

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-36282
(P2024-36282A)

(43)公開日 令和6年3月15日(2024.3.15)

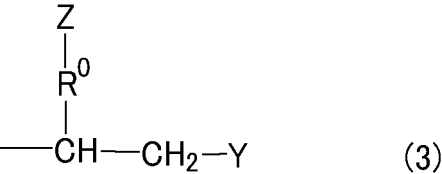
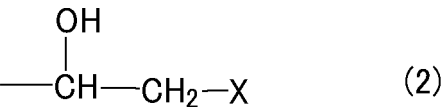
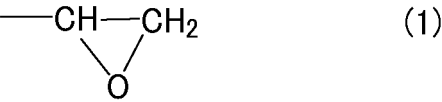
(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 G 59/14 (2006.01)	C 0 8 G 59/14	2 H 1 4 8
G 0 3 F 7/027(2006.01)	G 0 3 F 7/027	5 1 5
G 0 3 F 7/032(2006.01)	G 0 3 F 7/032	5 0 1
G 0 3 F 7/004(2006.01)	G 0 3 F 7/004	5 0 1
G 0 2 B 5/20 (2006.01)	G 0 2 B 5/20	1 0 1
審査請求 未請求 請求項の数 13 O L (全59頁)		

(21)出願番号 特願2023-99375(P2023-99375)	(71)出願人 000004628
(22)出願日 令和5年6月16日(2023.6.16)	株式会社日本触媒
(31)優先権主張番号 特願2022-140935(P2022-140935)	大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号
(32)優先日 令和4年9月5日(2022.9.5)	(74)代理人 110000914
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	弁理士法人W i s e P l u s
	(72)発明者 寺田 拓真
	大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会
	社日本触媒内
	(72)発明者 大槻 信章
	大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会
	社日本触媒内
	(72)発明者 石川 知紀
	大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会
	社日本触媒内
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アルカリ可溶性樹脂及びその製造方法、感光性樹脂組成物、硬化物、表示装置用部材、及び、表示装置

(57)【要約】 (修正有)

【課題】低温硬化性に優れ、高屈折率の硬化物を与えるアルカリ可溶性樹脂を提供する。
【解決手段】式(1)の構造、(2)の芳香環含有構造及び(3)の酸基含有構造を有するアルカリ可溶性樹脂(X、Yは、芳香族基を含む基、Zは、酸基、R⁰は、有機基)。



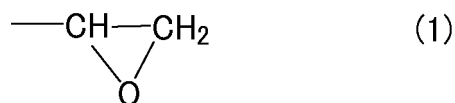
【選択図】

【特許請求の範囲】

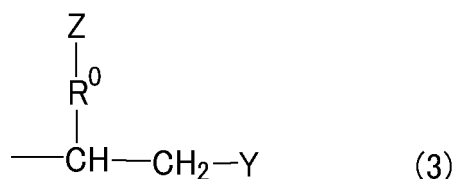
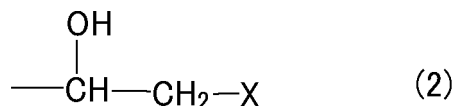
【請求項 1】

下記式（１）で表される構造、下記式（２）で表される芳香環含有構造、及び、下記式（３）で表される酸基含有構造を有し、
エポキシ当量が１００００ｇ／当量以下であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

【化１】



10



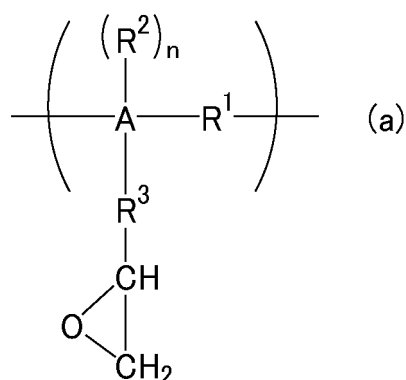
20

（式（２）中、Xは、芳香族基を含む基を表す。式（３）中、Yは、芳香族基を含む基を表す。Zは、酸基を表す。R⁰は、２価の有機基を表す。）

【請求項 2】

下記式（a）で表される構成単位（A）、下記式（b）で表される構成単位（B）、及び、下記式（c）で表される構成単位（C）を有することを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ可溶性樹脂。

【化 2】

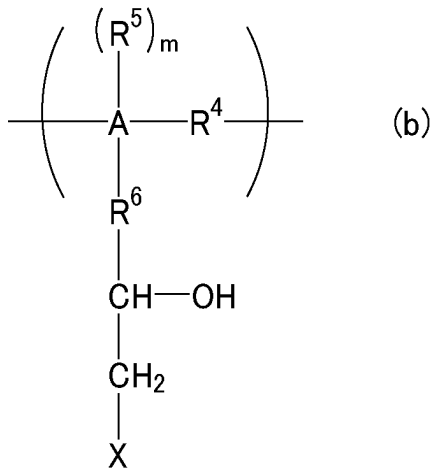


30

（式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R¹は、炭素数１～２０の２価の炭化水素基を表す。R²は、Aに結合する置換基を表す。nは、R²の個数を表し、０～５の整数である。R²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。R³は、２価の有機基を表す。）

40

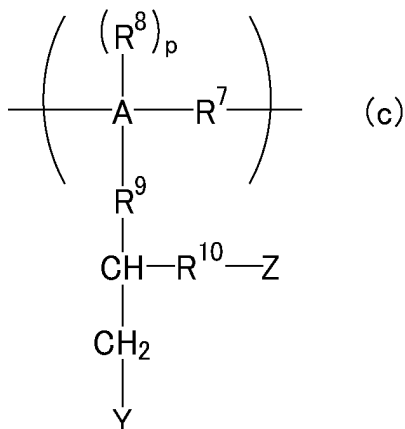
【化 3】



10

(式中、A は、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R⁴ は、炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基を表す。R⁵ は、A に結合する置換基を表す。m は、R⁵ の個数を表し、0～5 の整数である。R⁵ 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。R⁶ は、2 価の有機基を表す。X は、芳香族基を含む基を表す。)

【化 4】



20

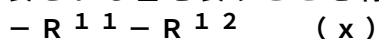
30

(式中、A は、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R⁷ は、炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基を表す。R⁸ は、A に結合する置換基を表す。p は、R⁸ の個数を表し、0～5 の整数である。R⁸ 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。R⁹ は、2 価の有機基を表す。R¹⁰ は、2 価の有機基を表す。Y は、芳香族基を含む基を表す。Z は、酸基を表す。)

【請求項 3】

前記式 (b) 中の X、及び、前記式 (c) 中の Y は、同一又は異なって、下記式 (x) で表される基を表すことを特徴とする請求項 1 に記載のアルカリ可溶性樹脂。

40



(式中、R¹¹ は、酸素原子又は硫黄原子を表す。R¹¹ が、酸素原子である場合、R¹² は、置換基を有していてもよい炭素数 12 以上の芳香環を有する芳香族基を表す。R¹¹ が、硫黄原子である場合、R¹² は、置換基を有していてもよい炭素数 3 以上の芳香環を有する芳香族基を表す。)

【請求項 4】

前記式 (x) 中の R¹¹ は、硫黄原子を表すことを特徴とする請求項 3 に記載のアルカリ可溶性樹脂。

【請求項 5】

50

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

【請求項 6】

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

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

【請求項 8】

請求項 7 に記載の硬化物を含むことを特徴とする表示装置用部材。

【請求項 9】

請求項 7 に記載の硬化物を含むことを特徴とする表示装置。

【請求項 10】

1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に芳香族基含有酸化合物を反応させる工程 (1)、及び、

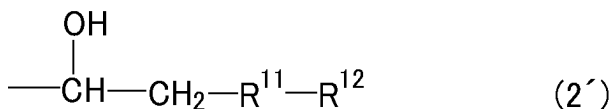
該工程 (1) で得られた反応物に酸無水物を反応させる工程 (2)

を含むことを特徴とするアルカリ可溶性樹脂の製造方法。

【請求項 11】

下記式 (1) で表される構造、及び、下記式 (2') で表される芳香環含有構造を有し、エポキシ当量が 9000 g / 当量以下であることを特徴とする樹脂。

【化 5】



(式 (2') 中、 R^{11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^{11} が、酸素原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数 12 以上の芳香環を有する芳香族基を表す。 R^{11} が、硫黄原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数 3 以上の芳香環を有する芳香族基を表す。)

【請求項 12】

請求項 11 に記載の樹脂、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

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

【背景技術】

【0002】

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

10

20

30

40

50

の開発がなされている。

【0003】

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

【0004】

これまでに、様々な要望に応じたアルカリ可溶性樹脂が開発されている。

例えば、特許文献1には、耐熱性、密着性、解像性、耐無電解めっき性、電気特性、耐吸湿性等に優れたソルダーレジスト皮膜を提供するとして、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と、所定のフェノール化合物及び／又はナフトール化合物と、不飽和基含有モノカルボン酸との反応生成物のアルコール性水酸基に対して多塩基酸無水物を反応させて得られる感光性プレポリマー等を含むアルカリ現像可能な光硬化性・熱硬化性組成物が記載されている。

10

【0005】

また、例えば、特許文献2には、露光前に形成される塗膜とした際にタック性の無い光硬化型樹脂組成物を提供するとして、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記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開平11-315107号公報

【特許文献2】特開2013-181911号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、これらの従来のアルカリ可溶性樹脂は、屈折率が低く、高屈折率が要求される光学用途に使用するには、1.60以上の高い屈折率を有することが必要とされるが、そのような要望には未だ充分に応えられていない。

30

【0008】

また、アルカリ可溶性樹脂をカラーフィルター用途等の光学用途に使用する場合、表示パネルの高輝度化、高コントラスト化等、より高度な性能が強く求められるが、製造時に、アルカリ可溶性樹脂を含む組成物を基材に塗布し、露光して現像した後の焼成処理工程を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困難になる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成物が生じ、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硬化物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。

40

【0009】

本発明は、上記現状に鑑みてなされてものであり、低温硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができるアルカリ可溶性樹脂、感光性樹脂組成物、及び、硬化物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者は、アルカリ可溶性樹脂について種々検討したところ、酸基とエポキシ基と芳香族環構造を有する特定の構造単位を有することにより、低温硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができることを見だし、本発明を完成するに至った。

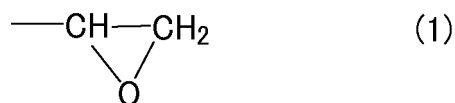
50

【 0 0 1 1 】

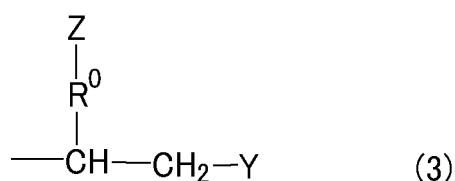
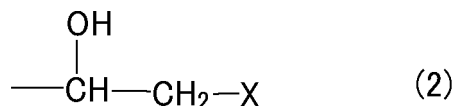
すなわち、本発明は、下記の態様の発明を提供する。

〔 1 〕 下記式（ 1 ）で表される構造、下記式（ 2 ）で表される芳香環含有構造、及び、下記式（ 3 ）で表される酸基含有構造を有し、エポキシ当量が 1 0 0 0 0 g ／当量以下であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

【 化 1 】



10



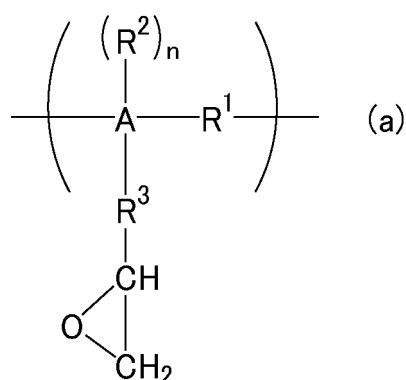
20

（式（ 2 ）中、Xは、芳香族基を含む基を表す。式（ 3 ）中、Yは、芳香族基を含む基を表す。Zは、酸基を表す。R⁰は、2価の有機基を表す。）

〔 2 〕 下記式（ a ）で表される構成単位（ A ）、下記式（ b ）で表される構成単位（ B ）、及び、下記式（ c ）で表される構成単位（ C ）を有することを特徴とする上記〔 1 〕に記載のアルカリ可溶性樹脂。

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



30

40

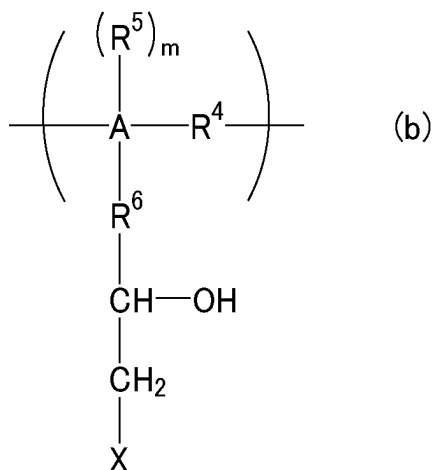
【 0 0 1 3 】

（式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R¹は、炭素数 1 ～ 2 0 の 2 価の炭化水素基を表す。R²は、Aに結合する置換基を表す。nは、R²の個数を表し、0 ～ 5 の整数である。R²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。R³は、2価の有機基を表す。）

【 0 0 1 4 】

50

【化 3】



10

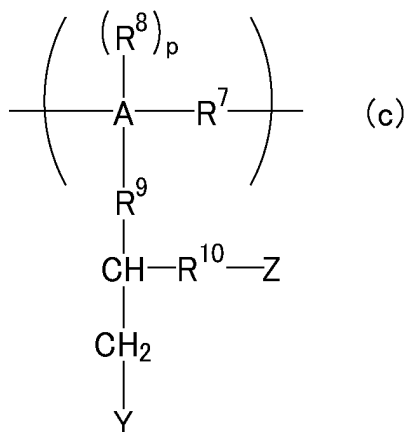
【0015】

(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R⁴は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R⁵は、Aに結合する置換基を表す。mは、R⁵の個数を表し、0～5の整数である。R⁵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。R⁶は、2価の有機基を表す。Xは、芳香族基を含む基を表す。)

20

【0016】

【化 4】



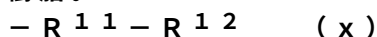
30

【0017】

(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R⁷は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R⁸は、Aに結合する置換基を表す。pは、R⁸の個数を表し、0～5の整数である。R⁹は、2価の有機基を表す。R¹⁰は、2価の有機基を表す。Yは、芳香族基を含む基を表す。Zは、酸基を表す。)

40

〔3〕上記式(b)中のX、及び、上記式(c)中のYは、同一又は異なって、下記式(x)で表される基を表すことを特徴とする上記〔1〕又は〔2〕に記載のアルカリ可溶性樹脂。



(式中、R¹¹は、酸素原子又は硫黄原子を表す。R¹¹が、酸素原子である場合、R¹²は、置換基を有していてもよい炭素数12以上の芳香環を有する芳香族基を表す。R¹¹が、硫黄原子である場合、R¹²は、置換基を有していてもよい炭素数3以上の芳香環を有する芳香族基を表す。)

