

(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
2022年11月3日(03.11.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/230792 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 290/14 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) G02B 5/20 (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/018667

(22) 国際出願日: 2022年4月25日(25.04.2022)

(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 2021-076303 2021年4月28日(28.04.2021) JP

(71) 出願人: 三菱ケミカル株式会社(MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内 1-1-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中谷 和裕 (NAKATANI Kazuhiro);
〒1008251 東京都千代田区丸の内 1-1-1
三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 池田 昌

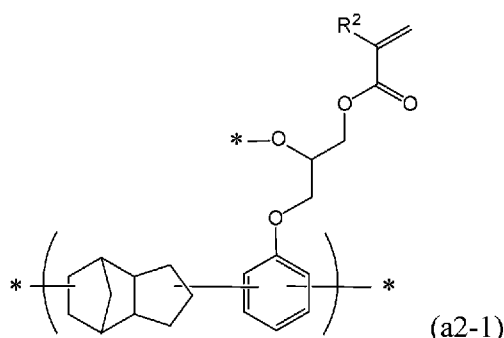
聡(IKEDA Masaaki); 〒1008251 東京都千代田区丸の内 1-1-1 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 力武 信夫(RIKITAKE Nobuo); 〒1008251 東京都千代田区丸の内 1-1-1 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 入木 謙一(IRIKI Kenichi); 〒1008251 東京都千代田区丸の内 1-1-1 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP). 藤本 翔(FUJIMOTO Shou); 〒1008251 東京都千代田区丸の内 1-1-1 三菱ケミカル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内 1-1-1 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH,

(54) Title: PHOTSENSITIVE COLORED RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT, PARTITION, AND IMAGE DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性着色樹脂組成物、硬化物、隔壁及び画像表示装置



(57) Abstract: Provided is a photosensitive colored resin composition capable of forming a cured product having an excellent developed form and surface smoothness. This photosensitive colored resin composition contains an alkali-soluble resin (a), a photopolymerization initiator (b), an ethylenically unsaturated compound (c) and a coloring agent (d), and is characterized in that the alkali-soluble resin (a) contains an alkali-soluble resin (a1) having a cardo skeleton and an alkali-soluble resin (a2) having a partial structure represented by general formula (a2-1).

(57) 要約: 現像形態及び表面平滑性に優れた硬化物を形成可能な感光性着色樹脂組成物を提供する。本発明の感光性着色樹脂組成物は、(a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 光重合開始剤、(c) エチレン性不飽和化合物及び(d) 着色剤を含有する感光性着色樹脂組成物であって、前記(a) アルカリ可溶性樹脂がカルド骨格を有するアルカリ可溶性樹脂(a1)、及び下記一般式(a2-1)で表される部分構造を有するアルカリ可溶性樹脂(a2)を含有することを特徴とする。

KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

感光性着色樹脂組成物、硬化物、隔壁及び画像表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性着色樹脂組成物に関する。また、感光性着色樹脂組成物を硬化して得られる硬化物、硬化物で形成される隔壁、隔壁を備える画像表示装置に関する。

本願は、2021年4月28日に日本に出願された特願2021-076303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] 有機電界発光素子（有機エレクトロルミネセンス、有機ELともいう。）を含む画像表示装置は、コントラストや視野角等の視認性や応答性に優れ、低消費電力化、薄型軽量化、及び、ディスプレイ本体のフレキシブル化が可能であることから、次世代のフラットパネルディスプレイ（FPD）として注目を集めている。

有機電界発光素子は、少なくとも一方が透光性を有する一対の電極間に、発光層あるいは種々の機能層を含む有機層が挟持された構造を有するものである。画像表示装置は画素毎に有機電界発光素子が配置されたパネルを駆動させることにより、画像表示を行うものである。

従来からこのような有機電界発光素子は、基板上に、隔壁（バンク）を形成した後に、隔壁に囲まれた領域内に、発光層あるいは種々の機能層を積層して製造されている。

[0003] 隔壁を容易に形成する方法としては、感光性樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィ法により形成する方法が知られている。また、遮光性機能を付与した着色隔壁も開発されている。例えば、特許文献1には、特定の有機顔料、特定の分散剤と特定の樹脂を組み合わせた感光性着色樹脂組成物が記載されている。

[0004] 特許文献2には特定の樹脂と特定の開始剤を有する感光性着色樹脂組成物が記載されている。

特許文献3には2種の特定の樹脂を組み合わせた感光性着色樹脂組成物が記載されている。

特許文献4には特定の樹脂と特定の比表面積を有する有機顔料を組み合わせた感光性着色樹脂組成物が記載されている。

[0005] フォトリソグラフィー法により着色隔壁を製造する場合、感光性着色樹脂組成物を基板上に塗布した後に真空乾燥装置にて減圧乾燥し、その後ホットプレートにて加熱乾燥させ、さらに画像露光、現像した後、高温処理により硬化（キュア）させる。

上記の現像工程にて、現像液と感光性着色樹脂組成物の組み合わせによっては、膜状の剥離が発生し、現像装置の配管に詰まりが発生するなどの問題があった。特に、現像液に不溶な着色剤を含有する感光性着色樹脂組成物の場合や、現像液にTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）を使用した場合は、膜状の剥離が発生しやすい。

[0006] 一方で、画像表示装置の表示不良を抑制するために、隔壁の表面粗度が低く、表面平滑性が優れている必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2018／101314号

特許文献2：日本国特開2004－6676号公報

特許文献3：日本国特開2009－14970号公報

特許文献4：日本国特開2016－18240号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明者らが検討したところ、特許文献1～3に記載の感光性着色樹脂組成物では、表面粗度の悪化が観測され、特許文献4に記載の感光性着色樹脂

組成物では、現像時に膜状の剥離が観測され、着色隔壁の形成には実用上問題があることが見出された。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、現像形態及び表面平滑性に優れた硬化物を形成可能な感光性着色樹脂組成物を提供することを目的とする。

本発明は、感光性着色樹脂組成物を硬化して得られる硬化物、硬化物から形成される隔壁、隔壁を備える画像表示装置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

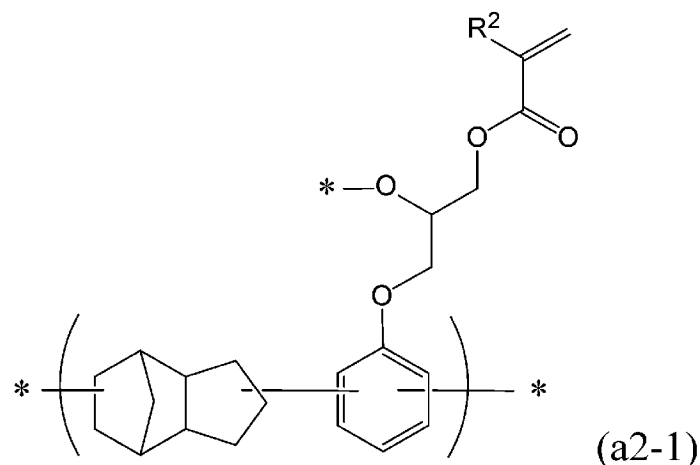
[0010] 本発明者らが鋭意検討した結果、感光性着色樹脂組成物が特定のアルカリ可溶性樹脂を含むことにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

[0011] 即ち本発明の要旨は以下の通りである。

[1] (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 光重合開始剤、(c) エチレン性不飽和化合物及び(d) 着色剤を含有する感光性着色樹脂組成物であって、

前記(a) アルカリ可溶性樹脂が、カルド骨格を有するアルカリ可溶性樹脂(a1)、及び下記一般式(a2-1)で表される部分構造を有するアルカリ可溶性樹脂(a2)を含有することを特徴とする感光性着色樹脂組成物。

[0012] [化1]

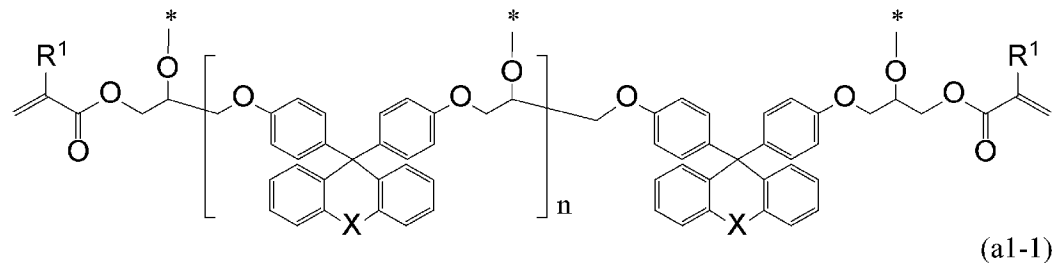


[0013] (式(a2-1)中の R^2 は水素原子又はメチル基を表す。*は結合手を表す

。)

〔2〕前記カルド骨格を有するアルカリ可溶性樹脂（a1）が、下記一般式（a1-1）で表される部分構造を有する〔1〕の感光性着色樹脂組成物。

〔0014〕〔化2〕



〔0015〕（式（a1-1）中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。R¹は水素原子又はメチル基を表す。Xは、O、S、CO、又は直接結合を示す。nは0～4の整数を表し、*は結合手を表す。）

〔3〕アルカリ可溶性樹脂（a1）100質量部に対する、アルカリ可溶性樹脂（a2）の含有割合が、5～300質量部である、〔1〕又は〔2〕の感光性着色樹脂組成物。

〔4〕前記（d）着色剤が、有機黒色顔料を含有する、〔1〕～〔3〕のいずれかの感光性着色樹脂組成物。

〔5〕溶剤を含有する、〔1〕～〔4〕のいずれかの感光性着色樹脂組成物。

〔6〕〔1〕～〔5〕のいずれかの感光性着色樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

〔7〕〔6〕の硬化物から形成される隔壁。

〔8〕〔7〕の隔壁を備える画像表示装置。

発明の効果

〔0016〕 本発明により、現像形態及び表面平滑性に優れた硬化物を形成可能な感光性着色樹脂組成物を提供することができる。また、現像形態及び表面平滑性に優れた硬化物、現像形態及び表面平滑性に優れた硬化物から形成される隔壁、及び現像形態及び表面平滑性に優れた硬化物から形成される隔壁を備え

る画像表示装置を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明を詳細に説明する。なお、以下の記載は本発明の実施形態の一例であり、本発明はその要旨を超えない限り、これらに特定されない。

本発明において、「(メタ)アクリル」とは、「アクリル及びメタクリルのいずれか一方又は両方」を意味する。

「全固形分」とは、感光性着色樹脂組成物における溶剤以外の全成分を意味する。溶剤以外の成分が常温で液体であっても、その成分は溶剤には含めず、全固形分に含める。

本発明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

本発明において、「(共)重合体」とは、単一重合体(ホモポリマー)と共重合体(コポリマー)の双方を含むことを意味する。

本発明において、「(酸)無水物」、「(無水)…酸」とは、酸とその無水物の双方を含むことを意味する。

本発明において、隔壁材とはバンク材、壁材、ウォール材をさし、同様に、隔壁とはバンク、壁、ウォールをさす。

隔壁とは、例えば、アクティブ駆動型有機電界発光素子における機能層(有機層)を区画するためのものであり、区画された領域(画素領域)に機能層を構成するための材料を蒸着あるいはインクジェット等による塗布、乾燥を行うことで、機能層及び隔壁からなる画素等を形成させていくために使用されるものである。

本発明において、重量平均分子量とは、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)をさす。

本発明において、酸価とは、特に断りのない限り有効固形分換算の酸価を表し、中和滴定により算出される。

[0018] [1] 感光性着色樹脂組成物

本発明の感光性着色樹脂組成物は、

- (a) アルカリ可溶性樹脂
- (b) 光重合開始剤
- (c) エチレン性不飽和化合物
- (d) 着色剤

を含有し、さらに必要に応じて、例えば、分散剤、顔料誘導体、界面活性剤、撥液剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、熱重合開始剤、アミノ化合物、シランカップリング剤、無機充填材、密着向上剤、その他の配合成分を含む。通常、各配合成分が、溶剤に溶解又は分散した状態で使用される。

[0019] [1-1] 感光性着色樹脂組成物の成分及び組成

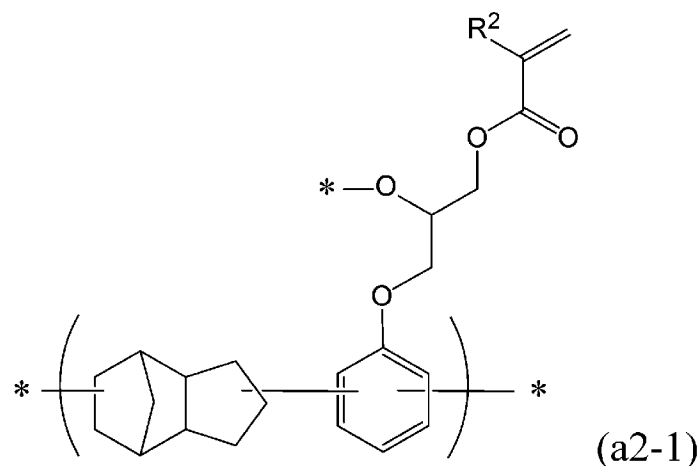
本発明の感光性着色樹脂組成物を構成する成分及びその組成について順に説明する。

[0020] [1-1-1] (a) アルカリ可溶性樹脂

本発明の感光性着色樹脂組成物は、(a) アルカリ可溶性樹脂を含有する。(a) アルカリ可溶性樹脂を含有することにより、アルカリ現像液で現像可能となり、隔壁等のパターンを作成することができる。

[0021] 本発明の感光性着色樹脂組成物における(a) アルカリ可溶性樹脂は、カルド骨格を有するアルカリ可溶性樹脂(a1)、及び下記一般式(a2-1)で表される部分構造を有するアルカリ可溶性樹脂(a2)を含有する。

[0022] [化3]



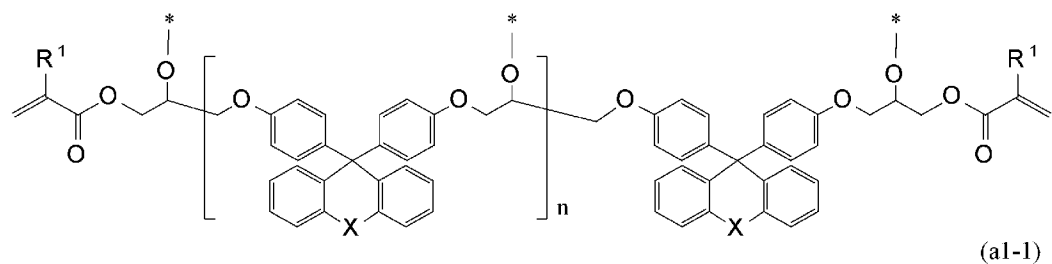
[0023] 式 (a 2 - 1) 中の R^2 は水素原子又はメチル基を表す。* は結合手を表す。

[0024] アルカリ可溶性樹脂 (a 1) 及びアルカリ可溶性樹脂 (a 2) を含有することで、現像時の現像形態と表面平滑性が良好となる。

[0025] [アルカリ可溶性樹脂 (a 1)]

アルカリ可溶性樹脂 (a 1) としては、カルド骨格を含有するものであれば、特に限定されないが、表面平滑性の観点からは下記一般式 (a 1 - 1) で表される部分構造を有することが好ましい。

[0026] [化4]



[0027] 式 (a 1 - 1) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。 R^1 は水素原子又はメチル基を表す。 X は、 O 、 S 、 CO 、又は直接結合を示す。 n は 0 ~ 4 の整数を表し、* は結合手を表す。

[0028] 式 (a 1 - 1) において、表面平滑性の観点から、 $n \leq 3$ が好ましく、 $n \leq 2$ がより好ましく、 $n = 0$ がさらに好ましい。 R^1 は水素原子であることが好ましい。

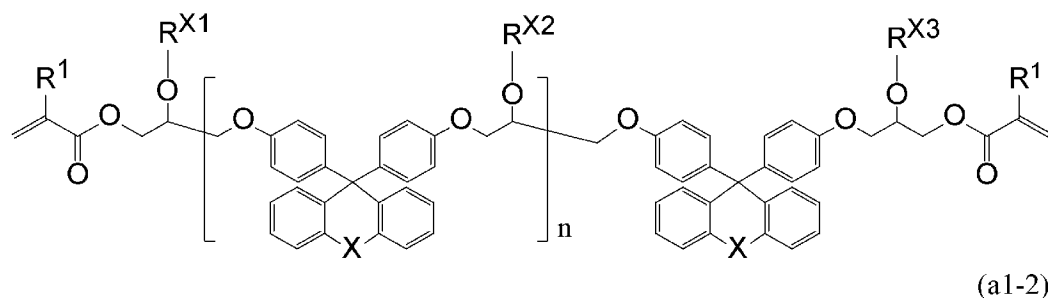
[0029] 式 (a 1 - 1) において、表面平滑性の観点からは X は直接結合が好ましい。

[0030] 式 (a 1 - 1) 中のベンゼン環は無置換であるか、又はさらに任意の置換基により置換されていてもよい。任意の置換基としては、例えば、メチル基、メトキシ基が挙げられる。表面粗度の観点から、メチル基が好ましい。

[0031] 式 (a 1 - 1) で表される繰り返し単位構造は、現像性の観点から、下記一般式 (a 1 - 2) で表される繰り返し単位構造であることが好ましい。

[0032]

[化5]



[0033] 式（a 1－2）中のベンゼン環は無置換であるか、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。R¹、X、n、及び前記任意の置換基は式（a 1－1）と同義である。R^{X1}、R^{X2}、R^{X3}はそれぞれ独立に、水素原子又は多塩基酸残基を表す。＊は結合手を表す。

[0034] 多塩基酸残基とは、多塩基酸からOH基を1つ除した1価の基を意味する。

多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。

パターンニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましく、テトラヒドロフタル酸がさらに好ましい。

[0035] アルカリ可溶性樹脂（a 1）の酸価は特に限定されないが、20mg KOH/g以上が好ましく、40mg KOH/g以上がより好ましく、60mg KOH/g以上がさらに好ましく、80mg KOH/g以上がよりさらに好ましく、100mg KOH/g以上が特に好ましい。また、150mg KOH/g以下が好ましく、140mg KOH/g以下がより好ましく、130mg KOH/g以下がさらに好ましく、120mg KOH/g以下がよりさ

らに好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで解像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 $20 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $40 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ がより好ましく、 $60 \sim 140 \text{ mg KOH/g}$ がさらに好ましく、 $80 \sim 130 \text{ mg KOH/g}$ がよりさらに好ましく、 $100 \sim 120 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。

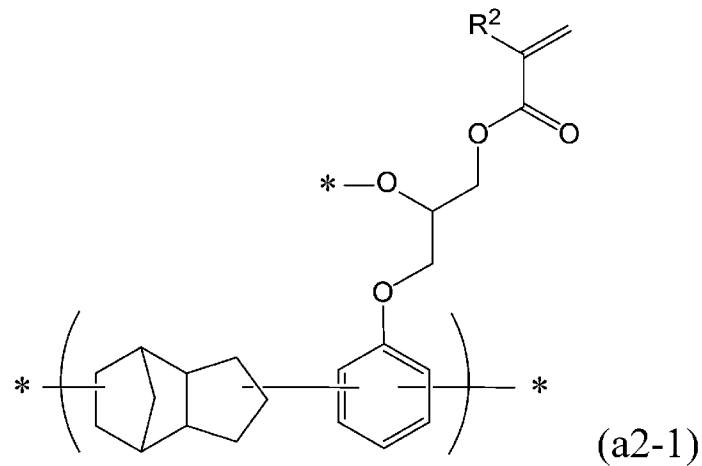
[0036] アルカリ可溶性樹脂 (a1) の重量平均分子量 (Mw) は特に限定されないが、 1000 以上が好ましく、 2000 以上がより好ましく、 3000 以上がさらに好ましく、 4000 以上がよりさらに好ましく、 5000 以上が特に好ましい。また、 20000 以下が好ましく、 15000 以下がより好ましく、 10000 以下がさらに好ましく、 8000 以下がよりさらに好ましく、 6000 以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が良好となる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 $1000 \sim 20000$ が好ましく、 $2000 \sim 15000$ がより好ましく、 $3000 \sim 10000$ がさらに好ましく、 $4000 \sim 8000$ がよりさらに好ましく、 $5000 \sim 6000$ が特に好ましい。

[0037] (a) アルカリ可溶性樹脂の総量に対するアルカリ可溶性樹脂 (a1) の含有割合は、 10 質量%以上が好ましく、 20 質量%以上がより好ましく、 30 質量%以上がさらに好ましく、 40 質量%以上がよりさらに好ましく、 60 質量%以上が特に好ましく、また、 90 質量%以下が好ましく、 80 質量%以下がより好ましく、 75 質量%以下がさらに好ましく、 70 質量%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで表面平滑性が改善する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像形態が改善する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、 $10 \sim 90$ 質量%が好ましく、 $20 \sim 80$ 質量%がより好ましく、 $40 \sim 75$ 質量%がさらに好ましく、 $60 \sim 70$ 質量%が特に好ましい。

[0038] [アルカリ可溶性樹脂 (a2)]

本発明の感光性着色樹脂組成物におけるアルカリ可溶性樹脂（a 2）は、下記一般式（a 2 - 1）で表される部分構造を有する。

[0039] [化6]

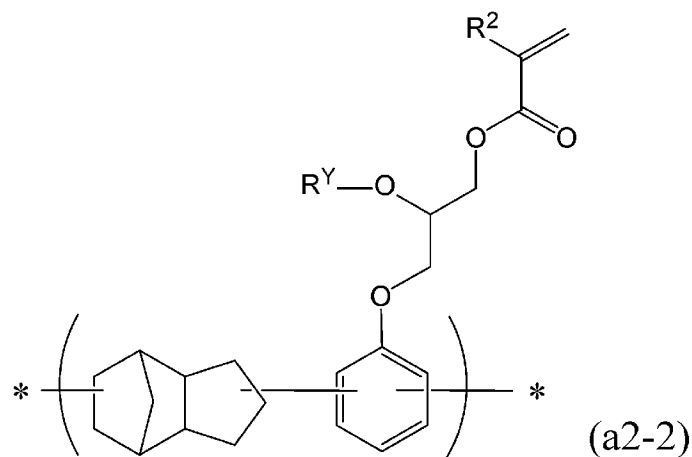


[0040] 式（a 2 - 1）中の R^2 は水素原子又はメチル基を表す。 $*$ は結合手を表す。

式（a 2 - 1）において、残渣を低減する観点からは R^2 はメチル基が好ましい。

[0041] 式（a 2 - 1）で表される繰り返し単位構造は、現像性の観点から、下記一般式（a 2 - 2）で表される繰り返し単位構造が好ましい。

[0042] [化7]



[0043] 式（a 2 - 2）中の R^2 は式（a 2 - 1）中の R^2 と同義である。 $*$ は結合手を表す。 R^Y は水素原子又は多塩基酸残基を表す。

[0044] 多塩基酸残基とは、式 (a 1 - 2) と同義である。

多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。

パターンニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましく、テトラヒドロフタル酸がさらに好ましい。

[0045] アルカリ可溶性樹脂 (a 2) の酸価は特に限定されないが、20 mg KOH/g 以上が好ましく、40 mg KOH/g 以上がより好ましく、60 mg KOH/g 以上がさらに好ましく、80 mg KOH/g 以上がよりさらに好ましく、90 mg KOH/g 以上が特に好ましい。また、150 mg KOH/g 以下が好ましく、140 mg KOH/g 以下がより好ましく、130 mg KOH/g 以下がさらに好ましく、120 mg KOH/g 以下がよりさらに好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで解像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、20~150 mg KOH/g が好ましく、40~150 mg KOH/g がより好ましく、60~140 mg KOH/g がさらに好ましく、80~130 mg KOH/g がよりさらに好ましく、90~120 mg KOH/g が特に好ましい。

[0046] アルカリ可溶性樹脂 (a 2) の重量平均分子量 (Mw) は特に限定されないが、1000 以上が好ましく、1500 以上がより好ましく、2000 以上がさらに好ましく、2500 以上がよりさらに好ましく、3000 以上が特に好ましい。また、20000 以下が好ましく、15000 以下がより好ましく、10000 以下がさらに好ましく、6000 以下がよりさらに好ま

しく、4000以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が良好となる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1000～20000が好ましく、1500～15000がより好ましく、2000～10000がさらに好ましく、2500～6000がよりさらに好ましく、3000～4000が特に好ましい。

[0047] (a) アルカリ可溶性樹脂の総量に対するアルカリ可溶性樹脂(a2)の含有割合は、10質量%以上が好ましく、20質量%以上がより好ましく、25質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上が特に好ましく、また、90質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましく、40質量%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像形態が改善する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで表面平滑性が改善する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、10～90質量%が好ましく、20～70質量%がより好ましく、25～50質量%がさらに好ましく、30～40質量%が特に好ましい。

[0048] アルカリ可溶性樹脂(a1)に対するアルカリ可溶性樹脂(a2)の含有割合は特に限定されないが、アルカリ可溶性樹脂(a1)の100質量部に対し、5質量部以上が好ましく、15質量部以上がより好ましく、30質量部以上がさらに好ましく、また、300質量部以下が好ましく、150質量部以下がより好ましく、100質量部以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで現像形態が改善する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで表面平滑性が改善する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、5～300質量部が好ましく、15～150質量部がより好ましく、30～100質量部がさらに好ましい。

[0049] 本発明の感光性着色樹脂組成物における(a)アルカリ可溶性樹脂は、アルカリ可溶性樹脂(a1)及びアルカリ可溶性樹脂(a2)以外のアルカリ可溶性樹脂(以下、「その他のアルカリ可溶性樹脂」と称する場合がある。

）を含有してもよい。

[0050] その他のアルカリ可溶性樹脂としては、残渣を低減する観点から、側鎖にエチレン性不飽和基を有するアクリル共重合樹脂（A 1 1）（以下、「アクリル共重合樹脂（A 1 1）」と略記する場合がある。）を含むことが好ましい。パターンの直線性の観点からは、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）を含むことが好ましい。

[0051] 残渣の低減と直線性の両立の観点からは、（a）アルカリ可溶性樹脂として、アクリル共重合樹脂（A 1 1）と、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）とを含むことが好ましい。

[0052] まずは、アクリル共重合樹脂（A 1 1）について詳述する。

[0053] [アクリル共重合樹脂（A 1 1）]

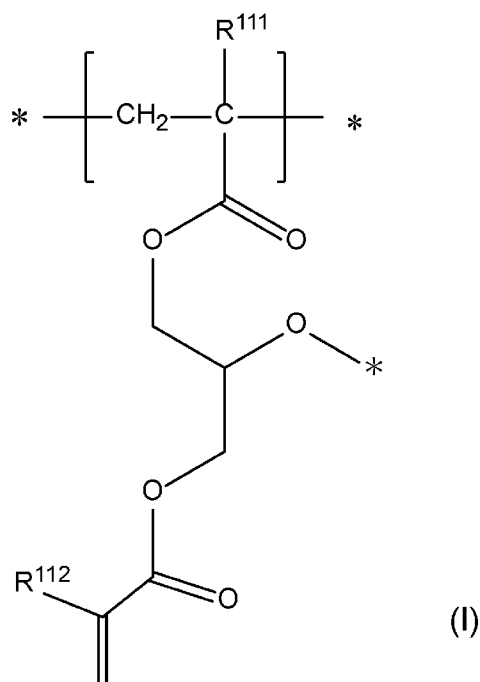
アクリル共重合樹脂（A 1 1）は、側鎖にエチレン性不飽和基を有する。エチレン性不飽和基を有するものとすることで、露光による光硬化が起こってより強固な膜となり、現像後のポストバーク時の熱変形が抑制され、解像性が向上すると考えられる。また、露光による光硬化が起こって強固な膜となることで、膜中の硬化性の弱い部分が現像時に削られて基板上に付着することで発生する残渣も低減する傾向にある。

[0054] （式（1）で表される部分構造）

アクリル共重合樹脂（A 1 1）が有する、エチレン性不飽和基を有する側鎖を含む部分構造は特に限定されないが、膜の柔軟性に伴うラジカルの発散しやすさの観点から、例えば、下記一般式（1）で表される部分構造を有することが好ましい。

[0055]

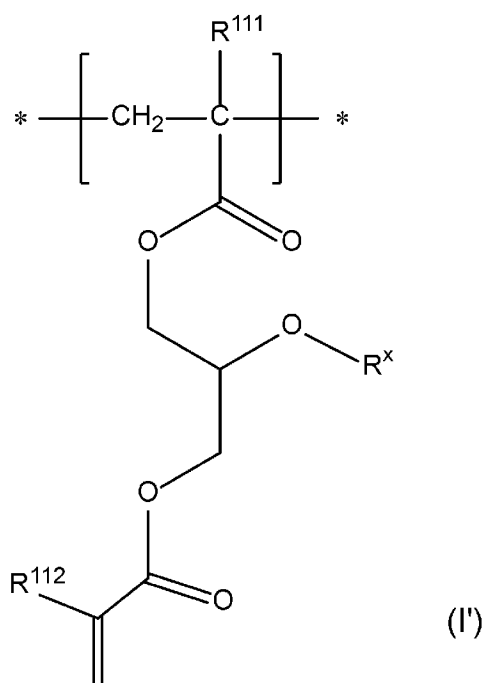
[化8]



[0056] 式（I）中、 R^{111} 及び R^{112} は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 $*$ は結合手を表す。

[0057] 式（I）で表される部分構造の中でも、感度やアルカリ現像性の観点から、下記一般式（I'）で表される部分構造が好ましい。

[0058] [化9]



[0059] 式 (I') 中、 R^{111} 及び R^{112} は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。
 R^* は水素原子又は多塩基酸残基を表す。* は結合手を表す。

[0060] (R^*)

式 (I') において、 R^* は水素原子又は多塩基酸残基を表す。

多塩基酸残基とは、多塩基酸又はその無水物から OH 基を 1 つ除した 1 価の基を意味する。

多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。

パターンニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、コハク酸がより好ましい。

[0061] アクリル共重合樹脂 (A 1 1) が式 (I) で表される部分構造を含む場合、その含有割合は特に限定されないが、アクリル共重合樹脂 (A 1 1) の構成単位の総モル数に対して 10 モル%以上が好ましく、20 モル%以上がより好ましく、30 モル%以上がさらに好ましく、40 モル%以上がよりさらに好ましく、50 モル%以上が特に好ましく、また、90 モル%以下が好ましく、85 モル%以下がより好ましく、80 モル%以下がさらに好ましく、75 モル%以下がよりさらに好ましく、70 モル%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。アクリル共重合樹脂 (A 1 1) が式 (I) で表される部分構造を含む場合、例えば、式 (I) で表される部分構造の含有割合は 10 ~ 90 モル%が好ましく、20 ~ 85 モル%がより好ましく、30 ~ 80 モル%がさらに好ましく、40 ~ 75 モル%がよりさらに好ましく、

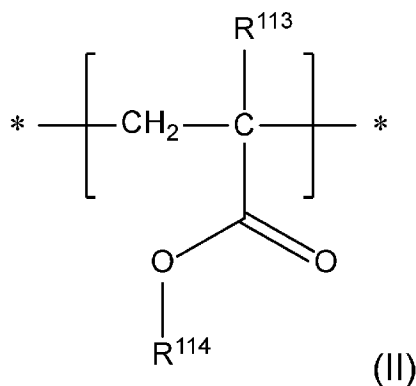
50～70モル％が特に好ましい。

[0062] アクリル共重合樹脂（A11）が式（I'）で表される部分構造を含む場合、その含有割合は特に限定されないが、アクリル共重合樹脂（A11）の構成単位の総モル数に対して10モル％以上が好ましく、20モル％以上がより好ましく、25モル％以上がさらに好ましく、30モル％以上がよりさらに好ましく、35モル％以上が特に好ましく、また、80モル％以下が好ましく、75モル％以下がより好ましく、70モル％以下がさらに好ましく、65モル％以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることでアルカリ現像性が良好になりやすい傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像密着性が確保しやすい傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。アクリル共重合樹脂（A11）が式（I'）で表される部分構造を含む場合、例えば、式（I'）で表される部分構造の含有割合は10～80モル％が好ましく、20～80モル％がより好ましく、25～75モル％がさらに好ましく、30～70モル％がよりさらに好ましく、35～65モル％が特に好ましい。

