(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101622236 B
(45)授权公告日 2014.06.18

(21)申请号 200880006594.X
(22)申请日 2008.04.28
(30)优先权数据
124550/2007 2007.05.09 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2009.08.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2008/058210 2008.04.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2008/139924 JA 2008.11.20
(73)专利权人 株式会社艾迪科
地址 日本东京都
(72)发明人 三原大树 村田圣 君岛孝一
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 张楠 陈建全
(51)Int.Cl.
C07D 303/24(2006.01)
C08F 290/06(2006.01)
C08G 59/16(2006.01)
C08G 59/24(2006.01)
(56)对比文件
WO 2007/032236 A1,2007.03.22, 说明书第1-26页.
WO 2006/030631 A1,2006.03.23, 说明书第1-27页.
审查员 吴燕

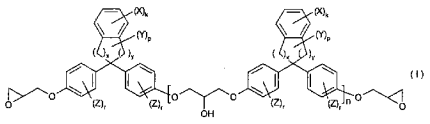
权利要求书2页 说明书33页

(54)发明名称

环氧化合物、碱显影性树脂组合物以及碱显影性感光性树脂组合物

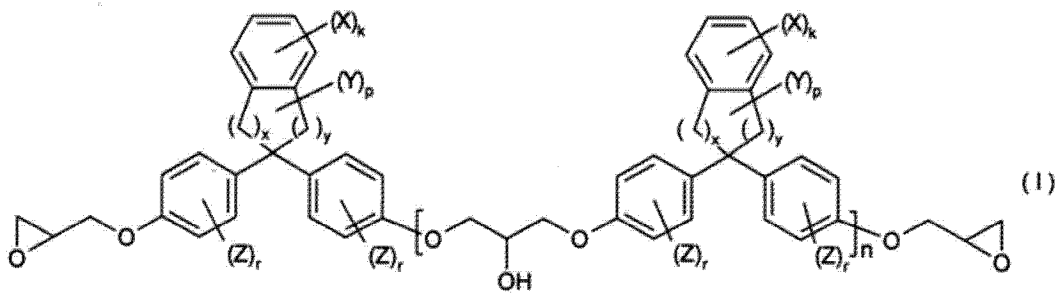
(57)摘要

本发明提供一种新型环氧化合物，其是下述通式(I)表示的化合物，其特征在于：具有苯并或萘并环烷烃骨架。(下述通式(I)中、X、Y和Z各自独立地表示可以被卤原子取代的碳原子数为1～10的烷基、可以被卤原子取代的碳原子数为6～20的芳基、可以被卤原子取代的碳原子数为7～20的芳烷基、可以被卤原子取代的碳原子数为2～20的杂环基或卤原子，k表示0～4的数，p表示0～8数，r表示0～4的数，n表示0～10，x表示0～4的数，y表示0～4的数，x和y的数总计为2～4，n不为0时存在的光学异构体可以是任意的异构体。)


(I)

CN 101622236 B

1. 一种下述通式(I)表示的环氧化合物,



式中,X 是碳原子数为 1 ～ 10 的烷基、碳原子数为 6 ～ 20 的芳基或 X 与其他 X 形成的环,所述环是苯环,Y 分别独立地是碳原子数为 1 ～ 10 的烷基或碳原子数为 6 ～ 20 的芳基,Z 分别独立地是碳原子数为 1 ～ 10 的烷基,k、p 和 r 各自独立地是 0 ～ 2,n 表示 0 ～ 10,x 是 2 或 3,y 是 0,所述 X、Y、Z 表示的碳原子数为 1 ～ 10 的烷基是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基或正辛基。

2. 一种环氧加成化合物,该化合物具有使不饱和一元酸与权利要求 1 记载的环氧化合物进行加成而形成的结构,其是按照相对于所述环氧化合物的 1 个环氧基,所述不饱和一元酸的羧基为 0.1 ～ 1.0 个的比例进行加成的,所述不饱和一元酸是丙烯酸、甲基丙烯酸、羟乙基甲基丙烯酸酯 - 苹果酸酯、羟乙基丙烯酸酯 - 苹果酸酯或羟丙基丙烯酸酯 - 苹果酸酯。

3. 一种环氧树脂组合物,其含有权利要求 1 记载的环氧化合物和固化剂。

4. 一种碱显影性树脂组合物,其含有光聚合性不饱和化合物,该光聚合性不饱和化合物具有通过权利要求 2 所记载的环氧加成化合物和多元酸酐的酯化反应而得到的反应产物的结构,其是按照相对于所述环氧加成化合物的 1 个羟基,酸酐结构为 0.1 ～ 1.0 个的比例进行酯化反应的,所述多元酸酐是琥珀酸酐、马来酸酐、苯偏三酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐 - 马来酸酐加成物、甲基内亚甲基四氢苯酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'- 联苯四羧酸二酐、4,4'- 氧代二邻苯二甲酸二酐、2,3,5- 三羧基环戊基乙酸二酐、苯均四酸酐、2,2'-3,3'- 二苯甲酮四羧酸酐、5-(2,5- 二氧代四氢化呋喃基)-3- 甲基 -3- 环己烯 -1,2- 二羧酸酐、3,3'-4,4'- 二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇二脱水苯偏三酸酯或内消旋 - 丁烷 -1,2,3,4- 四羧酸酐。

5. 一种碱显影性树脂组合物,其含有光聚合性不饱和化合物,该光聚合性不饱和化合物具有进一步使环氧化合物与权利要求 4 所记载的光聚合性不饱和化合物进行加成而得到的反应产物的结构,其是按照相对于权利要求 4 所记载的环氧加成化合物的 1 个羟基,环氧基为 0.1 ～ 1.0 个的比例进行加成的,所述环氧化合物是单官能环氧化合物、多官能环氧化合物。

6. 根据权利要求 5 所记载的碱显影性树脂组合物,所述多官能环氧化合物是权利要求 1 所记载的环氧化合物。

7. 一种碱显影性树脂组合物,其含有光聚合性不饱和化合物,该光聚合性不饱和化合物具有进一步使多元酸酐与权利要求 5 或 6 记载的光聚合性不饱和化合物进行酯化反应而得到的反应产物的结构,所述多元酸酐是琥珀酸酐、马来酸酐、苯偏三酸酐、邻苯二甲酸

酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐－马来酸酐加成物、甲基内亚甲基四氢苯酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、3,3',4,4'－联苯四羧酸二酐、4,4'－氧代二邻苯二甲酸二酐、2,3,5-三羧基环戊基乙酸二酐、苯均四酸酐、2,2'-3,3'－二苯甲酮四羧酸酐、5-（2,5-二氧代四氢化呋喃基）-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐、3,3'-4,4'－二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇二脱水苯偏三酸酯或内消旋－丁烷-1,2,3,4-四羧酸酐。

8. 一种碱显影性感光性树脂组合物，其中，在权利要求4～7任一项所记载的碱显影性树脂组合物中含有光聚合引发剂。

9. 一种着色碱显影性感光性树脂组合物，其中，在权利要求8所记载的碱显影性感光性树脂组合物中进一步含有色料。

环氧化合物、碱显影性树脂组合物以及碱显影性感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及具有苯并或萘并环烷烃骨架的新型环氧化合物、对该环氧化合物赋予了烯键式不饱和键的特定化合物、含有通过该化合物和多元酸酐的酯化反应而得到的化合物的碱显影性树脂组合物以及在该碱显影性树脂组合物中含有光聚合引发剂而形成的碱显影性感光性树脂组合物。

背景技术

[0002] 碱显影性感光性树脂组合物是含有碱显影性树脂组合物和光聚合引发剂的组合物，其中碱显影性树脂组合物包含具有烯键式不饱和键的化合物。该碱显影性感光性树脂组合物由于可以通过照射紫外线或电子束而使其聚合固化，所以可以用于光固化性油墨、感光性印刷版、印制电路布线板、各种光致抗蚀剂等中。最近，随着电子设备的轻薄、短小化以及高性能化的发展，能够精度良好地形成微细图案的碱显影性感光性树脂组合物备受期待。

[0003] 对于碱显影性树脂组合物以及碱显影性感光性树脂组合物，在下述专利文献 1 中提出了含有具有烯键式不饱和键的预聚物的感光性树脂组合物。另外，在下述专利文献 2 中，提出了包含具有不饱和基团的聚羧酸树脂的感光性树脂组合物。但是，这些公知的碱显影性感光性树脂组合物的灵敏度、析像度以及粘附性不足，难以得到适合的图案形状以及微细的图案。因此，希望得到灵敏度以及粘附性优异，可以精度优良地形成微细图案的碱显影性感光性树脂组合物。

[0004] 另外，下述非专利文献 1 中公开了具有苯并环烷烃骨架的双酚化合物，但是并没有记载和启示出将该双酚化合物衍生成环氧化合物的例子。

[0005] 专利文献 1 :日本特开 2000-235261 号公报

[0006] 专利文献 2 :日本特开 2000-355621 号公报

[0007] 非专利文献 1 :Macromolecules,3,536(1970)

发明内容

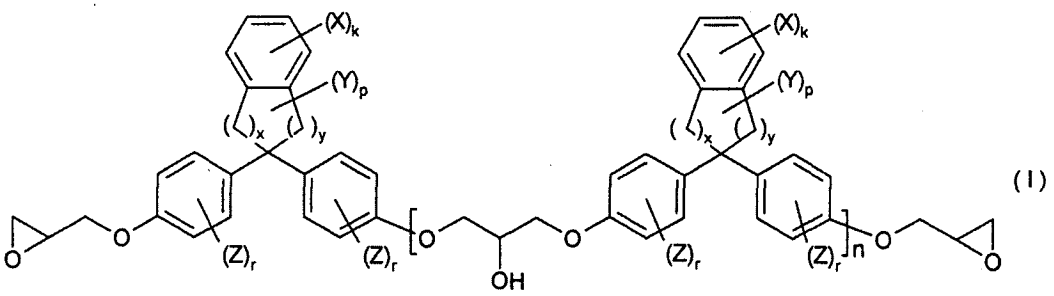
[0008] 如上所述，本发明所要解决的问题是 :到目前为止还没有灵敏度和粘附性优异，且可以得到适当的图案形状以及微细图案的碱显影性树脂组合物和碱显影性感光性树脂组合物。

[0009] 因此，本发明的目的在于，提供一种作为灵敏度和粘附性等优异、且可以精度良好地形成微细图案的碱显影性树脂组合物以及碱显影性感光性树脂组合物的原料而有用的新型化合物和使用了该化合物的碱显影性树脂组合物、以及碱显影性感光性树脂组合物。

[0010] 本发明者经过反复认真的研究，结果发现具有苯并或萘并环烷烃骨架的新型环氧化合物可以实现上述目的。

[0011] 本发明是基于上述认识而完成的，提供一种下述通式 (I) 表示的环氧化合物 (A)。

[0012]



(I)

[0013] （式中、X、Y 和 Z 各自独立地表示可以被卤原子取代的碳原子数为 1 ～ 10 的烷基、可以被卤原子取代的碳原子数为 6 ～ 20 的芳基、可以被卤原子取代的碳原子数为 7 ～ 20 的芳烷基、可以被卤原子取代的碳原子数为 2 ～ 20 的杂环基或卤原子，该烷基、芳基和芳烷基中的亚甲基可以被不饱和键、-O- 或 -S- 中断，X 可以与其他 X 形成环，这些环可以是芳香环，k 表示 0 ～ 4 的数，p 表示 0 ～ 8 数，r 表示 0 ～ 4 的数，n 表示 0 ～ 10，x 表示 0 ～ 4 的数，y 表示 0 ～ 4 的数，x 和 y 的数总计为 2 ～ 4，n 不为 0 时存在的光学异构体可以是任意的异构体。）

[0014] 另外，本发明提供一种环氧加成化合物 (W)，其具有使不饱和一元酸 (B) 与上述环氧化合物 (A) 进行加成而形成的结构。

[0015] 另外，本发明提供一种环氧树脂组合物，其含有上述环氧化合物 (A) 和固化剂。

[0016] 另外，本发明提供一种碱显影性树脂组合物，其含有光聚合性不饱和化合物 (X)，该光聚合性不饱和化合物 (X) 具有通过上述环氧加成化合物 (W) 和多元酸酐 (C) 的酯化反应而得到的反应产物的结构。

[0017] 另外，本发明还提供一种碱显影性树脂组合物，其含有光聚合性不饱和化合物 (Y)，该光聚合性不饱和化合物 (Y) 具有进一步使环氧化合物 (D) 与上述光聚合性不饱和化合物 (X) 进行加成而得到的反应产物的结构。

[0018] 另外，本发明还提供一种碱显影性树脂组合物，其含有光聚合性不饱和化合物 (Z)，该光聚合性不饱和化合物 (Z) 具有进一步使多元酸酐 (E) 与上述光聚合性不饱和化合物 (Y) 进行酯化反应而得到的反应产物的结构。

[0019] 另外，本发明提供一种碱显影性感光性树脂组合物，其中，在上述碱显影性树脂组合物中含有光聚合引发剂 (F)。

[0020] 另外，本发明提供一种着色碱显影性感光性树脂组合物，其中，在上述碱显影性感光性树脂组合物中进一步含有色料 (G)。

具体实施方式

[0021] 下面，基于优选的实施方案，对本发明的环氧化合物 (A)、环氧加成化合物 (W)、环氧树脂组合物、碱显影性树脂组合物、碱显影性感光性树脂组合物以及着色碱显影性感光性树脂组合物进行详细的说明。

[0022] 对于本发明的环氧化合物 (A)，上述通式 (I) 中，作为 X、Y 和 Z 表示的可以被卤原子取代的碳原子数为 1 ～ 10 的烷基，可以列举出例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、异丁基、戊基、异戊基、叔戊基、己基、庚基、异庚基、叔庚基、正辛基、异辛基、叔辛基、2- 乙基己基、正壬基、正癸基、三氟甲基、二氟甲基、单氟代甲基、五氟代乙基、四氟代

乙基、三氟代乙基、二氟代乙基、七氟代丙基、六氟代丙基、五氟代丙基、四氟代丙基、三氟代丙基、全氟丁基、甲氧基、甲氧基乙氧基、甲氧基乙氧基乙氧基、甲硫基、乙氧基、乙烯氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、叔丁氧基羰基甲氧基、戊氧基、异戊氧基、叔戊氧基、新戊氧基、己氧基、环己氧基、异己氧基、庚氧基、辛氧基、2- 乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、环丙基、环丁基、环戊基、环己 基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基等直链、支链和环状的烷基；作为可以被卤原子取代的碳原子数为 6 ～ 20 的芳基，可以列举出例如苯基、1- 萘基、2- 萘基、1- 蒽基、1- 菲基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、3- 芴基、9- 芴基、1- 四氢化萘基、2- 四氢化萘基、1- 苊基、1- 茚满基、2- 茚满基、4- 乙烯基苯基、3- 异丙基苯基、4- 异丙基苯基、4- 丁基苯基、4- 异丁基苯基、4- 叔丁基苯基、4- 己基苯基、4- 环己基苯基、4- 辛基苯基、4-(2- 乙基己基) 苯基、2,3- 二甲基苯基、2,4- 二甲基苯基、2,5- 二甲基苯基、2,6- 二甲基苯基、3,4- 二甲基苯基、3,5- 二甲基苯基、2,4- 二 - 叔丁基苯基、2,5- 二 - 叔丁基苯基、2,6- 二 - 叔丁基苯基、2,4- 二 - 叔戊基苯基、2,5- 二 - 叔戊基苯基、环己基苯基、联苯基、2,4,5- 三甲基苯基、4- 氯代苯基、3,4- 二氯代苯基、4- 三氯代苯基、4- 三氟代苯基、全氟代苯基、苯氧基、2- 甲基苯氧基、3- 甲基苯氧基、4- 甲基苯氧基、2,3- 二甲基苯氧基、2,4- 二甲基苯氧基、2,5- 二甲基苯氧基、2,6- 二甲基苯氧基、3,4- 二甲基苯氧基、3,5- 二甲基苯氧基、2,3,4- 三甲基苯氧基、2,3,5- 三甲基苯氧基、2,3,6- 三甲基苯氧基、2,4,5- 三甲基苯氧基、2,4,6- 三甲基苯氧基、3,4,5- 三甲基苯氧基、2,3,4,5- 四甲基苯氧基、2,3,4,6- 四甲基苯氧基、2,3,5,6- 四甲基苯氧基、五甲基苯氧基、乙基苯氧基、正丙基苯氧基、异丙基苯氧基、正丁基苯氧基、伸丁基苯氧基、叔丁基苯氧基、正己基苯氧基、正辛基苯氧基、正癸基苯氧基、正十四烷基苯氧基、1- 萘氧基、2- 萘氧基、1- 蒽基氧基、1- 菲基氧基、邻甲苯基氧基、间甲苯基氧基、对甲苯基氧基、9- 芴基氧基、1- 四氢化萘氧基、2- 四氢化萘氧基、1- 苊基氧基、1- 茚满基氧基、2- 茚满基氧基等；作为可以被卤原子取代的碳原子数为 7 ～ 20 的芳烷基，可以列举出例如苄基、苯乙基、2- 苯基丙基、二苯基甲基、三苯基甲基、苯乙烯基、肉桂基、4- 氯代苯基甲基、苄基氧基、1- 萘基甲氧基、2- 萘基甲氧基、1- 蒽基甲氧基等，作为可以被卤原子取代的碳原子数为 2 ～ 20 的杂环基，可以列举出例如吡咯基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、哌嗪基、哌啶基、吡喃基、吡唑基、三嗪基、吡咯烷基、喹啉基、异喹啉基、咪唑基、苯并咪唑基、三唑基、呋喃基 (fury1)、呋喃基 (furany1)、苯并呋喃基、噻嗯基、噻吩基、苯并噻吩基、噻二唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、异噻唑基、异噁唑基、吲哚基、久洛尼定基、吗啉基、硫代吗啉基、2- 吡咯烷酮 -1- 基、2- 哌啶酮 -1- 基、2,4- 二氧代咪唑烷 -3- 基、2,4- 二氧代噁唑烷 -3- 基等；作为卤原子，可以列举出氟、氯、溴、碘，作为 X 可以与其他 X 之间形成的环结构，可以列举出例如环戊烷环、环己烷环、环戊烯环、苯环、哌啶环、吗啉环、内酯环、内酰胺环等 5 ～ 7 元环以及萘环、蒽环、芴环、苊环、茚满环、四氢化萘环等稠环。