〔4〕上記式(x)中のR¹¹は、硫黄原子を表すことを特徴とする上記〔3〕に記載の

50

アルカリ可溶性樹脂。

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

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

〔７〕上記〔５〕又は〔６〕に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

〔８〕上記〔７〕に記載の硬化物を含むことを特徴とする表示装置用部材。

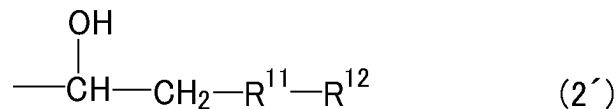
〔９〕上記〔７〕に記載の硬化物を含むことを特徴とする表示装置。

〔１０〕１分子中に２個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に芳香族基含有酸化合物を反応させる工程（１）、及び、上記工程（１）で得られた反応物に酸無水物を反応させる工程（２）を含むことを特徴とするアルカリ可溶性樹脂の製造方法。

〔１１〕下記式（１）で表される構造、及び、下記式（２'）で表される芳香環含有構造を有し、エポキシ当量が 9000 g／当量以下であることを特徴とする樹脂。

〔００１８〕

〔化５〕



〔００１９〕

（式（２'）中、 R^{11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^{11} が、酸素原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数 12 以上の芳香環を有する芳香族基を表す。 R^{11} が、硫黄原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数 3 以上の芳香環を有する芳香族基を表す。）

〔１２〕上記〔１１〕に記載の樹脂、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

〔１３〕上記〔１２〕に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなることを特徴とする硬化物。

〔発明の効果〕

〔００２０〕

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

〔発明を実施するための形態〕

〔００２１〕

以下に本発明を詳述する。

なお、以下において記載する本発明の個々の好ましい形態を２つ以上組み合わせたものもまた、本発明の好ましい形態である。

〔００２２〕

１．アルカリ可溶性樹脂

本発明のアルカリ可溶性樹脂は、上記式（１）で表される構造、上記式（２）で表される芳香環含有構造、及び、上記式（３）で表される酸基含有構造を有し、エポキシ当量が 10000 g／当量以下であることを特徴とする。

〔００２３〕

本発明のアルカリ可溶性樹脂が上述した構造により低温硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができるのは、上記アルカリ可溶性樹脂が、所定範囲のエポキシ当量を有し、エポキシ基と酸基とを有することにより、90℃程度の比較的低温でも硬化反応を進行させることができ、樹脂の側鎖に芳香族炭化水素基を有することにより、得られる硬化物の屈折率を高くすることができるためと推測される。

【0024】

上記式(2)において、Xは、芳香族基を含む基を表す。上記芳香族基を含む基としては、芳香族基、又は、芳香族基と他の構造を含む基が挙げられる。

【0025】

なかでも、上記Xは、下記式(x)で表される基であることが好ましい。



(式中、 R^{11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^{11} が、酸素原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数12以上の芳香環を有する芳香族基を表す。 R^{11} が、硫黄原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数3以上の芳香環を有する芳香族基を表す。)

上記 R^{11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。なかでも、より高い屈折率の硬化物が得られる点で、上記 R^{11} は、硫黄原子であることが好ましい。

【0026】

上記 R^{12} で表される芳香族基は、芳香環構造を有していればよく、単環であっても、多環であってもよい。また、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0027】

単環の芳香族基としては、フェニル基等の単環芳香族炭化水素基、又は、単環芳香族複素環基が挙げられる。

上記単環芳香族複素環基としては、フラン、チオフェン、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ベンズオキサゾール等の複素芳香族化合物から水素原子を1個取り除いてできる一価の基が挙げられる。

【0028】

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

【0029】

上記多環の芳香族基としては、例えば、ナフタレン、アントラセン、テトラセン等の縮合環化合物や、ビフェニル、フルオレン、アズレン等の多環式芳香族化合物や、ヘテロ原子を含むそれらの化合物から水素原子を1個取り除いてできる一価の基が挙げられる。

【0030】

なかでも、上記芳香族基は、現像性が良好である点で、フェニル基であることがより好ましい。

【0031】

上記芳香族基は、 R^{11} が酸素原子である場合、炭素数12以上の芳香環を有することが好ましく、 R^{11} が硫黄原子である場合、炭素数3以上の芳香環を有することが好ましい。

また、上記芳香族基は、 R^{11} が酸素原子である場合、炭素数12～30の芳香環を有することが好ましく、炭素数12～20の芳香環を有することがより好ましい。酸素原子は硫黄原子に比べ屈折率が低いものの、芳香環の炭素数を多くすることにより硫黄原子の場合と同等の屈折率の発現が可能となる。

また、上記芳香族基は、 R^{11} が硫黄原子である場合、炭素数3～20の芳香環を有することが好ましく、炭素数6～10の芳香環を有することがより好ましい。

【0032】

上記芳香族基が有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アラルキル基、

アリール基、チオエステル基、チオエーテル基、ジスルフィド基、アルコキシ基（例えばメトキシ基等）、アミノ基又はその塩、ハロゲン原子（例えばフッ素原子等）、トリフルオロメチル基、ベンズアミノ基、ボロン酸基等が挙げられる。

【0033】

また、上記芳香族基が有していてもよい置換基として、長鎖の酸基が好ましく挙げられる。この場合、酸基が主鎖からある程度離れた位置にあることで、現像性やエポキシ基との反応性が良好となる。上記長鎖の酸基としては、3原子以上の結合鎖を介して酸基を有する基が挙げられ、好ましくは5～20原子の結合鎖を介して酸基を有する基が挙げられ、例えば $-R^{a1}-O-(CO)-R^{a2}-Z'$ （式中、 R^{a1} 及び R^{a2} は、同一又は異なって、原子数1～15の2価の有機基を表す。 Z' は酸基を表す。）で表される基等が挙げられる。上記酸基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水物基、リン酸基、スルホン酸基等、アルカリ水と中和反応する官能基が挙げられる。なかでも、現像性が良好である点で、カルボキシル基、又は、カルボン酸無水物基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。

10

【0034】

上記 R^{12} は、なかでも、高屈折率である点で、置換基を有していてもよいフェニル基、ビフェニル基、フェノキシフェニル基であることが好ましく、置換基を有していてもよいフェニル基であることがより好ましく、フェニル基であることが更に好ましい。

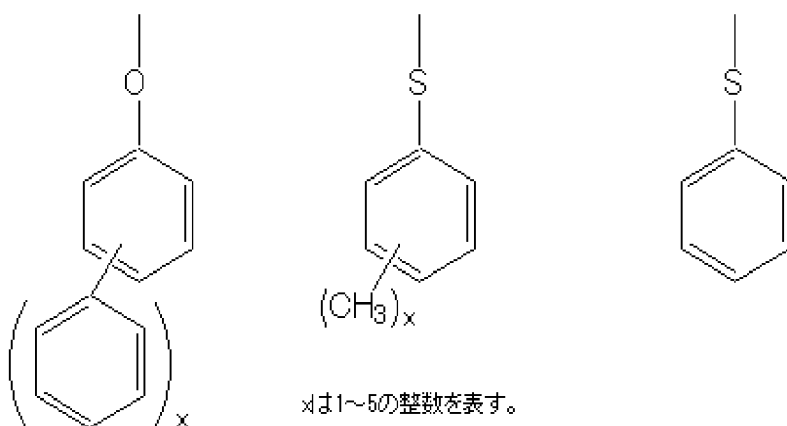
【0035】

上記Xの好ましい具体的な基としては、下記が挙げられる。

20

【0036】

【化6】



30

【0037】

上記式（3）において、Yは、芳香族基を含む基を表す。Yで表される芳香族基を含む基としては、上記式（2）中のXで表される芳香族基を含む基と同様の基が挙げられる。なかでも、Yは、上記Xと同じ基であることが好ましい。

【0038】

上記式（3）において、 R^0 は、2価の有機基を表す。 R^0 で表される2価の有機基としては、例えば、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基と $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 等の結合とを含む基が挙げられる。

40

【0039】

上記置換基を有していてもよい2価の炭化水素基と $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 等の結合とを含む基は、2価の炭化水素基又は上記結合をそれぞれ1種のみ含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

上記結合は、共重合性が良好である点で、 $-O-$ 、 $-CO-$ 及び $-COO-$ からなる群より選択される少なくとも1種の結合であることが好ましい。

50

【0040】

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。

【0041】

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。

10

【0042】

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。

【0043】

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。

20

【0044】

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。

【0045】

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、ビフェニレン基等が挙げられる。

30

【0046】

なかでも、上記2価の炭化水素基は、2価の脂肪族炭化水素基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。

【0047】

上記2価の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く、1～3であることが更に好ましく、1であることが特に好ましい。

【0048】

上記2価の炭化水素基が有していてもよい置換基としては、例えば、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。

【0049】

なかでも、 R^0 は、現像性が良好である点で、 $-O-R^{b1}-$ (R^{b1} は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。) で表される基、又は、 $-O-CO-R^{b2}-$ (R^{b2} は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。) が好ましく、 $-O-CO-R^{b2}-$ (R^{b2} は、2価の炭化水素基を表す。) がより好ましく、 $-O-CO-R^{b2}-$ (R^{b2} は、炭素数1～10のアルキレン基を表す。) で表される基が更に好ましい。

40

【0050】

上記式(3)において、Zは、酸基を表す。Zで表される酸基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボン酸無水物基、リン酸基、スルホン酸基等、アルカリ水と中和反応する官能基が挙げられる。なかでも、現像性が良好である点で、カルボ

50

キシル基、又は、カルボン酸無水物基が好ましく、カルボキシル基がより好ましい。
上記式（３）において、 $-R^0-Z$ は、酸無水物酸基であることが好ましい。

【００５１】

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

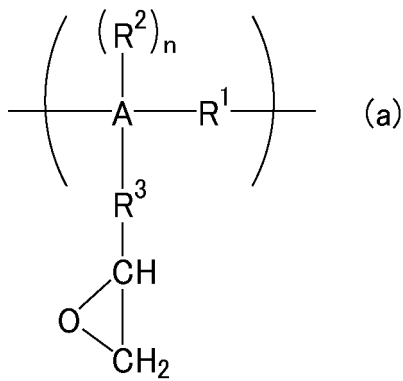
【００５２】

上記式（１）で表される構造と、下記式（２）で表される芳香環含有構造と、下記式（３）で表される酸基含有構造とを有するアルカリ可溶性樹脂として、好ましくは、下記式（a）で表される構成単位（A）、下記式（b）で表される構成単位（B）、及び、下記式（c）で表される構成単位（C）を有するアルカリ可溶性樹脂が挙げられる。本明細書において、「構成単位」とは、アルカリ可溶性樹脂を構成する単量体等に由来する繰り返し単位を意味する。

10

【００５３】

【化７】



20

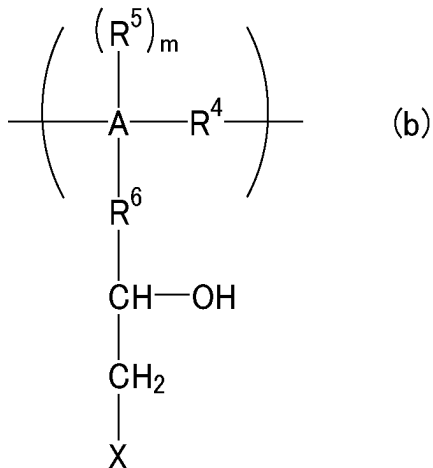
【００５４】

（式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R¹は、炭素数１～２０の２価の炭化水素基を表す。R²は、Aに結合する置換基を表す。nは、R²の個数を表し、０～５の整数である。R²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。R³は、２価の有機基を表す。）

30

【００５５】

【化８】



40

【００５６】

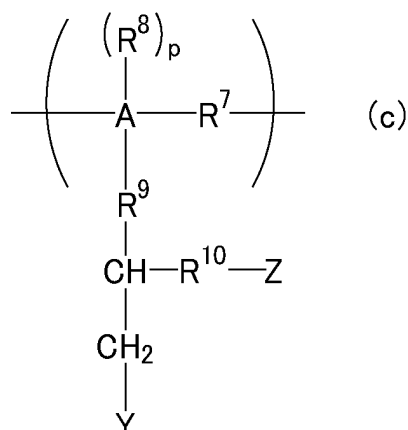
（式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R⁴は、炭素数１～２０の２価の炭化水素基を表す。R⁵は、Aに結合する置換基を表す。mは、R⁵の個数を表し、０～５

50

の整数である。R⁵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。R⁶は、2価の有機基を表す。Xは、上記式(2)と同じである。)

【0057】

【化9】



10

【0058】

(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R⁷は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R⁸は、Aに結合する置換基を表す。pは、R⁸の個数を表し、0～5の整数である。R⁸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。R⁹は、2価の有機基を表す。R¹⁰は、2価の有機基を表す。Y及びZは、上記式(3)と同じである。)

20

【0059】

(構成単位(A))

上記式(a)で表される構成単位(A)において、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。高屈折率と現像性のバランスの観点から、Aは、ベンゼン環であることが好ましい。

【0060】

上記式(a)において、R¹は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R¹で表される2価の炭化水素基としては、上述したR⁰の2価の炭化水素基と同様のものが挙げられる。

30

【0061】

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。

【0062】

R¹で表される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。

【0063】

R¹で表される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。

40

【0064】

上記式(a)において、R²は、Aに結合する置換基を表す。

R²で表される置換基としては、水酸基、又は、炭素数1～20の有機基が挙げられる。

【0065】

上記R²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、置換基を有していてもよい炭化水素基と-O-、-COO-、-CO-、-NH-、-S-、-SO-、-SO₂-等の結合を含む基が挙げられる。

上記置換基を有していてもよい炭化水素基と-O-、-COO-、-CO-、-NH-、

50

—S—、—SO—、—SO₂—等の結合とを含む基は、炭化水素基又は上記結合をそれぞれ1種のみ含んでいてもよいし、2種以上を含んでいてもよい。

【0066】

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R⁰の2価の炭化水素基と同様のものが挙げられる。

【0067】

1価の鎖状構造の炭化水素基としては、例えば、1価の脂肪族炭化水素基が挙げられる。上記1価の脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i s o-プロピル基、n-ブチル基、t e r t-ブチル基、s e c-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、2-メチルペンチル基、3-メチルペンチル基、2, 2-ジメチルブチル基、2, 3-ジメチルブチル基、ヘプチル基、2-メチルヘキシル基、3-メチルヘキシル基、2, 2-ジメチルペンチル基、2, 3-ジメチルペンチル基、2, 4-ジメチルペンチル基、3-エチルペンチル基、2, 2, 3-トリメチルブチル基、オクチル基、メチルヘプチル基、ジメチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘキシル基、トリメチルペンチル基、3-エチル-2-メチルペンチル基、2-エチル-3-メチルペンチル基、2, 2, 3, 3-テトラメチルブチル基、ノニル基、メチルオクチル基、3, 7-ジメチルオクチル基、ジメチルヘプチル基、3-エチルヘプチル基、4-エチルヘプチル基、トリメチルヘキシル基、3, 3-ジエチルペンチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基等のアルキル基；ビニル基、n-プロペニル基、イソプロペニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、2-メチル-1-ブテニル基、2-メチル-2-ブテニル基、3-メチル-1-ブテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、2-ヘプテニル基、1-オクテニル基又2-オクテニル基等のアルケニル基；等が挙げられる。

