルホスフィンを０．６ｇ、アンテージＷ－４００を０．３ｇ、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１８．５ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を３９．５ｇ（０．３９モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１０１．９ｇ投入し、１００℃で７時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを７２６．８ｇ加えて比較用アルカリ可溶性樹脂溶液（Ｂ－１）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ｂ－１）の各種物性を表１に示す。

[0242] （比較合成例２）比較用アルカリ可溶性樹脂（Ｂ－２）の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、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１５７．６ｇ、実施例１で用いたものと同じクレゾールノボラック型エポキシ樹脂「ＹＤＣＮ－７０４Ａ」を２０６ｇ（エポキシ基１モル）仕込み、加熱して１２０℃まで昇温した。反応槽の温度が１２０℃になった後、同温度を保持しながら系内を窒素置換し、ｏ－フェニルフェノールを１６１．７ｇ（０．９５モル）、トリフェニルホスフィンを１．１ｇ投入して付加反応を行い、８時間反応させて反応を完結させた。その後、酸素濃度７％に調整した窒素・空気混合ガスを吹き込みながら、アクリル酸を３．６ｇ（０．０５モル）、トリフェニルホスフィンを０．７ｇ、アンテージＷ－４００を０．４ｇ、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１．５ｇ投入して付加反応を行い、１６時間反応させて反応を完結させた。室温まで冷却した後、無水コハク酸を４６．２ｇ（０．４６モル）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを１１９．２ｇ投入し、１００℃で１０時間反応させて反応を完結させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを８５０．４ｇ加えて比較用アルカリ可溶性樹脂溶液（Ｂ－２）を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂（Ｂ－２）の各種物性を表１に示す。

[0243]（実施例１～１２、比較例１～２）

実施合成例１～１２及び比較合成例１～２の樹脂を用いて、表２に示す配合で感光性樹脂組成物を調製し、樹脂の屈折率を上記の方法で測定した。結果を表２に示す。

[0244]（実施例１３～３９、比較例３～６）

表３又は表４に示す配合（固形分量）で、実施合成例及び比較合成例で得られた樹脂溶液と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、光重合開始剤（イルガキュア（登録商標）ＯＸＥ－０２、ＢＡＳＦ社製）と、顔料分散体１又はジルコニア粒子分散液と、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を混合して、感光性樹脂組成物１～３１を得た。上記顔料分散体１及びジルコニア粒子分散液は、下記の方法により調製した。

[0245]（顔料分散体１の調製）

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート１２．９部、分散剤としてディスパロンＤＡ－７３０１を０．４部、色材としてＣ．Ｉ．ピグメントグリーン５８を２．２５部、及び、Ｃ．Ｉ．ピグメントイエロー１３８を１．５部混合し、ペイントシェーカーにて３時間分散することで顔料分散体１を得た。

[0246]（ジルコニア粒子分散液の調製）

製造例１

（２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された被覆型酸化ジルコニウムナノ粒子（被覆型ZrO_2粒子１）の製造）

２－エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液（７８２ｇ、２－エチルヘキサン酸ジルコニウム含有率４４質量％、第一希元素化学工業社製）に純水（２６８ｇ）を混合した。得られた混合液を、攪拌機付きオートクレーブ内に仕込み、該オートクレーブ内の雰囲気を窒素ガスで置換した。その後、混合液を１８０℃まで加熱し、該温度で１６時間保持（オートクレーブ内圧力は０．９４ＭＰａ）して反応させ、酸化ジルコニウム粒子を生成

した。続いて、反応後の混合液を取り出し、底部に溜まった沈殿物を濾別してアセトンで洗浄した後に、乾燥した。乾燥後の上記沈殿物（１００ｇ）をトルエン（８００ｍＬ）に分散させたところ、白濁溶液となった。次に、精製工程として、定量濾紙（アドバンテック東洋社製、Ｎｏ．５Ｃ）にて再度濾過し、沈殿物中の粗大粒子などを除去した。更に、濾液を減圧濃縮してトルエンを除去することで白色の酸化ジルコニウムナノ粒子１（被覆型ZrO_2粒子１）を回収した。

