



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202348638 A

(43)公開日：中華民國 112 (2023) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：112109731

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 03 月 16 日

(51)Int. Cl. :

*C08F2/44 (2006.01)**C08F2/48 (2006.01)**G03F7/004 (2006.01)**G03F7/027 (2006.01)**G03F7/031 (2006.01)**G03F7/032 (2006.01)**G03F7/038 (2006.01)**H05B33/22 (2006.01)**H01L51/50 (2006.01)**H01L27/32 (2006.01)*

(30)優先權：2022/03/24 日本

2022-048750

(71)申請人：日商三菱化學股份有限公司(日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION

(JP)

日本

(72)發明人：小泉裕貴 KOIZUMI, YUKI (JP)；三島康太郎 MISHIMA, KOUTARO (JP)；沢井良

尚 SAWAI, YOSHITAKA (JP)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 104 頁

(54)名稱

感光性樹脂組合物、硬化物及圖像顯示裝置

(57)摘要

本發明提供一種可形成高折射率之硬化物且孔解像性優異之感光性樹脂組合物。本發明之感光性樹脂組合物之特徵在於：含有(A)乙烯性不飽和化合物、(B)光聚合起始劑、(C)鹼可溶性樹脂，上述(A)乙烯性不飽和化合物含有分子中具有 1～3 個乙烯性不飽和鍵及 1～3 個含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物(A1)，上述(C)鹼可溶性樹脂含有主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組合物、硬化物及圖像顯示裝置

【中文】

本發明提供一種可形成高折射率之硬化物且孔解像性優異之感光性樹脂組合物。本發明之感光性樹脂組合物之特徵在於：含有(A)乙烯性不飽和化合物、(B)光聚合起始劑、(C)鹼可溶性樹脂，上述(A)乙烯性不飽和化合物含有分子中具有1~3個乙烯性不飽和鍵及1~3個含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物(A1)，上述(C)鹼可溶性樹脂含有主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)。

【指定代表圖】

無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

感光性樹脂組合物、硬化物及圖像顯示裝置

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種感光性樹脂組合物、硬化物及圖像顯示裝置。

本申請案係基於2022年3月24日在日本提出申請之日本專利特願2022-048750號而主張優先權，並將其內容援引於此。

【先前技術】

【0002】

有機EL(Electro Luminescence，電致發光)元件係利用如下原理之自發光元件，即，藉由施加電場來使螢光性物質等藉由自陽極注入之電洞與自陰極注入之電子之再鍵結能而發光。有機EL元件近年來於照明裝置或顯示裝置之用途等方面進行有活躍之研究開發。

【0003】

例如，有機EL顯示裝置相較於先前之CRT(Cathode-ray Tube，陰極射線管)或LCD(Liquid Crystal Display，液晶顯示裝置)，於視認性及視野角方面具有優點，並且具有輕量化、薄層化及可撓性等優異之特徵。然而，包含發光層之有機層之折射率通常為1.6~2.1，高於空氣。因此，所發出之光容易於界面發生全反射或干擾，光提取效率未達20%，大部分光損耗。

【0004】

有機EL裝置之基本構造係於透光性基板上依序積層有透光性電極、

包含發光層之至少1層有機層、及背面電極之構造。於主動矩陣型有機EL裝置中，例如於上述有機層上積層有形成上述背面電極之TFT(Thin-film Transistor，薄膜電晶體)基板，該TFT基板係矩陣狀地形成有複數個像素電極及作為其開關元件之TFT。

【0005】

自有機層發出之光直接或被由鋁等所形成之背面電極反射，而自透光性基板出射。此時，較佳為所產生之光於透光性基板側有效率地被提取。然而，根據入射至折射率不同之鄰接層界面之角度，有時存在如下問題：光發生全反射，成為一面於面方向上全反射一面於元件內部前進之導波光，於內部被吸收而衰減，從而無法於外部提取。

【0006】

作為提高光之提取效率之手法，例如專利文獻1中對於藉由將高折射率層與奈米多孔質層加以組合來改善光提取效率之有機電致發光元件進行了記載。

【0007】

作為具有高折射率之感光性組合物，不僅限於有機EL顯示裝置用，而於液晶顯示器用途方面亦進行有研究。例如，專利文獻2中對於使用有氧化鈦等氧化物微粒子、特定之含萸骨架化合物之折射率較高且密接性較高之感光性組合物進行了記載。又，專利文獻3中對於使用有特定化合物之光學材料用組合物進行了記載。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]日本專利特開2006-12826號公報

[專利文獻2]日本專利特開2014-91790號公報

[專利文獻3]日本專利特開2021-24842號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0009】

藉由將以TiO₂或ZrO₂為代表之高折射率之金屬氧化物粒子調配於感光性樹脂組合物中，可獲得高折射率之硬化物，另一方面，源自金屬氧化物粒子之高介電常數會導致例如於TFT與像素電極之間配置由硬化物所形成之平坦化膜或微透鏡以提高光提取效率時，有時亦會產生由介電損耗所引起之信號延遲或熱損耗等不良情況，近年來，有時較佳為減少金屬氧化物粒子之量或將其去除。

