

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004408 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 20/32 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/025211

(22) 国際出願日: 2019年6月25日(25.06.2019)

(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 2018-121211 2018年6月26日(26.06.2018) JP

(71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 張 媛 ▲ 青 ▼ (ZHANG Yuanjing); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 塩田 大 (SHIOTA Dai); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 伊熊 直彦 (IKUMA Naohiko); 〒2110012 神奈川県川崎市

中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 引田 二郎 (HIKIDA Jiro); 〒2110012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

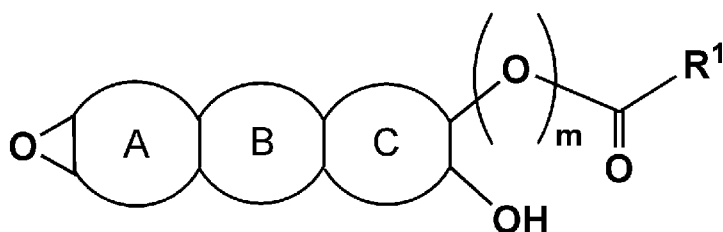
(74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

(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, JO, KE, KG, KH, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) Title: COMPOSITION, CURED PRODUCT, PATTERN-FORMING METHOD, COMPOUND, POLYMER, AND METHOD FOR PRODUCING COMPOUND

(54) 発明の名称: 組成物、硬化物、パターン形成方法、化合物、重合体、及び化合物の製造方法



(1)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a composition that can form a cured product with excellent heat resistance, a cured product of said composition, a pattern-forming method using said composition, a compound and polymer that may be including in said composition, and a method for producing said compound. This composition contains at least one substance selected from the group consisting of: a compound represented by general formula (1); and a polymer containing constituent elements derived from the compound represented by general formula (1). (In general formula (1), ring A represents a ring containing a 5- or 6-membered alicycle that condenses with ring B, ring B represents an alicycle that includes a crosslinkable group that condenses with ring A and ring C and that crosslinks within ring B, ring C represents a ring that includes a 5- or 6-membered alicycle that condenses with ring B, the group represented by -CO-R¹ represents an acyl group which may or may not have an ethylenic double bond, m represents 0 or 1, and rings A, B and C may or may not have substituents.)

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)）

(57) 要約：耐熱性に優れる硬化物を形成し得る組成物、該組成物の硬化物、該組成物を用いたパターン形成方法、該組成物に含み得る化合物及び重合体、並びに該化合物の製造方法を提供すること。下記一般式（1）で表される化合物及び下記一般式（1）で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体よりなる群から選択される少なくとも1つを含む組成物。（上記一般式（1）中、環Aは、環Bと縮合する5又は6員脂環を含む環を表し、環Bは、環A及びCと縮合し、環B内を橋架けする架橋基を含む脂環を表し、環Cは、環Bと縮合する5又は6員脂環を含む環を表し、 $-CO-R^1$ で表される基はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよいアシル基を表し、mは0又は1を表し、環A、B及びCは置換基を有していてもいなくてもよい。）

明 細 書

発明の名称：

組成物、硬化物、パターン形成方法、化合物、重合体、及び化合物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、組成物、該組成物の硬化物、該組成物を用いたパターン形成方法、該組成物に含み得る化合物及び重合体、並びに該化合物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 脂環式エポキシ基を有する（メタ）アタリレート（脂環式エポキシ基を有する不飽和カルボン酸エステル化合物）は、一般にコーティング、インキ、接着剤、シーラント等の分野において有用な化合物であり、特に脂環式構造と共にエポキシ基を含有する（メタ）アタリレートから得られる重合体、硬化物等は、耐候性に優れ、屋外での使用に適した特性を有する。これは、一般に、脂環式構造中に存在するエポキシ基の開環反応性、（メタ）アタリレート構造中のラジカル重合性二重結合の反応性等によって、該重合体、硬化物等が所定の性能を発揮するためである。

[0003] 現在、分子中にエポキシ基を有する不飽和カルボン酸エステルとしては、例えば、グリシジルメタタリレート、1-メチル-1,2-エポキシエチルメタタリレート等の末端エポキシ基含有（メタ）アタリレート；3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアタリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタタリレート等の脂環式エポキシ基を有する（メタ）アタリレート等が知られている。また、特許文献1には、分子中にエポキシ基を有するβ-ヒドロキシアクリレート化合物が開示されている。

[0004] また、特許文献2には、感放射線性樹脂として用いた場合に、溶剤溶解性に優れるとともに、透明性、耐熱性、耐エッチング性、平坦性及び現像性を有する高性能の皮膜を形成でき、かつ保存安定性が高い樹脂組成物の提供を

目的として 3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン骨格含有不飽和カルボン酸エステルが開示されているが、耐熱性になお改善の余地があった。

[0005] 一方、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品においては、その劣化、損傷等を防止するための保護膜、層状に配置される配線の間を絶縁するために設ける層間絶縁膜、素子表面を平坦化するための平坦膜、電氣的絶縁を保つための絶縁膜等が設けられており、それらを形成するために使用される感光性樹脂組成物としては、高い透明性及び現像性も要求される。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭 6 1 - 2 6 3 9 6 8 号公報

特許文献2：国際公開第 2 0 0 6 - 0 5 9 5 6 4 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、耐熱性に優れる硬化物を形成し得る組成物、該組成物の硬化物、該組成物を用いたパターン形成方法、該組成物に含み得る化合物及び重合体、並びに該化合物の製造方法の提供を目的とする。

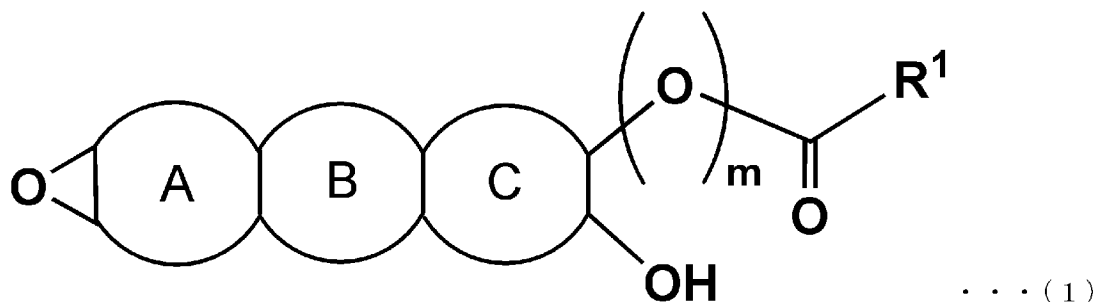
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、分子内水素結合を形成し得る特定構造の脂環式エポキシ化合物を含む組成物により耐熱性に優れる硬化物を形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明の第 1 の態様は、

下記一般式 (1) で表される化合物及び下記一般式 (1) で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体よりなる群から選択される少なくとも 1 つを含む組成物である。

[化1]



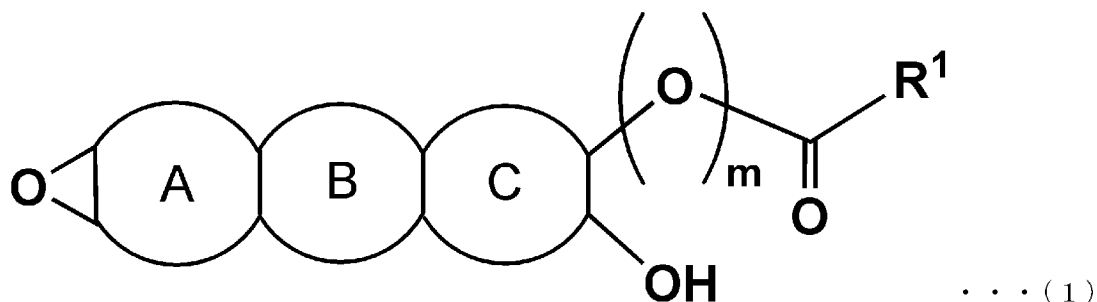
(上記一般式 (1) 中、環 A は、環 B と縮合する 5 又は 6 員脂環を含む環を表し、環 B は、環 A 及び C と縮合し、環 B 内を橋架けする架橋基を含む脂環を表し、環 C は、環 B と縮合する 5 又は 6 員脂環を含む環を表し、 $-CO-R^1$ で表される基はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよいアシル基を表し、 m は 0 又は 1 を表し、環 A、B 及び C は置換基を有していてもいなくてもよい。)

[0010] 本発明の第 2 の態様は、第 1 の態様の組成物の硬化物である。

本発明の第 3 の態様は、第 1 の態様の組成物を用いるパターン形成方法である。

本発明の第 4 の態様は、下記一般式 (1) で表される化合物である。

[化2]



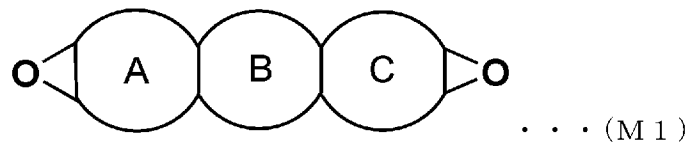
(上記一般式 (1) 中、環 A は、環 B と縮合する 5 又は 6 員脂環を含む環を表し、環 B は、環 A 及び C と縮合し、環 B 内を橋架けする架橋基を含む脂環

を表し、環Cは、環Bと縮合する5又は6員脂環を含む環を表し、 $-CO-R^1$ で表される基はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよいアシル基を表し、mは0又は1を表し、環A、B及びCは置換基を有していてもいなくてもよい。)

[0011] 本発明の第5の態様は、第4の態様の化合物に由来する構成単位を含む重合体である。

本発明の第6の態様は、下記一般式(M1)で表される化合物と、下記一般式(M2)で表されるカルボン酸又はニトリルとを反応させることを含む、第4の態様の化合物の製造方法である。

[化3]



(上記一般式(M1)中、環Aは、環Bと縮合する5又は6員脂環を含む環を表し、環Bは、環A及びCと縮合し、環B内を橋架けする架橋基を含む脂環を表し、環Cは、環Bと縮合する5又は6員脂環を含む環を表し、環A、B及びCは置換基を有していてもいなくてもよい。)



(上記一般式(M2)中、 R^1 はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい、アルキル基又は芳香族基を表し、Xはカルボキシル基又はシアノ基を表す。)

発明の効果

[0012] 本発明によれば、耐熱性に優れる硬化物を形成し得る組成物、該組成物の硬化物、該組成物を用いたパターン形成方法、該組成物に含み得る化合物及び重合体、並びに該化合物の製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の実施態様について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施態様に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

また、本明細書において、「～」は特に断りがなければ以上から以下を表す。

[0014] <組成物>

第1の態様に係る組成物は、上記一般式(1)で表される化合物及び上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体よりなる群から選択される少なくとも1つを含む。

[0015] 第1の態様に係る組成物は、加熱により硬化する熱硬化性組成物であってもよいし、熱硬化性組成物でなくてもよい。

第1の態様に係る組成物が熱硬化性組成物である場合、第1の態様に係る組成物は、必要に応じて、硬化剤、硬化促進剤、脱水縮合剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、離型剤、可塑剤、充填材、及び強化材等の、添加剤、強化材等を含んでいてもよい。

[0016] また、第1の態様に係る組成物は感放射線性組成物であってもよいし、感放射線性組成物でなくてもよく、第1の態様に係る組成物が感放射線性組成物である場合、露光により現像液に対して不溶化するネガ型の感放射線性組成物であってもよく、露光により現像液に対して可溶化するポジ型の感放射線性組成物であってもよい。

[0017] <上記一般式(1)で表される化合物>

第1の態様に係る組成物は、上記一般式(1)で表される化合物を含み得る。

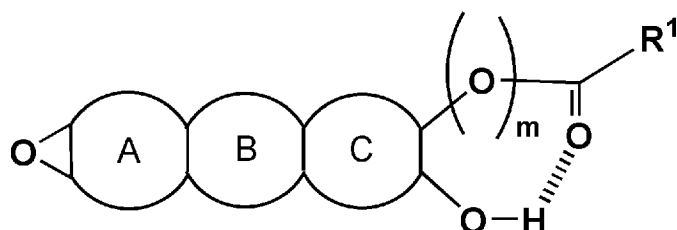
また、第4の態様に係る化合物は上記一般式(1)で表される化合物である。

上記一般式(1)で表される化合物及びそれを含み得る組成物の耐熱性が優れる理由は以下のように考えられる。

上記一般式(1)で表される化合物は、下記のように水酸基の水素原子と

、カルボニル基の酸素原子とが分子内水素結合を形成し得る。

[化4]



