

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局  
(43) 国際公開日  
2023年6月29日(29.06.2023)

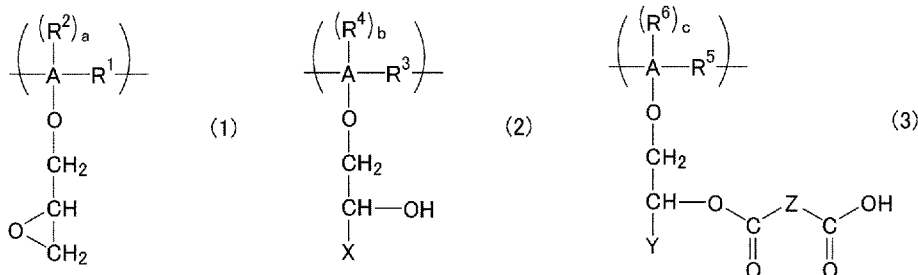


(10) 国際公開番号  
**WO 2023/120355 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08G 59/14* (2006.01) *G03F 7/032* (2006.01)  
*G03F 7/027* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046165
- (22) 国際出願日: 2022年12月15日(15.12.2022)
- (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 2021-207332 2021年12月21日(21.12.2021) JP  
特願 2022-165600 2022年10月14日(14.10.2022) JP
- (71) 出願人:株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 寺田 拓真 (TERADA, Takuma); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 大槻 信章(OTSUKI, Nobuaki); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,

(54) Title: ALKALI-SOLUBLE RESIN, PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, AND CURED OBJECT THEREFROM

(54) 発明の名称: アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物及びその硬化物



(57) Abstract: Provided are: an alkali-soluble resin which, even under low-temperature curing conditions, can give cured objects having excellent solvent resistance and which is suitable for use in various applications including color filters; and a photosensitive resin composition. This alkali-soluble resin has an acid group and a polymerizable unsaturated double bond and has an epoxy equivalent of 5,000 g/eq. or less. The alkali-soluble resin comprises a constituent unit represented by formula (1), a constituent unit represented by formula (2), and a constituent unit represented by formula (3). In the formulae, A represents a benzene ring or a naphthalene ring; R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, and R<sup>5</sup> each represent a C1-C20 divalent hydrocarbon group; R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, and R<sup>6</sup> each represent a substituent bonded to the A and the substituent is a hydroxyl group or a C1-C20 organic group; a indicates the number of R<sup>2</sup> moieties and is an integer of 0-5, b indicates the number of R<sup>4</sup> moieties and is an integer of 0-5, and c indicates the number of R<sup>6</sup> moieties and is an integer of 0-5; when there are two or more R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup>, or R<sup>6</sup> moieties, they may be the same or different; X and Y each represent an organic group; and Z represents a divalent organic group.

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH,  
PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 低温硬化条件下でも、耐溶剤性に優れた硬化物を与えることができ、カラーフィルター等の各種用途に、好適に使用することができるアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物を提供する。本発明は、酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキシ当量が5000g/当量以下であるアルカリ可溶性樹脂であって、上記アルカリ可溶性樹脂は、下記式(1)で表される構成単位、下記式(2)で表される構成単位、及び、下記式(3)で表される構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂である。式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>は、それぞれ炭素数1~20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>は、それぞれAに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1~20の有機基を表す。aはR<sup>2</sup>の個数を表し、bはR<sup>4</sup>の個数を表し、cはR<sup>6</sup>の個数を表し、それぞれ0~5の整数である。R<sup>2</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>6</sup>がそれぞれ2個以上ある場合、互いに同一であっても、異なってもよい。X、Yはそれぞれ有機基を表す。Zは2価の有機基を表す。

## 明 細 書

発明の名称：

アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物及びその硬化物

### 技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物に関する。より詳しくは、低温硬化条件でも耐溶剤性に優れた硬化物を与えることができるアルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物及びその硬化物に関する。

### 背景技術

[0002] アルカリ可溶性樹脂は、土木建築材料から電子情報材料に至るまで様々な分野で使用される化合物であり、アルカリ現像型のレジスト組成物（感光性樹脂組成物とも称す）等の材料として好ましく使用されている。感光性樹脂組成物は、塗工膜に光や電子線を照射することによって物性が変化する組成物、すなわち例えば、露光された部分が硬化し、その他の部分が溶解性を示すといった特性を有する組成物であり、この特性を利用して電子情報材料や光学材料等の様々な分野で使用されている。例えば、液晶表示装置や固体撮像素子等に用いられるカラーフィルター、インキ、印刷版、プリント配線板、半導体素子、フォトレジスト、有機絶縁膜、有機保護膜等の、各種の光学部材や電機・電子機器等の各種用途への適用が種々検討されている。近年では、光学部材や電機・電子機器等の小型化・薄型化・省エネルギー化が進みつつあり、それに伴って、使用される各種部材等にはより高品位な性能が要望されている。そのような要望に応えるため、各種部材等の材料となる感光性樹脂組成物について研究が行われている。

[0003] これまでに、様々な要求に応じた感光性樹脂組成物が開発されている。例えば、特許文献1では、エポキシ基を有する化合物（a）、光塩基発生剤（b）、チオール基を有する硬化剤（c）、不飽和結合を有する単量体（d）、及び光照射によりラジカルを発生するラジカル発生剤（e）を含有する光硬化型樹脂組成物が開示されており、露光前に形成される塗膜とした際にタツ

ク性の無い光硬化型樹脂組成物を見出している。しかしながら、低温硬化性には改善の余地があった。

[0004] また、特許文献2では、末端に存在する官能基種類によって区分される3種の(メタ)アクリレート繰り返し単位を含有してアルカリ可溶性、光硬化性および熱硬化性を全て有する共重合体、これを用いた感光性樹脂組成物が開示されている。これは、相対的に低い温度で優れた熱硬化性を有し、光照射による光硬化も行うことができ、向上した硬化度を有し、優れた耐久性および耐化学性を有するパターンフィルムが得られている。しかしながら、耐溶剤性には改善の余地があった。

[0005] さらに、特許文献3では、多官能エポキシ樹脂のエポキシ基のうちの一部にモノカルボン酸が付加すると共に上記エポキシ基のうちの一部に多塩基酸が付加した構造を有する樹脂、これを用いたレジスト用樹脂組成物が開示されている。これは硬化物としたときのクラック耐性には優れるものの、プリント配線板の穴埋めとしての使用を想定しており、アルカリ溶解性に改善の余地があった。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-181991号公報

特許文献2：特表2021-521310号公報

特許文献3：特開2013-40233号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] 上述のように、感光性樹脂組成物について、これまでに色々検討されているが、従来の感光性樹脂組成物を、例えばカラーフィルター等の原料として色材とともに使用すると、カラーフィルターの製造中に原料から洗浄溶媒中に色材が溶出するという問題があった。そのため、感光性樹脂組成物の耐溶剤性の更なる向上が求められていた。

[0008] また、近年、特にカラーフィルター用途において、カラー液晶表示装置等の高品質化や用途の拡大により、表示パネルの高輝度化、高コントラスト化等、より高度な性能が強く求められている。しかしながら、カラーフィルターの製造では、露光して現像した後の焼成処理工程（後硬化工程）を200℃超の高温で行うと、得られた硬化物に黄変等の変色が生じ、所望の色による高着色化を十分に行うことができないといった問題があった。また、焼成処理工程を高温で行うと、不要な反応が進行して副生物が生じ、基材や硬化膜の特性を低下させるという問題もあった。そのような不要な反応を抑制し、所望の特性を有するカラーフィルターを効率良く得るには、200℃以下の比較的低温な加熱条件下でも硬化反応が十分に進行することが望ましい。また、感光性樹脂組成物を比較的低温で硬化させることができると、カラーフィルターの製造効率も向上させることができる。特許文献1、2に記載の組成物では、硬化性および耐溶剤性において改善の余地があった。

[0009] 本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、低温硬化条件下でも、耐溶剤性に優れた硬化物を与えることができ、カラーフィルター等の各種用途に、好適に使用することができるアルカリ可溶性樹脂、その樹脂を含む感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

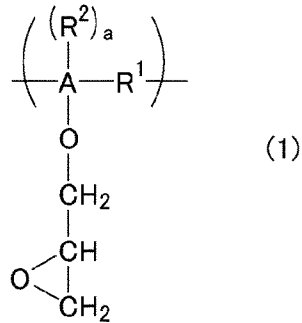
[0010] 本発明者は上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキシ当量が5000g/当量以下である特定の構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂を用いること、さらには特定のアルカリ可溶性樹脂（A）、例えば主鎖がクレゾールノボラック型のアルカリ可溶性樹脂（A）、重合性化合物（B）、及び光重合開始剤（C）を含む感光性樹脂組成物を用いることで、上記の課題を解決できることの知見を得て、本発明を完成するに至った。

[0011] すなわち、本発明の目的は、下記<1>~<11>により達成される。

<1>酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキシ当量が5000g/当量以下であるアルカリ可溶性樹脂であって、該アルカリ可溶性樹脂は、下記

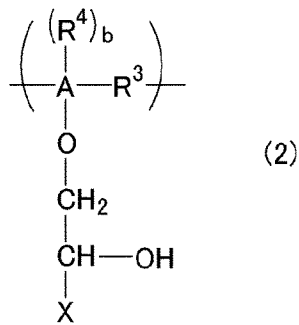
式（１）で表される構成単位、下記式（２）で表される構成単位、及び、下記式（３）で表される構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂。

[0012] [化1]



[0013] (式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>1</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。aは、R<sup>2</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>2</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。)

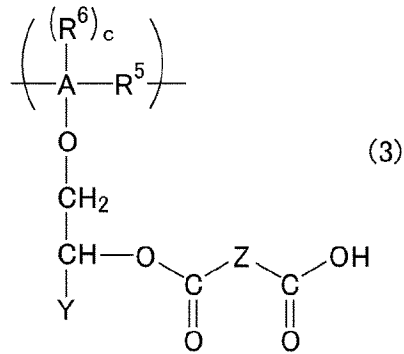
[0014] [化2]



[0015] (式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>4</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。bは、R<sup>4</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>4</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。Xは、有機基を表す。)

[0016]

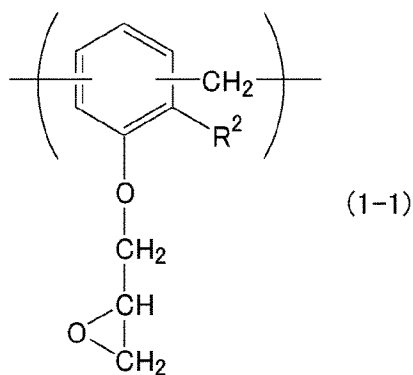
[化3]



[0017] (式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>5</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>6</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。cは、R<sup>6</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>6</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。Yは、有機基を表す。Zは、2価の有機基を表す。)

<2>上記式(1)で表される構成単位は、下記式(1-1)で表される構成単位であり、上記式(2)で表される構成単位は、下記式(2-1)で表される構成単位であり、上記式(3)で表される構成単位は、下記式(3-1)で表される構成単位である、上記<1>に記載のアルカリ可溶性樹脂。

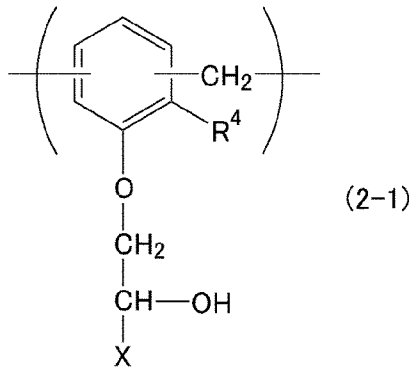
[0018] [化4]



(式中、R<sup>2</sup>は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

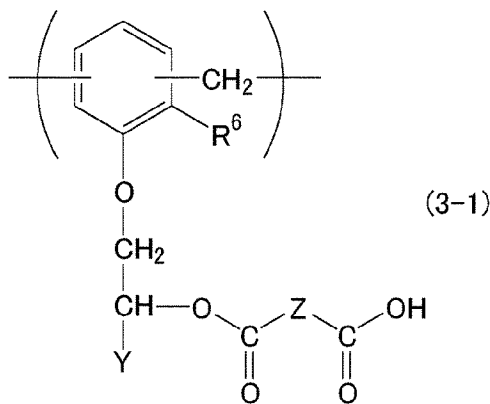
[0019]

[化5]



(式中、R<sup>4</sup>は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。Xは、有機基を表す。)

[0020] [化6]

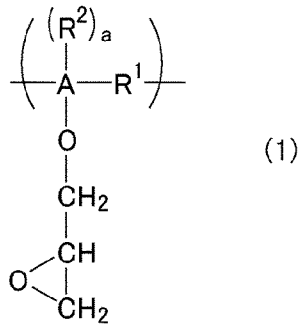


(式中、R<sup>6</sup>は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。Yは、有機基を表す。Zは、2価の有機基を表す。)

<3>酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキシ当量が5000g/当量以下であるアルカリ可溶性樹脂(A)、重合性化合物(B)、及び、光重合開始剤(C)を含む感光性樹脂組成物であって、該アルカリ可溶性樹脂(A)は、下記式(1)で表される構成単位、下記式(2)で表される構成単位、及び、下記式(3)で表される構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂である感光性樹脂組成物。

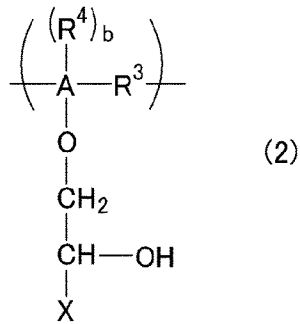
[0021]

[化7]



[0022] (式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>1</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。aは、R<sup>2</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>2</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。)

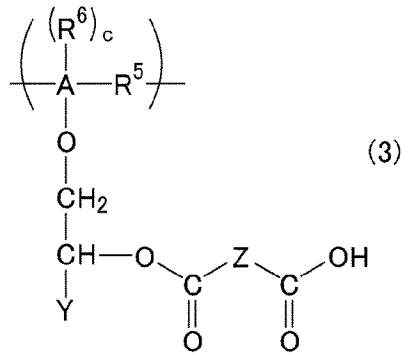
[0023] [化8]



[0024] (式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>4</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。bは、R<sup>4</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>4</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。Xは、有機基を表す。)

[0025]

[化9]



[0026] (式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>5</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>6</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。cは、R<sup>6</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>6</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。Yは、有機基を表す。Zは、2価の有機基を表す。)

<4>上記式(2)中のXは、(メタ)アクリロイル基を有する有機基である上記<3>に記載の感光性樹脂組成物。

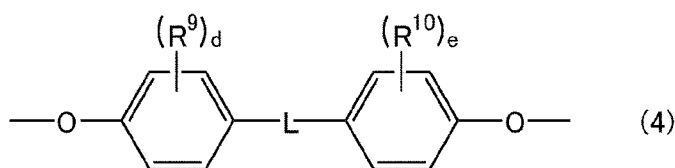
<5>更に、酸解離定数pKaが4.2以下の酸化合物を含む上記<3>又は<4>に記載の感光性樹脂組成物。

<6>更に、リン酸誘導体を含む上記<3>又は<4>に記載の感光性樹脂組成物。

<7>更に、塩基性化合物を含む上記<3>～<6>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

<8>上記アルカリ可溶性樹脂(A)は、更に、下記式(4)で表される構成単位を有する上記<3>～<7>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[0027] [化10]



[0028] (式中、Lは、2価の連結基を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、同一又は異なって、置

換基を表す。dは、R<sup>9</sup>の個数を表し、0～4の整数である。eは、R<sup>10</sup>の個数を表し、0～4の整数である。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が複数の場合、それぞれ互いに同一であってもよいし、異なってもよい。）

<9>上記<1>又は<2>に記載のアルカリ可溶性樹脂、又は、上記<3>～<8>のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

<10>上記<9>に記載の硬化物を有する表示装置用部材。

<11>上記<9>に記載の硬化物を有する表示装置。

### 発明の効果

[0029] 本発明のアルカリ可溶性樹脂および感光性樹脂組成物は、160℃以下の比較的低温な硬化条件であっても耐溶剤性に優れた硬化物を与えることができる。本発明の硬化物は、液晶・有機EL・量子ドット・マイクロLED液晶表示装置や固体撮像素子、タッチパネル式表示装置等に用いられる各種の光学部材や電機・電子機器等の構成部材等の各種用途に好適に使用される。

### 発明を実施するための形態

[0030] 以下に本発明の好ましい形態について具体的に説明するが、本発明は以下の記載のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を2又は3以上組み合わせた形態も、本発明の好ましい形態に該当する。