得られた被覆型ZrO_2粒子１の結晶構造をＸＲＤ回折パターンで確認したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、回折線の強度から、正方晶と単斜晶の割合は５４／４６で、その粒子径（結晶子径）は５ｎｍであった。

電子顕微鏡（日本電子社製　ＦＥ－ＴＥＭ　ＪＥＭ－２１００Ｆ　ＴＥＭ、倍率６０万倍）により測定して得られた被覆型ZrO_2粒子１の平均粒子径（数平均一次粒子径）は、１２ｎｍであった。また、得られた被覆型ZrO_2粒子１を、赤外吸収スペクトルによって分析したところ、Ｃ－Ｈ由来の吸収と、ＣＯＯＨ由来の吸収が確認できた。当該吸収は、被覆型ZrO_2粒子１において表面を被覆している２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートに起因するものと考えられる。

更に上記＜質量減少率の測定＞に従って測定した被覆型ZrO_2粒子１の質量減少率は、１２質量％であった。従って、被覆型ZrO_2粒子１において表面を被覆している２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆型ZrO_2粒子１全体の１２質量％であることが分かった。

[0247] 製造例２

（２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと２－アクリロイルオキシエチルサクシネートで被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子（被覆型ZrO_2粒子２）の製造）

上記製造例１で得られた被覆型ZrO_2粒子１（１０ｇ）と２－アクリロイル

オキシエチルサクシネート（１．５ｇ）をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（１２ｇ、以下「ＰＧＭＥＡ」と称する）中で均一分散するまで撹拌混合した。次いで、ｎ－ヘキサン（３６ｇ）を添加することで分散粒子を凝集させて溶液を白濁させ、白濁液から凝集粒子を濾紙により分離した。その後、分離した凝集粒子をｎ－ヘキサン（３６ｇ）中に添加、１０分撹拌後、凝集粒子を濾紙により分離し、得られた粒子を室温で真空乾燥することで、２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと２－アクリロイルオキシエチルサクシネートで表面処理された酸化ジルコニウムナノ粒子（被覆型ZrO_2粒子２）を調製した。

得られた被覆型ZrO_2粒子２を重クロロホルムに分散させて測定試料とし、^{1}Ｈ－ＮＭＲによる分析を行なった。その結果、２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと２－アクリロイルオキシエチルサクシネートの存在モル比率が２４：７６であることがわかった。

上記＜質量減少率の測定＞に従って測定した被覆型ZrO_2粒子２の質量減少率は、１８質量％だった。従って、被覆型酸化ジルコニウム粒子を被覆する２－エチルヘキサン酸及び／又は２－エチルヘキサン酸由来のカルボキシレート、及び２－アクリロイルオキシエチルサクシネートは、被覆型酸化ジルコニウム粒子全体の１８質量％であることが分かった。

上記で得られた被覆型ZrO_2粒子２（７ｇ）、メチルエチルケトン（３ｇ）、ＤＩＳＰＥＲ　ＢＹＫ－１１１（ビッグケミー・ジャパン社製、０．１４ｇ）を配合し、均一撹拌することで、ジルコニア粒子分散液を得た。電子顕微鏡により測定した上記被覆型ZrO_2粒子２の数平均一次粒子径は、１２ｎｍであった。

[0248] 得られた感光性樹脂組成物１～１５を用いて、現像速度と耐溶剤性を上記の方法で評価した。結果を表３に示す。

得られた感光性樹脂組成物１６～３１を用いて、現像速度と屈折率と耐候性を上記の方法で評価した。結果を表４に示す。

[0249]

[表1]