10

20

【0068】

1価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、テトラシクロドデカニル基、アダマンチル基等のシクロアルキル基が挙げられる。

30

【0069】

1価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基が挙げられる。

【0070】

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。

40

【0071】

上記炭化水素基の炭素数は、1～15であることがより好ましく、1～10であることが更に好ましい。

【0072】

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、グリシジル基等が挙げられる。

【0073】

なかでも、低温硬化性が良好である点で、上記R²で表される置換基は、—OH、—O—

50

$\text{CH}_2 - (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ 、 $-\text{CR}^{\text{c}1}\text{R}^{\text{c}2} - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{O} - \text{CH}_2 - (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ 、 $-\text{CR}^{\text{c}3}\text{R}^{\text{c}4} - (\text{C}_6\text{H}_4) - \text{OH}$ （式中、 $\text{R}^{\text{c}1} \sim \text{R}^{\text{c}4}$ 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1～20の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であることが更に好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

【0074】

上記式（a）において、 n は、置換基 R^2 の個数を表し、0～5の整数である。 n は、現像性が良好である点で、0～3であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

n 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。

10

【0075】

上記式（a）において、 R^3 は、2価の有機基を表す。

R^3 で表される2価の有機基としては、例えば、上述した R^0 で表される2価の有機基と同様の基が挙げられる。

【0076】

なかでも R^3 で表される2価の有機基としては、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{d}1}-$ （ $\text{R}^{\text{d}1}$ は、置換基を有していてもよい2価の炭化水素基を表す。）で表される基が好ましく、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{d}1}-$ （ $\text{R}^{\text{d}1}$ は、2価の炭化水素基を表す。）で表される基がより好ましく、 $-\text{O}-\text{R}^{\text{d}1}-$ （ $\text{R}^{\text{d}1}$ は、炭素数1～3のアルキレン基を表す。）で表される基が更に好ましい。

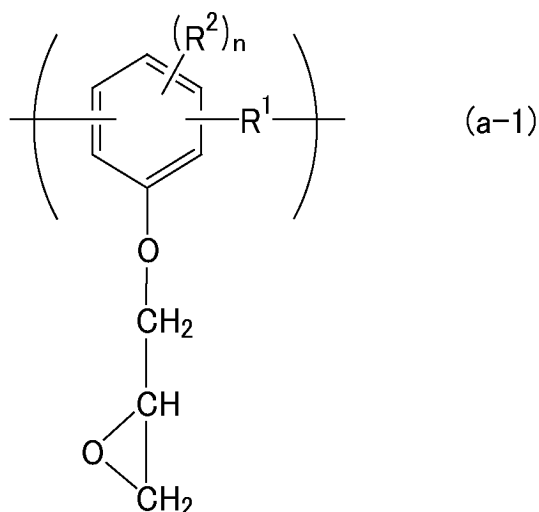
20

【0077】

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

【0078】

【化10】



30

（式中、 R^1 、 R^2 及び n は、上述したものと同一である。）

【0079】

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

上記アルカリ可溶性樹脂における上記構成単位（A）の含有割合は、全構成単位100モル％に対して、5～80モル％であることが好ましく、7～60モル％であることがより好ましく、10～55モル％であることが更に好ましく、20～50モル％であることがより更に好ましい。

【0080】

（構成単位（B））

40

50

上記式 (b) で表される構成単位 (B) において、A は、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。高屈折率と現像性のバランスの観点から、A は、ベンゼン環であることが好ましい。

【0081】

上記式 (b) において、 R^4 は、炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基を表す。 R^4 で表される炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基としては、例えば、上記 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^4 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く、 R^1 と同様の基であることが特に好ましい。

【0082】

上記式 (b) において、 R^5 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。 R^5 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^5 は、 $-OH$ 、 $-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、 $-CRe^1Re^2-(C_6H_4)-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、 $-CRe^3Re^4-(C_6H_4)-OH$ (式中、 $Re^1 \sim Re^4$ 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 1～20 の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基であることが更に好ましく、メチル基であることがより更に好ましく、 R^2 と同様の基であることが特に好ましい。

【0083】

上記式 (b) において、m は置換基 R^5 の個数を表し、0～5 の整数である。m は、現像性が良好である点で、0～3 であることが好ましく、1～3 であることがより好ましく、1 であることが更に好ましい。

m が 2 以上の場合、すなわち、 R^5 が 2 個以上ある場合、 R^5 はそれぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。

【0084】

上記式 (b) において、 R^6 は、2 価の有機基を表す。 R^6 で表される 2 価の有機基としては、例えば、上記 R^3 で表される 2 価の有機基と同様の基が挙げられる。

なかでも、 R^6 は、現像性が良好である点で、 $-O-R^{f1}-(R^{f1}$ は、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基を表す。) で表される基が好ましく、 $-O-R^{f1}-(R^{f1}$ は、置換基を有してよい 2 価の脂肪族炭化水素基を表す。) で表される基がより好ましく、 $-O-R^{f1}-(R^{f1}$ は、置換基を有していてもよい炭素数 1～5 のアルキレン基を表す。) で表される基が更に好ましい。

上記置換基としては、例えば、水酸基、アルコキシ基、チオール基等が挙げられ、好ましくは、水酸基である。

【0085】

上記式 (b) において、X は、上記式 (2) の X と同じである。

【0086】

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

なかでも、屈折率と現像性が良好となる点で、構成単位 (B) はチオエーテル結合を有することが好ましい。

【0087】

10

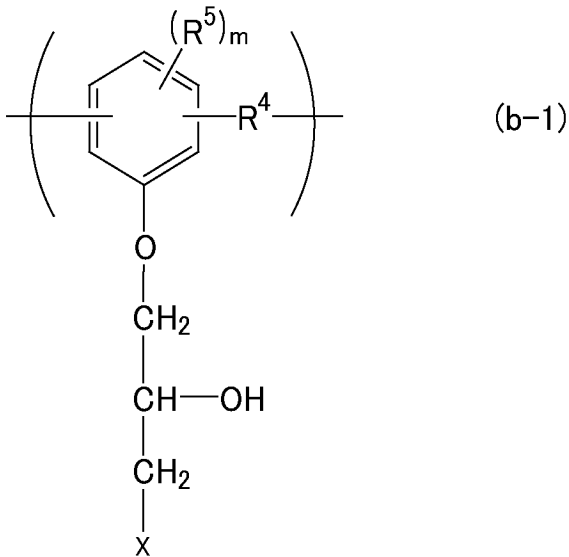
20

30

40

50

【化 1 1】



10

(式中、 R^4 、 R^5 、 X 、及び m は、上述したものと同一である。)

【0088】

また、アルカリ可溶性樹脂の現像性やエポキシ基との反応性が良好となる点で、上記構成単位 (B) として、上記 R^{12} の芳香族基が有する置換基が長鎖の酸基である形態を更に含むことが好ましい。上記長鎖の酸基としては、 $-R^{g1}-O-(CO)-R^{g2}-Z'$ (R^{g1} 及び R^{g2} は、同一又は異なって、炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基を表す。 Z' は酸基を表す。) で表される基が好ましい。

20

【0089】

上記 R^{g1} で表される 2 価の炭化水素基は、好ましくは 2 価の脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基であり、より好ましくは 2 価の脂肪族炭化水素基であり、更に好ましくは 2 価のアルキレン基である。

上記 R^{g2} で表される 2 価の炭化水素基は、飽和若しくは不飽和の脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基であってよい。上記 R^{g2} で表される 2 価の炭化水素基の炭素数としては、1～15 が好ましく、2～10 がより好ましく、2～8 が更に好ましい。

30

上記 Z' は、好ましくはカルボキシル基を表す。

【0090】

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

上記構成単位 (B) の含有割合は、アルカリ可溶性樹脂の全構成単位 100 モル% に対して、1～90 モル% であることが好ましく、5～70 モル% であることがより好ましく、10～60 モル% であることが更に好ましく、20～50 モル% であることがより更に好ましい。

40

【0091】

上記構成単位 (B) として、上述した R^{12} が長鎖の酸基を有する形態を含む場合、その含有割合は、全構成単位 (B) 100 モル% に対して 90 モル% 以下であることが好ましく、80 モル% 以下であることがより好ましい。

【0092】

(構成単位 (C))

上記式 (c) で表される構成単位 (C) において、 A は、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。なかでも、 A はベンゼン環であることが好ましい。

【0093】

上記式 (c) において、 R^7 は、炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基を表す。 R^7 で表さ

50

れる炭素数 1～20 の 2 価の炭化水素基としては、上記 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^7 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く、 R^1 と同様の基であることが特に好ましい。

【0094】

上記式 (c) において、 R^8 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。 R^8 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^8 は、 $-OH$ 、 $-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、 $-CR^{h1}R^{h2}-(C_6H_4)-O-CH_2-(C_2H_3O)$ 、 $-CR^{h3}R^{h4}-(C_6H_4)-OH$ (式中、 $R^{h1} \sim R^{h4}$ 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 1～20 の脂肪族炭化水素基であることがより好ましく、炭素数 1～10 の脂肪族炭化水素基であることが更に好ましく、メチル基であることがより更に好ましく、 R^2 と同様の基であることが特に好ましい。

10

【0095】

上記式 (c) において、 p は置換基 R^8 の個数を表し、0～5 の整数である。 p は、現像性が良好である点で、0～3 であることが好ましく、1～3 であることがより好ましく、1 であることが更に好ましい。

p が 2 以上の場合、すなわち、 R^8 が 2 個以上ある場合、 R^8 はそれぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。

20

【0096】

上記式 (c) において、 R^9 は、2 価の有機基を表す。 R^9 で表される 2 価の有機基としては、例えば、上記 R^3 で表される 2 価の有機基と同様の基が挙げられる。

なかでも、 R^9 としては、 $-O-R^{i1}-(R^{i1}$ は、置換基を有していてもよい 2 価の炭化水素基を表す。) で表される基が好ましく、 $-O-R^{i1}-(R^{i1}$ は、2 価の炭化水素基を表す。) で表される基がより好ましく、 $-O-R^{i1}-(R^{i1}$ は、炭素数 1～3 のアルキレン基を表す。) で表される基が更に好ましい。

【0097】

上記式 (c) において、 R^{10} は、2 価の有機基を表す。 R^{10} で表される 2 価の有機基は、上述した R^0 と同じである。

30

【0098】

上記式 (c) において、 Y は、上記式 (3) の Y と同じである。

【0099】

上記式 (c) において、 Z は、上記式 (3) の Z と同じである。

【0100】

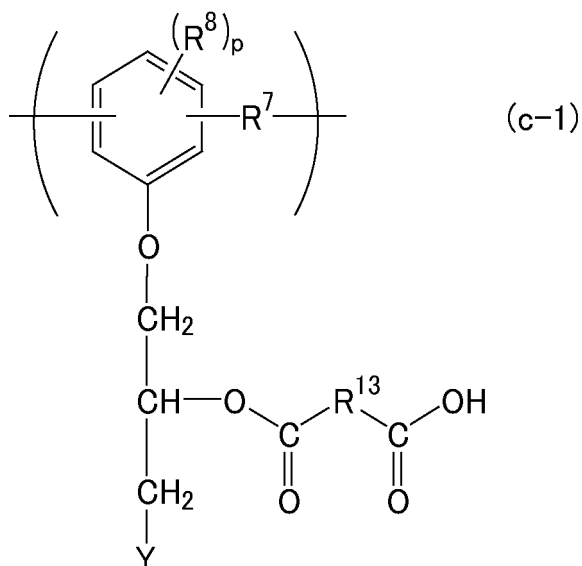
上記式 (c) で表される構成単位としては、好ましくは、下記式 (c-1) で表される構成単位が挙げられる。

【0101】

40

50

【化 1 2】



10

(式中、 R^7 、 R^8 、 Y 及び p は、上述したものと同一である。 R^{13} は、2 価の炭化水素基を表す。)

20

【0102】

R^{13} で表される 2 価の炭化水素基としては、例えば、上述した R^1 で表される 2 価の炭化水素基と同様の基が挙げられる。

R^{13} で表される 2 価の炭化水素基の炭素数は、2 ～ 20 であることが好ましく、2 ～ 8 であることがより好ましく、2 であることが更に好ましい。

【0103】

式 (c-1) 中の $\text{---O---(CO)---R}^{13}\text{---(CO)---OH}$ は、酸無水物の残基であることが好ましい。

上記酸無水物としては、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等の二塩基性酸無水物；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等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等が挙げられる。なかでも、上記酸無水物としては、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が好ましく、無水コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸がより好ましく、無水コハク酸が更に好ましい。

30

【0104】

従って、 R^{13} は、上記酸無水物から酸無水物基を除いた構造からなる 2 価の基であることが好ましい。例えば、無水コハク酸から酸無水物基を除いた構造からなる 2 価の基は、 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ であり、無水マレイン酸から酸無水物基を除いた構造部からなる 2 価の基は、 ---CH=CH--- であり、無水イタコン酸から酸無水物基を除いた構造からなる 2 価の基は、 $\text{---CH}_2\text{---C(=CH}_2\text{)---}$ である。 R^{13} は、このような 2 価の炭化水素基であることが好ましい。

40

【0105】

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

上記構成単位 (C) の含有割合は、全構成単位 100 モル% に対して、1 ～ 90 モル% であることが好ましく、5 ～ 80 モル% であることがより好ましく、10 ～ 40 モル% であ

50

ることが更に好ましい。

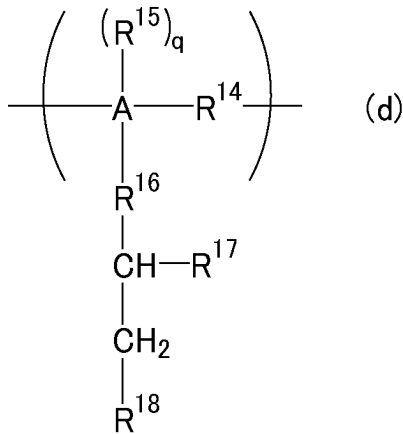
【0106】

(構成単位 (D))

上記アルカリ可溶性樹脂は、更に、下記一般式 (d) で表される構成単位 (D) を有していてもよい。

【0107】

【化13】



10

20

【0108】

(式中、Aは、ベンゼン環又はナフタレン環を表す。R¹⁴は、炭素数1～20の2価の炭化水素基を表す。R¹⁵は、Aに結合する置換基を表す。qは、R¹⁵の個数を表し、0～5の整数である。R¹⁵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。R¹⁶は、2価の有機基を表す。R¹⁷は、-OH又は-R¹⁹-Z¹を表す。R¹⁹は、2価の有機基を表す。Z¹は、酸基を表す。R¹⁸は、芳香族基を含まない有機基を表す。)

【0109】

上記R¹⁴で表される炭素数1～20の2価の炭化水素基としては、上述したR¹で表される炭素数1～20の2価の炭化水素基と同様の基が挙げられ、好ましくは、R¹と同様の基である。