本發明人等進行了研究，結果發現，專利文獻2中所記載之含有含萸骨架化合物之感光性組合物之折射率較低，又，孔解像性亦不充分。又，發現專利文獻3中所記載之化合物在與特定之鹼可溶性樹脂進行組合之情形時，折射率存在問題，又，孔解像性亦不充分。

【0010】

因此，本發明之目的在於提供一種可形成高折射率之硬化物且孔解像性優異之感光性樹脂組合物。

又，本發明之目的在於提供一種使本發明之感光性樹脂組合物硬化而得之硬化物、具備本發明之硬化物之圖像顯示裝置。

[解決問題之技術手段]

【0011】

本發明人等進行了銳意研究，結果發現，藉由使用特定之乙烯性不飽和化合物及鹼可溶性樹脂，可解決上述問題，從而完成本發明。

即，本發明之要旨如下所述。

【0012】

[1]一種感光性樹脂組合物，其特徵在於：其係含有(A)乙烯性不飽和化合物、(B)光聚合起始劑、(C)鹼可溶性樹脂者，且

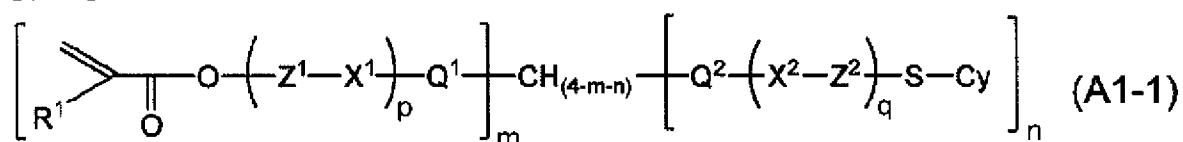
上述(A)乙烯性不飽和化合物含有分子中具有1~3個乙烯性不飽和鍵及1~3個含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物(A1)，

上述(C)鹼可溶性樹脂含有主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)。

[2]如[2]之感光性樹脂組合物，其中上述乙烯性不飽和化合物(A1)為下述通式(A1-1)所表示之化合物。

【0013】

[化1]



【0014】

(式(A1-1)中，R¹表示氫原子或甲基；Cy表示含硫芳香族雜環；Q¹及Q²分別獨立地表示碳數1~6之伸烷基；X¹及X²分別獨立地表示-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、或-NR²-(C=O)-O-；Z¹及Z²分別獨立地表示可具有取代基之2價烴基；m及n分別獨立地表示1~3之整數；p及q分別獨立地表示0~3之整數；R²表示氫原子或碳數1~4之烷基)

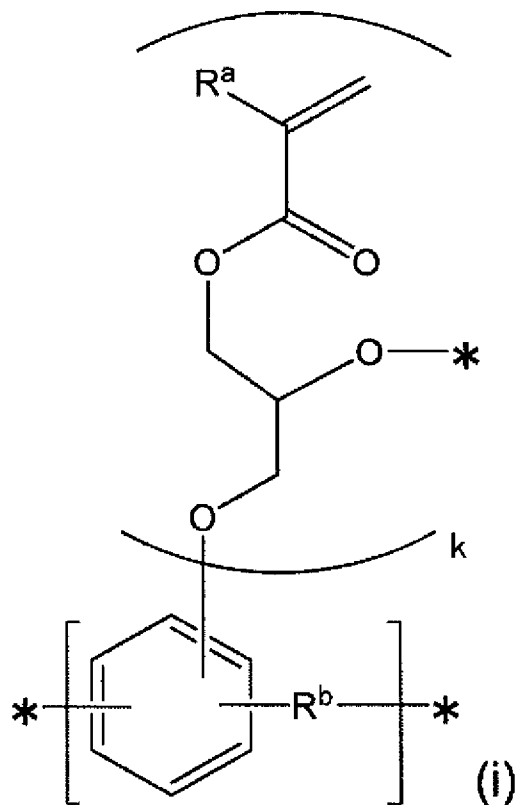
[3]如[1]或[2]之感光性樹脂組合物，其中上述乙烯性不飽和化合物(A1)之含有比率於感光性樹脂組合物之總固形物成分中為20質量%以上。

[4]如[1]至[3]中任一項之感光性樹脂組合物，其中乙烯性不飽和化合物(A1)相對於(C)鹼可溶性樹脂100質量份之含有比率為120質量份以下。

[5]如[1]至[4]中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)具有下述通式(i)所表示之部分結構。

【0015】

[化2]



【0016】

(式(i)中， R^a 表示氫原子或甲基； R^b 表示可具有取代基之2價烴基； k 表示1或2；式(i)中之苯環可進而經任意之取代基取代；*分別表示鍵結鍵)