		実施合成例												比較合成例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
樹脂No.		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12	B-1	B-2
エポキシ樹脂(g)	YDCN-704A	206	206	206	206	206	206	-	206	206	-	206	206	206	206
	NC-7000-L	-	-	-	-	-	-	231	-	-	-	-	-	-	-
	MMA-GMA共重合体	-	-	-	-	-	-	-	-	-	214.3	-	-	-	-
酸化合物(g)	o-フェニルフェノール	102.1	110.6	126.0	93.6	-	-	-	-	102.1	-	-	-	68.1	161.7
	p-フェニルフェノール	-	-	-	-	-	-	-	108.9	-	-	-	-	-	-
	p-ヒドロキシフェニル-2-エタノール	-	6.9	1.4	13.8	-	-	-	1.4	6.9	-	-	-	-	-
	チオフェノール	-	-	-	-	66.1	99.2	92.5	-	-	74.9	66.1	66.1	-	-
	アクリル酸	28.8	21.6	18.0	25.2	28.8	7.2	11.5	25.2	-	23.1	28.8	28.1	43.2	3.6
	3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2.8	-	-
	メタクリル酸	-	-	-	-	-	-	-	-	30.1	-	-	-	-	-
多塩基酸無水物(g)	無水コハク酸	41.9	42.9	43.7	29.6	37.4	27.5	27.5	-	57.5	38.7	-	37.4	39.5	46.2
	テトラヒドロ無水フタル酸	-	-	-	-	-	-	-	102.3	-	-	-	-	-	-
重量平均分子量		6600	6800	6900	6400	5900	6100	7500	7700	7000	15000	5300	5300	6200	7300
酸価(mgKOH/g)		64	63	63	46	63	46	45	87	81	62	-	63	63	65
重合性不飽和結合当量(g/当量)		950	1290	1580	1050	850	3400	2280	1270	1150	1090	760	860	600	8360
エポキシ当量(g/当量)		15000	16000	16000	15000	14000	15000	19000	18000	16000	18000	14000	14000	14000	17000
95℃硬化塗膜の屈折率 (589nm)		1.60	1.61	1.61	1.60	1.63	1.64	1.64	1.61	1.61	1.58	1.64	1.63	1.57	1.61

[0250] 表１中の記載は、下記を表す。

ＹＤＣＮ－７０４Ａ：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量２０６ｇ／当量）

ＮＣ－７０００－Ｌ：ナフタレン含有ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量２３１．０／当量）

[0251]

[表2]

		実施例												比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
配合（部）	樹脂	A-1	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-2	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-3	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-4	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-5	–	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-6	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	–
		A-7	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–
		A-8	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–	–
		A-9	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–	–
		A-10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–	–
		A-11	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–	–
		A-12	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100	–
		B-1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100
		B-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	100
	光重合開始剤	イルガキュアOXE-02	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	固形分濃度が20質量%となる量												
評価		100mJ露光→95℃硬化塗膜の屈折率 (589nm)	1.61	1.62	1.62	1.61	1.64	1.65	1.65	1.62	1.59	1.65	1.64	1.58	1.62