30

【0110】

上記R¹⁵で表される置換基としては、上述したR²で表される置換基と同様の基が挙げられ、好ましくは、R²と同様の基である。

【0111】

上記式 (d) において、qは置換基R¹⁵の個数を表し、0～5の整数である。qは、現像性が良好である点で、0～3であることが好ましく、1～3であることがより好ましく、1であることが更に好ましい。

qが2以上の場合、すなわち、R¹⁵が2個以上ある場合、R¹⁵はそれぞれ互いに同一であっても、異なってもよい。

40

【0112】

上記R¹⁶で表される2価の有機基としては、上述したR³で表される2価の有機基と同様の基が挙げられ、好ましくは、R³と同様の基である。

【0113】

上記R¹⁷は、-OH又は-R¹⁹-Z¹を表す。上記R¹⁹で表される2価の有機基としては、上述したR³で表される2価の有機基と同様の基が挙げられる。なかでも、上記R¹⁹としては、-O-CO-R²⁰- (R²⁰は、2価の炭化水素基を表す。) で表される基が好ましい。上記R²⁰で表される2価の炭化水素基としては、上述したR¹³で表される2価の炭化水素基と同様の基が好ましく挙げられる。

上記Z¹で表される酸基としては、上述した酸基と同様の基が挙げられ、好ましくはカル

50

ボキシル基である。

【0114】

上記 R^{18} は、芳香族基を含まない有機基を表す。上記 R^{18} で表される芳香族基を含まない有機基としては、上述した R^2 で表される有機基のうち、芳香族基を含まない基と同様の基が挙げられる。

なかでも、上記 R^{18} で表される芳香族基を含まない有機基は、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基若しくは脂環式炭化水素基、又は、置換基を有していてもよい脂肪族炭化水素基若しくは脂環式炭化水素基と $-O-$ 、 $-COO-$ 及び $-CO-$ からなる群より選択される少なくとも1種の結合とを含む基が好ましい。

【0115】

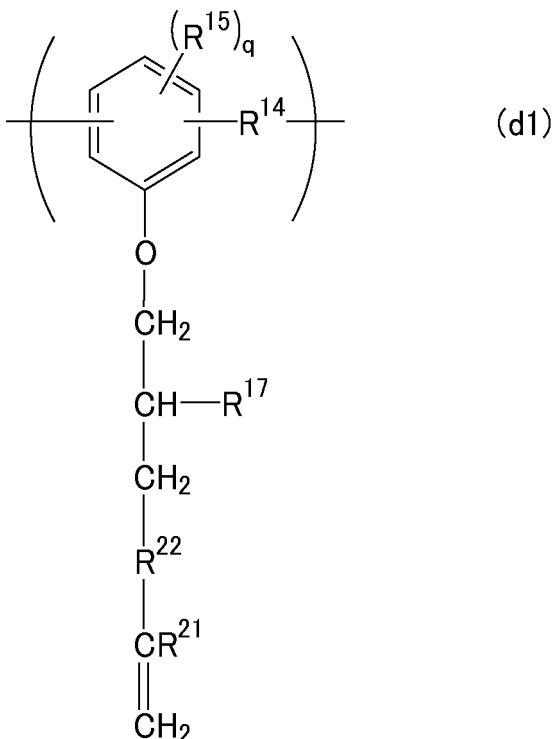
上記 R^{18} としては、好ましくは、 $-O-(CO)-R^{j1}$ 、 $-R^{j2}-O-(CO)-R^{j1}$ 、 $-R^{j2}-(CO)-O-R^{j2}-O-(CO)-R^{j1}$ (R^{j1} は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数1~20の1価の脂肪族炭化水素基、又は、脂環式炭化水素基を表す。 R^{j2} は、置換基を有していてもよい炭素数1~20の2価の脂肪族炭化水素基、又は、脂環式炭化水素基を表す。) 等で表される基が挙げられる。

【0116】

なかでも、上記構成単位 (D) として、硬化性を向上させることができる好ましい形態として、例えば、下記式 (d1) で表される構成単位が挙げられる。

【0117】

【化14】



(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 及び q は、上述したものと同一である。 R^{22} は、芳香族基を含まない2価の有機基を表す。 R^{21} は、水素原子又はメチル基を表す。)

【0118】

R^{22} で表される芳香族基を含まない2価の有機基としては、上述した R^{18} で表される芳香族基を含まない1価の有機基から水素原子を1個取り除いて2価にした基が挙げられる。なかでも、 R^{22} としては、 $-O-(CO)-$ 、 $-R^{k1}-O-(CO)-$ 、 $-R^{k2}-(CO)-O-R^{k3}-O-(CO)-$ ($R^{k1} \sim R^{k3}$ は、同一又は異なって、置換基を有していてもよい炭素数1~20の2価の脂肪族炭化水素基、又は、脂環式炭化水素基を表す。) が好ましく、 $-O-(CO)-$ 、 $-R^{k1}-O-(CO)-$ 、 $-R^{k2}-(CO)-O-R^{k3}-O-(CO)-$ ($R^{k1} \sim R^{k3}$ は、同一又は異なって、置換基

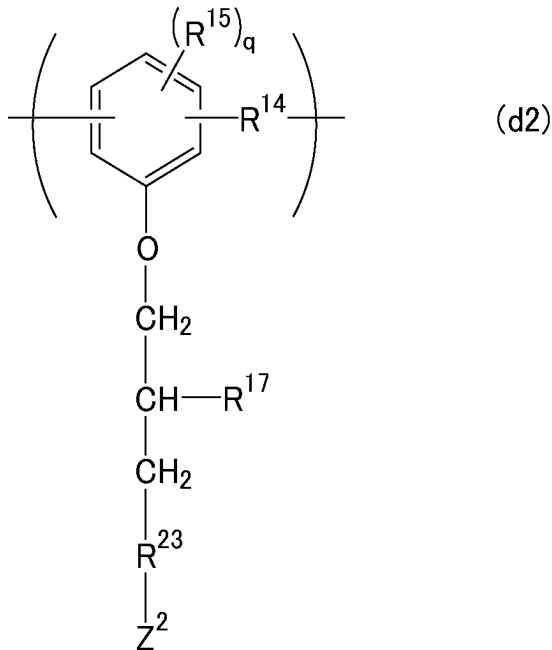
を有していてもよい炭素数 1 ～ 20 の 2 価の脂肪族炭化水素基、又は、脂環式炭化水素基を表す。) がより好ましい。

【0119】

また、上記構成単位 (D) として、硬化性や現像性を向上させることができる好ましい形態として、例えば、下記式 (d2) で表される構成単位が挙げられる。

【0120】

【化15】



10

20

(式中、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{17} 、及び q は、上述したものと同一である。 R^{23} は、芳香族基を含まない 2 価の有機基を表す。 Z^2 は、酸基を表す。)

【0121】

上記 R^{23} で表される芳香族基を含まない 2 価の有機基としては、例えば、上述した R^{22} で表される芳香族基を含まない 2 価の有機基と同様の基が挙げられる。

30

上記 Z^2 で表される酸基としては、上述した酸基が挙げられるが、なかでもカルボキシル基が好ましい。

【0122】

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

上記構成単位 (D) の含有割合は、全構成単位 100 モル% に対して 1 ～ 90 モル% であることが好ましく、5 ～ 80 モル% であることがより好ましく、10 ～ 40 モル% であることが更に好ましい。

【0123】

上記構成単位 (D) として、例えば、構成単位 (d1) と (d2) とを含む場合は、上記構成単位 (d1) の含有割合は、全構成単位 100 モル% に対して、1 ～ 90 モル% であることが好ましく、5 ～ 80 モル% であることより好ましく、10 ～ 40 モル% であることが更に好ましい。上記構成単位 (d2) の含有割合は、全構成単位 100 モル% に対して、1 ～ 90 モル% であることが好ましく、5 ～ 80 モル% であることより好ましく、10 ～ 40 モル% であることが更に好ましい。

40

【0124】

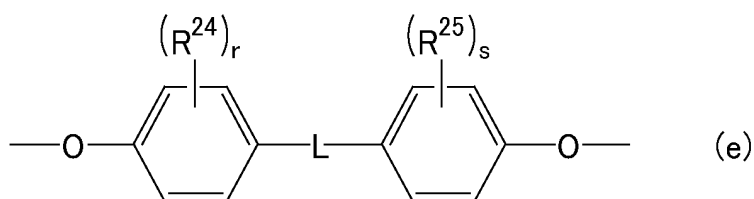
(構成単位 (E))

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

50

【0125】

【化16】



【0126】

上記式 (e) 中、L は、直接結合又は連結基を表す。R²⁴ 及び R²⁵ は、同一又は異なって置換基を表す。r は、R²⁴ の個数を表し、0～4 の整数である。s は、R²⁵ の個数を表し、0～4 の整数である。R²⁴ 及び R²⁵ が複数の場合、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

【0127】

上記連結基としては、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基や、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH- 等の 2 価の結合、又は、それらの組合せが挙げられる。

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

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

【0128】

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

【0129】

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

【0130】

10

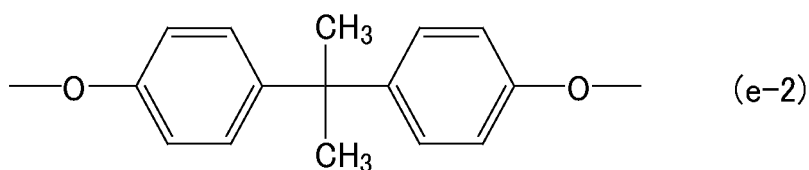
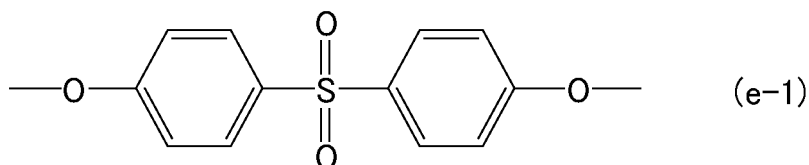
20

30

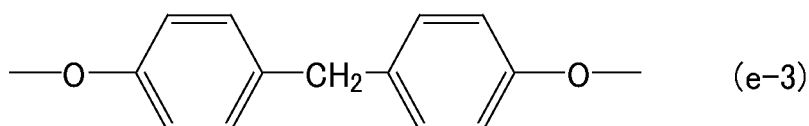
40

50

【化 1 7】



10



【0 1 3 1】

上記アルカリ可溶性樹脂が上記構成単位（E）を有する場合、上記構成単位（E）の含有割合は、全構成単位 100 モル％に対して 0.1～10 モル％であることが好ましく、0.2～5 モル％であることがより好ましく、0.5～2 モル％であることが更に好ましい。

20

【0 1 3 2】

上記アルカリ可溶性樹脂は、エポキシ当量が 10000 g／当量以下である。エポキシ当量が 10000 g／当量以下であることにより、上記アルカリ可溶性樹脂の硬化性を向上させることができる。上記アルカリ可溶性樹脂のエポキシ当量は 9000 g／当量以下であることが好ましく、8000 g／当量以下であることがより好ましく、7000 g／当量以下であることが更に好ましく、5000 g／当量以下であることがより更に好ましく、4000 g／当量以下であることが特に好ましく、3500 g／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、400 g／当量以上であることが好ましく、600 g／当量以上であることがより好ましく、800 g／当量以上であることが更に好ましい。

30

上記エポキシ当量は、JIS K 7236：2001 に準拠する方法で求めることができ、また、樹脂固形分の質量（g）を樹脂中に含まれるエポキシ基のモル数（mol）で除することにより求めることができる。

【0 1 3 3】

上記アルカリ可溶性樹脂の酸価は、30～140 mg KOH／g であることが好ましい。上記アルカリ可溶性樹脂の酸価は、現像性が良好である点で、50～120 mg KOH／g であることがより好ましく、55～80 mg KOH／g であることが更に好ましい。上記酸価は、水酸化カリウム（KOH）溶液を用いた中和滴定法により測定して得られる値であり、樹脂固形分 1 g あたりの酸価である。

40

【0 1 3 4】

上記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、1000～100000 であることが好ましい。上記アルカリ可溶性樹脂の重量平均分子量は、低温硬化性が良好である点で、2000～50000 であることがより好ましく、3000～20000 であることが更に好ましく、3500～15000 であることが更に好ましく、4000～10000 であることが特に好ましい。

上記重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC）により、実施例に記載の方法で測定して得られる値である。

50

【0135】

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

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

【0136】

上記アルカリ可溶性樹脂は、側鎖に重合性二重結合を有していてもよい。側鎖に重合性二重結合を有することにより、上記アルカリ可溶性樹脂の硬化性を向上させることができる。上記重合性二重結合としては、例えば、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、メタリル基等が挙げられる。なかでも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

10

【0137】

上記アルカリ可溶性樹脂が側鎖に重合性二重結合を有する場合、上記アルカリ可溶性樹脂の二重結合当量は、 $330\sim5000\text{ g/当量}$ であることが好ましい。上記二重結合当量は、上記アルカリ可溶性樹脂の硬化性が更に向上する点で、 $400\sim2000\text{ g/当量}$ であることがより好ましく、 $700\sim1500\text{ g/当量}$ であることが更に好ましい。

ここでの二重結合とはラジカル重合性をもつ二重結合を表す。すなわち、（メタ）アクリロイル基に代表される重合性二重結合であり、例えば、水酸基に対しテトラヒドロ無水フタル酸を付加することによって生じるような二重結合は、反応性を持たないため二重結合当量としては計算に含めない。

20

【0138】

上記二重結合当量は、上記アルカリ可溶性樹脂の二重結合 1 mol あたりのアルカリ可溶性樹脂溶液の固形分の質量である。上記アルカリ可溶性樹脂溶液の固形分の質量とは、上記アルカリ可溶性樹脂を構成する単量体成分の質量である。上記二重結合当量は、アルカリ可溶性樹脂溶液のアルカリ可溶性樹脂固形分の質量（ g ）をアルカリ可溶性樹脂の二重結合量（ mol ）で除することにより、求めることができる。また、JIS-K0070：1992に記載のよう素価の試験方法に準拠して、アルカリ可溶性樹脂 1 g 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。

【0139】

2. アルカリ可溶性樹脂の製造方法

30

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

（1）1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に芳香族基含有酸化合物を反応させる工程

（2）上記工程（1）で得られた反応物に酸無水物を付加反応させる工程

このような上記工程（1）及び（2）を含むアルカリ可溶性樹脂の製造方法もまた、本発明の一つである。上記アルカリ可溶性樹脂は、エポキシ基含有アルカリ可溶性樹脂であることが好ましい。

以下に、各工程について説明する。

40

【0140】

工程（1）

本発明のアルカリ可溶性樹脂の製造方法は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂に芳香族基含有酸化合物を反応させる工程を有する。

1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂としては、特に限定されず、公知の芳香族系エポキシ樹脂が挙げられる。上記エポキシ樹脂は、1種又は2種以上含んでもよい。

【0141】

上記芳香族系エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂

50

脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂、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、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニルエタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール付加反応型エポキシ樹脂、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトール-フェノール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール-クレゾール共縮ノボラック型エポキシ樹脂、芳香族炭化水素ホルムアルデヒド樹脂変性フェノール樹脂型エポキシ樹脂、及びビフェニルノボラック型エポキシ樹脂が挙げられる。なかでも、上記芳香族系エポキシ樹脂としては、現像性が良好である点で、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