その結果、上記一般式（１）で表される化合物、及びそれを含む組成物は、耐熱性に優れる。

[0018] 上記一般式（１）中、環Ａは、環Ｂと縮合する５又は６員脂環を含む環を表し、環Ｂは、環Ａ及びＣと縮合し、環Ｂ内を橋架けする架橋基を含む脂環を表し、環Ｃは、環Ｂと縮合する５又は６員脂環を含む環を表し、環Ａ、Ｂ及びＣは置換基を有していてもいなくてもよい。

[0019] 環Ａは、環Ｂと同様の環Ａ内を橋架けする架橋基を含んでいてもいなくてもよく、製造時のエポキシ基（オキシラン環）開環反応の選択性の観点から６員脂環が好ましい。

環Ｃは、環Ｂと同様の環Ｃ内を橋架けする架橋基を含んでいてもいなくてもよく、製造時のエポキシ基開環反応の選択性の観点から５員脂環が好ましい。

[0020] 環Ｂは、環Ｂ内を橋架けする架橋基を有することにより耐熱性に寄与し得る。

環Ｂは、上記架橋基を含む５員以上８員以下の脂環が挙げられ、上記架橋基を含む６又は７員環の脂環が好ましく、上記架橋基を含む６員環の脂環がより好ましい。

環Ｂ内を橋架けする上記架橋基としては、炭素原子数１以上５以下（好ましくは炭素原子数１以上３以下、より好ましくは炭素原子数１又は２）の２価の基が挙げられる。上記架橋基としては、アルキレン基、エーテル結合（—Ｏ—）、チオエーテル結合（—Ｓ—）、ケト基（—ＣＯ—）又はそれらの

少なくとも2つを組み合わせた2価の基が好ましく、アルキレン基、エーテル結合、チオエーテル結合又はそれらの少なくとも2つを組み合わせた2価の基がより好ましく、アルキレン基、エーテル結合、チオエーテル結合又はそれらの少なくとも2つを組み合わせた2価の基が更に好ましく、アルキレン基、エーテル結合又はチオエーテル結合が特に好ましく、アルキレン基が最も好ましい。

[0021] 上記アルキレン基としては、置換基を有していてもよい炭素原子数1以上5以下（好ましくは炭素原子数1以上3以下、より好ましくは炭素原子数1又は2）のアルキレン基が挙げられる。アルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基等が挙げられ、メチレン基、エチレン基又はプロピレン基が好ましく、メチレン基又はエチレン基がより好ましい。

[0022] 上記アルキレン基が有していてもよい置換基、環A、B及びCが有していてもよい置換基としては、ハロゲン原子又は有機基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子又はヨウ素原子が挙げられる。

有機基としては、炭素原子数1以上10以下の有機基が挙げられる。有機基の好適な例としては、アルキル基、アルコキシ基等が挙げられる。

上記アルキル基としては、炭素原子数1以上10以下のアルキル基が挙げられる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等が挙げられ、炭素原子数1以上4以下のアルキル基が好ましい。

アルキル基は、置換基を有していてもよい。アルキル基が置換基を有するとき、当該置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。

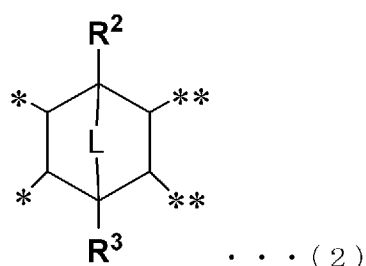
[0023] アルコキシ基としては、炭素原子数1以上10以下のアルコキシ基が挙げられる。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基等が挙げられ、

炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基が好ましい。

アルコキシ基は、置換基を有していてもよい。アルコキシ基が置換基を有するとき、当該置換基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基等が挙げられる。

[0024] 上記環 B としては、下記一般式 (2) で表される環が好ましい。

[化5]



(上記一般式 (2) 中、L は上記架橋基を表し、上記架橋基が、アルキレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、ケト基又はそれらの少なくとも 2 つを組み合わせた 2 価の基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、* は環 A との結合手を表し、** は環 C との結合手を表す。)

[0025] L に係る上記架橋基の具体例及び好ましい例としては上述の通りである。

R^2 及び R^3 に係るハロゲン原子及び有機基の具体例及び好ましい例としては、「上記アルキレン基が有していてもよい置換基、環 A、B 及び C が有していてもよい置換基」として上述したハロゲン原子又は有機基の具体例及び好ましい例が挙げられる。 R^2 及び R^3 としては、水素原子、ハロゲン原子又はアルキル基が好ましく、水素原子がより好ましい。

[0026] $-\text{CO}-\text{R}^1$ で表される基としては、重合可能なエチレン性二重結合を含んでも含んでいなくてもよい炭素原子数 2 以上 15 以下（好ましくは炭素原子数 2 以上 13 以下、より好ましくは炭素原子数 2 以上 7 以下）の脂肪族若しくは芳香族アシル基が挙げられる。 $-\text{CO}-\text{R}^1$ で表される基としては、エチレン性二重結合を含んでも含んでいなくてもよい脂肪族アシル基が

好ましく、エチレン性二重結合を含んでいる脂肪族アシル基がより好ましい。

[0027] エチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい脂肪族アシル基としては、エチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい炭素原子数2以上15以下（好ましくは炭素原子数2以上10以下、より好ましくは炭素原子数2以上6以下）の直鎖状、分岐状若しくは環状の脂肪族アシル基が挙げられ、エチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい直鎖状若しくは分岐状の脂肪族アシル基が好ましい。

エチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい直鎖状、分岐状若しくは環状の脂肪族アシル基としては、エチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい、アセチル基、プロピオニル基、*n*-ブタノイル基、イソブタノイル基、*n*-ペンタノイル基、イソペンタノイル基、*tert*-ペンタノイル基、ヘキサノイル基、シクロヘキシルカルボニル基等が挙げられる。

[0028] 芳香族アシル基としては、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

[0029] R^1 は、エチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい、炭素原子数1以上12以下（好ましくは炭素原子数1以上6以下）の直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基又は芳香族基が好ましい。

[0030] エチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい、直鎖状、分岐状若しくは環状のアルキル基としては、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、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ビニル基、アリル基（2-プロペニル基）、3-ブテニル基等が挙げられる。

芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

[0031] 上記一般式（1）で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体を形成し得る観点から、 $-CO-R^1$ で表される基は、エチレン性二重結合を有しているアシル基であることが好ましい。

上記エチレン性二重結合を有しているアシル基としては、アクリロイル基

、メタクリロイル基（以下、単に「（メタ）アクリロイル基」ともいう。）が好ましい。—CO—R¹で表されるアシル基は、重合性付与の観点から、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

[0032] また、—CO—R¹で表される基がエチレン性二重結合を有していないアシル基であっても、上記一般式（１）で表される化合物は、耐熱性を向上させ得る添加剤ないしフィラーとして第１の態様に係る組成物に含有させ得る。

[0033] mは１が好ましい。

[0034] 上記一般式（１）で表される化合物が、下記一般式（３）又は（４）で表される化合物であることが好ましい。

[化6]



（上記一般式（３）及び式（４）中、環Bは、環B内を橋架けする上記架橋基を含む脂環を表し、—CO—R¹¹で表される基はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよいアシル基を表し、R¹²は、単結合又は—CHR¹⁶—で表される２価の基を表し、R¹²が単結合である場合、R¹³及びR¹⁴、又はR¹⁴及びR¹⁵が、互いに結合してオキシラン環（エポキシ基）を形成し、R¹²が—CHR¹⁶—で表される２価の基である場合、R¹³及びR¹⁴、R¹⁴及びR¹⁵、又はR¹⁵及びR¹⁶が、互いに結合してオキシラン環を形成し、R¹³～R¹⁶のうちオキシラン環を形成していない基は、水素原子を表す。）

[0035] 上記一般式（３）及び式（４）中、環Bの具体例及び好ましい例としては、上記一般式（１）における環Bの具体例及び好ましい例と同様の脂環が挙げられ、環Bが上記一般式（２）で表される環が好ましい。

[0036] —CO—R¹¹で表される基の具体例及び好ましい例としては、上述した—

$\text{CO}-\text{R}^1$ で表される基の具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられ、 $\text{CO}-\text{R}^{11}$ で表されるアシル基は、重合性付与の観点から、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

R^{11} の具体例及び好ましい例としては、上述した R^1 の具体例及び好ましい例と同様のものが挙げられる。

[0037] R^{12} は、 $-\text{CHR}^{16}-$ で表される2価の基が好ましく、 R^{12} が $-\text{CHR}^{16}-$ で表される2価の基であり、 R^{13} 及び R^{14} 、 R^{14} 及び R^{15} 、又は R^{15} 及び R^{16} が、互いに結合してオキシラン環を形成し、 $\text{R}^{13}\sim\text{R}^{16}$ のうちオキシラン環を形成していない基は、水素原子を表すことがより好ましい。

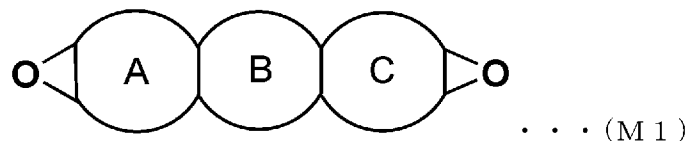
[0038] 第1の態様に係る組成物における、上記一般式(1)で表される化合物の含有量としては特に制限はないが、第1の態様に係る(溶剤を除く)組成物全体に対して、100質量%であってもよく、好ましくは、1質量%以上80質量%以下であり、5質量%以上70質量%以下であることがより好ましく、7質量%以上60質量%以下であることが更に好ましい。

[0039] (上記一般式(1)で表される化合物の製造方法)

また、第6の態様に係る製造方法は、上記一般式(1)で表される化合物の製造方法である。

第6の態様に係る上記一般式(1)で表される化合物の製造方法としては、下記一般式(M1)で表される化合物と、下記一般式(M2)で表されるカルボン酸又はニトリルとを反応させることを含む。下記一般式(M2)で表されるカルボン酸を用いる場合、上記一般式(1)で表され、 m が1である化合物を製造し得る。下記一般式(M2)で表されるニトリルを用いる場合、上記一般式(1)で表され、 m が0である化合物を製造し得る。

[化7]



(上記一般式 (M1) 中、環Aは、環Bと縮合する5又は6員脂環を含む環を表し、環Bは、環A及びCと縮合し、環B内を橋架けする架橋基を含む脂環を表し、環Cは、環Bと縮合する5又は6員脂環を含む環を表し、環A、B及びCは置換基を有していてもいなくてもよい。)



(上記一般式 (M2) 中、 R^1 はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい、アルキル基又は芳香族基を表し、Xはカルボキシル基又はシアノ基を表す。)

[0040] 上記一般式 (M1) で表される化合物と、上記一般式 (M2) で表されるカルボン酸との上記反応は酸性条件下で行うこともできるが、塩基性条件下で行うことが好ましい。塩基性条件下は、不活性溶剤中で塩基性条件下にしてもよいし、塩基性溶媒（例えば、ピリジン等）により塩基性条件下にしてもよい。具体的には、例えば、トリエチルアミン等のアルキルアミン等を用いた塩基性条件下において反応を行うことができる。

また、第4級アンモニウムハライド等（例えば、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド）の相間移動触媒の存在下、上記一般式 (M1) で表される化合物と、上記一般式 (M2) で表されるカルボン酸との上記反応を行ってもよい。

[0041] 上記一般式 (M1) で表される化合物と、上記一般式 (M2) で表されるニトリルとの上記反応は不活性溶剤中、又はアセトニトリル等のニトリル系

溶剤中、 $\text{Yb}(\text{OTf})_3$ 等のルイス酸触媒、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウム(III)クロリド等のチタノセン触媒の存在下にて反応を行うことができる(A. Fernandez-Mateosら、「Titanocene-Promoted Intermolecular Couplings of Epoxides with Nitriles. An Easy Access to β -Hydroxyketones」J. Org. Chem., 2009, 74(10), pp3913-3918、特表2008-505120号公報の段落0137)。