[0031] また、本明細書において、「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸及び／又はメタアクリル酸」を意味し、「(メタ)アクリレート」は、「アクリレート及び／又はメタアクリレート」を意味する。

[0032] また、本明細書において、数値範囲「Min～Max」は、最小値Min以上、且つ、最大値Max以下を意味する。さらに、上限値および下限値について、好適な数値を段階的に記載する場合、各々分けて記載した上限値と下限値を、適宜組み合わせた数値範囲も好適な数値範囲である。

[0033] また、本明細書中、「固形分総量」とは、硬化物を形成する成分の総量、すなわち硬化物の形成時に揮発する溶媒等を除く成分（固形分、不揮発分）の

総量を意味する。具体的には、アルカリ可溶性樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤と、更に他の硬化物形成成分（例えば、色材、分散剤等）を含む場合は当該成分と、の合計の固形分質量を意味する。

[0034] [アルカリ可溶性樹脂 (A)]

本発明のアルカリ可溶性樹脂（「アルカリ可溶性樹脂 (A)」とも記す。）は、アルカリ可溶性を示す樹脂であり、分子内に酸基を有する。酸基としては、カルボキシル基が好ましく、他の酸基としてフェノール性水酸基、カルボン酸無水物基、リン酸基、スルホン酸基等、アルカリ水と中和反応する官能基が挙げられ、これらの1種のみを有していてもよいし、2種以上有していてもよい。アルカリ可溶性樹脂 (A) は、後述する感光性樹脂組成物中でバインダー樹脂としても作用し得る。

[0035] 本発明のアルカリ可溶性樹脂 (A) は、酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキシ当量が5000 g / 当量以下であるアルカリ可溶性樹脂であって、上記アルカリ可溶性樹脂は、上記式 (1) で表される構成単位、上記式 (2) で表される構成単位、及び、上記式 (3) で表される構成単位を有する。なお、本明細書において、アルカリ可溶性樹脂における「構成単位」とは、アルカリ可溶性樹脂を構成する繰り返し単位を意味する。

[0036] 上記アルカリ可溶性樹脂 (A) は、酸基と重合性不飽和二重結合を有し、所定範囲のエポキシ当量を有し、上記式 (1) で表される構成単位、上記式 (2) で表される構成単位、上記式 (3) で表される構成単位を有することで本発明の効果を奏する。上記構成単位に含まれるエポキシ基と酸基のエステル化反応による架橋に加えて、重合性不飽和二重結合（好ましくは、(メタ)アクリロイル基) による光ラジカル架橋によって硬化物の耐溶剤性が向上すると本発明者は推察している。

[0037] <式 (1) で表される構成単位 (A-1)>

上記式 (1) において、A は、ベンゼン環又はナフタレン環を表すが、アルカリ可溶性と硬化物物性のバランスの点で、好ましくはベンゼン環を表す。

[0038] 上記式 (1) において、R<sup>1</sup> は、炭素数1~20の2価の炭化水素基を表す。

上記2価の炭化水素基としては、鎖状構造の炭化水素基、又は、環状構造を含む炭化水素基が挙げられる。

[0039] 上記鎖状構造の炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基が挙げられる。

2価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、*t*-ブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、ウンデシレン基、ドデシレン基等のアルキレン基；ビニレン基、プロペニレン基、イソプロペニレン基、ブテニレン基、ブタジエニレン基、ペンテニレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基等のアルケニレン基；エチニレン基、プロピニレン基、1-ブチニレン基、2-ブチニレン基等のアルキニレン基；等が挙げられる。

[0040] 上記環状構造を含む炭化水素基としては、環状構造の炭化水素基、又は、環状構造と鎖状構造を有する炭化水素基が挙げられる。

上記環状構造の炭化水素基としては、脂環式炭化水素基、及び、芳香族炭化水素基が挙げられる。

[0041] 2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、ノルボルニレン基、アダマンチレン基、トリシクロデカニレン基、テトラシクロデカニレン基等のシクロアルキレン基；シクロプロペニレン基、シクロブテニレン基、シクロペンテニレン基等のシクロアルケニレン基；シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基等のシクロアルキリデン基等が挙げられる。

[0042] 2価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基等のアリーレン基が挙げられる。

[0043] 上記環状構造と鎖状構造を有する炭化水素基は、上述した環状構造の炭化水素基と鎖状構造の炭化水素基との組み合わせからなる炭化水素基が挙げられ、例えば、シンナミリデン基、ピフェニレン基等が挙げられる。

- [0044] なかでも、入手容易である点で、上記2価の炭化水素基としては、2価の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、アルキレン基であることが更に好ましい。
- [0045] 上記2価の炭化水素基の炭素数は、1～14であることが好ましく、1～10であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。
- [0046] 上記2価の炭化水素基は、当該炭化水素基を構成する原子の少なくとも一つが、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、又は、ハロゲン原子に置換されていてもよい。
- また、上記2価の炭化水素基は、アルコキシ基等の置換基を有していてもよい。
- [0047] 上記式(1)において、 $R^2$ は、Aに結合する置換基を表す。
- 上記置換基としては、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基が挙げられる。
- [0048]  $R^2$ で表される有機基としては、例えば、置換基を有していてもよい炭化水素基、又は、上記置換基を有していてもよい炭化水素基と $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 若しくは $-SO_2-$ 等の結合基とを組み合わせた基等が挙げられる。
- [0049] 上記炭化水素基としては、1価又は2価の、鎖状構造の炭化水素基、又は、環状構造を含む炭化水素基が挙げられる。上記環状構造を含む炭化水素基としては、環状構造の炭化水素基、又は、環状構造と鎖状構造を有する炭化水素基が挙げられる。上記環状構造の炭化水素基としては、脂環式炭化水素基、及び、芳香族炭化水素基が挙げられる。2価の炭化水素基については、上述したとおりである。
- [0050] 1価の炭化水素基としては、上述した2価の炭化水素基を、1価の基にしたものが挙げられる。例えば、1価の脂肪族炭化水素基としては、アルキル基、アルケニル基等が挙げられ、脂環式炭化水素基としては、シクロアルキル基等が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基等が挙げられる。
- [0051] 上記環状構造と鎖状構造を有する炭化水素基は、上述した環状構造の炭化水

素基と鎖状構造の炭化水素基との組み合わせからなる炭化水素基が挙げられ、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ビフェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられる。

[0052] 上記炭化水素基の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～10であることがより好ましい。

[0053] 上記炭化水素基はまた、当該炭化水素基を構成する少なくとも1の原子が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、ハロゲン原子に置換されていてもよい。また、上記炭化水素基は、置換基を有していてもよく、上記置換基としては、アルコキシ基、アミド基、アミノ基、エポキシ基、グリシジル基、水酸基等が挙げられる。

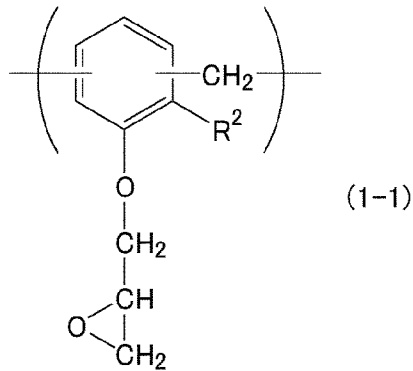
[0054] なかでも、低温硬化性が良好である点で、 $R^2$ で表される置換基は、 $-OH$ 、 $-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、 $-CR^{a1}R^{a2}-(C_6H_4)-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、 $-CR^{a1}R^{a2}-(C_6H_4)-OH$ （式中、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。）、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1～6のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0055] 上記式(1)において、 $a$ は、置換基 $R^2$ の個数を表し、0～5の整数である。 $a$ は、樹脂の現像性が良好である点で、0～3であることが好ましく、0～1であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。 $a$ が2以上の場合、すなわち、 $R^2$ が2個以上ある場合、 $R^2$ はそれぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。

[0056] 上記式(1)で表される構成単位(A-1)としては、好ましくは、下記式(1-1)で表される構成単位が挙げられる。

[0057]

[化11]



(式中、 $R^2$ は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

[0058] <式(2)で表される構成単位(A-2)>

上記式(2)において、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、好ましくはベンゼン環を表す。

上記式(2)において、 $R^3$ は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。

$R^3$ で表される炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、上記式(1)の $R^1$ で表される炭素数1～20の2価の炭化水素基と同様の基が挙げられる。なかでも、 $R^3$ は、2価の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、アルキレン基であることがより好ましい。

[0059] 上記式(2)において、 $R^4$ は、Aに結合する置換基を表す。上記置換基としては、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基が挙げられる。

$R^4$ で表される炭素数1～20の有機基としては、上記 $R^2$ で表される炭素数1～20の有機基と同様の基が挙げられる。

なかでも、 $R^4$ で表される置換基は、 $-OH$ 、 $-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、 $-CR^{a1}R^{a2}-(C_6H_4)-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、 $-CR^{a1}R^{a2}-(C_6H_4)-OH$  (式中、 $R^{a1}$ 及び $R^{a2}$ は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。)、炭素数1～20の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1～6のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

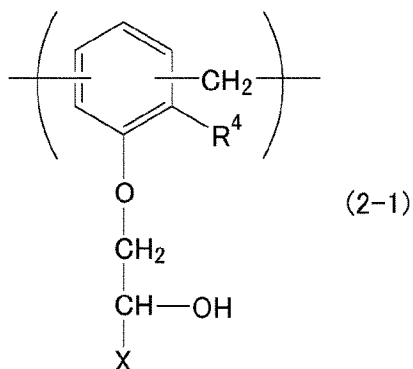
[0060] 上記式 (2) において、 $b$  は、置換基  $R^4$  の個数を表し、0～5 の整数である。 $b$  は、現像性が良好である点で、0～3 であることが好ましく、0～1 であることがより好ましく、1 であることが更に好ましい。 $b$  が 2 以上の場合、すなわち、 $R^4$  が 2 個以上ある場合、 $R^4$  はそれぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。

[0061] 上記式 (2) において、 $X$  は、有機基を表す。 $X$  で表される有機基としては、例えば、上述した有機基が挙げられるが、炭素数 1～20 の有機基が好ましく、炭素数 1～10 の有機基がより好ましく、炭素数 1～5 の有機基が更に好ましい。特にビニル基またはアリル基を有する有機基が好ましく、(メタ) アクリロイル基を有する有機基がより好ましい。

[0062] 上記 (メタ) アクリロイル基を有する有機基としては、 $-R^{a3}-OOC-CR^{a4}=CH_2$  ( $R^{a3}$  は、直接結合又は 2 価の炭化水素基を表す。 $R^{a4}$  は、水素原子又はメチル基を表す。) が好ましく挙げられ、 $-R^{a3}-OOC-CR^{a4}=CH_2$  ( $R^{a3}$  は、直接結合又はアルキレン基を表す。 $R^{a4}$  は、水素原子又はメチル基を表す。) がより好ましく挙げられ、 $-CH_2-OOC-CR^{a4}=CH_2$  ( $R^{a4}$  は、水素原子又はメチル基を表す。) が更に好ましく挙げられる。

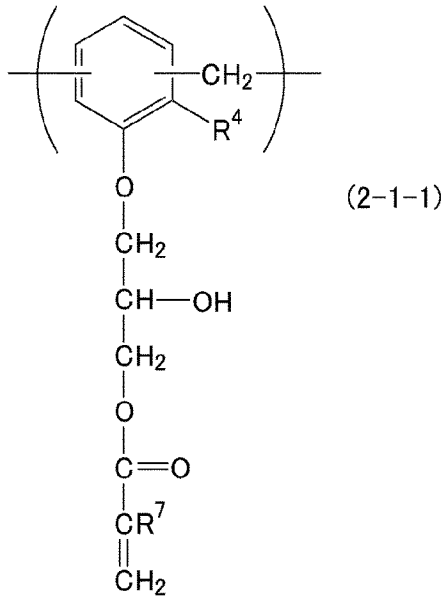
[0063] 上記式 (2) で表される構成単位 (A-2) としては、好ましくは、下記式 (2-1) で表される構成単位が挙げられ、より好ましくは、下記式 (2-1-1) で表される構成単位が挙げられる。

[0064] [化12]



(式中、 $R^4$ は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 $X$ は、上述したものと同じである。)

[0065] [化13]



(式中、 $R^4$ は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 $R^7$ は、水素原子又はメチル基を表す。)

[0066] <式(3)で表される構成単位(A-3)>

上記式(3)において、 $A$ は、ベンゼン環又はナフタレン環を表し、好ましくはベンゼン環を表す。

上記式(3)において、 $R^5$ は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。 $R^5$ で表される炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、上記式(1)の $R^1$ で表される炭素数1～20の2価の炭化水素基と同様の基が挙げられる。なかでも、 $R^5$ は、2価の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、アルキレン基であることがより好ましい。

[0067] 上記式(3)において、 $R^6$ は、 $A$ に結合する置換基を表す。上記置換基としては、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基が挙げられる。

$R^6$ で表される炭素数1～20の有機基としては、例えば、上記 $R^2$ で表される炭素数1～20の有機基と同様の基が挙げられる。

なかでも、 $R^6$ で表される置換基は、 $-OH$ 、 $-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、

$-\text{CR}^{\text{a}1}\text{R}^{\text{a}2}- (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{O}-\text{CH}_2- (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ 、 $-\text{CR}^{\text{a}1}\text{R}^{\text{a}2}- (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{OH}$  (式中、 $\text{R}^{\text{a}1}$ 及び $\text{R}^{\text{a}2}$ は、同一又は異なって、水素原子又はメチル基を表す。)、炭素数1~20の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、炭素数1~10の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1~6のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

[0068] 上記式(3)において、 $c$ は、置換基 $\text{R}^6$ の個数を表し、0~5の整数である。 $c$ は、現像性が良好である点で、0~3であることが好ましく、0~1であることがより好ましい。 $c$ が2以上の場合、すなわち、 $\text{R}^6$ が2個以上ある場合、 $\text{R}^6$ はそれぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。

[0069] 上記式(3)において、 $Y$ は、有機基を表す。 $Y$ で表される有機基としては、例えば、上述した有機基が挙げられるが、炭素数1~20の有機基が好ましく、炭素数1~10の有機基がより好ましく、炭素数1~5の有機基が更に好ましい。ビニル基又はアリル基を有する有機基が更に好ましく、(メタ)アクリロイル基を有する有機基がより一層好ましい。

[0070] 上記(メタ)アクリロイル基を有する有機基としては、上述した $X$ で表される(メタ)アクリロイル基を有する有機基と同様の基が挙げられる。

[0071] 上記式(3)において、 $Z$ は、2価の有機基を表す。 $Z$ で表される2価の有機基としては、例えば、炭素数1~20のアルキレン基、アリーレン基等が挙げられ、これらは一部が置換されていてもよい。置換基としては、特に限定されず、例えば、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。また、2価の有機基が環構造を有する場合は、置換基として、ハロゲン原子の他、メチル基やエチル基等のアルキル基も挙げられる。

[0072] 上記アルキレン基は、直鎖構造からなるものでもよいし、分岐構造や脂環構造を有するものであってもよい。具体的には例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基、 $t$ -ブチレン基、ペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、2-エチルヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基

、ウンデシレン基、ドデシレン基等が挙げられる。

上記アリーレン基として具体的には、例えば、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、ジエチルナフチレン基等が挙げられる。

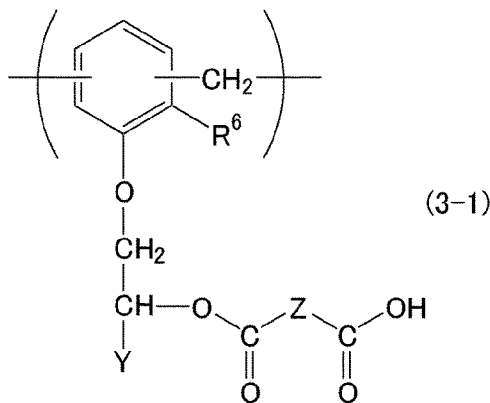
[0073] また、上記2価の有機基としては、上述したアルキレン基、アリーレン基以外に、例えば、以下の基が挙げられる：

—O—、—SO<sub>2</sub>—、—CO—、—COO—、—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O—、—(C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>)O—(nは1～10の整数を表す。)、—NH—。

[0074] なかでも、上記2価の有機基は、炭素数1～10のアルキレン基、—COO—、—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O—、—SO<sub>2</sub>—、又は—NH—であることが好ましく、炭素数1～5のアルキレン基が更に好ましい。アルキレン基は、直鎖状、分岐状のいずれであってもよい。