[6]如[1]至[5]中任一項之感光性樹脂組合物，其中使感光性樹脂組合物硬化而獲得之硬化膜於波長633 nm下之折射率為1.620以上。

[7]一種硬化物，其係使如[1]至[6]中任一項之感光性樹脂組合物硬化而得。

[8]一種圖像顯示裝置，其具備如[7]之硬化物。

[發明之效果]

【0017】

根據本發明，能夠提供一種可形成高折射率之硬化物且孔解像性優異之感光性樹脂組合物。

【實施方式】

【0018】

以下，詳細地對本發明進行說明。再者，以下記載係本發明之實施方式之一例，本發明只要不超出其要旨，則並不特定於其等。

於本發明中，「(甲基)丙烯酸」意指「丙烯酸及甲基丙烯酸之任一者或兩者」。

「總固形物成分」意指感光性樹脂組合物中除溶劑以外之全部成分。即便除溶劑以外之成分於常溫下為液體，該成分亦屬於總固形物成分而不屬於溶劑。

於本發明中，使用「～」表示之數值範圍意指包含「～」前後記載之數值作為下限值及上限值的範圍。

於本發明中，「(共)聚合物」意指包含均聚物(homopolymer)及共聚物(copolymer)兩者，又，「(酸)酐」、「(無水)……酸」意指包含酸及其酐兩者。

於本發明中，重量平均分子量係指藉由GPC(Gel Permeation Chromatography，凝膠滲透層析法)所測得之聚苯乙烯換算之重量平均分

子量(Mw)。

於本發明中，所謂酸值，若無特別說明，則意指有效固形物成分換算之酸值，其係藉由中和滴定而算出。

【0019】

[1]感光性樹脂組合物

本發明之感光性樹脂組合物含有(A)乙烯性不飽和化合物、(B)光聚合起始劑、及(C)鹼可溶性樹脂，進而視需要可含有其他成分。作為其他成分，例如可例舉金屬氧化物、著色劑、溶劑。

【0020】

[1-1]感光性樹脂組合物之成分及組成

依序對構成本發明之感光性樹脂組合物之成分及其組成進行說明。

【0021】

[1-1-1](A)成分；乙烯性不飽和化合物

本發明之感光性樹脂組合物含有(A)乙烯性不飽和化合物。藉由含有(A)乙烯性不飽和化合物，塗膜之硬化性提高。

本發明之感光性樹脂組合物中，(A)乙烯性不飽和化合物含有分子中具有1~3個乙烯性不飽和鍵及1~3個含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物(A1)(以下，有時僅記載為乙烯性不飽和化合物(A1))。

【0022】

< 乙烯性不飽和化合物(A1) >

乙烯性不飽和化合物(A1)於分子中具有1~3個乙烯性不飽和鍵及1~3個含硫芳香族雜環。

藉由含有乙烯性不飽和化合物(A1)，硫原子及芳香環使電子密度或

極化率增加，藉此可對硬化物賦予高折射率。

【0023】

乙烯性不飽和化合物(A1)於分子中具有1~3個乙烯性不飽和鍵，基於硬化性之觀點考慮，乙烯性不飽和鍵之數量較佳為2~3個。乙烯性不飽和化合物(A1)於分子中具有1~3個含硫芳香族雜環，基於高折射率化及確保溶解性之觀點考慮，含硫芳香族雜環之數量較佳為2個。基於硬化性、高折射率化及確保溶解性之觀點考慮，乙烯性不飽和化合物(A1)更佳為具有2個乙烯性不飽和鍵及2個含硫芳香族雜環。

【0024】

含硫芳香族雜環具有至少1個硫原子作為構成芳香族雜環之雜原子。作為雜原子，除了硫原子以外，亦可具有氧原子，還可具有氮原子，還可具有氧原子及氮原子。

基於避免著色之觀點考慮，構成含硫芳香族雜環之硫原子之數量較佳為1~3個，更佳為1~2個，進而較佳為1個。基於避免著色、確保溶解性之觀點考慮，構成含硫芳香族雜環之雜原子之數量較佳為1~3個，更佳為1~2個。

含硫芳香族雜環可為單環，亦可為縮合環。基於高折射率化之方面考慮，較佳為縮合環。構成縮合環之環之數量較佳為2~5個，更佳為2~4個，基於容易獲取或合成原料之方面考慮，尤佳為2~3個。

作為含硫芳香族雜環，例如可例舉：噻吩環、苯并噻吩環、二苯并噻吩環、噻喃環、萘并噻吩環、二萘并噻吩環、二苯并噻喃環等包含1個硫原子之芳香族雜環；噻蒾環等包含2個以上硫原子之芳香族雜環；噻唑環、異噻唑環、苯并噻唑環、萘并噻唑環、啡噻吡環、噻唑并咪唑環、噻

唑并吡啶環、噻唑并嗒吡啶環、噻唑并嘧啶環、二噁唑并吡嗪環、噻唑并吡嗪環、噻唑并噁唑環、二苯并苯并噻吩環、噻吩并噁唑環、噻吩并噻二唑環、噻唑并噻二唑環等包含2個以上雜原子之芳香族雜環。