[0063] （一般式（I1）で表される部分構造）

アクリル共重合樹脂（A11）が式（I）で表される部分構造を含む場合、他に含まれる部分構造は特に限定されないが、現像密着性の観点から、例えば、下記一般式（I1）で表される部分構造を有することも好ましい。

[0064] [化10]



[0065] 式（I1）中、 R^{113} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{114} は置換基を有して

いてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族環基、又は置換基を有していてもよいアルケニル基を表す。＊は結合手を表す。

[0066] (R¹¹⁴)

式(11)において、R¹¹⁴は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい芳香族環基、又は置換基を有していてもよいアルケニル基を表す。

R¹¹⁴におけるアルキル基としては直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が挙げられる。その炭素数は、1以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、5以上であることがさらに好ましく、8以上であることが特に好ましく、また、20以下であることが好ましく、18以下であることがより好ましく、16以下であることがさらに好ましく、14以下であることがよりさらに好ましく、12以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が高くなり、現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルキル基の炭素数は1～20が好ましく、3～18がより好ましく、5～16がさらに好ましく、8～14がよりさらに好ましく、8～12が特に好ましい。

[0067] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ジシクロペンタニル基、ドデカニル基が挙げられる。現像性の観点から、ジシクロペンタニル基、ドデカニル基が好ましく、ジシクロペンタニル基がより好ましい。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、オリゴエチレングリコール基、フェニル基、カルボキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基が挙げられる。現像性の観点から、ヒドロキシ基、オリゴエチレングリコール基が好ましい。

[0068] R¹¹⁴における芳香族環基としては、1価の芳香族炭化水素環基及び1価の芳香族複素環基が挙げられる。その炭素数は6以上であることが好ましく、ま

た、24以下であることが好ましく、22以下であることがより好ましく、20以下であることがさらに好ましく、18以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、芳香族環基の炭素数は6～24が好ましく、6～22がより好ましく、6～20がさらに好ましく、6～18が特に好ましい。

芳香族炭化水素環基における芳香族炭化水素環としては、単環であっても縮合環であってもよく、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、フルオレン環が挙げられる。

芳香族複素環基における芳香族複素環としては、単環であっても縮合環であってもよく、例えば、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環が挙げられる。現像性の観点から、ベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、ベンゼン環がより好ましい。

芳香族環基が有していてもよい置換基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、メトキシ基、エトキシ基、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、オリゴエチレングリコール基、フェニル基、カルボキシ基が挙げられる。現像性の観点から、ヒドロキシ基、オリゴエチレングリコール基が好ましい。

[0069] R^{114} におけるアルケニル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルケニル基が挙げられる。その炭素数は、2以上が好ましく、また、22以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、18以下であることがさらに好ましく、16以下であることがよりさらに好ましく、14以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルケニル基の炭素数は2～22が好ましく、2～20がより好ましく、2～18がさらに好ましく、2～16がよりさらに好ましく、2～14が特に好ましい。

[0070] アルケニル基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、オリゴエチレングリコール基、フェニル基、カルボキシ基が挙げられる。現像性の観点から、ヒドロキシ基、オリゴエチレングリコール基が好ましい。

[0071] R^{114} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアルケニル基を表し、現像性と膜強度の観点から、アルキル基、アルケニル基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

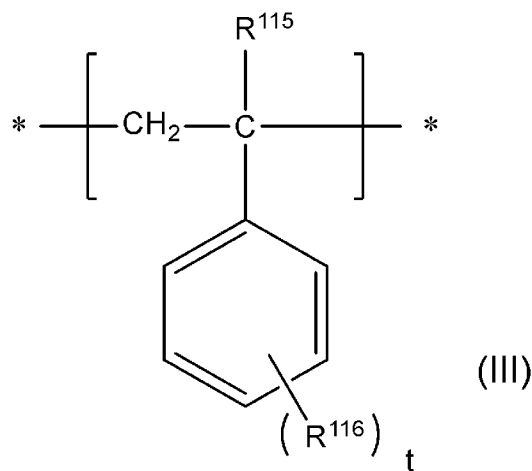
[0072] アクリル共重合樹脂(A11)が式(11)で表される部分構造を含む場合、その含有割合は特に限定されないが、アクリル共重合樹脂(A11)の構成単位の総モル数に対して1モル%以上が好ましく、5モル%以上がより好ましく、10モル%以上がさらに好ましく、20モル%以上が特に好ましく、また、70モル%以下が好ましく、60モル%以下がより好ましく、50モル%以下がさらに好ましく、40モル%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。アクリル共重合樹脂(A11)が式(11)で表

される部分構造を含む場合、例えば、式（ⅠⅠ）で表される部分構造の含有割合は１～７０モル％が好ましく、５～６０モル％がより好ましく、１０～５０モル％がさらに好ましく、２０～４０モル％が特に好ましい。

[0073] （一般式（ⅠⅠⅠ）で表される部分構造）

アクリル共重合樹脂（Ａ１１）が式（Ⅰ）で表される部分構造を含む場合、他に含まれる部分構造として、耐熱性、膜強度の観点から下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される部分構造が含まれることが好ましい。

[0074] [化11]



[0075] 式（ⅠⅠⅠ）中、 R^{115} は水素原子又はメチル基を表し、 R^{116} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、チオール基、又は置換基を有していてもよいアルキルスルフィド基を表す。 t は０～５の整数を表す。
＊は結合手を表す。

[0076] (R^{116})

式（ⅠⅠⅠ）において R^{116} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、置換基を有していてもよいアルコキシ基、チオール基、又は置換基を有していてもよいアルキルスルフィド基を表す。

R¹¹⁶におけるアルキル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基が挙げられる。その炭素数は、1以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、5以上であることがさらに好ましく、また、20以下であることが好ましく、18以下であることがより好ましく、16以下であることがさらに好ましく、14以下であることがよりさらに好ましく、12以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルキル基の炭素数は1～20が好ましく、3～18がより好ましく、5～16がさらに好ましく、5～14がよりさらに好ましく、5～12が特に好ましい。

[0077] アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ジシクロペンタニル基、ドデカニル基が挙げられる。現像性と膜強度の観点から、ジシクロペンタニル基、ドデカニル基が好ましく、ジシクロペンタニル基がより好ましい。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、オリゴエチレングリコール基、フェニル基、カルボキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。現像性の観点から、ヒドロキシ基、オリゴエチレングリコール基が好ましい。

[0078] R¹¹⁶におけるアルケニル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルケニル基が挙げられる。その炭素数は、2以上が好ましく、また、22以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、18以下であることがさらに好ましく、16以下であることがよりさらに好ましく、14以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルケニル基の炭素数は2～22が好ましく、2～20がより好ましく、2～

18がさらに好ましく、2～16がよりさらに好ましく、2～14が特に好ましい。

[0079] アルケニル基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、オリゴエチレングリコール基、フェニル基、カルボキシ基が挙げられる。現像性の観点から、ヒドロキシ基、オリゴエチレングリコール基が好ましい。

[0080] R^{116} におけるアルキニル基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキニル基が挙げられる。その炭素数は、2以上が好ましく、また、22以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、18以下であることがさらに好ましく、16以下であることがよりさらに好ましく、14以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルキニル基の炭素数は2～22が好ましく、2～20がより好ましく、2～18がさらに好ましく、2～16がよりさらに好ましく、2～14が特に好ましい。

[0081] アルキニル基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、オリゴエチレングリコール基、フェニル基、カルボキシ基が挙げられる。現像性の観点から、ヒドロキシ基、オリゴエチレングリコール基が好ましい。

[0082] R^{116} におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。解像性の観点から、フッ素原子が好ましい。

[0083] R^{116} におけるアルコキシ基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルコキシ基が挙げられる。その炭素数は、1以上が好ましく、また、20以下であることが好ましく、18以下であることがより好ましく、16以下であるこ

とがさらに好ましく、14以下であることがよりさらに好ましく、12以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルコキシ基の炭素数は1~20が好ましく、1~18がより好ましく、1~16がさらに好ましく、1~14がよりさらに好ましく、1~12が特に好ましい。

[0084] アルコキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、オリゴエチレングリコール基、フェニル基、カルボキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基が挙げられる。現像性の観点から、ヒドロキシ基、オリゴエチレングリコール基が好ましい。

[0085] R¹¹⁶におけるアルキルスルフィド基としては、直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキルスルフィド基が挙げられる。その炭素数は、1以上であることが好ましく、また、20以下であることが好ましく、18以下であることがより好ましく、16以下であることがさらに好ましく、14以下であることがよりさらに好ましく、12以下であることが特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルキルスルフィド基の炭素数は1~20が好ましく、1~18がより好ましく、1~16がさらに好ましく、1~14がよりさらに好ましく、1~12が特に好ましい。

[0086] アルキルスルフィド基におけるアルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、クロロ基、ブロモ基、フルオロ基、ヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、オリゴエチレングリコール基、フェニル基、カルボキシ基、アクリロイル基、メタクリロイル基が挙げられる。現像性の観点から、ヒドロキシ基、オリゴエチレングリコール基が好ましい。

[0087] R^{116} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシアルキル基、チオール基、又は置換基を有していてもよいアルキルスルフィド基を表すが、現像性の観点から、ヒドロキシ基、カルボキシ基が好ましく、カルボキシ基がより好ましい。

[0088] 式(ⅠⅠⅠ)において t は0～5の整数を表すが、製造容易性の観点からは t が0であることが好ましい。

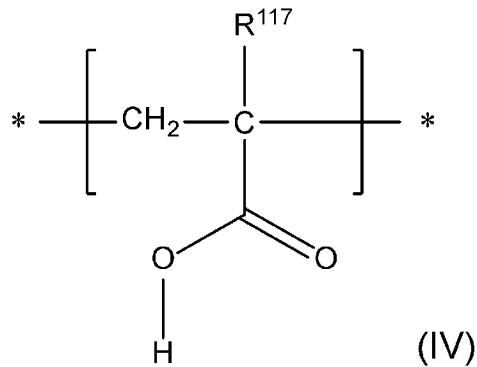
[0089] アクリル共重合樹脂(A 1 1)が式(ⅠⅠⅠ)で表される部分構造を含む場合、その含有割合は特に限定されないが、アクリル共重合樹脂(A 1 1)の構成単位の総モル数に対して0.5モル%以上が好ましく、1モル%以上がより好ましく、2モル%以上がさらに好ましい。また、50モル%以下が好ましく、30モル%以下がより好ましく、20モル%以下がさらに好ましく、10モル%以下がよりさらに好ましく、5モル%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。アクリル共重合樹脂(A 1 1)が式(ⅠⅠⅠ)で表される部分構造を含む場合、例えば、式(ⅠⅠⅠ)で表される部分構造の含有割合は0.5～50モル%が好ましく、0.5～30モル%がより好ましく、1～20モル%がさらに好ましく、1～10モル%がよりさらに好ましく、2～5モル%が特に好ましい。

[0090] (一般式(ⅠⅤ)で表される部分構造)

アクリル共重合樹脂(A 1 1)が式(Ⅰ)で表される部分構造を有する場合、他に含まれる部分構造として、現像性の観点から下記一般式(ⅠⅤ)で表される部分構造を有することも好ましい。

[0091]

[化12]



[0092] 式(IV)中、 R^{117} は水素原子又はメチル基を表す。＊は結合手を表す。

[0093] アクリル共重合樹脂(A11)が式(IV)で表される部分構造を含む場合、その含有割合は特に限定されないが、アクリル共重合樹脂(A11)の構成単位の総モル数に対して5モル%以上が好ましく、10モル%以上がより好ましく、20モル%以上がさらに好ましく、また、80モル%以下が好ましく70モル%以下がより好ましく、60%モル以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像密着性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。アクリル共重合樹脂(A11)が式(IV)で表される部分構造を含む場合、例えば、式(IV)で表される部分構造の含有割合は5～80モル%が好ましく、10～70モル%がより好ましく、20～60モル%がさらに好ましい。

[0094] アクリル共重合樹脂(A11)の酸価は特に限定されないが、30mg KOH/g以上が好ましく、40mg KOH/g以上がより好ましく、50mg KOH/g以上がさらに好ましく、60mg KOH/g以上がよりさらに好ましく、また、150mg KOH/g以下が好ましく、140mg KOH/g以下がより好ましく、130mg KOH/g以下がさらに好ましく、120mg KOH/g以下がよりさらに好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像密着性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アクリル共重合樹脂(A11)の酸価は30～150m

g KOH/g が好ましく、40～140 mg KOH/g がより好ましく、50～130 mg KOH/g がさらに好ましく、60～120 mg KOH/g が特に好ましい。

[0095] アクリル共重合樹脂 (A 1 1) の重量平均分子量 (Mw) は特に限定されないが、1000以上が好ましく、2000以上がより好ましく、4000以上がさらに好ましく、6000以上がよりさらに好ましく、7000以上がことさらに好ましく、8000以上が特に好ましく、また、30000以下が好ましく、20000以下がより好ましく、15000以下がさらに好ましく、10000以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣は低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アクリル共重合樹脂 (A 1 1) の重量平均分子量 (Mw) は1000～30000が好ましく、2000～20000がより好ましく、4000～15000がさらに好ましく、6000～15000がよりさらに好ましく、7000～10000がことさらに好ましく、8000～10000が特に好ましい。

[0096] (a) アルカリ可溶性樹脂の総量に対するアクリル共重合樹脂 (A 1 1) の含有割合は特に限定されないが、3質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、8質量%以上がさらに好ましく、10質量%以上が特に好ましく、また、70質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましく、20質量%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで残渣が低減する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで密着性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、(a) アルカリ可溶性樹脂に含まれるアクリル共重合樹脂 (A 1 1) の含有割合は3～70質量%が好ましく、5～50質量%がより好ましく、8～30質量%がさらに好ましく、10～20質量%が特に好ましい。

[0097] アクリル共重合樹脂 (A 1 1) の具体例としては、例えば、日本国特開平

8-297366号公報や日本国特開2001-89533号公報に記載の樹脂が挙げられる。

[0098] 次に、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12）について詳述する。

[0099] [エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12）]

エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12）は、エポキシ樹脂にエチレン性不飽和モノカルボン酸又はエステル化合物を付加し、任意でイソシアネート基含有化合物を反応させた後、さらに多塩基酸又はその無水物を反応させた樹脂である。中でも主鎖に芳香族環を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂を好適に用いることができる。

例えば、エポキシ樹脂のエポキシ基に、不飽和モノカルボン酸のカルボキシ基が開環付加されることにより、エポキシ化合物にエステル結合（-COO-）を介してエチレン性不飽和結合が付加されると共に、その際生じた水酸基に、多塩基酸無水物の一方のカルボキシ基が付加されたものが挙げられる。また多塩基酸無水物を付加するときに、多価アルコールを同時に添加して付加されたものも挙げられる。

[0100] また上記反応で得られた樹脂のカルボキシ基に、さらに反応し得る官能基を有する化合物を反応させて得られる樹脂も、上記エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12）に含まれる。

このように、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂は化学構造上、実質的にエポキシ基を有さず、かつ「（メタ）アクリレート」に限定されるものではないが、エポキシ化合物（エポキシ樹脂）が原料であり、かつ、「（メタ）アクリレート」が代表例であるので慣用に従いこのように命名されている。

[0101] ここで、エポキシ樹脂とは、熱硬化により樹脂を形成する以前の原料化合物をも含めて言うこととし、そのエポキシ樹脂としては、公知のエポキシ樹脂の中から適宜選択して用いることができる。また、エポキシ樹脂は、フェノール性化合物とエピハロヒドリンとを反応させて得られる化合物を用いることができる。フェノール性化合物としては、2価若しくは2価以上のフェノール性水酸基を有する化合物が好ましく、単量体でも重合体でもよい。

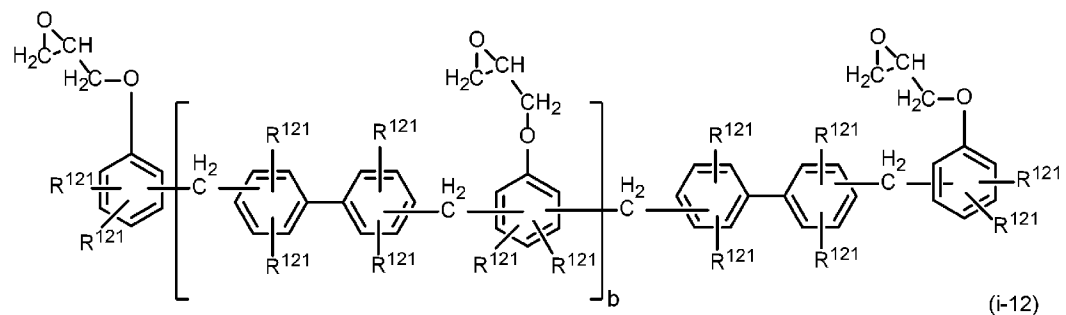
具体的には、例えば、ビスフェノールAエポキシ樹脂、ビスフェノールFエポキシ樹脂、ビスフェノールSエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂、ビフェニルノボラックエポキシ樹脂、トリスフェノールエポキシ樹脂、ジハイドロオキシルフルオレン型エポキシ樹脂、ジハイドロオキシルアルキレンオキシルフルオレン型エポキシ樹脂、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)アダマンタンのジグリシジルエーテル化合物が挙げられ、主鎖に芳香族環を有するものを好適に用いることができる。

[0102] 中でも、高い硬化膜強度の観点から、例えば、ビスフェノールAエポキシ樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂、クレゾールノボラックエポキシ樹脂が好ましい。

エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（例えば、三菱ケミカル社製の「jER（登録商標、以下同じ。）828」、「jER1001」、「jER1002」、「jER1004」、日本化薬社製の「NER-1302」（エポキシ当量323，軟化点76℃）等）、ビスフェノールF型樹脂（例えば、三菱ケミカル社製の「jER807」、「jER4004P」、「jER4005P」、「jER4007P」、日本化薬社製の「NER-7406」（エポキシ当量350，軟化点66℃）等）、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニルグリシジルエーテル（例えば、三菱ケミカル社製の「jERYX-4000」）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EPPN（登録商標、以下同じ。）-201」、三菱ケミカル社製の「jER152」、「jER154」、ダウケミカル社製の「DEN-438」）、(o, m, p-)クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EOCN（登録商標、以下同じ。）-102S」、「EOCN-1020」、「EOCN-104S」）、トリグリシジルイソシアヌレート（例えば、日産化学社製の「TEPIC（登録商標）」）、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂（例えば、日本化薬社製の「EPPN-501」、「EPPN-502」、「E

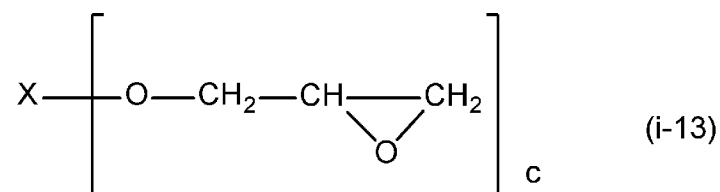
PPN-503」)、脂環式エポキシ樹脂(ダイセル社製の「セロキサイド(登録商標、以下同じ。)2021P」、「セロキサイドEHPE」)、下記一般式(i-12)及び(i-13)で表されるエポキシ樹脂を好適に用いることができる。具体的には、下記一般式(i-12)で表されるエポキシ樹脂として日本化薬社製の「NC-3000」が挙げられる。

[0103] [化13]



[0104] 式(i-12)において、 b は平均値であり、 $0 \sim 10$ の数を表す。 R^{121} は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素数 $3 \sim 10$ のシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基、又はビフェニル基を表す。なお、1分子中に存在する複数の R^{121} は、それぞれ同じであっても異なってもよい。

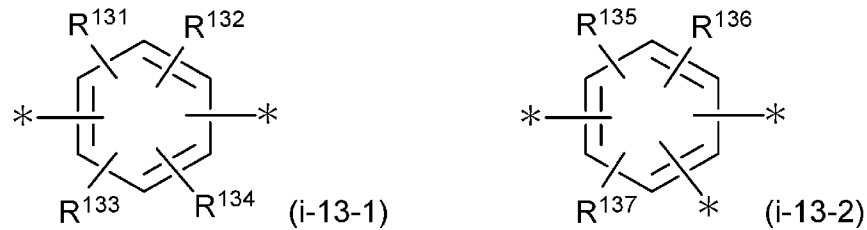
[0105] [化14]



[0106] 式(i-13)において、 X は下記一般式(i-13-1)又は(i-13-2)で表される連結基を表す。但し、分子構造中に1つ以上のアダマンタン構造を含む。 c は2又は3を表す。

[0107]

[化15]



[0108] 式 (i-13-1) 及び (i-13-2) において、R¹³¹～R¹³⁴ 及び R¹³⁵～R¹³⁷ は、各々独立に、置換基を有していてもよいアダマンチル基、水素原子、置換基を有していてもよい炭素数 1～12 のアルキル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を表す。＊は結合手を表す。

[0109] 式 (i-12) 及び (i-13) のいずれかで表されるエポキシ樹脂を用いることが好ましい。

[0110] エチレン性不飽和モノカルボン酸としては、例えば、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等、及び、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート無水コハク酸付加物、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレートテトラヒドロ無水フタル酸付加物、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート無水コハク酸付加物、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート無水フタル酸付加物、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレートテトラヒドロ無水フタル酸付加物、(メタ) アクリル酸と ε-カプロラクトンとの反応生成物が挙げられる。感度の観点から、(メタ) アクリル酸が好ましい。

[0111] 多塩基酸 (無水物) としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、3-メチルテトラヒドロフタル酸、4-メチルテトラヒドロフタル酸、3-エチルテトラヒドロフタル酸、4-エチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、3-メチルヘキサヒドロフタル酸、4-メチルヘキサヒドロフタル酸、3-エチルヘキサヒドロフタル酸、4-エチルヘキサヒドロフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、及びそれらの無水物が挙げられる。アウトガスの観点から、コハク酸無水物、

マレイン酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物が好ましく、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物がより好ましい。

[0112] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）の原料として多価アルコールを用いることで、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）の分子量を増大させ、分子中に分岐を導入することができ、分子量と粘度のバランスをとることができる傾向がある。また、分子中への酸基の導入率を増やすことができ、感度や密着性等のバランスがとれやすい傾向がある。

多価アルコールとしては、例えば、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、1，2，3-プロパントリオールが好ましい。

[0113] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂としては、前述のもの以外に、例えば、韓国特許公開第10-2013-0022955号公報に記載のものが挙げられる。

[0114] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）の酸価は特に限定されないが、10 mg KOH/g 以上が好ましく、20 mg KOH/g 以上がより好ましく、30 mg KOH/g 以上がさらに好ましく、40 mg KOH/g 以上がよりさらに好ましく、50 mg KOH/g 以上が特に好ましく、また、200 mg KOH/g 以下が好ましく、180 mg KOH/g 以下がより好ましく、150 mg KOH/g 以下がさらに好ましく、120 mg KOH/g 以下がよりさらに好ましく、110 mg KOH/g 以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）の酸価は10～200 mg KOH/g が好ましく、20～180 mg KOH/g がより好ましく、30～150 mg KOH/g がさらに好ましく、40～120 mg KOH/g がよりさらに好ましく、50～110 mg KOH/g が特に好ましい。

[0115] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）の重量平均分子量（Mw）は特に限定されないが、1 0 0 0以上が好ましく、2 0 0 0以上がより好ましく、3 0 0 0以上がさらに好ましく、3 5 0 0以上が特に好ましく、また、3 0 0 0 0以下が好ましく、1 5 0 0 0以下がより好ましく、1 0 0 0 0以下がさらに好ましく、8 0 0 0以下がよりさらに好ましく、6 0 0 0以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで残渣が低減する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）の重量平均分子量（Mw）は1 0 0 0～3 0 0 0 0が好ましく、2 0 0 0～1 5 0 0 0がより好ましく、3 0 0 0～1 0 0 0 0がさらに好ましく、3 5 0 0～8 0 0 0がよりさらに好ましく、3 5 0 0～6 0 0 0が特に好ましい。

[0116] （a）アルカリ可溶性樹脂がエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）を含む場合、（a）アルカリ可溶性樹脂の総量に対するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）の含有割合は特に限定されないが、3 質量%以上が好ましく、5 質量%以上がより好ましく、1 0 質量%以上がさらに好ましく、1 5 質量%以上が特に好ましく、また、9 0 質量%以下が好ましく、5 0 質量%以下がより好ましく、3 0 質量%以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで残渣が低減する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで解像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、3～9 0 質量%が好ましく、5～9 0 質量%がより好ましく、1 0～5 0 質量%がさらに好ましく、1 5～3 0 質量%が特に好ましい。

[0117] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2）は、従来公知の方法により合成することができる。具体的には、前記エポキシ樹脂を有機溶剤に溶解させ、触媒と熱重合禁止剤の共存下、前記エチレン性不飽和結合を有する酸又はエステル化合物を加えて付加反応させ、さらに多塩基酸又はその無水物を加えて反応を続ける方法を用いることができる。例えば、日本国特許第3 9

38375号公報、日本国特許第5169422号公報に記載されている方法が挙げられる。

[0118] 反応に用いる有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチレングリコール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などの有機溶剤の1種又は2種以上が挙げられる。

触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリベンジルアミン等の第3級アミン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムクロライド、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの第4級アンモニウム塩類、トリフェニルホスフィンなどの燐化合物、トリフェニルスチビンなどのスチビン類などの1種又は2種以上が挙げられる。

熱重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、メチルハイドロキノンなどの1種又は2種以上が挙げられる。

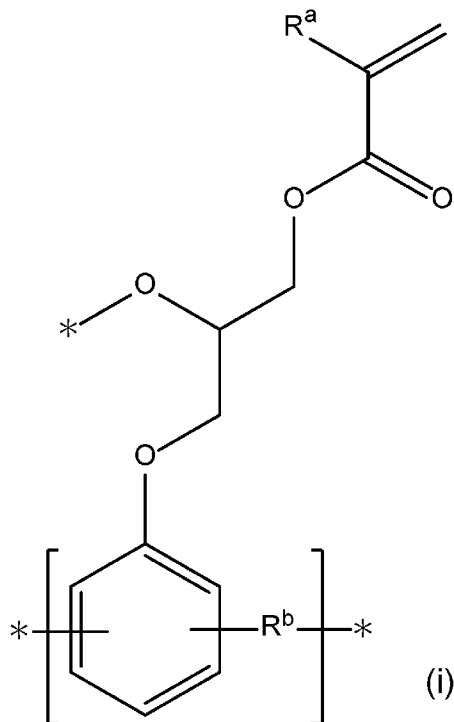
[0119] エチレン性不飽和結合を有する酸又はエステル化合物の使用量としては、エポキシ樹脂のエポキシ基の1化学当量に対して、好ましくは0.7～1.3化学当量、より好ましくは0.9～1.1化学当量となる量とすることができる。

付加反応時の温度としては、好ましくは60～150℃、より好ましくは80～120℃の温度とすることができる。さらに、多塩基酸（無水物）の使用量としては、付加反応で生じた水酸基の1化学当量に対して、好ましくは0.1～1.2化学当量、より好ましくは0.2～1.1化学当量となる量とすることができる。

[0120] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12）の中でも、膜強度や直線性の観点から、下記一般式（i）、下記一般式（i i - 1）、下記一般式（i i - 2）、下記一般式（i i i）で表される部分構造のうち、少なくとも1

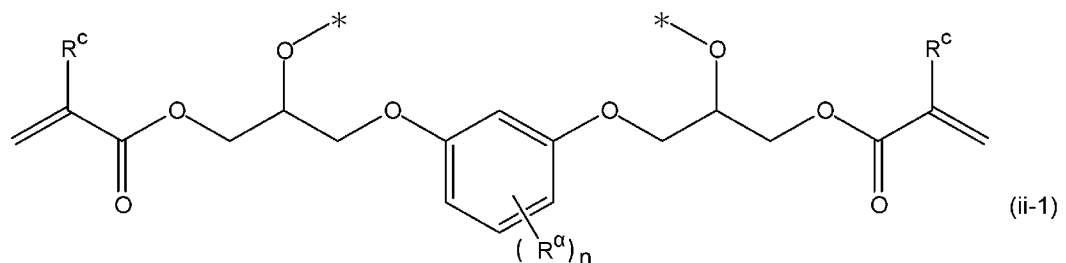
種を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂が好ましい。

[0121] [化16]



[0122] 式（i）中、 R^a は水素原子又はメチル基を表す。 R^b は置換基を有してもよい直鎖状若しくは分岐鎖状の2価の脂肪族基、置換基を有してもよい2価の芳香族環基、又は置換基を有してもよい1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基を表す。式（i）中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。 $*$ は結合手を表す。

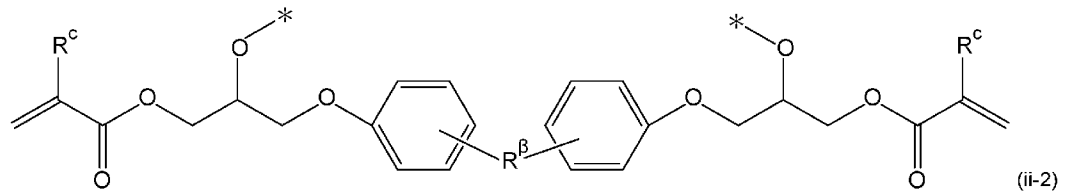
[0123] [化17]



[0124] 式（ii-1）中、 R^c は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 R^a は、置換基を有していてもよい1価の環状炭化水素基を表す。 n は1以上の整数である。式（ii-1）中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置

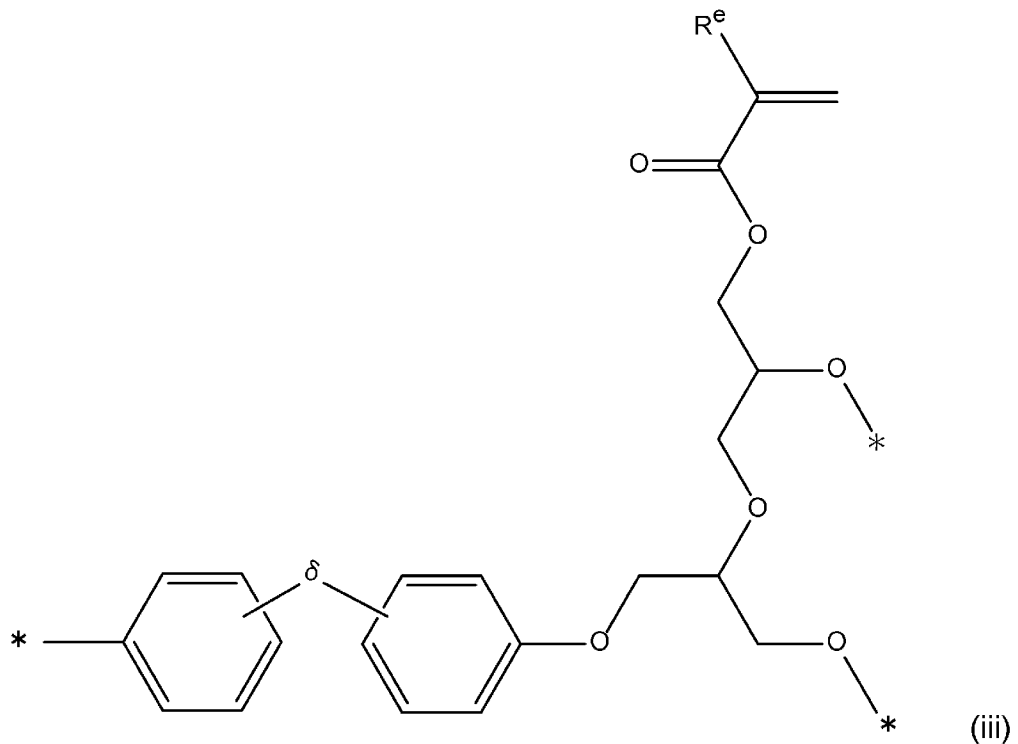
換されていてもよい。

[0125] [化18]