[0075] 上記式(3)で表される構成単位(A-3)としては、好ましくは、下記式(3-1)で表される構成単位が挙げられ、より好ましくは、下記式(3-1-1)で表される構成単位が挙げられる。

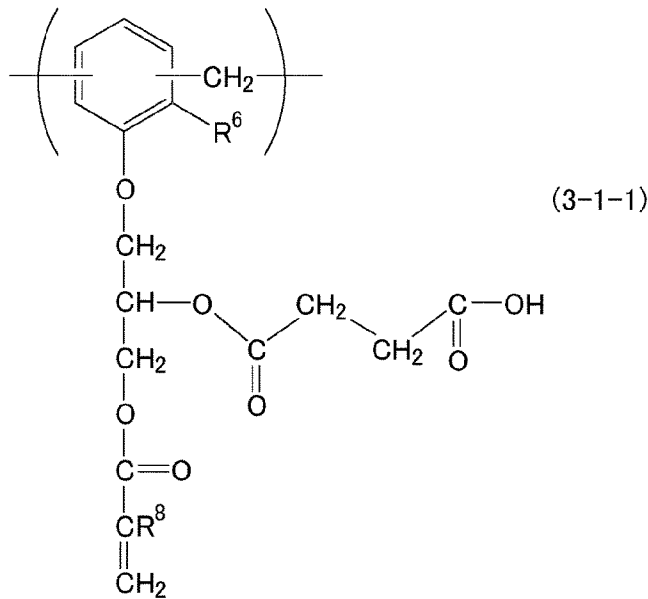
[0076] [化14]



(式中、R<sup>6</sup>は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。Y及びZは、上述したものと同一である。)

[0077]

[化15]



(式中、 $R^6$ は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 $R^8$ は、水素原子又はメチル基を表す。)

[0078] 上記アルカリ可溶性樹脂(A)において、上記式(1)で表される構成単位(A-1)／式(2)で表される構成単位(A-2)／式(3)で表される構成単位(A-3)のモル比率は、1／0.05～6.75／0.40～8.10が好ましく、より好ましくは1／0.5～2.0／0.2～2.0である。

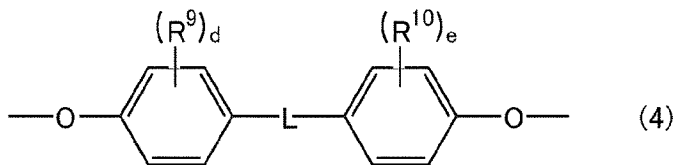
上記アルカリ可溶性樹脂(A)は、1種又は2種以上の上記構成単位(A-1)、構成単位(A-2)、構成単位(A-3)をそれぞれ含むものであってもよい。

[0079] <式(4)で表される構成単位(A-4)>

本発明のアルカリ可溶性樹脂(A)はまた、上記式(1)～(3)で表される構成単位に加えて、更に下記式(4)で表される構成単位を有することが好ましい。下記構成単位の導入により鎖延長を行うことで、任意の分子量に設計できる。

[0080]

[化16]



[0081] (式中、Lは2価の連結基を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、同一又は異なって、置換基を表す。dは、R<sup>9</sup>の個数を表し、0～4の整数である。eは、R<sup>10</sup>の個数を表し、0～4の整数である。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が複数の場合、それぞれ互いに同一であってもよいし、異なってもよい。)

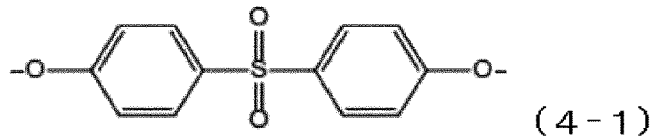
[0082] 上記式(4)において、Lは2価の連結基を表す。連結基Lとしては、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO<sub>2</sub>-、-NH-等の2価の連結基が挙げられる。アルキレン基は、炭素数1～20のアルキレン基が好ましく、炭素数1～10のアルキレン基がより好ましい。また、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。また、アルキレン基とアリーレン基は、置換基を有していてもよい。上記置換基としては、特に限定されず、例えば、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子が挙げられる。また、2価の有機基が環構造を有する場合は、置換基として、ハロゲン原子の他、メチル基やエチル基等のアルキル基も挙げられる。

[0083] 上記式(4)において、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>で表される置換基としては、好ましくは炭素数1～6の炭化水素基、より好ましくは炭素数1～3のアルキル基が挙げられる。d及びeは、0が好ましい。

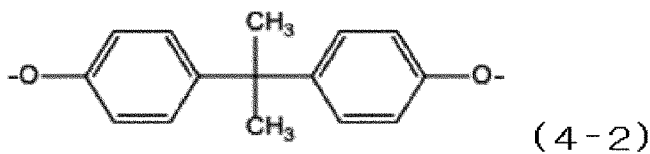
[0084] 上記式(4)で表される構成単位は、ビスフェノールA、ビスフェノールAP、ビスフェノールAF、ビスフェノールB、ビスフェノールBP、ビスフェノールC、ビスフェノールE、ビスフェノールF、ビスフェノールG、ビスフェノールM、ビスフェノールS、ビスフェノールP、ビスフェノールPH、ビスフェノールTMC、ビスフェノールZから選択される何れか1種の化合物由来の構成単位であることが好ましく、ビスフェノールS、ビスフェノールA、ビスフェノールF由来の構成単位であることが特に好ましく、ビ

スフェノールS由来の構成単位であることが最も好ましい。特に好ましい構成単位は下記式(4-1)～(4-3)で表される構成単位である。

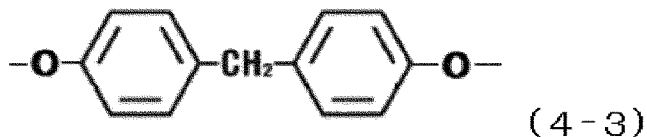
[0085] [化17]



[0086] [化18]



[0087] [化19]



[0088] 上記アルカリ可溶性樹脂(A)において、上記式(1)で表される構成単位(A-1)/式(2)で表される構成単位(A-2)/式(3)で表される構成単位(A-3)/式(4)で表される構成単位(A-4)のモル比率は、1/0.05～6.75/0.40～8.10/0.01～0.1が好ましく、より好ましくは1/0.5～2.0/0.2～2.0/0.01～0.1である。その他の構成単位のモル比率は0.3以下が好ましく、0.1以下が更に好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。上記構成単位(A-4)を含むことにより、後述の適切な分子量範囲となり、硬化物の可撓性がより一層向上する。また後述の重合性化合物や溶媒といった希釈剤の存在下あるいは非存在下において十分な流動性を得ることができるため、製造時や塗布作業時の取り扱いがより容易となる。また分子量向上は、架橋時の架橋密度も上昇させ耐溶剤性がより一層向上する。

[0089] 上記アルカリ可溶性樹脂(A)の酸価の好適な範囲は、好ましくは30～200mg KOH/g、より好ましくは40～160mg KOH/g、更に好

ましくは50～140mg KOH/g、特に好ましくは50～120mg KOH/gである。上記範囲にすることで、アルカリ溶解性（現像性）が良好となり、硬化性や硬化物の耐アルカリ性、耐溶剤性も高く維持できる。

酸価は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0090] 上記アルカリ可溶性樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）は、例えば、3000以上であることが好ましい。これにより、耐熱性や機械的強度により優れる硬化物を与えることができる。より好ましくは4000以上であり、さらに好ましくは5000以上である。このように高分子量であると、色材の分散性や耐熱性がより良好になる他、アルカリ可溶性樹脂の劣化が十分に抑制されて信頼性が向上するために非常に好適である。Mwの上限は特に限定されないが、低粘度化をより達成して現像性をより高める観点から、例えば、20万以下が好ましく、より好ましくは15万以下、更に好ましくは10万以下、特に好ましくは5万以下、最も好ましくは3万以下である。

本明細書中、重量平均分子量は、後述する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0091] 上記アルカリ可溶性樹脂（A）は、エポキシ当量が5000g/当量以下である。この範囲に制御することで硬化性が向上し、耐溶剤性が良好となる。エポキシ当量は、3000g/当量以下であることがより好ましく、2000g/当量以下であることが更に好ましく、1500g/当量以下であることが最も好ましい。また、上記エポキシ当量は、貯蔵安定性の点で、400g/当量以上であることが好ましく、600g/当量以上であることがより好ましく、800g/当量以上であることが更に好ましい。上記エポキシ当量は、樹脂固形分量を樹脂中に含まれるエポキシ基のモル数で除すことで求めることができる。また、上記エポキシ当量は、JIS K7236：2001に準拠した方法でも求めることができる。

[0092] 上記アルカリ可溶性樹脂（A）のガラス転移温度（Tg）としては、40℃以上が好ましく、より好ましくは50℃以上、さらに好ましくは60℃以上、特に好ましくは70℃以上である。このようなガラス転移温度であると、

硬化物の強度が向上すると考えられる。

[0093] 上記アルカリ可溶性樹脂（A）は側鎖に感光性の重合性不飽和二重結合を有する。上記アルカリ可溶性樹脂（A）の重合性不飽和二重結合当量は、1000～5000g/当量であることが好ましい。このような範囲とすることにより、樹脂の十分な保存安定性と、本発明の感光性樹脂組成物の感度やパターン形状等における良好な製版特性等とを更に高いレベルで両立することが期待できる。上記重合性不飽和二重結合当量は、より好ましくは330g/当量以上、更に好ましくは400g/当量以上、特に好ましくは500g/当量以上であり、より好ましくは3000g/当量以下、更に好ましくは2000g/当量以下、特に好ましくは1000g/当量以下である。これらの数値範囲で使用することによって、露光時の架橋密度を調整でき、また耐溶剤性がより一層向上する。

[0094] 上記重合性不飽和二重結合当量とは、アルカリ可溶性樹脂の重合性不飽和二重結合1molあたりの樹脂溶液の固形分の質量（g）である。樹脂溶液の固形分の質量を樹脂の重合性不飽和二重結合量で除することにより、求めることが可能である。また、滴定及び元素分析、NMR、IR等の各種分析や示差走査熱量計法を用いて測定することもできる。例えば、JIS K 0070：1992に記載のよう素価の試験方法に準拠して、樹脂1gあたりに含まれるエチレン性二重結合の数を測定することにより算出してもよい。

[0095] （アルカリ可溶性樹脂（A）の製造方法）

本発明のアルカリ可溶性樹脂（A）は、例えば、後述するノボラック型エポキシ樹脂と不飽和モノカルボン酸との反応物と、無水コハク酸などの二塩基酸無水物あるいは無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸無水物などの酸無水物とを反応させて得ることができる。この場合、酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキシ当量が5000g/当量以下となるように上記化合物の仕込み量を調整して反応させる。

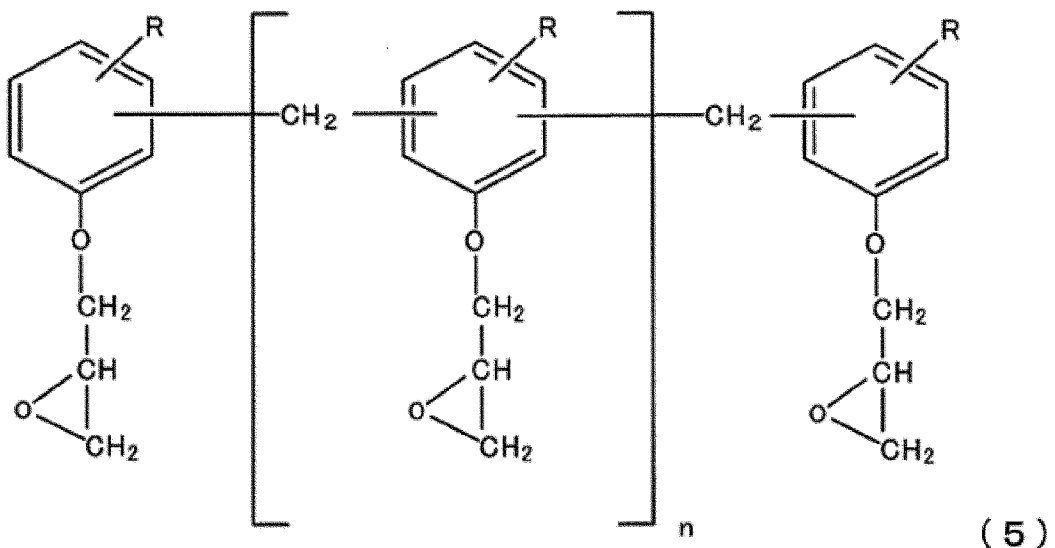
[0096] 酸基と重合性不飽和二重結合を有する骨格を得る他の手法としては、特許文献3に記載されているように、多官能エポキシ樹脂のエポキシ基の一部にモ

ノカルボン酸を、別の一部に多塩基酸を付加させる方法もある。しかしながら、多塩基酸のうちの一つだけを反応させて酸基を導入するという制御は困難であり、分子間架橋体が生成してアルカリ溶解性が損なわれ易い。本発明においては、酸無水物はエポキシ基とカルボン酸との反応よりもマイルドな条件（低温）で反応することから、生成した酸基が引き続いてエポキシ基と反応することを抑制することができる。また、エポキシ基が開環して生成した水酸基との反応であることから、比較的主鎖の近傍に酸基が存在することとなり、立体障害により、保存安定性も良好となる。

[0097] 上記アルカリ可溶性樹脂（A）の製造では、アルカリ可溶性樹脂（A）の一分子中のエチレン性不飽和結合（重合性不飽和二重結合）の存在数を多くし、光硬化性を向上させるために、ノボラック型エポキシ樹脂を原料とすることが好ましく、ノボラック型エポキシ樹脂の代表的なものとしては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などがあり、公知の方法により得られる樹脂を用いることができる。上記ノボラック型エポキシ樹脂としては、常温にて固体を呈するものが好ましく、なかでも、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

[0098] 上記クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、下記式（5）で表されるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0099] [化20]



- [0100] 上記式 (5) において、Rは、炭素数1～6のアルキル基であって、互いに同じであっても異なってもよい。また、nは整数である。Rは全てメチル基であることが好ましい。
- [0101] 上記式 (5) で表されるクレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、具体的には、YDCN-704A、YDCN-700-10、YDCN-700-7 (いずれも日鉄ケミカル&マテリアル社製) 等が挙げられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。
- [0102] 上記クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、軟化点が120℃以下であることが好ましい。好ましくは68～100℃であり、最も好ましくは88～100℃である。上記範囲により、透明性が高く強度の高い硬化物が得られる。
- [0103] 不飽和モノカルボン酸としては、1個のカルボキシル基と1個以上のラジカル重合性不飽和結合を有する一塩基酸が挙げられ、具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸、 $\beta$ -アクリロキシプロピオン酸、1個のヒドロキシル基と1個の(メタ)アクリロイル基を有するヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと二塩基酸無水物との反応物、1個のヒドロキシル基と2個以上の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートと二塩基酸無水物との反応物、これらの一塩基酸のカプロラクトン変性物等が挙げられ、1種または2種以上を用いることができる。中でも好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸等の(メタ)アクリロイル基を有するものである。
- [0104] 酸無水物としては、代表的なものとして、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸、無水クロレンド酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、オクテニル無水コハク酸、ペンタドデセニル無水コハク酸、3,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラブromo無水フタル酸、9,10-ジヒドロ-9-オキサ

ー10ーフォスファフェナントレンー10ーオキシドと無水イタコン酸あるいは無水マレイン酸との反応物等の二塩基酸無水物；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などの芳香族多価カルボン酸無水物；その他これに付随する例えば5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物のような多価カルボン酸無水物誘導体；ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族あるいは芳香族四塩基酸二無水物等が挙げられ、これらのうち1種または2種以上を用いることができる。

[0105] また樹脂の最終物性を任意の重合性不飽和二重結合量・酸価に設定する手段として、不飽和モノカルボン酸と併用して、長鎖アルキル基、芳香環を含む置換基、アルコール性ヒドロキシル基等を有していても良いフェノール化合物やチオフェノール化合物、あるいは酢酸、プロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸等の重合性不飽和二重結合を有さないモノカルボン酸を、1種または2種以上用いても良い。これらの種類や使用量は、硬化物物性等の各要求特性に応じて適宜選択される。重合性不飽和二重結合をもたないモノカルボン酸を用いることで、熱硬化にも光硬化にも関与しない成分が導入できるため、パターンを微細化可能となる。

[0106] 本発明のアルカリ可溶性樹脂(A)は、特に限定されず、上記反応工程や、仕込みの順序を変更するなどの同様の反応工程を経ることで得ることができ、以下の反応によって合成されることが好ましい。