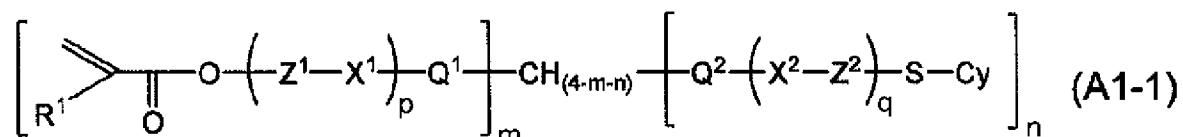
作為含硫芳香族雜環，基於高折射率化與低著色性、溶解性之觀點考慮，較佳為苯并噻唑環、二苯并噻吩環、苯并噻吩環，更佳為苯并噻唑環。

【0025】

乙烯性不飽和化合物(A1)較佳為下述通式(A1-1)所表示之化合物。

【0026】

[化3]



【0027】

式(A1-1)中， R^1 表示氫原子或甲基。 Cy 表示含硫芳香族雜環。 Q^1 及 Q^2 分別獨立地表示碳數1~6之伸烷基。 X^1 及 X^2 分別獨立地表示-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、或-NR²-(C=O)-O-。 Z^1 及 Z^2 分別獨立地表示可具有取代基之2價烴基。 m 及 n 分別獨立地表示1~3之整數。 p 及 q 分別獨立地表示0~3之整數。 R^2 表示氫原子或碳數1~4之烷基。

【0028】

式(A1-1)中， Cy 表示可具有取代基之含硫芳香族雜環。含硫芳香族雜環有助於實現高折射率。

含硫芳香族雜環具有至少1個硫原子作為構成芳香族雜環之雜原子。作為雜原子，除了硫原子以外，亦可具有氧原子，還可具有氮原子，還可具有氧原子及氮原子。

基於避免著色之觀點考慮，構成含硫芳香族雜環之硫原子之數量較佳為1~3個，更佳為1~2個，進而較佳為1個。基於避免著色、確保溶解性之觀點考慮，構成含硫芳香族雜環之雜原子之數量較佳為1~3個，更佳為1~2個。

含硫芳香族雜環可為單環，亦可為縮合環。基於高折射率化之方面考慮，較佳為縮合環。構成縮合環之環之數量較佳為2~5個，更佳為2~4個，基於容易獲取或合成原料之方面考慮，尤佳為2~3個。

【0029】

作為含硫芳香族雜環，例如可例舉：噻吩環、苯并噻吩環、二苯并噻吩環、噻喃環、萘并噻吩環、二萘并噻吩環、二苯并噻喃環等包含1個硫原子之芳香族雜環；噻蒽環等包含2個以上硫原子之芳香族雜環；噻唑環、異噻唑環、苯并噻唑環、萘并噻唑環、啡噻吡環、噻唑并咪唑環、噻唑并吡啶環、噻唑并嗒吡環、噻唑并噻啶環、二噻唑并吡吡環、噻唑并吡吡環、噻唑并噻二唑環、噻唑并噻二唑環等包含2個以上雜原子之芳香族雜環。

作為含硫芳香族雜環，基於高折射率化與低著色性、溶解性之觀點考慮，較佳為苯并噻唑環、二苯并噻吩環、苯并噻吩環，更佳為苯并噻唑環。

【0030】

式(A1-1)中， Q^1 及 Q^2 獨立地表示碳數1~6之伸烷基。碳數1~6之伸烷基可為直鏈狀，亦可為支鏈狀。伸烷基之碳數較佳為1~4。具體而言，更佳為亞甲基、伸乙基、甲基亞甲基、乙基亞甲基，進而較佳為亞甲基、伸乙基，尤佳為亞甲基。

1分子中之 Q^1 、 Q^2 可相互相同，亦可相互不同。基於容易獲取原料或容易控制產物之立體異構物之方面考慮， Q^1 、 Q^2 較佳為相互相同。

【0031】

式(A1-1)中， X^1 及 X^2 獨立地表示-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、或-NR²-(C=O)-O-。

R²表示氫原子或碳數1~4之烷基。作為碳數1~4之烷基，例如可例舉：甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基。

關於 X^1 、 X^2 ，基於容易合成之方面及降低黏度之方面考慮，較佳為-O-或-S-。基於原料獲取之觀點考慮，更佳為-O-，基於折射率之觀點考慮，更佳為-S-。

【0032】

式(A1-1)中， Z^1 及 Z^2 獨立地表示可具有取代基之烴基。烴基之碳數(不包括取代基之碳數)較佳為1~8。若碳數為8以下，則折射率不易降低，且由於分子量較小，故黏度容易降低，加工性容易提高。