[0042] 反応温度としては -50°C 以上溶媒の沸点以下程度が好ましく、室温以上 100°C 以下がさらに好ましい。

[0043] また、上記一般式(M1)で表される化合物と上記一般式(M2)で表されるカルボン酸又はニトリルとの割合(モル比)としては特に制限はないが $80/20 \sim 20/80$ であることが好ましく、 $70/30 \sim 30/70$ であることがより好ましい。

また、反応液中の上記一般式(M1)で表される化合物及び上記一般式(M2)で表されるカルボン酸又はニトリルの合計の濃度としては、通常、 0.001 モル/L以上 6 モル/L以下であり、好ましくは 0.005 モル/L以上 4 モル/L以下、更に好ましくは 0.01 モル/L以上 3 モル/L以下であってもよい。

[0044] 上記第4級アンモニウム塩の使用量は、上記一般式(M1)で表される化合物に対して、 0.001 モル倍以上 5 モル倍以下の範囲が好ましく、より好ましくは 0.005 モル倍以上 1 モル倍以下の範囲、更に好ましくは 0.01 モル倍以上 0.1 モル倍以下の範囲である。

[0045] ここで、上記反応は溶剤を用いてもよく、用い得る溶剤としては種々用いることができるが、例えば、アセトニトリル等のニトリル系溶剤、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素系溶剤、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等のグリコール系溶剤、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テト

ラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール系溶剤から選ばれる1種以上を用いることができる。

[0046] <上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体>

第1の態様に係る組成物は、上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体を含むことができ、特に、上記一般式(1)における $-CO-R^1$ で表される基が重合可能なエチレン性二重結合を有するアシル基である場合、上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体を形成するために好適である。

なお、本明細書中において用いられる「一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位」の用語は、上記重合体を構成するユニットを指すものであり、重合体を重合する際のモノマー(上記一般式(1)で表される化合物)のモル数に応じ、その構成単位のモル%を定義することができる。

また、第5の態様に係る重合体は、上記一般式(1)で表されるに由来する構成単位を含む重合体であり、特に、上記一般式(1)における $-CO-R^1$ で表される基が重合可能なエチレン性二重結合を有するアシル基である場合、上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体を形成するために好適である。

上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位は、熱又は放射線により硬化性を付与するエポキシ基を有することから重合体をアルカリ不溶性にし得る構造を有するので、上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体はアルカリ可溶性樹脂であってもよい。

上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位は、例えば、上記一般式(1)における $-CO-R^1$ で表される基が重合可能なエチレン性二重結合を有するアシル基である場合、酸の作用により分解してカルボキシルイオンを形成し得る構造を有することから、上記一般式(1)で表される化合

物に由来する構成単位を含む重合体は酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂であってもよい。

上記一般式（１）で表される化合物に由来する構成単位の重合体に占める割合は特に制限はないが、全モノマー単位に対して５質量％以上９０質量％以下であることが好ましく、１０質量％以上８５質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以上８０質量％以下であることが更に好ましい。

[0047] 上記一般式（１）で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体の製造法としても、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の重合法も特に限定されない。また、ランダム、ブロック、グラフト構造等、重合体の構造も特に限定されるものではない。

[0048] なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸とメタクリル酸との両方を意味する。同様に、「（メタ）アクリレート」は、アクリレートとメタクリレートとの両方を意味する。

また、本明細書においてアルカリ可溶性樹脂とは、樹脂濃度２０質量％の樹脂溶液（溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）により、膜厚１μmの樹脂膜を基板上に形成し、２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）水溶液に１分間浸漬した際に、膜厚０．０１μm以上溶解するものをいう。

[0049] 上記一般式（１）で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体は、重合体にアルカリ可溶性を付与するアルカリ可溶性基を有する構成単位を含んでいてもよい。

アルカリ可溶性基を有する構成単位はアルカリ可溶性基を有する重合性不飽和化合物（a）を共重合に付することにより重合体中に導入できる。

上記アルカリ可溶性基としては、レジストの分野で通常用いられる基であればよく、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基等が挙げられる。アルカリ可溶性基を有する重合性不飽和化合物（a）の代表的な例として、不飽和カルボン酸又はその酸無水物、ヒドロキシスチレン又はその誘導体等が挙げられるが、これらに限定されない。これらのなかでも、特に不飽和力

ルボン酸又はその酸無水物が好ましい。

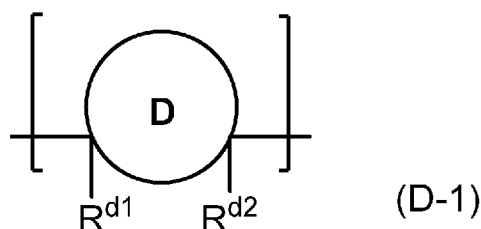
[0050] 不飽和カルボン酸又はその酸無水物として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等の α , β -不飽和カルボン酸及びその酸無水物（無水マレイン酸、無水イタコン酸等）が例示される。これらのなかでも、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。アルカリ可溶性基を有する重合性不飽和化合物（a）は単独で又は2以上を組み合わせ使用できる。

[0051] アルカリ可溶性基を有する構成単位の共重合体に占める割合は、用いるモノマーの種類、ネガ型組成物又はポジ型組成物によっても異なり特に制限はないが、通常、共重合体を構成する全モノマー単位に対して10質量%以上50質量%以下であり、好ましくは12質量%以上40質量%以下、さらに好ましくは14質量%以上30質量%以下である。

[0052] 上記一般式（1）で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体は、形成される膜に硬度を付与する観点とともに、共重合反応を円滑化する観点から、N-置換マレイミドに由来する構成単位等の主鎖に環構造を有する構成単位を含んでいてもよい。

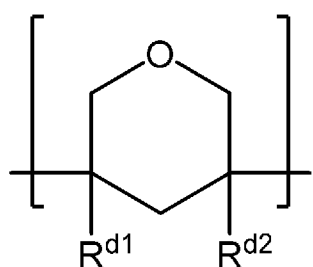
主鎖に環構造を有する構成単位として、下記式（D-1）で表される構成単位（以下、「構成単位（D1d）」ともいう。）及びマレイミド由来の構成単位（以下、「構成単位（D2d）」ともいう。）を挙げることができる。主鎖に環構造を有する構成単位（D1d）を含有する場合、耐熱性が向上する。

[0053] [化8]

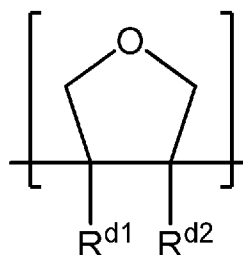


[0054] 式 (D-1) 中、環 D は、1 個の酸素原子を環構成原子として有する炭素原子数 4 以上 6 以下の飽和脂肪族環式基である。環 D は、好ましくは、1 個の酸素原子を環構成原子として有する炭素原子数 4 又は 5 の飽和脂肪族環式基であり、より好ましくは、テトラヒドロフラン環又はテトラヒドロピラン環であり、さらに好ましくは、下記式 (D-3) で表される構成単位 (以下、「構成単位 (D 1 d 1)」ともいう。) におけるテトラヒドロピラン環又は下記式 (D-4) で表される構成単位 (以下、「構成単位 (D 1 d 2)」ともいう。) におけるテトラヒドロフラン環である。

[化9]



(D-3)



(D-4)

[0055] 上記式 (D-1)、式 (D-3) 及び式 (D-4) において、 R^{d1} 及び R^{d2} はそれぞれ独立に水素原子又は $-COOR^d$ であり、 R^d はそれぞれ独立に水素原子又は置換基を有していてもよい炭素原子数 1 以上 25 以下の炭化水素基である。 R^{d1} 及び R^{d2} は、 $-COOR^d$ であることが好ましい。上記式 (D-1) で表される構成単位を含有するポリマー (ポリマー (D 1)) を構成する 1 つの主鎖が複数個の環 D を含有する場合、各環 D に結合する $-COOR^d$ はそれぞれ独立であり、 $-COOR^d$ として同一又は異なる基が各環 D に結合していてもよい。

[0056] R^{d1} 及び R^{d2} で表される置換基を有していてもよい炭素原子数 1 以上 25 以下の炭化水素基としては、特に制限はない。炭化水素基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、tert-ブチル、tert-アミル、ステアリル、ラウリル、2-エチルヘキシル等の直鎖状又は分岐状のアルキル基；フェニル等のアリール基；

シクロヘキシル、*tert*-ブチルシクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、トリシクロデカニル、イソボルニル、アダマンチル、2-メチル-2-アダマンチル等の脂環式基；1-メトキシエチル、1-エトキシエチル等のアルコキシで置換されたアルキル基；ベンジル等のアリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。

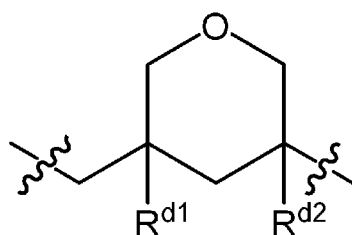
[0057] R^{d1} 及び R^{d2} が炭化水素基である場合、炭化水素基の炭素原子数は8以下が好ましい。炭素原子数が8以下の炭化水素基としては、酸又は熱で脱離しにくいことから、炭化水素基が有する末端の結合手が、1級炭素原子又は2級炭素原子と結合している炭化水素基が好ましい。このような炭化水素基としては、炭素原子数が1以上8以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましく、炭素原子数が1以上5以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基が好ましい。

このような炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

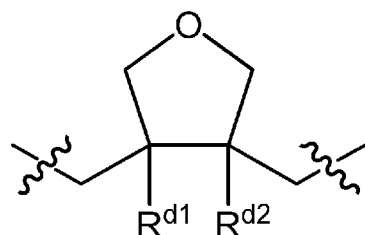
該各構成単位 ($D1d$) 間で同一又は異なる環 D が含有される場合、 R^{d1} 及び R^{d2} は結合する各環 A の種類に依存することなく相互に独立である。

[0058] 上記式 ($D-3$) で表される構成単位 (構成単位 ($D1d1$)) は、下記式 ($D-5$) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 ($dr1$)」ともいう。) の一部であってよい。上記式 ($D-4$) で表される構成単位 (構成単位 ($D1d2$)) は、下記式 ($D-6$) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 ($dr2$)」ともいう。) の一部であってよい。

[化10]



(D-5)

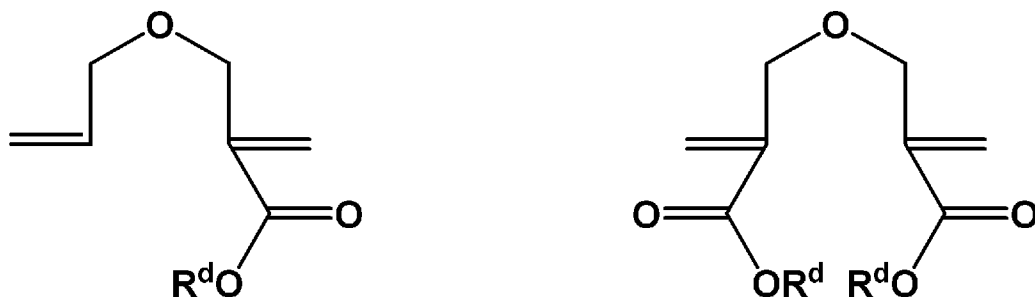


(D-6)

(式(D-5)及び式(D-6)中、 R^{d1} 及び R^{d2} はそれぞれ独立に上記と同様である。)

[0059] 上記式(D-5)及び(D-6)で表される各繰返し単位を与えるモノマーとしては、例えば、下記式で表される1,6-ジエン類が挙げられる。

[化11]



(上記式中、 R^d はそれぞれ独立に上記と同様である。)

一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体が、主鎖に上記式(D-1)で表される構成単位(構成単位(D1d))を含有する場合、構成単位(D1d)を含有する繰返し単位(上述の構成単位(D1d1)及び構成単位(D1d2)を含み得る。)の含有割合は、例えば、1質量%以上70質量%以下であり、好ましくは3質量%以上60質量%以下である。