[0107] 第一段階では、ノボラック型エポキシ樹脂に対して所定量の不飽和モノカルボン酸を反応させる。この反応ではエポキシ基とカルボキシル基とが1:1で反応し、エポキシ環が開環すると共に樹脂骨格に不飽和モノカルボン酸残基がエステル結合される。また、エポキシ環の開環によってOH基が発生する。上記反応では、酸当量/エポキシ当量比を0.1~0.9の範囲とする

ことが好ましい。この範囲では保存安定性と低温硬化性の両方がより一層良好となる。

[0108] 第一段階では、70℃～150℃で攪拌しながら反応させることが好ましい。なお、この第一段階の反応では触媒として公知のリン化合物や公知のアミン化合物を用いるのが好ましく、エポキシ基の開環重合を抑制する観点からリン化合物がさらに好ましく、トリフェニルホスフィンが最も好ましい。アミン化合物としてはトリエチルアミンやジメチルベンジルアミン等が活性の観点から好ましい。また不飽和結合の酸化を防止するためにp-メトキシフェノール等の酸化防止剤を用いるのが好ましい。

上記第一段階の反応により、上記構成単位(A-1)及び構成単位(A-2)を有する樹脂が得られることが好ましい。

[0109] 第二段階では、第一段階の生成物に対して所定量の酸無水物を反応させる。これにより、エポキシ環の開環で発生したOH基と酸無水物とが1:1で反応し、エステル結合が形成される。酸無水物がジカルボン酸無水物の場合、同時に、酸無水物残基の他端にはカルボキシル基が発生する。従って、樹脂骨格にはエステル結合を介してカルボキシル基が結合されることになる。上記第二段階の反応により、上記構成単位(A-3)を有するアルカリ可溶性樹脂が得られることが好ましい。

[0110] また、上記第一段階の反応時に、ビスフェノール化合物を添加し反応させることで樹脂の鎖延長を行うことが好ましい。分子量を大きくすることで硬化物の硬度を高めることができる。

[0111] 本発明における最も好ましいアルカリ可溶性樹脂(A)は、エポキシ樹脂、フェノール化合物、不飽和モノカルボン酸、酸無水物とから合成され、エポキシ樹脂の少なくとも一部としてクレゾールノボラック型エポキシ樹脂を用い、フェノール化合物の少なくとも一部としてビスフェノール骨格を有するものを用いて得られるものである。

上記反応により、上記構成単位(A-1)～(A-3)に加えて、上記構成単位(A-4)を有するアルカリ可溶性樹脂が得られる。上記構成単位(A

－４）の導入により鎖延長を行うことで、任意の分子量に設計できる。

[0112] エポキシ樹脂として、上述したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂以外の他の公知のエポキシ樹脂を併用しても良く、このようなエポキシ樹脂としては、水添（水素化）ビスフェノールA型等の脂環式エポキシ樹脂；ジグリシジルエステル型エポキシ樹脂；多価アルコールのジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、特に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリアルキレングリコール類、あるいは上記ビスフェノール型エポキシ樹脂の前駆体であるビスフェノール化合物にアルキレンオキサイドを付加させたものである二価アルコール類と、エピクロロヒドリンを反応させて得られるジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；ジグリシジルアミン型エポキシ樹脂等の二官能エポキシ化合物や、テトラグリシジルアミノジフェニルメタン等の多官能性グリシジルアミン樹脂；テトラフェニルグリシジルエーテルエタン等の多官能性グリシジルエーテル樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、ナフトール等のフェノール化合物と、フェノール性ヒドロキシル基を有する芳香族アルデヒドとの縮合反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの反応物；フェノール化合物とジビニルベンゼンやジシクロペンタジエン等のジオレフィン化合物との付加反応により得られるポリフェノール化合物と、エピクロロヒドリンとの反応物；4-ビニルシクロヘキセン-1-オキサイドの開環重合物を過酸でエポキシ化したもの；トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環を有するエポキシ樹脂等の三官能以上のエポキシ化合物が挙げられる。

[0113] ここで、他のエポキシ樹脂を併用する場合の使用量は、エポキシ樹脂固形分総量を100モル%としたとき、50モル%以下とすることが好ましい。他のエポキシ樹脂のより好ましい使用量は30モル%以下、さらに好ましい使用量は10モル%以下である。最も好ましい使用量は5モル%以下であり、実質的に使用しないことが好ましい。上記範囲では、剛直性がより発現し、硬化物の寸法安定性向上効果が十分に得られる。

[0114] 本発明のアルカリ可溶性樹脂（A）について、分子量を大きくするために、鎖延長する場合、フェノール化合物の少なくとも一部にビスフェノール骨格を有するものを用いることが好ましい。中でもビスフェノールS骨格を有するものが好ましく、スルホン基が電子吸引性のためフェノール性水酸基の酸性度が高くなり、エポキシ基との反応性が高くなる。このようなビスフェノールS骨格を有するフェノール化合物としては、ビスフェノールS、テトラブromoビスフェノールS、テトラメチルビスフェノールS等が挙げられ、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、入手し易さという点から、ビスフェノールSが最も好ましい。

[0115] また、フェノール化合物としてビスフェノールS骨格を有さない公知の二官能フェノール化合物を併用しても良く、このようなフェノール化合物としては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド等のビスフェノールSを除く公知のビスフェノール類や、ビフェノール等が挙げられる。さらに、三官能以上のフェノール化合物を一部併用しても良く、これらの例として、ノボラック樹脂、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が挙げられる。

[0116] ここで、ビスフェノールS骨格を有さないフェノール化合物を併用する場合の使用量は、フェノール化合物固形分総量を100モル%としたとき、50モル%以下とすることが好ましい。より好ましい使用量は30モル%以下、さらに好ましい使用量は10モル%以下である。最も好ましい使用量は5モル%以下であり、実質的に使用しないことが好ましい。上記範囲では、反応性が向上し、鎖延長の反応がより一層効率的に進行する。

[0117] 本発明におけるアルカリ可溶性樹脂（A）の前駆体（酸無水物との反応前）の合成反応、すなわち、上述した第一段階の反応としては、

- ・フェノール化合物、エポキシ樹脂、不飽和モノカルボン酸を同時に仕込み、一括して合成する方法、
- ・フェノール化合物とエポキシ樹脂による鎖延長反応を先に行い、次いで不

飽和モノカルボン酸を反応させる方法、等が挙げられる。

[0118] 反応溶媒としては、上記化合物が溶解する不活性有機溶媒であれば限定されないが、トルエン、キシレン等の炭化水素類；セロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；カルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類；セロソルブアセテート、カルビトールアセテート、（ジ）プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グルタル酸（ジ）メチル、コハク酸（ジ）メチル、アジピン酸（ジ）メチル等のエステル類；メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン等のケトン類；（ジ）エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。

[0119] ここで、エポキシ樹脂中のエポキシ基 1 モルに対し、フェノール化合物中のフェノール性ヒドロキシル基と不飽和モノカルボン酸中のカルボキシル基の合計が 0.01～0.8 モルとなるように仕込んで反応させることが好ましい。

[0120] アルカリ可溶性樹脂（前駆体）の合成反応条件（すなわち、上記第一段階の反応条件）は特に限定されないが、後述の重合性化合物や溶媒といった希釈剤の存在下あるいは非存在下で、ヒドロキノンや酸素等の重合禁止剤、およびトリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の 4 級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィン等の三級ホスフィン、ベンジルトリフェニルホスホニウムブロマイド等の 4 級ホスホニウム塩、金属の有機酸または無機塩あるいはキレート化合物等の反応触媒の共存下、通常 80～150℃で行えばよい。

[0121] 上記により得られたアルカリ可溶性樹脂（前駆体）には、エポキシ樹脂が有するエポキシ基と、フェノール性ヒドロキシル基や不飽和モノカルボン酸との反応により、エポキシ基が開環して生成したアルコール性ヒドロキシル基が存在している。上記第二段階の反応で、これらのヒドロキシル基に、酸無水物を付加反応させてカルボキシル基を導入することにより、アルカリ現像が可能な本発明の感光性樹脂組成物に用いられるアルカリ可溶性樹脂（A）

が得られる。

[0122] 上記第二段階の付加反応時の溶媒としては特に限定されず、第一段階の合成に用いることのできる溶媒が使用可能である。工業的には、第一段階の合成に引き続いて、反応溶液中に酸無水物を添加して第二段階の付加反応を行うのが簡便である。

[0123] 上記付加反応には必要に応じて触媒を使用してもよい。具体的な触媒としては、トリエチルアミン等の三級アミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物、トリフェニルホスフィンやテトラフェニルホスホニウムブロマイド等のリン化合物、酢酸リチウム等のカルボン酸金属塩、炭酸リチウム等の無機金属塩等が挙げられる。

[0124] 上記酸無水物は、ビニルエステル（第一段階の反応で得られるアルカリ可溶性樹脂の前駆体）中のヒドロキシル基1モルに対して、酸無水物中の酸無水物基が0.1～1.1モルとなるように反応させることが好ましく、より好ましくは0.15～0.9モル、更に好ましくは0.2～0.8モルである。

[0125] 反応温度については、好ましくは45～150℃で、より好ましくは50～70℃であり、更に好ましくは55～65℃である。

[0126] <酸化合物>

本発明のアルカリ可溶性樹脂（A）は、酸解離定数 $pK_a$ が4.2以下の酸化合物を含むことが好ましい。すなわち、上記アルカリ可溶性樹脂（A）と、酸解離定数 $pK_a$ が4.2以下の酸化合物とを含むアルカリ可溶性樹脂溶液であることが好ましい。

上記酸化合物を含むことにより、上記アルカリ可溶性樹脂（A）の保存安定性を向上させることができる。

[0127] 酸解離定数 $pK_a$ は、酸から水素イオンが放出される解離反応における平衡定数 $K_a$ の負の常用対数（逆数の対数）を意味し、特に25℃の水中における値を意味する。

pKaの値は、例えば、化学便覧、基礎編ⅠⅠ（改訂5版、丸善株式会社）等の文献を参照することができ、当該文献に掲載されていない数値は、当該文献に記載の方法で算出することができる。

[0128] 上記酸解離定数pKaが4.2以下である酸化合物の具体例としては、例えば、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ピロリン酸、ポリリン酸、硫酸、亜硫酸、チオ硫酸、ジメチル亜硫酸、ジエチル亜硫酸、ジプロピル亜硫酸、ジブチル亜硫酸、ジフェニル亜硫酸、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、ジプロピル硫酸、ジブチル硫酸、ジフェニル硫酸、ベンゼンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ナフタレンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ジイソプロピルナフタレンスルホン酸、ジイソブチルナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸、プロピルスルホン酸等のアルキルスルホン酸類、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸類、スルホン化ポリスチレン類、アクリル酸メチル-スルホン化スチレン共重合体及びこれらの誘導体が挙げられる。なかでも、溶剤への溶解性が良好である点で、リン酸誘導体が好ましい。

[0129] 上記リン酸誘導体としては、リン酸エステル、亜リン酸エステル、亜リン酸、次亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸が好ましく挙げられ、リン酸エステル、ホスホン酸、ホスフィン酸がより好ましく挙げられる。

[0130] 上記リン酸エステル又は亜リン酸エステルのエステル基としては、アルキルエステル基、アリールエステル基、アラルキルエステル基、重合性不飽和二重結合を有するエステル基等が挙げられる。上記アルキルエステル基のアルキルとしては、メチル、エチル、オクチル、2-エチルヘキシル等が挙げられる。上記アリールエステル基のアリールとしては、フェニル、トリル、ナフチル等が挙げられる。上記アラルキルエステル基のアラルキルとしては、ベンジル等が挙げられる。上記重合性不飽和二重結合を有するエステル基としては、2-アクリロイロキシエチルエステル基、2-メタクリロイロキシ

エチルエステル基等が挙げられる。

[0131] 上記リン酸エステルの具体例としては、例えば、メチルホスフェート等のモノアルキルホスフェート；ジブチルホスフェート等のジアルキルホスフェート；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアシルペンタエリスリチルジホスフェート、トリス（2-クロロエチル）ホスフェート、トリス（2, 3-ジクロロプロピル）ホスフェート等のトリアルキルホスフェート；トリシクロヘキシルホスフェート等のトリシクロアルキルホスフェート；モノアリアルホスフェート；ジアリアルホスフェート；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス（ノニルフェニル）ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェート等のトリアリアルホスフェート；2-メタクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、2-アクリロイロキシエチルアシッドホスフェート、3-メタクリロイロキシプロピルアシッドホスフェート、メタクリロイロキシポリオキシエチレングリコールアシッドホスフェート、メタクリロイロキシポリオキシプロピレングリコールアシッドホスフェート等の重合性不飽和二重結合を有するエステル基を含むリン酸エステルが挙げられる。

[0132] 上記ホスホン酸の具体例としては、メチルホスホン酸等のアルキルホスホン酸、フェニルホスホン酸等のアリアルホスホン酸等が挙げられる。

上記ホスフィン酸の具体例としては、メチルホスフィン酸等のアルキルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のアリアルホスフィン酸等が挙げられる。

[0133] なかでも、上記リン酸エステルとしては、上記重合性不飽和二重結合を有するエステル基を含むリン酸エステルが好ましい。上記重合性不飽和二重結合を有するエステル基を含むリン酸エステルを使用すると、上記アルカリ可溶性樹脂溶液（組成物）を含む感光性樹脂組成物の硬化時に、上記アルカリ可溶性樹脂や重合性化合物とともに架橋構造を形成し、含まれる成分の揮発や

溶出が抑制され、反応系の汚染や電気絶縁性の低下等の不具合が生じるのを格段に抑制できる。

[0134] 上記リン酸エステルは、重合性不飽和二重結合を2個又は3個以上含むことが好ましい。

本発明では、上記重合性不飽和二重結合を有するエステル基を含むリン酸エステルとして、市販品を使用することができ、例えば、ライトエステルP-1M、ライトエステルP-2M（いずれも、共栄社化学製）、ホスマーM（ユニケミカル社製）等が使用できる。なかでも、ライトエステルP-2Mが好ましい。

[0135] 上記リン酸誘導体の分子量は、400以下であることが好ましく、350以下であることがより好ましい。上記リン酸誘導体の分子量が400以下であると、添加した際の樹脂固形分を低くでき、保存安定性がより向上する。また、酸基のアニオン性向上や求核力低下の効果がより大きくなる。上記リン酸誘導体の分子量は、150以上であることが好ましく、250以上であることがより好ましい。上記リン酸誘導体の分子量が150以上であると、樹脂組成物との相溶性がより向上する。

[0136] 上記リン酸誘導体の含有量は、特に限定されず、用途や他成分の配合等に応じて適宜設定すればよいが、好ましくは、アルカリ可溶性樹脂溶液の固形分総量100質量%に対して、通常、0.01～5質量%が好ましく、0.01～3質量%がより好ましく、0.02～2質量%が更に好ましい。なお、本明細書において、「固形分総量」とは、硬化物を形成する成分（硬化物の形成時に揮発する溶媒等を除く）の総量を意味する。

[0137] 上記リン酸誘導体の含有量は、アルカリ可溶性樹脂溶液中のアルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.05～5質量部であることがより好ましく、0.1～3質量部であることが更に好ましい。

[0138] 上記アルカリ可溶性樹脂溶液が更に後述する塩基性化合物を含む場合は、上記リン酸誘導体の含有量は、塩基性化合物の使用量100モル%に対して、

50～400モル%であることが好ましく、70～300モル%であることがより好ましく、80～200モル%であることが更に好ましい。上記リン酸誘導体の含有量を、塩基性化合物100モル%に対して50～400モル%の範囲にすることで、上記アルカリ可溶性樹脂溶液、そのアルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物の保存安定性がより一層向上し、硬化物の着色をより一層抑制することができる。

[0139] <プロトン性極性溶媒>

また、上記アルカリ可溶性樹脂溶液は、プロトン性極性溶媒を含むことが好ましい。プロトン性極性溶媒を含むことにより、保存安定性が向上する。上記アルカリ可溶性樹脂は、上述のとおり、酸基とエポキシ基を有する。これらの基は反応性が高いため、低温での上記アルカリ可溶性樹脂の硬化が容易となる一方、保存安定性が低下するおそれがあるが、プロトン性極性溶媒を含むことで、保存安定性の低下を抑制することができる。

[0140] 上記プロトン性極性溶媒としては、例えば、水、アルコール系溶媒、アミン系溶媒、及び、フェノール系溶媒が挙げられる。なかでも、上記プロトン性極性溶媒は、アルコール系溶媒であることが好ましい。