作為具體例，例如可例舉：亞甲基、伸乙基、1,3-伸丙基、1,2-伸丙基、伸丁基。

作為取代基，例如可例舉：氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、羥基、氟烷基。

【0033】

式(A1-1)中， m 及 n 分別獨立地表示1~3之整數。

基於硬化性之觀點考慮， m 較佳為2~3，更佳為2。

基於折射率之觀點考慮， n 較佳為2~3，更佳為2。

尤佳為 m 及 n 分別為2。

【0034】

式(A1-1)中， p 及 q 分別獨立地表示0~3之整數。有 p 、 q 越小，折射率越容易變高之傾向。

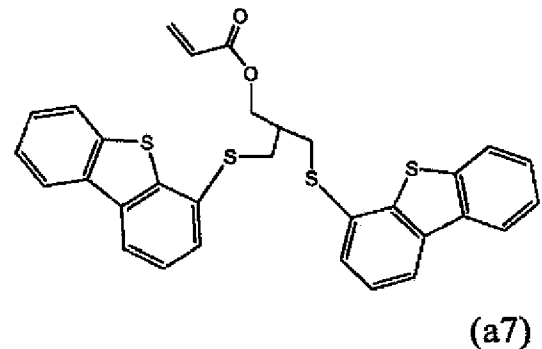
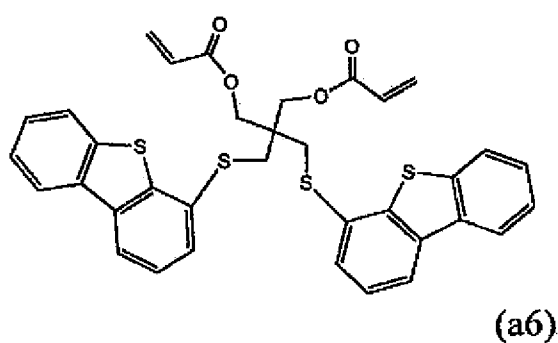
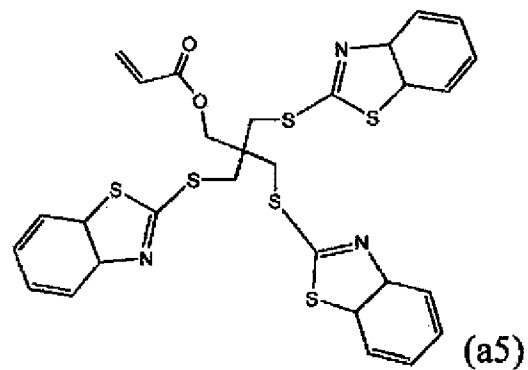
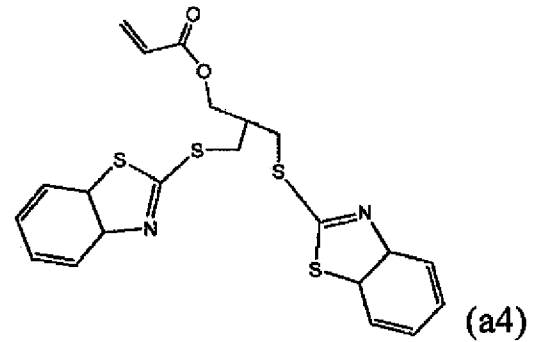
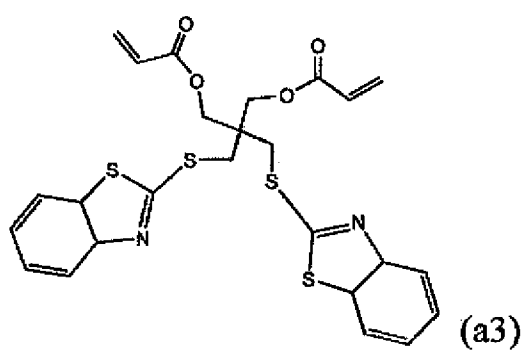
尤佳為 p 及 q 分別為0。

【0035】

以下示出乙烯性不飽和化合物(A1)之具體例。

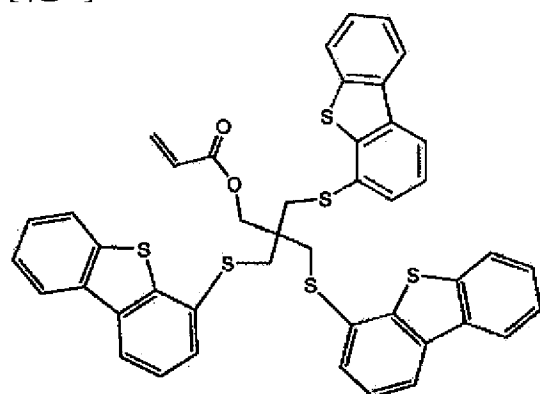
【0036】

[化4]

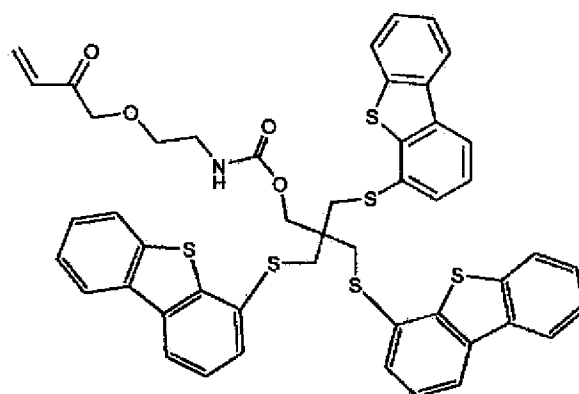


【0037】

[化5]