[0126] 式 (i i - 2) 中、 R^c は各々独立に、水素原子又はメチル基を表す。 R^{β} は、置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基を表す。式 (i i - 2) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0127] [化19]

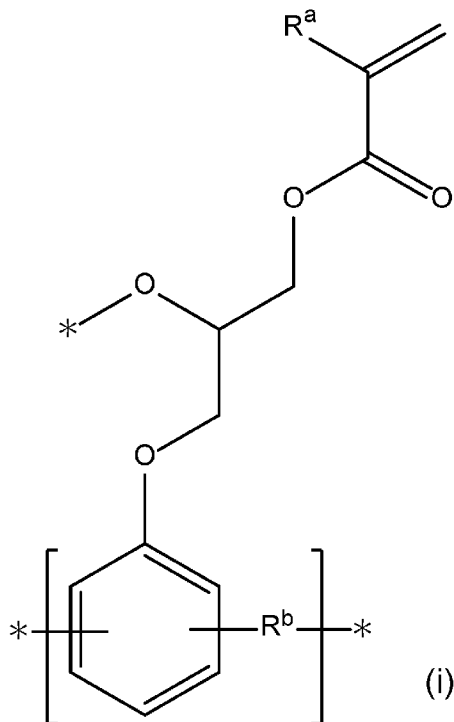


[0128] 式 (i i i) 中、 R^e は水素原子又はメチル基を表す。 δ は単結合、 $-CO-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基を表す。式 (i i i) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。 $*$ は結合手を表す。

[0129] 下記一般式 (i) で表される部分構造を有するエポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (以下、「エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (A 1 2 - 1)」と

称する場合がある。) について詳述する。

[0130] [化20]



[0131] 式 (i) 中、 R^a は水素原子又はメチル基を表す。 R^b は置換基を有してもよい直鎖状若しくは分岐鎖状の2価の脂肪族基、置換基を有してもよい2価の芳香族環基、又は置換基を有してもよい1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基を表す。式 (i) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。 $*$ は結合手を表す。

[0132] (R^b)

式 (i) において、 R^b は置換基を有してもよい直鎖状若しくは分岐鎖状の2価の脂肪族基、置換基を有してもよい2価の芳香族環基、又は置換基を有してもよい1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基を表す。

[0133] 2価の脂肪族基は、直鎖状、分岐鎖状の脂肪族基が挙げられる。その炭素数は1以上が好ましく、3以上がより好ましく、6以上がさらに好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、

前記上限値以下とすることで解像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の脂肪族基の炭素数は1～20が好ましく、1～15がより好ましく、1～10がさらに好ましい。

[0134] 2価の直鎖状脂肪族基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ヘキシレン基、*n*-ヘプチレン基が挙げられる。解像性や製造コストの観点から、メチレン基が好ましい。

2価の分岐鎖状脂肪族基としては、例えば、前述の2価の直鎖状脂肪族基に、側鎖としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基を有する構造が挙げられる。

[0135] 2価の脂肪族基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；水酸基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成容易性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0136] 2価の芳香族環基としては、2価の芳香族炭化水素環基及び2価の芳香族複素環基が挙げられる。その炭素数は4以上が好ましく、5以上がより好ましく、6以上がさらに好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の芳香族環基の炭素数は4～20が好ましく、5～15がより好ましく、6～10がさらに好ましい。

[0137] 2価の芳香族炭化水素環基における芳香族炭化水素環としては、単環であっても縮合環であってもよい。2価の芳香族炭化水素環基としては、例えば、2個の遊離原子価を有する、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ペリレン環、テトラセン環、ピレン環、ベンズピレン環、クリセン環、トリフェニレン環、アセナフテン環、フルオランテン環、

フルオレン環が挙げられる。

[0138] 芳香族複素環基における芳香族複素環としては、単環であっても縮合環であってもよい。2価の芳香族複素環基としては、例えば、2個の遊離原子価を有する、フラン環、ベンゾフラン環、チオフェン環、ベンゾチオフェン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、オキサジアゾール環、インドール環、カルバゾール環、ピロロイミダゾール環、ピロロピラゾール環、ピロロピロール環、チエノピロール環、チエノチオフェン環、フロピロール環、フロフラン環、チエノフラン環、ベンゾイソオキサゾール環、ベンゾイソチアゾール環、ベンゾイミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、イソキノリン環、シノリン環、キノキサリン環、フェナントリジン環、ペリミジン環、キナゾリン環、キナゾリノン環、アズレン環が挙げられる。製造コストの観点から、2個の遊離原子価を有するベンゼン環、ナフタレン環が好ましく、2個の遊離原子価を有するベンゼン環がより好ましい。

[0139] 2価の芳香族環基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。硬化性の観点から、無置換が好ましい。

[0140] 1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基としては、前述の2価の脂肪族基を1以上と、前述の2価の芳香族環基を1以上とを連結した基が挙げられる。

2価の脂肪族基の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の脂肪族基の数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。

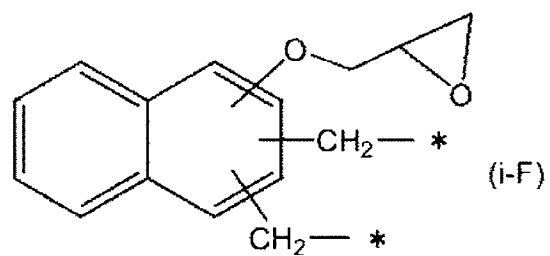
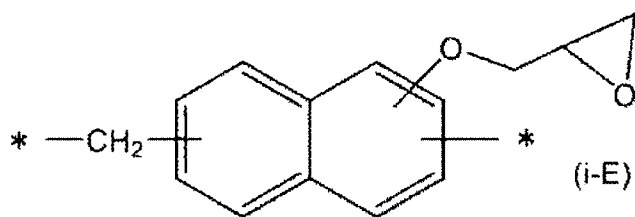
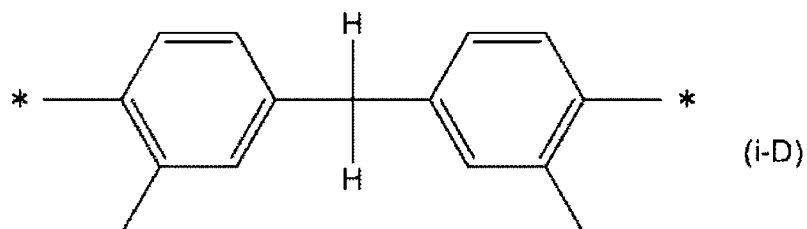
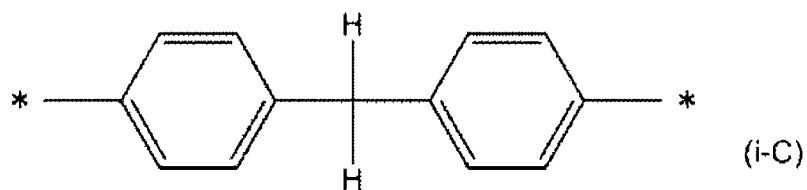
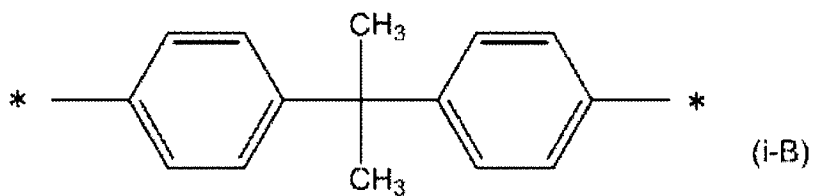
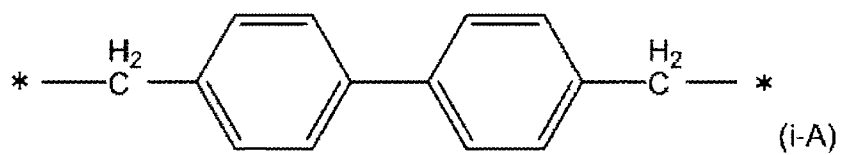
2価の芳香族環基の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上

が好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の芳香族環基の数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、1～3がさらに好ましい。

[0141] 1以上の2価の脂肪族基と1以上の2価の芳香族環基とを連結した基の具体例としては、例えば、下記一般式(i-A)～(i-F)で表される基が挙げられる。これらの中でも骨格の剛直性と膜の疎水化の観点から、下記一般式(i-A)で表される基が好ましい。

[0142]

[化21]

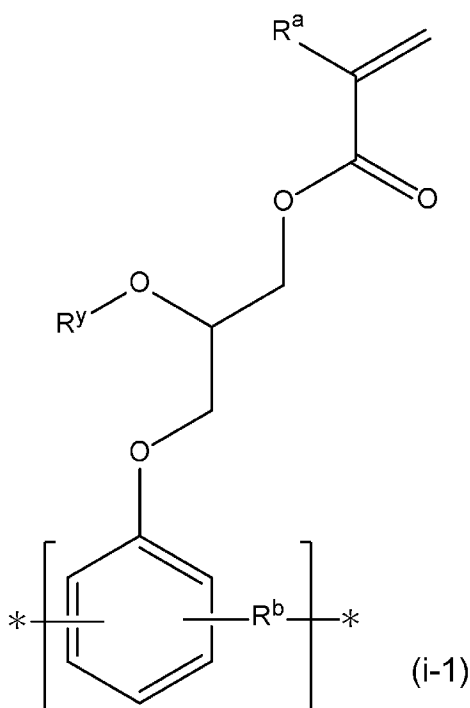


[0143] 式 (i) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エ

チル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。置換基の数も特に限定されず、1つでもよいし、2つ以上でもよい。硬化性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0144] 式(i)で表される部分構造は、現像溶解性の観点から、下記一般式(i-1)で表される部分構造であることが好ましい。

[0145] [化22]



[0146] 式(i-1)中、 R^a 及び R^b は、式(i)の R^a 及び R^b と同義である。 R^y は水素原子又は多塩基酸残基を表す。 $*$ は結合手を表す。式(i-1)中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0147] (R^y)

R^y は水素原子又は多塩基酸残基を表す。

多塩基酸残基とは、多塩基酸又はその無水物からOH基を1つ除した1価の基を意味する。

多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル

酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。

パターンニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましい。

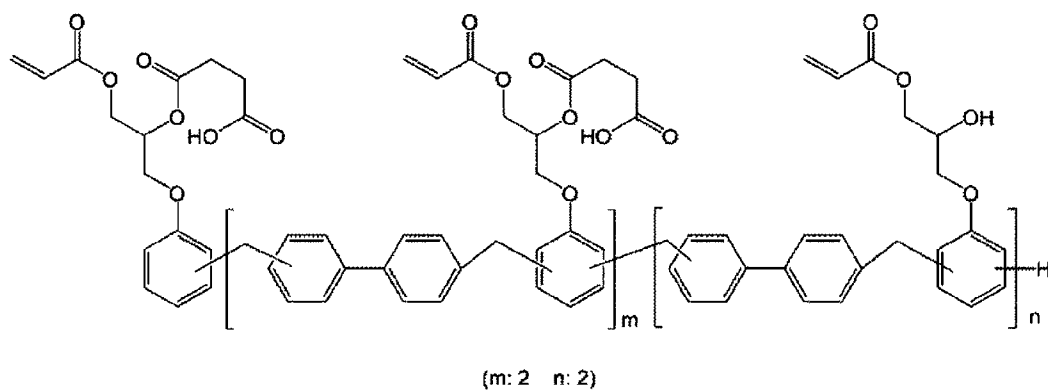
[0148] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2 - 1）1分子中に含まれる、式（i - 1）で表される繰り返し単位構造は、1種でも2種以上でもよい。

[0149] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2 - 1）1分子中に含まれる、式（i）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、8以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2 - 1）1分子中に含まれる、式（i）で表される部分構造の数は1～10が好ましく、2～8がより好ましく、3～8がさらに好ましい。

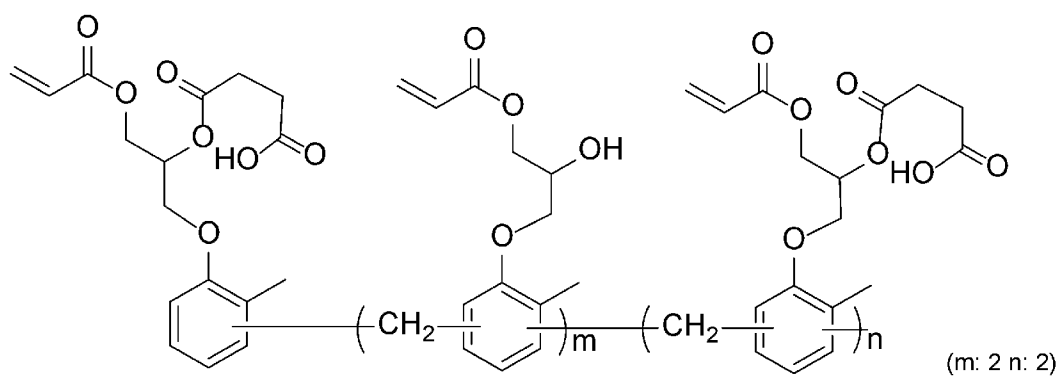
[0150] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2 - 1）1分子中に含まれる、式（i - 1）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、8以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2 - 1）1分子中に含まれる、式（i - 1）で表される部分構造の数は1～10が好ましく、2～8がより好ましく、3～8がさらに好ましい。

[0151] 以下にエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2 - 1）の具体例を挙げる。

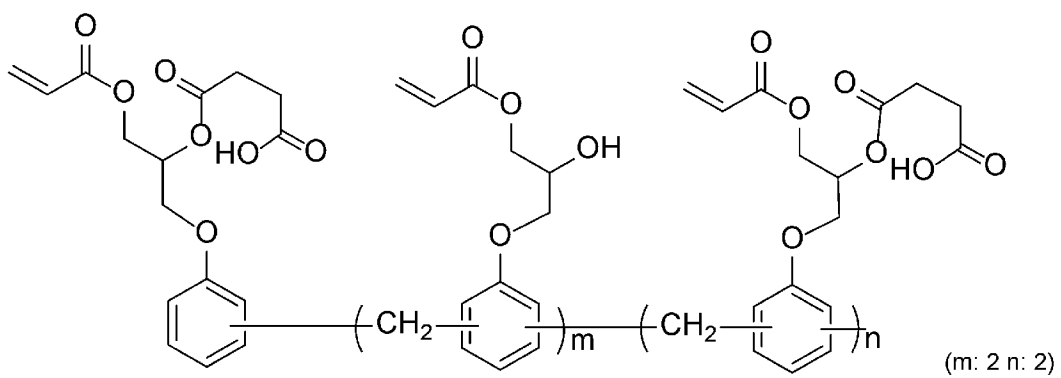
[0152] [化23]



[0153] [化24]

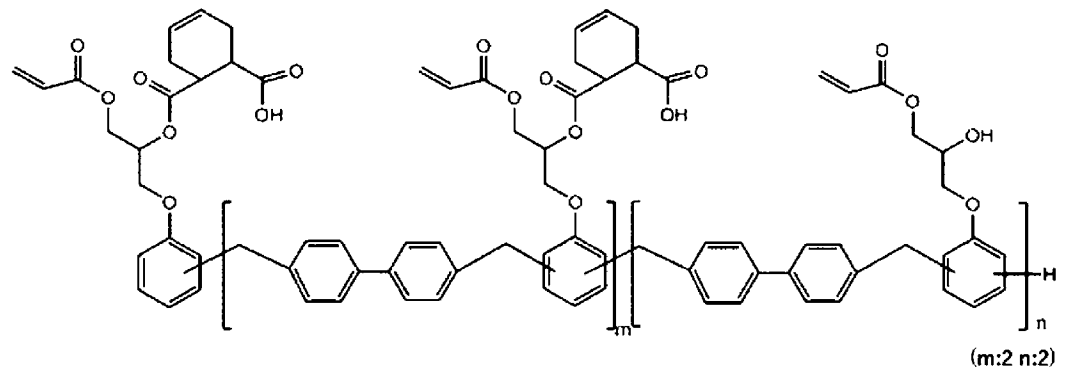


[0154] [化25]

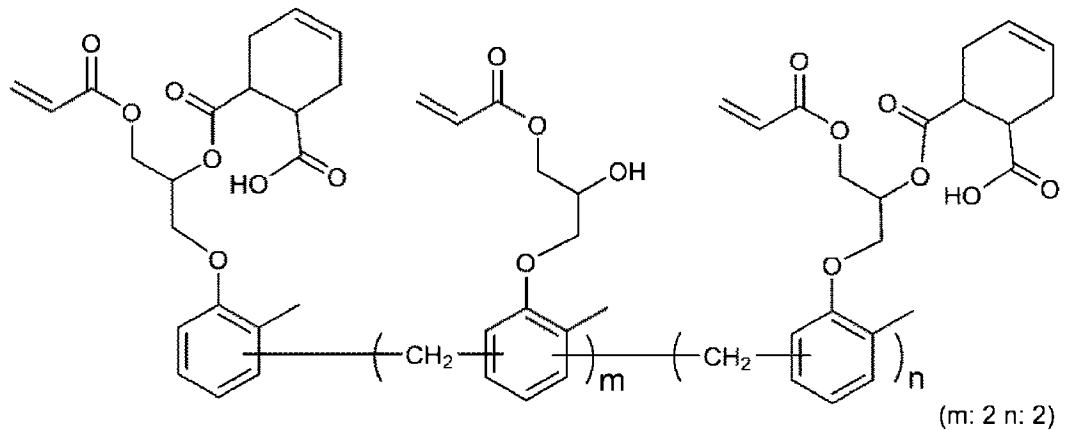


[0155]

[化26]

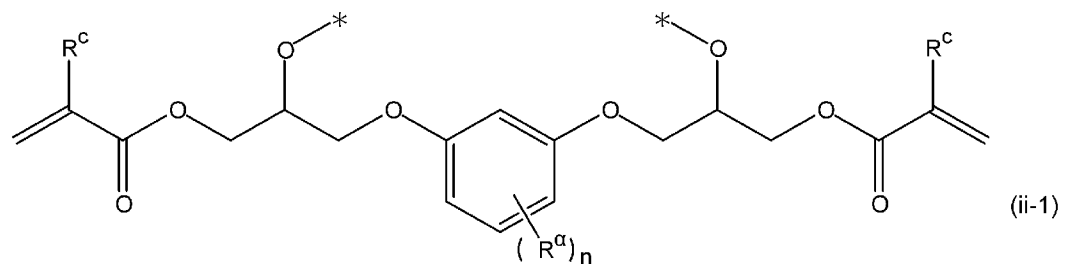


[0156] [化27]



[0157] 次に、下記一般式（i i - 1）で表される部分構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂及び一般式（i i - 2）で表される部分構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂について詳述する。（以下、両方をまとめて「エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2 - 2）」と称する場合がある。）

[0158] [化28]



[0159] 式（i i - 1）中、 R^c は水素原子又はメチル基を表す。 R^a は、置換基を有

していてもよい1価の環状炭化水素基を表す。 n は1以上の整数である。式 (i i - 1) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0160] 式 (i i - 1) で表される部分構造を有することで、遮光性が良好となる傾向がある。

[0161] (R^α)

式 (i i - 1) において、 R^α は、置換基を有していてもよい1価の環状炭化水素基を表す。

R^α における1価の環状炭化水素基としては、脂肪族環基、芳香族環基が挙げられる。

[0162] 脂肪族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、6以下が好ましく、4以下がより好ましく、3以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、脂肪族環基が有する環の数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、1～3がさらに好ましく、2～3が特に好ましい。

脂肪族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、また、40以下が好ましく、30以下がより好ましく、20以下がさらに好ましく、15以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、脂肪族環基の炭素数は4～40が好ましく、4～30がより好ましく、6～20がさらに好ましく、8～15が特に好ましい。

[0163] 脂肪族環基における脂肪族環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環、シクロドデカン環が挙げられる。膜強度と現像性の両立の観点から、アダマンタン環が好ましい。

[0164] 芳香族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、芳香族環基が有する環の数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、2～5がさらに好ましい。

芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる。また、芳香族環基の炭素数は通常4以上であり、5以上が好ましく、6以上がより好ましく、また、30以下が好ましく、20以下がより好ましく、15以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。芳香族環基の炭素数は4～30が好ましく、5～20がより好ましく、6～15がさらに好ましい。

[0165] 芳香族環基における芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、フルオレン環が挙げられる。膜強度と現像性の両立の観点から、フルオレン環が好ましい。

[0166] 環状炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、イソアミル基等の炭素数1～5のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成の容易性の観点から、無置換が好ましい。

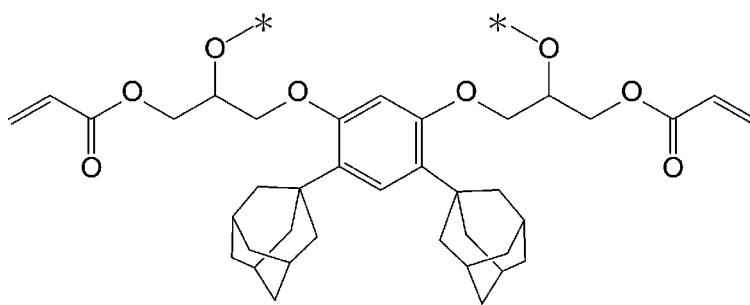
[0167] *n*は1以上の整数を表すが、2以上が好ましく、また、3以下が好ましい。前記下限値以上とすることで現像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで膜強度が向上する傾向がある。例えば、*n*は1以上3以下の整数であることが好ましく、2以上3以下の整数であることがより好ましい。

[0168] これらの中でも、膜強度と現像性の両立の観点から、 R^{α} が1価の脂肪族環基であることが好ましく、アダマンチル基であることがより好ましい。

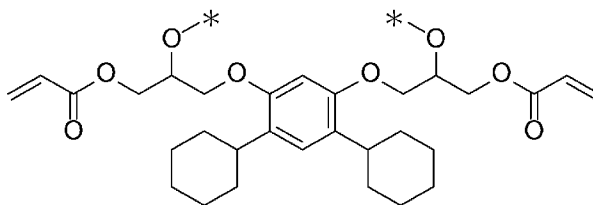
[0169] 式 (i i - 1) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。置換基の数も特に限定されず、1つでもよいし、2つ以上でもよい。硬化性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0170] 以下に式 (i i - 1) で表される部分構造の具体例を挙げる。

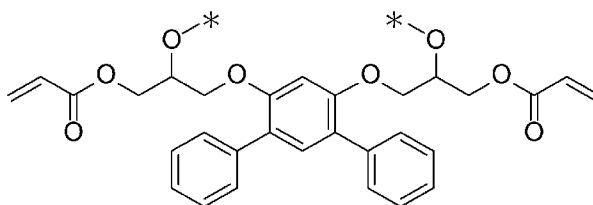
[0171] [化29]



[0172] [化30]

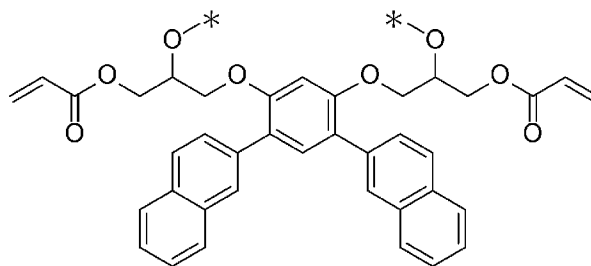


[0173] [化31]

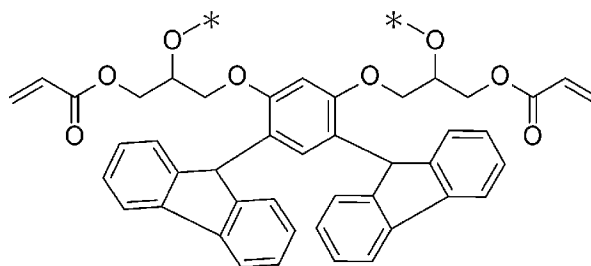


[0174]

[化32]

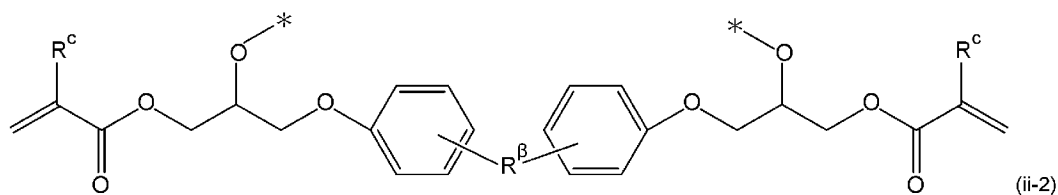


[0175] [化33]



[0176] 次に、下記一般式（ii-2）で表される部分構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂について詳述する。

[0177] [化34]



[0178] 式（ii-2）中、 R^c は水素原子又はメチル基を表す。 R^{β} は、置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基を表す。式（ii-2）中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0179] 式（ii-2）で表される部分構造を有することで、遮光性が良好となる傾向がある。

[0180] (R^{β})

前記式（ii-2）において、 R^{β} は、置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基を表す。

R^{β} における2価の環状炭化水素基としては、2価の脂肪族環基、2価の芳香族環基が挙げられる。

[0181] 2価の脂肪族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の脂肪族環基が有する環の数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、2～5がさらに好ましい。

2価の脂肪族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、また、40以下が好ましく、35以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の脂肪族環基の炭素数は4～40が好ましく、6～35がより好ましく、8～30がさらに好ましい。

2価の脂肪族環基における脂肪族環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環、シクロドデカン環が挙げられる。膜強度と現像性の両立の観点から、アダマンタン環が好ましい。

[0182] 2価の芳香族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の芳香族環基が有する環の数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、2～5がさらに好ましく、3～5が特に好ましい。

2価の芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基、芳香族複素環基が挙げられる。また、2価の芳香族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、10以上が特に好ましく、また、4

0以下が好ましく、30以下がより好ましく、20以下がさらに好ましく、15以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の芳香族環基の炭素数は4～40が好ましく、6～30がより好ましく、8～20がさらに好ましく、10～15が特に好ましい。

[0183] 2価の芳香族環基における芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が挙げられる。膜強度と現像性の観点から、ベンゼン環が好ましい。

[0184] 2価の環状炭化水素基が有していてもよい置換基としては、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、イソアミル基等の炭素数1～5のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成の簡易性の観点から、無置換が好ましい。

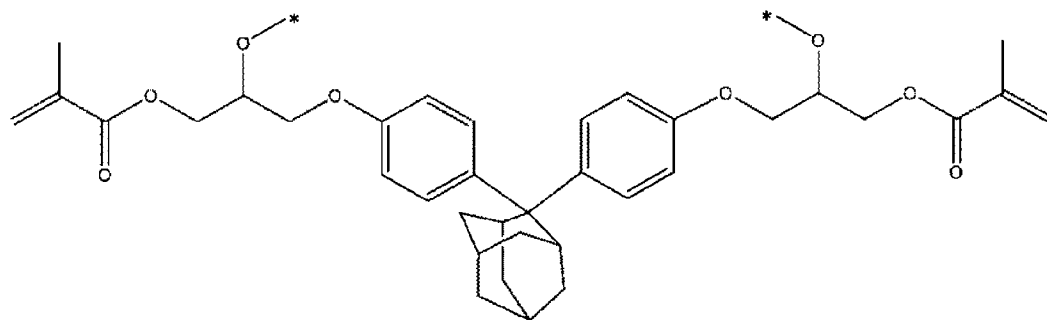
[0185] 膜強度と現像性の両立の観点から、 R^{β} が2価の脂肪族環基であることが好ましく、2価のアダマンタン環基であることがより好ましい。

[0186] 式(i i - 2)中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。置換基の数も特に限定されず、1つでもよいし、2つ以上でもよい。硬化性の観点から、無置換であることが好ましい。

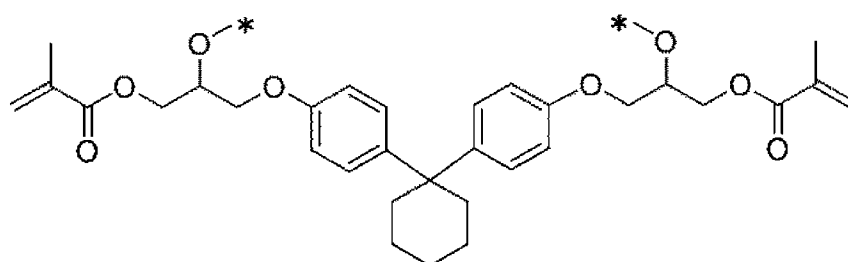
[0187] 以下に式(i i - 2)で表される部分構造の具体例を挙げる。

[0188]

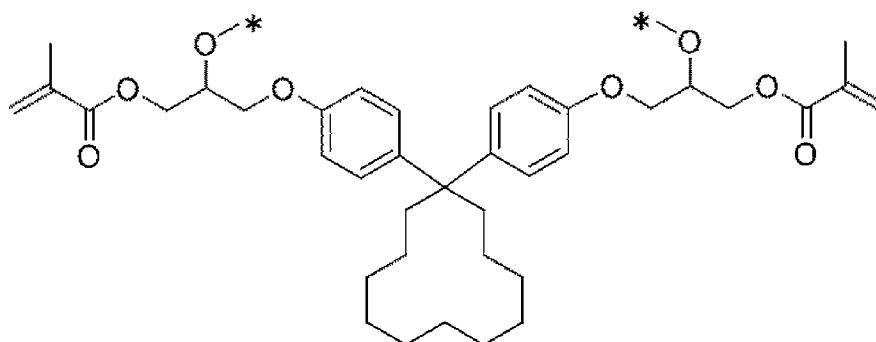
[化35]



[0189] [化36]

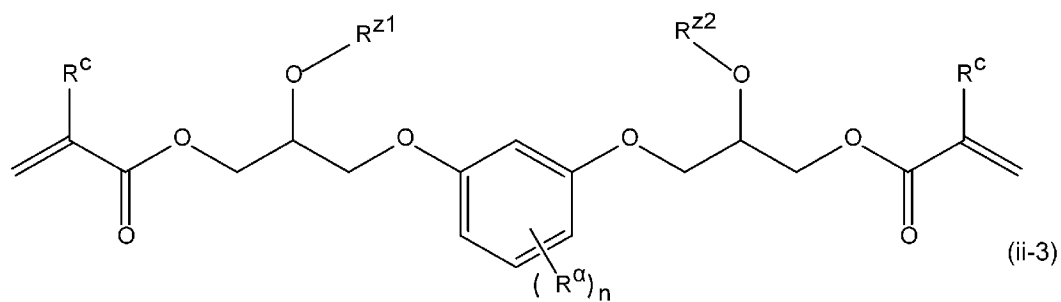


[0190] [化37]



[0191] 式 (ii-1) で表される部分構造は、現像性の観点から、下記一般式 (ii-3) で表される部分構造であることが好ましい。

[0192] [化38]