[0141] 上記アルコール系溶媒としては、飽和アルコールが好ましく挙げられ、1官能のアルコール（モノアルコール）類、多価アルコール類、グリコールモノエーテル類等が挙げられる。

[0142] 上記アルコール系溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、エチレングリコール、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-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、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコール、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、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-*n*-ブチルエーテル、トリプロピレングリコール、トリプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル等の第一級アルコール；

イソプロパノール、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-ヘキサノール、シクロヘキサノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、プロピレングリコール、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*-プロピルエーテル、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モノフェニルエーテル、ジプロピレングリコール、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-*n*-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、又は、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル等の第二級アルコール；

*tert*-ブタノール、*tert*-ペンタノール、*tert*-ヘキサノール等の第三級アルコール等が挙げられる。

[0143] なかでも、上記アルコール系溶媒は、エポキシ基との反応性抑制と、アルカリ可溶性樹脂溶液（硬化性樹脂組成物）を低粘度化できる点で、第二級アルコール、又は、第三級アルコールであることが好ましい。

[0144] 上記アルコール系溶媒の炭素数は、沸点が比較的低く、加熱による除去が容易である点で、1~10であることが好ましく、2~8であることがより好ましく、3~6であることが更に好ましい。上記アルコール系溶媒としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルが特に好ましい。

[0145] 上記アミン系溶媒としては、例えば、ジエチレンアミン、ジメチルアミン、オレイルアミン等が挙げられる。

[0146] 上記フェノール系溶媒としては、例えば、フェノール、クレゾール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、キシレノール等が挙げられる。

[0147] 上記プロトン性極性溶媒は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用して

もよい。

[0148] 上記プロトン性極性溶媒の沸点は、加熱による除去が容易であり、かつ、ある程度の沸点を有し、平坦膜を形成しやすい点で、70～170℃であることが好ましく、100～160℃であることがより好ましく、120～150℃であることが更に好ましい。

[0149] 上記プロトン性極性溶媒の含有量は、アルカリ可溶性樹脂溶液の固形分総量100質量%に対して、10質量%以上であることが好ましく、30質量%であることがより好ましく、40質量%以上であることが更に好ましい。また、上記プロトン性極性溶媒の含有量は、アルカリ可溶性樹脂溶液における濃度調整を容易にする点で、アルカリ可溶性樹脂溶液の固形分総量100質量%に対して、1000質量%以下であることが好ましく、300質量%以下であることがより好ましく、200質量%以下であることが更に好ましい。

[0150] <塩基性化合物>

上記アルカリ可溶性樹脂溶液は、塩基性化合物を含んでもよい。上記アルカリ可溶性樹脂溶液が塩基性化合物を含むことにより、そのアルカリ可溶性樹脂溶液を含む感光性樹脂組成物の硬化時に160℃以下の低温硬化条件でも架橋反応が良好に進行し、耐溶剤性により一層優れた硬化物を与えることができる。

[0151] 上記塩基性化合物としては、例えば、アンモニア；メチルアミン等の一級アミン；ジメチルアミン等の二級アミン；トリエチルアミン、ジエチルメチルアミン等の三級アミン；ジメチルエタノールアミン、*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン等の脂肪族アミン；シクロヘキシルアミン等の環状脂肪族アミン；ピペリジン、モルホリン、*N*-エチルピペリジン、*N*-エチルモルホリン、ピリジン等のヘテロ環状アミン；ベンジルアミン、*N*-メチルアニリン、*N,N*-ジメチルアニリン等の芳香族アミン；テトラメ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等のテトラアルキルアンモニウムハライド；酢酸テトラメチルアンモニウム等のテトラアルキルアン

モニウム有機酸塩；硫酸水素テトラメチルアンモニウム、硫酸水素テトラエチルアンモニウム等のテトラアルキルアンモニウム無機酸塩；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、モノヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の（ヒドロキシ）アルキルアンモニウムヒドロキシド；ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；バリウム、ストロンチウム、カルシウム、ランタン等の遷移金属の水酸化物； $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6](\text{OH})_4$ 等の錯塩の遊離塩；トリフェニルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリメチルホスフィン等のリン化合物等が挙げられる。なかでも、蒸散のしやすさ、取り扱いやすさの点で、二級アミン、三級アミン、ヘテロ環状アミン、リン化合物であることが好ましく、副反応を抑制でき、付加後の樹脂の分子量の上昇を抑制することができる点で、三級アミン、トリフェニルホスフィンであることがより好ましい。

[0152] 上記塩基性化合物の含有量は、特に限定されず、用途や他の成分の配合等に応じて適宜設定すればよいが、アルカリ可溶性樹脂溶液の固形分総量100質量%に対して、0.01～10質量%であることが好ましく、0.01～6質量%であることがより好ましく、0.02～4質量%であることが更に好ましい。

[0153] また、上記塩基性化合物の含有量は、上記アルカリ可溶性樹脂100質量部に対して、0.01～20質量部であることが好ましく、0.1～10質量部であることがより好ましく、0.1～6質量部であることが更に好ましい。

[0154] なお、上述のアルカリ可溶性樹脂の合成時（付加反応時）に触媒として用いた上記塩基性化合物がアルカリ可溶性樹脂の合成後の溶液に残存している場合は、その残存量に応じて塩基性化合物を添加することでアルカリ可溶性樹脂溶液中の含有量を調整すれば良い。

[0155] [感光性樹脂組成物]

本発明の感光性樹脂組成物は、酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキ

シ当量が5000g/当量以下である特定の構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂(A)、重合性化合物(B)及び光重合開始剤(C)を少なくとも含む。必要に応じ、更に他の成分を1種又は2種以上含んでもよく、各含有成分はそれぞれ1種又は2種以上を使用することができる。また、上記感光性樹脂組成物は、上記アルカリ可溶性樹脂(A)として、上述したアルカリ可溶性樹脂溶液を含んでもよい。

[0156] 本発明の感光性樹脂組成物に含まれるアルカリ可溶性樹脂(A)は、上述したアルカリ可溶性樹脂(A)である。感光性樹脂組成物における上記アルカリ可溶性樹脂(A)の含有量は、特に限定されず、用途や他成分の配合等に応じて適宜設定すればよいが、例えば、感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対して、5質量%以上であることが好ましく、10質量%以上であることがより好ましく、15質量%以上であることが更に好ましく、また、80質量%以下であることが好ましく、75質量%以下であることがより好ましく、70質量%以下であることが更に好ましい。

[0157] [重合性化合物(B)]

上記重合性化合物は、フリーラジカル、電磁波(例えば赤外線、紫外線、X線等)、電子線等の活性エネルギー線の照射等により重合し得る、重合性不飽和結合(重合性不飽和基とも称す)を有する低分子化合物であり、例えば、重合性不飽和基を分子中に1つ有する単官能の化合物と、2個以上有する多官能の化合物が挙げられる。

[0158] 上記単官能の化合物としては、例えば、N置換マレイミド系単量体；(メタ)アクリル酸エステル類；(メタ)アクリルアミド類；不飽和モノカルボン酸類；不飽和多価カルボン酸類；不飽和基とカルボキシル基の間が鎖延長されている不飽和モノカルボン酸類；不飽和酸無水物類；芳香族ビニル類；共役ジエン類；ビニルエステル類；ビニルエーテル類；N-ビニル化合物類；不飽和イソシアネート類；等が挙げられる。また、活性メチレン基や活性メチン基を有する単量体等を用いることもできる。

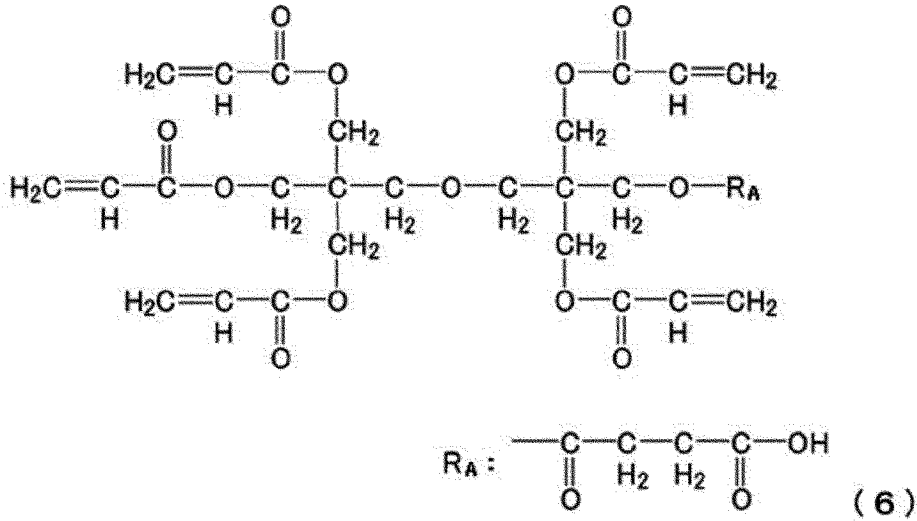
[0159] 上記多官能の化合物としては、例えば、下記の化合物等が挙げられる。

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

トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートコハク酸変性物、ペンタエリスリトールトリアクリレートコハク酸変性物、ジペンタエリスリトールペンタアクリレ

ートフタル酸変性物、ペンタエリスリトールトリアクリレートフタル酸変性物、下記式（6）：

[0160] [化21]



[0161] で表されるジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの変性物等の3官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物；

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

（メタ）アクリル酸2-ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸3-ビニロ

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

エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジアリルエーテル、ヘキサングリコールジアリルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジアリルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジトリメチロールプロパントトラアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパントトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル等の多官能アリルエーテル類；

(メタ)アクリル酸アリル等のアリル基含有(メタ)アクリル酸エステル類；トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ(メタクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート等の多官能(メタ)アクリロイル基含有イソシアヌレート類；トリアリルイソシアヌレート等の多官能

アリル基含有イソシアヌレート類；トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の多官能イソシアネートと（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類との反応で得られる多官能ウレタン（メタ）アクリレート類；ジビニルベンゼン等の多官能芳香族ビニル類；等。これらの重合性化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0162] ただし、ビニルエーテル基を側鎖に有する重合体は、樹脂組成物の硬化性を向上させるが、保存安定性を低下させることがあるので、保存安定性の点では、上記感光性樹脂組成物は、ビニルエーテル基を側鎖に有する重合体を含まないことが好ましい。

[0163] 上記重合性化合物のなかでも、感光性樹脂組成物の硬化性をより高める観点から、多官能の重合性化合物を用いることが好ましい。上記多官能の重合性化合物の官能数としては、3以上が好ましく、4以上がより好ましい。また、上記官能数は10以下が好ましく、8以下がより好ましい。

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

[0164] 上記多官能の重合性化合物としては、なかでも、反応性、経済性、入手性等の観点から、好ましくは多官能（メタ）アクリレート化合物、多官能ウレタン（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリロイル基含有イソシアヌレート化合物等の、（メタ）アクリロイル基を有する化合物が挙げられ、より好ましくは多官能（メタ）アクリレート化合物が挙げられる。（メタ）アクリロイル基を有する化合物を含むことにより、感光性樹脂組成物が感光性及び硬化性により優れたものとなり、より一層高硬度で高透明性の硬化物を得ることができる。上記多官能の重合性化合物としては、3官能以上の多官能（メタ）アクリレート化合物を用いることが更に好ましい。

上記重合性化合物は、1種のみ使用してもよいし、2種以上組み合わせ使用してもよい。

[0165] 本発明の感光性樹脂組成物において、上記重合性化合物の含有量は、本発明の効果が発揮される範囲であれば特に制限されず適宜設定すればよいが、感光性樹脂組成物を適切な粘度にできる点から、感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対して、好ましくは5～60質量%であり、より好ましくは10～50質量%である。

[0166] [光重合開始剤(C)]

光重合開始剤(C)としては、好ましくはラジカル重合性の光重合開始剤が挙げられる。ラジカル重合性の光重合開始剤とは、電磁波や電子線等の活性エネルギー線の照射により重合開始ラジカルを発生させるものである。

[0167] 上記光重合開始剤の具体例としては、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン(「IRGACURE 907」、BASF社製)、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1(「IRGACURE 369」、BASF社製)、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン(「IRGACURE 379」、BASF社製)等のアミノケトン系化合物；2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン(「IRGACURE 651」、BASF社製)、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル(「DAROCUR MBF」、BASF社製)等のベンジルケタール系化合物；1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン(「IRGACURE 184」、BASF社製)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン(「DAROCUR 1173」、BASF社製)、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン(「IRGACURE 2959」、BASF社製)、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]-フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン(「IRGACURE 127」、BASF社製)、[1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン+ベンゾフェノン]

(「IRGACURE 500」、BASF社製)等のハイドロケトン系化合物;等その他、特開2013-227485号公報段落[0084]~[0086]に例示された、他のアルキルフェノン系化合物;1,2-オクタジオン,1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-,2-(O-ベンゾイルオキシム)(「OXE01」、BASF社製)、エタノン,1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)(「OXE02」、BASF社製)、1,2-オクタジオン,1-[4-(フェニルチオ)-,2-, (O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン(「OXE03」、BASF社製)、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(O-アセチルオキシム)(「OXE04」、BASF社製)等のオキシムエステル系化合物;ベンゾフェノン系化合物;ベンゾイン系化合物;チオキサントン系化合物;ハロメチル化トリアジン系化合物;ハロメチル化オキサジアゾール系化合物;ビミダゾール系化合物;チタノセン系化合物;安息香酸エステル系化合物;アクリジン系化合物等;ホスフィンオキシド系化合物;等が挙げられる。なかでも、アミノケトン系化合物、オキシムエステル系化合物が好ましい。

上記光重合開始剤(C)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0168] 上記光重合開始剤(C)の含有量は、本発明の効果が発揮される範囲であれば、特に制限されず、適宜設定すればよいが、例えば、本発明の感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対し、0.3~20質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがより好ましく、1~8質量%であることが更に好ましい。

[0169] 上記感光性樹脂組成物はまた、更に、酸解離定数 $pK_a$ が4.2以下の酸化合物を含むことが好ましい。上記酸化合物としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

上記酸化合物の含有量としては、上述したアルカリ可溶性樹脂に対する酸化物

の含有量と同様の量が挙げられる。

- [0170] 上記感光性樹脂組成物はまた、更に、塩基性化合物を含むことが好ましい。上記塩基性化合物としては、上述したものと同様のものが挙げられる。上記塩基性化合物の含有量としては、上述したアルカリ可溶性樹脂に対する塩基性化合物の含有量と同様の量が挙げられる。

[0171] [色材 (D) ]

上記感光性樹脂組成物は、色材を更に含んでもよい。色材は目的とする画素の色に応じて単独で用いてもよく、複数を併用してもよい。

色材としては、顔料（有機顔料、無機顔料）や染料等を用いることが好ましい。

上記顔料としては特に限定されないが、例えば、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、多環式顔料（キナクリドン系、ペリレン系、ペリノン系、イソインドリノン系、イソインドリン系、ジオキサジン系、チオインジゴ系、アントラキノン系、キノフタロン系、金属錯体系、ジケトピロロピロール系等）、染料レーキ系顔料等の有機顔料；白色・体質顔料（酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、クレー、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等）、有彩顔料（黄鉛、カドミニウム系、クロムバーミリオン、ニッケルチタン、クロムチタン、黄色酸化鉄、ベンガラ、ジンククロメート、鉛丹、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン、酸化クロム、バナジン酸ビスマス等）、黒色顔料（カーボンブラック、ボーンブラック、グラファイト、鉄黒、チタンブラック等）、光輝材顔料（パール顔料、アルミ顔料、ブロンズ顔料等）、蛍光顔料（硫化亜鉛、硫化ストロンチウム、アルミン酸ストロンチウム等）等の無機顔料；等が挙げられる。中でも、有機顔料が好ましい。

- [0172] 上記顔料の具体例としては、C. 1. ピグメントイエロー1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214等の黄色顔料；C. 1. ピグメントオレンジ13、31、36、38

、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73等の橙色顔料；C. I. ピグメントレッド9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265等の赤色顔料；C. I. ピグメントブルー15、15：3、15：4、15：6、60等の青色顔料；C. I. ピグメントバイオレット1、19、23、29、32、36、38等のバイオレット色顔料；C. I. ピグメントグリーン7、36、58、59等の緑色顔料；C. I. ピグメントブラウン23、25等の茶色顔料；C. I. ピグメントブラック1、7、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄等の黒色顔料などが挙げられる。

[0173] 上記染料としては特に限定されないが、例えば、特開2010-9033号公報、特開2010-211198号公報、特開2009-51896号公報、特開2008-50599号公報に記載されている有機染料を使用することができる。中でも、アゾ系染料、アントラキノン系染料、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、キサントン系染料等が好ましい。