[0023] 上述的 X、Y 和 Z 表示的烷基、芳基、芳烷基中的亚甲基可以被不饱和键、-O- 或 -S- 中断，卤素基的取代位置、以及 -O- 或 -S- 的中断位置是任意位置，包括 -O- 或 -S- 与各环直接键合的情况。

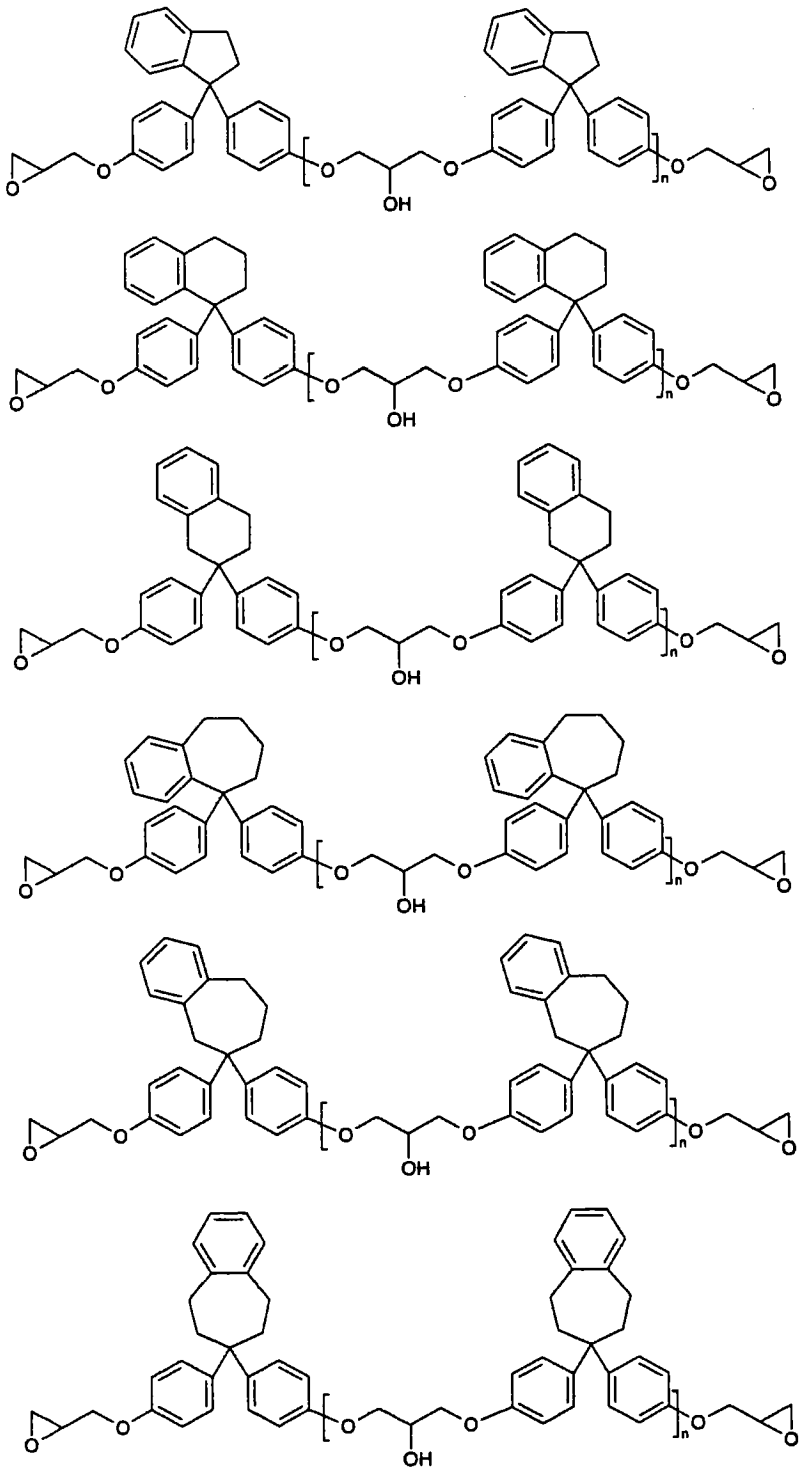
[0024] 在本发明的环氧化合物 (A) 中，n 不为 0 时，可能存在光学异构体，其可以是任意的异构体，以下本文中表示的化合物并不限于特定的光学异构体。

[0025] 作为本发明的环氧化合物 (A)，可以列举出例如下述 [化 2] ～ [化 9] 表示的化合

物，但是并不限于这些化合物。另外，下述化学式中，n 表示 0 ～ 10 的数。

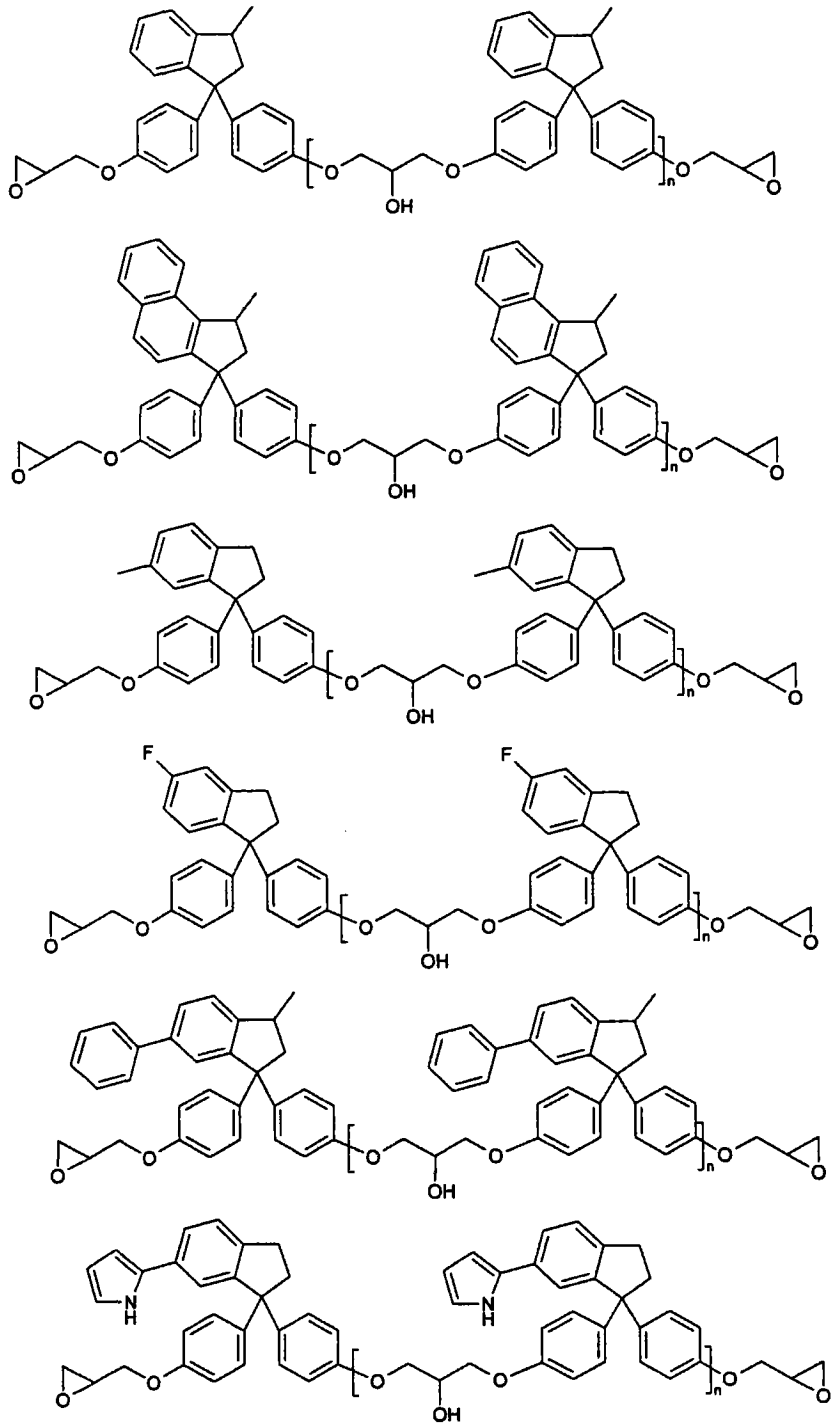
[0026] [化 2]

[0027]



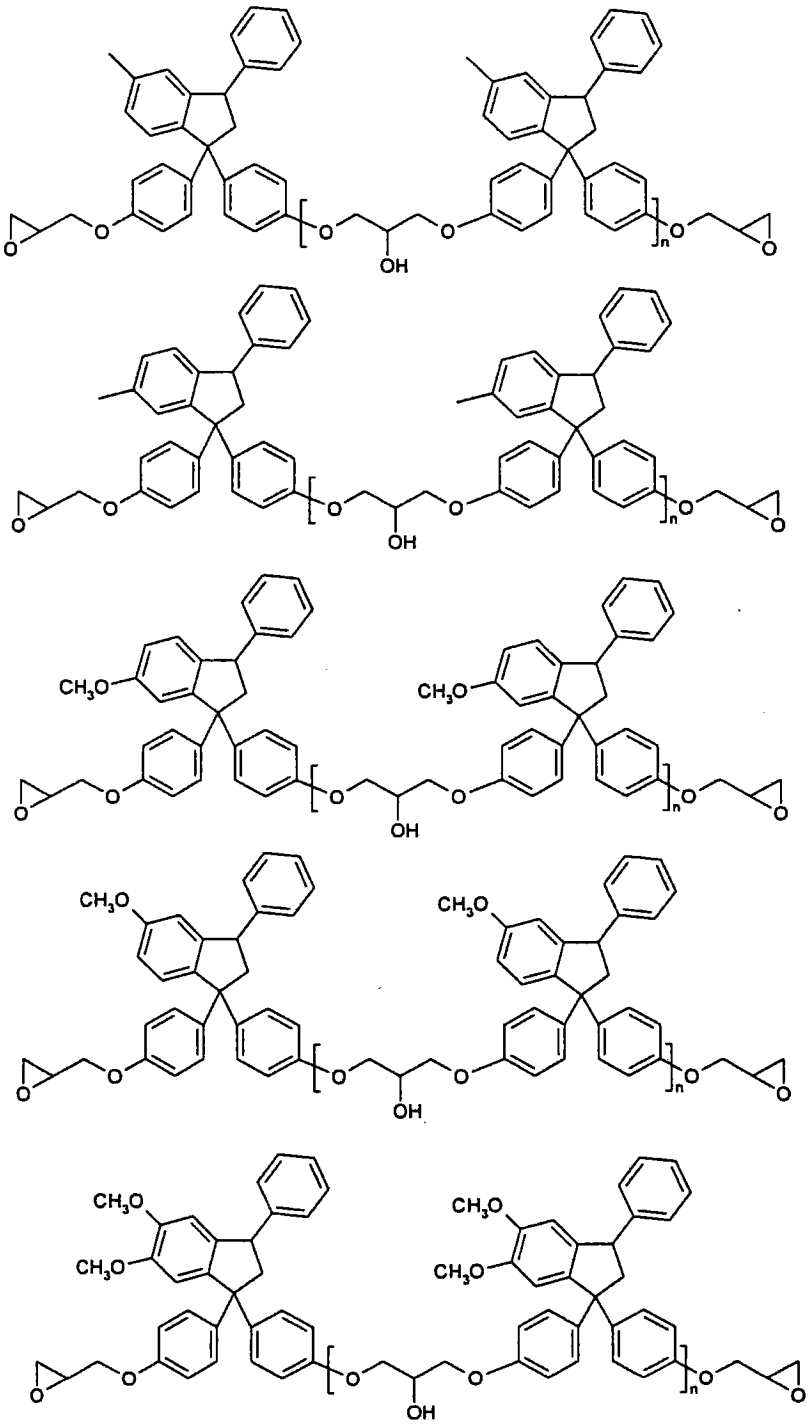
[0028] [化 3]

[0029]



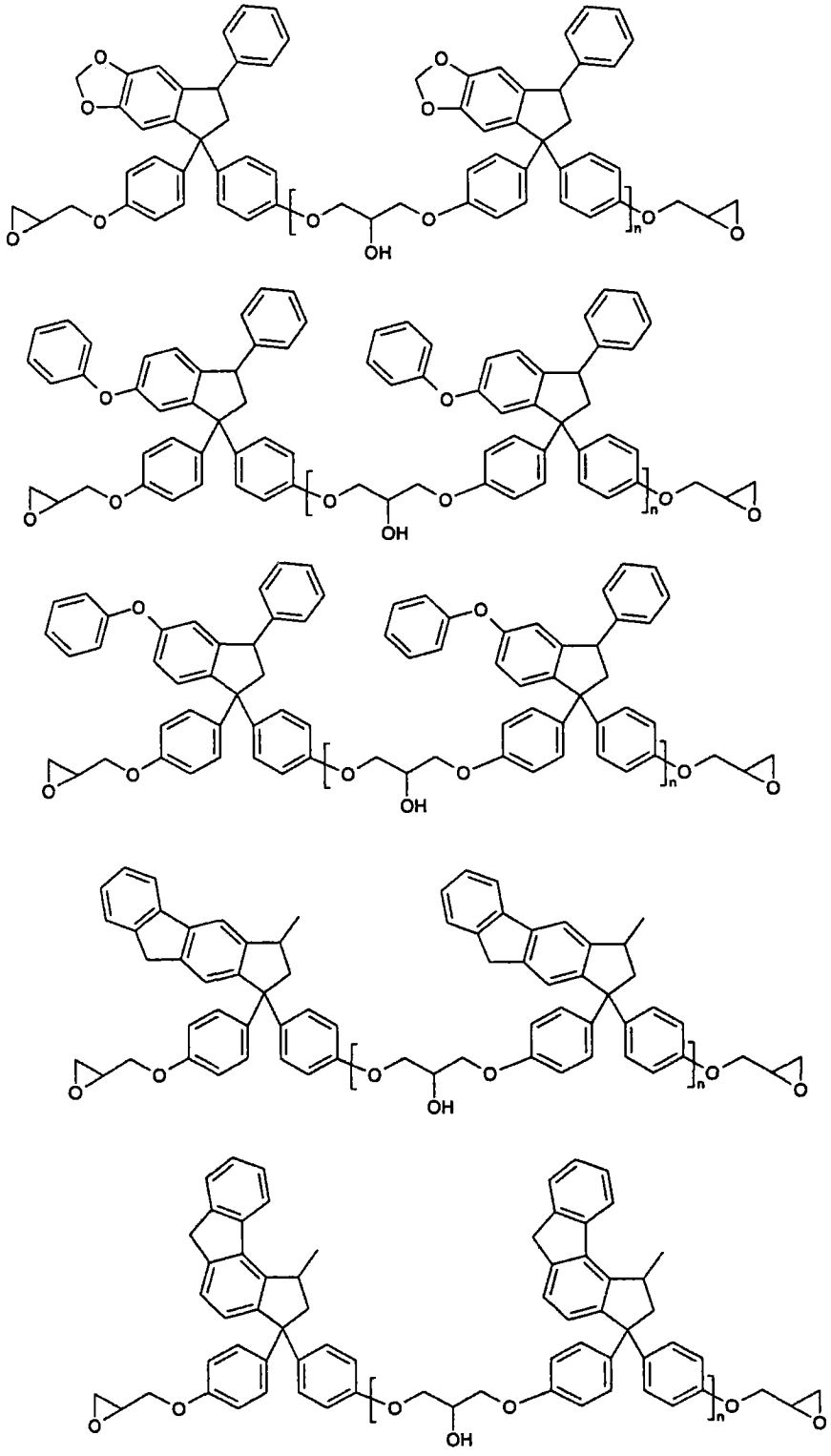
[0030] [化 4]

[0031]