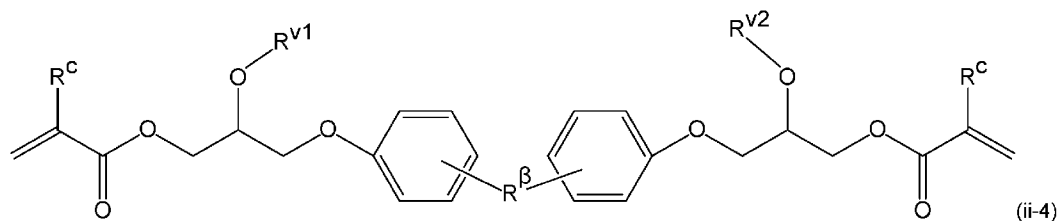


[0193] 式 (ii-3) 中、 R^c 、 R^α 、及び n は前記式 (ii-1) と同義である。

R^{z1} 、 R^{z2} は各々独立に、水素原子又は多塩基酸残基を表す。

[0194] 式 (ii-2) で表される部分構造は、現像性の観点から、下記一般式 (ii-4) で表される部分構造であることが好ましい。

[0195] [化39]



[0196] 式 (ii-4) 中、 R^c 、 R^β は式 (ii-2) における R^c 、 R^β と同義である。 R^{v1} 、 R^{v2} は各々独立に、水素原子又は多塩基酸残基を表す。

[0197] 多塩基酸残基とは、多塩基酸又はその無水物から OH 基を 1 つ除した 1 価の基を意味する。

多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。パターンニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましい。

[0198] エポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (A12-2) 1 分子中に含まれる、式 (ii-1)、式 (ii-2)、式 (ii-3)、又は式 (ii-4) で表される部分構造は、1 種でも 2 種以上でもよい。

[0199] エポキシ(メタ)アクリレート樹脂 (A12-2) 1 分子中に含まれる、式 (ii-1) で表される部分構造の数は特に限定されないが、1 以上が好ましく、3 以上がより好ましく、また、20 以下が好ましく、15 以下がよ

り好ましく、10以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12-2）1分子中に含まれる、式（i i - 1）で表される部分構造の数は1～20が好ましく、1～15がより好ましく、3～10がさらに好ましい。

[0200] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12-2）1分子中に含まれる、式（i i - 2）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12-2）1分子中に含まれる、式（i i - 2）で表される部分構造の数は1～20が好ましく、1～15がより好ましく、3～10がさらに好ましい。

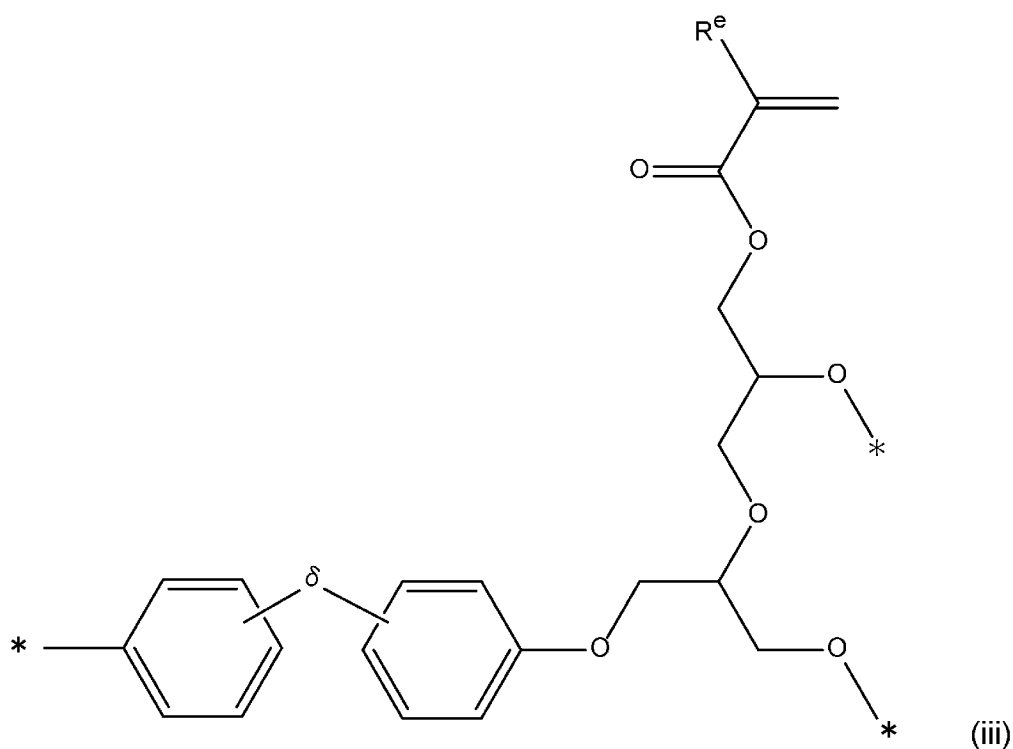
[0201] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12-2）1分子中に含まれる、式（i i - 3）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12-2）1分子中に含まれる、式（i i - 3）で表される部分構造の数は1～20が好ましく、1～15がより好ましく、3～10がさらに好ましい。

[0202] エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A12-2）1分子中に含まれる、式（i i - 4）で表される部分構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで解像

性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2－2）1分子中に含まれる、式（i i－4）で表される部分構造の数は1～20が好ましく、1～15がより好ましく、3～10がさらに好ましい。

[0203] 次に、下記一般式（i i i）で表される部分構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（以下、「エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2－3）」と称する場合がある。）について詳述する。

[0204] [化40]



[0205] 式（i i i）中、 R^e は水素原子又はメチル基を表す。 δ は単結合、 $-CO-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基を表す。式（i i i）中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。 $*$ は結合手を表す。

[0206] (δ)

前記式（i i i）において、 δ は単結合、 $-CO-$ 、置換基を有していてもよいアルキレン基、又は置換基を有していてもよい2価の環状炭化水素基

を表す。

[0207] δ におけるアルキレン基は直鎖でも、分岐鎖でもよく、現像溶解性の観点からは直鎖であることが好ましく、現像密着性の観点からは分岐鎖であることが好ましい。その炭素数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、6以下が好ましく、4以下がより好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルキレン基の炭素数は1～6が好ましく、1～4がより好ましく、2～4がさらに好ましい。

[0208] アルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基が挙げられる。膜強度と現像性の両立の観点から、エチレン基、プロピレン基が好ましく、プロピレン基がより好ましい。

[0209] アルキレン基が有していてもよい置換基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；水酸基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成容易性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0210] δ における2価の環状炭化水素基としては、2価の脂肪族環基、2価の芳香族環基が挙げられる。

[0211] 2価の脂肪族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の脂肪族環基が有する環の数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、2～5がさらに好ましい。

2価の脂肪族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、また、40以下が好ましく、35以下がより好ま

しく、30以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の脂肪族環基の炭素数は4～40が好ましく、6～35がより好ましく、8～30がさらに好ましい。

2価の脂肪族環基における脂肪族環としては、例えば、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロデカン環、シクロドデカン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、アダマンタン環、シクロドデカン環が挙げられる。膜強度と現像性の両立の観点から、アダマンタン環が好ましい。

[0212] 2価の芳香族環基が有する環の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、3以上がさらに好ましく、また、10以下が好ましく、5以下がより好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の芳香族環基が有する環の数は1～10が好ましく、1～5がより好ましく、2～5がさらに好ましく、3～5が特に好ましい。

2価の芳香族環基としては、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族複素環基が挙げられる。2価の芳香族環基の炭素数は4以上が好ましく、6以上がより好ましく、8以上がさらに好ましく、10以上が特に好ましく、また、40以下が好ましく、30以下がより好ましく、20以下がさらに好ましく、15以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで膜強度が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、2価の芳香族環基の炭素数は4～40が好ましく、6～30がより好ましく、8～20がさらに好ましく、10～15が特に好ましい。

2価の芳香族環基における芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環が挙げられる。膜強度と現像性の両立の観点から、ベンゼン環が好ましい。

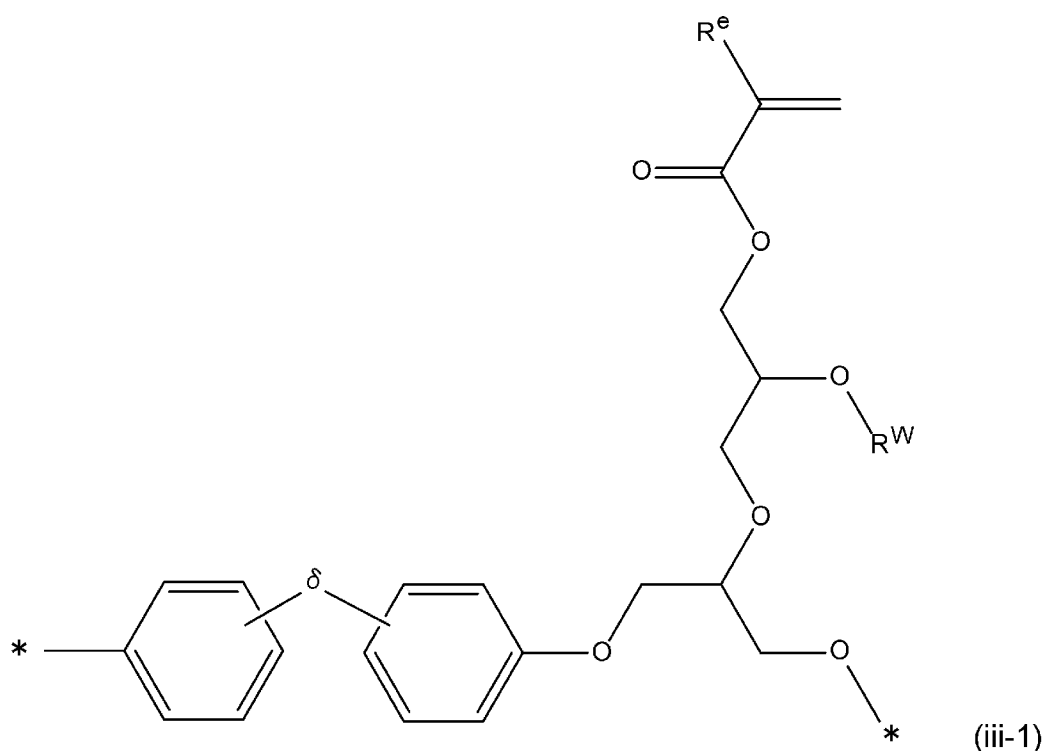
[0213] 2価の環状炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、アミル基、イソアミル基等の炭素数1～5のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～5のアルコキシ基；水酸基；ニトロ基；シアノ基；カルボキシ基が挙げられる。合成の簡易性の観点から、無置換が好ましい。

[0214] 現像性の観点から、 δ が置換基を有していてもよいアルキレン基であることが好ましく、ジメチルメチレン基であることがより好ましい。

[0215] 式(iii)中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。置換基としては、例えば、ヒドロキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、プロピル基、プロポキシ基が挙げられる。置換基の数も特に限定されず、1つでもよいし、2つ以上でもよい。硬化性の観点から、無置換であることが好ましい。

[0216] 式(iii)で表される部分構造は、現像溶解性の観点から、下記一般式(iii-1)で表される部分構造であることが好ましい。

[0217] [化41]



[0218] 式 (i i i - 1) 中、R^{*}及びδは前記式 (i i i) のR^{*}及びδと同義である。R[#]は水素原子又は多塩基酸残基を表す。*は結合手を表す。式 (i i i - 1) 中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換されていてもよい。

[0219] 多塩基酸残基とは、多塩基酸又はその無水物からOH基を1つ除した1価の基を意味する。

多塩基酸としては、例えば、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルヘキサヒドロフタル酸、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、クロレンド酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸が挙げられる。パターンニング特性の観点から、マレイン酸、コハク酸、イタコン酸、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸が好ましく、テトラヒドロフタル酸、ビフェニルテトラカルボン酸がより好ましい。

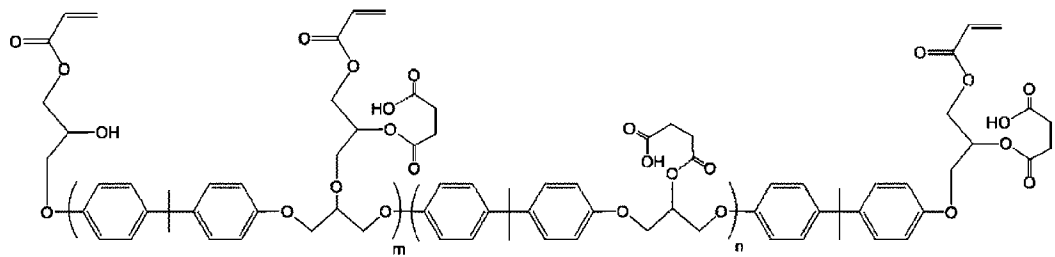
[0220] エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (A 1 2 - 3) 1分子中に含まれる、式 (i i i) で表される繰り返し単位構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、5以上がより好ましく、10以上がさらに好ましく、また、18以下が好ましく、15以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (A 1 2 - 3) 1分子中に含まれる、前記式 (i i i) で表される繰り返し単位構造の数は1~18が好ましく、5~15がより好ましく、10~15がさらに好ましい。

[0221] ポキシ (メタ) アクリレート樹脂 (A 1 2 - 3) 1分子中に含まれる、式 (i i i - 1) で表される繰り返し単位構造の数は特に限定されないが、1以上が好ましく、3以上がより好ましく、5以上がさらに好ましく、また、18以下が好ましく、15以下がさらに好ましい。前記下限値以上とするこ

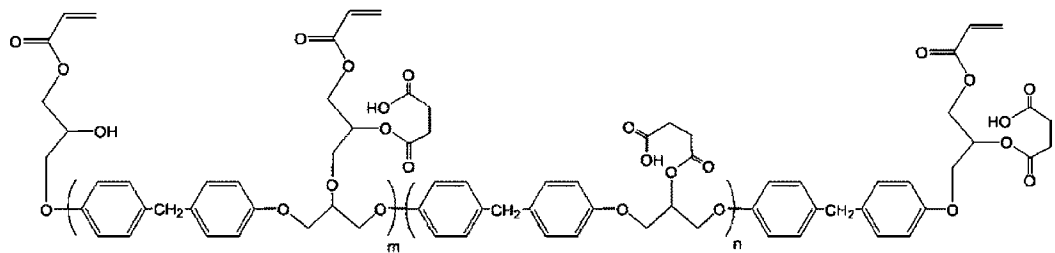
とで解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2－3）1分子中に含まれる、前記式（i i i－1）で表される繰り返し単位構造の数は1～18が好ましく、3～15がより好ましく、5～15がさらに好ましい。

[0222] 以下にエポキシ（メタ）アクリレート樹脂（A 1 2－3）の具体例を挙げる。

[0223] [化42]



[0224] [化43]



[0225] 本発明の感光性着色樹脂組成物中における（a）アルカリ可溶性樹脂の含有割合は特に限定されないが、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、20質量%以上がさらに好ましく、30質量%以上がよりさらに好ましく、40質量%以上がことさらに好ましく、50質量%以上が特に好ましく、また、90質量%以下が好ましく、80質量%以下がより好ましく、70質量%以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで解像性が良好となる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで表面硬度が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する（a）アルカリ可溶性樹脂の含有割合は5～90質

量％が好ましく、１０～９０質量％がより好ましく、２０～８０質量％がさらに好ましく、３０～８０質量％がよりさらに好ましく、４０～７０質量％がことさらに好ましく、５０～７０質量％が特に好ましい。

[0226] 感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する（ｃ）エチレン性不飽和化合物の含有割合及び（ａ）アルカリ可溶性樹脂の含有割合の総和は、特に限定されないが、１０質量％以上が好ましく、３０質量％以上がより好ましく、５０質量％以上がさらに好ましく、６０質量％以上が特に好ましく、また、９０質量％以下が好ましく、８５質量％以下がより好ましく、８０質量％以下がさらに好ましく、７５質量％以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで密着性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで隔壁の形状が良好となる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する（ｃ）エチレン性不飽和化合物の含有割合及び（ａ）アルカリ可溶性樹脂の含有割合の総和は１０～９０質量％が好ましく、３０～８０質量％がより好ましく、５０～８０質量％がさらに好ましく、６０～７５質量％が特に好ましい。

[0227] [１－１－２] （ｂ）光重合開始剤

本発明の感光性着色樹脂組成物は、（ｂ）光重合開始剤を含有する。（ｂ）光重合開始剤は、光を直接吸収し、分解反応又は水素引き抜き反応を起こし、重合活性ラジカルを発生する機能を有する成分である。必要に応じて、（ｂ）光重合開始剤に加えて、重合促進剤（連鎖移動剤）、増感色素等の付加剤を添加して使用してもよい。

[0228] 本発明の感光性着色樹脂組成物は、（ｂ）光重合開始剤として、この分野で通常用いられている光重合開始剤を使用することができる。このような光重合開始剤としては、例えば、日本国特開昭５９－１５２３９６号公報、日本国特開昭６１－１５１１９７号公報に記載のチタノセン化合物を含むメタロセン化合物；日本国特開２０００－５６１１８号公報に記載のヘキサアリールビイミダゾール誘導体；日本国特開平１０－３９５０３号公報記載のハ

ロメチル化オキサジアゾール誘導体、ハロメチルー s-トリアジン誘導体、N-フェニルグリシン等のN-アリール- α -アミノ酸類、N-アリール- α -アミノ酸塩類、N-アリール- α -アミノ酸エステル類等のラジカル活性剤、 α -アミノアルキルフェノン誘導体；日本国特開2000-80068号公報、日本国特開2006-36750号公報等に記載されているオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0229] チタノセン誘導体類としては、例えば、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロリド、ジシクロペンタジエニルチタニウムビスフェニル、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムビス(2, 4, 6-トリフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(2, 6-ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウムジ(2, 4-ジフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル)、ジ(メチルシクロペンタジエニル)チタニウムビス(2, 6-ジフルオロフェニル)、ジシクロペンタジエニルチタニウム〔2, 6-ジフルオロ-3-(ピロ-1-イル)-フェニル〕が挙げられる。

[0230] ビイミダゾール誘導体類としては、例えば、2-(2'-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-クロロフェニル)-4, 5-ビス(3'-メトキシフェニル)イミダゾール2量体、2-(2'-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、2-(2'-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体、(4'-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール2量体が挙げられる。

[0231] ハロメチル化オキサジアゾール誘導体類としては、例えば、2-トリクロロメチルー5-(2'-ベンゾフリル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチルー5-〔 β -(2'-ベンゾフリル)ビニル〕-1,

3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β -(2'-(6'-'-ベンゾフリル)ビニル)]-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-フリル-1, 3, 4-オキサジアゾールが挙げられる。

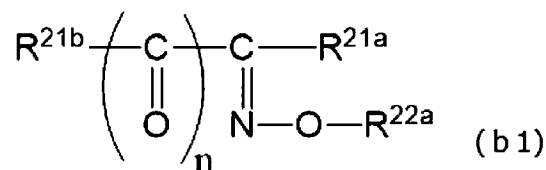
[0232] ハロメチル-s-トリアジン誘導体類としては、例えば、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボニルナフチル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンが挙げられる。

[0233] α -アミノアルキルフェノン誘導体類としては、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、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)-ブタン-1-オン、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)ブタン-1-オン、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、4-ジエチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン、2-エチルヘキシル-1, 4-ジメチルアミノベンゾエート、2, 5-ビス(4-ジエチルアミノベンザル)シクロヘキサノン、7-ジエチルアミノ-3-(4-ジエチルアミノベンゾイル)クマリン、4-(ジエチルアミノ)カルコンが挙げられる。

[0234] 光重合開始剤としては、感度や製版性の点でオキシムエステル系化合物が有効である。フェノール性水酸基を含むアルカリ可溶性樹脂を用いる場合などは、感度の点で不利になるため、感度に優れたオキシムエステル系化合物が特に有用である。オキシムエステル系化合物は、その構造の中に紫外線を吸収する構造と光エネルギーを伝達する構造とラジカルを発生する構造を併せ持っているために、少量で光反応の量子収率が高く、生成するラジカルの活性が高いために、感度が高く、かつ、熱反応に対して安定であり、少量で高感度な感光性着色樹脂組成物を得ることが可能である。

[0235] オキシムエステル系化合物としては、例えば、下記一般式（b 1）で表される化合物が挙げられる。

[0236] [化44]



[0237] 式（b 1）中、 R^{21a} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

R^{21b} は芳香環を含む任意の置換基を表す。

R^{22a} は、置換基を有していてもよいアルカノイル基、又は置換基を有していてもよいアリーロイル基を表す。

n は0又は1の整数を表す。

[0238] R^{21a} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、又は置換基を有していてもよい芳香族環基を表す。

R^{21a} におけるアルキル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性や感度の観点から、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基が挙げられる。

アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、芳香族環基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、4-（2-メトキシ-1-メチル）エトキシ-2-メチルフェニル基、N-アセチル-N-アセトキシアミノ基が挙げられる。感度の観点からは、N-アセチル-N-アセトキシアミノ基であることが好ましい。

[0239] R^{21a} における芳香族環基としては、芳香族炭化水素環基及び芳香族複素環基が挙げられる。芳香族環基の炭素数は特に限定されないが、感光性着色樹脂組成物への溶解性の観点から5以上であることが好ましい。また、現像性の

観点から30以下であることが好ましく、20以下であることがより好ましく、12以下であることがさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、芳香族環基の炭素数は5～30であることが好ましく、5～20であることがより好ましく、5～12であることがさらに好ましい。

[0240] 芳香族環基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、ピリジル基、フリル基が挙げられる。現像性の観点から、フェニル基、ナフチル基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

芳香族環基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基、アルコキシ基、これらの置換基が連結した基が挙げられる。現像性の観点からアルキル基、アルコキシ基、これらを連結した基が好ましく、連結したアルコキシ基がより好ましい。

[0241] R^{21b} は芳香環を含む任意の置換基を表す。

R^{21b} としては、好ましくは置換されていてもよいカルバゾリル基、置換されていてもよいチオキサントニル基、置換されていてもよいフルオレニル基、置換されていてもよいジフェニルスルフィド基、置換されていてもよいフルオレニル基又は置換されていてもよいインドリル基が挙げられる。感度の観点から、置換されていてもよいカルバゾリル基が好ましい。

[0242] R^{22a} は置換基を有していてもよいアルカノイル基、又は置換基を有していてもよいアリーロイル基を表す。

R^{22a} におけるアルカノイル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性や感度の観点から、1以上が好ましく、2以上がより好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましく、5以下が特に好ましい。

アルカノイル基としては、例えば、アセチル基、エチロイル基、プロパノイル基、ブタノイル基が挙げられる。

アルカノイル基が有していてもよい置換基としては、例えば、芳香族環基

、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基が挙げられる。合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

[0243] R^{22a} におけるアリーロイル基の炭素数は特に限定されないが、溶媒への溶解性や感度の観点から、7以上が好ましく、また、20以下が好ましく、15以下がより好ましく、10以下がさらに好ましい。

アリーロイル基としては、例えば、ベンゾイル基、ナフトイル基が挙げられる。

アリーロイル基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子、アミノ基、アミド基、アルキル基が挙げられる。合成容易性の観点からは、無置換であることが好ましい。

感度の観点から、 R^{22a} が置換基を有していてもよいアルカノイル基であることが好ましく、無置換のアルカノイル基であることがより好ましく、アセチル基であることがさらに好ましい。

[0244] (b) 光重合開始剤は、1種類を単独で用いても、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

[0245] (b) 光重合開始剤には、必要に応じて、感応感度を高める目的で、画像露光光源の波長に応じた増感色素、重合促進剤を配合させることができる。

増感色素としては、例えば、日本国特開平4-221958号公報、日本国特開平4-219756号公報に記載のキサントン色素、日本国特開平3-239703号公報、日本国特開平5-289335号公報に記載の複素環を有するクマリン色素、日本国特開平3-239703号公報、日本国特開平5-289335号公報に記載の3-ケトクマリン化合物、日本国特開平6-19240号公報に記載のピロメテン色素、その他、日本国特開昭47-2528号公報、日本国特開昭54-155292号公報、日本国特公昭45-37377号公報、日本国特開昭48-84183号公報、日本国特開昭52-112681号公報、日本国特開昭58-15503号公報、日本国特開昭60-88005号公報、日本国特開昭59-56403号公報、日本国特開平2-69号公報、日本国特開昭57-168088号公報

、日本国特開平5-107761号公報、日本国特開平5-210240号公報、日本国特開平4-288818号公報に記載のジアルキルアミノベンゼン骨格を有する色素を挙げることができる。

[0246] 増感色素としては、アミノ基含有増感色素が好ましく、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物がより好ましい。例えば、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-アミノベンゾフェノン、4-アミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2-(p-ジエチルアミノフェニル)ベンズイミダゾール、2, 5-ビス(p-ジエチルアミノフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリジン、(p-ジメチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジエチルアミノフェニル)キノリン、(p-ジメチルアミノフェニル)ピリミジン、(p-ジエチルアミノフェニル)ピリミジン等のp-ジアルキルアミノフェニル基含有化合物がさらに好ましい。4, 4'-ジアルキルアミノベンゾフェノンが特に好ましい。

増感色素は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0247] 重合促進剤としては、例えば、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、4-ジメチルアミノアセトフェノン、4-ジメチルアミノプロピオフェノン等の芳香族アミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、安息香酸2-ジメチルアミノエ

チル等の脂肪族アミンが用いられる。

重合促進剤は、1種類を単独で用いても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0248] 光重合開始剤と併用して、連鎖移動剤を用いてもよい。

連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト基含有化合物や、四塩化炭素が挙げられる。連鎖移動効果が高い傾向があることから、メルカプト基含有化合物がより好ましい。S-H結合エネルギーが小さいことによって結合開裂が起こりやすく、水素引きぬき反応や連鎖移動反応を起こしやすいためであると考えられ、感度向上や表面硬化性に有効である。

[0249] メルカプト基含有化合物としては、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプト-4 (3H)-キナゾリン、 β -メルカプトナフタレン、1, 4-ジメチルメルカプトベンゼン等の芳香族環を有するメルカプト基含有化合物；ヘキサンジチオール、デカンジチオール、ブタンジオールビス (3-メルカプトプロピオネート)、ブタンジオールビスチオグリコレート、エチレングリコールビス (3-メルカプトプロピオネート)、エチレングリコールビスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリスヒドロキシエチル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 (3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス (3-メルカプトプロピオネート)、ブタンジオールビス (3-メルカプトブチレート)、エチレングリコールビス (3-メルカプトブチレート)、トリメチロールプロパントリス (3-メルカプトブチレート)、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)、ペンタエリスリトールトリス (3-メルカプトブチレート)、1, 3, 5-トリス (3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H)-トリオン等の脂肪族系のメルカプト基含有化合物が挙げられ、メルカプト基を複数有する化合

物が好ましい。

- [0250] 芳香族環を有するメルカプト基含有化合物の中では2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾールが好ましく、脂肪族系のメルカプト基含有化合物の中では、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパントリス(3-メルカプトブチレート)、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)、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトブチレート)、1, 3, 5-トリス(3-メルカプトブチルオキシエチル)-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6(1H, 3H, 5H)-トリオンが好ましい。

連鎖移動剤は、1種類を単独で用いても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

- [0251] 連鎖移動剤としては、テーパー角を高める観点から、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、及び2-メルカプトベンゾオキサゾールよりなる群から選択された1又は2以上と、光重合開始剤とを組み合わせ、光重合開始剤系として使用することが好適である。例えば、2-メルカプトベンゾチアゾールを用いてもよく、2-メルカプトベンゾイミダゾールを用いてもよく、2-メルカプトベンゾチアゾールと2-メルカプトベンゾイミダゾールとを併用してもよい。また、(b)光重合開始剤として、ビイミダゾール誘導体類とを組み合わせ使用することが好適である。

また、感度の観点から、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、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)よりなる群から選択された1又は2以上を用いることが好ましい。さらに、感度の観点から、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、及び2-メルカプトベンゾオキサゾールよりなる群から選択された1又は2以上と、ペンタエリスリトールテトラキス(3-

メルカプトプロピオネート)、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)よりなる群から選択された1又は2以上と、光重合開始剤とを組み合わせる用いることが好ましい。

[0252] 本発明の感光性着色樹脂組成物における(b)光重合開始剤の含有割合は特に限定されないが、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、0.01質量%以上が好ましく、0.1質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましく、2質量%以上がよりさらに好ましく、3質量%以上が特に好ましく、2.5質量%以下が好ましく、2.0質量%以下がより好ましく、1.5質量%以下がさらに好ましく、1.0質量%以下がよりさらに好ましく、0.7質量%以下がことさらに好ましく、0.5質量%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで表面平滑性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで解像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.01~2.5質量%が好ましく、0.01~2.0質量%がより好ましく、0.1~1.5質量%がさらに好ましく、1~1.0質量%がよりさらに好ましく、2~7質量%がことさらに好ましく、3~5質量%が特に好ましい。

[0253] 感光性着色樹脂組成物中の(c)エチレン性不飽和化合物に対する(b)光重合開始剤の配合比としては、(c)エチレン性不飽和化合物100質量部に対して、5質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、20質量部以上がさらに好ましく、2.5質量部以上がよりさらに好ましく、30質量部以上が特に好ましく、また、200質量部以下が好ましく、100質量部以下がより好ましく、50質量部以下がさらに好ましく、40質量部以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで表面平滑性が改善する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで解像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、5~200質量部が好ましく、10~100質量部がより好ましく、20~100質量部がさらに好ましく、2.5~50質量部がよりさらに好ましく、30~40質量部が特に好ましい。

[0254] [1-1-3] (c) エチレン性不飽和化合物

本発明の感光性着色樹脂組成物は、(c) エチレン性不飽和化合物を含有する。(c) エチレン性不飽和化合物を含むことで、塗膜の硬化性が上がり、また密着性が向上すると考えられる。

エチレン性不飽和化合物は、エチレン性不飽和結合を分子内に1個以上有する化合物を意味するが、重合性、架橋性、及びそれに伴う露光部と非露光部の現像液溶解性の差異を拡大できる等の点から、エチレン性不飽和結合を分子内に2個以上有する化合物であることが好ましい。その不飽和結合は(メタ)アクリロイルオキシ基に由来するものが好ましく、つまり、エチレン性不飽和化合物は(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。

[0255] 本発明においては、(c) エチレン性不飽和化合物としては、特に、1分子中にエチレン性不飽和結合を2個以上有する多官能エチレン性単量体を使用することが望ましい。多官能エチレン性単量体が有するエチレン性不飽和基の数は特に限定されないが、好ましくは2個以上、より好ましくは3個以上であり、また、好ましくは15個以下、より好ましくは10個以下、さらに好ましくは8個以下、特に好ましくは6個以下である。前記下限値以上とすることで表面平滑性が向上する傾向があり、前記上限値以下とすることで現像性がより良好となる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、多官能エチレン性単量体が有するエチレン性不飽和基の数は2～15個が好ましく、2～10個がより好ましく、2～8個がさらに好ましく、3～8個がよりさらに好ましく、3～6個が特に好ましい。

エチレン性不飽和化合物としては、例えば、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル；脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と、不飽和カルボン酸及び多塩基性カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルが挙げられる。

[0256] 脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、

例えば、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、グリセロールアクリレート等の脂肪族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル、これらのアクリレートをメタクリレートに代えたメタクリル酸エステル、これらのアクリレートをイタコネートに代えたイタコン酸エステル、これらのアクリレートをクロトネートに代えたクロトン酸エステル若しくはこれらのアクリレートをマレエートに代えたマレイン酸エステルが挙げられる。