[0174] 上記染料の具体例としては、acid alizarin violet N；acid black 1、2、24、48；acid blue 1、7、9、25、29、40、45、62、70、74、80、83、90、92、112、113、120、129、147；acid chrome violet K；acid Fuchsin；acid green 1、3、5、25、27、50；acid orange 6、7、8、10、12、50、51、52、56、63、74、95；acid red 1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、69、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、183、198、211、215、216、217、249、252、257、260、

266、274; acid violet 6B、7、9、17、19; acid yellow 1、3、9、11、17、23、25、29、34、36、42、54、72、73、76、79、98、99、111、112、114、116; food yellow 3及びこれらの誘導体等が挙げられる。

[0175] これらの中でも、本発明では、近年の高色純度化や高輝度化の要望に応えるべく、色材として染料を少なくとも用いることが好適であり、染料を用いても優れた硬化物物性を発揮できるため、非常に有用である。染料を少なくとも用いる場合、染料の含有量は、色材の総量100質量%に対し10質量%以上であることが好ましい。より好ましくは20質量%以上、一層好ましくは40質量%以上、特に好ましくは60質量%以上、最も好ましくは80質量%以上である。上限は100質量%、すなわち色材として染料のみを使用する形態も好適であるし、100質量%未満、すなわち染料と他の色材（例えば顔料）とを併用する形態も好適である。染料と顔料とを併用する場合、その質量比（染料／顔料）は10～99／90～1が好ましく、より好ましくは20～99／80～1、更に好ましくは40～99／60～1、特に好ましくは60～99／40～1、最も好ましくは80～99／20～1である。

[0176] 上記色材の総量は、感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対し1質量%以上であることが好ましい。より好ましくは5質量%以上、更に好ましくは10質量%以上であり、これにより、近年の高色純度化や高輝度化の要望に充分に応えることが可能になる。上限は特に限定されないが、他の含有成分（例えば、アルカリ可溶性樹脂や重合性化合物）に起因する感光性、溶解性及び硬化性等の画像形成性をより充分に発揮させる観点から、80質量%以下であることが好ましい。より好ましくは70質量%以下、更に好ましくは60質量%以下である。

[0177] [光酸発生剤 (E)]

本発明の感光性樹脂組成物は、更に、光酸発生剤を含むことが好ましい。光

酸発生剤を更に含むことにより、感光性樹脂組成物の硬化性がより一層向上しうる。

上記光酸発生剤は、放射線等の活性エネルギー線に暴露されることにより酸を発生する化合物であり、例えば、トルエンスルホン酸または四フッ化ホウ素などの強酸、スルホニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩またはセレンニウム塩などのオニウム塩類；鉄-アレン錯体類；シラン-金属キレート錯体類；ジスルホン類、ジスルホニルジアゾメタン類、ジスルホニルメタン類、スルホニルベンゾイルメタン類、イミドスルホネート類、ベンゾインスルホネート類などのスルホン酸誘導体；有機ハロゲン化合物類；等が挙げられる。

[0178] 上記光酸発生剤（E）の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対し、0.3～20質量%であることが好ましく、0.5～10質量%であることがより好ましく、1～8質量%であることが更に好ましい。

[0179] [多官能チオール化合物（F）]

本発明の感光性樹脂組成物は、更に、多官能チオール化合物を含むことが好ましい。本発明の樹脂は側鎖に（メタ）アクリロイル基を含むことが好ましく、露光または加熱時にエンチオール反応が併発し、架橋密度が向上するためと推察できる。

[0180] 上記多官能チオール化合物は、1分子中にメルカプト基を2以上有し、分子量は200～1000が好ましく、3～5官能の2級チオールが特に好ましい。これらの多官能チオール化合物を添加することで、硬化性、保存安定性がより一層向上し得る。

[0181] 上記多官能チオール化合物としては、ブタンジオールビスチオプロピオネート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（カレンズPE-1）、1,4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン（カレンズBD-1）、1,3,5-トリス（3-メルカプトブチリルオ

キシエチル) - 1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン (カレンズNR-1) 等のメルカプトプロピオン酸誘導体を使用できる。

[0182] なお、多官能チオール化合物としては分子内に水酸基及び／又は芳香環を有しないほうが好ましい。

[0183] 多官能チオール化合物の市販品としては、例えば、花王株式会社製「チオカルコール20」、昭和電工株式会社製「カレンズMT PE1」、「カレンズMT BD1」、「カレンズMT NR1」、「TPMB」、「TEMB」、「SC有機化学株式会社製「TMMP」、「TEMPIC」、「PEMP」、「EGMP-4」、「DPMP」、「TMMP II-20P」、「PEMP II-20P」が挙げられる。

[0184] 上記多官能チオール化合物 (F) の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対し、0.3~15質量%であることが好ましく、0.5~10質量%であることがより好ましく、1~8質量%であることが更に好ましい。

[0185] [溶剤 (G)]

本発明の感光性樹脂組成物は、溶剤を含むことが好ましい。

溶剤としては特に限定されず、上述のアルカリ可溶性樹脂の合成反応時に用いた不活性有機溶媒が挙げられる。中でも、グリコールモノエーテルのエステル類、モノアルコール類、及び／又は、グリコールモノエーテル類を用いることが好ましい。より好ましくは、グリコールモノエーテルのエステル類を少なくとも用いることであり、グリコールモノエーテルのエステル類とグリコールモノエーテル類とを併用することも好適である。

[0186] 上記溶剤 (G) の含有量は特に限定されず、感光性樹脂組成物の使用形態 (例えば塗布等) に応じて適宜設定することが好ましい。例えば、感光性樹脂組成物100質量%中の固形分総量 (固形分濃度) が1~90質量%になるように、溶剤の含有割合を設定することが好ましい。感光性樹脂組成物100質量%中の固形分総量は、より好ましくは5~70質量%、特に好ましく

は10～50質量%である。

[0187] [分散剤 (H)]

本発明の感光性樹脂組成物はまた、分散剤を含むことが好ましい。分散剤としては特に限定されないが、例えば、色材への相互作用部位と分散媒（アルカリ可溶性樹脂や溶剤等）への相互作用部位とを有し、分散媒への色材の分散を安定化する働きを持つものが好ましい。一般には、樹脂型分散剤（高分子分散剤）、界面活性剤（低分子分散剤）、色素誘導体に分類され、通常使用されている分散剤を用いればよい。

[0188] 上記分散剤 (H) の含有量は特に限定されず、目的や用途に応じて適宜設定すればよいが、例えば、分散安定性、耐久性（耐熱性、耐光性、耐候性等）及び透明性等のバランスを考慮すると、色材の固形分総量100質量部に対し、分散剤の固形分が0.01～60質量部であることが好ましい。より好ましくは0.1～50質量部、更に好ましくは0.5～40質量部である。

[0189] [他の成分 (I)]

本発明の感光性樹脂組成物は、上述した成分以外に、必要に応じて他の成分を含んでいてもよい。上記他の成分としては、例えば、アルカリ可溶性樹脂 (A) 以外のバインダー樹脂；他の溶剤；他の色材；他の分散剤；耐熱向上剤；レベリング剤；現像助剤；シリカ微粒子等の無機微粒子；シラン系、アルミニウム系、チタン系等のカップリング剤；フィラー、他のエポキシ樹脂、他のフェノール樹脂、ポリビニルフェノール等の熱硬化性樹脂；可塑剤；重合禁止剤；紫外線吸収剤；酸化防止剤；艶消し剤；消泡剤；帯電防止剤；スリップ剤；表面改質剤；揺変化剤；揺変助剤；キノンジアジド化合物；カチオン重合性化合物；等が挙げられる。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの他の成分は、公知のものから適宜選択して使用するとよく、その使用量も適宜設定することができる。例えば、上記感光性樹脂組成物をカラーフィルター用途に使用する場合には、上記感光性樹脂組成物は色材を含むことが好ましい。

[0190] 上記他の成分 (I) の含有量は、目的や用途に応じて適宜設定すればよいが

、例えば、感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%中、0～50質量%であることが好ましい。より好ましくは0.01～30質量%、更に好ましくは0.1～20質量%、特に好ましくは0.3～10質量%である。

[0191] 〔感光性樹脂組成物の製造方法〕

本発明の感光性樹脂組成物を調製する方法としては、特に制限されず公知の方法を用いればよく、例えば、上述した各含有成分を、各種の混合機や分散機を用いて混合・分散する方法が挙げられる。混合・分散工程は特に制限されず、公知の方法により行えばよい。また、通常行われる他の工程を更に含んでいてもよい。上記感光性樹脂組成物が色材を含む場合は、色材の分散処理工程等の公知の工程を経て調製することが好ましい。

[0192] 〔硬化物〕

本発明のアルカリ可溶性樹脂又は感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は、優れた耐溶剤性を有する。そのようなアルカリ可溶性樹脂、又は感光性樹脂組成物の硬化物も本発明の一つである。

[0193] 上記硬化物が硬化膜である場合、その膜厚は0.1 $\mu$ m以上であることが好ましい。上記膜厚が0.1 $\mu$ m以上であると、より一層優れた耐溶剤性を発揮することができる。上記膜厚は、0.5 $\mu$ m以上であることがより好ましく、1 $\mu$ m以上であることが更に好ましい。上記膜厚の上限値は、特に限定されず、硬化膜の目的、用途に応じて適宜設定すればよいが、例えば20 $\mu$ m以下であることが好ましく、15 $\mu$ m以下であることがより好ましく、10 $\mu$ m以下であることが更に好ましい。

[0194] 上記硬化物を得る方法としては、特に制限されず、公知の方法を用いればよく、例えば、上述したアルカリ可溶性樹脂（溶液）、又は感光性樹脂組成物を、基材上に塗布、又は、成形したものを、乾燥、加熱、又は紫外線等のエネルギー線の照射、あるいはこれらの組み合わせにより硬化させて硬化物を得る方法が挙げられる。

[0195] 本発明のアルカリ可溶性樹脂、アルカリ可溶性樹脂溶液、又は感光性樹脂組成物を用いると、低温硬化条件でも耐溶剤性に優れた硬化物を与えることが

できる。そのような硬化物の製造方法としては、例えば、基材上に、上記感光性樹脂組成物を塗布して塗布膜を形成する工程、形成された塗布膜に光照射する工程、及び、光照射された塗布膜を160℃以下で加熱する工程を含む方法が好ましく挙げられる。

[0196] 上記基材としては、特に制限されず、目的や用途に応じて適宜選択すればよく、例えば、ガラス板、プラスチック板等、種々の材料からなる基材が挙げられる。

[0197] 上記感光性樹脂組成物を塗布して塗布膜を形成する方法としては、特に制限されず、スピン塗布、スリット塗布、ロール塗布、流延塗布等の公知の方法で行うことができる。

[0198] 上記製造方法においては、上記感光性樹脂組成物を基材上に塗布した後、塗布物を乾燥させて塗布膜を形成することが好ましい。上記乾燥は、公知の方法で行うことができ、具体的には、後述する「＜カラーフィルターの製造方法＞」の「配置工程」に記載の乾燥方法と同様の方法で行うことができる。

[0199] 上記製造方法は、塗布膜を形成した後、上記塗布膜に光照射する工程を含む。

上記形成された塗布膜に光照射する方法としては、特に制限されず、公知の方法で行うことができ、具体的には、後述する「＜カラーフィルターの製造方法＞」の「光照射工程」に記載の方法と同様の方法で行うことができる。

[0200] 上記塗布膜に光照射する場合、フォトマスクを介して光照射を行ってもよい。フォトマスクとして、目的とするパターンに応じて遮光部が形成されたマスクを用いるとよい。フォトマスクを介して光照射を行った場合、その後に現像工程を行うことが好ましい。現像工程を行うことで、塗布膜に目的とするパターンを形成することができる。現像方法としては、特に制限されず、公知の方法で行うことができ、具体的には、後述する「＜カラーフィルターの製造方法＞」の「現像工程」に記載の方法と同様の方法で行うことができる。

[0201] 上記製造方法はまた、光照射された塗布膜を160℃以下で加熱する工程を

含む。上記製造方法は、上述した感光性樹脂組成物を用いるので、光照射後の加熱工程（後硬化工程）を160℃以下のような比較的低温条件下で行うことができる。

[0202] 加熱温度は、155℃以下であることが好ましく、150℃以下であることがより好ましい。加熱温度の下限としては、硬化性が維持できる点で、70℃以上であることが好ましく、90℃以上であることがより好ましい。

[0203] 温度以外の上記加熱方法については、特に制限されず、公知の方法で行うことができ、例えば、後述する「＜カラーフィルターの製造方法＞」の「加熱工程」に記載の方法と同様の方法で行うことができる。

[0204] 〔用途〕

本発明のアルカリ可溶性樹脂、及びこれを含む感光性樹脂組成物は、アルカリ現像性に優れる。また、160℃以下、例えば90℃程度の低温硬化条件でも、硬化反応が十分に進行し、耐溶剤性に優れた硬化物を与えることができる。そのため、低温条件で十分に硬化させる必要がある用途や、耐溶剤性が必要とされる用途に好適に使用することができる。

[0205] 本発明のアルカリ可溶性樹脂、及び感光性樹脂組成物は、具体的には、例えば、液晶・有機EL・量子ドット・マイクロLED液晶表示装置や固体撮像素子、タッチパネル式表示装置等に用いられるカラーフィルター、ブラックマトリクス、フォトスペーサー、ブラックカラムスペーサー、インキ、印刷版、プリント配線板、半導体素子、フォトレジスト、絶縁膜、フィルム、有機保護膜等の、各種の光学部材や電機・電子機器等の構成部材の用途に好適に使用することができる。なかでも、カラーフィルター用途に好ましく使用される。本発明の感光性樹脂組成物は、光学材料用として好適に使用され、また、ネガ型用として好適に使用される。

[0206] 〔カラーフィルター〕

基板上に、上述の感光性樹脂組成物の硬化物を有するカラーフィルターも、本発明の好ましい形態の一つである。

[0207] 上記カラーフィルターにおいて、上述の感光性樹脂組成物により形成される

硬化物は、例えば、ブラックマトリクスや、赤色、緑色、青色、黄色等の各画素のような着色が必要なセグメントとして特に好適であるが、フォトスペーサー、保護層、配向制御用リブ等の着色が必ずしも必要としないセグメントとしても好適である。

- [0208] 上記カラーフィルターに使用される基板としては、例えば、白板ガラス、青板ガラス、アルカリ強化ガラス、シリカコート青板ガラス等のガラス基板；ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスルホン、環状オレフィンの開環重合体やその水素添加物等の熱可塑性樹脂からなるシート、フィルム又は基板；エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等の熱硬化性樹脂からなるシート、フィルム又は基板；アルミニウム板、銅板、ニッケル板、ステンレス板等の金属基板；セラミック基板；光電変換素子を有する半導体基板；表面に色材層を備えるガラス基板（例えばLCD用カラーフィルター）等の各種材料から構成される部材；等が挙げられる。なかでも、耐熱性の点から、ガラス基板や、耐熱性樹脂からなるシート、フィルム又は基板が好ましい。また、上記基板は透明基板であることが好適である。
- また上記基板には、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、シランカップリング剤等による薬品処理等を行ってもよい。

[0209] <カラーフィルターの製造方法>

上記カラーフィルターを得るには、例えば、画素一色につき（すなわち、一色の画素ごとに）、基板上に、上述の感光性樹脂組成物を配置する工程（配置工程とも称す）と、当該基板上に配置された感光性樹脂組成物に光を照射する工程（光照射工程とも称す）と、現像液により現像処理する工程（現像工程とも称す）と、加熱処理する工程（加熱工程とも称す）とを含む手法を採用し、これと同じ手法を各色で繰り返す製造方法を採用することが好適である。なお、各色の画素の形成順序は、特に限定されるものではない。

[0210] （1）配置工程（好ましくは塗布工程）

上記配置工程は、塗布により行うことが好適である。基板上に上記感光性樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スピン塗布、スリット塗布、口

ール塗布、流延塗布等が挙げられ、いずれの方法も好ましく用いることができる。

[0211] 上記配置工程ではまた、上記感光性樹脂組成物を基板上に塗布した後、塗膜を乾燥することが好適である。塗膜の乾燥は、例えば、ホットプレート、IRオープン、コンベクションオープン等を用いて行うことができる。乾燥条件は、含まれる溶媒成分の沸点、硬化成分の種類、膜厚、乾燥機の性能等に応じて適宜選択されるが、通常、50～160℃の温度で10秒～300秒間行うことが好適である。