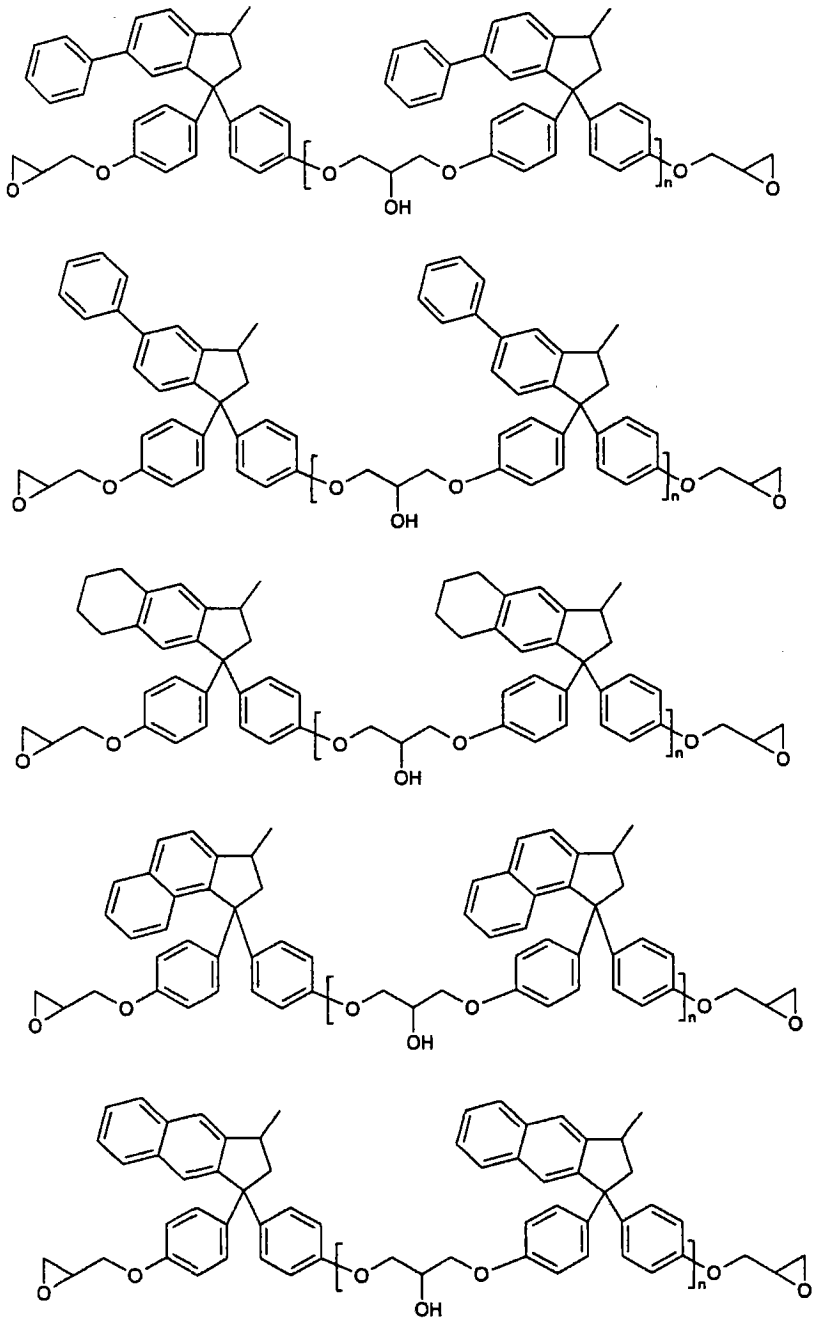
[0032] [化 5]

[0033]



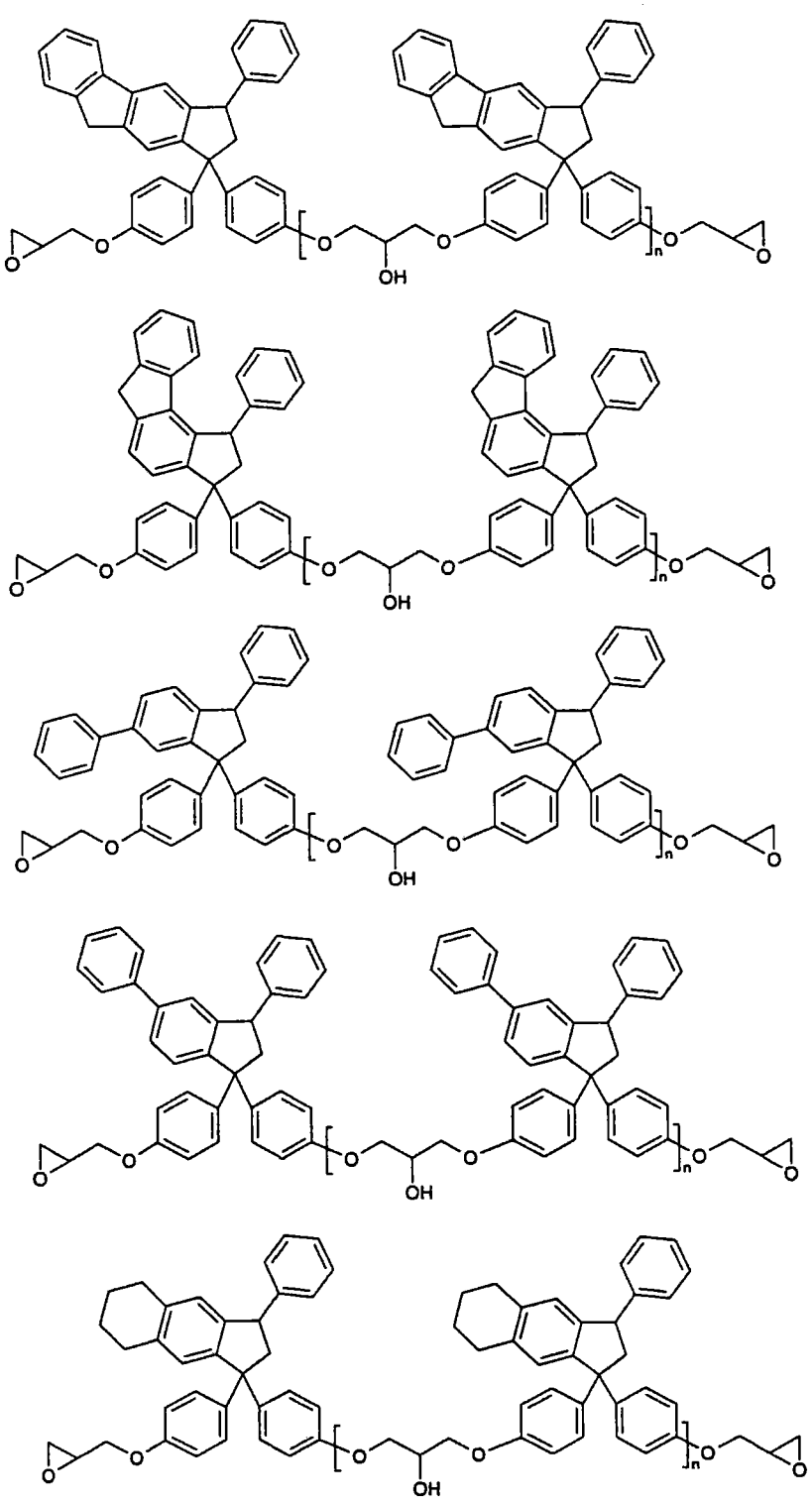
[0034] [化 6]

[0035]



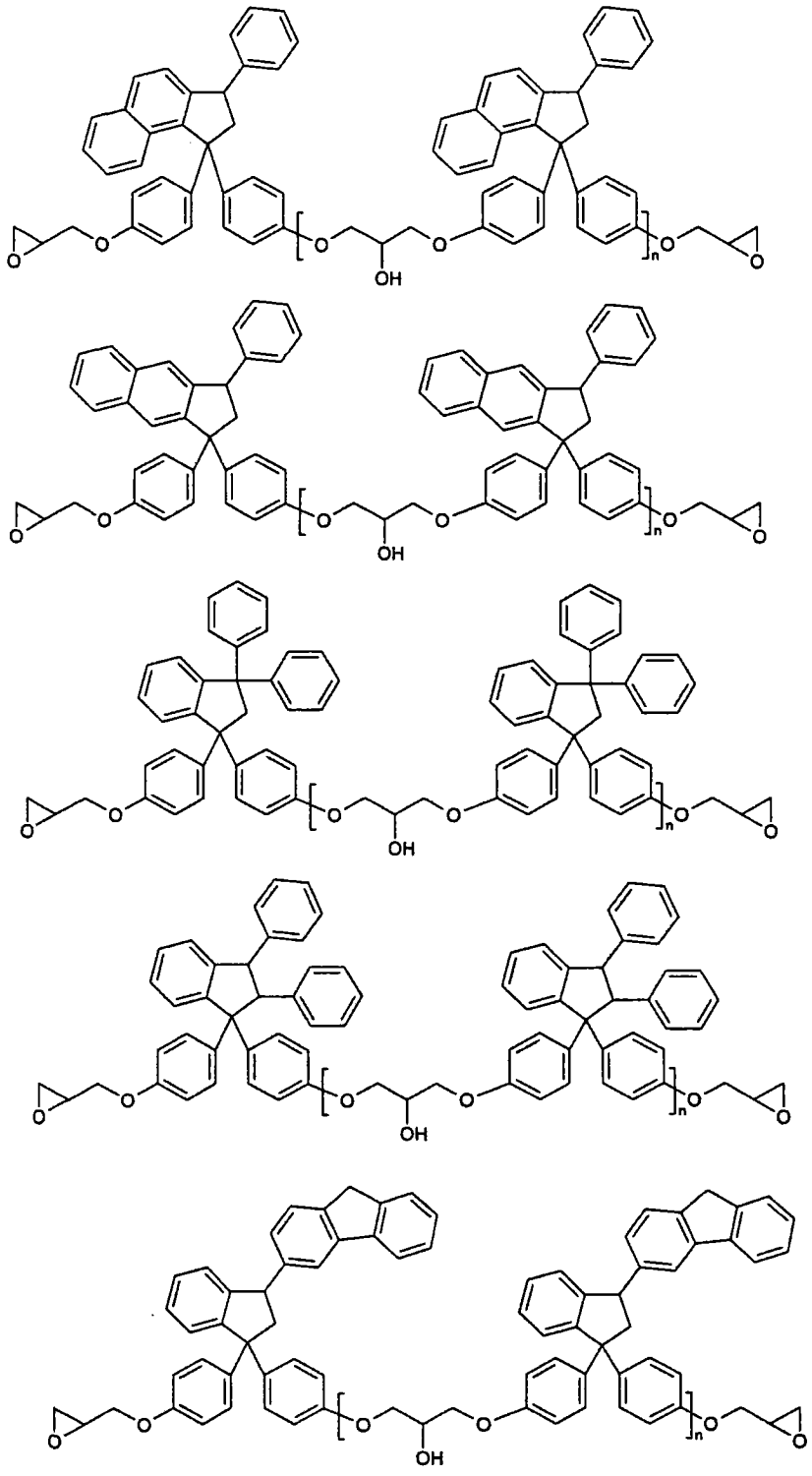
[0036] [化 7]

[0037]



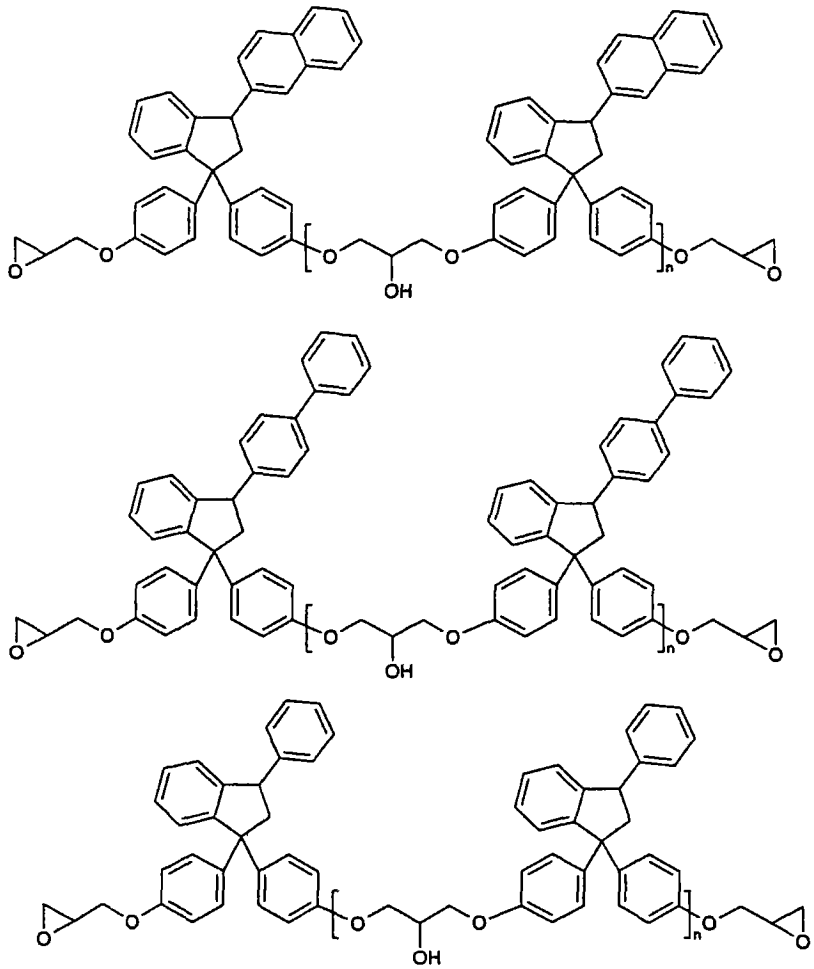
[0038] [化 8]

[0039]



[0040] [化 9]

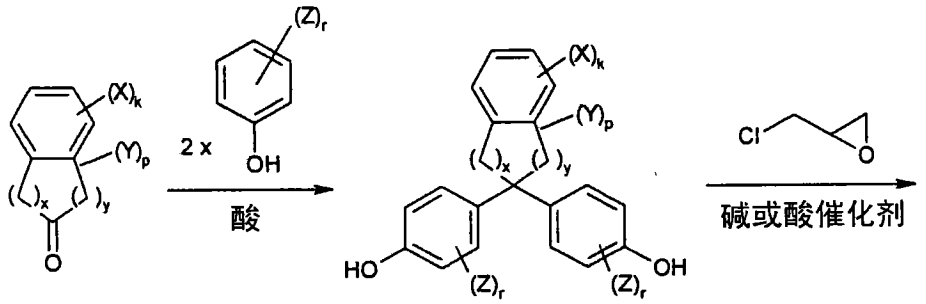
[0041]

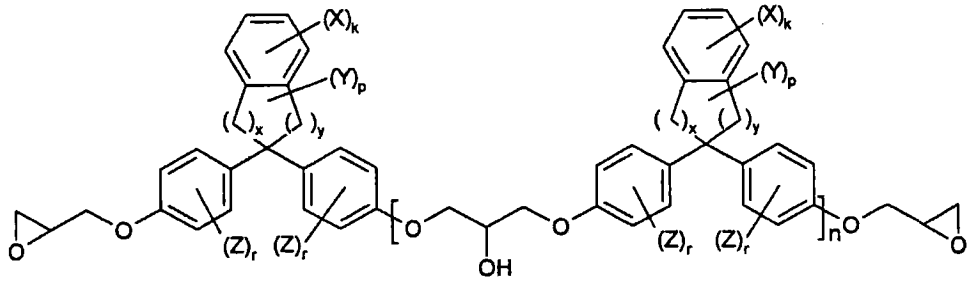


[0042] 作为本发明的环氧化合物 (A)，下述化合物是优选的，其中，x 是 2 或 3，y 是 0，X 是碳原子数为 1 ～ 10 的烷基、碳原子数为 6 ～ 20 的芳基，或者 X 是其与其他 X 形成的环成为芳香环的基团，Y 和 Z 是碳原子数为为 1 ～ 10 的烷基或碳原子数为 6 ～ 20 的芳基，k、p 和 r 各自独立地是 0 ～ 2。这是因为，由于上述化合物的原料容易获得、且生产率良好，疏水性强，所以作为环氧树脂的特性良好。

[0043] 本发明的环氧化合物 (A) 的制造方法没有特别的限定，可以通过例如将苯并或萘并环烷酮衍生物 (1) 和苯酚衍生物在酸性催化剂的存在下反应，得到作为中间产物的双酚化合物 (2)，使其与环氧氯丙烷在碱、路易斯酸或相转移催化剂的存在下反应，可以容易地制造本发明的环氧化合物 (A)。以下，表示该制造路线。其中，下述式中的 X、Y、Z、k、p、r、x、y 和 n 和上述通式 (I) 相同。

[0044]





(I)

[0045] 在制造本发明的环氧化合物 (A) 时，虽然可能以光学异构体的混合物的形式得到，但是在本发明的使用范围内，可以没有问题地使用。

[0046] 在上述制造方法中，用于制造作为中间产物的上述双酚化合物 (2) 的条件可以采用现有公知的条件，例如，在酸性催化剂的存在下，在 20 ～ 200℃的温度下反应 1 ～ 40 小时，由此来获得。