[0257] 芳香族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルとしては、例えば、ハイドロキノンジアクリレート、ハイドロキノンジメタクリレート、レゾルシンジアクリレート、レゾルシンジメタクリレート、ピロガロールトリアクリレート等の芳香族ポリヒドロキシ化合物のアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルが挙げられる。

脂肪族ポリヒドロキシ化合物、芳香族ポリヒドロキシ化合物等の多価ヒドロキシ化合物と、不飽和カルボン酸及び多塩基性カルボン酸とのエステル化反応により得られるエステルとしては必ずしも単一物ではないが、代表的な具体例としては、例えば、アクリル酸、フタル酸、及びエチレングリコールの縮合物、アクリル酸、マレイン酸、及びジエチレングリコールの縮合物、メタクリル酸、テレフタル酸及びペンタエリスリトールの縮合物、アクリル酸、アジピン酸、ブタンジオール及びグリセリンの縮合物が挙げられる。

[0258] 本発明に用いられる多官能エチレン性単量体のその他の例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物と水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル又はポリイソシアネート化合物とポリオール及び水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルを反応させて得られるようなウレタン（メタ）アクリレート類；多価エポキシ化合物とヒドロキシ（メタ）アクリレート又は（メタ）アクリ

ル酸との付加反応物のようなエポキシアクリレート類；エチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類；フタル酸ジアリル等のアリルエステル類；ジビニルフタレート等のビニル基含有化合物が挙げられる。

ウレタン（メタ）アクリレート類としては、例えば、DPHA-40H、UX-5000、UX-5002D-P20、UX-5003D、UX-5005（日本化薬社製）、U-2PPA、U-6LPA、U-10PA、U-33H、UA-53H、UA-32P、UA-1100H（新中村化学工業社製）、UA-306H、UA-510H、UF-8001G（協栄社化学社製）、UV-1700B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7630B、UV7640B（三菱ケミカル社製）が挙げられる。

[0259] 解像性の観点から、（c）エチレン性不飽和化合物として、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステル類又はウレタン（メタ）アクリレート類を用いることが好ましく、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、2，2，2-トリス（メタ）アクリロイロキシメチルエチルフタル酸、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレートの二塩基酸無水物付加物、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートの二塩基酸無水物付加物を用いることがより好ましい。

（c）エチレン性不飽和化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0260] 本発明において、（c）エチレン性不飽和化合物の分子量は特に限定されないが、解像性の観点から、好ましくは100以上、より好ましくは150以上、さらに好ましくは200以上、よりさらに好ましくは300以上、特に好ましくは400以上、最も好ましくは500以上であり、また、好ましくは1000以下、より好ましくは700以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、（c）エチレン性不飽和化合

物の分子量は100～1000が好ましく、150～1000がより好ましく、200～1000がさらに好ましく、300～700がよりさらに好ましく、400～700がことさらに好ましく、500～700が特に好ましい。

[0261] (c) エチレン性不飽和化合物の炭素数は特に限定されないが、解像性の観点から、好ましくは7以上、より好ましくは10以上、さらに好ましくは15以上、また、好ましくは50以下、より好ましくは40以下、さらに好ましくは30以下、特に好ましくは20以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、(c) エチレン性不飽和化合物の炭素数は7～50が好ましく、10～40がより好ましく、15～30がさらに好ましく、15～20がよりさらに好ましい。

[0262] 本発明の感光性着色樹脂組成物中の(c) エチレン性不飽和化合物の含有割合は、特に限定されないが、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、8質量%以上がさらに好ましく、12質量%以上が特に好ましく、また、80質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましく、40質量%以下がさらに好ましく、20質量%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで表面平滑性が良好となる傾向があり、前記上限値以下とすることで現像性が良好となる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する(c) エチレン性不飽和化合物の含有割合は1～80質量%が好ましく、5～60質量%がより好ましく、8～40質量%がさらに好ましく、12～20質量%が特に好ましい。

[0263] (a) アルカリ可溶性樹脂100質量部に対する(c) エチレン性不飽和化合物の含有割合は特に限定されないが、1質量部以上が好ましく、5質量部以上がより好ましく、10質量部以上がさらに好ましく、15質量部以上がことさらに好ましく、20質量部以上が特に好ましく、また、150質量部以下が好ましく、100質量部以下がより好ましく、70質量部以下がさらに好ましく、50質量部以下がことさらに好ましく、40質量部以下が特

に好ましい。前記下限値以上とすることで表面平滑性が良好となり、前記上限値以下とすることで現像性が良好となる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、(a) アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対する (c) エチレン性不飽和化合物の含有割合は 1 ~ 150 質量部が好ましく、5 ~ 100 質量部がより好ましく、10 ~ 70 質量部がさらに好ましく、15 ~ 50 質量部がよりさらに好ましく、20 ~ 40 質量部が特に好ましい。

[0264] [1 - 1 - 4] (d) 着色剤

本発明の感光性着色樹脂組成物は、(d) 着色剤を含有する。(d) 着色剤を含有することで、適度な光吸収性、特に着色隔壁などの遮光部材を形成する用途に用いる場合には適度な遮光性を得ることができる。

[0265] (d) 着色剤の含有割合は、特に限定されないが、遮光性の観点から、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、5 質量%以上が好ましく、10 質量%以上がより好ましく、20 質量%以上がさらに好ましく、25 質量%以上が特に好ましい。表面平滑性及び現像性の観点から、60 質量%以下が好ましく、50 質量%以下がより好ましく、40 質量%以下がさらに好ましく、35 質量%以下がよりさらに好ましく、30 質量%以下が特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、5 ~ 60 質量%が好ましく、5 ~ 50 質量%がより好ましく、10 ~ 40 質量%がさらに好ましく、20 ~ 35 質量%がよりさらに好ましく、25 ~ 30 質量%が特に好ましい。

[0266] (d) 着色剤は特に限定されないが、比誘電率や解像性の観点からは、有機顔料を含有することが好ましい。

[0267] 有機顔料の種類としては、特に限定されないが、遮光性の観点からは、有機黒色顔料や有機着色顔料が好ましく、有機黒色顔料がさらに好ましい。ここで、有機着色顔料とは、黒色以外の色を呈する有機顔料のことを意味し、例えば、赤色顔料、橙色顔料、青色顔料、紫色顔料、緑色顔料、黄色顔料が挙げられる。

有機着色顔料は、1種を単独で使用してもよいが、2種以上を併用してもよい。

[0268] 特に、遮光性の用途に用いる場合には、色の異なる有機着色顔料を組み合わせる用いることがより好ましく、黒に近い色を呈する有機着色顔料の組み合わせを用いることがさらに好ましい。

[0269] 有機顔料の化学構造は特に限定されないが、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、インダンスレン系、ペリレン系が挙げられる。

以下、使用できる顔料の具体例をピグメントナンバーで示す。以下に挙げる「C. 1. ピグメントレッド2」等の用語は、カラーインデックス (C. 1.) を意味する。

[0270] 赤色顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントレッド1、2、3、4、5、6、7、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、37、38、41、47、48、48:1、48:2、48:3、48:4、49、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53、53:1、53:2、53:3、57、57:1、57:2、58:4、60、63、63:1、63:2、64、64:1、68、69、81、81:1、81:2、81:3、81:4、83、88、90:1、101、101:1、104、108、108:1、109、112、113、114、122、123、144、146、147、149、151、166、168、169、170、172、173、174、175、176、177、178、179、181、184、185、187、188、190、193、194、200、202、206、207、208、209、210、214、216、220、221、224、230、231、232、233、235、236、237、238、239、242、243、245、247、249、250、251、253、254、255、256、257、258、259、260、262、263、264、265、266、267、268、269、270、271、272、273、2

74、275、276を挙げることができる。遮光性、分散性の観点から好ましくはC. 1. ピグメントレッド48:1、122、149、168、177、179、194、202、206、207、209、224、242、254、さらに好ましくはC. 1. ピグメントレッド177、209、224、254を挙げることができる。

分散性や遮光性の点で、C. 1. ピグメントレッド177、254、272を用いることが好ましく、感光性着色樹脂組成物を紫外線で硬化させる場合には、赤色顔料としては紫外線吸収率の低いものを使用することが好ましく、係る観点からはC. 1. ピグメントレッド254、272を用いることがより好ましい。

[0271] 橙色（オレンジ）顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントオレンジ1、2、5、13、16、17、19、20、21、22、23、24、34、36、38、39、43、46、48、49、61、62、64、65、67、68、69、70、71、72、73、74、75、77、78、79を挙げることができる。分散性や遮光性の観点から、C. 1. ピグメントオレンジ13、43、64、72を用いることが好ましく、感光性着色樹脂組成物を紫外線で硬化させる場合には、オレンジ顔料としては紫外線吸収率の低いものを使用することが好ましく、係る観点からはC. 1. ピグメントオレンジ64、72を用いることがより好ましく、C. 1. ピグメントオレンジ64を用いることがより好ましい。

[0272] 青色顔料としては、例えば、C. 1. ピグメントブルー1、1:2、9、14、15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、17、19、25、27、28、29、33、35、36、56、56:1、60、61、61:1、62、63、66、67、68、71、72、73、74、75、76、78、79を挙げることができる。遮光性の観点から、好ましくはC. 1. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、60、さらに好ましくはC. 1. ピグメントブルー15:6を挙げることができる。

分散性や遮光性の点で、C. I. ピグメントブルー 15 : 6、16、60 を用いることが好ましく、感光性着色樹脂組成物を紫外線で硬化させる場合には、青色顔料としては紫外線吸収率の低いものを使用することが好ましく、係る観点からはC. I. ピグメントブルー 60 を用いることがより好ましい。

[0273] 紫色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントバイオレット 1、1 : 1、2、2 : 2、3、3 : 1、3 : 3、5、5 : 1、14、15、16、19、23、25、27、29、31、32、37、39、42、44、47、49、50 を挙げることができる。遮光性の観点から、好ましくはC. I. ピグメントバイオレット 19、23、さらに好ましくはC. I. ピグメントバイオレット 23 を挙げることができる。

分散性や遮光性の点で、C. I. ピグメントバイオレット 23、29 を用いることが好ましく、感光性着色樹脂組成物を紫外線で硬化させる場合には、紫色顔料としては紫外線吸収率の低いものを使用することが好ましく、係る観点からはC. I. ピグメントバイオレット 29 を用いることがより好ましい。

[0274] 赤色顔料、橙色顔料、青色顔料、紫色顔料の他に用いることができる有機着色顔料としては例えば、緑色顔料、黄色顔料を挙げることができる。

緑色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントグリーン 1、2、4、7、8、10、13、14、15、17、18、19、26、36、45、48、50、51、54、55 を挙げることができる。好ましくはC. I. ピグメントグリーン 7、36 を挙げることができる。

黄色顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー 1、1 : 1、2、3、4、5、6、9、10、12、13、14、16、17、24、31、32、34、35、35 : 1、36、36 : 1、37、37 : 1、40、41、42、43、48、53、55、61、62、62 : 1、63、65、73、74、75、81、83、87、93、94、95、97、100、101、104、105、108、109、110、111、116、1

17、119、120、126、127、127:1、128、129、133、134、136、138、139、142、147、148、150、151、153、154、155、157、158、159、160、161、162、163、164、165、166、167、168、169、170、172、173、174、175、176、180、181、182、183、184、185、188、189、190、191、191:1、192、193、194、195、196、197、198、199、200、202、203、204、205、206、207、208を挙げることができる。好ましくはC. I. ピグメントイエロー83、117、129、138、139、150、154、155、180、185、さらに好ましくはC. I. ピグメントイエロー83、138、139、150、180を挙げることができる。

[0275] 遮光性や、形状のコントロールの観点から、以下の赤色顔料及び橙色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種と、青色顔料及び紫色顔料からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

赤色顔料：C. I. ピグメントレッド177、254、272

橙色顔料：C. I. ピグメントオレンジ43、64、72

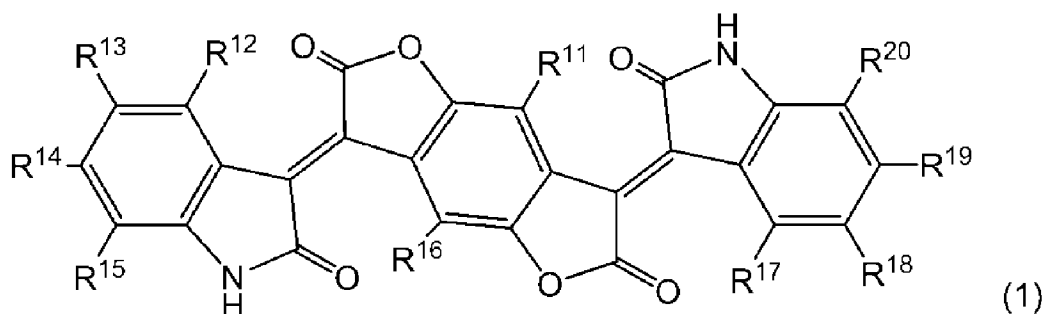
青色顔料：C. I. ピグメントブルー15:6、60

紫色顔料：C. I. ピグメントバイオレット23、29

[0276] 有機黒色顔料としては、特に限定されないが、遮光性の観点からは、下記一般式(1)で表される化合物(以下、「化合物(1)」ともいう。)、化合物(1)の幾何異性体、化合物(1)の塩、及び化合物(1)の幾何異性体の塩からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む有機黒色顔料(以下、「一般式(1)で表される有機黒色顔料」と称する場合がある。)を用いることが好ましい。

[0277]

[化45]



[0278] 式(1)中、 R^{11} 及び R^{16} は各々独立に、水素原子、 CH_3 、 CF_3 、フッ素原子、又は塩素原子を表し；

R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 及び R^{20} は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、 R^{21} 、 $COOH$ 、 $COOR^{21}$ 、 COO^- 、 $CONH_2$ 、 $CONHR^{21}$ 、 $CONR^{21}R^{22}$ 、 CN 、 OH 、 OR^{21} 、 $COCR^{21}$ 、 $OOCNH_2$ 、 $OOCNHR^{21}$ 、 $OOCNR^{21}R^{22}$ 、 NO_2 、 NH_2 、 NHR^{21} 、 $NR^{21}R^{22}$ 、 $NHCOR^{22}$ 、 $NR^{21}COR^{22}$ 、 $N=CH_2$ 、 $N=CHR^{21}$ 、 $N=CR^{21}R^{22}$ 、 SH 、 SR^{21} 、 SOR^{21} 、 SO_2R^{21} 、 SO_3R^{21} 、 SO_3H 、 SO_3^- 、 SO_2NH_2 、 SO_2NHR^{21} 、又は $SO_2NR^{21}R^{22}$ を表し；

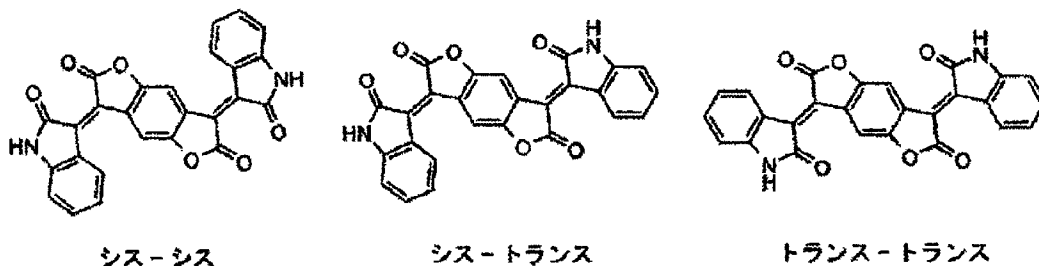
R^{12} と R^{13} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{14} と R^{15} 、 R^{17} と R^{18} 、 R^{18} と R^{19} 、及び R^{19} と R^{20} からなる群から選ばれる少なくとも1つの組み合わせは、互いに直接結合してもよく、又は酸素原子、硫黄原子、 NH 若しくは NR^{21} ブリッジによって互いに結合してもよく；

R^{21} 及び R^{22} は各々独立に、炭素数1～12のアルキル基、炭素数3～12のシクロアルキル基、炭素数2～12のアルケニル基、炭素数3～12のシクロアルケニル基、又は炭素数2～12のアルキニル基を表す。

[0279] 化合物(1)及び化合物(1)の幾何異性体は、以下のコア構造を有し(ただし、構造式中の置換基は省略している。)、トランス-トランス異性体が恐らく最も安定である。

[0280]

[化46]



[0281] 化合物（１）がアニオン性である場合、その電荷を任意の公知の適したカチオン、例えば金属、有機、無機又は金属有機カチオン、具体的にはアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、一級アンモニウム、二級アンモニウム、トリアルキルアンモニウムなどの三級アンモニウム、テトラアルキルアンモニウムなどの四級アンモニウム又は有機金属錯体によって補償した塩であることが好ましい。化合物（１）の幾何異性体がアニオン性である場合、同様の塩であることが好ましい。

[0282] 式（１）における置換基及びそれらの定義においては、遮蔽率が高くなる傾向があることから、以下のものが好ましい。これは、以下の置換基は吸収がなく、顔料の色相に影響しないと考えられるからである。

R^{12} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、 R^{19} 及び R^{20} は各々独立に、好ましくは水素原子、フッ素原子、又は塩素原子であり、さらに好ましくは水素原子である。

R^{13} 及び R^{18} は各々独立に、好ましくは水素原子、 NO_2 、 OCH_3 、 OC_2H_5 、臭素原子、塩素原子、 CH_3 、 C_2H_5 、 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 α -ナフチル、 β -ナフチル、 SO_3H 、又は SO_3^- であり、さらに好ましくは水素原子又は SO_3H であり、特に好ましくは水素原子である。

[0283] R^{11} 及び R^{16} は各々独立に、好ましくは水素原子、 CH_3 又は CF_3 であり、さらに好ましくは水素原子である。

好ましくは、 R^{11} と R^{16} 、 R^{12} と R^{17} 、 R^{13} と R^{18} 、 R^{14} と R^{19} 、及び R^{15} と R^{20} からなる群から選ばれる少なくとも１つの組み合わせが同一であり、より好ましくは、 R^{11} は R^{16} と同一であり、 R^{12} は R^{17} と同一であり、 R^{13} は R^{18} と同一で

あり、 R^{14} は R^{19} と同一であり、かつ、 R^{15} は R^{20} と同一である。

[0284] 炭素数1～12のアルキル基は、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、2-メチルブチル基、*n*-ペンチル基、2-ペンチル基、3-ペンチル基、2,2-ジメチルプロピル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、1,1,3,3-テトラメチルブチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基である。

[0285] 炭素数3～12のシクロアルキル基は、例えば、シクロプロピル基、シクロプロピルメチル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、ツジル基、ノルボルニル基、ボルニル基、ノルカリル基、カリル基、メンチル基、ノルピニル基、ピニル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基である。

[0286] 炭素数2～12のアルケニル基は、例えば、ビニル基、アリル基、2-プロペン-2-イル基、2-ブテン-1-イル基、3-ブテン-1-イル基、1,3-ブタジエン-2-イル基、2-ペンテン-1-イル基、3-ペンテン-2-イル基、2-メチル-1-ブテン-3-イル基、2-メチル-3-ブテン-2-イル基、3-メチル-2-ブテン-1-イル基、1,4-ペンタジエン-3-イル基、ヘキセニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ドデセニル基である。

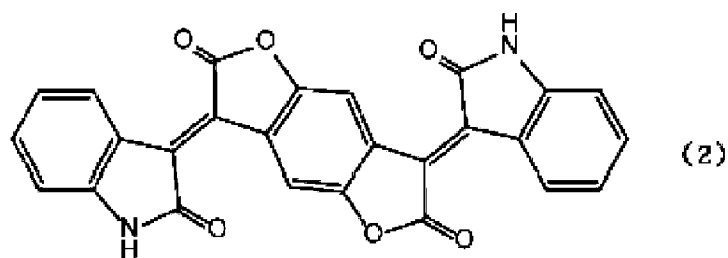
[0287] 炭素数3～12のシクロアルケニル基は、例えば、2-シクロブテン-1-イル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2-シクロヘキセン-1-イル基、3-シクロヘキセン-1-イル基、2,4-シクロヘキサジエン-1-イル基、1-*p*-メンテン-8-イル基、4(10)-ツジエン-10-イル基、2-ノルボルネン-1-イル基、2,5-ノルボルナジエン-1-イル基、7,7-ジメチル-2,4-ノルカラジエン-3-イル基、カンフェニル基である。

[0288] 炭素数 2 ～ 12 のアルキニル基は、例えば、1-プロピン-3-イル基、1-ブチン-4-イル基、1-ペンチン-5-イル基、2-メチル-3-ブチン-2-イル基、1,4-ペンタジイン-3-イル基、1,3-ペンタジイン-5-イル基、1-ヘキシン-6-イル基、シス-3-メチル-2-ペンテン-4-イン-1-イル基、トランス-3-メチル-2-ペンテン-4-イン-1-イル基、1,3-ヘキサジイン-5-イル基、1-オクチン-8-イル基、1-ノニン-9-イル基、1-デシン-10-イル基、1-ドデシン-12-イル基である。

[0289] ハロゲン原子は、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子である。

[0290] 式 (1) で表される有機黒色顔料は、好ましくは下記一般式 (2) で表される化合物 (以下、「化合物 (2)」ともいう。)、及び化合物 (2) の幾何異性体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む有機黒色顔料である。

[0291] [化47]



[0292] このような有機黒色顔料の具体例としては、商品名で、Irgaphor (登録商標) Black S 0100 CF (BASF 社製) が挙げられる。

この有機黒色顔料は、好ましくは後述される分散剤、溶剤、方法によって分散して使用される。また、分散の際に化合物 (1) のスルホン酸誘導体、特に化合物 (2) のスルホン酸誘導体が存在すると、分散性や保存性が向上する場合があるため、有機黒色顔料がこれらのスルホン酸誘導体を含むことが好ましい。

- [0293] 式(1)で表される有機黒色顔料以外の有機黒色顔料としては、例えば、アニリンブラックやペリレンブラックが挙げられる。
- [0294] これらの有機顔料以外に、無機顔料を含有してもよい。無機顔料としては、遮光性の観点から、無機黒色顔料を含有することが好ましい。
- [0295] 無機黒色顔料としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、シアニンブラック、チタンブラックが挙げられる。これらの中でも、遮光性、画像特性の観点からカーボンブラックを好ましく用いることができる。カーボンブラックの例としては、以下のようなカーボンブラックが挙げられる。
- [0296] 三菱ケミカル社製：MA7、MA8、MA11、MA77、MA100、MA100R、MA100S、MA220、MA230、MA600、MCF88、#5、#10、#20、#25、#30、#32、#33、#40、#44、#45、#47、#50、#52、#55、#650、#750、#850、#900、#950、#960、#970、#980、#990、#1000、#2200、#2300、#2350、#2400、#2600、#2650、#3030、#3050、#3150、#3250、#3400、#3600、#3750、#3950、#4000、#4010、OIL7B、OIL9B、OIL11B、OIL30B、OIL31B、
- デグサ社製：Printex（登録商標、以下同じ。）3、Printex30P、Printex30、Printex30OP、Printex40、Printex45、Printex55、Printex60、Printex75、Printex80、Printex85、Printex90、Printex A、Printex L、Printex G、Printex P、Printex U、Printex V、PrintexG、SpecialBlack550、SpecialBlack350、SpecialBlack250、SpecialBlack100、SpecialBlack6、SpecialBlack5、Spec

ial Black 4、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW2V、Color Black FW18、Color Black FW200、Color Black S160、Color Black S170、

キャボット社製：Monarch（登録商標、以下同じ。）120、Monarch280、Monarch460、Monarch800、Monarch880、Monarch900、Monarch1000、Monarch1100、Monarch1300、Monarch1400、Monarch4630、REGAL（登録商標、以下同じ。）99、REGAL99R、REGAL415、REGAL415R、REGAL250、REGAL250R、REGAL330、REGAL400R、REGAL550R、REGAL660R、BLACK PEARLS（登録商標、以下同じ。）480、BLACK PEARLS130、VULCAN（登録商標、以下同じ。）XC72R、ELFTEX（登録商標）－8、

ビルラー社製：RAVEN（登録商標、以下同じ。）11、RAVEN14、RAVEN15、RAVEN16、RAVEN22、RAVEN30、RAVEN35、RAVEN40、RAVEN410、RAVEN420、RAVEN450、RAVEN500、RAVEN780、RAVEN850、RAVEN890H、RAVEN1000、RAVEN1020、RAVEN1040、RAVEN1060U、RAVEN1080U、RAVEN1170、RAVEN1190U、RAVEN1250、RAVEN1500、RAVEN2000、RAVEN2500U、RAVEN3500、RAVEN5000、RAVEN5250、RAVEN5750、RAVEN7000。

[0297] カーボンブラックは、樹脂で被覆されたものを使用してもよい。樹脂で被覆されたカーボンブラックを使用すると、ガラス基板への密着性や体積抵抗値が向上する効果がある。樹脂で被覆されたカーボンブラックとしては、例えば、日本国特開平09－71733号公報に記載されているカーボンブラ

ックが好適に使用できる。体積抵抗や誘電率の点で、樹脂被覆カーボンブラックが好適に用いられる。

[0298] 樹脂による被覆処理に供するカーボンブラックとしては、NaとCaの合計含有量が100ppm以下であることが好ましい。カーボンブラックは、通常、製造時の原料油や燃焼油（又はガス）、反応停止水や造粒水、さらには反応炉の炉材等から混入したNaやCa、K、Mg、Al、Fe等を組成とする灰分が含有されている。この内、NaやCaは、各々数百ppm以上含有されていることが一般的であるが、これらを少なくすることで、透明電極（ITO）やその他の電極への浸透を抑制して、電氣的短絡を防止できる傾向がある。

[0299] これらのNaやCaを含む灰分の含有量を低減する方法としては、カーボンブラックを製造する際の原料油や燃料油（又はガス）並びに反応停止水として、これらの含有量が極力少ない物を厳選すること及びストラクチャーを調整するアルカリ物質の添加量を極力少なくすることにより可能である。他の方法としては、炉から製出したカーボンブラックを水や塩酸等で洗いNaやCaを溶解し除去する方法が挙げられる。

[0300] 具体的にはカーボンブラックを水、塩酸、又は過酸化水素水に混合分散させた後、水に難溶の溶媒を添加していくとカーボンブラックは溶媒側に移行し、水と完全に分離すると共にカーボンブラック中に存在した殆どのNaやCaは、水や酸に溶解、除去される。NaとCaの合計量を100ppm以下に低減するためには、原材料を厳選したカーボンブラック製造過程単独、又は水や酸溶解方式単独でも可能な場合もあるが、この両方式を併用することによりさらに容易にNaとCaの合計量を100ppm以下とすることができる。

[0301] また樹脂被覆カーボンブラックは、pH6以下のいわゆる酸性カーボンブラックであることが好ましい。水中での分散径（アグロメレート径）が小さくなるので、微細ユニットまでの被覆が可能となり好適である。さらに平均粒子径40nm以下、ジブチルフタレート（DBP）吸収量140mL／1

0.0 g 以下であることが好ましい。前記範囲内とすることで、遮光性の良好な塗膜が得られる傾向がある。平均粒子径は数平均粒子径を意味し、電子顕微鏡観察により数万倍で撮影された写真を数視野撮影し、これらの写真の粒子を画像処理装置により2000～3000個程度計測する粒子画像解析により求められる円相当径を意味する。

[0302] 樹脂で被覆されたカーボンブラックを調製する方法には特に限定がないが、例えばカーボンブラック及び樹脂の配合量を適宜調整した後、1. 樹脂とシクロヘキサノン、トルエン、キシレンなどの溶剤とを混合して加熱溶解させた樹脂溶液と、カーボンブラック及び水を混合した懸濁液とを混合攪拌し、カーボンブラックと水とを分離させた後、水を除去して加熱混練して得られた組成物をシート状に成形し、粉碎した後、乾燥させる方法；2. 前記と同様にして調製した樹脂溶液と懸濁液とを混合攪拌してカーボンブラック及び樹脂を粒状化した後、得られた粒状物を分離、加熱して残存する溶剤及び水を除去する方法；3. 前記例示した溶剤にマレイン酸、フマル酸などのカルボン酸を溶解させ、カーボンブラックを添加、混合して乾燥させ、溶剤を除去してカルボン酸添着カーボンブラックを得た後、これに樹脂を添加してドライブレンドする方法；4. 被覆させる樹脂を構成する反応性基含有モノマー成分と水とを高速攪拌して懸濁液を調製し、重合後冷却して重合体懸濁液から反応性基含有樹脂を得た後、これにカーボンブラックを添加して混練し、カーボンブラックと反応性基とを反応させ（カーボンブラックをグラフトさせ）、冷却及び粉碎する方法などを採用することができる。

[0303] 被覆処理する樹脂の種類も特に限定されるものではないが、合成樹脂が一般的であり、さらに構造の中にベンゼン環を有する樹脂の方が両性系界面活性剤的な働きがより強いため、分散性及び分散安定性の点から好ましい。

具体的な合成樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、キシレン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、グリプタル樹脂、エポキシ樹脂、アルキルベンゼン樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、変性ポリフ

エニレンオキサイド、ポリスルホン、ポリパラフェニレンテレフタルアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアミノビスマレイミド、ポリエーテルスルフォポリフェニレンスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルエーテルケトン、等の熱可塑性樹脂が使用できる。被覆樹脂の量は、カーボンブラックと樹脂の合計量に対し1～30質量%が好ましい。前記下限値以上とすることで被覆を十分なものとすることができる傾向がある。一方、前記上限値以下とすることで、樹脂同士の粘着を防ぎ、分散性が良好なものとするることができる傾向がある。

[0304] このようにして樹脂で被覆処理してなるカーボンブラックは、常法に従い着色隔壁の着色剤として用いることができる。このようなカーボンブラックを用いると、高遮光率でかつ表面反射率が低い着色隔壁が低コストで形成できる傾向がある。また、カーボンブラック表面を樹脂で被覆したことにより、NaやCaを含む灰分をカーボンブラック中に封じ込める働きがあることも推測される。

[0305] 顔料の平均粒子径は、0.2 μm 以下が好ましく、0.1 μm 以下がより好ましく、0.05 μm 以下がさらに好ましい。顔料の平均一次粒子径は透過型電子顕微鏡（TEM）、又は走査型電子顕微鏡（SEM）を使用して、その電子顕微鏡写真から一次粒子の大きさを直接計測する方法などで測定される。

[0306] （d）着色剤として、有機着色顔料、黒色顔料の他に、染料を使用してもよい。着色剤として使用できる染料としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノ系染料、フタロシアニン系染料、キノンイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料が挙げられる。

アゾ系染料としては、例えば、C. I. アシッドイエロー11、C. I. アシッドオレンジ7、C. I. アシッドレッド37、C. I. アシッドレッド180、C. I. アシッドブルー29、C. I. ダイレクトレッド28、C. I. ダイレクトレッド83、C. I. ダイレクトイエロー12、C. I. ダイレクトオレンジ26、C. I. ダイレクトグリーン28、C. I. ダ

イレクトグリーン59、C. I. リアクティブイエロー2、C. I. リアクティブレッド17、C. I. リアクティブレッド120、C. I. リアクティブブラック5、C. I. ディスパーソレンジ5、C. I. ディスパーソレッド58、C. I. ディスパーソブルー165、C. I. ベーシックブルー41、C. I. ベーシックレッド18、C. I. モルダントレッド7、C. I. モルダントイエロー5、C. I. モルダントブラック7が挙げられる。

[0307] アントラキノン系染料としては、例えば、C. I. バットブルー4、C. I. アシッドブルー40、C. I. アシッドグリーン25、C. I. リアクティブブルー19、C. I. リアクティブブルー49、C. I. ディスパーソレッド60、C. I. ディスパーソブルー56、C. I. ディスパーソブルー60が挙げられる。