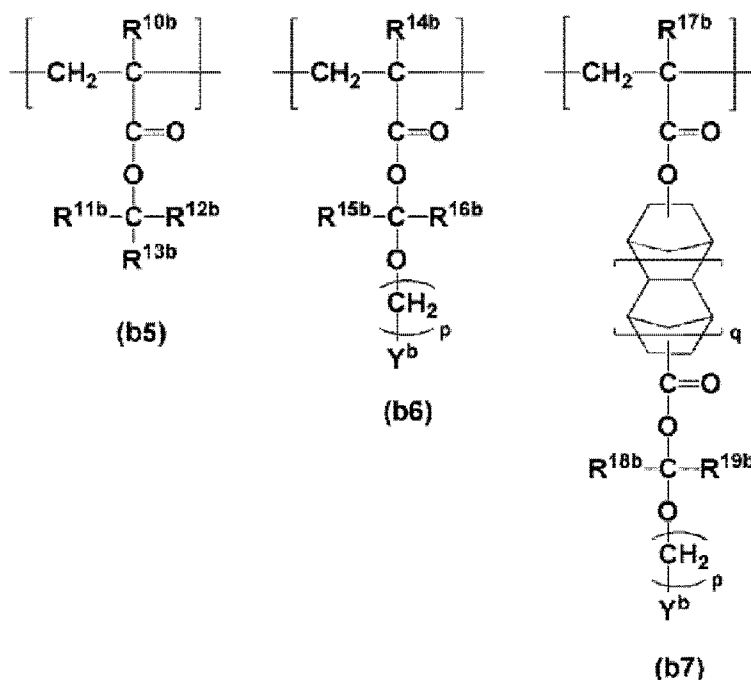
[0060] マレイミド由来の構成単位(D2d)としては、マレイミド骨格を有するモノマーを重合して得られるものであれば特に限定されない。N-置換マレイミドの代表的な例として、例えば、N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-シクロオクチルマレイミド等のN-シクロアルキルマレイミド；N-アダマンチルマレイミド、N-ノルボルニルマレイミド等のN-橋架け炭素環式基置換マレイミド；N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド等のN-アルキルマレイミド；N-フェニルマレイミド等のN-アリールマレイミド；N-ベンジルマレイミド等のN-アラルキルマレイミド等が挙げられる。

これらのなかでも、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-シクロアルキルマレイミド、N-橋架け炭素環式基置換マレイミド等が好ましい。N-置換マレイミドは、単独で又は2種以上を組み合わせで使用できる。

一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体が、マレイミド由来の構成単位(D2d)を含有する場合の含有割合は、例えば、1質量%以上70質量%以下であり、好ましくは3質量%以上60質量%以下である。

[0061] 上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体は、下記式(b5)、(b6)または(b7)で表される構成単位を更に含んでもよい。

[0062] [化12]



[0063] 上記式(b5)～(b7)中、 R^{10b} 、及び R^{14b} ～ R^{19b} は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1～6の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、フ

ッ素原子、又は炭素原子数 1 ～ 6 の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基を表し、 R^{11b} ～ R^{13b} は、それぞれ独立に炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、炭素原子数 1 以上 6 以下の直鎖状若しくは分岐状のフッ素化アルキル基、又は炭素原子数 5 以上 20 以下の脂肪族環式基を表し、 R^{12b} 及び R^{13b} は互いに結合して、両者が結合している炭素原子とともに炭素原子数 5 以上 20 以下の炭化水素環を形成してもよく、 Y^b は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基又はアルキル基を表し、 p は 0 以上 4 以下の整数を表し、 q は 0 又は 1 を表す。

[0064] なお、上記直鎖状又は分岐状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。また、フッ素化アルキル基とは、上記アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換されたものである。

脂肪族環式基の具体例としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから 1 個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから 1 個の水素原子を除いた基等が挙げられる。特に、シクロヘキサン、アダマンタンから 1 個の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

[0065] 上記 R^{12b} 及び R^{13b} が互いに結合して炭化水素環を形成しない場合、上記 R^{11b} 、 R^{12b} 、及び R^{13b} としては、高コントラストで、解像度、焦点深度幅等が良好な点から、炭素原子数 2 ～ 4 の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。上記 R^{15b} 、 R^{16b} 、 R^{18b} 、 R^{19b} としては、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0066] 上記 R^{12b} 及び R^{13b} は、両者が結合している炭素原子とともに炭素原子数 5 以上 20 以下の脂肪族環式基を形成してもよい。このような脂肪族環式基

の具体例としては、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。特に、シクロヘキサン、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

[0067] さらに、上記 R^{12b} 及び R^{13b} が形成する脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、当該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子（=O）等の極性基、炭素原子数1以上4以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基等が挙げられる。極性基としては特に酸素原子（=O）が好ましい。

[0068] 上記 Y^b は、脂肪族環式基又はアルキル基であり、モノシクロアルカン、ビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。具体的には、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のモノシクロアルカンや、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカン等のポリシクロアルカンから1個以上の水素原子を除いた基等が挙げられる。特に、アダマンタンから1個以上の水素原子を除いた基（さらに置換基を有していてもよい）が好ましい。

[0069] さらに、上記 Y^b の脂肪族環式基が、その環骨格上に置換基を有する場合、該置換基の例としては、水酸基、カルボキシ基、シアノ基、酸素原子（=O）等の極性基、炭素原子数1以上4以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基等が挙げられる。極性基としては特に酸素原子（=O）が好ましい。

[0070] また、 Y^b がアルキル基である場合、炭素原子数1以上20以下、好ましくは6以上15以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基であることが好ましい。このようなアルキル基は、特にアルコキシアルキル基であることが好ましく

、このようなアルコキシアルキル基としては、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-イソプロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-イソブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-メトキシプロピル基、1-エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチルエチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基等が挙げられる。

上記式(b5)、(b6)または(b7)で表される構成単位を含有する場合の含有割合は、例えば、1質量%以上70質量%以下であり、好ましくは3質量%以上60質量%以下である。

[0071] 上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体は、エーテル結合を有する重合性化合物から誘導された構成単位を更に含んでもよい。

上記エーテル結合を有する重合性化合物としては、エーテル結合及びエステル結合を有する(メタ)アクリル酸誘導体等のラジカル重合性化合物を例示することができ、具体例としては、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート等が挙げられる。また、上記エーテル結合を有する重合性化合物は、好ましくは、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレートである。これらの重合性化合物は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

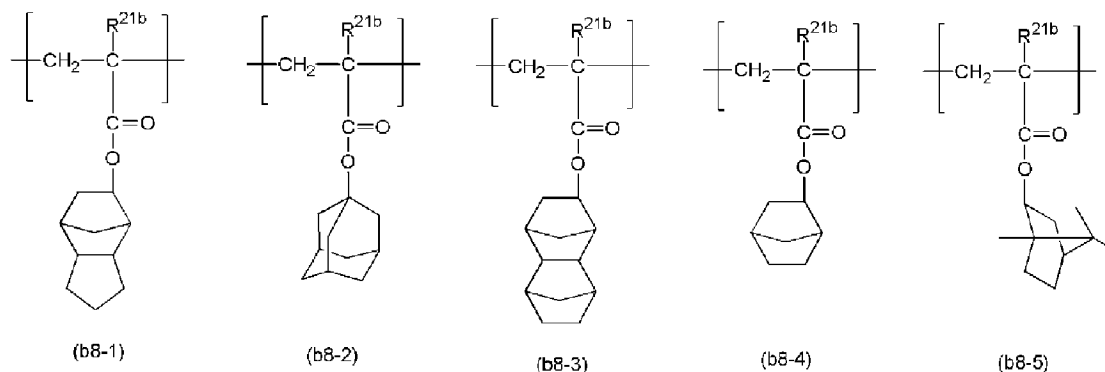
一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体が、上記重合性化合物由来の構成単位を含有する場合の含有割合は、例えば、1質量%以上70質量%以下であり、好ましくは3質量%以上60質量%以下であ

る。

[0072] 上記一般式（１）で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体は、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含めることができる。重合性化合物としては、酸非解離性の脂肪族多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル類、ビニル基含有芳香族化合物類等を挙げることができる。酸非解離性の脂肪族多環式基としては、特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基、イソボルニル基、ノルボルニル基等が、工業上入手しやすい等の点で好ましい。これらの脂肪族多環式基は、炭素原子数１以上５以下の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を置換基として有していてもよい。

[0073] 酸非解離性の脂肪族多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル類としては、具体的には、下記式（b 8－１）～（b 8－５）の構造のものを例示することができる。

[0074] [化13]



[0075] 上記式（b 8－１）～（b 8－５）中、 R^{21b} は、水素原子又はメチル基を表す。

一般式（１）で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体が、上記酸非解離性の脂肪族多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステル類由来の構成単位を含有する場合の含有割合は、例えば、１質量％以上７０質量％以

下であり、好ましくは3質量%以上60質量%以下である。

[0076] 上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体の質量平均分子量(M_w)は、特に制限はないが、例えば、1000以上10000以下であり、好ましくは3000以上50000以下であり、より好ましくは6000以上30000以下である。

本明細書において質量平均分子量(M_w)はゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)のポリスチレン換算による測定値である。

[0077] 第1の態様に係る組成物における、上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体の含有量としては特に制限はないが、第1の態様に係る組成物の固形分に対して、100質量%であってもよく、組成物の用途に応じて適宜変更すればよい。好ましくは、1質量%以上100質量%以下であり、5質量%以上99.9質量%以下であることがより好ましく、7質量%以上95質量%以下であることが更に好ましい。

[0078] (重合開始剤)

第1の態様に係る組成物は、重合開始剤を含んでいてもよく、重合開始剤としては、特に限定されず、従来公知の光重合開始剤を用いることができる。

[0079] (重合性化合物)

第1の態様に係る組成物は、重合性化合物を含んでいてもよく、重合性化合物としては、単官能モノマー、多官能モノマー等が挙げられる。

単官能モノマーとしては、(メタ)アクリルアミド、メチロール(メタ)アクリルアミド、メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、エトキシメチル(メタ)アクリルアミド、プロポキシメチル(メタ)アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホ

ン酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの単官能モノマーは、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0080] 一方、多官能モノマーとしては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、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、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（メタ）アクリレー

ト、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート（すなわち、トリレンジイソシアネート）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応物、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール（メタ）アクリルアミドとの縮合物等の多官能モノマー、トリアクリルホルマール等が挙げられる。これらの多官能モノマーは、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0081] 重合性化合物の含有量としては特に制限はないが、第1の態様に係る組成物の固形分に対して1質量%以上30質量%以下であることが好ましく、5質量%以上20質量%以下であることがより好ましい。

[0082] （光重合開始剤）

第1の態様に係る組成物は、光重合開始剤を含んでいてもよく、光重合開始剤としては、特に限定されず、従来公知の光重合開始剤を用いることができ（ケト）オキシムエステル系の光重合開始剤が好適に挙げられる。

[0083] 光重合開始剤として具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、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、エタノン、1-[9-

エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル],
1-(O-アセチルオキシム)、(9-エチル-6-ニトロ-9H-カルバ
ゾール-3-イル) [4-(2-メトキシ-1-メチルエトキシ)-2-メ
チルフェニル] メタノン O-アセチルオキシム、2-(ベンゾイルオキシイ
ミノ)-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1-オクタノン、2, 4
, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、4-ベンゾイ
ル-4'-メチルジメチルスルフィド、4-ジメチルアミノ安息香酸、4-
ジメチルアミノ安息香酸メチル、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ブチル、4-ジメチルアミノ-2-エチルヘキシル
安息香酸、4-ジメチルアミノ-2-イソアミル安息香酸、ベンジル- β -
メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1-フェニル-1
, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、o-ベ
ンゾイル安息香酸メチル、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチ
オキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポ
キシチオキサントン、チオキサンテン、2-クロロチオキサンテン、2, 4
-ジエチルチオキサンテン、2-メチルチオキサンテン、2-イソプロピル
チオキサンテン、2-エチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン
、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、ア
ゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロペルオ
キシド、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、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(o-クロロフェニル)-
4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、ベンゾフェノ
ン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジメチルアミノベンゾフェ
ノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロ
ベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ベンジ
ル、ベンズイン、ベンズインメチルエーテル、ベンズインエチルエーテル、
ベンズインイソプロピルエーテル、ベンズイン-n-ブチルエーテル、ベン
ズインイソブチルエーテル、ベンズインブチルエーテル、アセトフェノン、

2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジベンゾスベロン、ペンチル-4-ジメチルアミノベンゾエート、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス-(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 5-ビス-(9-アクリジニル)ペンタン、1, 3-ビス-(9-アクリジニル)プロパン、p-メトキシトリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(3, 4-ジメトキシフェニル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-n-ブトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブロモ-4-メトキシ)フェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(3-ブロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(2-ブロモ-4-メトキシ)スチリルフェニル-s-トリアジン等が挙げられる。これらの光重合開始剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0084] 光重合開始剤の含有量としては特に制限はないが、第1の態様に係る組成物の固形分100質量部に対して0.5質量部以上20質量部以下であることが好ましい。