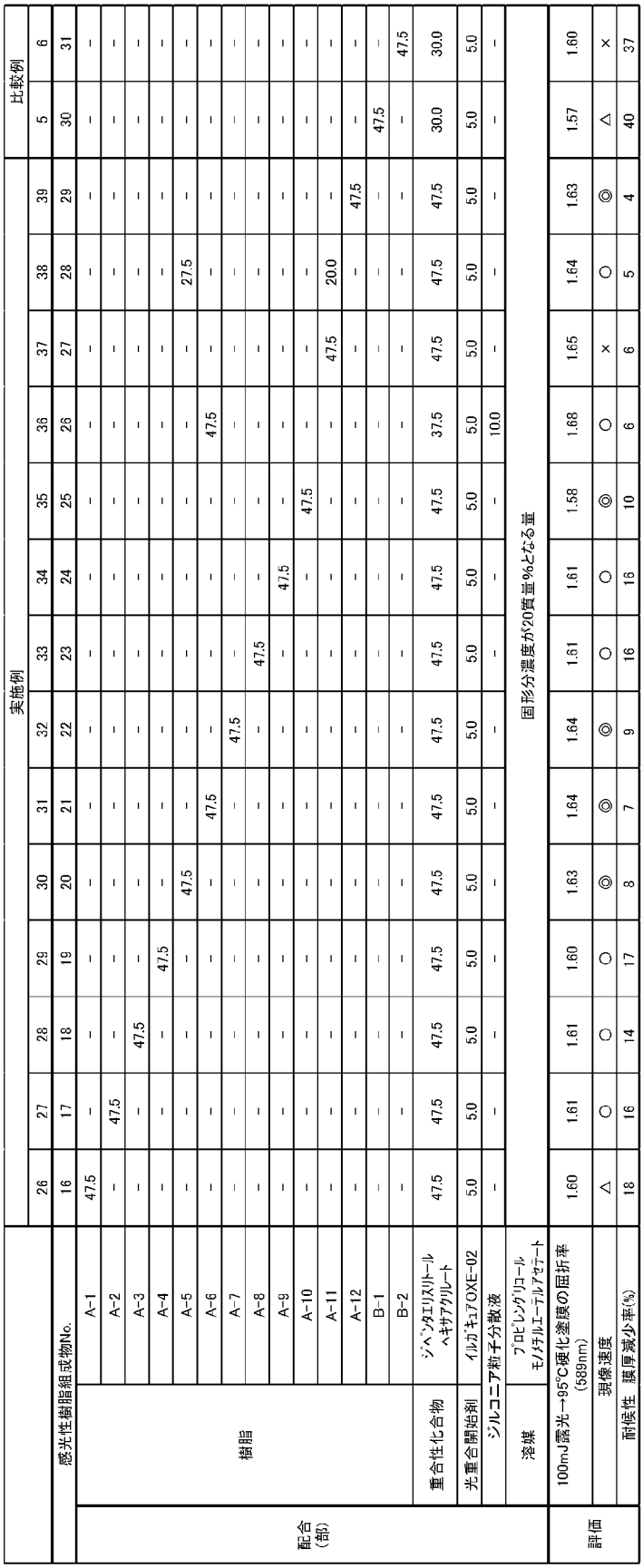
[0252]

[表3]

			実施例														比較例	
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	3	4
感光性樹脂組成物No.			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
配合(部)	樹脂	A-1	35.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-2	–	35.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-3	–	–	35.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-4	–	–	–	35.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-5	–	–	–	–	35.0	–	–	–	–	–	–	25.0	–	–	–
		A-6	–	–	–	–	–	35.0	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-7	–	–	–	–	–	–	35.0	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-8	–	–	–	–	–	–	–	35.0	–	–	–	–	–	–	–
		A-9	–	–	–	–	–	–	–	–	35.0	–	–	–	–	–	–
		A-10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	35.0	–	–	–	–	–
		A-11	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	35.0	10.0	–	–	–
		A-12	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	35.0	–	–
		B-1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	35.0	–
		B-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	35.0
	重合性化合物	ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	光重合開始剤	イルガキュアOXE-02	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	顔料分散体1		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	固形分濃度が20質量%となる量														
評価	150°CPaB 耐溶剤性-吸光度 [/2μm]		0.03	0.04	0.05	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.06	0.01	0.015	0.03	0.02	0.29
	現像速度		△	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	×	○	◎	△	×

[0253]

[表4]