[0212] (2) 光照射工程

上記光照射工程において、使用される活性光線の光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源、アルゴンイオンレーザー、YAGレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が使用される。また、露光機の方式としては、プロキシミティー方式、ミラープロジェクション方式、ステッパー方式が挙げられるが、プロキシミティー方式が好ましく用いられる。

[0213] なお、活性エネルギー光線の照射工程では、用途によっては、所定のマスクパターンを介して活性エネルギー光線を照射することとしてもよい。この場合、露光部が硬化し、硬化部が現像液に対して不溶化又は難溶化されることになる。

[0214] (3) 現像工程

上記現像工程は、上述した光照射工程の後、現像液によって現像処理し、未露光部を除去しパターンを形成する工程である。これにより、パターン化された硬化膜を得ることができる。現像処理は、通常、10～50℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法で行うことができる。

[0215] 上記現像工程で使用される現像液は、上記感光性樹脂組成物を溶解するもの

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

[0216] (4) 加熱工程

上記加熱工程は、上述した現像工程の後、焼成によって露光部（硬化部）を更に硬化させる工程（「後硬化工程」とも称す）である。例えば、高圧水銀灯等の光源を使用して、 $0.5 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ の光量で後露光する工程や、例えば $60 \sim 200^\circ\text{C}$ の温度で10秒～120分間にわたって後加熱する工程等が挙げられる。このような後硬化工程を行うことにより、パターン化された硬化膜の硬度及び密着性を更に強固なものとするのが可能になる。

[0217] 上記加熱工程は、一般的には、 $200 \sim 260^\circ\text{C}$ 程度の温度で行われるが、上記感光性樹脂組成物を使用すれば、 $200^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $160^\circ\text{C}$ 以下の比較的低温な条件下で十分な硬化を行うことができる。そのため、基板や硬化物が保持する特性を損なうことなく、耐溶剤性に優れたものを得ることができる。

[0218] 上記加熱工程において、加熱温度は、 $160^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、 $155^\circ\text{C}$ 以下がより好ましく、 $150^\circ\text{C}$ 以下が更に好ましい。また、加熱温度は、 $70^\circ\text{C}$ 以上が好ましく、 $90^\circ\text{C}$ 以上がより好ましく、 $95^\circ\text{C}$ 以上が更に好ましい。

[0219] 上記加熱工程における加熱時間は特に限定されないが、例えば、5～60分間とすることが好適である。また、加熱方法も特に限定されないが、例えば、ホットプレート、コンベクションオーブン、高周波加熱機等の加熱機器を用いて行うことができる。

[0220] 上記加熱工程によって得られる硬化膜（すなわち、上記感光性樹脂組成物を熱硬化して得られる硬化塗膜）の膜厚は、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好適である。上記膜厚は、より好ましくは $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは

1 ~ 10  $\mu\text{m}$ である。

[0221] 〔表示装置〕

上述したカラーフィルターを備える表示装置も本発明における好ましい形態の一つである。上記感光性樹脂組成物の硬化物を有する表示装置用部材及び表示装置もまた、本発明の好適な実施形態に含まれる。上記感光性樹脂組成物により形成される硬化物（硬化膜）は、安定して、密着性、耐溶剤性に優れ、かつ高硬度であるうえ、高平滑性を示し、高い透過率を有するものであるから、透明部材として特に好適であり、また、各種表示装置における保護膜や絶縁膜としても有用である。

上記表示装置としては、例えば、液晶表示装置、固体撮像素子、タッチパネル式表示装置等が好適である。

[0222] なお、上記硬化物（硬化膜）を表示装置用部材として用いる場合、当該部材は、上記硬化膜から構成されるフィルム状の単層又は多層の部材であってもよいし、上記単層又は多層の部材に更に他の層が組み合わされた部材であってもよいし、また、上記硬化膜を構成中に含む部材であってもよい。

[0223] 本発明のアルカリ可溶性樹脂、及び感光性樹脂組成物は、アルカリ現像性に優れ、低温硬化条件下であっても耐溶剤性に優れた硬化物を与えることができる。本発明のアルカリ可溶性樹脂、及び感光性樹脂組成物は、液晶・有機EL・量子ドット・マイクロLED液晶表示装置や固体撮像素子、タッチパネル式表示装置等に用いられる各種の光学部材や構成部材として、電機・電子機器等の各種用途に好適に使用することができる。

## 実施例

[0224] 以下、実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術的範囲に包含される。

本発明に関し、実施例、比較例および特性評価により具体的に示す。なお、実施例および比較例では、特に記載しない限り%、wt%は質量%を、部は質量部を意味する。

以下の実施例等において、各種物性等は以下のようにして評価した。

[0225] [評価方法]

(1) 重量平均分子量 (M<sub>w</sub>)

ポリスチレンを標準物質とし、テトラヒドロフランを溶離液として、HLC-8220GPC (東ソー社製)、カラム: TSK gel SuperHZM-M (東ソー社製) によるGPC (ゲル浸透クロマトグラフィー) 法にて重量平均分子量を測定した。

[0226] (2) 固形分

樹脂溶液をアルミカップに約1gはかり取り、アセトン約3gを加えて溶解させた後、常温で自然乾燥させた。そして、熱風乾燥機 (商品名: PHH-101、エスペック社製) を用い、真空下140℃で1.5時間乾燥した後、デシケータ内で放冷し、質量を測定した。その質量減少量から、樹脂溶液の固形分 (質量%) を計算した。

[0227] (3) 酸価

樹脂溶液を3g精秤し、アセトン90gと水10gの混合溶媒に溶解させ、0.1NのKOH水溶液を滴定液として用いて滴定した。滴定は、自動滴定装置 (商品名: COM-555、平沼産業社製) を用いて行い、溶液の酸価と溶液の固形分から固形分1g当たりの酸価 (mg KOH/g) を求めた。

[0228] (4) エポキシ当量 (g/当量)

樹脂固形分の質量 (g) を樹脂中に含まれるエポキシ基のモル数 (mol) で除することにより求めた。

[0229] (5) 重合性不飽和二重結合当量 (g/当量)

樹脂固形分の質量 (g) を樹脂の重合性不飽和二重結合量 (mol) で除することにより求めた。

[0230] (6) 耐溶剤性

感光性樹脂組成物を5cm角のガラス基板上にスピンコートし、90℃で2分間乾燥後、高圧水銀灯を用いて100mJで露光を行い、90℃で30分間熱処理 (後硬化) を行い、膜厚2μmの硬化膜を得た。そして、その硬化

膜をプロピレングリコールモノメチルエーテル20gに30℃で5分間浸漬した後取り出し、硬化膜を取り出した後の浸漬溶剤について、分光光度計UV3100（島津製作所社製）で吸光度を測定した。

[0231] (7) 線太り

感光性樹脂組成物を10cm角のガラス基板にスピンコート法により塗布し、加熱処理（90℃、3分間）した後、塗布膜から50μmの距離に30μmのラインアンドスペースの開口部を設けたフォトマスクを介して、2.0kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナ（大日本科研社製、商品名「MA-1100」）によって、60mJ/cm<sup>2</sup>（365nm照度換算）の露光量で露光を行い、0.05%水酸化カリウム水溶液をスピン現像機にて散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で10秒間水洗することにより現像することで、現像性の評価を行った。

具体的には、上記のようにフォトマスクを介して現像された塗布膜を、表面粗さ計（菱化システム社製、商品名「VertScan2.0」）にて観察し、30μmからの線太りを評価した。数値が小さい方が、パターン線太りが少なく、微細化に優れる。

[0232] (実施例1)

アルカリ可溶性樹脂溶液A-1（YDCN-704AのAA付加体のSAH付加体溶液）の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを132.2g、YDCN-704Aを100.0g（日鉄ケミカル&マテリアル製、エポキシ当量207.8g/当量）、トリフェニルホスフィン0.18g、アンテージW-400を0.18g（川口化学工業株式会社製）仕込み、加熱して115℃まで昇温した。他方、滴下槽として、ビーカーにアクリル酸24.3gを準備し、反応槽の温度が115℃になった後、同温度を保持しながら、酸素/窒素MIXガスを20ml/minでバブリングしながら、滴下槽から2時間かけて滴下を開始し、付加反応を行った。滴下終了後、トリフェニル

ホスフィン0.18gを追加投入し、4時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却した後、無水コハク酸23.6g、触媒として、トリエチルアミン0.44g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート212.6gを投入し60℃7時間反応させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを54.8g加え、60℃1時間反応させることで、残存する無水コハク酸を消失させた。樹脂を冷却し、ライトエステルP-2M（共栄社化学製、溶液酸価275.6mgKOH/g）を1.8g投入し、アルカリ可溶性樹脂溶液A-1を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表1に示す。

[0233]（実施例2）

アルカリ可溶性樹脂溶液A-2（YDCN-704AのMAA付加体のSAH付加体溶液）の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを128.5g、YDCN-704Aを100.0g、トリフェニルホスフィン0.18g、アンテージW-400を0.18g仕込み、加熱して115℃まで昇温した。他方、滴下槽として、ビーカーにメタクリル酸20.7gを準備し、反応槽の温度が115℃になった後、同温度を保持しながら、酸素/窒素MIXガスを20ml/minでバブリングしながら、滴下槽から2時間かけて滴下を開始し、付加反応を行った。滴下終了後、トリフェニルホスフィン0.18gを追加投入し、4時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却した後、無水コハク酸7.2g、触媒として、トリエチルアミン0.44g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート170.0gを投入し60℃7時間反応させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを47.4g加え、60℃1時間反応させることで、残存する無水コハク酸を消失させた。樹脂を冷却し、ライトエステルP-2M（共栄社化学製、溶液酸価275.6mgKOH/g）を1.5g投入し、アルカリ可溶性樹脂溶液A-2を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表1に示す。

## [0234] (実施例3)

アルカリ可溶性樹脂溶液A-3 (YDCN-704Aのp-フェニルフェノール付加体のAA付加体のSAH付加体溶液)の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを48.1g、YDCN-704Aを100.0g、トリフェニルホスフィン0.13g、p-フェニルフェノールを12.3g仕込み、窒素置換しながら加熱して120℃まで昇温した。反応槽の温度が120℃になった後、エポキシ基定量によりp-フェニルフェノール付加反応終点を確認できるまで反応を継続した。トリフェニルホスフィン0.2g、アンテージW-400を0.19g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを40.6g仕込み、また滴下槽としてビーカーにアクリル酸20.8gを準備し、反応槽の温度が115℃を保持しながら、酸素/窒素MIXガスを20ml/minでバブリングしながら、滴下槽から2時間かけて滴下を開始し、付加反応を行った。滴下終了後、トリフェニルホスフィン0.2gを追加投入し、4時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却した後、無水コハク酸12.1g、触媒として、トリエチルアミン0.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート250.1gを投入し60℃7時間反応させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを53.8g加え、60℃1時間反応させることで、残存する無水コハク酸を消失させた。樹脂を冷却し、ライトエステルP-2M (共栄社化学製、溶液酸価275.6mgKOH/g)を1.7g投入し、アルカリ可溶性樹脂溶液A-3を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表1に示す。

## [0235] (実施例4)

アルカリ可溶性樹脂溶液A-4 (YDCN-704AのBS-PN付加体のAA付加体のSAH付加体溶液)の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを117.0g、YD

CN-704Aを100.0g、トリフェニルホスフィン0.37g、BS-PN（小西化学工業社製）を1.2g仕込み、窒素置換しながら加熱して115℃まで昇温した。反応槽の温度が115℃になった後、酸価が0になるまで反応を継続した。トリフェニルホスフィン0.18g、アンテージW-400を0.18g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.1g仕込み、また滴下槽としてビーカーにアクリル酸24.3gを準備し、反応槽の温度が115℃を保持しながら、酸素／窒素MIXガスを20ml/minでバブリングしながら、滴下槽から2時間かけて滴下を開始し、付加反応を行った。滴下終了後、トリフェニルホスフィン0.18gを追加投入し、4時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却した後、無水コハク酸13.5g、触媒として、トリエチルアミン0.44g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート190.6gを投入し60℃7時間反応させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを51.5g加え、60℃1時間反応させることで、残存する無水コハク酸を消失させ、アルカリ可溶性樹脂溶液A-4を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表1に示す。

[0236]（実施例5）

アルカリ可溶性樹脂溶液A-5（YDCN-704AのBS-PN付加体のAA付加体のSAH付加体溶液、トリエチルアミン不使用）の調製  
温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを37.1g、YDCN-704Aを100.0g、トリフェニルホスフィン0.25g、BS-PN（小西化学工業社製）を1.2g仕込み、窒素置換しながら加熱して130℃まで昇温した。反応槽の温度が130℃になった後、酸価が0になるまで反応を継続した。トリフェニルホスフィン0.19g、アンテージW-400を0.13g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを18.5g仕込み、また滴下槽としてビーカーにアクリル酸24.3gを準備し、反応槽の温度が115℃を保持しながら、酸素／窒素MIXガスを

20 ml/minでバブリングしながら、滴下槽から2時間かけて滴下を開始し、付加反応を行った。滴下終了後、トリフェニルホスフィン0.19 gを追加投入し、4時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却した後、無水コハク酸13.5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート37.1 gを投入し60℃13時間反応させた後、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを115.8 g加え、アルカリ可溶性樹脂溶液A-5を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表1に示す。

[0237] (実施例6)

アルカリ可溶性樹脂溶液A-6 (YDCN-704AのBS-PN付加体のAA付加体のTHPA付加体溶液)の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを120.0 g、YDCN-704Aを100.0 g、トリフェニルホスフィン0.37 g、BS-PNを3.6 g仕込み、窒素置換しながら加熱して115℃まで昇温した。反応槽の温度が115℃になった後、酸価が0になるまで反応を継続した。トリフェニルホスフィン0.18 g、アンテージW-400を0.18 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート15.9 g仕込み、また滴下槽としてビーカーにアクリル酸24.3 gを準備し、反応槽の温度が115℃を保持しながら、酸素/窒素MIXガスを20 ml/minでバブリングしながら、滴下槽から2時間かけて滴下を開始し、付加反応を行った。滴下終了後、トリフェニルホスフィン0.18 gを追加投入し、4時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却した後、無水テトラヒドロフタル酸21.7 g、触媒として、トリエチルアミン0.44 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート212.8 gを投入し60℃7時間反応させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを55.4 g加え、60℃1時間反応させることで、残存する無水テトラヒドロフタル酸を消失させた。樹脂を冷却し、ライトエステルP-2M (共栄社化学製、

溶液酸価275.6mgKOH/g)を1.8g投入し、アルカリ可溶性樹脂溶液A-6を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表1に示す。

[0238] (実施例7)

アルカリ可溶性樹脂溶液A-7 (YDCN-704AのAA/PA付加体のSAH付加体溶液)の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを140.1g、YDCN-704Aを100.0g、トリフェニルホスフィン0.18g、アンテージW-400を0.19g仕込み、加熱して115℃まで昇温した。他方、滴下槽として、ビーカーにアクリル酸20.8gとプロピオン酸3.6gをよく混合したものを準備し、反応槽の温度が115℃になった後、同温度を保持しながら、酸素/窒素MIXガスを20ml/minでバブリングしながら、滴下槽から2時間かけて滴下を開始し、付加反応を行った。滴下終了後、トリフェニルホスフィン0.18gを追加投入し、4時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却した後、無水コハク酸15.9g、触媒として、トリエチルアミン0.42g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート187.1gを投入し60℃7時間反応させ、更にプロピレングリコールモノメチルエーテルを52.0g加え、60℃1時間反応させることで、残存する無水コハク酸を消失させた。樹脂を冷却し、ライトエステルP-2M (共栄社化学製、溶液酸価275.6mgKOH/g)を1.7g投入し、アルカリ可溶性樹脂溶液A-7を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表1に示す。

[0239] (実施例8)

アルカリ可溶性樹脂溶液A-8 (YDCN-704AのAA/PA付加体のSAH付加体溶液)の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを115.6g、YD

CN-704Aを100.0g、トリフェニルホスフィン0.35g、アンテージW-400を0.17g仕込み、加熱して115℃まで昇温した。他方、ビーカーにアクリル酸6.9gとプロピオン酸8.9gをよく混合したものを準備し、反応槽の温度が115℃になった後、酸素/窒素MIXガスを20ml/minでバブリングしながら一括投入し、付加反応を行った。8時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却した後、無水コハク酸19.7g、触媒として、トリエチルアミン0.42g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.0gを投入し60℃11時間反応させ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを244.6g加え冷却し、ライトエステルP-2M（共栄社化学製、溶液酸価275.6mgKOH/g）を1.7g投入し、アルカリ可溶性樹脂溶液A-8を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表1に示す。