[0085] (光酸発生剤)

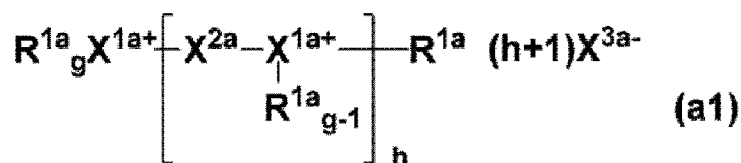
第1の態様に係る組成物は、光酸発生剤を含んでいてもよい。

光酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物であり、光により直接又は間接的に酸を発生する化合物であれば特に限定されず、オニウム塩、ジアゾメタン誘導体、グリオキシム誘導体、ビススルホン誘導体、N-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、β-ケトスルホン酸誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。

以下、光酸発生剤の好適な例について説明する。

[0086] 好適な光酸発生剤の第1の例としては、下記式(a1)で表される化合物が挙げられる。

[0087] [化14]

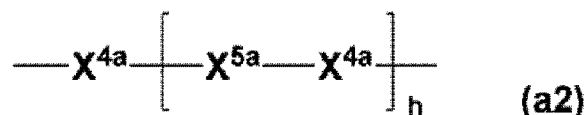


[0088] 上記式(a1)中、 X^{1a} は、原子価gの硫黄原子又はヨウ素原子を表し、gは1又は2である。hは括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。 R^{1a} は、 X^{1a} に結合している有機基であり、炭素原子数6以上30以下のアリール基、炭素原子数4～30の複素環基、炭素原子数1以上30以下のアルキル基、炭素原子数2以上30以下のアルケニル基、又は炭素原子数2～30のアルキニル基を表し、 R^{1a} は、アルキル、ヒドロキシ、アルコキシ、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アルコキシカルボニル、アリールオキシ

カルボニル、アリールチオカルボニル、アシロキシ、アリールチオ、アルキルチオ、アリール、複素環、アリールオキシ、アルキルスルフィニル、アリールスルフィニル、アルキルスルホニル、アリールスルホニル、アルキレンオキシ、アミノ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。 R^{1a} の個数は $g + h (g - 1) + 1$ であり、 R^{1a} はそれぞれ互いに同じであっても異なってもよい。また、2個以上の R^{1a} が互いに直接、又は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素原子数1～3のアルキレン基、若しくはフェニレン基を介して結合し、 X^{1a} を含む環構造を形成してもよい。 R^{2a} は炭素原子数1以上5以下のアルキル基又は炭素原子数6以上10以下のアリール基である。

[0089] X^{2a} は下記式(a2)で表される構造である。

[0090] [化15]

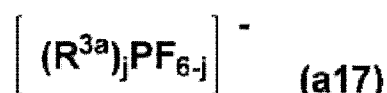


[0091] 上記式(a2)中、 X^{4a} は炭素原子数1以上8以下のアルキレン基、炭素原子数6以上20以下のアリーレン基、又は炭素原子数8以上20以下の複素環化合物の2価の基を表し、 X^{4a} は炭素原子数1以上8以下のアルキル、炭素原子数1以上8以下のアルコキシ、炭素原子数6以上10以下のアリール、ヒドロキシ、シアノ、ニトロの各基、及びハロゲンからなる群より選ばれる少なくとも1種で置換されていてもよい。 X^{5a} は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-NR^{2a}-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、炭素原子数1以上3以下のアルキレン基、又はフェニレン基を表す。 h は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。 h としては0以上の整数が挙げ

られる。 $h + 1$ 個の X^{4a} 及び h 個の X^{5a} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。 R^{2a} は前述の定義と同じである。

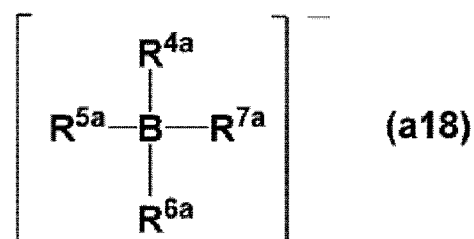
[0092] X^{3a-} はオニウムの対イオンであり、下記式 (a 1 7) で表されるフッ素化アルキルフルオロリン酸アニオン又は下記式 (a 1 8) で表されるボレートアニオンが挙げられる。

[0093] [化16]



[0094] 上記式 (a 1 7) 中、 R^{3a} は水素原子の 80% 以上がフッ素原子で置換されたアルキル基を表す。 j はその個数を示し、1 以上 5 以下の整数である。
 j 個の R^{3a} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0095] [化17]



[0096] 上記式 (a 1 8) 中、 $R^{4a} \sim R^{7a}$ は、それぞれ独立にフッ素原子又はフェニル基を表し、該フェニル基の水素原子の一部又は全部は、フッ素原子及びトリフルオロメチル基からなる群より選ばれる少なくとも 1 種で置換されていてもよい。

[0097] 上記式 (a 1) で表される化合物中のオニウムイオンとしては、トリフェニルスルホニウム、トリ-*p*-トリルスルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フ

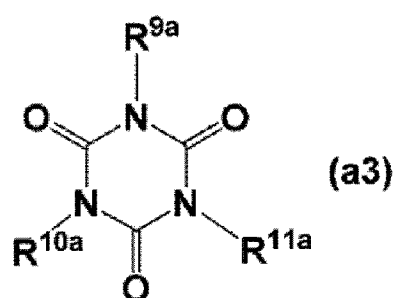
エニル] スルフィド、ビス [4 - {ビス [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] スルホニオ} フェニル] スルフィド、ビス {4 - [ビス (4 - フルオロフェニル) スルホニオ] フェニル} スルフィド、4 - (4 - ベンゾイル - 2 - クロロフェニルチオ) フェニルビス (4 - フルオロフェニル) スルホニウム、7 - イソプロピル - 9 - オキソ - 10 - チア - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2 - イルジ - p - トリルスルホニウム、7 - イソプロピル - 9 - オキソ - 10 - チア - 9, 10 - ジヒドロアントラセン - 2 - イルジフェニルスルホニウム、2 - [(ジフェニル) スルホニオ] チオキサントン、4 - [4 - (4 - tert - ブチルベンゾイル) フェニルチオ] フェニルジ - p - トリルスルホニウム、4 - (4 - ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム、ジフェニルフェナシルスルホニウム、4 - ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、2 - ナフチルメチル (1 - エトキシカルボニル) エチルスルホニウム、4 - ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、フェニル [4 - (4 - ビフェニルチオ) フェニル] 4 - ビフェニルスルホニウム、フェニル [4 - (4 - ビフェニルチオ) フェニル] 3 - ビフェニルスルホニウム、[4 - (4 - アセトフェニルチオ) フェニル] ジフェニルスルホニウム、オクタデシルメチルフェナシルスルホニウム、ジフェニルヨードニウム、ジ - p - トリルヨードニウム、ビス (4 - ドデシルフェニル) ヨードニウム、ビス (4 - メトキシフェニル) ヨードニウム、(4 - オクチルオキシフェニル) フェニルヨードニウム、ビス (4 - デシルオキシ) フェニルヨードニウム、4 - (2 - ヒドロキシテトラデシルオキシ) フェニルフェニルヨードニウム、4 - イソプロピルフェニル (p - トリル) ヨードニウム、又は4 - イソブチルフェニル (p - トリル) ヨードニウム、等が挙げられる。

[0098] 好適な光酸発生剤の第2の例としては、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - ピペロニル - 1, 3, 5 - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (2 - フリル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (5 - メチル - 2 - フリル) エテ

ニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (5 - エチル - 2 - フリル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (5 - プロピル - 2 - フリル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5 - ジメトキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5 - ジエトキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 5 - ジプロポキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3 - メトキシ - 5 - エトキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3 - メトキシ - 5 - プロポキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - [2 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) エテニル] - s - トリアジン、2, 4 - ビス (トリクロロメチル) - 6 - (3, 4 - メチレンジオキシフェニル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - ブロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - ブロモ - 4 - メトキシ) フェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (2 - ブロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス - トリクロロメチル - 6 - (3 - ブロモ - 4 - メトキシ) スチリルフェニル - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - 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) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (5 - メチル - 2 - フリル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 5 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1, 3, 5 - トリアジン、2 - [2 - (3, 4 - ジメトキシフェニル) エテニル] - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1,

3, 5-トリアジン、2-(3, 4-メチレンジオキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(1, 3-ジブロモプロピル)-1, 3, 5-トリアジン、トリス(2, 3-ジブロモプロピル)-1, 3, 5-トリアジン等のハロゲン含有トリアジン化合物、並びにトリス(2, 3-ジブロモプロピル)イソシアヌレート等の下記式(a3)で表されるハロゲン含有トリアジン化合物が挙げられる。

[0099] [化18]

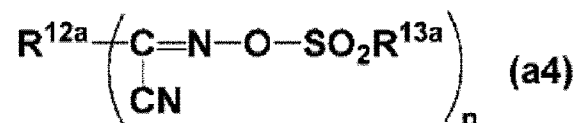


[0100] 上記式(a3)中、R^{9a}、R^{10a}、R^{11a}は、それぞれ独立にハロゲン化アルキル基を表す。

[0101] 好適な光酸発生剤の第3の例としては、 α -(p-トルエンスルホニルオキシイミノ)-フェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 4-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(ベンゼンスルホニルオキシイミノ)-2, 6-ジクロロフェニルアセトニトリル、 α -(2-クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ)-4-メトキシフェニルアセトニトリル、 α -(エチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンチルアセトニトリル、並びにオキシムスルホネート基を含有する下記式(a4)で表される化合物が挙げられる。

[0102]

[化19]



[0103] 上記式 (a4) 中、 R^{12a} は、1価、2価、又は3価の有機基を表し、 R^{13a} は、置換若しくは未置換の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、又は芳香族性化合物基を表し、 n は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

[0104] 上記式 (a4) 中、芳香族性化合物基とは、芳香族化合物に特有な物理的・化学的性質を示す化合物の基を示し、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、フリル基、チエニル基等のヘテロアリール基等が挙げられる。これらは環上に適当な置換基、例えばハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基等を1個以上有していてもよい。また、 R^{13a} は、炭素原子数1以上6以下のアルキル基が特に好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。特に、 R^{12a} が芳香族性化合物基であり、 R^{13a} が炭素原子数1以上4以下のアルキル基である化合物が好ましい。

[0105] 好適な光酸発生剤における第4の例としては、カチオン部にナフタレン環を有するオニウム塩が挙げられる。この「ナフタレン環を有する」とは、ナフタレンに由来する構造を有することを意味し、少なくとも2つの環の構造と、それらの芳香族性が維持されていることを意味する。このナフタレン環は炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルキル基、水酸基、炭素原子数1以上6以下の直鎖状又は分岐状のアルコキシ基等の置換基を有していてもよい。ナフタレン環に由来する構造は、1価基（遊離原子価が1つ）であっても、2価基（遊離原子価が2つ）以上であってもよいが、1価基であることが望ましい（ただし、このとき、上記置換基と結合する部分を除いて遊離原子価を数えるものとする）。ナフタレン環の数は1以上3以下が好ましい。

[0106] 好適な光酸発生剤における第5の例としては、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（2, 4-ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタン類；p-トルエンスルホン酸2-ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸2, 6-ジニトロベンジル、ニトロベンジルトシレート、ジニトロベンジルトシレート、ニトロベンジルスルホナート、ニトロベンジルカルボナート、ジニトロベンジルカルボナート等のニトロベンジル誘導体；ピロガロールトリメシレート、ピロガロールトリトシレート、ベンジルトシレート、ベンジルスルホナート、N-メチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-トリクロロメチルスルホニルオキシスクシンイミド、N-フェニルスルホニルオキシマレイミド、N-メチルスルホニルオキシフタルイミド等のスルホン酸エステル類；N-ヒドロキシフタルイミド、N-ヒドロキシナフタルイミド等のトリフルオロメタンスルホン酸エステル類；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスファート、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス（p-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、（4-メトキシフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、（p-tert-ブチルフェニル）ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート等のオニウム塩類；ベンゾイントシレート、 α -メチルベンゾイントシレート等のベンゾイントシレート類；その他のジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、フェニルジアゾニウム塩、ベンジルカルボナート等が挙げられる。