			実施例																比較例	
			26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	5	6
感光性樹脂組成物No.			16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
配合(部)	樹脂	A-1	47.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-2	–	47.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-3	–	–	47.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-4	–	–	–	47.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-5	–	–	–	–	47.5	–	–	–	–	–	–	–	27.5	–	–	–
		A-6	–	–	–	–	–	47.5	–	–	–	–	47.5	–	–	–	–	–
		A-7	–	–	–	–	–	–	47.5	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-8	–	–	–	–	–	–	–	47.5	–	–	–	–	–	–	–	–
		A-9	–	–	–	–	–	–	–	–	47.5	–	–	–	–	–	–	–
		A-10	–	–	–	–	–	–	–	–	–	47.5	–	–	–	–	–	–
		A-11	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	47.5	20.0	–	–	–
		A-12	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	47.5	–	–
		B-1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	47.5	–
		B-2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	47.5
	重合性化合物	ジペンタエリスリトール ヘキサアクリレート	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	37.5	47.5	47.5	47.5	30.0	30.0
	光重合開始剤	イルガキュアOXE-02	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	シルコニア粒子分散液		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	10.0	–	–	–	–	–
	溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	固形分濃度が20質量%となる量															
評価	100mJ露光→95℃硬化塗膜の屈折率 (589nm)		1.60	1.61	1.61	1.60	1.63	1.64	1.64	1.61	1.61	1.58	1.68	1.65	1.64	1.63	1.57	1.60
	現像速度		△	○	○	○	◎	◎	◎	○	○	◎	○	×	○	◎	△	×
	耐候性 膜厚減少率(%)		18	16	14	17	8	7	9	16	16	10	6	6	5	4	40	37

[0254] 表１～４より、所定の芳香環含有構造と重合性不飽和結合含有構造とを有し、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量である、実施例のアルカリ可溶性樹脂及びそれを含む感光性樹脂組成物の硬化物は、いずれも１．６程度の高レベルの屈折率であった。特に、硫黄原子とベンゼン環とを含む構造を有する樹脂が高屈折率となった。金属酸化物粒子の配合により、現像速度はやや悪化するものの、屈折率はさらに向上した。また、実施例のアルカリ可溶性樹脂は、耐溶剤性、現像性も良好であった。硫黄原子とベンゼン環を含む構造の樹脂を用いた感光性樹脂組成物は耐候性が良好であり、さらにラジカル捕捉能を持つ官能基を持つ樹脂を用いた場合は非常に良好な結果となった。

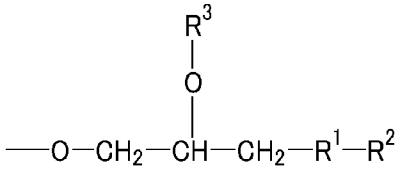
また、実施合成例１１の樹脂中間体（Ａ－１１）は、実施合成例５の樹脂（Ａ－５）の合成中間体であり、アルカリ可溶性を有しないため、本樹脂の単独使用では感光性樹脂組成物を調整した際の現像性は持ち合わせていないものの、感光性樹脂組成物に高屈折率性や高い耐溶剤性を付与することができる。他のアルカリ可溶性樹脂と併用した際には現像性にも優れる感光性樹脂組成物を調製することができる。

請求の範囲

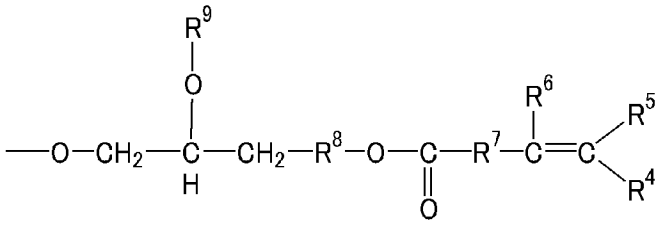
[請求項1] 下記式（１）で表される芳香環含有構造と、下記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造とを有し、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量である

ことを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

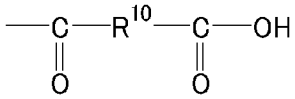
[化1]



(1)



(2)



(3)