[0240]（比較例1）

アルカリ可溶性樹脂溶液B-1（MMA-MAA共重合体のGMA付加体溶液）の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート79.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテル34.1gを仕込み、窒素置換し、90℃に昇温した。

他方、滴下槽（A）にメタクリル酸メチル75.0g、メタクリル酸25.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート52.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテル22.5g、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート2.0gを攪拌混合したものを準備し、滴下槽（B）に、n-ドデシルメルカプタン4.5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート5.5gを攪拌混合したものを準備した。

反応槽の温度が90℃になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から3時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後30分間90℃を保った後、115℃まで昇温し、90分間熟成を行った。得られたベースポリマー

溶液に、メタクリル酸グリシジル 21.5 g、トリエチルアミン 0.4 g、アンテージ W400 を 0.2 g を添加し、酸素濃度 7% に調整した酸素／窒素 MIX ガスを 20 ml/min でバブリングしながら 115℃ に昇温し、8 時間反応を行った。その後、室温まで冷却し、アルカリ可溶性樹脂溶液 B-1 を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表 2 に示す。

[0241] (比較例 2)

アルカリ可溶性樹脂溶液 B-2 (CHMA-HEMA-GMA 共重合体の A A 付加体の SAH 付加体溶液) の調製

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 162.0 g 仕込み、窒素置換した後、加熱して 90℃ まで昇温した。他方、滴下槽 (A) として、ビーカーにメタクリル酸シクロヘキシル 30.0 g、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 30.0 g、メタクリル酸グリシジル 40.0 g、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2.0 g を攪拌混合したものを準備し、滴下槽 (B) に、n-ドデシルメルカプタン 2.0 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 8 g を攪拌混合したものを準備した。反応槽の温度が 90℃ になった後、同温度を保持しながら、滴下槽から 3 時間かけて滴下を開始し、重合を行った。滴下終了後 30 分間 90℃ を保った後、115℃ まで昇温し、90 分間熟成を行った。その後、室温まで冷却した後、アクリル酸 11.0 g、トリエチルアミン 0.32 g、アンテージ W-400 を 0.16 g 投入し、酸素濃度 7% に調整した酸素／窒素 MIX ガスを 20 ml/min でバブリングしながら 115℃ 7 時間反応させた。その後、室温まで冷却した後、無水コハク酸 15.3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 128 g 投入し、60℃ 10 時間反応させ、アルカリ可溶性樹脂溶液 B-2 を得た。得られたアルカリ可溶性樹脂の各種物性を表 2 に示す。

[0242] なお、表 1、2 中の記載は、下記のとおりである。

CHMA : メタクリル酸シクロヘキシル

HEMA：メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル

GMA：メタクリル酸グリシジル

MMA：メタクリル酸メチル

MAA：メタクリル酸

AA：アクリル酸

PA：プロピオン酸

SAH：無水コハク酸

THPA：無水テトラヒドロフタル酸

YDCN-704A：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

BS-PN：ビスフェノールS

[0243] (顔料分散体1の調製)

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを12.9部、分散剤としてディスパロンDA-7301を0.4部、色材としてC. I. ピグメントグリーン58を2.25部、及び、C. I. ピグメントイエロー138を1.5部混合し、ペイントシェーカーにて3時間分散することで顔料分散体1(固形分22質量%)を得た。

[0244] (実施例9)

固形分で、アルカリ可溶性樹脂溶液A-1を35.0部、重合性化合物としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(30.0部、光重合開始剤としてイルガキュアOXE-02(BASFジャパン社製)を5.0部、顔料分散体1を30.0部、更に希釈溶媒(プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート)を、固形分濃度20質量%となるように加え、攪拌することで感光性樹脂組成物1を得た。

[0245] (実施例10~17、比較例3~4)

表3に示す配合にしたこと以外は実施例9と同様に調製して感光性樹脂組成物2~11を得た。

[0246] 得られた感光性樹脂組成物1~11の耐溶剤性と線太りについて評価した。結果を表3に示す。

[0247] 表 1 より、特定量のエポキシ基と重合性不飽和二重結合を含有するアルカリ可溶性樹脂を合成できることがわかった。各構成単位に含まれるエポキシ基とカルボキシル基のエステル化反応による架橋に加えて、(メタ)アクリレートによる光ラジカル架橋できる樹脂である。低温硬化性に優れ、耐溶剤性が良好な硬化物となり得る。

[0248] 表 3 より、特定の構成単位を有し、エポキシ当量が 5000 g/当量以下のアルカリ可溶性樹脂を含む感光性樹脂組成物は、90℃の低温硬化条件であっても耐溶剤性に優れた硬化物を与えることがわかった。特に、BS-PN (ビスフェノール S) で鎖延長し、触媒としてトリエチルアミンを使用せず合成されたアルカリ可溶性樹脂 A-5 を用いた実施例 13 の感光性樹脂組成物や、酸無水物として THPA (無水テトラヒドロフタル酸) を使用して合成されたアルカリ可溶性樹脂 A-6 を用いた実施例 14 の感光性樹脂組成物では、硬化物の耐溶剤性が良好であった。

[0249] また実施例 9 と実施例 15 を比較すると、多官能チオールを配合することで、耐溶剤性はさらに向上した。多官能チオールは硬化を促進できたと考えられる。

[0250] また光硬化にも熱硬化にも関与しないプロピオン酸を付加させたアルカリ可溶性樹脂溶液 A-7 や A-8 を含む実施例 16 と 17 はパターンの線太りが少なく、微細化特性に優れる組成物であった。

なお、表には示していないが、実施例の各感光性樹脂組成物はアルカリ現像性も良好であった。また、酸化合物の添加のある実施例 1、2、3、6、7、8 は、添加のない実施例 4、5 の樹脂と比較して、保管中の増粘が少なく保存安定性が良好であった。

[0251]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
アルカリ可溶性樹脂No.	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
エポキシ樹脂	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
フェノール化合物	BS-PN	-	-	1.2	1.2	3.6	-	-
	p-フェニルフェノール	-	12.3	-	-	-	-	-
酸	AA	24.3	20.8	24.3	24.3	24.3	20.8	6.9
	MAA	-	20.7	-	-	-	-	-
	PA	-	-	-	-	-	3.6	8.9
酸無水物	SAH	23.6	7.2	12.1	13.5	-	15.9	19.7
	THPA	-	-	-	-	21.7	-	-
酸化合物	1.8	1.5	1.7	-	-	1.8	1.7	1.7
Mw	3800	3500	4000	6200	7500	13200	6000	4000
酸価(mgKOH/g)	95	35	56	53	54	61	65	50
エポキシ当量(g/当量)	1020	530	1210	1030	1030	1290	970	510
重合性不飽和二重結合当量(g/当量)	440	530	500	410	410	440	490	1420

[0252] [表2]

		比較例1	比較例2
アルカリ可溶性樹脂No.		B-1	B-2
単量体 成分	CHMA	-	30.0
	HEMA	-	30.0
	GMA	-	40.0
	MMA	75.0	-
	MAA	25.0	-
付加	GMA	21.5	-
	AA	-	11.0
	SAH	-	15.3
Mw		13100	18000
酸価(mgKOH/g)		65	67
エポキシ当量(g/当量)		-	1000
重合性不飽和 二重結合当量(g/当量)		840	840

[0253]

[表3]

感光性樹脂組成物No.		実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	比較例3	比較例4
	A-1	35.0	-	-	-	-	-	35.0	-	-	10	11
	A-2	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-
	B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-
	B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0
配合 (部)	重合性化合物	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	20.0	30.0	30.0	30.0	30.0
	多官能チオール	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-
	光重合開始剤	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	顔料分散体1	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
溶媒	固形分濃度が20質量%となる量											
評価	90°C <sub>P0</sub> B 耐溶剤性-吸光度 [1/2μm]	0.04	0.03	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.04	0.03	0.15	0.18
	線太り[μm]	3	2	2	2	5	5	3	1	1	6	6

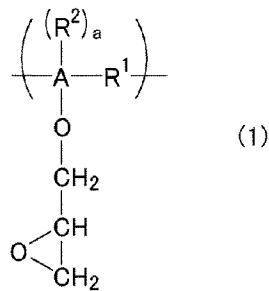
### 産業上の利用可能性

[0254] 本発明の感光性樹脂組成物は、硬化性、アルカリ現像性に優れ、電子情報分野の部材を形成するためのレジスト、例えばめっきレジスト、カラーフィルター用レジストに好適であり、耐溶剤性に優れることから、特にカラーフィルターの画素（着色層）形成用として好適である。

## 請求の範囲

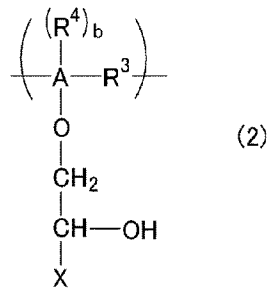
[請求項1] 酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキシ当量が5000g/当量以下であるアルカリ可溶性樹脂であって、  
 該アルカリ可溶性樹脂は、下記式(1)で表される構成単位、下記式(2)で表される構成単位、及び、下記式(3)で表される構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂。

[化1]



(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>1</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。aは、R<sup>2</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>2</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。)

[化2]

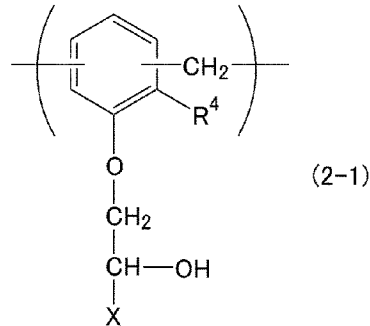


(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>4</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。bは、R<sup>4</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>4</sup>が2個以上ある場合、それぞれ



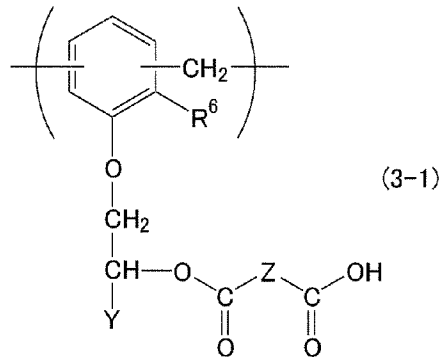
(式中、 $R^2$ は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。)

[化5]



(式中、 $R^4$ は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。Xは有機基を表す。)

[化6]

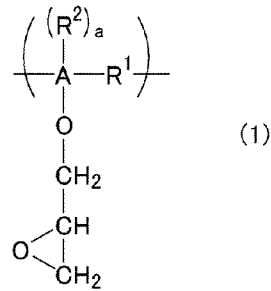


(式中、 $R^6$ は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。Yは有機基を表す。Zは2価の有機基を表す。)

[請求項3]

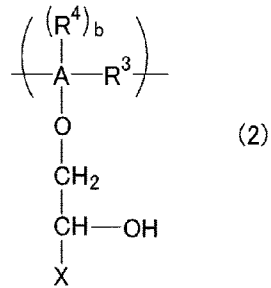
酸基と重合性不飽和二重結合を有し、エポキシ当量が5000g/当量以下であるアルカリ可溶性樹脂(A)、重合性化合物(B)、及び、光重合開始剤(C)を含む感光性樹脂組成物であって、  
該アルカリ可溶性樹脂(A)は、下記式(1)で表される構成単位、  
下記式(2)で表される構成単位、及び、下記式(3)で表される構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂である感光性樹脂組成物。

[化7]



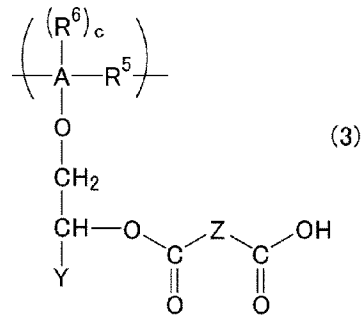
(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>1</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>2</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。aは、R<sup>2</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>2</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。)

[化8]



(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>3</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>4</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。bは、R<sup>4</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>4</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。Xは、有機基を表す。)

[化9]



(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R<sup>5</sup>は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R<sup>6</sup>は、Aに結合する置換基を表し、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基を表す。cは、R<sup>6</sup>の個数を表し、0～5の整数である。R<sup>6</sup>が2個以上ある場合、それぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。Yは、有機基を表す。Zは、2価の有機基を表す。)

[請求項4] 前記式(2)中のXは、(メタ)アクリロイル基を有する有機基である請求項3に記載の感光性樹脂組成物。

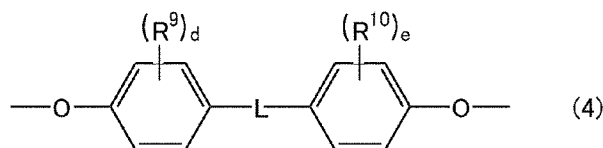
[請求項5] 更に、酸解離定数pKaが4.2以下の酸化合物を含むことを特徴とする請求項3又は4に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 更に、リン酸誘導体を含むことを特徴とする請求項3又は4に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] 更に、塩基性化合物を含むことを特徴とする請求項3～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記アルカリ可溶性樹脂(A)は、更に、下記式(4)で表される構成単位を有する請求項3～7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[化10]



(式中、Lは、2価の連結基を表す。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、同一又は異なる

って、置換基を表す。dは、 $R^9$ の個数を表し、0～4の整数である。  
eは、 $R^{10}$ の個数を表し、0～4の整数である。 $R^9$ 及び $R^{10}$ が複数  
の場合、それぞれ互いに同一であってもよいし、異なってもよい。)

[請求項9] 請求項1又は2に記載のアルカリ可溶性樹脂、又は、請求項3～8の  
いずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項10] 請求項9に記載の硬化物を有する表示装置用部材。

[請求項11] 請求項9に記載の硬化物を有する表示装置。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046165

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 59/14</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/027</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/032</i> (2006.01)i FI: C08G59/14; G03F7/027 515; G03F7/032 501		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G59/14; G03F7/027; G03F7/032		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-71880 A (TAIYO INK MFG LTD) 16 March 2006 (2006-03-16) claim 1, paragraphs [0009]-[0011], [0036], [0039], example 4	1-11
Y	JP 2017-68242 A (TAIYO INK MFG LTD) 06 April 2017 (2017-04-06) claim 1, paragraphs [0006], [0102], [0107], example 3	1-11
Y	WO 2021/039799 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 04 March 2021 (2021-03-04) claims 1, 7-8, paragraphs [0007], [0151], [0153]-[0159], [0177]-[0178], [0182]	1-11
Y	JP 2020-186325 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 19 November 2020 (2020-11-19) claim 1, paragraphs [0007]-[0008], [0129]-[0130]	5-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>11 January 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>24 January 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No.

**PCT/JP2022/046165**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2006-71880	A	16 March 2006	(Family: none)	
JP	2017-68242	A	06 April 2017	KR 10-2017-0038694	A
				CN 106814538	A
				TW 201732422	A
WO	2021/039799	A1	04 March 2021	KR 10-2022-0038407	A
				CN 114341215	A
				TW 202115140	A
JP	2020-186325	A	19 November 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 59/14(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i; G03F 7/032(2006.01)i FI: C08G59/14; G03F7/027 515; G03F7/032 501		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G59/14; G03F7/027; G03F7/032 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922 - 1996年 日本国公開実用新案公報 1971 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
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	JP 2006-71880 A（太陽インキ製造株式会社）16.03.2006（2006 - 03 - 16） [請求項1], 段落[0009]-[0011], [0036], [0039], 実施例4	1-11
Y	JP 2017-68242 A（太陽インキ製造株式会社）06.04.2017（2017 - 04 - 06） [請求項1], 段落[0006], [0102], [0107], 実施例3	1-11
Y	WO 2021/039799 A1（株式会社日本触媒）04.03.2021（2021 - 03 - 04） [請求項1], [請求項7]-[請求項8], 段落[0007], [0151], [0153]-[0159], [0177]-[0178], [0182]	1-11
Y	JP 2020-186325 A（株式会社日本触媒）19.11.2020（2020 - 11 - 19） [請求項1], 段落[0007]-[0008], [0129]-[0130]	5-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	11.01.2023	国際調査報告の発送日 24.01.2023
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）  小森 勇 4J 4770  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2022/046165

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-71880 A	16.03.2006	(ファミリーなし)	
JP 2017-68242 A	06.04.2017	KR 10-2017-0038694 A CN 106814538 A TW 201732422 A	
WO 2021/039799 A1	04.03.2021	KR 10-2022-0038407 A CN 114341215 A TW 202115140 A	
JP 2020-186325 A	19.11.2020	(ファミリーなし)	