これらのエポキシ樹脂は、ハロゲン原子、アルキル基、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、シアノ基等の置換基を有していてもよい。

10

【0142】

上記エポキシ樹脂は、市販品を用いることができる。例えば、上記クレゾールノボラック型エポキシ樹脂の市販品としては、YDCN-704A、YDCN-700-10、YDCN-700-7、YDCN-700-5、YDCN-700-3（いずれも新日鉄住金化学社製）、NC-3100、BC-3000-L、NC-3000、NC-3000-H、NC-3000-FH-75M、NC-2000-L、XD-1000-2L、XD-1000、XD-1000-H、NC-7000-L、NC-7300-L、EPPN-201、RE-305、RE-306、RE-3055、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、FAE-2500、GTR-1800、EOCH-1025、EOCN-1035、EOCN-1045、EOCN-100 series（いずれも日本化薬社製）等が挙げられる。

20

【0143】

上記芳香族基含有酸化合物としては、芳香族基と酸性基を有する化合物が挙げられる。上記芳香族基としては、上述した芳香環構造を有する基が挙げられ、単環芳香族炭化水素基、単環芳香族複素環基、多環の芳香族基が挙げられる。なかでも、上述した芳香族基が好ましく、フェニル基が好ましい。

【0144】

上記酸性基としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、メルカプト基等が挙げられ、なかでも、フェノール性水酸基、メルカプト基を有する化合物が好ましい。

30

【0145】

上記芳香族基含有酸化合物としては、例えば、フェニルフェノール、トルエンチオール、ベンゼンチオール等が挙げられる。なかでも、高い屈折率と高速現像性を両立可能である点で、ベンゼンチオールが好ましい。これらは1種のみ使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

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

40

【0146】

上記エポキシ樹脂に上記芳香族基含有酸化合物を反応させる場合、上記芳香族基含有酸化合物の添加量は、上記エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対し、芳香族基含有酸化合物中の酸基が0.1～0.99モルとなるように仕込んで反応させることが好ましく、0.1～0.95モルがより好ましく、0.5～0.9モルが更に好ましい。

【0147】

上記工程（1）の反応は、反応槽を窒素等の不活性ガスで置換し酸素濃度を低くして行うことにより、反応速度を速くすることができる。反応槽の酸素濃度は、1体積%以下であることが好ましく、0.5体積%以下であることがより好ましく、0.3体積%以下であることが更に好ましい。反応溶液中の酸素濃度を低くするために、溶液を窒素等の不活性

50

ガスでバブリングすることも好ましい。

【0148】

上記芳香族基含有酸化合物の添加は、一括で添加しても、分割又は逐次添加してもよいが、副反応を抑制することができる点で、分割又は逐次添加が好ましい。

【0149】

上記工程（１）の反応においては、触媒を使用してもよい。上記触媒としては、例えば、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。これらは１種のみ使用してもよいし、２種以上を組み合わせ使用してもよい。なかでも、エポキシ同士の副反応を抑制できる点で、トリフェニルホスフィンが好ましい。

10

【0150】

上記触媒の使用量は、特に限定されないが、上記エポキシ樹脂１００質量部に対して、０．００１～１０質量部であることが好ましく、０．０１～０．５質量部であることがより好ましく、０．１～１質量部であることが更に好ましい。

【0151】

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

20

【0152】

反応温度としては、特に限定されないが、０～２００℃が好ましく、５０～１５０℃がより好ましく、６０～１２０℃が更に好ましく、６５～１２０℃がより更に好ましい。

反応時間としては、０．１～２０時間が好ましく、１～１５時間がより好ましく、２～１２時間が更に好ましく、２～１０時間がより更に好ましく、２～５時間が特に好ましい。

【0153】

30

工程（２）

上記工程（１）で得られた反応物に酸無水物を反応させる工程を含む。

上記工程（１）では、エポキシ基と、芳香族基含有酸化合物の酸基とが反応することにより、エポキシ基が開環して、上記芳香族基含有酸化合物が付加され、水酸基が生成する。

工程（２）では、この水酸基と、酸無水物の酸基とが反応して、酸無水物が付加される。また、上記芳香族基含有酸化合物が水酸基を有する場合、当該水酸基にも酸無水物を付加することができる。

【0154】

上記酸無水物としては、例えば、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等の二塩基性酸無水物；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等が挙げられる。なかでも、分子量が小さくエポキシ当量を下げられ、硬化性が良好である点で、無水コハク酸が好ましい。

40

【0155】

上記酸無水物の添加量は、上記工程（１）で得られた反応物１モルに対して、０．０５～０．９モルであることが好ましく、０．２～０．８モルであることがより好ましく、０．

50

4～0.6モルであることが更に好ましく、0.3～0.6モルであることがより更に好ましい。

【0156】

上記工程（2）において反応させる際、触媒を使用してもよい。当該反応において使用する触媒としては、上述した工程（1）で使用する触媒と同様のものが挙げられる。

特にトリフェニルホスフィン触媒として用いることが好ましい。中でも反応は固形分50%以上で反応させる手法を用いると、エポキシと酸基の副反応を抑制することができる。

【0157】

上記工程（2）の反応温度は、特に限定されないが、30～120℃であることが好ましく、40～80℃であることがより好ましく、50～70℃であることが更に好ましい。

上記工程（2）の反応時間は、特に限定されないが、0.5～30時間であることが好ましく、1～20時間であることがより好ましく、3～15時間であることが更に好ましい。

【0158】

また本反応の最後に、後述するプロトン性極性溶媒を添加することも好ましい。残存する酸無水物を開環させることにより、樹脂の酸価低下を抑制でき保存安定性が良好となる。また添加されたプロトン性極性溶媒は、酸基をプロトン化でき、保存中のエポキシと酸の反応を抑制できる。

【0159】

上記アルカリ可溶性樹脂の製造方法は、上述した工程（1）及び（2）によって製造することができる。上記工程（1）により、上記構成単位（B）が形成され、上記工程（2）により、上記構成単位（C）が形成される。

【0160】

また、上記アルカリ可溶性樹脂が上記構成単位（D）を有する場合は、例えば、上記工程（1）において、芳香族基含有酸化合物とともに、芳香族基非含有酸化合物を添加して反応させる方法が挙げられる。

【0161】

上記芳香族基非含有酸化合物としては、芳香族基を含まず、かつ、少なくともエポキシ基と反応する酸基を有する化合物が挙げられ、当該酸基と重合性二重結合を有する化合物や、当該酸基と、酸無水物基と反応しうる基とを有する化合物や、プロピオン酸、酢酸、酪酸、デカン酸、2-エチルヘキシルカルボン酸等が挙げられる。これらの化合物は、アルカリ可溶性樹脂の二重結合当量やエポキシ当量、ガラス転移温度等を調整することができる。

【0162】

上記芳香族基非含有酸化合物として、上記酸基と重合性二重結合を有する化合物を使用した場合、例えば、上記一般式（d1）で表される構成単位（D1）のような末端に重合性二重結合を有する構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

【0163】

上記酸基と重合性二重結合を有する化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸等が挙げられる。

【0164】

上記芳香族基非含有酸化合物として、上記酸基と、酸無水物基と反応しうる基とを有する化合物を使用した場合、次いで、上記工程（2）を経ることで、上記一般式（d2）で表される構成単位（D2）のような末端に酸基を有する構成単位を有するアルカリ可溶性樹脂を得ることができる。

【0165】

酸無水物基と反応しうる基としては、メルカプト基、水酸基が挙げられ、上記酸基と、酸無水物基と反応しうる基とを有する化合物としては、例えば、3-メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、2

10

20

30

40

50

ーヒドロキシプロピオン酸、ジメチロールプロピオン酸、グリコール酸等が挙げられる。

【0166】

また、上記アルカリ可溶性樹脂が上記構成単位（E）を有する場合は、例えば、上記工程（1）の前に、予め上記エポキシ樹脂と上記構成単位（E）を導入しうる化合物とを反応させることにより、上記エポキシ樹脂を鎖延長させておき、鎖延長したエポキシ樹脂を、上記工程（1）に供することで、上記構成単位（E）を有するアルカリ可溶性樹脂を製造することができる。

【0167】

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

10

【0168】

上記反応においては、反応触媒を使用してもよい。当該反応において使用する反応触媒としては、上述した工程（1）や工程（2）で使用する触媒と同様のものが挙げられる。

【0169】

また、側鎖に重合性二重結合を有するアルカリ可溶性樹脂を製造する場合は、上記工程（1）において、芳香族基含有酸化合物と共に又は別途、酸基と重合性二重結合を有する化合物を反応させるとよい。エポキシ樹脂のエポキシ基と酸基とが反応して、アルカリ可溶性樹脂の側鎖に重合性二重結合を導入することができる。

上記酸基と重合性二重結合を有する化合物としては、例えば、上述した（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸以外に、ビニル安息香酸等の不飽和モノカルボン酸類が好ましく挙げられるが、（メタ）アクリル酸が好ましい。

20

【0170】

上記アルカリ可溶性樹脂の製造方法は、上述した反応工程以外に、他の工程を含んでもよい。上記他の工程としては、例えば、熟成工程、中和工程、希釈工程、乾燥工程、濃縮工程、精製工程等が挙げられる。これらの工程は、公知の方法により行うことができる。

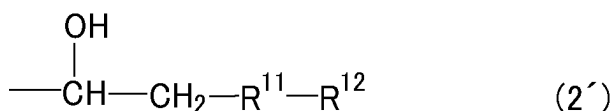
【0171】

上記アルカリ可溶性樹脂の製造方法は、上述の工程（1）及び工程（2）を含むものであるが、上記工程（1）で得られる反応物（中間体）として、好ましくは、下記式（1）で表される構造、及び、下記式（2'）で表される芳香環含有構造を有し、エポキシ当量が9000g／当量以下である樹脂が挙げられる。

30

【0172】

【化18】



40

【0173】

（式（2'）中、 R^{11} 及び R^{12} は、上記式（x）と同じである。）

当該樹脂を配合することにより、組成物の屈折率を高め、熱架橋性を付与することができる。このような樹脂も、本発明の一つである。

【0174】

上記樹脂のエポキシ当量は、5000g／当量以下であることが好ましく、硬化性と貯蔵安定性のバランスの観点で、300～3000g／当量であることがより好ましく、400～1000g／当量であることが更に好ましい。エポキシ当量は、上述した方法で求めることができる。

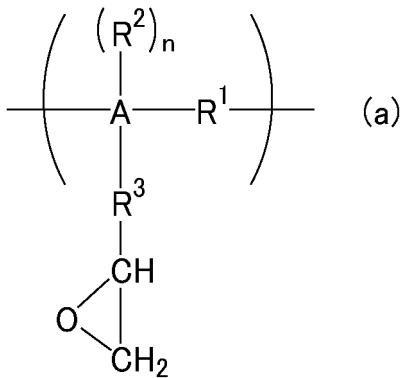
50

【 0 1 7 5 】

上記樹脂は、より好ましくは、下記式（a）で表される構成単位（A）、下記式（b'）で表される構成単位（B'）、及び、下記式（c'）で表される構成単位（C'）を有する。

【 0 1 7 6 】

【化 1 9】

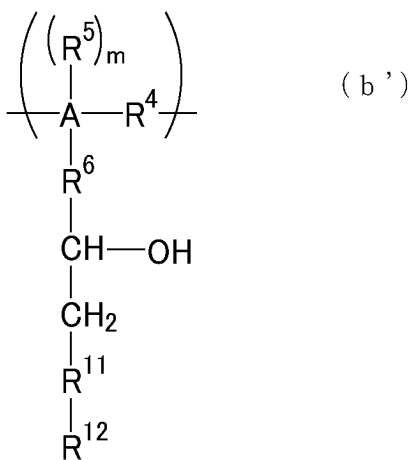


10

（式中、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 及びnは、上記と同じである。）

【 0 1 7 7 】

【化 2 0】



20

30

【 0 1 7 8 】

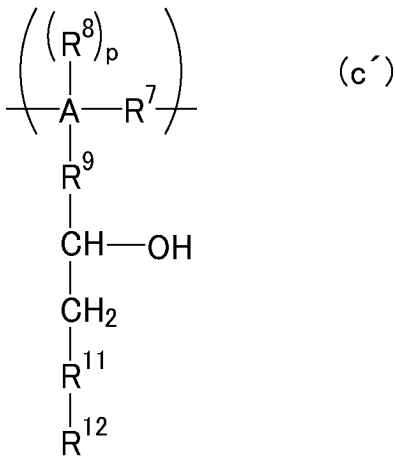
（式中、A、 R^4 、 R^5 、 R^6 及びmは、式（b）と同じである。 R^{11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^{11} が、酸素原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数12以上の芳香環を有する芳香族基を表す。 R^{11} が、硫黄原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数3以上の芳香環を有する芳香族基を表す。）

【 0 1 7 9 】

40

50

【化 2 1】



10

【0180】

(式中、A、 R^7 、 R^8 、 R^9 及びpは、式(c)と同じである。 R^{11} は、酸素原子又は硫黄原子を表す。 R^{11} が、酸素原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数12以上の芳香環を有する芳香族基を表す。 R^{11} が、硫黄原子である場合、 R^{12} は、置換基を有していてもよい炭素数3以上の芳香環を有する芳香族基を表す。)

20

【0181】

式中、 R^{11} は、硫黄原子であることが好ましい。

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

上記樹脂は、更に、上述した一般式(d)において R^{17} が水酸基である構成単位(D')や構成単位(E)を有していてもよい。

【0182】

3. 感光性樹脂組成物

本発明のアルカリ可溶性樹脂と、重合性化合物と、光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物もまた本発明の一つである。本発明の感光性樹脂組成物は、上述したアルカリ可溶性樹脂を含むので、低温硬化性に優れ、高屈折率である硬化物を与えることができる。

30

【0183】

上記アルカリ可溶性樹脂の含有量は、上記感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対して、5～90質量%であることが好ましく、10～75質量%であることがより好ましく、15～70質量%であることが更に好ましい。

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や硬化触媒を除く成分)の総量を意味する。

【0184】

(重合性化合物)

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

40

【0185】

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。

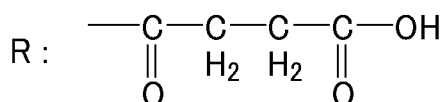
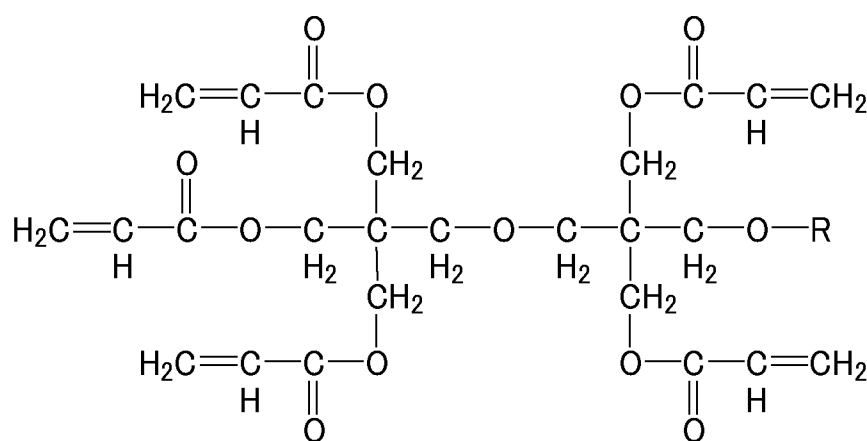
【0186】