（式（１）中、Ｒ[1]はエステル結合、酸素原子、硫黄原子、又は、置換基を有していてもよい窒素原子を表す。Ｒ[2]は置換基を有していてもよい芳香族基を表す。Ｒ[3]は水素原子又は式（３）で表される基である。式（２）中、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。Ｒ[7]及びＲ[8]は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。Ｒ[9]は水素原子又は式（３）で表される基である。Ｒ[3]及びＲ[9]の少なくとも１つは、式（３）で表される基である。式（３）中、Ｒ[10]は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。）

[請求項2] 酸価が３０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする請求項１に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項3] エポキシ当量が１００００ｇ／当量超であることを特徴とする請求項

１又は２に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項4] 主鎖構造がノボラック構造を有することを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂。

[請求項5] 請求項１～４のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１～４のいずれかに記載のアルカリ可溶性樹脂、又は、請求項５に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

[請求項7] 請求項６に記載の硬化物を含むことを特徴とする表示装置用部材。

[請求項8] 請求項７に記載の表示装置用部材を含むことを特徴とする表示装置。

[請求項9] アルカリ可溶性樹脂を製造する方法であって、

該製造方法は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂（ａ）に芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）を反応させる第一工程と、

該第一工程で得られた反応生成物に多塩基酸無水物（ｄ）を反応させる第二工程とを含み、

得られるアルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量となるように、該第一工程での芳香族基含有化合物（ｂ）と不飽和モノカルボン酸（ｃ）の使用量を調整することを特徴とするアルカリ可溶性樹脂の製造方法。

[請求項10] 感光性樹脂組成物を製造する方法であって、

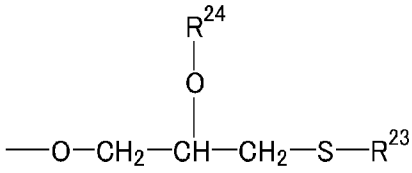
該製造方法は、請求項９に記載のアルカリ可溶性樹脂の製造方法により、重合性不飽和結合当量が７００～８０００ｇ／当量のアルカリ可溶性樹脂を製造する工程と、

得られた該アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物及び光重合開始剤を混合する工程とを含むことを特徴とする感光性樹脂組成物の製造方法。

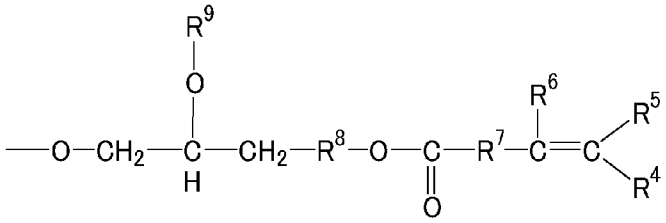
[請求項11] 下記式（４）で表される芳香環含有構造と、下記式（２）で表される重合性不飽和結合含有構造とを有することを特徴とするアルカリ可溶

性樹脂。

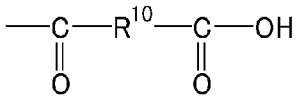
[化2]



(4)



(2)



(3)

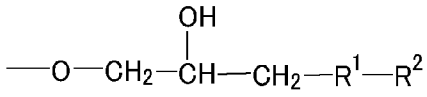
（式（４）中、Ｒ^{23}は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。Ｒ^{24}は、水素原子又は式（３）で表される基である。式（２）中、Ｒ^{4}、Ｒ^{5}及びＲ^{6}は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。Ｒ^{7}及びＲ^{8}は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。Ｒ^{9}は水素原子又は式（３）で表される基である。Ｒ^{24}及びＲ^{9}の少なくとも１つは、式（３）で表される基である。式（３）中、Ｒ^{10}は、置換基を有していてもよい２価の炭化水素基を表す。）