(a8)



(a9)

【0038】

基於折射率之觀點考慮，較佳為式(a3)、(a4)、(a5)所表示之乙烯性不飽和化合物(A1)，更佳為式(a3)所表示之乙烯性不飽和化合物(A1)。

【0039】

乙烯性不飽和化合物(A1)於1分子中所含有之硫原子量較佳為5質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為15質量%以上，尤佳為20質量%以上，又，較佳為40質量%以下，更佳為30質量%以下，進而較佳為25質量%以下。藉由設為上述下限值以上，有折射率變高之傾向。又，藉由設為上述上限值以下，有著色性降低之傾向。上述上限及下限可任意地進行組合。例如，較佳為5~40質量%，更佳為10~40質量%，進而較佳為15~30質量%，尤佳為20~25質量%。

【0040】

乙烯性不飽和化合物(A1)之雙鍵當量較佳為200 g/mol以上，更佳為250 g/mol以上，又，較佳為900 g/mol以下，更佳為700 g/mol以下，進而較佳為500 g/mol以下，尤佳為300 g/mol以下。藉由設為上述下限值以

上，有折射率變高之傾向。又，藉由設為上述上限值以下，有硬化性提高，又，介電常數變低，體積電阻變高之傾向。上述上限及下限可任意地進行組合。例如，較佳為200~900 g/mol，更佳為200~700 g/mol，進而較佳為250~500 g/mol，尤佳為250~300 g/mol。

【0041】

<除乙烯性不飽和化合物(A1)以外之(A)乙烯性不飽和化合物>

本發明之感光性樹脂組合物亦可含有除乙烯性不飽和化合物(A1)以外之乙烯性不飽和化合物(以下，有時僅記載為其他乙烯性不飽和化合物)作為(A)乙烯性不飽和化合物。

於本發明中，乙烯性不飽和化合物意指分子內具有1個以上乙烯性不飽和鍵之化合物。作為其他乙烯性不飽和化合物，基於聚合性、交聯性、及可擴大伴隨於此之曝光部與非曝光部之顯影液溶解性之差異等方面考慮，較佳為分子內具有2個以上乙烯性不飽和鍵之化合物。乙烯性不飽和鍵較佳為源自(甲基)丙烯酸醯氧基者。即，作為其他乙烯性不飽和化合物，較佳為(甲基)丙烯酸酯化合物。

【0042】

於本發明中，作為其他乙烯性不飽和化合物，尤其較理想為使用1分子中具有2個以上乙烯性不飽和鍵之多官能乙烯性單體。多官能乙烯性單體所具有之乙烯性不飽和基之數量並無特別限定，較佳為2個以上，更佳為3個以上，又，較佳為15個以下，更佳為8個以下，進而較佳為6個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為2~15個，較佳為3~10個，更佳為3~8個，進而較佳為3~6個。藉由設為上述下限值以上，有顯影性變得更加良好之傾向，藉由設為上述上限值以下，有硬化性提高，

又，介電常數變低，體積電阻變高之傾向。

【0043】

作為其他乙烯性不飽和化合物，例如可例舉：脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸之酯；芳香族多羥基化合物與不飽和羧酸之酯；藉由脂肪族多羥基化合物、芳香族多羥基化合物等多元羥基化合物與不飽和羧酸及多元羧酸之酯化反應所獲得之酯。

【0044】

作為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸之酯，例如可例舉：乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基乙烷三丙烯酸酯、季戊四醇二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯等脂肪族多羥基化合物之丙烯酸酯、將上述例示化合物之丙烯酸酯之一部分或全部替換為甲基丙烯酸酯而得之甲基丙烯酸酯、將上述例示化合物之丙烯酸酯之一部分或全部替換為伊康酸酯而得之伊康酸酯、將上述例示化合物之丙烯酸酯之一部分或全部替換為丁烯酸酯而得之丁烯酸酯、將上述例示化合物之丙烯酸酯之一部分或全部替換為馬來酸酯而得之馬來酸酯。

【0045】

作為芳香族多羥基化合物與不飽和羧酸之酯，例如可例舉：對苯二酚二丙烯酸酯、對苯二酚二甲基丙烯酸酯、間苯二酚二丙烯酸酯、間苯二酚二甲基丙烯酸酯、鄰苯三酚三丙烯酸酯等芳香族多羥基化合物之丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

【0046】

藉由脂肪族多羥基化合物、芳香族多羥基化合物等多元羥基化合物與不飽和羧酸及多元羧酸之酯化反應所獲得之酯未必為單一物質，若例舉代表性之具體例，則例如可例舉：丙烯酸、鄰苯二甲酸、及乙二醇之縮合物；丙烯酸、馬來酸、及二乙二醇之縮合物；甲基丙烯酸、對苯二甲酸及季戊四醇之縮合物；丙烯酸、己二酸、丁二醇及甘油之縮合物。