[0047] 作为上述酸性催化剂，可以列举出例如甲磺酸、苯磺酸、间二甲苯磺酸、对甲苯磺酸、羟甲基磺酸、2- 羟乙基磺酸、羟丙基磺酸、三氟甲磺酸、磺基水杨酸、磺基邻苯二甲酸等磺酸类；硫酸、硫酸酐、发烟硫酸、氯代硫酸、氟代硫酸、盐酸、氯化氢气体、草酸、甲酸、磷酸、三氯乙酸、三氟乙酸、钨酸硅、钨酸磷等杂多酸；强酸性的离子交换树脂；活性白土；三氟化硼；无水氯化铝；氯化锌等。相对于 100 质量份上述苯并环烷酮衍生物 (1)，该酸性催化剂优选使用 0.1 ～ 50 质量份，更优选使用 10 ～ 30 质量份。

[0048] 此外，也可以使用硫醇催化剂来促进反应，作为该硫醇催化剂，可以列举出例如甲基硫醇、乙基硫醇、丙基硫醇、丁基硫醇、辛基硫醇、十二烷基硫醇、1,6- 己二硫醇等烷基硫醇类；硫代苯酚、硫代甲酚等芳香族硫醇类；巯基乙酸（硫代乙醇酸）、3- 巯基丙酸、巯基十一酸、硫代苯甲酸等巯基有机酸类；2- 巯基苯并噻唑等杂环族硫醇类等。

[0049] 另外，在上述反应中可以使用现有公知的溶剂。作为该溶剂，可以列举出例如甲苯、二甲苯、枯烯等芳烃类溶剂，松节油、D- 柠檬烯、蒎烯等萜烯类烃油，矿油精、Swazol#310(Cosmo 松山石油株式会社)、Solvesso#100(Exxon Chemical(株式会社)) 等链烷烃类溶剂，甲醇、乙醇等醇类溶剂，乙酸乙酯等酯类溶剂，二氯乙烷、四氯化碳、氯仿、三氯乙烯、二氯甲烷、氯苯等卤素类溶剂，四氢呋喃、二噁烷等环状醚类溶剂，醚类、溶纤剂类溶剂、酮类溶剂、苯胺、三乙胺、吡啶、二噁烷、乙酸、乙腈、二硫化碳等。

[0050] 另外，对于用于从作为中间体的上述双酚化合物 (2) 和环氧氯丙烷制造本发明的环氧化合物 (A) 的条件，可以采用现有公知的条件，例如，优选在碱、路易斯酸或相转移催化剂的存在下，在 20 ～ 100℃、特别是 30 ～ 80℃的范围下进行；如果低于 20℃，则反应变

慢，需要长时间反应，如果超过 100℃，则产生大量的副反应，所以并不优选。

[0051] 作为上述反应中使用的碱，可以列举出例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等；作为路易斯酸，除了上述例示的那些酸性催化剂以外，可以列举出四氯化锡、三氟化硼、四氯化钛、活性白土、氯化铝、氯化镁、高锰酸钾、铬酸钾等；作为相转移催化剂，可以列举出例如四甲基氯化铵、四丁基氯化铵、甲基三辛基氯化铵、甲基十三烷基氯化铵、苄基三乙基氯化铵、N,N- 二甲基氯化吡咯烷鎓、N- 乙基 -N- 甲基碘化吡咯烷鎓、N- 丁基 -N- 甲基溴化吡咯烷鎓、N- 苄基 -N- 甲基氯化吡咯烷鎓、N- 乙基 -N- 甲基溴化吡咯烷鎓、N- 丁基 -N- 甲基溴化吗啉鎓、N- 丁基 -N- 甲基碘化吗啉鎓、N- 烯丙基 N- 甲基溴化吗啉鎓、N- 甲基 -N- 苄基氯化哌啶鎓、N- 甲基 -N- 苄基溴化哌啶鎓、N,N- 二甲基碘化哌啶鎓、N- 甲基 -N- 乙基哌啶鎓乙酸盐、N- 甲基 -N- 乙基碘化哌啶鎓等。

[0052] 本发明中的环氧氯丙烷的用量是，相对于双酚化合物 (2) 的 1 个羟基，在 1 摩尔以上、特别是 2 ～ 10 摩尔的范围内使用；碱的用量是，相对于双酚化合物 (2) 的 1 个羟基，在 0.1 ～ 2.0 摩尔，特别是 0.3 ～ 1.5 摩尔的范围内使用；路易斯酸或相转移催化剂的用量是，相对于双酚化合物 (2) 的 1 个羟基，在 0.01 ～ 10 摩尔％，特别是 0.2 ～ 5 摩尔％的范围内使用。

[0053] 另外，在本反应中，可以使用在作为中间产物的双酚化合物 (2) 的制造栏中所例示的那些溶剂。另外，过量的环氧氯丙烷也可以作为溶剂使用。

[0054] 本发明的环氧化合物 (A) 与不饱和一元酸 (B) 加成而制成本发明的环氧加成化合物 (W)，其除了用于后述的碱显影性树脂组合物和碱显影性感光性树脂组合物的原料中以外，还可以与环氧树脂用固化剂组合而作为本发明的环氧树脂组合物使用。

[0055] 本发明的环氧树脂组合物是含有本发明的环氧化合物 (A) 和固化剂的组合物。作为该固化剂，可以列举出例如二亚乙基三胺、三亚乙基三胺、四亚乙基五胺等聚烷基多胺类；1,2- 二氨基环己烷、1,4- 二氨基 -3,6- 二乙基环己烷、异佛尔酮二胺等脂环式多胺类；间二甲苯二胺、二氨基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜等芳香族多胺类等。另外，还可以列举出这些多胺类通过常规方法与苯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、双酚 A- 二缩水甘油醚、双酚 F- 二缩水甘油醚等缩水甘油醚类或羧酸的缩水甘油酯类等各种环氧树脂进行反应而制造的多环氧化加成改性物；这些有机多胺类通过常规方法和邻苯二甲酸、间苯二甲酸、二聚酸等羧酸类进行反应而制造的酰胺化改性物；这些多胺类和甲醛等醛类以及苯酚、甲酚、二甲苯酚、叔丁基苯酚、间苯二酚等在母核中具有至少 1 个醛化反应部位的酚类进行反应而制造的 Mannich 化改性物等。此外，还可以使用双氰胺、酸酐、2- 乙基 -4- 甲基咪唑等咪唑类等潜在性固化剂。

[0056] 在本发明的环氧树脂组合物中，相对于 100 质量份本发明的环氧化合物 (A)，上述固化剂的含量优选为 1 ～ 500 质量份，更优选为 10 ～ 200 质量份。

[0057] 另外，在本发明的环氧树脂组合物中，根据需要可以含有固化催化剂；单缩水甘油醚类、邻苯二甲酸二辛基酯、邻苯二甲酸二丁基酯、苄醇、煤焦油等反应性或非反应性的稀释剂（增塑剂）；玻璃纤维、碳纤维、纤维素、硅砂、水泥、高岭土、粘土、氢氧化铝、膨润土、滑石、硅石、微粉末二氧化硅、二氧化钛、碳黑、石墨、氧化铁、沥青物质等填充剂或颜料；γ- 氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-（氨基乙基）-γ- 氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-（氨基乙基）-N’-β-（氨基乙基）-γ- 氨基丙基三乙氧基硅烷、γ- 苯胺基丙基三乙氧基硅烷、

γ-缩水甘油醚氧丙基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、N-β-(N-乙烯基 苄基氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-氯代丙基三甲氧基硅烷、γ-巯基丙基三甲氧基硅烷等硅烷偶联剂;小烛树蜡、巴西棕榈蜡、木蜡、虫蜡、蜜蜡、羊毛脂、鲸蜡、褐煤蜡、石油蜡、脂肪酸蜡、脂肪酸酯、脂肪酸醚、芳香族酯、芳香族醚等润滑剂;增稠剂;触变剂;抗氧化剂;光稳定剂;紫外线吸收剂;阻燃剂;消泡剂;防锈剂;胶体二氧化硅、胶体氧化铝等常用的添加剂。此外,在本发明的环氧树脂组合物中,还可以与二甲苯树脂、石油树脂等粘合性树脂类一起使用。在本发明的环氧树脂组合物中,这些任意的添加剂相对于 100 质量份本发明的环氧化合物 (A),优选总计为 100 质量份以下。

[0058] 此外,本发明的环氧化合物 (A) 还可以作为氨基甲酸酯改性、二氧化硅改性、磷酸改性、胺改性、(甲基)丙烯酸改性等各种改性产品的原料使用。

[0059] 本发明的环氧化合物 (A) 除了上述用途以外,还可以在对混凝土、水泥砂浆、各种金属、皮革、玻璃、橡胶、塑料、木、布、纸等的涂料或粘接剂,包装用粘合胶带、粘附标签、冷冻食品标签、可移标签 (removal label)、POS 标签、粘附壁纸、粘附地板材料的粘合剂,艺术纸 (art paper)、轻质涂覆纸、铸涂纸、涂覆板纸、无碳复印纸、浸渍纸等加工纸,天然纤维、合成纤维、玻璃纤维、碳纤维、金属纤维等的收敛剂、防散裂剂、加工剂等纤维处理剂,密封材料、水泥混合剂、防水材料等建筑材料,电子电气设备使用的密封剂等广泛的用途中使用。

[0060] 本发明的环氧加成化合物 (W) 具有使不饱和一元酸 (B) 与上述环氧化合物 (A) 按照下述比例进行加成而得到的结构,所述比例是:相对于上述环氧化合物 (A) 的 1 个环氧基,不饱和一元酸 (B) 的羧基为 0.1 ～ 1.0 个。环氧加成化合物 (W) 除了作为后述本发明的碱显影性树脂组合物和碱显影性感光性树脂组合物的原料使用以外,还可以作为涂覆用感光性组合物的原料使用。

[0061] 上述不饱和一元酸 (B) 的羧基相对于上述环氧化合物 (A) 的 1 个环氧基的比例优选为 0.3 ～ 1.0 个。

[0062] 本发明的碱显影性树脂组合物包含下述的光聚合性不饱和化合物 (X)、(Y) 和 (Z) 中的任意一种或 2 种以上,所述化合物 (X)、(Y) 和 (Z) 分别是:在上述环氧加成化合物 (W) 上,使多元酸酐 (C) 以相对于上述环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基,酸酐结构为 0.1 ～ 1.0 个的比例进行酯化反应而得到的光聚合性不饱和化合物 (X);根据需要,以相对于上述环氧加成化合物 (W)1 个的羟基,环氧基为 0.1 ～ 1.0 个的比例进一步加成环氧化合物 (D) 而得到的光聚合性不饱和化合物 (Y);以及根据需要,继续使多元酸酐 (E) 以相对于上述环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基,酸酐结构为 0.1 ～ 1.0 个的比例进行酯化反应而得到的光聚合性不饱和化合物 (Z)。通过分开使用这些光聚合性不饱和化合物 (X)、(Y)、(Z),可以容易地调节碱显影性组合物的酸值,所以在达到优选的显影时间方面是有用的。

[0063] 相对于上述环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基,上述多元酸酐 (C) 的酸酐结构的比例优选为 0.3 ～ 0.95 个,上述环氧化合物 (D) 的环氧基的比例优选为 0.3 ～ 0.9 个,上述多元酸酐 (E) 的酸酐结构的比例优选为 0.3 ～ 0.7 个。

[0064] 在本发明的碱显影性树脂组合物的制备中使用的不饱和一元酸 (B) 是用于提高该碱显影性树脂组合物的灵敏度而使用的,可以列举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、丁烯酸、

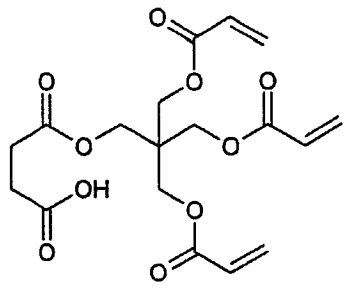
桂皮酸、山梨酸、羟乙基甲基丙烯酸酯－苹果酸酯、羟乙基丙烯酸酯－苹果酸酯、羟丙基甲基丙烯酸酯－苹果酸酯、羟丙基丙烯酸酯－苹果酸酯、二环戊二烯－苹果酸酯或具有 1 个羧基和 2 个以上的（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯等。

[0065] 上述具有 1 个羧基和 2 个以上的（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯，可以通过例如使 1 个分子中具有 1 个羟基和 2 个以上的（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯和二元酸酐或羧酸反应而得到。

[0066] 作为上述具有 1 个羧基和 2 个以上的（甲基）丙烯酰基的多官能（甲基）丙烯酸酯，可以列举出例如下述 [化 11] ～ [化 13] 表示的化合物。

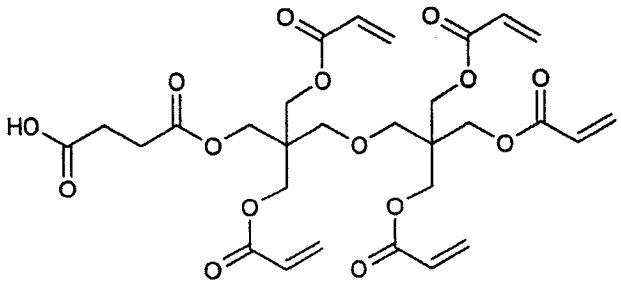
[0067] [化 11]

[0068]



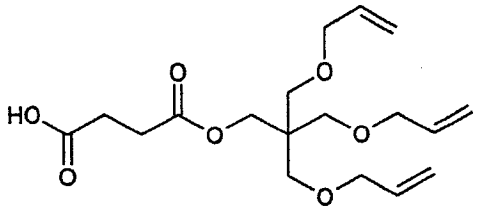
[0069] [化 12]

[0070]



[0071] [化 13]

[0072]



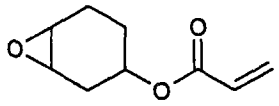
[0073] 作为用于得到本发明的碱显影性树脂组合物时使用的多元酸酐 (C)，可以列举出例如琥珀酸酐、马来酸酐、苯偏三酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、三烷基四氢邻苯二甲酸酐－马来酸酐加成物、十二烯基琥珀酸酐、甲基内亚甲基四氢苯酐 (methyl Himic anhydride)、甲基六氢邻苯二甲酸酐等单酸酐，3,3’,4,4’－联苯四羧酸二酐、3,3’,4,4’－联苯基四磺酸二酐、4,4’－氧代二邻苯二甲酸酸二酐、2,3,5- 三羧基环戊基乙酸二酐、1,2,3,4- 环戊烷四羧酸二酐、苯均四酸酐、2,2’-3,3’－二苯甲酮四羧酸酐、5-(2,5- 二氧代四氢化呋喃基)-3- 甲基 -3- 环己烯 -1,2- 二羧酸酐、3,3’-4,4’－二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇二脱水苯偏三酸酯、内消旋－丁烷 -1,2,3,4- 四羧酸酐等二酐、丙三醇

三脱水苯偏三酸酯等三酐。其中，优选二酸酐、或二酸酐与单酸酐的组合。

[0074] 作为制备本发明的碱显影性树脂组合物时使用的环氧化合物 (D)，可以列举出例如单官能环氧化合物、多官能环氧化合物或本发明的环氧化合物 (A)。上述单官能环氧化合物用于调整该碱显影性树脂组合物的酸值，可以列举出例如甲基丙烯酸缩水甘油酯、甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、丙基缩水甘油醚、异丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、异丁基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚、戊基缩水甘油醚、己基缩水甘油醚、庚基缩水甘油醚、辛基缩水甘油醚、壬基缩水甘油醚、癸基缩水甘油醚、十一烷基缩水甘油醚、十二烷基缩水甘油醚、十三烷基缩水甘油醚、十四烷基缩水甘油醚、十五烷基缩水甘油醚、十六烷基缩水甘油醚、2- 乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、炔丙基缩水甘油醚、对甲氧基乙基缩水甘油醚、苯基缩水甘油醚、对甲氧基缩水甘油醚、对丁基苯酚缩水甘油醚、甲苯基缩水甘油醚、2- 甲基甲苯基缩水甘油醚、4- 壬基苯基缩水甘油醚、苄基缩水甘油醚、对枯基苯基缩水甘油醚、三苯甲基缩水甘油醚、2,3- 环氧丙基甲基丙烯酸酯、环氧化大豆油、环氧化亚麻籽油、丁酸缩水甘油酯、乙烯基环己烷单氧化物、1,2- 环氧 -4- 乙烯基环己烷、氧化苯乙烯、氧化蒎烯、氧化甲基苯乙烯、氧化环己烯、氧化丙烯、下述 [化 14] ～ [化 17] 表示的化合物等。

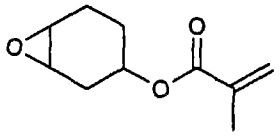
[0075] [化 14]

[0076]



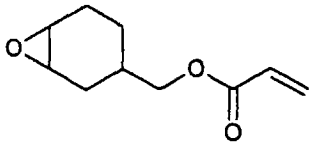
[0077] [化 15]

[0078]



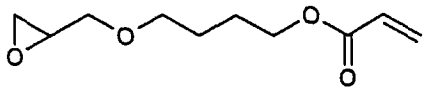
[0079] [化 16]