[0107] また、その他の光酸発生剤としては、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（1, 1-ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、

ビス（１－メチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（２，４－ジメチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（４－エチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（３－メチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（４－メトキシフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（４－フルオロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（４－クロロフェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（４－tert-ブチルフェニルスルホニル）ジアゾメタン等のビススルホニルジアゾメタン類；２－メチル－２－（p-トルエンスルホニル）プロピオフェノン、２－（シクロヘキシルカルボニル）－２－（p-トルエンスルホニル）プロパン、２－メタンスルホニル－２－メチル－（p-メチルチオ）プロピオフェノン、２，４－ジメチル－２－（p-トルエンスルホニル）ペンタン－３－オン等のスルホニルカルボニルアルカン類；１－p-トルエンスルホニル－１－シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、１－ジアゾ－１－メチルスルホニル－４－フェニル－２－ブタノン、１－シクロヘキシルスルホニル－１－シクロヘキシルカルボニルジアゾメタン、１－ジアゾ－１－シクロヘキシルスルホニル－３，３－ジメチル－２－ブタノン、１－ジアゾ－１－（１，１－ジメチルエチルスルホニル）－３，３－ジメチル－２－ブタノン、１－アセチル－１－（１－メチルエチルスルホニル）ジアゾメタン、１－ジアゾ－１－（p-トルエンスルホニル）－３，３－ジメチル－２－ブタノン、１－ジアゾ－１－ベンゼンスルホニル－３，３－ジメチル－２－ブタノン、１－ジアゾ－１－（p-トルエンスルホニル）－３－メチル－２－ブタノン、２－ジアゾ－２－（p-トルエンスルホニル）酢酸シクロヘキシル、２－ジアゾ－２－ベンゼンスルホニル酢酸-tert-ブチル、２－ジアゾ－２－メタンスルホニル酢酸イソプロピル、２－ジアゾ－２－ベンゼンスルホニル酢酸シクロヘキシル、２－ジアゾ－２－（p-トルエンスルホニル）酢酸-tert-ブチル等のスルホニルカルボニルジアゾメタン類；p-トルエンスルホン酸－２－ニトロベンジル、p-トルエンスルホン酸－２，６－ジニトロベンジル、p-トリフルオロメチルベンゼンスルホン酸

ー 2, 4 – ジニトロベンジル等のニトロベンジル誘導体；ピロガロールのメタンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールの p – トルエンスルホン酸エステル、ピロガロールの p – メトキシベンゼンスルホン酸エステル、ピロガロールのメシチレンスルホン酸エステル、ピロガロールのベンジルスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメタンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルの p – トルエンスルホン酸エステル、没食子酸アルキル（アルキル基の炭素原子数は 1 以上 15 以下である）の p – メトキシベンゼンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのメシチレンスルホン酸エステル、没食子酸アルキルのベンジルスルホン酸エステル等のポリヒドロキシ化合物と脂肪族又は芳香族スルホン酸とのエステル類；等が挙げられる。

これらの光酸発生剤は、単独又は 2 種以上組み合わせて用いることができる。

[0108] この光酸発生剤は単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

また、光酸発生剤の含有量は特に制限はないが、第 1 の態様に係る組成物の全質量に対し、0.1 質量%以上 10 質量%以下とすることが好ましく、0.5 質量%以上 3 質量%以下とすることがより好ましい。

[0109] （有機溶剤）

第 1 の態様に係る組成物は有機溶剤を含んでいてもよく、有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコール – n – プロピルエーテル、エチレングリコールモノ – n – 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 – プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ – n – ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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 –

ロピルエーテル、プロピレングリコールモノー n −ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、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ー n −プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n −ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレン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、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2−ヘプタノン、3−ヘプタノン等のケトン類；2−ヒドロキシプロピオン酸メチル、2−ヒドロキシプロピオン酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；2−ヒドロキシ−2−メチルプロピオン酸エチル、3−メトキシプロピオン酸メチル、3−メトキシプロピオン酸エチル、3−エトキシプロピオン酸メチル、3−エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2−ヒドロキシ−3−メチルブタン酸メチル、3−メチル−3−メトキシブチルアセテート、3−メチル−3−メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸 n −プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸 n −ブチル、酢酸イソブチル、蟻酸 n −ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸 n −ブチル、酪酸エチル、酪酸 n −プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸 n −ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸 n −プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2−オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類； N −メチル−2−ピロリドン、 N ， N −ジメチルホルムアミド、 N ， N −ジメチルアセトアミド、 N ， N −

ジメチルイソブチルアミド、N，N－ジエチルアセトアミド、N，N－ジエチルホルムアミド、N－メチルカプロラクタム、1，3－ジメチル－2－イミダゾリジノン、ピリジン、及びN，N，N’，N’－テトラメチルウレア等の含窒素極性有機溶剤等が挙げられる。

また、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2－ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類；蟻酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2－ヒドロキシプロピオン酸メチル、2－ヒドロキシプロピオン酸エチル、2－ヒドロキシ－2－メチルプロピオン酸エチル、2－ヒドロキシ－3－メチルブタン酸メチル、3－メトキシブチルアセテート、3－メチル－3－メトキシブチルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；等も挙げることができる。

これらの有機溶剤は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0110] 有機溶剤の含有量は特に制限はないが、第1の態様に係る組成物の固形分濃度が1質量%以上50質量%以下となる量が好ましく、5質量%以上30質量%以下となる量がより好ましい。

[0111] (その他成分)

第1の態様に係る組成物は、必要に応じて、各種の樹脂又は添加剤を含有していてもよい。樹脂としては、アルカリ可溶性樹脂又は露光若しくは加熱

されることで現像液（アルカリ現像液または溶剤現像液）に対する溶解性が高まる樹脂等が挙げられる。またエチレン性不飽和基を有するものであってもよく、エチレン性不飽和基を有さないものであってもよい。添加剤としては、着色剤、分散剤、増感剤、硬化促進剤、充填剤、密着促進剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、熱重合禁止剤、消泡剤、界面活性剤等が挙げられる。

樹脂の含有量は、第1の態様に係る組成物が、一般式（1）で表される化合物を含む場合は、溶媒を除く組成物全体に対して、例えば、10質量%以上90質量%以下の範囲で適宜調整すればよく、好ましくは20質量%以上80質量%以下である。第1の態様に係る組成物が、一般式（1）で表される化合物に由来する重合体を含む場合は、樹脂の含有量は、溶媒を除く組成物全体に対して、例えば、1質量%以上90質量%以下の範囲で適宜調整すればよく、好ましくは10質量%以上80質量%以下である。

各種添加剤の添加量は、第1の態様に係る溶剤を除く組成物全体に対して、例えば、0.001質量%以上60質量%以下の範囲で適宜調整すればよく、好ましくは0.1質量%以上5質量%以下である。

[0112] （第1の態様に係る組成物の調製方法）

第1の態様に係る組成物は、上記の各成分を攪拌機で混合することにより調製される。なお、調製され第1の態様に係る組成物が均一なものとなるよう、メンブランフィルタ等を用いて濾過してもよい。

（用途）

第1の態様に係る組成物は、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品用の保護膜、層間絶縁膜、平坦膜、絶縁膜を形成するための組成物として用いることができる。

[0113] ≪硬化物≫

第2の態様に係る硬化物は、第1の態様の組成物の硬化物である。

第2の態様に係る硬化物は、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子等の電子部品用の保護膜、層間絶縁膜、平坦膜、絶縁膜として用いることが

できる。

[0114] 硬化物が膜である場合、厚さは、10nm以上30000nm以下であることが好ましく、50nm以上1500nm以下であることがより好ましく、100nm以上1000nm以下であることが更に好ましい。

[0115] 《パターン形成方法》

第3の態様に係るパターン形成方法は、第1の態様の組成物を用いる。

第3の態様に係るパターン形成方法は、支持体上に第1の態様の組成物を適用して膜を形成すること、及び上記膜を露光及び現像してパターンを形成することを含むことが好ましい。

上記支持体上に第1の態様の組成物を適用して膜を形成する方法としては特に制限はないが、ことが好ましく、例えば、ロールコータ、リバースコータ、バーコータ等の接触転写型塗布装置ないしスピナー（回転式塗布装置）、カーテンフローコータ等の非接触型塗布装置を用いて塗布する方法が挙げられる。

上記塗布後の塗膜は乾燥（プリベーク）することが好ましい。乾燥方法は、特に限定されず、例えば、（1）ホットプレートにて80℃以上120℃以下、好ましくは90℃以上100℃以下の温度にて60秒間以上120秒間以下乾燥させる方法、（2）室温にて数時間～数日間放置する方法、（3）温風ヒータないし赤外線ヒータ中に数十分間～数時間入れて溶剤を除去する方法等が挙げられる。

上記乾燥後の塗膜は、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て露光してもしなくてもよい。照射するエネルギー線量は特に制限はないが、例えば30mJ/cm²以上2000mJ/cm²以下が挙げられる。

上記乾燥後又は露光後の塗膜はポストベークすることが好ましい。ポストベーク温度は、例えば、80℃以上250℃以下であり、100℃以上250℃以下であることが好ましい。ポストベーク時間は10秒以上120秒以下であることが好ましく、15秒以上60秒以下であることがより好ましい。

。

[0116] 上記膜を露光及び現像してパターンを形成する方法としては、パターンを形成し得る限り特に制限はないが、上記膜を、マスクを介して選択的に露光後、現像することによりパターンを形成することができる。

第3の態様に係るパターン形成方法において、露光部が現像溶解するポジ型と、未露光部が現像溶解する（露光部が現像液に対して不溶になる）ネガ型とのいずれであってもよい。

露光源としては、EUV、EB（電子線）、紫外線、エキシマレーザー光等の活性エネルギー線、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等を用いることができる。照射するエネルギー線量は、組成物の組成によっても異なるが、例えば $5\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $2000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下が好ましい。

現像方法は特に限定されず、例えば浸漬法、スプレー法等を用いることができる。現像液の具体例としては、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もの、例えば、0.02～10質量%の、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等が挙げられる。例えば、0.05質量%以上10質量%以下、好ましくは0.05質量%以上3質量%以下のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いることができる。

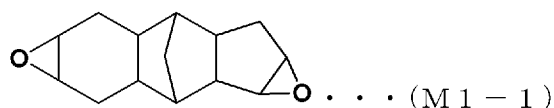
なお、現像後のパターンにポストベークを施して加熱硬化することもできる。ポストベークの温度は 150°C 以上 250°C 以下が好ましい。

実施例

[0117] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

[0118] 〔実施例1〕 上記一般式（1）で表される化合物の合成

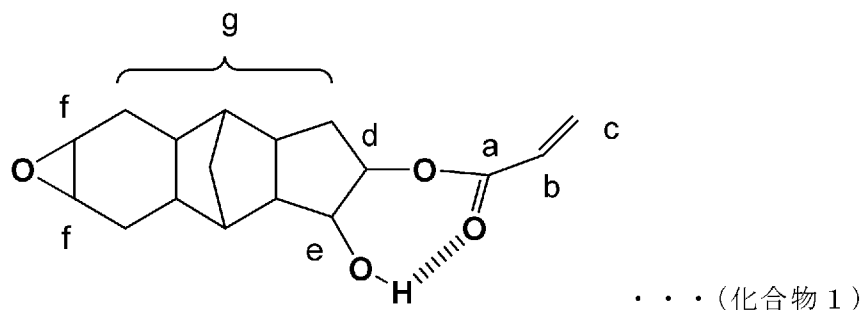
[化20]



冷却管、温度計、空気吹き込み管を取り付けた300mlのガラス製三口フラスコに、上記式で表されるジエポキシ化合物(M1-1) 14.51g (50mmol)、アクリル酸3.60g (50mmol)、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.23g (1mmol)、ジブチルヒドロキシトルエン0.055g (0.25mmol)、トリエチルアミンを20.23ml (200mmol)、及びトルエン100mlを入れ、空気を挿入しながら、70℃で加熱攪拌し、24時間反応させた。反応後、室温まで冷却し、蒸留水100mlで3回洗浄した。トルエン層を分離し、トルエン除去後、酢酸エチル及びヘキサン(体積比4:6)を展開液としたシリカゲルカラムにより精製した。

無色透明で粘稠液体の下記式で表される化合物1を14.13g得た(収率78%)。

[化21]



得られた化合物1の上記式中のb～gの位置の水素原子の¹H-NMRの測定結果(δ値)は以下の通りであった(600MHz, CDCl₃, ppm)

。

b: 6.1、c: 6.4, 5.8、d: 4.5、e: 3.5、f: 3.4

、g : 1. 3 ~ 2. 5.