【0047】

此外，作為多官能乙烯性單體，例如可例舉：使聚異氰酸酯化合物與含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應或使聚異氰酸酯化合物與多元醇及含羥基之(甲基)丙烯酸酯反應而獲得者等胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類；多元環氧化合物與含羥基之(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酸之加成反應物等環氧丙烯酸酯類；伸乙基雙丙烯醯胺等丙烯醯胺類；鄰苯二甲酸二烯丙酯等烯丙酯類；鄰苯二甲酸二乙烯酯等含乙烯基化合物。

【0048】

基於硬化性、低介電常數、及高體積電阻之觀點考慮，作為其他乙烯性不飽和化合物，較佳為脂肪族多羥基化合物與不飽和羧酸之酯或胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類，更佳為二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0049】

本發明之感光性樹脂組合物中之(A)乙烯性不飽和化合物之含有比率並無特別限定，於總固形物成分中較佳為1質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為20質量%以上，進而更佳為30質量%以上，尤佳為40質

量%以上，又，較佳為80質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為60質量%以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如，於總固形物成分中為1~80質量%，較佳為10~70質量%，更佳為20~60質量%，進而較佳為30~60質量%，尤佳為40~60質量%。藉由設為上述下限值以上，有折射率變高之傾向，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性變良好之傾向。

【0050】

本發明之感光性樹脂組合物中之乙烯性不飽和化合物(A1)之含有比率並無特別限定，於總固形物成分中較佳為1質量%以上，更佳為10質量%以上，進而較佳為20質量%以上，進而更佳為30質量%以上，尤佳為40質量%以上，又，較佳為80質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為60質量%以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如，於總固形物成分中為1~80質量%，較佳為10~70質量%，更佳為20~60質量%，進而較佳為30~60質量%，尤佳為40~60質量%。藉由設為上述下限值以上，有折射率提高之傾向，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性變良好之傾向。

【0051】

本發明之感光性樹脂組合物中之乙烯性不飽和化合物(A1)相對於(A)乙烯性不飽和化合物之總含量的含有比率並無特別限定，相對於(A)乙烯性不飽和化合物之總含量，較佳為1質量%以上，更佳為50質量%以上，進而較佳為70質量%以上，尤佳為90質量%以上，又，較佳為100質量%以下。例如為1~100質量%，較佳為70~100質量%，更佳為90~100質量%。藉由設為上述下限值以上，有折射率提高之傾向。

【0052】

(A) 乙烯性不飽和化合物相對於(C) 鹼可溶性樹脂100質量份之含有比率並無特別限定，較佳為10質量份以上，更佳為20質量份以上，進而較佳為40質量份以上，進而更佳為60質量份以上，尤佳為80質量份以上，又，較佳為200質量份以下，更佳為150質量份以下，進而較佳為120質量份以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為10~200質量份，較佳為20~150質量份，更佳為40~150質量份，進而較佳為60~150質量份，進而更佳為60~120質量份，尤佳為80~120質量份。藉由設為上述下限值以上，有硬化性提高之傾向，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0053】

乙烯性不飽和化合物(A1)相對於(C) 鹼可溶性樹脂100質量份之含有比率並無特別限定，較佳為10質量份以上，更佳為20質量份以上，進而較佳為40質量份以上，進而更佳為60質量份以上，尤佳為80質量份以上，又，較佳為200質量份以下，更佳為150質量份以下，進而較佳為130質量份以下，進而更佳為120質量份以下。例如為10~200質量份，較佳為20~150質量份，更佳為40~150質量份，進而較佳為60~150質量份，進而更佳為60~130質量份，特佳為60~120質量份，尤佳為80~120質量份。藉由設為上述下限值以上，有折射率提高之傾向，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0054】

[1-1-2](B)成分；光聚合起始劑

本發明之感光性樹脂組合物含有(B)光聚合起始劑。

(B)光聚合起始劑只要為藉由活性光線使(A)乙烯性不飽和化合物聚合、例如使(A)乙烯性不飽和化合物所具有之乙烯性不飽和鍵聚合之化合物，則無特別限定。

【0055】

本發明之感光性樹脂組合物可使用該領域中通常使用之光聚合起始劑作為(B)光聚合起始劑。作為此種光聚合起始劑，例如可例舉：日本專利特開昭59-152396號公報、日本專利特開昭61-151197號公報中所記載之包含二茂鈦化合物之茂金屬化合物；日本專利特開2000-56118號公報中所記載之六芳基聯咪唑衍生物類；日本專利特開平10-39503號公報中所記載之鹵甲基化嘔二唑衍生物類、鹵甲基-對稱三吡啉衍生物類、N-苯基甘胺酸等N-芳基- α -胺基酸類、N-芳基- α -胺基酸鹽類、N-芳基- α -胺基酸酯類等自由基活性劑、 α -胺烷基苯酮衍生物類；日本專利特開2000-80068號公報、日本專利特開2006-36750號公報等中所記載之脲酯系化合物。