フタロシアニン系染料として、例えば、C. I. バットブルー5が挙げられる。

キノンイミン系染料として、例えば、C. I. ベーシックブルー3、C. I. ベーシックブルー9が挙げられる。

キノリン系染料として、例えば、C. I. ソルベントイエロー33、C. I. アシッドイエロー3、C. I. ディスパーソイエロー64が挙げられる。

ニトロ系染料として、例えば、C. I. アシッドイエロー1、C. I. アシッドオレンジ3、C. I. ディスパーソイエロー42が挙げられる。

[0308] [1-1-5] 分散剤

本発明の感光性着色樹脂組成物は、(d)着色剤を微細に分散させ、かつその分散状態を安定化させるため、分散剤を含むことが好ましい。

本発明における分散剤としては、官能基を有する高分子分散剤が好ましく、さらに、分散安定性の面からカルボキシ基；リン酸基；スルホン酸基；又はこれらの塩基；一級、二級又は三級アミノ基；四級アンモニウム塩基；ピリジン、ピリミジン、ピラジン等の含窒素ヘテロ環由来の基、等の官能基を

有する高分子分散剤が好ましい。特に、一級、二級又は三級アミノ基；四級アンモニウム塩基；ピリジン、ピリミジン、ピラジン等の含窒素ヘテロ環由来の基、等の塩基性官能基を有する高分子分散剤が顔料を分散する際に少量の分散剤で分散することができるとの観点から特に好ましい。

[0309] 高分子分散剤としては、例えばウレタン系分散剤、アクリル系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリアリルアミン系分散剤、アミノ基を持つモノマーとマクロモノマーからなる分散剤、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ジエステル系分散剤、ポリエーテルリン酸系分散剤、ポリエステルリン酸系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、脂肪族変性ポリエステル系分散剤を挙げることができる。

[0310] このような分散剤としては、例えば、商品名で、E F K A（登録商標。BASF社製）、D I S P E R B Y K（登録商標。ビッケミー社製）、ディスパロン（登録商標。楠本化成社製）、S O L S P E R S E（登録商標。ルーブリゾール社製）、K P（信越化学工業社製）、ポリフロー（共栄社化学社製）、アジスパー（登録商標。味の素社製）を挙げることができる。

高分子分散剤は1種を単独で使用してもよく、又は2種以上を併用してもよい。

[0311] 高分子分散剤の重量平均分子量（M_w）は700以上が好ましく、1000以上がより好ましく、また、100000以下が好ましく、50000以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、高分子分散剤の重量平均分子量（M_w）は700～100000が好ましく、1000～50000がより好ましい。

顔料の分散性の観点から、分散剤は官能基を有するウレタン系高分子分散剤及びアクリル系高分子分散剤のいずれか一方又は両方を含むことが好ましく、アクリル系高分子分散剤を含むことが特に好ましい。

分散性、保存性の面から、塩基性官能基を有し、ポリエステル結合及びポリエーテル結合のいずれか一方又は両方を有する高分子分散剤が好ましい。

[0312] ウレタン系及びアクリル系高分子分散剤としては、例えば、D I S P E R

BYK-160~167、182シリーズ（いずれもウレタン系）、DISPERBYK-2000、2001、BYK-LPN21116（いずれもアクリル系）（以上すべてビックケミー社製）が挙げられる。

ウレタン系高分子分散剤としては、例えば、ポリイソシアネート化合物と、分子内に水酸基を1個又は2個有する数平均分子量300~10000の化合物と、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物とを反応させることによって得られる、重量平均分子量1000~200000の分散樹脂が挙げられる。これらをベンジルクロリド等の四級化剤で処理することで、3級アミノ基の全部又は一部を4級アンモニウム塩基にすることができる。

[0313] ポリイソシアネート化合物としては、例えば、パラフェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、トリジンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、 ω , ω' -ジイソシアネートジメチルシクロヘキサン等の脂環族ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等の芳香環を有する脂肪族ジイソシアネート、リジンエステルトリイソシアネート、1,6,11-ウンデカントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニルメタン）、トリス（イソシアネートフェニル）チオホスフェート等のトリイソシアネート、及びこれらの三量体、水付加物、及びこれらのポリオール付加物が挙げられる。ポリイソシアネートとしては有機ジイソシアネートの三量体が好ましく、トリレンジ

イソシアネートの三量体とイソホロンジイソシアネートの三量体がより好ましい。

ポリイソシアネート化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0314] イソシアネートの三量体の製造方法としては、前記ポリイソシアネート類を適当な三量化触媒、例えば第3級アミン類、ホスフィン類、アルコキシド類、金属酸化物、カルボン酸塩類等を用いてイソシアネート基の部分的な三量化を行い、触媒毒の添加により三量化を停止させた後、未反応のポリイソシアネートを溶剤抽出、薄膜蒸留により除去して目的のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネートを得る方法が挙げられる。

[0315] 同一分子内に水酸基を1個又は2個有する数平均分子量300～10000の化合物としては、例えば、ポリエーテルグリコール、ポリエステルグリコール、ポリカーボネートグリコール、ポリオレフィングリコール等、及びこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数1～25のアルキル基でアルコキシ化されたもの及びこれら2種類以上の混合物が挙げられる。

ポリエーテルグリコールとしては、例えば、ポリエーテルジオール、ポリエーテルエステルジオール、及びこれら2種類以上の混合物が挙げられる。

[0316] ポリエーテルジオールとしては、例えば、アルキレンオキシドを単独又は共重合させて得られるもの、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレンープロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシヘキサメチレングリコール、ポリオキシオクタメチレングリコール及びそれらの2種以上の混合物が挙げられる。

ポリエーテルエステルジオールとしては、例えば、エーテル基含有ジオール若しくは他のグリコールとの混合物をジカルボン酸又はそれらの無水物と反応させるか、又はポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させることによって得られるもの、例えばポリ（ポリオキシテトラメチレン）アジペート等が挙げられる。

ポリエーテルグリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリプロピレ

ングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール又はこれらの化合物の片末端水酸基が炭素数 1 ～ 25 のアルキル基でアルコキシ化された化合物が特に好ましい。

[0317] ポリエステルグリコールとしては、ジカルボン酸（コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マレイン酸、フタル酸等）又はそれらの無水物とグリコール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、1, 8-オクタメチレングリコール、2-メチル-1, 8-オクタメチレングリコール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族グリコール、ビスヒドロキシメチルシクロヘキサン等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコール、N-メチルジエタノールアミン等のN-アルキルジアルカノールアミン等）とを重縮合させて得られたもの、例えばポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレン／プロピレンアジペート等、又は前記ジオール類又は炭素数 1 ～ 25 の 1 価アルコールを開始剤として用いて得られるポリラクトンジオール又はポリラクトンモノオール、例えばポリカプロラクトングリコール、ポリメチルバレロラクトン及びこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。ポリエステルグリコールとしてはポリカプロラクトングリコール又は炭素数 1 ～ 25 のアルコールを開始剤としたポリカプロラクトンが特に好ましい。

[0318] ポリカーボネートグリコールとしては、ポリ（１，６－ヘキシレン）カーボネート、ポリ（３－メチルー１，５－ペンチレン）カーボネート等、ポリオレフィングリコールとしてはポリブタジエングリコール、水素添加型ポリブタジエングリコール、水素添加型ポリイソプレングリコール等が挙げられる。

ポリカーボネートグリコールは１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0319] 同一分子内に水酸基を１個又は２個有する化合物の数平均分子量は、好ましくは３００～１００００、より好ましくは５００～６０００、さらに好ましくは１０００～４０００である。

[0320] 同一分子内に活性水素と３級アミノ基を有する化合物を説明する。

活性水素、即ち、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子に直接結合している水素原子としては、水酸基、アミノ基、チオール基等の官能基中の水素原子が挙げられ、アミノ基、特に１級のアミノ基の水素原子が好ましい。

[0321] ３級アミノ基は、特に限定されないが、例えば、炭素数１～４のアルキル基を有するアミノ基、ヘテロ環構造（例えば、イミダゾール環又はトリアゾール環）が挙げられる。

[0322] 同一分子内に活性水素と３級アミノ基を有する化合物としては、例えば、
N，N－ジメチルー１，３－プロパンジアミン、N，N－ジエチルー１，３－プロパンジアミン、N，N－ジプロピルー１，３－プロパンジアミン、N，N－ジブチルー１，３－プロパンジアミン、N，N－ジメチルエチレンジアミン、N，N－ジエチルエチレンジアミン、N，N－ジプロピルエチレンジアミン、N，N－ジブチルエチレンジアミン、N，N－ジメチルー１，４－ブタンジアミン、N，N－ジエチルー１，４－ブタンジアミン、N，N－ジプロピルー１，４－ブタンジアミン、N，N－ジブチルー１，４－ブタンジアミンが挙げられる。

[0323] ３級アミノ基が含窒素ヘテロ環構造である場合の含窒素ヘテロ環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、イン

ドール環、カルバゾール環、インダゾール環、ベンズイミダゾール環、ベンゾトリアゾール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、ベンゾチアジアゾール環等の含窒素ヘテロ5員環、ピリジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、トリアジン環、キノリン環、アクリジン環、イソキノリン環等の含窒素ヘテロ6員環が挙げられる。含窒素ヘテロ環としては、イミダゾール環、トリアゾール環が好ましい。

[0324] イミダゾール環とアミノ基を有する化合物としては、例えば、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、ヒスチジン、2-アミノイミダゾール、1-(2-アミノエチル)イミダゾールが挙げられる。

トリアゾール環とアミノ基を有する化合物としては、例えば、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、5-(2-アミノ-5-クロロフェニル)-3-フェニル-1H-1, 2, 4-トリアゾール、4-アミノ-4H-1, 2, 4-トリアゾール-3, 5-ジオール、3-アミノ-5-フェニル-1H-1, 3, 4-トリアゾール、5-アミノ-1, 4-ジフェニル-1, 2, 3-トリアゾール、3-アミノ-1-ベンジル-1H-2, 4-トリアゾール等が挙げられる。

同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物としては、N, N-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、N, N-ジエチル-1, 3-プロパンジアミン、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールが好ましい。

同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0325] ウレタン系高分子分散剤を製造する際の原料の配合比率としては、ポリイソシアネート化合物100質量部に対し、同一分子内に水酸基を1個又は2個有する数平均分子量300~10000の化合物の10~200質量部が好ましく、20~190質量部がより好ましく、30~180質量部がさらに好ましく、同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物の0.2~25質量部が好ましく、0.3~24質量部がより好ましい。

[0326] ウレタン系高分子分散剤の製造はポリウレタン樹脂製造の公知の方法に従って行われる。製造する際の溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸セロソルブ等のエステル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素類、ダイアセトンアルコール、イソプロパノール、第二ブタノール、第三ブタノール等一部のアルコール類、塩化メチレン、クロロホルム等の塩化物、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキサイド等の非プロトン性極性溶媒等が好ましく用いられる。

溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0327] ウレタン系高分子分散剤の製造に際して、ウレタン化反応触媒が好ましく用いられる。触媒としては、例えば、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジオクトエート、スタナスオクトエート等の錫系、鉄アセチルアセトナート、塩化第二鉄等の鉄系、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン等の3級アミン系が挙げられる。

触媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0328] 同一分子内に活性水素と3級アミノ基を有する化合物の導入量は反応後のアミン価で、好ましくは1～100mg KOH/g、より好ましくは5～95mg KOH/gの範囲に制御することが好ましい。アミン価は、塩基性アミノ基を酸により中和滴定し、酸価に対応させてKOHのmg数で表した値である。前記下限値以上とすることで分散能力が良化する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が良化する傾向がある。

[0329] 高分子分散剤にイソシアネート基が残存する場合にはさらに、アルコールやアミノ化合物でイソシアネート基を不活性化させると生成物の経時安定性が高くなるので好ましい。

ウレタン系高分子分散剤の重量平均分子量(Mw)は1000～200000が好ましく、2000～100000がより好ましく、3000～50

OOOがさらに好ましい。前記下限値以上とすることで分散性及び分散安定性が良化する傾向があり、前記上限値以下とすることで溶解性が向上し分散性が良化する傾向がある。

[0330] アクリル系高分子分散剤としては、官能基（ここでいう官能基とは、高分子分散剤に含有される官能基として前述した官能基である。）を有する不飽和基含有単量体と、官能基を有さない不飽和基含有単量体とのランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体を使用することが好ましい。これらの共重合体は公知の方法で製造することができる。

[0331] 官能基を有する不飽和基含有単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、アクリル酸ダイマー等のカルボキシ基を有する不飽和単量体、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート及びこれらの4級化物などの3級アミノ基、4級アンモニウム塩基を有する不飽和単量体が挙げられる。

官能基を有する不飽和基含有単量体は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0332] 官能基を有さない不飽和基含有単量体としては、例えば、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、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシメチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデカン（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン、スチレン及びその誘導体、 α -メチルスチレン、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミドなどのN

ー置換マレイミド、アクリロニトリル、酢酸ビニル及びポリメチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、ポリスチレンマクロモノマー、ポリ2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートマクロモノマー、ポリエチレングリコールマクロモノマー、ポリプロピレングリコールマクロモノマー、ポリカプロラクトンマクロモノマーなどのマクロモノマーが挙げられる。

官能基を有さない不飽和基含有単量体は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0333] アクリル系高分子分散剤は、官能基を有するAブロックと官能基を有さないBブロックからなるA-B又はB-A-Bブロック共重合体が好ましい。この場合、Aブロック中には上記官能基を含む不飽和基含有単量体由来の部分構造の他に、上記官能基を含まない不飽和基含有単量体由来の部分構造が含まれていてもよく、これらがAブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。また、官能基を含まない部分構造の、Aブロック中の含有量は、80質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、30質量%以下がさらに好ましい。

[0334] Bブロックは、上記官能基を含まない不飽和基含有単量体由来の部分構造からなる。1つのBブロック中に2種以上の単量体由来の部分構造が含有されていてもよく、これらは、Bブロック中においてランダム共重合又はブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。

A-B又はB-A-Bブロック共重合体は、例えば、以下に示すリビング重合法にて調製される。

リビング重合法には、アニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、ラジカルリビング重合法がある。

[0335] アクリル系高分子分散剤を合成するに際しては、例えば、日本国特開平9-62002号公報や、P. Lutz, P. Masson et al, Polym. Bull. 12, 79 (1984), B. C. Anderson, G. D. Andrews et al, Macromolecules, 14, 1601 (1981), K. Hatada

, K. Ute, et al, Polym. J. 17, 977 (1985), 18, 1037 (1986), 右手浩一、畑田耕一、高分子加工、36, 366 (1987), 東村敏延、沢本光男、高分子論文集、46, 189 (1989), M. Kuroki, T. Aida, J. Am. Chem. Soc, 109, 4737 (1987)、相田卓三、井上祥平、有機合成化学、43, 300 (1985), D. Y. Sogoh, W. R. Hertler et al, Macromolecules, 20, 1473 (1987)に記載の方法を採用することができる。

[0336] アクリル系高分子分散剤はA-Bブロック共重合体であっても、B-A-Bブロック共重合体であってもよく、その共重合体を構成するAブロック/Bブロック比は1/99~80/20、特に5/95~60/40（質量比）であることが好ましく、この範囲内にすることで分散性と保存安定性のバランスの確保ができる傾向がある。

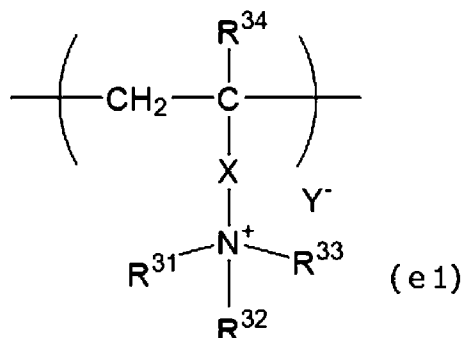
A-Bブロック共重合体、B-A-Bブロック共重合体1g中の4級アンモニウム塩基の量は、0.1~10mmolであることが好ましく、この範囲内にすることで良好な分散性を確保できる傾向がある。

ブロック共重合体の重量平均分子量(Mw)は、1000~100000の範囲が好ましい。前記範囲内とすることで良好な分散性を確保できる傾向がある。

[0337] 4級アンモニウム塩基を官能基として有する場合、高分子分散剤の具体的な構造については特に限定されないが、分散性の観点からは、下記一般式(e1)で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位(e1)」ということがある。）を有することが好ましい。

[0338]

[化48]



[0339] 式(e1)中、 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し；

$\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ のうち2つ以上が互いに結合して環状構造を形成してもよく；

R^{34} は水素原子又はメチル基であり；

Xは2価の連結基であり；

Y^- は対アニオンである。

[0340] 式(e1)の $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ における、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は特に限定されないが、1以上が好ましく、また、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルキル基の炭素数は1～10が好ましく、1～6がより好ましい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がより好ましい。アルキル基は、直鎖状、分枝状のいずれであってもよく、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

[0341] 式(e1)の $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ における、置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は特に限定されないが、6以上が好ましく、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましい。上記の上限及び下限は

任意に組み合わせることができる。例えば、アリール基の炭素数は6～16が好ましく、6～12がより好ましい。

アリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基が挙げられ、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基が好ましく、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基がより好ましい。

[0342] 式(e1)の $R^{31} \sim R^{33}$ における、置換基を有していてもよいアラルキル基の炭素数は特に限定されないが、7以上が好ましく、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アラルキル基の炭素数は7～16が好ましく、7～12がより好ましい。

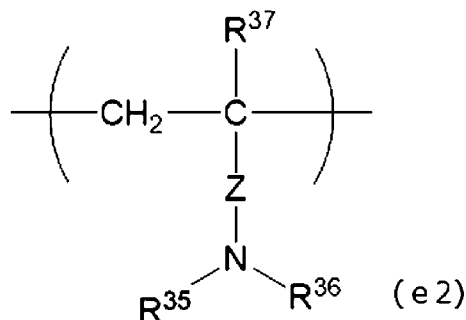
アラルキル基としては、例えば、フェニルメチル基（ベンジル基）、フェニルエチル基（フェネチル基）、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルイソプロピル基が挙げられ、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基が好ましく、フェニルメチル基、フェニルエチル基がより好ましい。

[0343] 分散性の観点から、 $R^{31} \sim R^{33}$ が各々独立に、アルキル基、アラルキル基が好ましく、具体的には、 R^{31} 及び R^{33} が各々独立に、メチル基、エチル基であり、かつ、 R^{32} がフェニルメチル基、フェニルエチル基であることが好ましく、 R^{31} 及び R^{33} がメチル基であり、かつ、 R^{32} がフェニルメチル基であることがより好ましい。

[0344] 高分子分散剤が官能基として3級アミンを有する場合、分散性の観点からは、下記一般式(e2)で表される繰り返し単位（以下、「繰り返し単位(e2)」ということがある。）を有することが好ましい。

[0345]

[化49]



[0346] 式(e 2)中、R³⁵及びR³⁶は各々独立に、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基であり；

R³⁵及びR³⁶が互いに結合して環状構造を形成してもよく；

R³⁷は水素原子又はメチル基であり；

Zは2価の連結基である。

[0347] 式(e 2)のR³⁵及びR³⁶における、置換基を有していてもよいアルキル基としては、式(e 1)のR³¹～R³³として例示したアルキル基を好ましく採用することができる。

式(e 2)のR³⁵及びR³⁶における、置換基を有していてもよいアリール基としては、上記式(e 1)のR³¹～R³³として例示したアリール基を好ましく採用することができる。

式(e 2)のR³⁵及びR³⁶における、置換基を有していてもよいアラルキル基としては、上記式(e 1)のR³¹～R³³として例示したアラルキル基を好ましく採用することができる。

[0348] R³⁵及びR³⁶が各々独立に、置換基を有していてもよいアルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基であることがより好ましい。

[0349] 式(e 1)のR³¹～R³³及び式(e 2)のR³⁵及びR³⁶におけるアルキル基、アラルキル基又はアリール基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基、ベンゾイル基、水酸基が挙げられる。

[0350] 式(e 1)及び式(e 2)において、2価の連結基X及びZとしては、例

例えば、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、 $-\text{CONH}-\text{R}^{43}-$ 基、 $-\text{COO}-\text{R}^{44}-$ 基（但し、 R^{43} 及び R^{44} は単結合、炭素数1～10のアルキレン基、炭素数2～10のエーテル基（アルキルオキシアルキル基）である。）が挙げられ、好ましくは $-\text{COO}-\text{R}^{44}-$ 基である。

式（e1）において、対アニオンの Y^- としては、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 CH_3COO^- 、 PF_6^- が挙げられる。

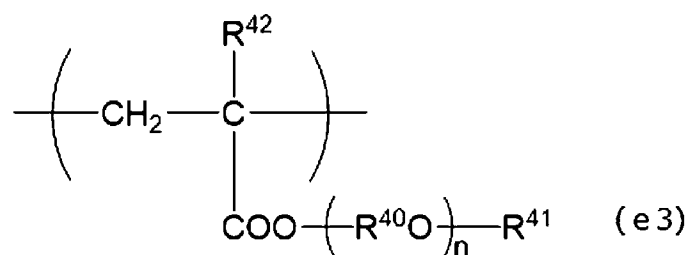
[0351] 式（e1）で表される繰り返し単位の含有割合は特に限定されないが、分散性の観点から、式（e1）で表される繰り返し単位の含有割合と式（e2）で表される繰り返し単位の含有割合の合計に対して、好ましくは60モル％以下であり、より好ましくは50モル％以下であり、さらに好ましくは40モル％以下であり、特に好ましくは35モル％以下であり、また、好ましくは5モル％以上であり、より好ましくは10モル％以上であり、さらに好ましくは20モル％以上であり、特に好ましくは30モル％以上である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、式（e1）で表される繰り返し単位の含有割合と式（e2）で表される繰り返し単位の含有割合の合計に対する、式（e1）で表される繰り返し単位の含有割合5～60モル％が好ましく、10～50モル％がより好ましく、20～40モル％がさらに好ましく、30～35モル％が特に好ましい。

[0352] 高分子分散剤の全繰り返し単位に占める式（e1）で表される繰り返し単位の含有割合は特に限定されないが、分散性の観点から、1モル％以上であることが好ましく、5モル％以上であることがより好ましく、10モル％以上であることがさらに好ましく、また、50モル％以下であることが好ましく、30モル％以下であることがより好ましく、20モル％以下であることがさらに好ましく、15モル％以下であることが特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、高分子分散剤の全繰り返し単位に占める式（e1）で表される繰り返し単位の含有割合は1～50モル％が好ましく、5～30モル％がより好ましく、10～20モル％がさらに好ましく、10～15モル％が特に好ましい。

[0353] 高分子分散剤の全繰り返し単位に占める式 (e 2) で表される繰り返し単位の含有割合は特に限定されないが、分散性の観点から、5 モル%以上であることが好ましく、10 モル%以上であることがより好ましく、15 モル%以上であることがさらに好ましく、20 モル%以上であることが特に好ましく、また、60 モル%以下であることが好ましく、40 モル%以下であることがより好ましく、30 モル%以下であることがさらに好ましく、25 モル%以下であることが特に好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、高分子分散剤の全繰り返し単位に占める式 (e 2) で表される繰り返し単位の含有割合は5～60 モル%が好ましく、10～40 モル%がより好ましく、15～30 モル%がさらに好ましく、20～25 モル%が特に好ましい。

[0354] 高分子分散剤は、溶媒等のバインダー成分に対する相溶性を高め、分散安定性を向上させるとの観点から、下記一般式 (e 3) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (e 3)」ということがある。) を有することが好ましい。

[0355] [化50]



[0356] 式 (e 3) 中、 R^{40} はエチレン基又はプロピレン基であり；

R^{41} は置換基を有していてもよいアルキル基であり；

R^{42} は水素原子又はメチル基であり；

n は1～20の整数である。

[0357] 式 (e 3) の R^{41} における、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は特に限定されないが、1以上が好ましく、2以上であることがより好ましく、また、10以下であることが好ましく、6以下であることがより好まし

い。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルキル基の炭素数は1～10が好ましく、2～6がより好ましい。

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよく、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

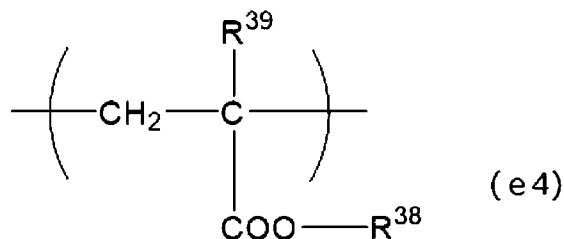
[0358] 式(e3)におけるnは溶媒等バインダー成分に対する相溶性と分散性の観点から、1以上が好ましく、2以上であることがより好ましく、また、10以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、nとしては、1～10が好ましく、2～5がより好ましい。

[0359] 高分子分散剤の全繰り返し単位に占める式(e3)で表される繰り返し単位の含有割合は特に限定されないが、1モル%以上であることが好ましく、2モル%以上であることがより好ましく、4モル%以上であることがさらに好ましく、また、30モル%以下であることが好ましく、20モル%以下であることがより好ましく、10モル%以下であることがさらに好ましい。前記範囲内の場合には溶媒等バインダー成分に対する相溶性と分散安定性の両立が可能となる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、高分子分散剤の全繰り返し単位に占める前記式(e3)で表される繰り返し単位の含有割合は1～30モル%が好ましく、2～20モル%がより好ましく、4～10モル%がさらに好ましい。

[0360] 高分子分散剤は、分散剤の溶媒等バインダー成分に対する相溶性を高め、分散安定性を向上させるという観点から、下記一般式(e4)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(e4)」ということがある。)を有することが好ましい。

[0361]

[化51]



[0362] 式(e4)中、 R^{38} は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基、又は置換基を有していてもよいアラルキル基であり；

R^{39} は水素原子又はメチル基である。

[0363] 式(e4)の R^{38} における、置換基を有していてもよいアルキル基の炭素数は特に限定されないが、1以上であって、2以上であることが好ましく、4以上であることがより好ましく、また、10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アルキル基の炭素数は1～10が好ましく、2～8がより好ましく、4～8がさらに好ましい。

アルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基が挙げられ、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基がより好ましい。また、直鎖状、分枝状のいずれであってもよく、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基などの環状構造を含んでもよい。

[0364] 式(e4)の R^{38} における、置換基を有していてもよいアリール基の炭素数は特に限定されないが、6以上が好ましく、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、8以下であることがさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アリール基の炭素数は6～16が好ましく、6～12がより好ましく、8～12がさらに好ましい。

アリール基としては、例えば、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフ

エニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基が挙げられ、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、ジエチルフェニル基が好ましく、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基がより好ましい。

[0365] 式(e 4)の R^{38} における、置換基を有していてもよいアラルキル基の炭素数は特に限定されないが、7以上が好ましく、また、16以下であることが好ましく、12以下であることがより好ましく、10以下であることがさらに好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、アラルキル基の炭素数は、7～16が好ましく、7～12がより好ましく、7～10がさらに好ましい。

アラルキル基としては、例えば、フェニルメチル基（ベンジル基）、フェニルエチル基（フェネチル基）、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルイソプロピル基が挙げられ、フェニルメチル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基であることが好ましく、フェニルメチル基、フェニルエチル基であることがより好ましい。

[0366] 溶剤相溶性と分散安定性の観点から、 R^{38} がアルキル基、アラルキル基であることが好ましく、メチル基、エチル基、フェニルメチル基であることがより好ましい。

R^{38} における、アルキル基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルコキシ基が挙げられる。

アリール基、アラルキル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、ハロゲン原子、アルコキシ基が挙げられる。

R^{38} で示されるアルキル基には、直鎖状及び分岐鎖状のいずれも含まれる。

[0367] 高分子分散剤の全繰り返し単位に占める式(e 4)で表される繰り返し単位の含有割合は、分散性の観点から、30モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、50モル%以上であることがさらに好ましく、また、80モル%以下であることが好ましく、70モル%以下であることがより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせる

ことができる。例えば、高分子分散剤の全繰り返し単位に占める式 (e 4) で表される繰り返し単位の含有割合は 30～80 モル%が好ましく、40～70 モル%がより好ましく、50～70 モル%がさらに好ましい。

[0368] 高分子分散剤は、繰り返し単位 (e 1)、繰り返し単位 (e 2)、繰り返し単位 (e 3) 及び繰り返し単位 (e 4) 以外の繰り返し単位を有していてもよい。そのような繰り返し単位の例としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸クロリドなどの(メタ)アクリル酸塩系単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの(メタ)アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタクリロイルモルホリン等の単量体に由来する繰り返し単位が挙げられる。

[0369] 高分子分散剤は、分散性をより高めるとの観点から、繰り返し単位 (e 1) 及び繰り返し単位 (e 2) を有する A ブロックと、繰り返し単位 (e 1) 及び繰り返し単位 (e 2) を有さない B ブロックとを有する、ブロック共重合体であることが好ましい。ブロック共重合体は、A-B ブロック共重合体又は B-A-B ブロック共重合体であることが好ましい。A ブロックに 4 級アンモニウム塩基だけでなく 3 級アミノ基も導入することにより、分散剤の分散能力が著しく向上する傾向がある。また、B ブロックが繰り返し単位 (e 3) を有することが好ましく、さらに繰り返し単位 (e 4) を有することがより好ましい。

[0370] A ブロック中において、繰り返し単位 (e 1) 及び繰り返し単位 (e 2) は、ランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。また、繰り返し単位 (e 1) 及び繰り返し単位 (e 2) は、1 つの A ブロック中に各々 2 種以上含有されていてもよく、その場合、各々の繰り返し単位は、該 A ブロック中においてランダム共重合、ブロック共重合のいずれの態様で含有されていてもよい。

[0371] 繰り返し単位 (e 1) 及び繰り返し単位 (e 2) 以外の繰り返し単位が、

Aブロック中に含有されていてもよく、そのような繰り返し単位としては、例えば、前述の（メタ）アクリル酸エステル系単量体由来の繰り返し単位が挙げられる。繰り返し単位（e 1）及び繰り返し単位（e 2）以外の繰り返し単位の、Aブロック中の含有量は、好ましくは0～50モル%、より好ましくは0～20モル%であるが、かかる繰り返し単位はAブロック中に含有されないことが好ましい。

[0372] 繰り返し単位（e 3）及び（e 4）以外の繰り返し単位がBブロック中に含有されていてもよく、そのような繰り返し単位としては、例えば、スチレン、 α -メチルスチレンなどのスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸クロリドなどの（メタ）アクリル酸塩系単量体；（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド系単量体；酢酸ビニル；アクリロニトリル；アリルグリシジルエーテル、クロトン酸グリシジルエーテル；N-メタクリロイルモルホリン等の単量体に由来する繰り返し単位が挙げられる。繰り返し単位（e 3）及び繰り返し単位（e 4）以外の繰り返し単位の、Bブロック中の含有量は、好ましくは0～50モル%、より好ましくは0～20モル%であるが、かかる繰り返し単位はBブロック中に含有されないことが好ましい。

[0373] 分散剤のアミン価は1～100 mg KOH/gが好ましく、分散性の観点から、より好ましくは10 mg KOH/g以上、さらに好ましくは30 mg KOH/g以上、特に好ましくは50 mg KOH/g以上、また、より好ましくは90 mg KOH/g以下、さらに好ましくは80 mg KOH/g以下、特に好ましくは75 mg KOH/g以下である。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、分散剤のアミン価は1～100 mg KOH/gが好ましく、10～90 mg KOH/gがより好ましく、30～80 mg KOH/gがさらに好ましく、50～75 mg KOH/gが特に好ましい。