[0080]



[0081] [化 17]

[0082]



[0083] 上述多官能环氧化合物用于通过增大上述光聚合性不饱和化合物的分子量来调节显影速度，可以使用例如双酚型环氧化合物以及缩水甘油醚类。

[0084] 作为上述双酚型环氧化合物，除了使用烷叉双酚聚缩水甘油醚型环氧树脂以外，还可以使用氢化双酚型环氧化合物等双酚型环氧化合物。

[0085] 作为上述缩水甘油醚类，可以列举出例如乙二醇二缩水甘油醚、丙二醇二缩水甘

油醚、1,4- 丁二醇二缩水甘油醚、1,6- 己二醇二缩水甘油醚、1,8- 辛二醇二缩水甘油醚、1,10- 癸二醇二缩水甘油醚、2,2- 二甲基 -1,3- 丙二醇二缩水甘油醚、二甘醇二缩水甘油醚、三甘醇二缩水甘油醚、四甘醇二缩水甘油醚、六甘醇二缩水甘油醚、1,4- 环己烷二甲醇二缩水甘油醚、1,1,1- 三（缩水甘油氧基甲基）丙烷、1,1,1- 三（缩水甘油氧基甲基）乙烷、1,1,1- 三（缩水甘油氧基甲基）甲烷、1,1,1,1- 四（缩水甘油氧基甲基）甲烷。

[0086] 作为上述多官能环氧化合物，此外还可以使用苯酚酚醛清漆型环氧化合物、联苯酚醛清漆型环氧化合物、甲酚酚醛清漆型环氧化合物、双酚 A 酚醛清漆型环氧化合物、二环戊二烯酚醛清漆型环氧化合物等酚醛清漆型环氧化合物；3,4- 环氧 -6- 甲基环己基甲基 -3',4'- 环氧 -6'- 甲基环己烷羧酸酯、3,4- 环氧环己基甲基 -3',4'- 环氧环己烷羧酸酯、1- 环氧乙基 -3,4- 环氧环己烷等脂环式环氧化合物；邻苯二甲酸二缩水甘油酯、四氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯、二聚酸缩水甘油酯等缩水甘油酯类；四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷、三缩水甘油基 - 对氨基苯酚、N，N- 二缩水甘油基苯胺等缩水甘油基胺类；1,3- 二缩水甘油基 -5,5- 二甲基乙内酰脲、三缩水甘油基异氰脲酸酯等杂环式环氧化合物；二环戊二烯二氧化物等二氧化物；萘型环氧化合物、三苯基甲烷型环氧化合物、二环戊二烯型环氧化合物等。

[0087] 作为用于获得本发明的碱显影性树脂组合物而根据需要使用的多元酸酐 (E)，可以使用作为上述多元酸酐 (C) 所列举的那些。

[0088] 可以重复进行下述方法，即，在具有使上述 (A) ～ (E) 各成分反应而得到的结构的光聚合性不饱和化合物中，进一步加成环氧化合物 (D)，接着使多元酸酐 (E) 进行酯化。而且还可以在具有使 (A) ～ (E) 各成 分反应而得到的结构的光聚合性不饱和化合物上进一步加成环氧化合物 (D) 后，用内酯化合物代替多元酸酐 (E) 来进行酯化。

[0089] 具有使上述 (A) ～ (E) 各成分反应而得到的结构的光聚合性不饱和化合物 (X)、(Y) 或 (Z) 的含量为，在本发明的碱显影性树脂组合物中优选为 1 ～ 70 质量%，更优选为 3 ～ 30 质量%，固体成分的酸值优选为 20 ～ 100mg·KOH/g，更优选为 50 ～ 100mg·KOH/g 的范围。

[0090] 在本发明的碱显影性树脂组合物中，除了上述光聚合性不饱和化合物以外，还可以含有溶剂，例如在光聚合性不饱和化合物的含量为上述优选的范围时，光聚合性不饱和化合物以外的剩余部分可以使用溶剂。作为该溶剂的具体例子，可以列举出作为后述的碱显影性感光性树脂组合物中使用的溶剂而例示的那些。另外，可以不除去从 (A) ～ (E) 成分合成上述光聚合性不饱和化合物时使用的溶剂，直接在本发明的碱显影性树脂组合物中含有。另外，(A) ～ (E) 各成分可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合使用。

[0091] 本发明的碱显影性树脂组合物主要和光聚合引发剂 (F) 以及溶剂混合，作为碱显影性感光性树脂组合物使用。

[0092] 以下，基于优选的实施方案，对上述碱显影性感光性树脂组合物（以下，也称作“本发明的碱显影性感光性树脂组合物”）进行说明。

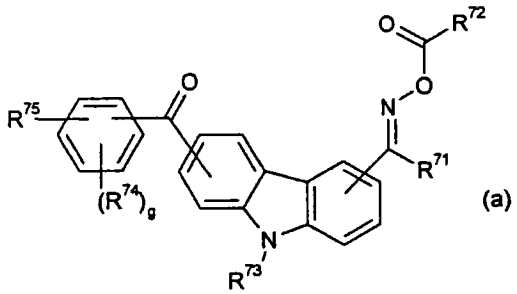
[0093] 本发明的碱显影性感光性树脂组合物是在含有前述光聚合性不饱和化合物的本发明的碱显影性树脂组合物中至少含有光聚合性引发剂 (F) 的组合物。

[0094] 在本发明的碱显影性感光性树脂组合物中，前述光聚合性不饱和化合物的含量为，以从碱显影性感光性树脂组合物中除去溶剂后的全部固体成分的总质量中占据的比例

计，优选为 50 ～ 90 质量%，更优选为 60 ～ 80 质量%。

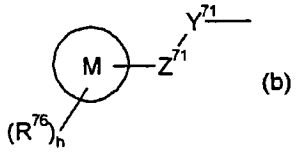
[0095] 作为上述光聚合引发剂 (F)，可以使用现有公知的化合物，可以列举出例如过氧化苯甲酰、2,2'- 偶氮二异丁腈、苯甲酮、苯基联苯基酮、1- 羟基 -1- 苯甲酰基环己烷、苯偶酰、苯偶酰二甲基缩酮、1- 苄基 -1- 二甲基氨基 -1-(4'- 吗啉代苯甲酰基) 丙烷、2- 吗啉基 -2-(4'- 甲基巯基) 苯甲酰基丙烷、噻吨酮、1- 氯代 -4- 丙氧基噻吨酮、异丙基噻吨酮、二乙基噻吨酮、乙基蒽 醌、4- 苯甲酰基 -4'- 甲基二苯基硫化物、安息香丁基醚、2- 羟基 -2- 苯甲酰基丙烷、2- 羟基 -2-(4'- 异丙基) 苯甲酰基丙烷、4- 丁基苯甲酰基三氯甲烷、4- 苯氧基苯甲酰基二氯甲烷、苯甲酰基甲酸甲酯、1,7- 二 (9'- 吖啶基) 庚烷、9- 正丁基 -3,6- 二 (2'- 吗啉代异丁酰基) 咔唑、2- 甲基 -1-[4-(甲硫基) 苯基]-2- 吗啉代丙 -1- 酮、对甲氧基苯基 -2,4- 二 (三氯代甲基)-s- 三嗪、2- 甲基 -4,6- 二 (三氯代甲基)-s- 三嗪、2- 苯基 -4,6- 二 (三氯代甲基)-s- 三嗪、2- 萘基 -4,6- 二 (三氯代甲基)-s- 三嗪、2-(对丁氧基苯乙烯基)-s- 三嗪、2-(对丁氧基苯乙烯基)-5- 三氯甲基 -1,3,4- 噁二唑、9- 苯基吖啶、9,10- 二甲基苯并吩嗪、二苯甲酮 / 米氏酮、六芳基联咪唑 / 巯基苯并咪唑、噻吨酮 / 胺、二 (2,4,6- 三甲基苯甲酰基)- 苯基膦氧化物，以及日本特开 2000-80068 号公报、日本特开 2001-233842 号公报、日本特开 2005-97141 号公报、日本特表 2006-516246 号公报、日本专利第 3860170 号公报、日本专利第 3798008 号公报、WO2006/018973 号公报中记载的化合物等。它们之中优选下述通式 (a) 或 (c) 表示的化合物。

[0096]



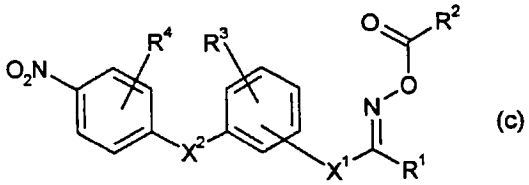
[0097] (式中，R^{71}、R^{72} 和 R^{73} 各自独立地表示 R、OR、COR、SR、CONRR' 或 CN，R 和 R' 各自独立地表示烷基、芳基、芳烷基或杂环基，它们可以被卤原子和 / 或杂环基取代，它们之中，烷基和芳烷基的亚烷基部分可以被不饱和键、醚键、硫醚键或酯键中断；而且 R 和 R' 可以一起形成环，R^{74} 表示卤原子或烷基，R^{75} 表示氢原子、卤原子、烷基或下述通式 (b) 表示的取代基，g 是 0 ～ 4 的整数，g 为 2 以上时，多个 R^{74} 可以是不同的基团。)

[0098]



[0099] (式中，环 M 表示环烷环、芳香环或杂环，R^{76} 表示卤原子或烷基、Y^{71} 表示氧原子、硫原子或硒原子，Z^{71} 表示碳原子数为 1 ～ 5 的亚烷基，h 是 0 ～ 4 的整数，h 为 2 以上时，多个 R^{76} 可以是不同的基团。)

[0100]



[0101] （式中，R^1 和 R^2 各自独立地表示 R^{11}、OR^{11}、COR^{11}、SR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$ 或 CN，R^{11}、R^{12} 和 R^{13} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 20 的烷基、碳原子数为 6 ～ 30 的芳基、碳原子数为 7 ～ 30 的芳烷基或碳原子数为 2 ～ 20 的杂环基，烷基、芳基、芳烷基和杂环基的氢原子可以进一步被 OR^{21}、COR^{21}、SR^{21}、$NR^{22}R^{23}$、$CONR^{22}R^{23}$、$-NR^{22}-OR^{23}$、$-NCOR^{22}-OCOR^{23}$、$-C(=N-OR^{21})-R^{22}$、$-C(=N-OCOR^{21})-R^{22}$、CN、卤原子、$-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$、$-CO-CR^{21}=CR^{22}R^{23}$、羧基或环氧基取代，$R^{21}$、$R^{22}$ 和 R^{23} 各自独立地表示氢原子、碳原子数为 1 ～ 20 烷基、碳原子数为 6 ～ 30 的芳基、碳原子数为 7 ～ 30 的芳烷基或碳原子数为 2 ～ 20 的杂环基，上述 R^{11}、R^{12}、R^{13}、R^{21}、R^{22} 和 R^{23} 表示的取代基的亚烷基部分的亚甲基可以被不饱和键、醚键、硫醚键、酯键、硫代酯键、酰胺键或氨基甲酸酯键中断 1 ～ 5 次，上述取代基的烷基部分可以具有分支侧链，还可以是环状烷基，上述取代基的烷基末端可以是不饱和键，而且，R^{12} 和 R^{13} 以及 R^{22} 和 R^{23} 也可以各自一起形成环。R^3 和 R^4 各自独立地表示 R^{11}、OR^{11}、SR^{11}、COR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$、$NR^{12}COR^{11}$、$OCOR^{11}$、$COOR^{11}$、$SCOR^{11}$、$OCSR^{11}$、$COSR^{11}$、$CSOR^{11}$、CN、卤原子或羟基，a 和 b 各自独立地是 0 ～ 4。X^1 表示直接键合或 CO，X^2 表示氧原子、硫原子、硒原子、$CR^{31}R^{32}$、CO、NR^{33} 或 PR^{34}，R^{31}、R^{32}、R^{33} 和 R^{34} 各自独立地表示 R^{11}、OR^{11}、COR^{11}、SR^{11}、$CONR^{12}R^{13}$ 或 CN，R^3 可以通过 $-X^2-$ 与邻接的苯环的 1 个碳原子结合而形成环结构，或者 R^3 和 R^4 可以一起形成环，R^{31}、R^{33} 和 R^{34} 各自独立地可以和邻接的任意一个苯环一起形成环。）

[0102] 在本发明的碱显影性感光性树脂组合物中，上述光聚合引发剂 (F) 的含量为，以在从碱显影性感光性树脂组合物中除去溶剂的全部固体成分的总质量中占据的比例计，优选为 0.1 ～ 40 质量%，更优选为 1.0 ～ 10 质量%。另外，上述光聚合引发剂 (F) 可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合使用。

[0103] 作为本发明的碱显影性感光性树脂组合物中含有的溶剂，通常只要是 能溶解或分散前述各成分的溶剂，就没有特别的限定，可以列举出例如甲基乙基酮、甲基戊基酮、二乙基酮、丙酮、甲基异丙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类；乙基醚、二噁烷、四氢呋喃、1,2- 二甲氧基乙烷、1,2- 二乙氧基乙烷、二丙二醇二甲基醚等醚类溶剂；乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸异丙酯、乙酸正丁酯等酯类溶剂；乙二醇单甲基醚、乙二醇单乙基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等溶纤剂类溶剂；甲醇、乙醇、异 - 或正 - 丙醇、异 - 或正 - 丁醇、戊醇等醇类溶剂；苯、甲苯、二甲苯等 BTX 类溶剂；己烷、庚烷、辛烷、环己烷等脂肪族烃类溶剂；松节油、D- 柠檬烯、蒎烯等萜烯类烃油；矿油精、Swazol#310(Cosmo 松山石油株式会社)、Solvesso#100(Exxon Chemical(株式会社)) 等链烷烃类溶剂；四氯化碳、氯仿、三氯乙烷、二氯甲烷等卤代脂肪烃类溶剂；氯苯等卤代芳香族烃类溶剂；卡必醇类溶剂，苯胺、三乙基胺、吡啶、乙酸、乙腈、二硫化碳、N,N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基吡咯烷酮等，它们之中，优选酮类或溶纤剂类溶剂。这些溶剂可以使用 1 种，或将 2 种以上混合使用。

[0104] 在本发明的碱显影性感光性树脂组合物中，上述溶剂的含量可以调节为，使得全部固体成分在碱显影性感光性树脂组合物中所占的浓度优选为 5 ～ 40 质量%，更优选为 15 ～ 30 质量%。

[0105] 本发明的着色碱显影性感光性树脂组合物是在上述碱显影性感光性树脂组合物中含有色料 (G) 而形成的。

[0106] 作为在本发明的着色碱显影性感光性树脂组合物中作为色料 (G) 使用的颜料，可以任意使用目前制造滤色器中所使用的公知的颜料。以下，以颜色索引 (C.I.) 编号表示有机颜料的具体例子。另外，在下述一览表中，“x”表示的是可以从 C.I. 编号中任意选择的整数。

[0107] • 颜料蓝 ：

[0108] <C.I>1,1:2,1:x,9:x,15,15:1,15:2,15:3,15:4,15:5,15:6,16,24,24:x,56,60,61,62

[0109] • 颜料绿 ：

[0110] <C.I>1,1:x,2,2:x,4,7,10,36

[0111] • 颜料橙

[0112] <C.I>2,5,13,16,17:1,31,34,36,38,43,46,48,49,51, 52,59,60,61,62,64

[0113] • 颜料红 ：

[0114] <C.I>1,2,3,4,5,6,7,9,10,14,17,22,23,31,38,41,48:1,48:2,48:3,48:4,49,49:1,49:2,52:1,52:2,53:1,57:1,60:1,63:1,66,67,81:1,81:3,81:x,83,88,90,112,119,122,123,144,146,149,166,168,169,170,171,172,175,176,177,178,179,184,185,187,188,190,200,202,206,207,208,209,210,216,224、226

[0115] • 颜料紫 ：

[0116] <C.I>1,1:x,3,3:3,3:x,5:1,19,23,27,32,42

[0117] • 颜料黄 ：

[0118] <C.I>1,3,12,13,14,16,17,24,55,60,65,73,74,81,83,93,95,97,98,100,101,104,106,108,109,110,113,114,116,117,119,120,126,127,128,129,138,139,150,151,152,153,154,156,175

[0119] 另外，作为黑色颜料，可以列举出三菱化学公司制造的碳黑 #2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、MCF88、#650、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、IL30B、IL31B、IL7B、IL11B、IL52B、#4000、#4010、#55、#52、#50、#47、#45、#44、#40、#33、#32、#30、#20、#10、#5、CF9、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、Dia Black A、Dia Black N220M、Dia Black N234、Dia BlackI、Dia Black LI、Dia Black LH、Dia Black N339、Dia Black SH、Dia Black SHA、Dia Black LH、Dia Black H、Dia BlackHA、Dia Black SF、Dia Black N550M、Dia Black E、Dia Black G、Dia Black R、Dia Black N760M、Dia Black LR ;Cancarb 公司制造的碳黑 Thermax N990、N991、N907、N908、N990、N991、N908 ;Asahi Carbon 公司制造的碳黑 ASAHI#80、ASAHI#70、ASAHI#70L、ASAHI F-200、ASAHI#66、ASAHI#66U、ASAHI#50、ASAHI#35、ASAHI#15、ASAHI Thermal ;Degussa 公司制造的碳黑 Color Black Fw200、ColorBlack Fw2、Color Black Fw2V、Color Black Fw1、Color Black Fw18、ColorBlack S170、Color Black S160、Special Black 6、Special Black 5、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 250、Special Black 350、Printex U、PrintexV、Printex 140U、Printex 140V（均为商品名）等。