50

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

【化 2 2】



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；

50

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

10

【0191】

(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；

20

【0192】

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

30

【0193】

(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。

40

【0194】

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

上記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、

50

2000以下が好ましい。

【0195】

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

10

【0196】

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

【0197】

（光重合開始剤）

上記光重合開始剤の具体例としては、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（「IRGACURE 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)-ブタン-1-オン（「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；ビイミダゾール系化合物；チタノセン系化合物；安息香酸エステル系化合物；アクリジン系化合物等；ホスフィンオキシド系化合物；等が挙げられる。なかでも、アミノケトン系化合物、オキシムエステル系化合物が好ましい。上記光重合開始剤は、1種のみ使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

20

30

40

【0198】

上記光重合開始剤の含有量は、上記感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対して

50

、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。

【0199】

(酸化合物)

上記感光性樹脂組成物は、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。上記酸化合物を含むことにより、上記感光性樹脂組成物の保存安定性を向上させることができる。

【0200】

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。

10

pK_a の値は、例えば、化学便覧、基礎編ⅠⅡ(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。

【0201】

上記酸解離定数 pK_a 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、ジブロピル亜硫酸、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、ジブロピル硫酸、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、 α -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、リン酸が好ましい。

20

【0202】

(リン酸誘導体)

上記感光性樹脂組成物は、更に、リン酸誘導体含んでいてもよい。リン酸誘導体を含むことにより、上記感光性樹脂組成物の保存安定性を向上することができる。

30

【0203】

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。

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。

40

【0204】

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рил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；モノアリールホスフェート；ジアリールホス

50

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ールホスフェート；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。

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ー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ールホスフィン酸等が挙げられる。

10

【０２０５】

なかでも、上記リン酸エステルとしては、上記重合性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を含む感光性樹脂組成物の硬化時に、上記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。

上記リン酸エステルは、重合性二重結合を２個又は３個以上含むことが好ましい。

【０２０６】

本発明では、上記重合性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。

20

【０２０７】

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しうる。

30

【０２０８】

上記リン酸誘導体は、上述した pK_a が４．２以下である酸化合物であってもよい。すなわち、本発明の感光性樹脂組成物は、保存安定性や相溶性の観点で、 pK_a が４．２以下である酸化合物又はリン酸誘導体を含むことが好ましく、 pK_a が４．２以下であるリン酸誘導体を含むことがより好ましい。

【０２０９】

上記酸化合物と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、感光性樹脂組成物の固形分総量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、上記含有量は、上記酸化合物とリン酸誘導体を併用する場合は、上記酸化合物とリン酸誘導体の合計量である。

40

【０２１０】

上記酸化合物とリン酸誘導体の含有量は、感光性樹脂組成物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。なお、上記含有量は、上記酸化合物とリン酸誘導体を併用する場合は、上記酸化合物とリン酸誘導体の合計量である。

【０２１１】

（プロトン性極性溶媒）

また、上記感光性樹脂組成物は、プロトン性極性溶媒を含むことが好ましい。プロトン性

50

極性溶媒を含むことにより、保存安定性が向上しうる。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。

【0212】

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。

【0213】

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。

10

【0214】

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；

20

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-ヘブタノール、3-ヘブタノール、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；

30

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。

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。

【0215】

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。

40

【0216】

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。

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。

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。

【0217】

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

50

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。

【0218】

上記プロトン性極性溶媒の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分総量100質量%に対して、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、感光性樹脂組成物における濃度調整を容易にする点で、感光性樹脂組成物の固形分総量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。

【0219】

(他の溶媒)

また、上記感光性樹脂組成物は、上記プロトン性極性溶媒以外に、水素結合可能な他の溶媒を更に含むことが安定性の点で好ましい。上記他の溶媒としては、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド等が挙げられる。

【0220】

また、濃度調整する溶媒として、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート等のエステル類；トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素類；クロロホルム；ジメチルスルホキシド；等を含んでいてもよい。

【0221】

上記他の溶媒を含む場合、上記プロトン性極性溶媒の含有量は、上記プロトン性極性溶媒と上記他の溶媒の合計量100質量%に対し、5～99質量%であることが好ましく、10～90質量%であることがより好ましく、20～80質量%であることが更に好ましい。

【0222】

(多官能チオール化合物)

上記感光性樹脂組成物は、更に、多官能チオール化合物を含んでいてもよい。側鎖に重合性二重結合を含む上記アルカリ可溶性樹脂と、多官能チオール化合物とを含むと、露光又は加熱時にエンチオール反応が併発し、架橋密度が向上しうる。特に樹脂中にアクリレート性の二重結合が存在する場合、良好にエンチオール反応が進行する。

【0223】

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

【0224】

上記多官能チオール化合物としては、例えば、ブタンジオールビスチオプロピオネート、エチレングリコールビスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(カレンズPE-1)、1,4-ビス(3-メルカプトブチリルオキシ)ブタン(カレンズBD-1)、1,3,5-トリス(3-メルカプトブチリルオキシエチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン(カレンズNR-1)等のメルカプトプロピオン酸誘導体が挙げられる。なお、上記多官能チオール化合物としては、分子内に水酸基及び／又は芳香環を有しない化合物が好ましい。

【0225】

上記多官能チオール化合物の市販品を用いることもでき、例えば、花王株式会社製「チオカルコール20」、昭和電工株式会社製「カレンズMT PE1」、「カレンズMT B

10

20

30

40

50

D1」、「カレンズMT NR1」、「TPMB」、「TEMB」、SC有機化学株式会社製「TMMP」、「TEMPIC」、「PEMP」、「EGMP-4」、「DPMP」、「TMMP II-20P」、「PEMP II-20P」等が挙げられる。

【0226】

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

【0227】

(金属酸化物粒子)

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

10

【0228】

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

20

【0229】

上記金属酸化物は、単一金属の酸化物であってもよいし、2種以上の酸化物の固溶体であってもよいし、あるいは複合酸化物であってもよい。単一金属酸化物としては、例えば、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化チタン(TiO_2)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化インジウム(In_2O_3)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、酸化ランタン(La_2O_3)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化セリウム(CeO_2)、酸化マグネシウム(MgO)、酸化ケイ素(SiO_2)等が挙げられる。2種以上の酸化物の固溶体としては、例えば、ITO、ATO等が挙げられる。複合酸化物としては、例えば、チタン酸バリウム($BaTiO_3$)、灰チタン石($CaTiO_3$)、スピネル($MgAl_2O_4$)等が挙げられる。なかでも、高屈折率と高比誘電率又は高硬度の硬化物を提供し得る点で、二酸化ジルコニウム粒子(ZrO_2 粒子)及び／又は二酸化ケイ素粒子(SiO_2 粒子)が好ましい。

30

【0230】

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

40

【0231】

上記表面修飾剤としては、例えば、有機酸、カップリング剤、界面活性剤等を挙げることができる。表面修飾剤は1種のみ使用してもよいし、2種以上使用してもよい。

【0232】

上記有機酸としては、炭素数5以上のカルボン酸(カルボキシル基を有する化合物)が好ましく挙げられ、具体例としては、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、2-エチルヘキサン酸、2-メチルヘプタン酸、4-メチルオクタン酸、サリチル酸、ナフテン酸、デカン酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、2-アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、アクリル酸

50

、メタクリル酸、２－アクリロイロキシエチルコハク酸、２－メタクリロイロキシエチルコハク酸等のＣ３－９脂肪族ジカルボン酸の（メタ）アクリロイロキシＣ１－６アルキルアルコールによるハーフエステル類；２－アクリロイロキシエチルフタル酸、２－メタクリロイロキシエチルフタル酸等のＣ８－１４芳香族ジカルボン酸の（メタ）アクリロイロキシＣ１－６アルキルアルコールによるハーフエステル類等が挙げられる。

【０２３３】

上記カップリング剤としては、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤等が挙げられる。

上記シランカップリング剤としては、例えば、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン等の（メタ）アクリロイルオキシ系シランカップリング剤；ジエトキシ（グリシディルオキシプロピル）メチルシラン、２－（３，４エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－グリシジプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ系シランカップリング剤；Ｎ－２（アミノエチル）３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２（アミノエチル）３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ系シランカップリング剤等が挙げられる。

【０２３４】

上記チタネート系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリ（ドデシル）ベンゼンスルホニルチタネート等が挙げられる。

【０２３５】

上記アルミネート系カップリング剤としては、例えば、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【０２３６】

上記界面活性剤としては、陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両性イオン界面活性剤等のイオン性界面活性剤、又は、非イオン系界面活性剤が挙げられる。

【０２３７】

上記陰イオン系界面活性剤としては、例えば、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム等の脂肪酸ナトリウム、脂肪酸カリウム、脂肪酸エステルスルホン酸ナトリウム等の脂肪酸系界面活性剤；アルキルリン酸、アルキルリン酸エステル、アルキルリン酸エステルナトリウム等のリン酸系界面活性剤；アルファオレインスルホン酸ナトリウム等のオレフィン系界面活性剤；アルキル硫酸ナトリウム等のアルコール系界面活性剤；アルキルベンゼン系界面活性剤等が挙げられる。

【０２３８】

上記陽イオン系界面活性剤としては、例えば、塩化アルキルメチルアンモニウム、塩化アルキルジメチルアンモニウム、塩化アルキルトリメチルアンモニウム、塩化アルキルジメチルベンジルアンモニウム等が挙げられる。

【０２３９】

上記両性イオン界面活性剤としては、例えば、アルキルアミノカルボン酸塩等のカルボン酸系、フォスフォベタイン等のリン酸エステル系界面活性剤が挙げられる。

【０２４０】

上記非イオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラノリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の脂肪酸系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル；脂肪酸アルカノールアミド；有機リン酸エステル、アルキルリン酸エステル、リン酸ポリエステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルリン酸エステルなどのリン酸系界面活性剤等が挙げられる。

【０２４１】

上記金属酸化物粒子と表面修飾剤との混合は、溶媒中で行うとよい。上記混合時に使用する溶媒（分散媒）としては、特に限定されないが、例えば、水；メタノール、エタノール

10

20

30

40

50

、プロパノール、2-プロパノール（IPA）、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等のアルコール類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸プロピル、酢酸イソブチル、酢酸ブチル、酢酸イソペンチル、酢酸ペンチル、酢酸シクロヘキシル、エチレングリコールモノアセテート等のエステル類；エチレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類；ジエチルエーテル、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ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ブチルメチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、ジプロピルケトン、メチルペンチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン類；トルエン等の1種又は2種以上の溶媒が挙げられる。

10

【0242】

上記金属酸化物粒子と上記表面修飾剤との混合割合は、特に限定されず、公知の方法から適宜設定することができる。例えば、上記表面修飾剤として（シラン）カップリング剤を使用する場合、上記（シラン）カップリング剤の使用量は、上記金属酸化物粒子100質量部に対して、0.01～100質量部であることが好ましく、1～70質量部であることがより好ましく、1～40質量部であることが更に好ましい。

【0243】

上記金属酸化物粒子と上記表面修飾剤とを溶媒中で混合する場合の混合時間や温度については、公知の方法から適宜選択するとよい。また、混合の後、必要に応じて加熱等することにより反応させてもよい。

20

【0244】

上記水存在下で水熱反応を行う方法としては、例えば、水存在下で、水熱反応により金属酸化物を生成する化合物を加熱する方法が挙げられる。

【0245】

上記水熱反応により金属酸化物を生成する化合物の具体例としては、例えば、ジルコニウムを含む化合物の例では、水酸化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニル、オキシ酢酸ジルコニル、オキシ硝酸ジルコニル、硫酸ジルコニウム、オクタン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム、オレイン酸酸化ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、ステアリン酸酸化ジルコニウム、ラウリン酸酸化ジルコニウム、テトラブトキシジルコニウム等のジルコニウムアルコキサイド等が挙げられる。また、チタンを含む化合物の例では、水酸化チタン、塩化チタン、オキシ塩化チタン、オキシ酢酸チタン、オキシ硝酸チタン、硫酸チタン、オクタン酸チタン、オレイン酸酸化チタン、酢酸チタン、ステアリン酸酸化チタン、ラウリン酸酸化チタン、テトラブトキシチタン（例えば、テトラ-n-ブトキシチタン）等のチタンアルコキサイド等が挙げられる。上記水熱反応における、水の使用量、反応温度、反応時間等の反応条件は、特に限定されず、公知の方法から適宜選択することができる。

30

【0246】

上記水熱反応より得られた金属酸化物粒子は、更に、上述した表面修飾剤で表面処理されていてもよい。

40

【0247】

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

【0248】

上記金属酸化物粒子の数平均一次粒子径は、好ましくは30nm未満であり、より好ましくは1～25nmであり、更に好ましくは3～20nmであり、より更に好ましくは5～20nmであり、特に好ましくは5～15nmである。

上記数平均一次粒子径は、金属酸化物粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）、電界放射型透

50

過電子顕微鏡（F E - T E M）、電界放射型走査電子顕微鏡（F E - S E M）などで拡大観察し、無作為に100個の粒子を選択してその長軸方向の長さを測定し、その算術平均を求めることで決定することができる。

【0249】

上記金属酸化物粒子の屈折率は、好ましくは1.70～2.70であり、より好ましくは1.90～2.70である。

【0250】

上記金属酸化物粒子の比表面積は、好ましくは10～400m²/gであり、より好ましくは20～200m²/gであり、更に好ましくは30～150m²/gである。

【0251】

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

【0252】

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

【0253】

（感光性樹脂組成物の調製）

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もよい。

【0254】

また、上述した工程（1）の反応物（中間体）の樹脂、アルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、及び、光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物（感光性樹脂組成物（x）とも称する。）も本発明の一つである。このような感光性樹脂組成物は、熱架橋性を有し、高屈折率の硬化物を与えることができる。

【0255】

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

【0256】

上記感光性樹脂組成物（x）に含まれる重合性化合物、及び、光重合開始剤としては、上述したものと同様のものが挙げられる。

これらの各成分の含有量は、上述したものと同一であってよい。

【0257】

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

【0258】

4. 硬化物

本発明の感光性樹脂組成物（上記感光性樹脂組成物（x）を含む。）を使用して硬化物を

10

20

30

40

50

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、上記感光性樹脂組成物を基材上に塗布、又は、成形したものを、加熱、又は、紫外線等の活性エネルギー線の照射、あるいはこれらの組み合わせにより硬化させて硬化物を得る方法が挙げられる。

【0259】

上記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膜を形成する工程（１）、形成された塗膜に光照射する工程（２）、及び、光照射した塗膜を加熱する工程（３）を含む方法が好ましく挙げられる。

【0260】

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。

10

【0261】

上記工程（１）において、上記感光性樹脂組成物を塗布して塗膜を形成する方法としては、特に制限されず、スピン塗布、スリット塗布、ロール塗布、流延塗布等の公知の方法で行うことができる。