また、上記式中 a ~ g の位置の炭素原子の ^{13}C -NMR の測定結果 (δ 値) は以下の通りであった (600 MHz, CDCl_3 , ppm)。

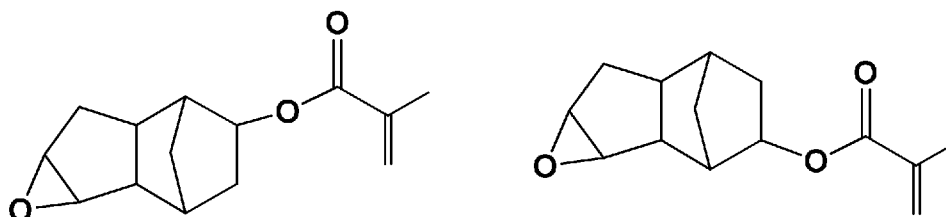
a : 167. 1、b : 131. 2、c : 128. 3、d : 80. 9、e : 72. 5、f : 61. 5, 60. 1、g : 27. 5 ~ 48. 0.

[0119] (耐熱性試験)

上記得られた化合物 1 について示差熱/熱重量測定装置 (TG/DTA-6200、セイコーインスツル社製) により、ヘリウム雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件下で 30°C から 500°C まで昇温し、分析開始時の質量を基準として質量減少を測定して耐熱性を試験した。

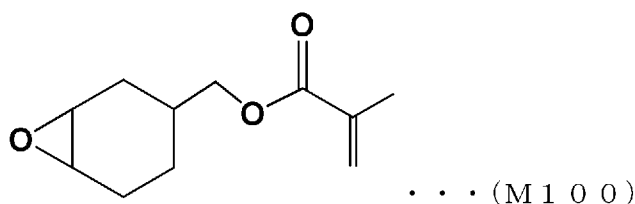
比較例 1 として下記式で表される 3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-9-イルアクリレートと 3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イルアクリレートとの混合物 [50 : 50 (モル比)] (E-DCPA) を、

[化22]



比較例 2 として下記式で表される 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート (M100) を、それぞれ使用して化合物 1 と同様にして、分析開始時の質量を基準として質量減少を測定して耐熱性を試験した。

[化23]



200℃における分析開始時の質量を基準とした質量減少率は、比較例1のE-DCAでは20質量%であり、比較例2のM100では80質量%であった。

一方、実施例1の化合物1は200℃において質量減少はなかった。

また、300℃における分析開始時の質量を基準とした質量減少率は、比較例1のE-DCAでは約30質量%であり、比較例2のM100では約85質量%であった。

一方、実施例1の化合物1では、300℃における分析開始時の質量を基準とした質量減少率は約3質量%であり、質量減少はほとんどみられなかった。

上記化合物1の優れた耐熱性は、上記式中eの位置の炭素原子に結合する水酸基と、aの位置のカルボニル基との水素結合が寄与しているものと考えられる。

[0120] [実施例2] 上記一般式(1)で表される化合物に由来する構成単位を含む共重合体の合成

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えた1Lのフラスコ内に窒素を適量流して窒素雰囲気とし、ジプロピレングリコールジメチルエーテル(沸点175℃)275質量部を入れ、攪拌しながら70℃まで加熱した。次いで、該フラスコ内に、メタクリル酸(MAA)55質量部、実施例1で得られた化合物1を180質量部、及びN-シクロヘキシルマレイミド(CHMI)70質量部をジプロピレングリコールジメチルエーテル170質量部に溶解した溶液を滴下ポンプを用いて約4時間かけて滴下した。

一方、重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 30 質量部をジプロピレングリコールジメチルエーテル 225 質量部に溶解した溶液を別の滴下ポンプを用いて約 4 時間かけて滴下した。重合開始剤の滴下が終了した後、約 4 時間同温度に保持し、その後室温まで冷却して、固形分 30.3 質量%、酸価 35.7 mg-KOH/g の共重合体溶液を得た (収率 62%)。

生成した共重合体の酸価は 118 mg-KOH/g、質量平均分子量 M_w は 9000、分散度は 1.80 であった。

[0121] [比較例 3] 従来の共重合体の合成

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えた 1 L のフラスコ内に窒素を適量流して窒素雰囲気とし、ジプロピレングリコールジメチルエーテル 275 質量部を入れ、攪拌しながら 70℃ まで加熱した。次いで、該フラスコ内に、メタクリル酸 (MAA) 55 質量部、3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-9-イルアクリレートと 3, 4-エポキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イルアクリレートとの混合物 [50 : 50 (モル比)] (E-D CPA) 180 質量部、及び N-シクロヘキシルマレイミド 70 質量部をジプロピレングリコールジメチルエーテル 170 質量部に溶解した溶液を滴下ポンプを用いて約 4 時間かけて滴下した。

一方、重合開始剤 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 30 質量部をジプロピレングリコールジメチルエーテル 225 質量部に溶解した溶液を別の滴下ポンプを用いて約 4 時間かけて滴下した。重合開始剤の滴下が終了した後、約 4 時間同温度に保持し、その後室温まで冷却して、固形分 30.3 質量%、酸価 35.7 mg-KOH/g の共重合体溶液を得た (収率 76%)。

生成した共重合体の酸価は 118 mg-KOH/g、質量平均分子量 M_w は 9000、分散度は 1.80 であった。

[0122] [評価試験]

実施例 2 及び比較例 3 で得られた各共重合体溶液を用いて以下の評価試験

を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0123] (1) 現像性

実施例 2 及び比較例 3 で得られた各共重合体溶液を反応溶媒と同じ溶媒を用いて固形分濃度 3.6 質量%に希釈した。この溶液を、バーコーターを用いて基材 (SUS304、 $0.5 \times 80 \times 80$ mm、パフ仕上げ、片面SPV、日本テストパネル、標準試験板) に塗布し、 120°C のオーブンで2時間乾燥した後に、ステンレス製バットに約1cmの高さに張ったアルカリ現像液 (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.35 質量%水溶液) に浸漬して、樹脂層が完全に溶解し除去されるまでの時間を計測した。完全に溶解するまでの時間が3分以下であれば○、3分より長く10分未満であれば△、10分以上であれば×とした。

[0124] (2) 透明性

実施例 2 及び比較例 3 で得られた各共重合体溶液 (固形分濃度約 30 質量%) のそれぞれについて、該共重合体溶液 80 質量部、カチオン重合開始剤 (商品名「サンエイド S1-150」、三新化学工業社製) 0.5 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 40 質量部を混合し、ミキサーで5分間攪拌溶解した後、減圧脱気して、感放射線性組成物を調製した。

得られた感放射線性組成物を 0.2 m のテフロン (登録商標) 製フィルターで濾過した後、ガラス基板 1737 (コーニング社製、 0.7 mm 厚 $\times$ 150 mm 径) 上に、膜厚 $3\text{ }\mu\text{m}$ となるようにスピナーで塗布し、 90°C で3分間ホットプレート上で乾燥させ、高圧水銀灯を用いて全面露光した。次に、塗布膜を超高圧水銀灯を用いてポジマスクパターンを介さずに全面露光し、クリーンオーブン中 120°C で30分間加熱乾燥させた。得られた硬化膜付き基板をUV分光光度計 (商品名「U-3300」、日立製作所社製) を用いて波長 $400\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ の最低透過率を測定した。最低透過率が95%以上であれば○、85%以上95%未満の場合を△、85%未満を×とした。

[0125] (3) 耐熱性

上記(2) 透明性の試験と同様にして、感放射線性組成物を調製した。この組成物を0.2 mのテフロン（登録商標）製フィルターで濾過した後、ガラス基板1737（コーニング社製、0.7 mm厚×150 mm径）上に、膜厚3 μ mとなるようにスピナーで塗布し、90℃で3分間ホットプレート上で乾燥させ、高圧水銀灯を用いて全面露光した。次に、塗布膜をクリーンオープン中230℃で30分間加熱硬化させた後、再び250℃で1時間加熱処理し、膜厚測定を行った。230℃、30分間加熱硬化後の膜厚に対して、再加熱（250℃）処理後の膜厚変化を膜厚減少率で算出し、膜厚減少率が3%未満の場合を○、3%以上の場合を×とした。

[0126] [表1]

	現像性	透明性	耐熱性
実施例 2	○	○	○
比較例 3	○	○	×

[0127] 表1に示した結果から明らかなように、比較例3で得られた共重合体を含む組成物を用いた膜は、耐熱性に劣っていた。

一方、実施例2で得られた共重合体を含む組成物を用いた膜は、現像性、透明性及び耐熱性いずれにも優れていた。

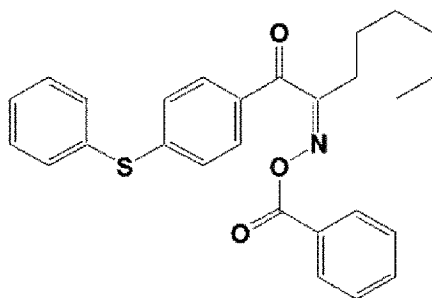
[0128] [実施例3] 感光性組成物の調製

下記アルカリ可溶性樹脂を28質量部、下記単官能モノマー1を6質量部、下記多官能モノマーを6質量部、下記着色剤（固形分換算）を50質量部、下記光重合開始剤1及び下記光重合開始剤2を各5質量部、3-メトキシブチルアセテート（MA）と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PM）と、N，N，N'，N'-テトラメチルウレア（TMU）とが、MA/PM/TMU=35/50/15（質量比）の混合溶剤で、最終固形分濃度が15質量%になるように調製し、感光性組成物を得た。

[0129] ・アルカリ可溶性樹脂：下記合成例により得られる樹脂。

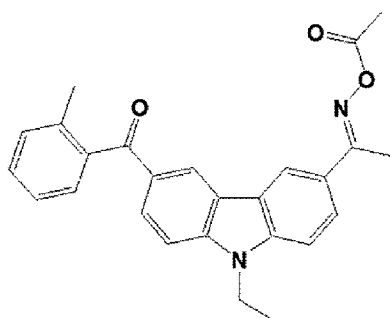
- ・単官能モノマー 1：実施例 1 で得られた化合物 1
- ・多官能モノマー：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
- ・着色剤：3-メトキシブチルアセテートにカーボンブラックを分散させたカーボンブラック分散液（固形分濃度 2.5 質量%）
- ・光重合開始剤 1：下記式の化合物

[化24]



[0130] ・光重合開始剤 2：下記式の化合物

[化25]

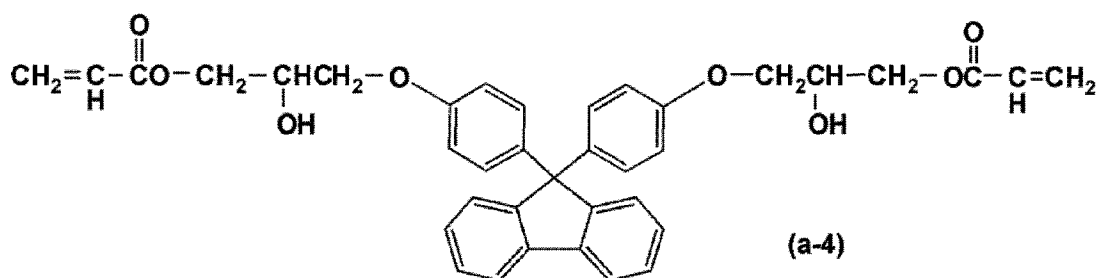


[0131] 〔合成例〕 アルカリ可溶性樹脂の合成

まず、500 ml 四つ口フラスコ中に、ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂（エポキシ当量 235）235 g、テトラメチルアンモニウムクロライド 110 mg、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 100 mg、及びアクリル酸 72.0 g を仕込み、これに 25 ml / 分の速

度で空気を吹き込みながら90～100℃で加熱溶解した。次に、溶液が白濁した状態のまま徐々に昇温し、120℃に加熱して完全溶解させた。この際、溶液は次第に透明粘稠になったが、そのまま攪拌を継続した。この間、酸価を測定し、1.0mg KOH/g未満になるまで加熱攪拌を続けた。酸価が目標値に達するまで12時間を要した。そして室温まで冷却し、無色透明で固体状の下記式(a-4)で表されるビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレートを得た。