分散剤のアミン価は、分散剤試料中の溶剤を除いた固形分1 gあたりの塩基量と当量のKOHの質量で表し、次の方法により測定する。

100 mL のビーカーに分散剤試料の 0.5 ~ 1.5 g を精秤し、50 mL の酢酸で溶解する。pH 電極を備えた自動滴定装置を使って、この溶液を 0.1 mol/L の HClO₄ 酢酸溶液にて中和滴定する。滴定 pH 曲線の変曲点を滴定終点とし次式によりアミン価を求める。

[0374] アミン価 $[\text{mg KOH/g}] = (561 \times V) / (W \times S)$ [但し、W : 分散剤試料秤取量 [g]、V : 滴定終点での滴定量 [mL]、S : 分散剤試料の固形分濃度 [質量%] を表す。]

[0375] 分散剤の酸価は、その酸価の元となる酸性基の有無及び種類にもよるが、一般に低い方が好ましく、10 mg KOH/g 以下が好ましい。

[0376] 分散剤は 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0377] 本発明の感光性着色樹脂組成物が分散剤を含有する場合、その含有割合は特に限定されないが、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、1 質量% 以上が好ましく、3 質量% 以上がより好ましく、5 質量% 以上がさらに好ましく、7 質量% 以上が特に好ましい。また、12 質量% 以下が好ましく、10 質量% 以下がより好ましく、9 質量% 以下がさらに好ましく、8 質量% 以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで凝集物による残渣発生を抑制できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで現像性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物が分散剤を含有する場合、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する分散剤の含有割合は 1 ~ 12 質量% が好ましく、3 ~ 10 質量% がより好ましく、5 ~ 9 質量% がさらに好ましく、7 ~ 8 質量% が特に好ましい。

[0378] [1-1-6] 顔料誘導体

本発明の感光性着色樹脂組成物には、分散性、保存性向上のため、分散助剤として顔料誘導体を含有させてもよい。

顔料誘導体としては、例えば、アゾ系、フタロシアニン系、キナクリドン系、ベンズイミダゾロン系、キノフタロン系、イソインドリノン系、ジオキサジン系、アントラキノロン系、インダンスレン系、ペリレン系、ペリノン系

、ジケトピロロピロール系、ジオキサジン系の誘導体が挙げられるが、中でもフタロシアニン系、キノフタロン系が好ましい。

顔料誘導体の置換基としては、例えば、スルホン酸基、スルホンアミド基及びその4級塩、フタルイミドメチル基、ジアルキルアミノアルキル基、水酸基、カルボキシ基、アミド基等が顔料骨格に直接又はアルキル基、アリール基、複素環基等を介して結合したものが挙げられ、好ましくはスルホン酸基である。またこれら置換基は一つの顔料骨格に複数置換していてもよい。

[0379] 顔料誘導体としては、例えば、フタロシアニンのスルホン酸誘導体、キノフタロンのスルホン酸誘導体、アントラキノンのスルホン酸誘導体、キナクリドンのスルホン酸誘導体、ジケトピロロピロールのスルホン酸誘導体、ジオキサジンのスルホン酸誘導体が挙げられる。

顔料誘導体は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0380] [1-1-7] 界面活性剤

本発明の感光性着色樹脂組成物には、塗布性向上ため、界面活性剤を含有させてもよい。

[0381] 界面活性剤としては、例えば、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることができる。諸特性に悪影響を及ぼす可能性が低い点で、非イオン系界面活性剤が好ましく、フッ素系やシリコン系の界面活性剤が塗布性の面で効果的である。

市販品としては、例えば、BM Chemie社製「BM-1000」、
「BM-1100」、DIC社製「メガファックF-142D」、「メガファックF-172」、「メガファックF-173」、「メガファックF-183」、「メガファックF-470」、「メガファックF-475」、「メガファックF-478」、「メガファックF-554」、「メガファックF-559」、スリーエムジャパン社製「FC430」、ネオス社製「DFX-18」を挙げることができる。

[0382] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング社製「DC3PA」、「SH7PA」、「DC11PA」、「SH21PA」、「

SH28PA」、「SH29PA」、「8032 Additive」、「SH8400」、ビュッケーミー社製「BYK300」、「BYK323」、「BYK325」、「BYK330」、信越シリコン社製「KP340」の市販品を挙げることができる。

界面活性剤として、フッ素系界面活性剤及びシリコン系界面活性剤以外のものを含んでいてもよく、その他の界面活性剤としては、例えば、非イオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

界面活性剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。中でも、シリコン系界面活性剤／フッ素系界面活性剤の組み合わせが好ましい。このシリコン系界面活性剤／フッ素系界面活性剤の組み合わせでは、例えば、ビュッケーミー社製「BYK-300」又は「BYK-330」／DIC社製「F-475」「F-478」「F-554」又は「F-559」が挙げられる。

[0383] [1-1-8] 撥液剤

本発明の感光性着色樹脂組成物は、撥液剤を含有していてもよい。本発明の感光性着色樹脂組成物を隔壁材として用いて隔壁を作成し、インクジェット法で有機電界発光素子を作成する場合には、撥液剤を含有することが好ましい。撥液剤を含有することでそれが隔壁の表面に撥液性を付与できることから、得られる隔壁を有機層の画素ごとの混色を防ぐものとすることができる。

撥液剤としては、シリコン含有化合物やフッ素系化合物が挙げられ、好ましくは、架橋基を有する撥液剤（以下、「架橋基含有撥液剤」と称す場合がある。）が挙げられる。架橋基としては、エポキシ基又はエチレン性不飽和基が挙げられ、現像液の撥液成分の流出抑制の観点から、好ましくはエチレン性不飽和基である。

架橋基含有撥液剤を用いる場合には、形成した塗膜を露光する際にその表面での架橋反応を加速することができ、撥液剤が現像処理で流出しにくくな

り、その結果、得られる隔壁を高い撥液性を示すものとすることができると考えられる。

[0384] 撥液剤としてフッ素系化合物を用いた場合には、当該フッ素系化合物が隔壁の表面に配向して、インキのにじみや混色を防止する働きをする傾向がある。さらに詳しくは、フッ素原子を有する基が、インキをはじき、インキが隔壁を越えて隣接する領域に進入することによるインキのにじみや混色を防ぐ働きをする傾向がある。

[0385] 架橋基含有撥液剤、特にエチレン性不飽和基含有フッ素系化合物としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルアルキレンオキシド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基と親水基を含むオリゴマー、パーフルオロアルキル基と親油基を含むオリゴマー、パーフルオロアルキル基と親水基と親油基を含むオリゴマー、パーフルオロアルキルと親水基を含むウレタン、パーフルオロアルキルエステル、パーフルオロアルキル燐酸エステルなどのフッ素含有有機化合物を挙げることができる。

[0386] フッ素含有化合物の市販品としては、例えば、D I C社製「DEFENSAMCF-300」、「DEFENSAMCF-310」、「DEFENSAMCF-312」、「DEFENSAMCF-323」、「メガファックRS-72-K」、スリーエムジャパン社製「フロラードFC-431」、「フロラードFC-4430」、「フロラードFC-4432」、旭硝子社製「アサヒガードAG710」、「サーフロンS-382」、「サーフロンSC-101」、「サーフロンSC-102」、「サーフロンSC-103」、「サーフロンSC-104」、「サーフロンSC-105」、「サーフロンSC-106」、ダイキン工業社製「オブツールDAC-HP」、「HP-650」を挙げることができる。

[0387] 撥液剤としてフッ素系化合物を用いる場合において、撥液剤中のフッ素原子含有割合は特に制限されないが、好ましくは撥液剤中のフッ素原子含有割合としては、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、また

、50質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましい。前記下限値以上とすることで高い接触角を示す傾向があり、また、前記上限値以下とすることで画素部への流出を抑制できる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、1～50質量%が好ましく、5～25質量%がより好ましい。

[0388] 撥液剤の分子量は特に制限されず、低分子量の化合物でも、高分子量体であってもよい。高分子量体の撥液剤の方が、焼成による撥液剤の流動性が抑えられるため、隔壁外に撥液剤が流出するのを抑制できる傾向があるため好ましく、係る観点から撥液剤の数平均分子量は、100以上が好ましく、500以上がより好ましく、100000以下が好ましく、10000以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、100～100000が好ましく、500～10000がより好ましい。

[0389] 本発明の感光性着色樹脂組成物が撥液剤を含有する場合、本発明の感光性着色樹脂組成物中の撥液剤の含有割合は、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましく、また、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましく、0.3質量%以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで高い撥液性を示す傾向があり、また、前記上限値以下とすることで撥液剤の画素部への流出を抑制できる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.01～1質量%が好ましく、0.05～0.5質量%がより好ましく、0.1～0.3質量%がさらに好ましい。

[0390] [1-1-9] 紫外線吸収剤

本発明の感光性着色樹脂組成物は、紫外線吸収剤を含有してもよい。紫外線吸収剤は、露光に用いられる光源の特定の波長を紫外線吸収剤によって吸収させることにより、光硬化分布を制御する目的で添加されるものである。紫外線吸収剤の添加により、現像後の隔壁側面の垂直性を改善したり、現像

後に非露光部に残る残渣をなくしたりするなどの効果が得られる。紫外線吸収剤としては、(b) 光重合開始剤の光吸収の阻害の観点から、例えば、波長250nmから400nmの間に吸収極大を有する化合物を用いることができる。

紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系化合物及びトリアジン系化合物のいずれか一方又は両方を含むことが望ましい。ベンゾトリアゾール系化合物及びトリアジン系化合物のいずれか一方又は両方を含むことで開始剤の膜底部での光吸収率が減少し、塗膜下部の線幅が小さくなることにより隔壁側面の垂直性効果が得られると考えられる。

[0391] ベンゾトリアゾール系化合物としては、例えば、2-(5メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール、3-[3-tert-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸オクチル、3-[3-tert-ブチル-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸エチルヘキシル、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-tert-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1-メチル-1-フェニルエチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール、3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸ヘプチル、3-[3-tert-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸オクチル、3-[3-tert-ブチル-5-(2

H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオン酸ノニルが挙げられる。

[0392] 市販されているベンゾトリアゾール系化合物としては、例えば、スミソープ（登録商標、以下同じ。）200、スミソープ250、スミソープ300、スミソープ340、スミソープ350（住友化学社製）、JF77、JF78、JF79、JF80、JF83（城北化学工業社製）、TINUVIN（登録商標、以下同じ。）PS、TINUVIN99-2、TINUVIN109、TINUVIN384-2、TINUVIN326、TINUVIN900、「TINUVIN928」、TINUVIN1130（BASF社製）、EVERSORB70、EVERSORB71、EVERSORB72、EVERSORB73、EVERSORB74、EVERSORB75、EVERSORB76、EVERSORB234、EVERSORB77、EVERSORB78、EVERSORB80、EVERSORB81（台湾永光化学工業社製）、トミソープ（登録商標、以下同じ。）100、トミソープ600（エーピーアイコーポレーション社製）、SEESORB（登録商標、以下同じ。）701、SEESORB702、SEESORB703、SEESORB704、SEESORB706、SEESORB707、SEESORB709（シプロ化成社製）、RUVA-93（大塚化学社製）が挙げられる。

[0393] トリアジン系化合物としては、例えば、2-[4,6-ジ(2,4-キシリル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-オクチルオキシフェノール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-[3-(ドデシルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシ]フェノール、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンと2-エチルヘキシルグリシジルエーテルの反応生成物、2,4-ビス[2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル]-6-(2,4-ジブトキシフェニル)-1,3,5-トリアジンが挙げられる。隔壁側面の垂直性と解像性の観点から、ヒ

ドロキシフェニルトリアジン化合物が好ましい。

市販されているトリアジン系化合物としては、例えば、TINUVIN 400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 477、TINUVIN 479（BASF社製）を挙げることができる。

[0394] その他の紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾフェノン化合物、ベンゾエート化合物、桂皮酸誘導体、ナフタレン誘導体、アントラセン及びその誘導体、ジナフタレン化合物、フェナントロリン化合物、染料が挙げられる。

例えば、スミソープ130（住友化学社製）、EVERSORB10、EVERSORB11、EVERSORB12（台湾永光化学工業社製）、トミソープ800（エーピーアイコーポレーション社製）、SEESORB100、SEESORB101、SEESORB101S、SEESORB102、SEESORB103、SEESORB105、SEESORB106、SEESORB107、SEESORB151（シプロ化成社製）などのベンゾフェノン化合物；スミソープ400（住友化学社製）、サリチル酸フェニルなどのベンゾエート化合物；桂皮酸2-エチルヘキシル、パラメトキシ桂皮酸2-エチルヘキシル、メトキシケイ皮酸イソプロピル、メトキシケイ皮酸イソアミル等の桂皮酸誘導体； α -ナフトール、 β -ナフトール、 α -ナフトールメチルエーテル、 α -ナフトールエチルエーテル、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、1,8-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン等のナフタレン誘導体；アントラセン、9,10-ジヒドロキシアントラセン等のアントラセン及びその誘導体；アゾ系染料、ベンゾフェノン系染料、アミノケトン系染料、キノリン系染料、アントラキノ系染料、ジフェニルシアノアクリレート系染料、トリアジン系染料、p-アミノ安息香酸系染料等の染料；が挙げられる。解像性の観点から、桂皮酸誘導体、ナフタレン誘導体を用いることが好ましく、桂

皮酸誘導体を用いることが特に好ましい。

[0395] 紫外線吸収剤としては、テーパ形状の観点から、ベンゾトリアゾール化合物及びヒドロキシフェニルトリアジン化合物のいずれか一方又は両方を用いることが好ましく、ベンゾトリアゾール化合物が特に好ましい。

[0396] 紫外線吸収剤としては1種類の化合物を単独で用いてもよいし、2種類以上の化合物を併用してもよい。

[0397] 本発明の感光性着色樹脂組成物が紫外線吸収剤を含有する場合、その含有割合は特に限定されないが、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましく、0.5質量%以上がよりさらに好ましく、1質量%以上が特に好ましく、また、15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、3質量%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで隔壁側面の垂直性が良好となる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで硬化性が高くなる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物が紫外線吸収剤を含有する場合、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する紫外線吸収剤の含有割合は0.01～15質量%が好ましく、0.05～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%がさらに好ましく、0.5～3質量%がよりさらに好ましく、1～3質量%が特に好ましい。

[0398] 本発明の感光性着色樹脂組成物が紫外線吸収剤を含有する場合、(b)光重合開始剤に対する配合比としては、(b)光重合開始剤100質量部に対する紫外線吸収剤の配合量として、1質量部以上が好ましく、10質量部以上がより好ましく、30質量部以上がさらに好ましく、50質量部以上がよりさらに好ましく、80質量部以上が特に好ましく、また、500質量部以下が好ましく、300質量部以下がより好ましく、200質量部以下がさらに好ましく、100質量部以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで解像性が良好となる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで密着性が高くなる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることが

できる。例えば、本発明の感光性着色樹脂組成物が紫外線吸収剤を含有する場合、(b) 光重合開始剤 100 質量部に対する紫外線吸収剤の配合量として 1～500 質量部が好ましく、10～300 質量部がより好ましく、30～200 質量部がさらに好ましく、50～100 質量部がよりさらに好ましく、80～100 質量部が特に好ましい。

[0399] [1-1-10] 重合禁止剤

本発明の感光性着色樹脂組成物は、重合禁止剤を含有することが好ましい。重合禁止剤を含有することでそれがラジカル重合を阻害することから、得られる隔壁のテーパ角を大きくすることができる傾向がある。

重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、メチルハイドロキノン、メトキシフェノール、2,6-ジ-tert-butyl-4-cresol (BHT) が挙げられる。重合禁止能力の観点から、ハイドロキノン、メトキシフェノールが好ましく、メチルハイドロキノンがより好ましい。

[0400] 重合禁止剤は、1種又は2種以上を含有することが好ましい。通常、(a) アルカリ可溶性樹脂を製造する際に、樹脂中に重合禁止剤が含まれることがあり、そのまま用いてもよいし、樹脂中に含まれる重合禁止剤の他に、それと同一、又は異なる重合禁止剤を感光性着色樹脂組成物製造時に添加してもよい。

[0401] 本発明の感光性着色樹脂組成物が重合禁止剤を含有する場合、その含有割合は特に限定されないが、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、0.0005 質量%以上が好ましく、0.001 質量%以上がより好ましく、0.01 質量%以上がさらに好ましく、また、0.1 質量%以下が好ましく、0.08 質量%以下がより好ましく、0.05 質量%以下がさらに好ましい。前記下限値以上とすることで解像性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで硬化性が向上する傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物が重合禁止剤を含有する場合、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する重合禁止剤

の含有割合は0.0005～0.1質量%が好ましく、0.001～0.08質量%がより好ましく、0.01～0.05質量%がさらに好ましい。

[0402] [1-1-11] 熱重合開始剤

本発明の感光性着色樹脂組成物には、熱重合開始剤が含有されていてもよい。熱重合開始剤を含有することで、塗膜の架橋度を高くできる傾向がある。熱重合開始剤の具体例としては、例えば、アゾ系化合物、有機過酸化物、過酸化水素が挙げられる。

熱重合開始剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0403] 光重合開始剤に解像性の向上や塗膜の架橋密度の増大を期待して熱重合開始剤を併用する場合、熱重合開始剤の含有割合の合計が、感光性着色樹脂組成物中の光重合開始剤の含有割合となるようにすることが好ましく、また、光重合開始剤と熱重合開始剤との併用割合としては、残渣を低減する観点から、光重合開始剤100質量部に対して熱重合開始剤を5～300質量部とすることが好ましい。

[0404] [1-1-12] アミノ化合物

本発明の感光性着色樹脂組成物には、熱硬化を促進するためにアミノ化合物が含まれていてもよい。

本発明の感光性着色樹脂組成物がアミノ化合物を含有する場合、アミノ化合物の含有割合としては、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、40質量%以下が好ましく、30質量%以下がより好ましく、また、0.5質量%以上が好ましく、1質量%以上がより好ましい。前記上限値以下とすることで保存安定性を維持できる傾向があり、前記下限値以上とすることで十分な熱硬化性を確保できる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物がアミノ化合物を含有する場合、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する含有割合は、0.5～40質量%が好ましく、1～30質量%がより好ましい。

[0405] アミノ化合物としては、例えば、官能基としてメチロール基、それを炭素数1～8のアルコール縮合変性したアルコキシメチル基を少なくとも2個有

するアミノ化合物が挙げられる。具体的には、例えば、メラミンとホルムアルデヒドとを重縮合させたメラミン樹脂；ベンゾグアナミンとホルムアルデヒドとを重縮合させたベンゾグアナミン樹脂；グリコールウリルとホルムアルデヒドとを重縮合させたグリコールウリル樹脂；尿素とホルムアルデヒドとを重縮合させた尿素樹脂；メラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、又は尿素などの２種以上とホルムアルデヒドとを共重縮合させた樹脂；上述の樹脂のメチロール基をアルコール縮合変性した変性樹脂が挙げられる。

アミノ化合物は１種を単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。中でも、アミノ化合物としてはメラミン樹脂及びその変性樹脂が好ましく、メチロール基の変性割合が、７０％以上の変性樹脂がさらに好ましく、８０％以上の変性樹脂が特に好ましい。

[0406] アミノ化合物の具体例として、メラミン樹脂及びその変性樹脂としては、例えば、サイテック社製の「サイメル」（登録商標、以下同じ。）３００、３０１、３０３、３５０、７３６、７３８、３７０、７７１、３２５、３２７、７０３、７０１、２６６、２６７、２８５、２３２、２３５、２３８、１１４１、２７２、２５４、２０２、１１５６、１１５８、三和ケミカル社製の「ニカラック」（登録商標、以下同じ。）MW-３９０、MW-１００LM、MX-７５０LM、MW-３０M、MX-４５、MX-３０２が挙げられる。

ベンゾグアナミン樹脂及びその変性樹脂としては、例えば、サイテック社製の「サイメル」１１２３、１１２５、１１２８が挙げられる。

グリコールウリル樹脂及びその変性樹脂としては、例えば、サイテック社製の「サイメル」１１７０、１１７１、１１７４、１１７２、三和ケミカル社製の「ニカラック」MX-２７０が挙げられる。

尿素樹脂及びその変性樹脂としては、例えば、サイテック社製の「UFR」（登録商標）６５、３００、三和ケミカル社製の「ニカラック」MX-２９０が挙げられる。

[0407] [1-1-13] シランカップリング剤

本発明の感光性着色樹脂組成物には、基板との密着性を改善するため、シランカップリング剤を添加してもよい。シランカップリング剤の種類としては、エポキシ系、メタクリル系、アミノ系、イミダゾール系など種々の物が使用できるが、密着性向上の観点から、特にエポキシ系、イミダゾール系のシランカップリング剤が好ましい。

本発明の感光性着色樹脂組成物がシランカップリング剤を含有する場合、シランカップリング剤の含有量は、密着性の観点から、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、20質量%以下が好ましく、15質量%以下がより好ましい。

[0408] [1-1-14] 無機充填材

本発明の感光性着色樹脂組成物は、硬化物としての強度の向上と共に、アルカリ可溶性樹脂との適度な相互作用（マトリックス構造の形成）による塗膜の優れた垂直性とテーパー角の向上等を目的として、無機充填材を含有してもよい。

無機充填材としては、例えば、タルク、シリカ、アルミナ、硫酸バリウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、或いは、これらを各種シランカップリング剤により表面処理したものが挙げられる。

[0409] 無機充填材の平均粒子径としては、0.005～2 μm が好ましく、0.01～1 μm がより好ましい。本発明において、平均粒子径とは、ベックマン・コールター社製などのレーザ回折散乱粒度分布測定装置にて測定した値である。無機充填材のうち、特に、シリカゾル及びシリカゾル変性物は、分散安定性と共にテーパー角の向上効果に優れる傾向があり好ましい。本発明の感光性着色樹脂組成物が無機充填材を含む場合、無機充填材の含有量としては、解像性の観点から、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、また、80質量%以下が好ましく、70質量%以下がより好ましい。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物が無機充填材を

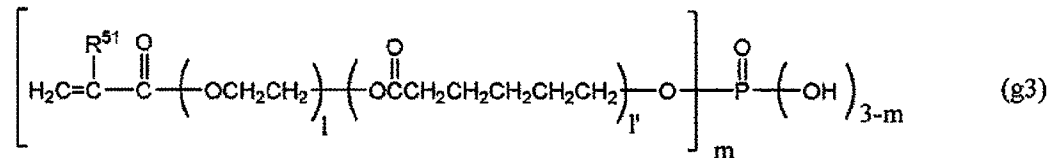
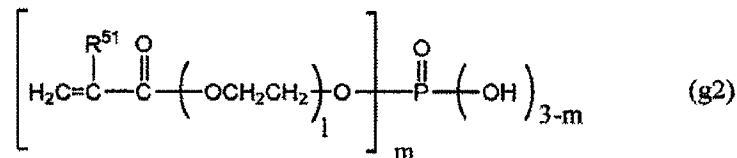
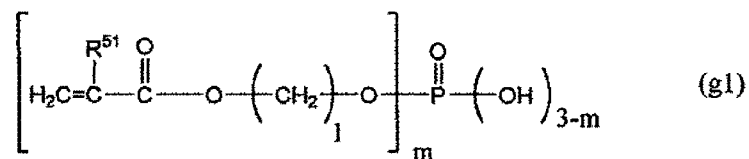
含む場合、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する含有割合は5～80質量%が好ましく、10～70質量%がより好ましい。

[0410] [1-1-15] 密着性向上剤

本発明の感光性着色樹脂組成物には、基板との密着性を付与する目的でリン酸系のエチレン性単量体を含有させてもよい。

リン酸系のエチレン性単量体としては、(メタ)アクリロイルオキシ基含有ホスフェート類が好ましく、下記一般式(g1)、(g2)、(g3)で表される化合物が好ましい。

[0411] [化52]



[0412] 式(g1)、(g2)、(g3)において、R⁵¹は水素原子又はメチル基を示し、1及び1'は1～10の整数、mは1、2又は3である。

[0413] リン酸系エチレン性単量体は、1種類を単独で用いても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

リン酸系エチレン性単量体用いる場合の含有割合は、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対して0.02質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましく、0.1質量%以上がさらに好ましく、0.2質量%以上が特に好ましく、また、4質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで基板との密着性の改善効果が十分となる傾向があり、一方上記上限値以下とすることで基板との密着性の悪化を抑制しやすい傾向

がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、感光性着色樹脂組成物がリン酸系エチレン性単量体を含む場合、感光性着色樹脂組成物の全固形分に対する含有割合は0.02～4質量%が好ましく、0.05～3質量%がより好ましく、0.1～2質量%がさらに好ましく、0.2～1質量%が特に好ましい。

[0414] [1-1-16] 溶剤

本発明の感光性着色樹脂組成物は、溶剤を含有し、前述の各成分を溶剤に溶解又は分散させた状態で使用されることが好ましい。溶剤としては、特に制限は無いが、例えば、以下に記載する有機溶剤が挙げられる。

[0415] 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プロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル、プロピレングリコール t -ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールメチルエーテルのようなグリコールモノアルキルエーテル類；

エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテルのようなグリコールジアルキルエーテル類；

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、エチレングリコールモノ-*n*-ブ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、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシ-1-ブチルアセテート、メトキシペンチルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテルアセテート、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、トリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トリエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートのようなグリコールアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 4-ブタンジオールジアセテート、1, 6-ヘキサノールジアセテートなどのグリコールジアセテート類；

シクロヘキサノールアセテートなどのアルキルアセテート類；

アミルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジアミルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジヘキシルエーテルのようなエーテル類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルアミルケトン、メチルイソアミルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、エチルアミルケトン、メチルブチルケトン、メチルヘキシルケトン、メチルノニルケトン、メトキシメチルペンタノンのようなケトン類；

メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、メトキシメチルペンタノール、グリセリン、ベンジルアルコールの

ような1価又は多価アルコール類；

n－ペンタン、n－オクタン、ジイソブチレン、n－ヘキサン、ヘキセン、イソブレン、ジペンテン、ドデカンのような脂肪族炭化水素類；

シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘキセン、ビスクロヘキシルのような脂環式炭化水素類；

ベンゼン、トルエン、キシレン、クメンのような芳香族炭化水素類；

アミルホルメート、エチルホルメート、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、メチルイソブチレート、エチルプロピオネート、プロピルプロピオネート、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、イソ酪酸メチル、エチルカプリレート、安息香酸エチル、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、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－メトキシプロピオン酸プロピル、3－メトキシプロピオン酸ブチル、 γ －ブチロラクトンのような鎖状又は環状エステル類；

3－メトキシプロピオン酸、3－エトキシプロピオン酸のようなアルコキシカルボン酸類；

ブチルクロライド、アミルクロライドのようなハロゲン化炭化水素類；

メトキシメチルペンタノンのようなエーテルケトン類；

アセトニトリル、ベンゾニトリルのようなニトリル類；

テトラヒドロフラン、ジメチルテトラヒドロフラン、ジメトキシテトラヒドロフランのようなテトラヒドロフラン類。

[0416] 市販の溶剤としては、例えば、ミネラルスピリット、バルソル#2、アプコ#18ソルベント、アプコシンナー、ソーカルソルベントNo. 1及びNo. 2、ソルベッソ#150、シェルTS28ソルベント、カルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、ジグライム（いずれも商品名）が挙げられる。

[0417] 溶剤は、感光性着色樹脂組成物中の各成分を溶解又は分散させることがで

きるもので、本発明の感光性着色樹脂組成物の使用方法に応じて選択される。塗布性の観点から、大気圧下における沸点が60～280℃の範囲の溶剤を選択することが好ましい。より好ましくは70℃以上、260℃以下の沸点をもつ溶剤であり、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシ-1-ブチルアセテートが好ましい。

[0418] 溶剤は1種を単独で若しくは2種以上を混合して使用することができる。

溶剤は、感光性着色樹脂組成物の全固形分の割合が、好ましくは10質量%以上、より好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上、特に好ましくは25質量%以上、また、好ましくは90質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下、特に好ましくは35質量%以下となるように使用されることが好ましい。前記下限値以上とすることで塗布ムラの発生を抑制できる傾向があり、また、前記上限値以下とすることで異物、ハジキ等の発生を抑制できる傾向がある。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、溶剤は、感光性着色樹脂組成物の全固形分の割合が、好ましくは10～90質量%、より好ましくは15～50質量%、さらに好ましくは20～40質量%、特に好ましくは25～35質量%となるように使用されることが好ましい。

[0419] [1-2] 感光性着色樹脂組成物の調製方法

本発明の感光性着色樹脂組成物は、上記の各成分を攪拌機で混合することにより調製され得る。

例えば、(d)着色剤として顔料等の溶剤不溶成分を含む場合には、予めペイントコンディショナー、サンドグライnder、ボールミル、ロールミル、ストーンミル、ジェットミル、ホモジナイザー等を用いて分散処理することが好ましい。分散処理により(d)着色剤が微粒子化されるため、感光性着色樹脂組成物の塗布特性が向上する。

[0420] 分散処理は、通常、(d)着色剤、溶剤、及び分散剤に加えて、分散助剤並びに(a)アルカリ可溶性樹脂の一部又は全部を併用した系にて行うこと

が好ましい（以下、分散処理に供する混合物、及び分散処理にて得られた組成物を「インク」又は「顔料分散液」と称することがある）。特に分散剤として高分子分散剤を用いると、得られたインク及び感光性着色樹脂組成物の経時の増粘が抑制される、言い換えれば、分散安定性に優れるので好ましい。

感光性着色樹脂組成物を製造する工程において、（d）着色剤、溶剤、及び分散剤を少なくとも含有する顔料分散液を製造することが好ましい。

顔料分散液に用いることができる（d）着色剤、溶剤、及び分散剤としては、それぞれ感光性着色樹脂組成物に用いることができるものとして記載したものを好ましく採用することができる。顔料分散液における（d）着色剤の各着色剤の含有割合としては、感光性着色樹脂組成物における含有割合として記載したものを好ましく採用することができる。

[0421] サンドグラインダーで（d）着色剤を分散させる場合には、0.1～8 mm程度の粒子径のガラスビーズ又はジルコニアビーズが好ましく用いられる。分散処理条件は、温度は0℃から100℃が好ましく、室温から80℃がより好ましい。分散時間は液の組成及び分散処理装置のサイズ等により適正時間が異なるため適宜調節する。感光性着色樹脂組成物の20度鏡面光沢度（JIS Z 8741）が50～300の範囲となるように、インキの光沢を制御することが分散の目安である。

[0422] インク中に分散した顔料の分散粒径は0.03～0.3 μmが好ましい。分散粒径は、例えば、動的光散乱法により測定される。動的光散乱（DLS）による分散粒径測定は、十分に希釈された感光性着色樹脂組成物（通常は希釈して、顔料濃度0.005～0.2質量％程度に調製する。但し、測定機器により推奨された濃度があれば、その濃度に従う。）に対して行い、25℃にて測定する。

分散処理により得られたインクは、感光性着色樹脂組成物中に含まれる、上記の他の成分と混合し、均一な溶液又は分散液とする。感光性着色樹脂組成物の製造工程においては、微細なゴミが液中に混じることがあるため、得

られた感光性着色樹脂組成物はフィルター等により濾過処理することが望ましい。

[0423] [2] 硬化物、隔壁及びその形成方法

本発明の感光性着色樹脂組成物を硬化させることで、本発明の硬化物を得ることができる。本発明の感光性着色樹脂組成物は、それ自身を隔壁材として隔壁を形成するために用いることができ、特に有機電界発光素子の有機層を区画するための隔壁を形成するために好適に用いることができる。