【0262】

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膜を形成することが好ましい。上記乾燥は、公知の方法で行うことができ、例えば、ホットプレート、ＩＲオープン、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。

20

【0263】

上記工程（２）において、形成された塗膜に光照射する方法としては、特に制限されず、公知の方法で行うことができる。光照射に使用される活性光線の光源としては、例えば、キセノンランプ、ハロゲンランプ、タングステンランプ、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、中圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、蛍光ランプ等のランプ光源、アルゴンイオンレーザー、ＹＡＧレーザー、エキシマレーザー、窒素レーザー、ヘリウムカドミニウムレーザー、半導体レーザー等のレーザー光源等が挙げられる。

【0264】

上記塗膜に光照射する場合、フォトマスクを介して光照射を行ってもよい。フォトマスクとして、目的とするパターンに応じて遮光部が形成されたマスクを用いるとよい。フォトマスクを介して光照射を行った後、現像液によって現像処理し、未照射部分を除去する工程を有していてもよい。光照射により、照射部分は硬化し、硬化物は現像液に対して不溶化又は難溶化される。一方、未照射部分は現像液に溶解するので、現像処理により除去され、パターン化された硬化膜を得ることができる。現像処理は、通常、１０～５０℃の現像温度で、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等の方法で行うことができる。

30

【0265】

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

40

【0266】

上記工程（３）においては、塗膜を１２０℃以下で加熱することが好ましい。本発明の感光性樹脂組成物は低温硬化性に優れるので、１２０℃以下の硬化温度でも、硬化反応が進行し、硬化膜を生成することができる。加熱温度は、１５０℃以下であることが好ましく、１００℃以下であることがより好ましい。加熱温度の下限としては、硬化性が維持できる点で、７０℃以上であることが好ましく、８０℃以上であることがより好ましい。

【0267】

50

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

【0268】

上記製造方法により得られる硬化物が硬化膜である場合、その膜厚は、保護膜としての特性を十分に発揮できる点で、0.1～50 μ mであることが好ましく、0.5～40 μ mであることがより好ましく、1～30 μ mであることが更に好ましい。

【0269】

上記製造方法により得られる硬化物は、屈折率が1.55以上であることが好ましく、1.60以上であることがより好ましく、1.62以上であることが更に好ましい。

10

上記屈折率は、JIS K 0062-1992に準拠した方法により測定して求めることができ、具体的には、後述する実施例に記載の方法により求めることができる。

このような上記感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物もまた、本発明の一つである。

【0270】

5. 用途

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

【0271】

本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、光学材料用として好適に使用され、レジスト用であることが好ましい。本発明の感光性樹脂組成物は、ネガ型用としてもポジ型用としても好適に使用することができる。

20

【0272】

本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物の用途の具体例としては、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。

【0273】

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

30

【0274】

本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物はまた、高屈折率の硬化物を与えることができるので、高屈折率が要求される用途に好適に用いることができる。また、本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、現像速度が速く、現像性が要求される用途にも好適に用いることができる。

【0275】

高屈折率である本発明のアルカリ可溶性樹脂及びアルカリ可溶性樹脂組成物は、例えば、磁気記録材料、触媒材料、紫外線吸収材料、歯科材料、コンタクトレンズ、眼内レンズ、眼鏡用高屈折レンズ、光学的コンピューティング、光記憶媒体、反射防止膜、コンフォーマルコーティング、マイクロレンズアレイ、自動車用トップコート、塗料、コーティング剤、頭髮用化粧品、勾配屈折率光学部品及び動的勾配屈折率部品、ナノインプリント材料、光硬化プラスチック、ホログラム記録用重合性化合物、ガラスの表面コーティング材、太陽電池用透明コーティング材、プラスチックレンズ、印刷版、半導体発光素子（発光ダイオード、有機発光ダイオード、レーザダイオード）、導光路（平面及び「ファイバー」両方の幾何学的形状）、半導体素子、光拡散部材、プリズムシート、ハードコート材、光配線部材、回折格子、LED等の封止材料、感圧接着剤、CCD／CMOS等のセンサー素子やディスプレイ等の表示素子に用いられるガラス、フィルム及びシートの表面に用い

40

50

る保護膜、液晶等の画像表示部材とプラスチック製カバーパネルとの貼り合わせに用いる光硬化性樹脂（OCR）、透明電極等に使用する反射保護膜、タッチパネルのITO電極の骨見え防止のためのインデックスマッチング、アンチブロッキング層、ディスプレイの反射防止膜、半導体の層間絶縁用フィルム等の各種用途に広く適用することができる。なかでも、本発明のアルカリ可溶性樹脂及び感光性樹脂組成物は、半導体部材形成用又は光学材料用硬化性樹脂又は樹脂組成物として好適であり、特に光学材料用硬化性樹脂又は樹脂組成物として好適である。

【0276】

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

【実施例】

【0277】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味するものとする。

【0278】

本実施例で使用した各種評価方法は、下記の通りである。

【0279】

<重量平均分子量>

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

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

カラム：TSKgel SuperHZM-M（東ソー社製）

検出器：液体クロマトグラム用RI検出器

測定温度：40℃

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

試料濃度：0.05g/10cc

サンプル側流量：0.6ml/分

【0280】

<酸価>

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

なお、樹脂溶液の固形分は以下の方法で求めた。すなわち、樹脂溶液をアルミカップに約1gはかり取り、アセトン約3gを加えて溶解させた後、常温で自然乾燥させた。そして、真空乾燥機（EYELA社製、商品名：VOS-301SD）を用い、真空下140℃で1.5時間乾燥した後、デシケータ内で放冷し、質量を測定した。その質量減少量から、樹脂溶液の固形分（質量%）を計算した。

【0281】

<エポキシ当量>

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。

【0282】

<二重結合当量>

樹脂固形分の質量 (g) を樹脂の二重結合量 (mol) で除することにより求めた。

【0283】

<屈折率>

(1) 樹脂溶液

得られた樹脂溶液を、スピンコーター (ミカサ社製、1H-D7) を用いて、ガラス基板 (松浪スライドガラスS9111、松浪硝子工業社製) 上に均一に塗布した。塗布板を90℃で3分間乾燥させることにより、ガラス基板上に塗膜が形成された積層体を得た。ガラス基板の端部に付着している樹脂を除去した後、得られた積層体を、パーフェクトオープン恒温器 (エスベック社製) を用いて95℃で30分間加熱処理を行い、室温まで冷却し、塗膜膜厚0.5μmの積層体を得た。得られた積層体を測定試料とし、下記の装置を用い、測定した塗膜干渉による反射率からフレネルの式に基づいて塗膜の反射率シミュレーションを行うことで、光波長589nmにおける塗膜の屈折率の値を算出した。

装置：フィルメトリクス社製膜厚測定システムF-20。

標準ファイバーステージSS-1 (スポット径1.5mm)。

【0284】

(2) 感光性樹脂組成物

感光性樹脂組成物を、スピンコーター (ミカサ社製、1H-D7) を用いて、ガラス基板 (松浪スライドガラスS9111、松浪硝子工業社製) 上に均一に塗布した。塗布板を85℃で3分間乾燥後、高圧水銀灯を用いて100mJで露光を行い、次いで、85℃で40分間熱処理 (後硬化 (POB)) を行い、塗膜膜厚0.5μmの積層体を得た。得られた積層体を測定試料として用い、上記 (1) 樹脂溶液と同様の方法で、塗膜の屈折率の値を求めた。

【0285】

<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、100℃で3分間乾燥後、高圧水銀灯を用いて200mJで露光を行い、95℃でそれぞれ40分間熱処理 (後硬化 (POB)) を行い、膜厚2μmの硬化膜を得た。そして、その硬化膜をプロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 20gに40℃で10分間浸漬した後取り出し、硬化膜を取り出した後の浸漬液 (PGME) について、分光光度計UV3100 (島津製作所社製) で吸光度を測定した。吸光度の値が大きいほど、浸漬液中に色材が多く溶出したことを示し、感光性樹脂組成物の耐溶剤性が低いと評価した。

【0286】

<現像速度>

感光性樹脂組成物を10cm角のガラス基板にスピンコート法により塗布し、加熱処理 (90℃、3分間) した後、塗布膜から50μmの距離に30μmのラインアンドスペースの開口部を設けたフォトリソマスクを介して、2.0kWの超高圧水銀ランプを装着したUVアライナ (大日本科研社製、商品名「MA-1100」) によって、60mJ/cm² (365nm照度換算) の露光量で露光を行い、0.05%水酸化カリウム水溶液をスピン現像機にて散布し、未露光部を溶解、除去し、残った露光部を純水で10秒間水洗することにより現像することで、現像性の評価を行った。

具体的には、上記のようにフォトリソマスクを介して現像された塗布膜を、表面粗さ計 (菱化システム社製、商品名「VertScan2.0」) にて観察し、未露光部が流れるのに要した0.05%水酸化カリウム水溶液の散布時間を現像時間 (s: 秒) とした。

【0287】

<増粘率>

10

20

30

40

50

感光性樹脂組成物の粘度を、粘度計（VISCOMETER TV-22、東機産業社製）を用いて、25℃で測定した。30℃で1週間保管後に再度粘度を同様に測定し、下記式により増粘率を求めた。

増粘率（%）＝（保管後の粘度－保管前の粘度）／保管前の粘度×100

【0288】

<質量減少率の測定>

TG-DTA（熱重量－示差熱分析）装置により、空気雰囲気下、室温から800℃まで10℃／分で表面修飾された金属酸化物粒子を昇温し、該粒子の質量減少率を測定した。この質量減少率により、金属酸化物粒子を表面修飾している化合物の割合、及び金属酸化物粒子の割合を求めた。

10

【0289】

（実施例1）アルカリ可溶性樹脂A-1の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを170.1g、YDCN-704A（クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量207.8／eq、日鉄ケミカル&マテリアル製）を100.0g、トリフェニルホスフィン0.46g仕込み、加熱して115℃まで昇温した。反応槽の温度が115℃になった後、同温度を保持しながら、系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が0.5vol%以下となるまで置換し、4-フェニルフェノール（4-PP）を53.0g投入し、付加反応を行った。7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（SAH）17.1g、触媒としてトリエチルアミン0.46g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート85.1g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204.8g加え、65℃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-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。

20

得られたアルカリ可溶性樹脂A-1における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位100モル%に対して、構成単位（A）が35モル%、構成単位（B）が29モル%、構成単位（C）が36モル%である。

【0290】

（実施例2）アルカリ可溶性樹脂A-2の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを156.1g、YDCN-704A（前出）を100.0g、トリフェニルホスフィン0.42g仕込み、加熱して115℃まで昇温した。反応槽の温度が115℃になった後、同温度を保持しながら、系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が0.5vol%以下となるまで置換し、p-トルエンチオール（4-TT）を40.4g投入し、付加反応を行った。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16.3g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート78.9gを投入し70℃15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188.6g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-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。

30

得られたアルカリ可溶性樹脂A-2における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位100モル%に対して、構成単位（A）が32モル%、構成単位（B）が34モル%、構成単位（C）が34モル%である。

40

【0291】

（実施例3）アルカリ可溶性樹脂A-3の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを167.4g、YDCN-704A（前出）を100.0g、トリフェニルホスフィン0.45g仕込み、加熱して115℃まで昇温した。反応槽の温度が115℃になった後、同温度を保持しながら、系内を窒素ガスバブリング

50

ングにより酸素濃度が0.5 vol %以下となるまで置換し、4-PPを40.5 g、4-ヒドロキシフェネチルアルコール(4-HPA)を10.0 g投入し、付加反応を行った。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21.1 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90.0 g、トリエチルアミンを0.51 g投入し65℃15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206.5 g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後に、ライトエステルP-2Mを2.0 g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。

得られたアルカリ可溶性樹脂A-3における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位100モル%に対して、構成単位(A)が36モル%、構成単位(B)が21モル%、構成単位(C)が43モル%である。

10

【0292】

(実施例4) アルカリ可溶性樹脂A-4の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを200.9 g、YDCN-704A(前出)を100.0 g、アンテージW-400を0.20 g(川口化学工業株式会社製)、トリフェニルホスフィン0.20 g仕込み、酸素/窒素MIXガスを20 ml/minをバブリングしながら、加熱して115℃まで昇温した。反応槽の温度が115℃になった後、同温度を保持しながら、4-PPを21.9 g仕込み、アクリル酸(AA)12.1 gを2時間かけて滴下した。滴下終了後、トリフェニルホスフィン0.20 gを仕込み、7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20.1 g、触媒としてトリエチルアミン0.46 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158.7 gを投入し60℃15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57.1 g加え、65℃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後に、ライトエステルP-2Mを2.0 g投入し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。

20

得られたアルカリ可溶性樹脂A-4における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位100モル%に対して、構成単位(A)が32モル%、構成単位(B)が12モル%、構成単位(C)が21モル%、構成単位(D)が35モル%である。

【0293】

(実施例5) アルカリ可溶性樹脂A-5の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを159.0 g、YDCN-704A(前出)を100.0 g、トリフェニルホスフィン0.43 g仕込み、加熱して115℃まで昇温した。反応槽の温度が115℃になった後、同温度を保持しながら、系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が0.5 vol %以下となるまで置換し、4-PPを16.4 g、4-ヒドロキシフェネチルアルコール(4-HPA)を26.6 g投入し、付加反応を行った。7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24.1 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230.8 g、トリエチルアミンを0.50 g投入し60℃15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61.8 g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後に、ライトエステルP-2Mを2.0 g投入し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。

40

得られたアルカリ可溶性樹脂A-5における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位100モル%に対して、構成単位(A)が40モル%、構成単位(B)が10モル%、構成単位(C)が50モル%である。

【0294】

(実施例6) アルカリ可溶性樹脂A-6の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート151.4 g、YDCN-704A(前出)10

50

0.0 g、トリフェニルホスフィン 0.14 g を仕込み、加熱して 100℃ まで昇温した。反応槽の温度が 100℃ になった後、同温度を保持しながら、系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が 0.5 vol % 以下となるまで置換し、ベンゼンチオール (BT) を 36.2 g 投入し、付加反応を 1 時間行った。その後 115℃ に昇温し 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 16.4 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 77.5 g、トリエチルアミンを 0.46 g 投入し 65℃ 15 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 183.7 g 加え、65℃ 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後に、ライトエステル P-2M を 2.0 g 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。

10

得られたアルカリ可溶性樹脂 A-6 における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位 100 モル % に対して、構成単位 (A) が 32 モル %、構成単位 (B) が 34 モル %、構成単位 (C) が 34 モル % である。

【0295】

(実施例 7) アルカリ可溶性樹脂 A-7 の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 96.4 g、YDCN-704A (前出) 100.0 g を仕込み、加熱して 100℃ まで昇温した。反応槽の温度が 100℃ になった後 30 分間保持し、YDCN-704A を溶解させた。70℃ に降温し、系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が 0.5 vol % 以下となるまで置換し、トリフェニルホスフィン 0.11 g 仕込み、ベンゼンチオール (BT) を 44.5 g 投入し、付加反応を 5 時間行った。その後 115℃ に昇温し 1 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 15.8 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 10.8 g、トリフェニルホスフィンを 0.48 g 投入し 60℃ 12 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 274.1 g 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-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。