[0132] [化26]



[0133] 次に、このようにして得られた上記のビスフェノールフルオレン型エポキシアクリレート307.0gに3-メトキシブチルアセテート600gを加えて溶解した後、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物80.5g及び臭化テトラエチルアンモニウム1gを混合し、徐々に昇温して110～115℃で4時間反応させた。酸無水物基の消失を確認した後、1, 2, 3, 6-テトラヒドロ無水フタル酸38.0gを混合し、90℃で6時間反応させ、アルカリ可溶性樹脂を得た。酸無水物基の消失はIRスペクトルにより確認した。

[0134] (耐熱性評価)

ガラス基板上に、実施例3の感光性組成物をスピンコートし、ホットプレート上にて80℃で120秒間プレバークし、マスクを介してミラープロジェクションアライナー(製品名:TME-150RTO、株式会社トプコン製)を用いて50mJ/cm²の露光量で露光し、0.04質量%の水酸化カ

リウム現像液を用いて60秒間現像することにより、感光性組成物膜のパターン形成を行った。その結果、線幅6 μm のブラックマトリクスを形成した。次いで、230℃で20分間ポストベークを行い、ポストベーク後のパターン高さを測定した。

マスクを介さずに露光した他は同様にして、硬化膜を形成し、ポストベーク後の膜厚を測定した。

上記ポストベーク後のパターン高さと、ポストベーク後の硬化膜厚とを比較したところ、その差は、2000Å未満だった。

[0135] [比較例4]

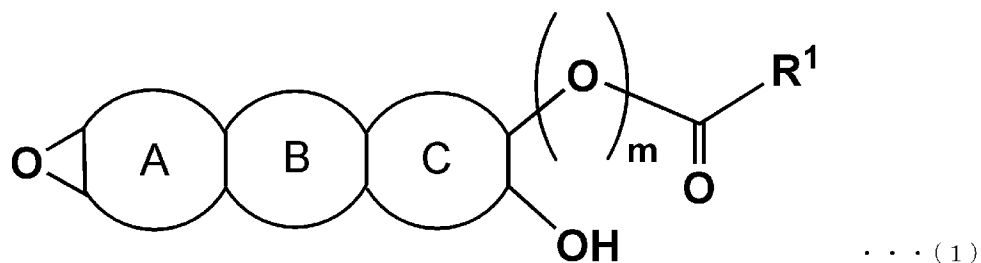
感光性組成物の単官能モノマー1を、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-9-イルアクリレートと3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルアクリレートとの混合物[50:50(モル比)]に変更した他は、実施例3と同様にして、評価を行ったところ、上記ポストベーク後のパターン高さと、ポストベーク後の硬化膜厚とを比較したところ、その差は、2000Åを超えていた。

[0136] 実施例3及び比較例4の結果の比較から、実施例3の方が耐熱性が良好であると確認できた。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される化合物及び下記一般式（１）で表される化合物に由来する構成単位を含む重合体よりなる群から選択される少なくとも１つを含む組成物。

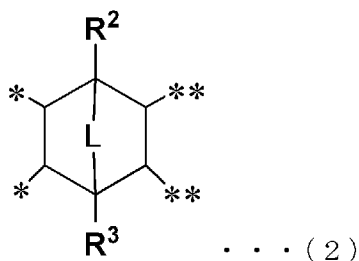
[化1]



（上記一般式（１）中、環Ａは、環Ｂと縮合する５又は６員脂環を含む環を表し、環Ｂは、環Ａ及びＣと縮合し、環Ｂ内を橋架けする架橋基を含む脂環を表し、環Ｃは、環Ｂと縮合する５又は６員脂環を含む環を表し、 $-CO-R^1$ で表される基はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよいアシル基を表し、 m は０又は１を表し、環Ａ、Ｂ及びＣは置換基を有していてもいなくてもよい。）

[請求項2] 前記環Ｂが、下記一般式（２）で表される環である、請求項１に記載の組成物。

[化2]

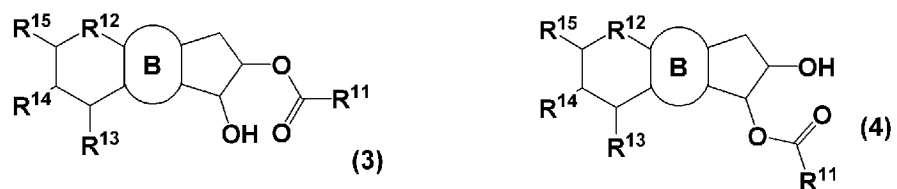


（上記一般式（２）中、 L は前記架橋基を表し、前記架橋基が、アルキレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、ケト基又はそれらの少

なくとも2つを組み合わせた2価の基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、*は環Aとの結合手を表し、**は環Cとの結合手を表す。)

[請求項3] 前記一般式(1)で表される化合物が、下記一般式(3)又は(4)で表される化合物である、請求項1又は2に記載の組成物。

[化3]



(上記一般式(3)及び式(4)中、環Bは、前記架橋基を含む脂環を表し、 $-CO-R^{11}$ で表される基はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよいアシル基を表し、 R^{12} は、単結合又は $-CHR^{16}-$ で表される2価の基を表し、 R^{12} が単結合である場合、 R^{13} 及び R^{14} 、又は R^{14} 及び R^{15} が、互いに結合してオキシラン環を形成し、 R^{12} が $-CHR^{16}-$ で表される2価の基である場合、 R^{13} 及び R^{14} 、 R^{14} 及び R^{15} 、又は R^{15} 及び R^{16} が、互いに結合してオキシラン環を形成し、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうちオキシラン環を形成していない基は、水素原子を表す。)

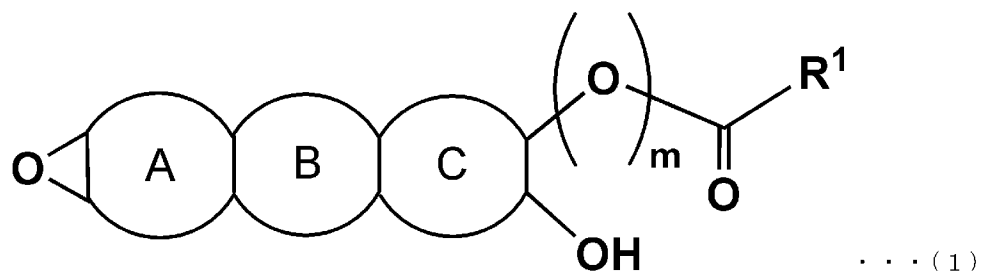
[請求項4] $-CO-R^1$ で表されるアシル基、又は $-CO-R^{11}$ で表されるアシル基が、(メタ)アクリロイル基である、請求項1～3のいずれか1項に記載の組成物。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物の硬化物。

[請求項6] 請求項1～4のいずれか1項に記載の組成物を用いるパターン形成方法。

[請求項7] 下記一般式(1)で表される化合物。

[化4]

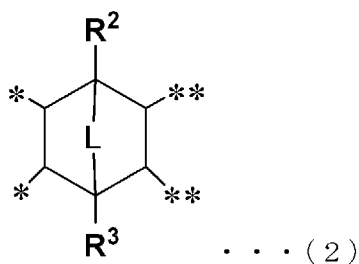


(上記一般式 (1) 中、環 A は、環 B と縮合する 5 又は 6 員脂環を含む環を表し、環 B は、環 A 及び C と縮合し、環 B 内を橋架けする架橋基を含む脂環を表し、環 C は、環 B と縮合する 5 又は 6 員脂環を含む環を表し、 $-CO-R^1$ で表される基はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよいアシル基を表し、 m は 0 又は 1 を表し、環 A、B 及び C は置換基を有していてもいなくてもよい。)

[請求項8]

前記環 B が、下記一般式 (2) で表される環である、請求項 7 に記載の化合物。

[化5]



(上記一般式 (2) 中、L は前記架橋基を表し、前記架橋基が、アルキレン基、エーテル結合、チオエーテル結合、ケト基又はそれらの少なくとも 2 つを組み合わせた 2 価の基であり、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子又は有機基を表し、* は環 A との結合手を表し、** は環 C との結合手を表す。)

[請求項9]

前記一般式 (1) で表される化合物が、下記一般式 (3) 又は (4

) で表される化合物である、請求項 7 に記載の化合物。

[化6]

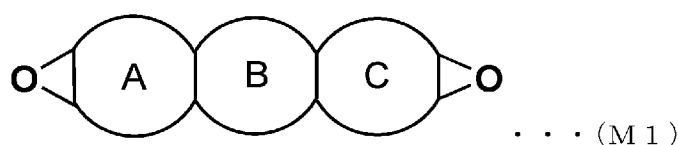


(上記一般式 (3) 及び式 (4) 中、環 B は、前記架橋基を含む脂環を表し、 $-CO-R^{11}$ で表される基はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよいアシル基を表し、 R^{12} は、単結合又は $-CHR^{16}-$ で表される 2 価の基を表し、 R^{12} が単結合である場合、 R^{13} 及び R^{14} 、又は R^{14} 及び R^{15} が、互いに結合してオキシラン環を形成し、 R^{12} が $-CHR^{16}-$ で表される 2 価の基である場合、 R^{13} 及び R^{14} 、 R^{14} 及び R^{15} 、又は R^{15} 及び R^{16} 、互いに結合してオキシラン環を形成し、 $R^{13} \sim R^{16}$ のうちオキシラン環を形成していない基は、水素原子を表す。)

[請求項10] 請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の化合物に由来する構成単位を含む重合体。

[請求項11] 下記一般式 (M1) で表される化合物と、下記一般式 (M2) で表されるカルボン酸又はニトリルとを反応させることを含む、請求項 7 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の化合物の製造方法。

[化7]



(上記一般式 (M1) 中、環 A は、環 B と縮合する 5 又は 6 員脂環を

含む環を表し、環Bは、環A及びCと縮合し、環B内を橋架けする架橋基を含む脂環を表し、環Cは、環Bと縮合する5又は6員脂環を含む環を表し、環A、B及びCは置換基を有していてもいなくてもよい。）



（上記一般式（M2）中、 R^1 はエチレン性二重結合を有していても有していなくてもよい、アルキル基又は芳香族基を表し、Xはカルボキシル基又はシアノ基を表す。）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08F20/32 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/027 (2006.01) i

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)

Int.Cl. C08F20/32, G03F7/004, G03F7/027

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2014-220225 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 20 November 2014, claims, examples & CN 104102091 A & KR 10-2014-0122661 A	1-11
A	JP 2007-079481 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 29 March 2007, claims, examples & TW 200725180 A	1-11

☒ 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

"I" 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

05 August 2019 (05.08.2019)

Date of mailing of the international search report

27 August 2019 (27.08.2019)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/025211

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-294619 A (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 17 December 2009, claims, examples & KR 10-2009-0127815 A	1-11
A	KR 10-2006-0024223 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 16 March 2006, claims, examples (Family: none)	1-11
A	JP 2003-176281 A (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 24 June 2003, claims, examples (Family: none)	1-11
A	JP 2000-143588 A (NEC CORP.) 23 May 2000, claims, examples & US 2002/0016431 A1, claims, examples & KR 10-2000-0035172 A	1-11
P, A	WO 2018/123994 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) 05 July 2018, claims, examples & TW 201831459 A	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F20/32(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i

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））

Int.Cl. C08F20/32, G03F7/004, G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2014-220225 A（東京応化工業株式会社）2014.11.20, 特許請求の範囲, 実施例 & CN 104102091 A & KR 10-2014-0122661 A	1-11
A	JP 2007-079481 A（東京応化工業株式会社）2007.03.29, 特許請求の範囲, 実施例 & TW 200725180 A	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、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

05.08.2019

国際調査報告の発送日

27.08.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

佐藤 貴浩

4 J

5811

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-294619 A (東京応化工業株式会社) 2009. 12. 17, 特許請求の範囲, 実施例 & KR 10-2009-0127815 A	1-11
A	KR 10-2006-0024223 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 2006. 03. 16, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2003-176281 A (日産化学工業株式会社) 2003. 06. 24, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2000-143588 A (日本電気株式会社) 2000. 05. 23, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2002/0016431 A1, 請求の範囲, 実施例 & KR 10-2000-0035172 A	1-11
P, A	WO 2018/123994 A1 (東京応化工業株式会社) 2018. 07. 05, 請求の範囲, 実施例 & TW 201831459 A	1-11