本発明の感光性着色樹脂組成物を用いて隔壁を形成する方法は特に限定されず、従来公知の方法を採用することができる。隔壁の形成方法としては、例えば、感光性着色樹脂組成物を、基板上に塗布し、感光性着色樹脂組成物層を形成する塗布工程と、感光性着色樹脂組成物層を露光する露光工程と、を含む方法が挙げられる。このようなバンクの形成方法としては、例えば、インクジェット法とフォトリソグラフィー法とが挙げられる。

[0424] インクジェット法では、溶剤による希釈等により粘度調整された感光性着色樹脂組成物をインクとして用い、所定の隔壁のパターンに沿ってインクジェット法によりインク液滴を基板上に吐出することで感光性着色樹脂組成物を基板上に塗布して未硬化の隔壁のパターンを形成する。そして、未硬化の隔壁のパターンを露光して、基板上に硬化した隔壁を形成する。未硬化の隔壁のパターンの露光は、マスクを用いないことの他は、後述するフォトリソグラフィー法における露光工程と同様に行われる。

[0425] フォトリソグラフィー法では、感光性着色樹脂組成物を、基板の隔壁が形成される領域全面に塗布して感光性着色樹脂組成物層を形成する。形成された感光性着色樹脂組成物層を、所定の隔壁のパターンに応じて露光した後、露光された感光性着色樹脂組成物層を現像して、基板上に隔壁が形成される。

[0426] フォトリソグラフィー法における、感光性着色樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程では、隔壁が形成されるべき基板上に、ロールコーター、リバースコーター、バーコーター等の接触転写型塗布装置やスピナー（回転式

塗布装置)、カーテンフローコーター等の非接触型塗布装置を用いて感光性着色樹脂組成物を塗布し、必要に応じて、乾燥により溶媒を除去して、感光性着色樹脂組成物層を形成する。

[0427] 露光工程では、ネガ型のマスクを利用して、感光性着色樹脂組成物に紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線を照射し、感光性着色樹脂組成物層をバンクのパターンに応じて部分的に露光する。露光には、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、カーボンアーク灯等の紫外線を発する光源を用いることができる。露光量は感光性着色樹脂組成物の組成によっても異なるが、例えば $10 \sim 400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 程度が好ましい。

[0428] 現像工程では、隔壁のパターンに応じて露光された感光性着色樹脂組成物層を現像液で現像することにより隔壁を形成する。現像方法は特に限定されず、例えば、浸漬法、スプレー法を用いることができる。現像液としては、例えば、ジメチルベンジルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機系の現像液や、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア、4級アンモニウム塩等の水溶液が挙げられる。現像液には、消泡剤や界面活性剤を添加することもできる。

[0429] 現像後の隔壁には、ポストバークを施して加熱硬化する。ポストバークは、 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ で $15 \sim 60$ 分間で行うことが好ましい。

[0430] 隔壁の形成に用いる基板は特に限定されず、例えば隔壁が形成された基板を用いて製造される有機電界発光素子の種類に合わせて適宜選択される。好適な基板の材料としては、ガラスや、各種の樹脂材料が挙げられる。樹脂材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、及びポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリカーボネート；ポリ(メタ)メタアクリル樹脂；ポリスルホン；ポリイミドが挙げられる。耐熱性に優れることからガラス、ポリイミドが好ましい。また、製造される有機電界発光素子の種類に応じて、隔壁が形成される基板の表面には、予めITOやZnO等の透明電極層を設けておいてもよい。

[0431] 本発明の隔壁の膜厚は0.1 μm 以上が好ましく、0.5 μm 以上がより好ましく、1 μm 以上がさらに好ましく、1.5 μm 以上が特に好ましく、また、10 μm 以下が好ましく、8 μm 以下がより好ましく、4 μm 以下がさらに好ましく、3 μm 以下がよりさらに好ましく、2 μm 以下が特に好ましい。前記下限値以上とすることで遮光性が向上する傾向があり、また、前記上限値以下とすることで密着性が向上する傾向がある。隔壁の膜厚は段差・表面粗さ・微細形状測定装置、走査型白色干渉顕微鏡、エリプソメーター、反射分光膜厚計、電子顕微鏡で測定される。上記の上限及び下限は任意に組み合わせることができる。例えば、0.1～10 μm が好ましく、0.1～8 μm がより好ましく、0.5～4 μm がさらに好ましく、1～3 μm がよりさらに好ましく、1.5～2 μm が特に好ましい。

[0432] [3] 画像表示装置

本発明の画像表示装置は、本発明の隔壁を備える。画像表示装置としては、画像や映像を表示する装置であれば特に限定されないが、例えば、液晶表示装置や有機EL表示装置が挙げられる。

本発明の画像表示装置は、例えば、「有機ELディスプレイ」（オーム社、平成16年8月20日発行、時任静士、安達千波矢、村田英幸著）に記載されているような方法で形成することができる。白色光を発光する有機電界発光素子とカラーフィルターとを組み合わせることで画像表示させてもよいし、RGB等の発光色の異なる有機電界発光素子を組み合わせることで画像表示させてもよい。

実施例

[0433] 合成例、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例で用いた感光性着色樹脂組成物の構成成分は次の通りである。

[0434] <合成例1：アルカリ可溶性樹脂－I>

DIC社製EPICLON HP7200HH（ジシクロペンタジエン・

フェノール重合物のポリグリシジルエーテル、重量平均分子量1000、エポキシ当量270) 155質量部、メタクリル酸49質量部、p-メトキシフェノール0.1質量部、トリフェニルホスフィン2.5質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート280質量部を反応容器に仕込み、100℃で酸価が3.0mg KOH/g以下になるまで加熱撹拌をした。酸価が目標に達するまで9時間を要した(酸価2.9mg KOH/g)。次いでさらにテトラヒドロ無水フタル酸77gを添加し、120℃で4時間反応させ、酸価100mg KOH/g、重量平均分子量3500のアルカリ可溶性樹脂-Iを得た。

アルカリ可溶性樹脂-Iは一般式(a2-1)で表わされる部分構造を有する。

[0435] <合成例2：アルカリ可溶性樹脂-I I>

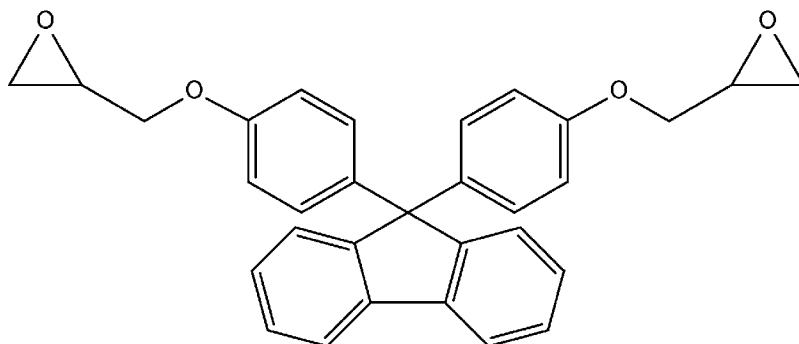
DIC社製EPICLON HP7200HH(ジシクロペンタジエン・フェノール重合物のポリグリシジルエーテル、重量平均分子量1000、エポキシ当量270) 155質量部、アクリル酸41質量部、p-メトキシフェノール0.1質量部、トリフェニルホスフィン2.5質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート270質量部を反応容器に仕込み、100℃で酸価が3.0mg KOH/g以下になるまで加熱撹拌をした。酸価が目標に達するまで9時間を要した(酸価2.9mg KOH/g)。次いでさらにテトラヒドロ無水フタル酸74gを添加し、120℃で4時間反応させ、酸価100mg KOH/g、重量平均分子量3500のアルカリ可溶性樹脂-I Iを得た。

アルカリ可溶性樹脂-I Iは一般式(a2-1)で表わされる部分構造を有する。

[0436] <合成例3：アルカリ可溶性樹脂-I V>

[0437]

[化53]



[0438] 上記構造式で表されるエポキシ化合物（エポキシ当量230）230質量部、アクリル酸72質量部、メトキシブチルアセテート300質量部、トリフェニルホスフィン5質量部、及びパラメトキシフェノール0.13質量部を、温度計、攪拌機、冷却管を取り付けたフラスコに入れ、攪拌しながら90℃で酸価が5mg KOH/g以下になるまで15時間反応させた。

次いで、ビフェニルテトラカルボン酸2無水物（BPDA）82.4質量部、テトラヒドロフタル酸無水物（THPA）30.4質量部、及びメトキシブチルアセテート120質量部を入れ、攪拌しながら105℃までゆっくり昇温し反応させ、固形分酸価110mg KOH/g、GPCで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）5200であるアルカリ可溶性樹脂－ⅠⅤを得た。

アルカリ可溶性樹脂－ⅠⅤはカルド骨格を有する。

[0439] <合成例4：光重合開始剤－Ⅰ>

[0440] （ジケトン体）

エチルカルバゾール（5g、25.61mmol）とオーナフトイルクロリド（5.13g、26.89mmol）を30mlのジクロロメタンに溶解し、氷水バスにて2℃に冷却して攪拌し、 $AlCl_3$ （3.41g、25.61mmol）を添加した。さらに室温にて3時間攪拌後、反応液にクロトノイルクロリド（2.81g、26.89mmol）の15mlジクロロメタン溶液を加え、 $AlCl_3$ （4.1g、30.73mmol）を添加し、さらに1時間30分攪拌した。反応液を氷水200mlにあげ、ジクロロメタ

ン 200 ml を添加し有機層を分液した。回収した有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、減圧下濃縮し、白色固体 (10 g) のジケトン体を得た。

[0441] (オキシム体)

ジケトン体 (3.00 g、7.19 mmol)、 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (1.09 g、15.81 mmol)、及び酢酸ナトリウム (1.23 g、15.08 mmol) を溶剤としてイソプロパノール 30 ml を用いて、3 時間還流した。

反応終了後、反応液を濃縮し、得られた残渣に酢酸エチル 30 ml を加え、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 30 ml、飽和食塩水 30 ml で洗浄、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。ろ過後、有機層を減圧下濃縮し、固体 1.82 g を得た。これをカラムクロマトグラフィーで精製し、淡黄色固体 2.22 g のオキシム体を得た。

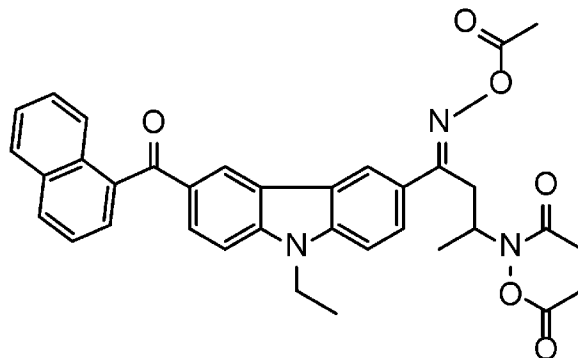
[0442] (オキシムエステル体)

オキシム体 (2.22 g、4.77 mmol) とアセチルクロリド (1.34 g、17.0 mmol) をジクロロメタン 20 ml に加えて 2℃ まで氷冷し、トリエチルアミン (1.77 g、17.5 mmol) を滴下して、そのまま 1 時間反応した。薄層クロマトグラフィーにより原料の消失を確認した後、水を加えて反応を停止した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 5 ml で 2 回、飽和食塩水 5 ml で 2 回洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、有機層を減圧下濃縮し、得られた残渣をカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/ヘキサン = 2/1) で精製して、0.79 g の淡黄色固体の光重合開始剤-Ⅰ (オキシムエステル体) を得た。

[0443] 光重合開始剤-Ⅰの構造は以下の通りである。

[0444]

[化54]



[0445] 以下の実施例及び比較例で用いた感光性着色樹脂組成物の構成成分は次の通りである。

[0446] <着色剤>

有機黒色顔料、BASF社製、Irgaphor（登録商標） Black S 0100 CF

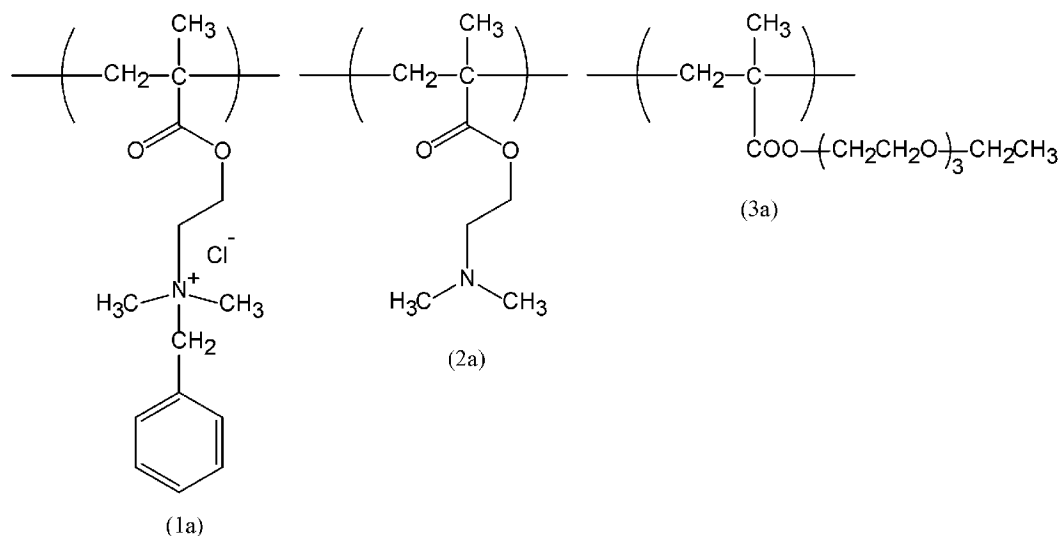
[0447] <分散剤－I>

側鎖に4級アンモニウム塩基及び3級アミノ基を有するAブロックと、4級アンモニウム塩基及び3級アミノ基を有さないBブロックからなる、アクリル系A－Bブロック共重合体。アミン価は70mg KOH/g。酸価は1mg KOH/g以下。

分散剤－IのAブロック中には、下記式（1a）及び（2a）の繰り返し単位が含まれ、Bブロック中には下記式（3a）の繰り返し単位が含まれる。分散剤－Iの全繰り返し単位に占める下記式（1a）、（2a）、及び（3a）の繰り返し単位の含有割合はそれぞれ11.1モル%、22.2モル%、6.7モル%である。

[0448]

[化55]



[0449] <溶剤>

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MB：3-メトキシブタノール

[0450] <アルカリ可溶性樹脂>

アルカリ可溶性樹脂-I：合成例1に記載の樹脂

アルカリ可溶性樹脂-II：合成例2に記載の樹脂

アルカリ可溶性樹脂-III：日本化薬社製「ZCR-1569H」（重量平均分子量（Mw）＝4500、固形分酸価＝98mg KOH/g）。部分構造としてビフェニル基を有する。

アルカリ可溶性樹脂-IV：合成例3に記載の樹脂

[0451] <エチレン性不飽和化合物>

DPHA-4OH：日本化薬社製「KAYARAD DPHA-4OH」（多官能アクリレート）

TMP-A：共栄社化学社製「ライトアクリレート TMP-A」（多官能アクリレート）

[0452] <光重合開始剤>

光重合開始剤-I：合成例4に記載の光重合開始剤

[0453] <界面活性剤>

BYK-330：ビックケミー社製 「BYK-330」

[0454] ＜顔料分散液 1～4 の調製＞

表 1 に記載の顔料、分散剤、アルカリ可溶性樹脂及び溶剤を、表 1 に記載の質量比となるように混合して混合液を得た。なお表 1 中の溶剤の配合割合には、分散剤及びアルカリ可溶性樹脂由来の溶剤の量も含まれる。

この混合液をペイントシェーカーにより 25～45℃の範囲で 3 時間分散処理を行った。ビーズとしては、0.5 mm φ のジルコニアビーズを用い、分散液の 2.5 倍の質量を加えた。分散終了後、フィルターによりビーズと分散液を分離して、顔料分散液 1～4 を調製した。

[0455] [表1]

			顔料分散液			
			1	2	3	4
配合割合(質量%)	顔料	有機黒色顔料	100	100	100	100
	分散剤 (固形分換算)	分散剤- I	24.1	24.1	24.1	24.1
	アルカリ可溶性樹脂 (固形分換算)	アルカリ可溶性樹脂- I	50			
		アルカリ可溶性樹脂- II		50		
		アルカリ可溶性樹脂- III			50	
		アルカリ可溶性樹脂- IV				50
	溶剤	PGMEA	557	557	557	557
		MB	139	139	139	139

[0456] ＜感光性着色樹脂組成物の調製＞

[実施例 1～5 及び比較例 1～3]

上記調製した顔料分散液 1～4 を用いて、全固形分に対する各成分の固形分の比率が表 2 の配合割合となるように各成分を加え、さらに全固形分の含有割合が 19 質量%となり、さらには溶剤中の比率が PGMEA/MB が 80/20 質量%となるように PGMEA と MB を加え、攪拌、溶解させて、感光性着色樹脂組成物である組成物 1～8 を調製した。

組成物 1～8 について、後述する方法で評価を行った。

[0457]

[表2]

		実施例					比較例		
		1	2	3	4	5	1	2	3
組成物		1	2	6	7	8	3	4	5
配合割合 (質量部)	顔料分散液1 (固形分換算値)	52.27		52.27	52.27			52.27	
	顔料分散液2 (固形分換算値)		52.27						
	顔料分散液3 (固形分換算値)						52.27		
	顔料分散液4 (固形分換算値)					52.27			52.27
	アルカリ 可溶性樹脂-I (固形分換算)			17.29	8.17	4.71		31.43	
	アルカリ 可溶性樹脂-IV (固形分換算)	31.43	31.43	14.14	23.26	26.72	31.43		31.43
	DPHA-40H (固形分換算)	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11
	TMP-A (固形分換算)	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11	6.11
	光重合開始剤-I (固形分換算)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
	BYK-330 (固形分換算)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
アルカリ可溶性樹脂 (a1)100質量部に対する アルカリ可溶性樹脂 (a2)の含有割合 (質量部)		48	48	228	100	11	0	-	0
評価値	粗度 (Å)	39 (A)	42 (A)	40 (A)	41 (A)	48 (A)	69 (B)	103 (C)	47 (A)
	現像形態	A	A	A	A	A	A	A	B

[0458] <粗度及び表面平滑性評価>

ガラス基板上の全面に膜厚 8 nm の ITO、膜厚 120 nm の銀、膜厚 10 nm の ITO がこの順で蒸着された電極基板の上に、感光性着色樹脂組成物を加熱硬化後の膜厚が 1.5 μm となるようにスピンコーターにて塗布し、1 分間減圧乾燥した後に、ホットプレートで 100℃にて 120 秒間乾燥した。得られた塗膜に、マスクを使用せず、波長 365 nm での強度が 45

mW/cm²である紫外線を用いて、露光量が40mJ/cm²となるよう全面露光処理を施した。

続いて、2.38質量%のTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）水溶液よりからなる現像液を用い、24℃において水圧0.05MPaのシャワー現像した後、純水にて現像を停止し、水洗スプレーにて洗浄した。シャワー現像時間は未露光部の塗膜が溶解除去される時間の2倍とした。

その後、当該基板をオープン中、230℃で30分間加熱硬化（キュア）させることで、粗度評価用基板を得た。

得られた基板の10μm×10μmの範囲の塗膜表面の算術平均表面粗さ（Sa）を日立ハイテクノロジー社製の走査型白色干渉顕微鏡 VS1530により測定し、Saを塗膜表面の粗度とした。また、以下の基準で表面平滑性の評価を行った。測定結果と評価結果を表2に示した。なお、測定モードはFocusモードとし、対物レンズの倍率は50倍、測定光の中心波長は520nmとした。Saは、表面形状曲面と平均面で囲まれた部分の体積を測定面積で割ったものであり、数値が小さいほど塗膜の表面平滑性が高いことを示す。

[0459] （表面平滑性の評価基準）

A：Saが50Å未満

B：Saが50Å以上、100Å未満

C：Saが100Å以上

[0460] ＜現像形態の評価＞

ガラス基板上の全面に膜厚8nmのITO、膜厚120nmの銀、膜厚10nmのITOがこの順で蒸着された電極基板の上に、感光性着色樹脂組成物を加熱硬化後の膜厚が1.5μmとなるようにスピコートにて塗布し、1分間減圧乾燥した後に、ホットプレートで100℃にて120秒間乾燥した。その後、2.38質量%のTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）水溶液よりからなる現像液を用い、24℃において水圧0.05MPaのシャワー現像を施した際の現像の様子を目視で観察し、以下の基準で評価

を行った。

[0461] (現像形態の評価基準)

A : 均一に溶解する。

B : 膜状の剥離が見られる。

[0462] <残渣の評価>

ガラス基板上の全面に膜厚 8 nm の ITO、膜厚 120 nm の銀、膜厚 10 nm の ITO がこの順で蒸着された電極基板の上に、感光性着色樹脂組成物を加熱硬化後の膜厚が 1.5 μ m となるようにスピコートにて塗布し、1 分間減圧乾燥した後に、ホットプレートで 100℃にて 120 秒間乾燥した。続いて、2.38 質量%の TMAH (水酸化テトラメチルアンモニウム) 水溶液よりからなる現像液を用い、24℃において水圧 0.05 MPa のシャワー現像した後、純水にて現像を停止し、水洗スプレーにて洗浄し、残渣評価用基板を得た。シャワー現像時間は未露光部の塗膜が溶解除去される時間の 2 倍とした。

得られた残渣評価用基板を、クリーニングクロスにエチルアルコールを染み込ませ、基板上をふき取った。その後白色灯下で、拭き取った部分と拭き取らない部分の境界部を観察した。

[0463] (残渣の評価基準)

A : 拭き取った部分と拭き取らない部分の境界がわからない。(すなわち現像後に ITO 上に残渣が生じない。)

B : 拭き取った部分と拭き取らない部分の境界線が目視で認識できる。

(すなわち現像後に ITO 上に残渣が生じている。)

組成物 1 にて残渣の評価を行ったところ、評価は A であった。

[0464] 表 2 に示した実施例 1～5 から明らかなように、アルカリ可溶性樹脂として、一般式 (a1-1) で表される部分構造を有するアルカリ可溶性樹脂 (a1) 及び一般式 (a1-2) で表される部分構造を有するアルカリ可溶性樹脂 (a2) を含有する感光性着色樹脂組成物を用いることで、現像形態と粗度に優れた硬化物を形成可能であることがわかる。

[0465] 実施例 1 ～ 5 と比較例 2 との比較から、アルカリ可溶性樹脂として、カルド骨格を有するアルカリ可溶性樹脂 (a 1) を含むことで塗膜の表面平滑性が向上する。これは、アルカリ可溶性樹脂 (a 1) は疎水性が高いため、現像時において塗膜の露光部分への現像液の浸透を抑制し、表面荒れによる表面平滑性の低下が抑制されるためであると考えられる。

一方、実施例 1 ～ 5 と比較例 3 との比較から、アルカリ可溶性樹脂として、アルカリ可溶性樹脂 (a 1) に加えて、一般式 (a 2 - 1) で表される部分構造を有するアルカリ可溶性樹脂 (a 2) を含むことで現像形態が良好となる。これは、アルカリ可溶性樹脂 (a 1) は疎水性が高すぎることから、単独では塗膜の未露光部分への現像液浸透が起こりづらく、均一な溶解が起こらないが、アルカリ可溶性樹脂 (a 2) を含むことで適度に塗膜の疎水性が調整されるため、現像形態が改善されることが考えられる。

また、実施例 1 ～ 5 と比較例 1、3 の比較から、現像形態改善のためアルカリ可溶性樹脂 (a 2) 以外の樹脂を用いて、アルカリ可溶性樹脂 (a 1) 比率を低下させると塗膜の表面平滑性が低下するが、アルカリ可溶性樹脂 (a 2) を用いて、アルカリ可溶性樹脂 (a 1) 比率を低下させると表面平滑性は維持できることがわかる。これは、アルカリ可溶性樹脂 (a 2) は、疎水性はアルカリ可溶性樹脂 (a 1) より低いものの、立体的にかさ高い部分構造を有するため、塗膜中の樹脂同士の凝集が抑制され、凝集物の溶解による表面平滑性の低下が生じないためだと考えられる。

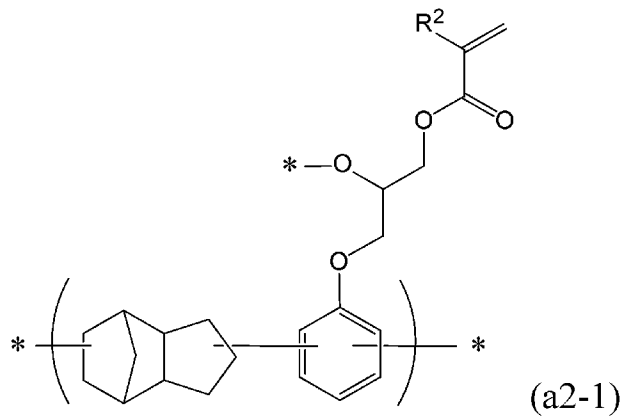
実施例 1、3、4 及び 5 の結果より、アルカリ可溶性樹脂 (a 1) 100 質量部に対する、アルカリ可溶性樹脂 (a 2) の含有割合が、5 ～ 300 質量部であれば、塗膜の表面平滑性と現像形態が良好となることがわかる。特に含有割合が 48 質量部の場合に、表面平滑性が最もよくなった。これは、塗膜の疎水性が適度であるため、塗膜の露光部分への現像液の過度な浸透を抑制しつつも、表面平滑性を悪化させる凝集物などを適度に溶解させるためであると考えられる。

請求の範囲

〔請求項1〕 (a) アルカリ可溶性樹脂、(b) 光重合開始剤、(c) エチレン性不飽和化合物及び(d) 着色剤を含有する感光性着色樹脂組成物であって、

前記(a) アルカリ可溶性樹脂が、カルド骨格を有するアルカリ可溶性樹脂(a1)、及び下記一般式(a2-1)で表される部分構造を有するアルカリ可溶性樹脂(a2)を含有することを特徴とする感光性着色樹脂組成物。

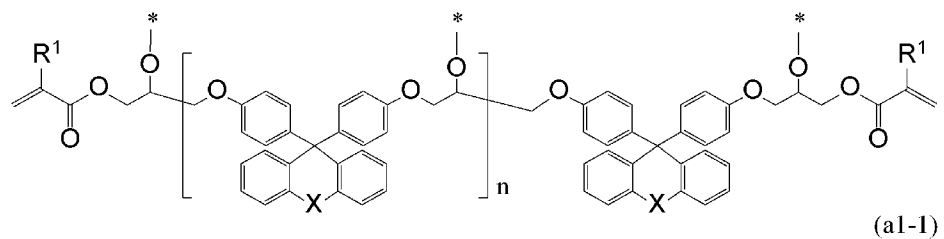
〔化1〕



(式(a2-1)中の R^2 は水素原子又はメチル基を表す。*は結合手を表す。)

〔請求項2〕 前記カルド骨格を有するアルカリ可溶性樹脂(a1)が、下記一般式(a1-1)で表される部分構造を有する請求項1に記載の感光性着色樹脂組成物。

〔化2〕



(式(a1-1)中のベンゼン環は、さらに任意の置換基により置換

されていてもよい。R¹は水素原子又はメチル基を表す。Xは、O、S、CO、又は直接結合を示す。nは0～4の整数を表し、*は結合手を表す。）

[請求項3] アルカリ可溶性樹脂（a 1）100質量部に対する、アルカリ可溶性樹脂（a 2）の含有割合が、5～300質量部である、請求項1又は2に記載の感光性着色樹脂組成物。

[請求項4] 前記（d）着色剤が、有機黒色顔料を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性着色樹脂組成物。

[請求項5] 溶剤を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性着色樹脂組成物。

[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性着色樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

[請求項7] 請求項6に記載の硬化物から形成される隔壁。

[請求項8] 請求項7に記載の隔壁を備える画像表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/018667

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/14(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **G03F 7/004**(2006.01)i; **G03F 7/027**(2006.01)i; **G02B 5/20**(2006.01)i
 FI: G03F7/027 515; G03F7/004 505; G02B5/20 101; C08F2/44 Z; C08F290/14

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)

C08F290/14; C08F2/44; G03F7/004; G03F7/027; G02B5/20

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)

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.
Y	WO 2006/121062 A1 (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 16 November 2006 (2006-11-16) claims, paragraphs [0024], [0035], [0039], [0108], [0115], example 14	1-8
Y	JP 2009-37234 A (NIPPON STEEL CHEM CO LTD) 19 February 2009 (2009-02-19) claims, examples	1-8
A	JP 2009-37003 A (ADEKA CORP) 19 February 2009 (2009-02-19) claims, examples	1-8
A	JP 2014-52599 A (TAMURA SEISAKUSHO CO LTD) 20 March 2014 (2014-03-20) claims, examples	1-8
A	JP 2017-15890 A (TAIYO HOLDINGS CO LTD) 19 January 2017 (2017-01-19) claims, examples	1-8
A	JP 2006-350153 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP) 28 December 2006 (2006-12-28) claims, examples	1-8

☐ 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

03 June 2022

Date of mailing of the international search report

28 June 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/018667

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2006/121062	A1	16 November 2006	CN	101006393	A	
				KR	10-2008-0003764	A	
JP	2009-37234	A	19 February 2009	KR	10-2009-0006021	A	
JP	2009-37003	A	19 February 2009	US	2010/0129753	A1	
				claims, examples			
				WO	2009/017064	A1	
				EP	2175320	A1	
				CN	101657759	A	
				KR	10-2010-0028020	A	
JP	2014-52599	A	20 March 2014	(Family: none)			
JP	2017-15890	A	19 January 2017	WO	2016/136755	A1	
				claims, examples			
				CN	107407882	A	
JP	2006-350153	A	28 December 2006	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 290/14(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i FI: G03F7/027 515; G03F7/004 505; G02B5/20 101; C08F2/44 Z; C08F290/14		
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）） C08F290/14; C08F2/44; G03F7/004; G03F7/027; G02B5/20 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 国際調査で利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
Y	WO 2006/121062 A1 (凸版印刷株式会社) 16.11.2006 (2006-11-16) 請求の範囲, 段落[0024], [0035], [0039], [0108], [0115], 実施例14	1-8
Y	JP 2009-37234 A (新日鐵化学株式会社) 19.02.2009 (2009-02-19) 特許請求の範囲, 実施例	1-8
A	JP 2009-37003 A (株式会社ADEKA) 19.02.2009 (2009-02-19) 特許請求の範囲, 実施例	1-8
A	JP 2014-52599 A (株式会社タムラ製作所) 20.03.2014 (2014-03-20) 特許請求の範囲, 実施例	1-8
A	JP 2017-15890 A (太陽ホールディングス株式会社) 19.01.2017 (2017-01-19) 特許請求の範囲, 実施例	1-8
A	JP 2006-350153 A (三菱化学株式会社) 28.12.2006 (2006-12-28) 特許請求の範囲, 実施例	1-8
☐ 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 03.06.2022		国際調査報告の発送日 28.06.2022
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） 高橋 純平 2C 4782 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/JP2022/018667

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2006/121062	A1	16.11.2006	CN	101006393	A	
				KR	10-2008-0003764	A	
JP	2009-37234	A	19.02.2009	KR	10-2009-0006021	A	
JP	2009-37003	A	19.02.2009	US	2010/0129753	A1	
				特許請求の範囲, 実施例			
				WO	2009/017064	A1	
				EP	2175320	A1	
				CN	101657759	A	
				KR	10-2010-0028020	A	
JP	2014-52599	A	20.03.2014	(ファミリーなし)			
JP	2017-15890	A	19.01.2017	WO	2016/136755	A1	
				特許請求の範囲, 実施例			
				CN	107407882	A	
JP	2006-350153	A	28.12.2006	(ファミリーなし)			