20

得られたアルカリ可溶性樹脂 A-7 における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位 100 モル % に対して、構成単位 (A) が 16 モル %、構成単位 (B) が 51 モル %、構成単位 (C) が 33 モル % である。

30

【0296】

(実施例 8) アルカリ可溶性樹脂 A-8 の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 146.3 g、NC-7000-L (ナフタレン含有ノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量 231.0 g/当量、日本化薬製) 100.0 g、トリフェニルホスフィン 0.13 g を仕込み、加熱して 115℃ まで昇温した。反応槽の温度が 115℃ になった後、同温度を保持しながら、系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が 0.5 vol % 以下となるまで置換し、BT を 31.6 g 投入し、付加反応を行った。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 14.4 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 72.6 g、トリエチルアミンを 0.44 g 投入し 65℃ 15 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アセテート 175.7 g 加えて希釈し、ライトエステル P-2M を 2.0 g 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。

40

得られたアルカリ可溶性樹脂 A-8 における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位 100 モル % に対して、構成単位 (A) が 34 モル %、構成単位 (B) が 33 モル %、構成単位 (C) が 33 モル % である。

【0297】

(実施例 9) 樹脂 A-9 の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレング

50

リコールモノメチルエーテルアセテート 84.5 g、YDCN-704A（前出）100.0 g を仕込み、加熱して 100℃ まで昇温した。反応槽の温度が 100℃ になった後 30 分間保持し、YDCN-704A を溶解させた。70℃ に降温し、系内を窒素ガスバブリングにより酸素濃度が 0.5 vol % 以下となるまで置換しトリフェニルホスフィン 0.19 g 仕込み、ベンゼンチオール（BT）を 26.5 g 投入し、付加反応を 5 時間行った。その後 115℃ に昇温し 1 時間反応させ反応を完結させた。その後、室温まで冷却し樹脂溶液 A-9 を得た。得られた樹脂の各種物性を表 1 に示す。

得られた樹脂 A-9 における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位 100 モル % に対して、構成単位（A）が 50 モル %、構成単位（B）が 50 モル %、構成単位（C）が 0 モル % である。

10

【0298】

（比較例 1）アルカリ可溶性樹脂 B-1 の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 170.8 g、YDCN-704A（前出）を 100.0 g、トリフェニルホスフィン 0.46 g 仕込み、加熱して 115℃ まで昇温した。反応槽の温度が 115℃ になった後、同温度を保持しながら、系内を窒素置換し、デカン酸を 53.6 g 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 17.1 g、触媒としてトリエチルアミン 0.51 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 85.3 g を投入し 60℃ 20 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 205.6 g 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 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 1 に示す。

20

得られたアルカリ可溶性樹脂 B-1 における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位 100 モル % に対して、構成単位（A）が 35 モル %、構成単位（B）が 0 モル %、構成単位（C）が 0 モル %、構成単位（D）が 65 モル % である。

【0299】

（比較例 2）アルカリ可溶性樹脂 B-2 の製造

温度計、攪拌機、ガス導入管、冷却管及び滴下槽導入口を備えた反応槽に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを 322.6 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、ビーカーにスチレン 75.0 g、メタクリル酸 25.0 g、 α -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 8.0 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、メタクリル酸グリシジル 21.5 g、トリエチルアミン 0.36 g、アンテージ W-400 を 0.18 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。

30

得られたアルカリ可溶性樹脂 B-2 における上述した各構成単位の含有割合は、全構成単位 100 モル % に対して、構成単位（A）が 0 モル %、構成単位（B）が 0 モル %、構成単位（C）が 0 モル %、構成単位（D）が 0 モル % である。

40

【0300】

実施例 1～9、及び、比較例 1～2 の樹脂の屈折率を上記の方法で測定した。結果を表 3 に示す。

【0301】

（実施例 10～30、比較例 3～6）

表 4 又は表 5 に示す配合（固形分量）で、実施例及び比較例で得られた樹脂溶液と、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートと、光重合開始剤（イルガキュア OXE-02、

50

BASF社製)と、顔料分散体1又は金属酸化物粒子と、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとを混合して、感光性樹脂組成物1～25を得た。上記顔料分散体1及び金属酸化物粒子は、下記の方法により調製した。

【0302】

(顔料分散体1の調製)

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

【0303】

(金属酸化物粒子の調製)

製造例1

(2-エチルヘキサン酸及び／又は2-エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートで被覆された被覆型酸化ジルコニウムナノ粒子(被覆型ZrO₂粒子1)の製造)

2-エチルヘキサン酸ジルコニウムミネラルスピリット溶液(782g、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム含有率44質量%、第一希元素化学工業社製)に純水(268g)を混合した。得られた混合液を、攪拌機付きオートクレーブ内に仕込み、該オートクレーブ内の雰囲気窒素ガスで置換した。その後、混合液を180℃まで加熱し、該温度で16時間保持(オートクレーブ内圧力は0.94MPa)して反応させ、酸化ジルコニウム粒子を生成した。続いて、反応後の混合液を取り出し、底部に溜まった沈殿物を濾別してアセトンで洗浄した後に、乾燥した。乾燥後の上記沈殿物(100g)をトルエン(800mL)に分散させたところ、白濁溶液となった。次に、精製工程として、定量濾紙(アドバンテック東洋社製、No.5C)にて再度濾過し、沈殿物中の粗大粒子などを除去した。更に、濾液を減圧濃縮してトルエンを除去することで白色の酸化ジルコニウムナノ粒子1(被覆型ZrO₂粒子1)を回収した。

得られた被覆型ZrO₂粒子1の結晶構造をXRD回折パターンで確認したところ、正方晶と単斜晶に帰属される回折線が検出され、回折線の強度から、正方晶と単斜晶の割合は54/46で、その粒子径(結晶子径)は5nmであった。

電子顕微鏡(日本電子 FE-TEM JEM-2100F TEM、倍率60万倍)により測定して得られた被覆型ZrO₂粒子1の平均粒子径(数平均一次粒子径)は、12nmであった。また、得られた被覆型ZrO₂粒子1を、赤外吸収スペクトルによって分析したところ、C-H由来の吸収と、COOH由来の吸収が確認できた。当該吸収は、被覆型ZrO₂粒子1において表面を被覆している2-エチルヘキサン酸及び／又は2-エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートに起因するものと考えられる。

更に上記<質量減少率の測定>に従って測定した被覆型ZrO₂粒子1の質量減少率は、12質量%であった。従って、被覆型ZrO₂粒子1において表面を被覆している2-エチルヘキサン酸及び／又は2-エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートは、被覆型ZrO₂粒子1全体の12質量%であることが分かった。

【0304】

製造例2

(2-エチルヘキサン酸及び／又は2-エチルヘキサン酸由来のカルボキシレートと2-アクリロイルオキシエチルサクシネートで被覆された酸化ジルコニウムナノ粒子(被覆型ZrO₂粒子2)の製造)

上記製造例1で得られた被覆型ZrO₂粒子1(10g)と2-アクリロイルオキシエチルサクシネート(1.5g)をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(12g、以下「PGMEA」と称する)中で均一分散するまで攪拌混合した。次いで、n-ヘキサン(36g)を添加することで分散粒子を凝集させて溶液を白濁させ、白濁液から凝集粒子を濾紙により分離した。その後、分離した凝集粒子をn-ヘキサン(36g)中に添加、10分攪拌後、凝集粒子を濾紙により分離し、得られた粒子を室温で真空乾燥することで、2-エチルヘキサン酸及び／又は2-エチルヘキサン酸由来のカルボキシレ-

10

20

30

40

50

トと 2-アクリロイルオキシエチルサクシネートで表面処理された酸化ジルコニウムナノ粒子（被覆型 ZrO_2 粒子 2）を調製した。

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

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

10

上記で得られた被覆型 ZrO_2 粒子 2（7 g）、メチルエチルケトン（3 g）、DISPERBYK-111（ビッグケミー・ジャパン社製、0.14 g）を配合し、均一攪拌することで、ジルコニア粒子分散液を得た。電子顕微鏡により測定した上記被覆型 ZrO_2 粒子 2 の数平均一次粒子径は、12 nm であった。

【0305】

得られた感光性樹脂組成物 1～12 を用いて、耐溶剤性、現像速度、増粘率を上記の方法で評価した。結果を表 4 に示す。

得られた感光性樹脂組成物 13～25 を用いて、屈折率、現像速度を上記の方法で評価した。結果を表 5 に示す。

20

【0306】

30

40

50

【表 1】

		実施例									比較例
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
樹脂No.		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	B-1
エポキシ樹脂(g)	YDCN-704A	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	-	100.0	100.0
	NC-7000-L	-	-	-	-	-	-	-	100.0	-	-
酸化合物(g)	4-PP	53.0	-	40.5	21.9	16.4	-	-	-	-	-
	4-TT	-	40.4	-	-	-	-	-	-	-	-
	4-HPA	-	-	10.0	-	26.6	-	-	-	-	-
	AA	-	-	-	12.1	-	-	-	-	-	-
	BT	-	-	-	-	-	36.2	44.5	31.6	26.5	-
	デカン酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	53.6
酸無水物(g)	SAH	17.1	16.3	21.1	20.1	24.1	16.4	15.8	14.4	-	17.1
触媒(g)	TPP	0.46	0.42	0.45	0.40 (0.20+0.20)	0.43	0.14	0.59 (0.11+0.48)	0.13	0.19	0.46
	TEA	0.46	-	0.51	0.46	0.50	0.46	-	0.44	-	0.51
添加剤(g)	P-2M	-	-	2.0	2.0	2.0	2.0	-	2.0	-	-
Mw		5000	4000	9000	5800	7000	7000	7100	9000	5300	5000
酸価(mgKOH/g)		59	61	71	76	85	63	61	60	-	59
エポキシ当量(g/当量)		1000	1000	1000	1000	870	1000	2070	1000	530	1000
二重結合当量(g/当量)		-	-	-	920	-	-	-	-	-	-

【0307】

表 1 中の記載は、下記を表す。

YDCN-704A：クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量 207.8 g／当量）

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

4-PP：4-フェニルフェノール

4-TT：p-トルエンチオール

4-HPA：4-ヒドロキシフェネチルアルコール

AA：アクリル酸
BT：ベンゼンチオール
SAH：無水コハク酸
TPP：トリフェニルホスフィン
TEA：トリエチルアミン
P-2M：ライトエステルP-2M（共栄社化学社製）

【0308】

【表2】

		比較例2
樹脂No.		B-2
モノマー (g)	ST	75.0
	MAA	25.0
付加(g)	GMA	21.5
	AA	－
	SAH	－
Mw		13100
酸価(mgKOH/g)		65
エポキシ当量(g/当量)		－
二重結合当量(g/当量)		840

【0309】

表2中の記載は、下記を表す。

ST：スチレン
MAA：メタクリル酸
GMA：メタクリル酸グリシジル

【0310】

【表 3】

		実施例									比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2
樹脂No.		A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	B-1	B-2
評価	95℃硬化塗膜の屈折率(589nm)	1.62	1.62	1.61	1.61	1.60	1.63	1.64	1.62	1.65	1.58	1.56

【 0 3 1 1 】

10

20

30

40

50

【表 4】

		実施例												比較例	
		10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	3	4		
感光性樹脂組成物No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
配合 (部)	A-1	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-2	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-3	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-4	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-	-		
	A-5	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-	-		
	A-6	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-	-	-		
	A-7	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-	25.0	-	-		
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-	-	-	-		
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	10.0	-	-		
	B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0	-		
	B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35.0		
	重合性化合物	ジベンジリスチロール ヘキサフルレート	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	
光重合開始剤	イルガキュアOXE-02	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0		
顔料分散体1		30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0		
溶媒	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセート	固形分濃度が20質量%となる量													
評価	95℃PoB 耐溶剤性-吸光度 [2μm]	0.10	0.07	0.09	0.08	0.08	0.06	0.07	0.07	0.15	0.06	0.08	0.28		
	現像速度	30s	25s	20s	25s	15s	10s	5s	30s	>60s	10s	40s	50s		
	30℃1週間増粘率	13%	9%	3%	2%	5%	6%	1%	5%	0%	0.5%	15%	0%		

【 0 3 1 2 】

10

20

30

40

50

【表 5】

	感光性樹脂組成物No.	実施例											比較例	
		20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	5	6
配合 (部)	A-1	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	47.5	-	47.5	-	37.5	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5	10.0	-	-
	B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5	-
	B-2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	47.5
	金属酸化物粒子	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	-	-	-
評価	重合性化合物	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	37.5	47.5	47.5	47.5	47.5
	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	5.0	5.0
	溶媒	固形分濃度が20質量%となる量												
	ジベンジエチル ヘキサケレート	1.61	1.61	1.60	1.60	1.59	1.62	1.63	1.61	1.67	1.64	1.64	1.57	1.55
屈折率		25s	20s	15s	20s	10s	5s	<5s	25s	10s	>60s	5s	35s	45s
現像速度														

【0313】

表より、ノボラック型エポキシ樹脂に対し芳香族環を持つ化合物を付加し、さらに酸無水物を付加したアルカリ可溶性樹脂の硬化物は、アクリル共重合体等では達成不可能なレベルの屈折率を発現した。本アルカリ可溶性樹脂を配合した組成物もまた優れた屈折率を示した。

また現像性・耐溶剤性も良好であった。

特にベンゼンチオールのような比較的低分子量の化合物を付加した実施例において、優れた低温硬化性を示した。またチオエーテル結合が生成するため、フェノール付加樹脂と比較して現像速度も速かった。（樹脂A-2、A-6）

フェニルフェノールのような比較的高分子量の化合物を付加した際は現像速度がやや低下するが、ヒドロキシフェネチルアルコールのような親水性の高い化合物を併用することで現像速度を早くできた。(樹脂 A-3、A-5)

【0314】

またアクリル酸のような、芳香族環を持たない化合物を付加することで、光架橋性や高速現像性のような、屈折率以外の特性も付与することができた。(樹脂 A-4)

またプロトン性極性溶媒の添加により、感光性樹脂組成物の保存安定性が向上した。アミン触媒を用いた場合は、酸化合物の添加により保存安定性が向上した。またトリフェニルホスフィン触媒のみを用いて合成した A-7 の樹脂は、特に保存安定性が良好であった。(樹脂 A-3 ~ A-8)

10

【0315】

また上記アルカリ可溶性樹脂の合成中間体にあたる A-9 の樹脂の硬化物は極めて高い屈折率を示した。本樹脂はアルカリ可溶性を有しないため現像速度は遅いが、配合により感光性樹脂組成物に熱架橋性を付与することができ、硬化膜は極めて高い屈折率を発現した。

20

30

40

50

フロントページの続き

F ターム (参考) 2H148 BE03 BE36 BF11 BG01 BH01 BH28
 2H225 AC36 AC44 AC46 AC49 AC54 AD06 AE14P AN38P AN39P AN47P
 AN94P AN98P AP08P BA01P BA16P BA35P CA22
 4J036 AF06 AF07 CA07 CA21 CA28 JA09

【要約の続き】
なし