[0120] 作为其它颜料，还可以使用米洛丽蓝、氧化铁、氧化钛、碳酸钙、碳酸镁、硅石、氧化

铝、钴系、锰系、滑石、铬酸盐、氰亚铁酸盐、各种金属硫酸盐、硫化物、硒化物、磷酸盐群青、紺青、钴蓝、青天蓝、铬绿 (viridian)、鲜绿 (emerald green)、钴绿等无机颜料。这些颜料可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合使用。

[0121] 作为能作为上述色料 (G) 使用的染料，可以列举出偶氮染料、蒽醌染料、靛类染料、三芳基甲烷染料、咕吨染料、茜素染料、吖啶染料、芘染料、噻唑染料、萘酚染料、喹啉染料、硝基染料、吲达胺染料、噁嗪染料、酞菁染料、花青染料等染料等。它们可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合使用。

[0122] 在本发明的着色碱显影性感光性树脂组合物中，上述色料 (G) 的含量为，以在从着色碱显影性感光性树脂组合物中除去溶剂的全部固体成分的总质量中所占的比例计，优选为 0.5 ～ 70 质量%，更优选为 5 ～ 60 质量%。

[0123] 本发明的碱显影性树脂组合物、碱显影性感光性树脂组合物和着色碱显影性感光性树脂组合物中，可以进一步并用具有不饱和键的单体、链转移剂、表面活性剂等。

[0124] 作为具有上述不饱和键的单体，可以列举出丙烯酸 -2- 羟基乙基酯、丙烯酸 -2- 羟基丙基酯、丙烯酸异丁基酯、丙烯酸正辛基酯、丙烯酸异辛基酯、丙烯酸异壬基酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸甲氧基乙基酯、丙烯酸二甲基氨基乙基酯、丙烯酸锌、1,6- 己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、甲基丙烯酸 -2- 羟基乙基酯、甲基丙烯酸 -2- 羟基丙基酯、甲基丙烯酸丁基酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸环己基酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、三环癸烷二羟甲基二丙烯酸酯等。

[0125] 在本发明的碱显影性感光性树脂组合物中，具有上述不饱和键的单体的含量为，以在从碱显影性感光性树脂组合物中除去溶剂的全部固体成分的总质量中所占的比例计，优选为 0.01 ～ 20 质量%，更优选为 0.1 ～ 10 质量%。它们可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合后使用。

[0126] 作为上述链转移剂，可以列举出巯基乙酸、硫代苹果酸、硫代水杨酸、2- 巯基丙酸、3- 巯基丙酸、3- 巯基丁酸、N-(2- 巯基丙酰基) 甘氨酸、2- 巯基烟酸、3-[N-(2- 巯基乙基) 氨基甲酰基] 丙酸、3-[N-(2- 巯基乙基) 氨基] 丙酸、N-(3- 巯基丙酰基) 丙氨酸、2- 巯基乙磺酸、3- 巯基丙磺酸、4- 巯基丁磺酸、十二烷基 (4- 甲硫基) 苯基醚、2- 巯基乙醇、3- 巯基 -1,2- 丙二醇、1- 巯基 -2- 丙醇、3- 巯基 -2- 丁醇、巯基苯酚、2- 巯基乙基胺、2- 巯基咪唑、2- 巯基 -3- 吡啶酚、2- 巯基苯并噻唑、巯基乙酸、三羟甲基丙烷三 (3- 巯基丙酸酯)、季戊四醇四 (3- 巯基丙酸酯) 等巯基化合物，将该巯基化合物氧化而得到的二硫化物、碘化乙酸、碘化丙酸、2- 碘化乙醇、2- 碘化乙磺酸、3- 碘化丙磺酸等碘化烷基化合物。它们可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合后使用。

[0127] 作为上述表面活性剂，可以使用全氟烷基磷酸酯、全氟烷基羧酸盐等氟类表面活性剂、高级脂肪酸碱金属盐、烷基磺酸盐、烷基硫酸盐等阴离子性表面活性剂；高级胺氢卤酸盐、季铵盐等阳离子性表面活性剂；聚乙二醇烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、脂肪酸单甘油酯等非离子表面活性剂；两性表面活性剂；硅酮系表面活性剂等表面活性剂，它们可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合后使用。

[0128] 在本发明的碱显影性树脂组合物、碱显影性感光性树脂组合物和着色碱显影性感光性树脂组合物中，通过进一步使用热塑性有机聚合物，还可以改善固化物的特性。作为该

热塑性有机聚合物，可以列举出例如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯－丙烯酸乙酯共聚物、聚（甲基）丙烯酸、苯乙烯－（甲基）丙烯酸共聚物、（甲基）丙烯酸－甲基丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛、纤维素酯、聚丙烯酰胺、饱和聚酯等。它们可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合后使用。

[0129] 另外，在本发明的碱显影性树脂组合物、碱显影性感光性树脂组合物和着色碱显影性感光性树脂组合物中，根据需要可以加入苯甲醚、氢醌、焦儿茶酚、叔丁基儿茶酚、吩噻嗪等热聚合抑制剂；增塑剂；粘合促进剂；填充剂；消泡剂；分散剂；均化剂；硅烷偶联剂；阻燃剂等常用的添加剂。它们可以使用 1 种，也可以将 2 种以上混合后使用。

[0130] 本发明的碱显影性感光性树脂组合物和着色碱显影性感光性树脂组合 物，可以通过旋涂器、棒涂器、辊涂器、幕式淋涂器、各种丝网印刷、喷墨印刷、浸渍等公知的手段，在金属、纸、塑料等支撑基体上使用。另外，还可以暂时施于薄膜等支撑基体上后，再转印到其它支撑基体上，其使用方法没有限制。

[0131] 本发明的（着色）碱显影性感光性树脂组合物主要是和前述溶剂、前述光聚合引发剂和色料混合，作为（着色）碱显影性感光性树脂组合物使用，该（着色）碱显影性感光性树脂组合物的用途没有特别的限定，可以在光固化性涂料、光固化性粘接剂、印刷版、印制电路布线板用光致抗蚀剂、液晶显示器、等离子体显示器、场致发光面板、摄像机等使用的液晶分割取向控制用凸起或形成滤色器的像素部等各种用途中使用。

[0132] 另外，作为在使本发明的碱显影性感光性树脂组合物和着色碱显影性感光性树脂组合物固化时使用的活性光的光源，可以使用发出波长 300 ～ 450nm 的光的光源，可以使用例如超高压水银灯、水银汽弧、碳弧、氙弧等。

[0133] 实施例

[0134] 下面，举出实施例和比较例对本发明进行更详细的说明，但是本发明并不受到这些实施例等的限定。

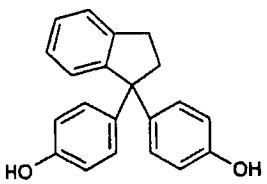
[0135] 另外，实施例 1-1 ～ 1-3 表示本发明的环氧化合物 (A) 和环氧加成化合物 (W) 的制造例，使用例 1 表示使用了本发明的环氧化合物 (A) 的环氧树脂组合物的实施例，实施例 2-1 ～ 2-7 表示本发明的碱显影性树脂组合物的制造例，实施例 3-1 ～ 3-7 表示本发明的碱显影性感光性树脂组合物的实施例，实施例 4-1 ～ 4-7 表示本发明的着色碱显影性感光性树脂组合物的实施例。

[0136] [实施例 1-1]

[0137] <步骤 1>1,1- 二 (4- 羟基苯基）茚满（双酚化合物 (2)，以下也称作化合物 P-1）的制造

[0138] 化合物 P-1

[0139]



[0140] 在带有搅拌装置、氮气导入管、回流冷却管和温度计的 2L 的四口烧瓶中，在氮气氛下，加入 200g 的 1- 茚酮、855g 苯酚，在 40℃以下缓慢滴加 59.4g 硫酸、接着滴加 16.1g

的 3- 巯基丙酸。滴加后升温，在 55℃下反应 20 小时后，加入 300g 乙酸乙酯和 50.4g 的 48 重量％氢氧化钠水溶液中和，过滤析出的晶体，得到 224g 粗产物。将该粗产物溶解到 1450g 乙酸乙酯中，用 500g 的 5 重量％的乙酸铵水溶液洗涤到有机层的 pH 为 4 ～ 5，向分液后的有机层中加入 50g 无水硫酸镁来进行干燥。在馏去滤液中的乙酸乙酯，当刚要析出晶体时，加入 400g 甲苯来析出晶体。滤取该晶体，用甲苯分散洗净后，在 40℃真空干燥，得到 135g 白色晶体（收率 30％）。该白色晶体的熔点为 215℃，进行各种分析的结果是，确认该白色晶体是目标物即化合物 P-1。

[0141] （分析结果）

[0142] (1)^{1}H-NMR 的化学位移：(ppm)

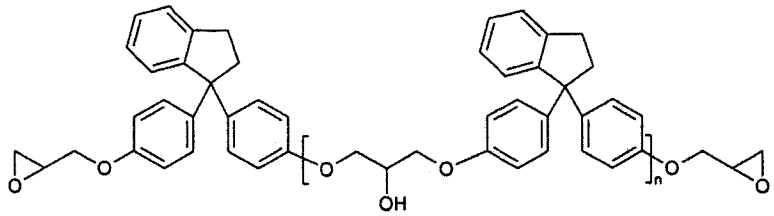
[0143] 8.21(s：2H)、7.29 ～ 7.23(m：1H)、7.20 ～ 7.13(m：2H)、7.05 ～ 7.00(m：1H)、6.97(d：4H)、6.72(d：4H)、2.81(t：2H)、2.72(t：2H)

[0144] (2) IR 的吸收 (cm^{-1})

[0145] 3300、3066、3021、2965、2942、2912、2861、2861、2844、1610、1595、1508、1469、1457、1437、1362、1312、1296、1238、1216、1176、1158、1135、1113、1087、1039、1011、966、937、899、855、825、772、754、724、675

[0146] <步骤 2> 化合物 a-1（上述通式 (I) 表示的环氧化合物 (A)）的制造化合物 a-1

[0147]



[0148] 在带有搅拌装置、氮气导入管、回流冷却管和温度计的 2L 的四口烧瓶中，在氮气氛下，加入 29.2g 上述<步骤 1>得到的双酚化合物 (2) 即化合物 P-1 以及 142g 环氧氯丙烷，加入 0.412g 苄基三乙基氯化铵，在 74℃下搅拌 14 小时。接着，降温到 60℃，在 13000Pa 的减压下，滴加 16.1g 的 48 重量％的氢氧化钠水溶液，边使与水共沸的环氧氯丙烷回到系统内，边搅拌 2.5 小时。当不再与水共沸时，边缓慢升温边减压，在 120℃下用 2 小时馏去环氧氯丙烷。回到常压，加入 205g 甲苯，水洗 3 次。向油水分离的有机层中加入 3.99g 的 48 重量％氢氧化钠水溶液、0.412g 苄基三乙基氯化铵以及 0.870g 水，在 80℃下搅拌 2.5 小时。之后，冷却到室温，加入 0.692g 的 10 重量％磷酸二氢钠水溶液进行中和，水洗 3 次。通过油水分离得到的有机层用硅藻土过滤，馏去溶剂，得到 36.6g 淡黄色的粘调物（收率 92％，环氧当量 212）。该淡黄色的粘调物通过各种分析确认是目标物即化合物 a-1。

[0149] （分析结果）

[0150] (1)^{1}H-NMR 的化学位移：(ppm)

[0151] 7.30 ～ 7.26(m:1H)、7.22 ～ 7.16(m:2H)、7.07(d:4H)、7.05 ～ 7.01(m:1H)6.87(d:4H)、4.31(d:1H)、4.28(d:1H)、3.87(d:1H)、3.84(d:1H)、3.32 ～ 3.27(m:2H)、2.89(t:2H)、2.85(t:2H)、2.79 ～ 2.71(m:4H)

[0152] (2) IR 的吸收 (cm^{-1})

[0153] 3061、3036、3001、2928、2875、2844、1712、1606、1579、1508、1472、1456、1432、1414、1347、1295、1246、1183、1158、1133、1118、1086、1032、970、915、861、828、771、756、730

[0154] <步骤 3> 化合物 w-1(环氧加成化合物 (W)) 的制造。

[0155] 加入 149g 的上述 <步骤 2> 得到的化合物 a-1 作为环氧化合物 (A)、37.3g 丙烯酸(以下也称作化合物 b) 作为不饱和一元酸 (B)、0.398g 的 2,6- 二叔丁基 - 对甲酚、0.909g 四丁基氯化铵和 54.5g 丙二醇 -1- 单甲基醚 -2- 乙酸酯 (以下也称作 PGMAc),在 90℃下搅拌 1 小时,在 105℃下搅拌 1 小时以及在 120℃下搅拌 17 小时,以 PGMAc 溶液的形式得到目标物。进行各种分析的结果是,确认作为目标物的化合物 w-1(酸值 (固体成分) 为 1.06mg•KOH/g)。化合物 w-1 具有以下述比例进行了加成的结构,即,相对于化合物 a-1 的 1 个环氧基,加成了化合物 b 的 1.0 个羧基。

[0156] IR 的吸收 (cm^{-1})

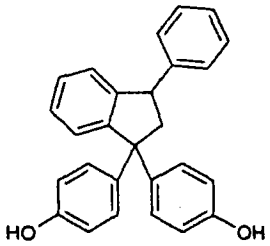
[0157] 3449、3064、3036、2944、2877、2841、1725、1634、1608、1580、1508、1472、1457、1408、1373、1295、1247、1183、1130、1117、1063、1048、1011、984、938、900、827、810、771、756、731、667

[0158] [实施例 1-2]

[0159] <步骤 1>1,1- 二 (4- 羟基苯基)-3- 苯基茚满 (双酚化合物 (2),以下也称作 P-2) 的制造

[0160] 化合物 P-2

[0161]



[0162] 在带有搅拌装置、氮气导入管、回流冷却管和温度计的 1L 的四口烧瓶中,在氮气氛下,加入 93.6g 的 3- 苯基 -1- 茚酮、254g 苯酚、2.4g 的 3- 巯基丙酸,滴加 17.7g 硫酸。在 60℃下反应 10 小时后,添加 300g 水和 800g 乙酸乙酯。在其中添加 48%的氢氧化钠水溶液直到为中性后,使用 300g 的 20%食盐水进行洗净。馏去该有机层的乙酸乙酯,通过添加 200g 甲苯来回收生成的沉淀,得到 135g 粗产物。利用乙酸乙酯和甲苯的混合溶剂来使该粗产物析出晶体,从而得到 110g 白色晶体 (收率 65%)。进行各种分析的结果是,确认该白色晶体为目标物,即化合物 P-2。

[0163] (分析结果)

[0164] (1)^{1}H-NMR 的化学位移 :(ppm)

[0165] 9.32(s :1H)、9.28(s :1H)、7.33(t :2H)、7.29 ～ 7.19(m :4H)、7.19 ～ 7.10(m :1H)、7.04(d :1H)、6.99(d :2H)、6.92(d :2H)、6.74(d :1H)、6.71 ～ 6.64(m :4H)、4.15 ～ 4.08(m :1H)、3.17 ～ 3.09(m :1H)、2.69 ～ 2.60(m :1H)

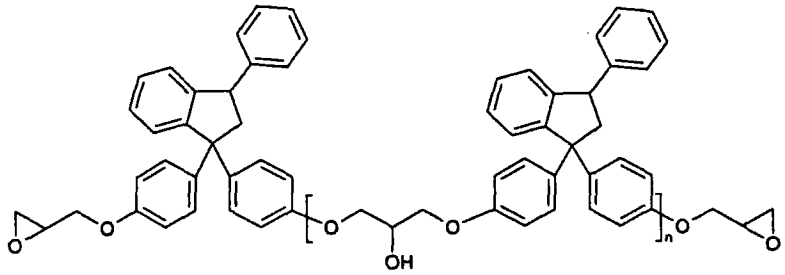
[0166] (2)IR 的吸收 (cm^{-1})

[0167] 3276、3062、3025、2960、2930、2878、1612、1596、1559、1506、1469、1450、1375、1350、1308、1231、1180、1150、1113、1073、1012、912、836、763、754、733

[0168] <步骤 2> 化合物 a-2(上述通式 (I) 表示的环氧化合物 (A)) 的制造

[0169] 化合物 a-2

[0170]