[請求項12] 下記式（１’）で表される芳香環含有構造、及び、下記式（２’）で表される重合性不飽和結合含有構造を有し、

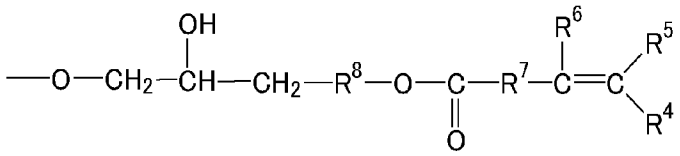
重合性不飽和二重結合当量が６００～７０００ｇ／当量である

ことを特徴とする樹脂。

[化3]



(1´)



(2´)

（式（１’）中、Ｒ[1]は、酸素原子又は硫黄原子を表す。Ｒ[2]は、置換基を有していてもよい芳香族基を表す。式（２’）中、Ｒ[4]、Ｒ[5]及びＲ[6]は、同一又は異なって、水素原子又は炭素数１～６の炭化水素基を表す。Ｒ[7]及びＲ[8]は、同一又は異なって、直接結合又は２価の有機基を表す。）

[請求項13] 請求項１２に記載の樹脂、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

[請求項14] 請求項１３に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/040340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/14(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i; ***C08F 290/14***(2006.01)i; ***G03F 7/027***(2006.01)i
FI: C08G59/14; C08F290/06; C08F290/14; G03F7/027 515

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)

C08G59/14; C08F290/06; C08F290/14; G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

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.
X	JP 2008-250306 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 16 October 2008 (2008-10-16) claims, paragraphs [0022], [0037], [0049], [0072], synthesis examples 1-2	1-10, 12-14
Y		7-8
A		11
X	JP 2000-321769 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 24 November 2000 (2000-11-24) claims, paragraphs [0035], [0055], synthesis examples 1-4	1-6, 9-10, 12-14
Y		7-8
A		11
A	JP 2019-32512 A (DONGWOO FINE-CHEM CO., LTD.) 28 February 2019 (2019-02-28) claims, examples	1-14
A	JP 2001-226449 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 21 August 2001 (2001-08-21) claims, examples	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 December 2023	**16 January 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.
PCT/JP2023/040340

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008-250306 A	16 October 2008	US 2010/0243304 A1 claims, paragraphs [0024], [0039], [0052], [0098], synthesis examples 1-2 CN 101622578 A KR 10-2009-0130852 A	
JP 2000-321769 A	24 November 2000	(Family: none)	
JP 2019-32512 A	28 February 2019	KR 10-2019-0015966 A CN 109388025 A	
JP 2001-226449 A	21 August 2001	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/040340

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 59/14(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i; C08F 290/14(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i
FI: C08G59/14; C08F290/06; C08F290/14; G03F7/027 515

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））

C08G59/14; C08F290/06; C08F290/14; G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

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
X	JP 2008-250306 A (株式会社日本触媒) 16.10.2008 (2008-10-16) 特許請求の範囲，段落[0022]，[0037]，[0049]，[0072]，合成例1-2	1-10, 12-14
Y		7-8
A		11
X	JP 2000-321769 A (株式会社日本触媒) 24.11.2000 (2000-11-24) 特許請求の範囲，段落[0035]，[0055]，合成例1-4	1-6, 9-10, 12-14
Y		7-8
A		11
A	JP 2019-32512 A (東友ファインケム株式会社) 28.02.2019 (2019-02-28) 特許請求の範囲，実施例	1-14
A	JP 2001-226449 A (株式会社日本触媒) 21.08.2001 (2001-08-21) 特許請求の範囲，実施例	1-14

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.12.2023	16.01.2024

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）
前田　孝泰 4J 2567

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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/JP2023/040340

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2008-250306 A	16.10.2008	US 2010/0243304 A1 Claims, Paragraphs[0024], [0039], [0052], [0098], Synthesis Examples 1-2 CN 101622578 A KR 10-2009-0130852 A	
JP 2000-321769 A	24.11.2000	（ファミリーなし）	
JP 2019-32512 A	28.02.2019	KR 10-2019-0015966 A CN 109388025 A	
JP 2001-226449 A	21.08.2001	（ファミリーなし）	