[0171] 在带有搅拌装置、氮气导入管、回流冷却管和温度计的 1L 的四口烧瓶中，在氮气氛下，加入 100g 化合物 P-2 作为双酚化合物 (2)、以及 392g 环氧氯丙烷，添加 1.20g 苄基三乙基氯化铵，在 78℃下搅拌 14 小时。接着，降温到 60℃，在 13000Pa 的减压下，滴加 44.3g 的 24 重量%的氢氧化钠水溶液，边使与水共沸的环氧氯丙烷回到系统内，边搅拌 30 分钟。馏去环氧氯丙烷和水，加入 400g 甲苯进行水洗。在该溶液中滴加 2.2g 的 24 重量%的氢氧化钠水溶液，在 80℃下搅拌 2 小时后，冷却到室温，用 3 重量%的磷酸二氢钠水溶液中和，水洗。馏去溶剂而得到 103g 黄色固体（收率 79%，环氧当量 254）。进行各种分析的结果是，可以确认该黄色晶体是目标化合物 a-2。

[0172] （分析结果）

[0173] (1)^{1}H-NMR 的化学位移：(ppm)

[0174] 7.35(t：2H)、7.28(d：3H)、7.23～7.15(m：2H)、7.15～7.08(m：4H)、7.06(d：1H)、6.92(d：1H)、6.88～6.80(m：4H)、4.25～4.12(m：3H)、4.0～3.91(m：2H)、3.39～3.31(m：2H)、3.20～3.11(m：1H)、2.94～2.83(m：3H)、277～273(m：2H)

[0175] (2)IR 的吸收 (cm^{-1})

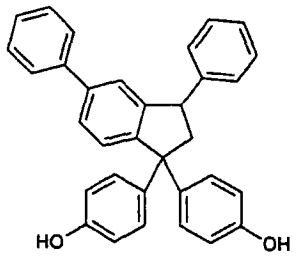
[0176] 3549、3028、2925、2871、1699、1606、1579、1541、1503、1471、1455、1396、1295、1246、1183、1134、1036、914、830、757、702

[0177] [实施例 1-3]

[0178] <步骤 1>1,1-二 (4-羟基苯基)-3,5-二苯基茚满（双酚化合物 (2)，以下也称作 P-3）的制造

[0179] 化合物 P-3

[0180]



[0181] 在带有搅拌装置、氮气导入管、回流冷却管和温度计的 1L 的四口烧瓶中，在氮气氛下，加入 92.8g 的 3,5-二苯基 -1-茚酮、184g 苯酚、1.73g 的 3-巯基丙酸，滴加 12.8g 硫酸。在 60℃下反应 15 小时后，添加 300g 水和 800g 乙酸乙酯。在其中添加 48%的氢氧化钠水溶液直到为中性后，使用 300g 的 20%食盐水进行洗净。馏去该有机层的乙酸乙酯，通过添加 200g 甲苯来回收生成的沉淀，从而得到 112.4g 粗产物。通过乙酸乙酯和甲苯的混合溶剂使该粗产物析出晶体，从而得到 61.7g 白色晶体（收率 42%）。进行各种分析的结

果是，确认该白色晶体为目标物，即化合物 P-3。

[0182] （分析结果）

[0183] (1)^{1}H-NMR 的化学位移：(ppm)

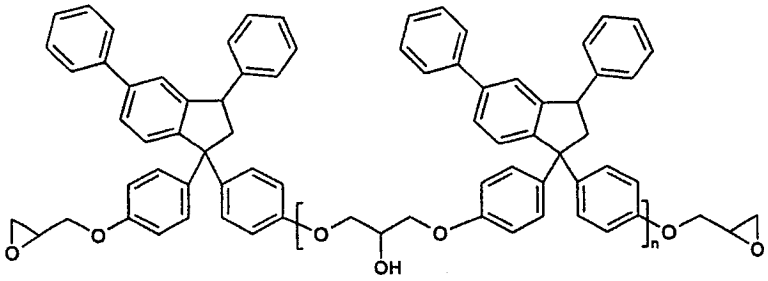
[0184] 9.32(s：1H)、9.28(s：1H)7.55 ～ 7.48(m：3H)、7.41 ～ 7.25(m：8H)、7.14(d：1H)、7.06(d：2H)、6.96 ～ 6.93(m：3H)、6.70(t：4H)、4.22 ～ 4.15(m：1H)、3.23 ～ 3.15(m：1H)、2.68(t：1H)

[0185] (2)IR 的吸收 (cm^{-1})

[0186] 3592、3293、3025、2955、2930、2876、1608、1595、1509、1474、1441、1368、1350、1298、1252、1236、1177、1112、1012、901、864、831、765、703

[0187] <步骤 2> 化合物 a-3（上述通式 (I) 表示的环氧化合物 (A)）的制造化合物 a-3

[0188]



[0189] 在带有搅拌装置、氮气导入管、回流冷却管和温度计的 1L 的四口烧瓶中，在氮气氛下，加入 55.0g 化合物 P-3 作为双酚化合物 (2)、以及 179g 环氧氯丙烷，添加 0.28g 苄基三乙基氯化铵，在 78℃下搅拌 14 小时。接着，降温到 60℃，在 13000Pa 的减压下，滴加 28.1g 的 48 重量％的氢氧化钾水溶液，边使与水共沸的环氧氯丙烷回到系统内，边搅拌 2 小时。馏去环氧氯丙烷和水，加入 400g 甲苯进行水洗。在该甲苯溶液中滴加 4.0g 的 48 重量％的氢氧化钾水溶液，在 80℃下搅拌 2 小时后，冷却到室温，用 5 重量％的磷酸二氢钠水溶液中和，水洗。通过甲苯和 2- 丙醇的混合溶剂使馏去溶剂而得到的粘性液体析出晶体，得到 44.2g 黄白色晶体（收率 76％，环氧当量 292）。进行各种分析的结果是，可以确认该黄白色晶体是目标物 a-3。

[0190] （分析结果）

[0191] (1)^{1}H-NMR 的化学位移：(ppm)

[0192] 7.52 ～ 7.45(m：3H)、7.40 ～ 7.24(m：8H)、7.20 ～ 7.12(m：6H)、6.89 ～ 6.83(m：4H)、4.26 ～ 4.18(m：3H)、4.00 ～ 3.94(m：2H)、3.40 ～ 3.33(m：2H)、3.23 ～ 3.17(m：1H)、2.94 ～ 2.86(m：3H)、2.79 ～ 2.74(m：2H)

[0193] (2)IR 的吸收 (cm^{-1})

[0194] 3466、3060、3029、2936、2871、1606、1581、1508、1476、1454、1411、1347、1298、1247、1182、1076、1037、968、915、831、764、702

[0195] [使用例 1]

[0196] 将 3.5g 的环氧化合物 a-1、1.5g 的 PGMAc、2.74g 的甲基四氢邻苯二甲酸酐（以下也称作 MTHPA）和 0.06g 的 2- 乙基 -4- 甲基咪唑（以下也称作 2E4MZ）混合，制造使用例 1 的环氧树脂组合物。将 3g 该环氧树脂组合物在玻璃板上以 7cm 的直径均匀地进行涂布，在

80℃下加热 60 分钟，再在 150℃下加热 120 分钟，使其固化，得到固化物。将所得的固化物在 80℃的热水浴中浸渍 60 分钟，求得质量增加率（%）[吸水率]。它们的结果如 [表 1] 所示。

[0197] [比较使用例 1]

[0198] 将 3.5g 的 1,1- 二 [4-(2,3- 环氧丙氧基）苯基]-1-(4- 联苯基)-1- 环己基甲烷（以下也称作化合物 E-BC）、1.5g 的 PGMAc、2.08g 的 MTHPA 和 0.06g 的 2E4MZ 混合，制造比较使用例 1 的环氧树脂组合物。将 3g 该环氧树脂组合物在玻璃板上以 7cm 的直径均匀地进行涂布，在 80℃下加热 60 分钟，再在 150℃下加热 120 分钟，使其固化，得到固化物。将所得的固化物在 80℃的热水浴中浸渍 60 分钟，求得质量增加率（%）[吸水率]。它们的结果如 [表 1] 所示。

[0199] [比较使用例 2]

[0200] 将 3.5g 的双酚 A 二缩水甘油醚（艾迪科株式会社制造的 EP-4100E，以下也称作 BisADGE）、1.5g 的 PGMAc、3.13g 的 MTHPA 和 0.06g 的 2E4MZ 混合，制造比较使用例 2 的环氧树脂组合物。将 3g 该环氧树脂组合物在玻璃板上以 7cm 的直径均匀地进行涂布，在 80℃下加热 60 分钟，再在 150℃下加热 120 分钟，使其固化，得到固化物。将所得的固化物在 80℃的热水浴中浸渍 60 分钟，求得质量增加率（%）[吸水率]。它们的结果如 [表 1] 所示。

[0201] [表 1]

[0202]

		使用例	比较使用例	
		1	1	2
化合物 环氧	化合物 a-1	3.5		
	化合物 E-BC		3.5	
	化合物 BisADGE			3.5
PGMAc		1.5	1.5	1.5
MTHPA		2.74	2.08	3.13
2E4MZ		0.06	0.06	0.06
吸水率（%）		0.44	0.47	0.54

[0203] [实施例 2-1] 碱显影性树脂组合物 No.1 的制造

[0204] 加入 30.0g 的实施例 1-1 的 < 步骤 2> 得到的化合物 a-1 作为环氧化合物 (A)、7.52g 的化合物 b 作为不饱和一元酸 (B)、0.080g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.183g 四丁基氯化铵和 11.0g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 1 小时、在 105℃下搅拌 1 小时和在 120℃下搅拌 17 小时。冷却到室温，加入 8.11g 的琥珀酸酐（以下也称作化合物 c-1）作为多元酸酐 (C)、0.427g 四丁基氯化铵和 11.1g 的 PGMAc，在 100℃下搅拌 5 小时。再加入 12.0g 的实施例 1 的 < 步骤 2> 得到的 a-1 作为环氧化合物 (D)、0.080g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚和 0.600g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 90 分钟，在 120℃下搅拌 5 小时后，加入 24.0g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到作为目标物的碱显影性树脂组合物 No.1(Mw = 4900、Mn = 2250，酸值（固体成分）47mg • KOH/g)。所得到的碱显影性树脂组合物 No.1 含有 44.4 质量 % 的作

为反应产物的光聚合性不饱和化合物 (Y)。

[0205] 另外，碱显影性树脂组合物 No.1 所含有的光聚合性不饱和化合物 (Y) 是通过下述反应得到的：以相对于下述的环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基，作为 (C) 成分的化合物 c-1 的酸酐结构为 0.8 个的比例、作为 (D) 成分的化合物 a-1 的环氧基为 0.4 个的比例，使该环氧加成物 (W) 与化合物 c-1 以及化合物 a-1 进行反应，从而得到光聚合性不饱和化合物 (Y)，其中，上述的环氧加成化合物 (W) 具有在作为 (A) 成分的化合物 a-1 上加成了作为 (B) 成分的化合物 b 而得到的结构。另外，上述环氧加成物 (W) 具有以相对于化合物 a-1 的 1 个环氧基以化合物 b 的羧基为 1.0 个的比例进行了加成而形成的结构。

[0206] [实施例 2-2] 碱显影性树脂组合物 No.2 的制造

[0207] 加入 30.0g 的实施例 1-1 的 < 步骤 2> 得到的化合物 a-1 作为环氧化合物 (A)、7.52g 的化合物 b 作为不饱和一元酸 (B)、0.104g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.183g 四丁基氯化铵和 11.0g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 1 小时、在 105℃下搅拌 1 小时和在 120℃下搅拌 17 小时。冷却到室温，加入 9.24g 的 3,3',4,4'- 联苯四羧酸二酐 (以下也称作化合物 c-2) 作为多元酸酐 (C)、0.154g 的 1,2,3,6- 四氢邻苯二甲酸酐 (以下也称作化合物 c-3)、0.427g 四丁基氯 化铵和 12.1g 的 PGMAc，在 120℃下搅拌 5 小时、在 90℃下搅拌 1 小时、在 60℃下搅拌 2 小时和在 40℃下搅拌 3 小时后，加入 17.5g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到作为目标物的碱显影性树脂组合物 No.2(Mw ＝ 6370、Mn ＝ 2570，酸值 (固体成分)94mg・KOH/g)。

[0208] 所得的碱显影性树脂组合物 No.2 含有 44.5 质量％的作为反应产物的光聚合性不饱和化合物 (X)。

[0209] 另外，碱显影性树脂组合物 No.2 所含有的光聚合性不饱和化合物 (X) 是通过下述反应得到的：以相对于下述的环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基，作为 (C) 成分的化合物 c-2 的酸酐结构为 0.62 个、作为 (C) 成分的化合物 c-3 的酸酐结构为 0.01 个的比例，使环氧加成化合物 (W) 与化合物 c-2 以及化合物 c-3 进行酯化反应，从而得到光聚合性不饱和化合物 (X)，其中，上述的环氧加成化合物 (W) 具有在作为 (A) 成分的化合物 a-1 上加成了作为 (B) 成分的化合物 b 而得到的结构。另外，上述环氧加成化合物 (W) 具有以相对于化合物 a-1 的 1 个环氧基，化合物 b 的羧基为 1.0 个的比例进行了加成而形成的结构。

[0210] [实施例 2-3] 碱显影性树脂组合物 No.3 的制造

[0211] 加入 30.0g 的实施例 1-1 的 < 步骤 2> 得到的化合物 a-1 作为环氧化合物 (A)、7.52g 的化合物 b 作为不饱和一元酸 (B)、0.104g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.183g 四丁基氯化铵和 11.0g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 1 小时、在 105℃下搅拌 1 小时和在 120℃下搅拌 17 小时。冷却到室温，加入 7.75g 的化合物 c-2 作为多元酸酐 (C) 和 1.69g 化合物 c-3、0.427g 四丁基氯化铵和 12.1g 的 PGMAc，在 120℃下搅拌 5 小时、在 90℃下搅拌 1 小时、在 60℃下搅拌 2 小时和在 40℃下搅拌 3 小时后，加入 17.5g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到作为目标物的碱显影性树脂组合物 No.3，(Mw ＝ 4590、Mn ＝ 2120，酸值 (固体成分)93mg・KOH/g)。所得的碱显影性树脂组合物 No.3 含有 44.5 质量％的作为反应产物的光聚合性不饱和化合物 (X)。

[0212] 另外，碱显影性树脂组合物 No.3 所含有的光聚合性不饱和化合物 (X) 是通过下述反应得到的：以相对于下述的环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基，作为 (C) 成分的化合物 c-2

的酸酐结构为 0.52 个、作为 (C) 成分的化合物 c-3 的酸酐结构为 0.11 个的比例使环氧加成化合物 (W) 和化合物 c-2 以及化合物 c-3 进行酯化反应，从而得到光聚合性不饱和化合物 (X)，其中上述的环氧加成化合物 (W) 具有在作为 (A) 成分的化合物 a-1 上加成了作为 (B) 成分的化合物 b 而得到的结构。另外，上述环氧加成化合物 (W) 具有以相对于化合物 a-1 的 1 个环氧基，化合物 b 的羧基为 1.0 个的比例进行了加成而形成的结构。

[0213] [实施例 2-4] 碱显影性树脂组合物 No.4 的制造

[0214] 加入 30.0g 的实施例 1-1 的 < 步骤 2> 得到的化合物 a-1 作为环氧化合物 (A)、7.52g 的化合物 b 作为不饱和一元酸 (B)、0.080g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.183g 四丁基氯化铵和 11.0g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 1 小时、在 105℃下搅拌 1 小时和在 120℃下搅拌 17 小时。冷却到室温，加入 7.10g 的化合物 c-1 作为多元酸酐 (C) 和 1.56g 六氢邻苯二甲酸酐 (以下也称作化合物 c-4)、0.427g 四丁基氯化铵和 11.5g 的 PGMAc，在 100℃下搅拌 5 小时。之后，冷却到室温，加入 15.9g 的实施例 1 的 < 步骤 2> 得到的 a-1 作为环氧化合物 (D) 和 0.087g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚，在 90℃下搅拌 90 分钟，在 120℃下搅拌 4 小时、在 100℃下搅拌 7 小时。然后，加入 3.84g 的化合物 c-3 作为多元酸酐 (E)，在 100℃下搅拌 3 小时，加入 25.3g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到作为目标物的碱显影性树脂组合物 No.4(Mw ＝ 6500、Mn ＝ 3000，酸值 (固体成分)58mg • KOH/g)。所得的碱显影性树脂组合物 No.4 含有 44.4 质量％的作为反应产物的光聚合性不饱和化合物 (Z)。

[0215] 另外，碱显影性感光性树脂组合物 No.4 所含有的光聚合性不饱和化合物 (Z) 是通过下述反应得到的 ：以相对于下述的环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基，作为 (C) 成分的化合物 c-1 的酸酐结构为 0.7 个、化合物 c-4 的酸酐结构为 0.1 个的比例，以作为 (D) 成分的化合物 a-1 的环氧基为 0.53 个的比例，以作为 (E) 成分的化合物 c-3 的酸酐结构为 0.28 个的比例，使环氧加成化合物 (W) 和化合物 c-1、化合物 c-4、化合物 a-1 以及化合物 c-3 反应，从而得到光聚合性不饱和化合物 (Z)，其中上述的环氧加成化合物 (W) 具有在作为 (A) 成分的化合物 a-1 上加成了作为 (B) 成分的化合物 b 而得到的结构。另外，上述环氧加成化合物 (W) 具有以相对于化合物 a-1 的 1 个环氧基，化合物 b 的羧基为 1.0 个的比例进行了加成而形成的结构。

[0216] [实施例 2-5] 碱显影性树脂组合物 No.5 的制造

[0217] 加入 18.5g 的实施例 1-2 的 < 步骤 2> 得到的化合物 a-2 作为环氧化合物 (A)、5.37g 的化合物 b 作为不饱和一元酸 (B)、0.07g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.132g 苄基三乙基氯化铵和 15.9g 的 PGMAc，在 120℃下搅拌 16 小时。冷却到室温，加入 5.58g 的化合物 c-2 作为多元酸酐 (C) 和 1.90g 化合物 c-3，加入 0.132g 苄基三乙基氯化铵和 9.74g 的 PGMAc，在 120℃下搅拌 5 小时、在 90℃下搅拌 1 小时、在 60℃下搅拌 2 小时和在 40℃下搅拌 3 小时后，加入 12.7g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到作为目标物的碱显影性树脂组合物 No.5(Mw ＝ 4200、Mn ＝ 2100，酸值 (固体成分)97mgKOH/g)。所得的碱显影性树脂组合物 No.5 含有 44.6 质量％的作为反应产物的光聚合性不饱和化合物 (Y)。

[0218] 另外，碱显影性树脂组合物 No.5 所含有的光聚合性不饱和化合物 (Y) 是通过下述反应得到的 ：以相对于下述的环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基，作为 (C) 成分的化合物 c-2 的酸酐结构为 0.52 个、作为 (C) 成分的化合物 c-3 的酸酐结构为 0.17 个的比例，使环氧加成化合物 (W) 和化合物 c-2 以及化合物 c-3 反应，从而得到光聚合性不饱和化合物 (Y)，其

中上述的环氧加成化合物 (W) 具有在作为 (A) 成分的化合物 a-2 上加成了作为 (B) 成分的化合物 b 而得到的结构。另外，上述环氧加成化合物 (W) 具有以相对于化合物 a-2 的 1 个环氧基，化合物 b 的羧基为 1.0 个的比例进行了加成而形成的结构。

[0219] [实施例 2-6] 碱显影性树脂组合物 No.6 的制造

[0220] 加入 13.9g 的实施例 1-2 的 <步骤 2> 得到的化合物 a-2 作为环氧化合物 (A)、4.03g 的化合物 b 作为不饱和一元酸 (B)、0.05g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.100g 苄基三乙基氯化铵和 11.9g 的 PGMAc，在 120℃下搅拌 16 小时。冷却到室温，加入 4.39g 的化合物 c-1 作为多元酸酐 (C)、0.180g 苄基三乙基氯化铵和 6.30g 的 PGMAc，在 100℃下搅拌 5 小时。冷却到室温，加入 5.55g 的实施例 1-2 的 <步骤 2> 得到的 a-2 作为环氧化合物 (D) 和 0.05g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚，在 120℃下搅拌 8 小时后，加入 15.8g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到作为目标物的碱显影性树脂组合物 No.6(Mw ＝ 4400、Mn ＝ 2000，酸值 (固体成分)49mgKOH/g)。所得的碱显影性树脂组合物 No.6 含有 44.8 质量％的作为反应产物的光聚合性不饱和化合物 (Y)。

[0221] 另外，碱显影性树脂组合物 No.6 所含有的光聚合性不饱和化合物 (Y) 是通过下述反应得到的 :以相对于下述的环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基，作为 (C) 成分的化合物 c-1 的酸酐结构为 0.80 个的比例，以作为 (D) 成分的化合物 a-2 的环氧基为 0.4 个的比例，使环氧加成化合物 (W) 与化合物 c-1、以及化合物 a-2 反应，从而得到光聚合性不饱和化合物 (Y)，其中上述的环氧加成化合物 (W) 具有在作为 (A) 成分的化合物 a-2 上加成了作为 (B) 成分的化合物 b 而得到的结构。另外，上述环氧加成化合物 (W) 具有以相对于化合物 a-2 的 1 个环氧基，化合物 b 的羧基为 1.0 个的比例进行了加成而形成的结构。

[0222] [实施例 2-7] 碱显影性树脂组合物 No.7 的制造

[0223] 加入 30.0g 的实施例 1-3 的 <步骤 2> 得到的化合物 a-3 作为环氧化合物 (A)、7.56g 化合物 b、0.10g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.186g 苄基三乙基氯化铵和 37.3g 的 PGMAc，在 120℃下搅拌 20 小时。冷却到室温，加入 6.36g 的化合物 c-2 作为多元酸酐 (C) 和 5.49g 的化合物 c-3、0.434g 苄基三乙基氯化铵和 2.86g 的 PGMAc，在 120℃下搅拌 5 小时、在 90℃下搅拌 1 小时、在 60℃下搅拌 2 小时和在 40℃下搅拌 3 小时后，用 51.6g 的 PGMAc 稀释，以 PGMAc 溶液的形式得到作为目标物的碱显影性树脂组合物 No.7(Mw ＝ 2820、Mn ＝ 1950，酸值 (固体成分)96mgKOH/g)。所得的碱显影性树脂组合物 No.7 含有 35.6 质量％的作为反应产物的光聚合性不饱和化合物 (Y)。

[0224] 另外，碱显影性树脂组合物 No.7 所含有的光聚合性不饱和化合物 (Y) 是通过下述反应得到的 :以相对于下述的环氧加成化合物 (W) 的 1 个羟基，作为 (C) 成分的化合物 c-2 的酸酐结构为 0.42 个、作为 (C) 成分的化合物 c-3 的酸酐结构为 0.35 个的比例，使环氧加成化合物 (W) 和化合物 c-2、c-3 反应，从而得到光聚合性不饱和化合物 (Y)，其中上述的环氧加成化合物 (W) 具有在作为 (A) 成分的化合物 a-3 上加成了作为 (B) 成分的化合物 b 而得到的结构。另外，上述环氧加成化合物 (W) 具有以相对于化合物 a-3 的 1 个环氧基，化合物 b 的羧基为 1.0 个的比例进行了加成而形成的结构。

[0225] [比较例 1-1] 比较碱显影性树脂组合物 No.1 的制造

[0226] 加入 1695g 化合物 E-BC、443g 化合物 b、6g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、11g 四丁基氯化铵、1425g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 1 小时，在 100℃下搅拌 1 小时，在 110℃下搅拌

1 小时，在 120℃下搅拌 16 小时。冷却到室温，加入 718g 的 PGMAc、482g 化合物 c-1 和 25g 四丁基氯化铵，在 100℃下搅拌 5 小时。然后，加入 508g 化合物 E-BC 和 218g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 90 分钟，在 120℃下搅拌 11 小时后，加入 1463g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到了作为目标物的比较碱显影性树脂组合物 No.1(Mw ＝ 4200、Mn ＝ 2200，酸值（固体成分）53mg・KOH/g)。

[0227] [比较例 1-2] 比较碱显影性树脂组合物 No.2 的制造

[0228] 加入 390g 化合物 E-BC、71.1g 化合物 b、1.34g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、1.75g 四丁基氯化铵和 108g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 1 小时，在 100℃下搅拌 1 小时，在 110℃下搅拌 1 小时，在 120℃下搅拌 17 小时。冷却到室温，加入 59.2g 化合物 c-2、45.2g 化合物 c-3、4.08g 四丁基氯化铵和 137g 的 PGMAc，在 120℃下搅拌 5 小时，在 90℃下搅拌 1 小时，在 60℃下搅拌 2 小时和在 40℃下搅拌 3 小时后，加入 203g 的 PGMAc，得到作为目标物的 PGMAc 溶液形式的比较碱显影性树脂组合物 No.2(Mw ＝ 3700、Mn ＝ 2000，酸值（固体成分）91mg・KOH/g)。

[0229] [比较例 1-3] 比较碱显影性树脂组合物 No.3 的制造

[0230] 加入 75.0g 的 9,9- 二 [4-(2,3- 环氧丙氧基）苯基］芴、23.8g 化合物 b、0.273g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.585g 四丁基氯化铵和 65.9g PGMAc，在 90℃下搅拌 1 小时，在 100℃下搅拌 1 小时，在 110℃下搅拌 1 小时，在 120℃下搅拌 14 小时。冷却到室温，加入 25.9g 化合物 c-1、0.427g 四丁基氯化铵和 1.37g 的 PGMAc，在 100℃下搅拌 5 小时。然后，加入 30.0g 9,9- 二 [4-(2,3- 环氧丙氧基）苯基］芴、0.269g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚和 1.50g 的 PGMAc，在 90℃下搅拌 90 分钟，在 120℃下搅拌 4 小时后，加入 93.4g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到了作为目标物的比较碱显影性树脂组合物 No.3(Mw ＝ 4190、Mn ＝ 2170，酸值（固体成分）52mg・KOH/g)。

[0231] [比较例 1-4] 比较碱显影性树脂组合物 No.4 的制造

[0232] 加入 184g 的 9,9- 二 [4-(2,3- 环氧丙氧基）苯基］芴、58.0g 化合物 b、0.26g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.11g 四丁基氯化铵和 23.0g PGMAc，在 120℃下搅拌 16 小时。冷却到室温，加入 35g 的 PGMAc、59.0g 化合物 c-2 和 0.24g 四正丁基溴化铵，在 120℃下搅拌 4 小时。然后，加入 20.0g 化合物 c-3，在 120℃下搅拌 4 小时，在 100℃下搅拌 3 小时，在 80℃下搅拌 4 小时，在 60℃下搅拌 6 小时，在 40℃下搅拌 11 小时后，加入 90g 的 PGMAc，得到作为目标物的 PGMAc 溶液形式的比较碱显影性树脂组合物 No.4(Mw ＝ 5000、Mn ＝ 2100，酸值（固体成分）93mg・KOH/g)。

[0233] [比较例 1-5] 比较碱显影性树脂组合物 No.5 的制造

[0234] 加入 154g 的 BisADGE、59.0g 化合物 b、0.26g 的 2,6- 二 - 叔丁基 - 对甲酚、0.11g 四丁基氯化铵和 23.0g PGMAc，在 120℃下搅拌 16 小时。冷却到室温，加入 365g 的 PGMAc、67.0g 化合物 c-2 和 0.24g 四正丁基溴化铵，在 120℃下搅拌 4 小时，在 100℃下搅拌 3 小时，在 80℃下搅拌 4 小时，在 60℃下搅拌 6 小时，在 40℃下搅拌 11 小时后，加入 90.0g 的 PGMAc，以 PGMAc 溶液的形式得到了作为目标物的比较碱显影性树脂组合物 No.5(Mw ＝ 7500、Mn ＝ 2100，酸值（固体成分）91mg・KOH/g)。

[0235] [实施例 3-1 ～ 3-7（制备分别含有实施例 2-1 ～ 2-7 得到的碱显影性树脂 组合物 No.1 ～ No.7 的碱显影性感光性树脂组合物 No.1 ～ No.7）以及比较例 2-1 ～ 2-5（制备

分别含有比较例 1-1 ～ 1-5 得到的比较碱显影性树脂组合物 No.1 ～ No.5 的比较碱显影性感光性树脂组合物 No.1 ～ No.5)]

[0236] 对 44g 的实施例 2-1 ～ 2-7 得到的碱显影性树脂组合物 No.1 ～ No.7 以及比较例 1-1 ～ 1-5 得到的比较碱显影性树脂组合物 No.1 ～ No.5，分别加入 6.3g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、2.1g 的二苯甲酮作为光聚合引发剂 (F) 以及 78g 的 PGMAc，充分搅拌，得到碱显影性感光性树脂组合物 No.1 ～ No.7 以及比较碱显影性感光性树脂组合物 No.1 ～ No.5。

[0237] 如下评价上述实施例 3-1 ～ 3-7 制备的碱显影性感光性树脂组合物 No.1 ～ No.7 以及比较例 2-1 ～ 2-5 制备的比较碱显影性感光性树脂组合物 No.1 ～ No.5。

[0238] 即，在基板上旋涂 γ-缩水甘油氧基 (glycidoxy) 丙基甲基乙氧基硅烷，充分旋转干燥后，旋涂上述碱显影性感光性树脂组合物 (1300r.p.m、50 秒钟)，并使其干燥。在 70℃下预烘焙 20 分钟后，涂布 5％聚乙烯醇溶液，制成氧阻隔膜。在 70℃下干燥 20 分钟后，使用规定的掩模，使用超高压水银灯作为光源，曝光后，在 2.5％碳酸钠溶液中，在 25℃下浸渍 30 秒钟，显影，充分水洗。水洗干燥后，在 230℃下烘焙 1 小时，将图案定影。对所得的图案进行如下的评价。结果如 [表 2] 所示。

[0239] ＜灵敏度＞

[0240] 在曝光时，在以曝光量为 70mJ/cm^2 下，充分曝光的作为 a；在以曝光量为 70mJ/cm^2 下，曝光不足的作为 b；在 100mJ/cm^2 下曝光不足且在 150mJ/cm^2 下可以曝光的作为 c。

[0241] ＜析像度＞

[0242] 在曝光显影时，将即使线宽为 8um 以下也能良好地形成图案的评价为 A；将线宽为 10μm就可以良好地形成图案的评价为 B；将线宽必须为 30μm以上才能形成良好的图案的评价为 C。

[0243] ＜粘附性＞

[0244] 目视观察显影得到的图案是否剥落，将完全没有观察到图案剥落的作为○，将观察到图案部分剥落的作为 ×。

[0245] [表 2]

[0246]

碱显影性感光性　树脂组合物	比较碱显影性感光　性树脂组合物	灵敏度	析像度	粘附性
No.1　(实施例 3-1)		a	A	○
No.2　(实施例 3-2)		a	A	○
No.3　(实施例 3-3)		a	A	○
No.4　(实施例 3-4)		a	A	○
No.5　(实施例 3-5)		a	A	○
No.6　(实施例 3-6)		a	A	○
No.7　(实施例 3-7)		a	A	○
	No.1　(比较例 2-1)	b	B	○
	No.2　(比较例 2-2)	b	B	○
	No.3　(比较例 2-3)	c	C	×
	No.4　(比较例 2-4)	c	C	×
	No.5　(比较例 2-5)	c	C	×

[0247] 实施例 3-1 ～ 3-7 的碱显影性感光性树脂组合物 No.1 ～ No.7 的灵敏度高，且析像度和粘附性优异。

[0248] 相对于此，比较例 2-1 ～ 2-5 的比较碱显影性感光性树脂组合物 No.1 ～ No.5 由于灵敏度低所以就必须增大曝光量，其析像度低，而且粘附性也不令人满意。

[0249] [实施例 4-1 ～ 4-7(制备分别含有实施例 3-1 ～ 3-7 得到的碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 7 的着色碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 7) 以及比较例 3-1 ～ 3-5(制备分别含有比较例 2-1 ～ 2-5 得到的比较碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 5 的比较着色碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 5)]

[0250] 对 44g 的实施例 3-1 ～ 3-7 得到的碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 7 以及比较例 2-1 ～ 2-5 得到比较碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 5，分别加入 8.0g 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1.8g 的 2,4,6- 三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦作为光聚合引发剂 (F)、3.2g 的 MA100(碳黑、三菱化学公司製) 作为色料 (G) 以及 75g 的 PGMAc，充分搅拌，得到着色碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 7 以及比较着色碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 5。

[0251] 和上述实施例 3-1 ～ 3-7 同样地进行上述实施例 4-1 ～ 4-7 制备的着色碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 7 以及比较例 3-1 ～ 3-5 制备的比较着色碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 5 的評価。结果如 [表 3] 所示。

[0252] [表 3]

[0253]

着色碱显影性感光性 树脂组合物	着色比较碱显影性感 光性树脂组合物	灵敏度	析像度	粘附性
No. 1 (实施例 4-1)		a	A	○
No. 2 (实施例 4-2)		a	A	○
No. 3 (实施例 4-3)		a	A	○
No. 4 (实施例 4-4)		a	A	○
No. 5 (实施例 4-5)		a	A	○
No. 6 (实施例 4-6)		a	A	○
No. 7 (实施例 4-7)		a	A	○
	No. 1 (比较例 3-1)	b	B	○
	No. 2 (比较例 3-2)	b	B	○
	No. 3 (比较例 3-3)	c	C	×
	No. 4 (比较例 3-4)	c	C	×
	No. 5 (比较例 3-5)	c	C	×

[0254] 实施例 4-1 ～ 4-7 的着色碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 7 的灵敏度高，且析像度、粘附性优异。

[0255] 相对于此，比较例 3-1 ～ 3-5 的比较着色碱显影性感光性树脂组合物 No. 1 ～ No. 5 由于灵敏度低所以就必须增大曝光量，其析像度低，而且粘附性也不令人满意。

[0256] 本发明的环氧化合物 (A) 作为碱显影性树脂组合物和碱显影性感光性树脂组合物的原料是有用的，以该环氧化合物 (A) 作为原料而得到的碱显影性树脂组合物和碱显影性感光性树脂组合物的灵敏度、析像度、粘附性优异。另外，本发明的环氧化合物 (A) 通过与固化剂混合，可以提供热固化性的环氧树脂组合物。