【0056】

具體而言，例如，作為茂金屬化合物，可例舉：二環戊二烯基二氯化鈦、二環戊二烯基鈦聯苯、二環戊二烯基鈦雙(2,3,4,5,6-五氟苯基)、二環戊二烯基鈦雙(2,3,5,6-四氟苯基)、二環戊二烯基鈦雙(2,4,6-三氟苯基)、二環戊二烯基鈦二(2,6-二氟苯基)、二環戊二烯基鈦二(2,4-二氟苯基)、二(甲基環戊二烯基)鈦雙(2,3,4,5,6-五氟苯基)、二(甲基環戊二烯基)鈦雙(2,6-二氟苯基)、二環戊二烯基鈦[2,6-二氟-3-(焦-1-基)苯基]。

【0057】

作為聯咪唑衍生物類，例如可例舉：2-(2'-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2'-氯苯基)-4,5-雙(3'-甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(2'-氟苯基)-

4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(2'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、(4'-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物。

【0058】

作為鹵甲基化嘔二唑衍生物類，例如可例舉：2-三氯甲基-5-(2'-苯并呋喃基)-1,3,4-嘔二唑、2-三氯甲基-5-[β -(2'-苯并呋喃基)乙烯基]-1,3,4-嘔二唑、2-三氯甲基-5-[β -(2'-(6''-苯并呋喃基)乙烯基)]-1,3,4-嘔二唑、2-三氯甲基-5-呋喃基-1,3,4-嘔二唑。

【0059】

作為鹵甲基-對稱三吡衍生物類，例如可例舉：2-(4-甲氧基苯基)-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2-(4-乙氧基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡、2-(4-乙氧基羰基萘基)-4,6-雙(三氯甲基)-對稱三吡。

【0060】

作為 α -胺烷基苯酮衍生物類，例如可例舉：2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮、2-二甲胺基-2-(4-甲基苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)丁烷-1-酮、3,6-雙(2-甲基-2-嗎啉基丙醯基)-9-辛基咪唑。

【0061】

作為(B)光聚合起始劑，尤其是基於感度或製版性之方面考慮，脲酯系化合物較為有效，例如，於使用包含酚性羥基之鹼可溶性樹脂之情形時，於感度方面變得不利，因此，尤其是此種感度優異之脲酯系化合物較為有用。脲酯系化合物由於光反應之量子產率較高，所生成之自由基之活性較高，故而感度較高，且對於熱反應較穩定，以少量便可獲得高感度之

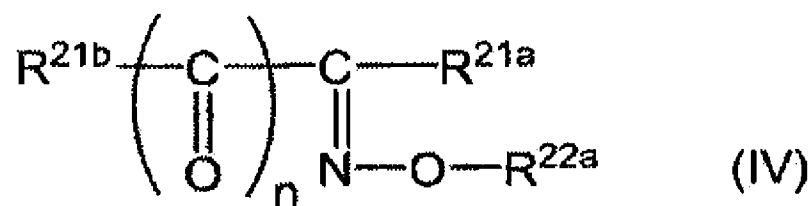
感光性樹脂組合物。

【0062】

作為脲酯系化合物，例如可例舉下述通式(IV)所表示之化合物。

【0063】

[化6]



【0064】

式(IV)中， $\text{R}^{21\text{a}}$ 表示氫原子、可具有取代基之烷基、或者可具有取代基之芳香族環基。

$\text{R}^{21\text{b}}$ 表示包含芳香環之任意取代基。

$\text{R}^{22\text{a}}$ 表示可具有取代基之烷醯基、或者可具有取代基之芳醯基。

n 表示整數0或1。

【0065】

$\text{R}^{21\text{a}}$ 中之烷基之碳數並無特別限定，基於在溶劑中之溶解性、感度之觀點考慮，較佳為1以上，更佳為2以上，又，較佳為20以下，更佳為15以下，進而較佳為10以下。作為烷基，例如可例舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、環戊基甲基、環戊基乙基、環己基甲基、環己基乙基。

作為烷基可具有之取代基，例如可例舉：芳香族環基、羥基、羧基、鹵素原子、胺基、醯胺基、4-(2-甲氧基-1-甲基)乙氧基-2-甲基苯基、N-乙醯基-N-乙醯氧基胺基、甲氧基羰基、乙氧基羰基。基於合成容易性之觀點考慮，較佳為未經取代。又，基於感度、溶解性、耐化學品性

之觀點考慮，較佳為甲氧基羰基、乙氧基羰基。

【0066】

作為 R^{21a} 中之芳香族環基，可例舉芳香族烴環基、芳香族雜環基。芳香族環基之碳數並無特別限定，基於在感光性樹脂組合物中之溶解性之觀點考慮，較佳為5以上。又，基於顯影性之觀點考慮，較佳為30以下，更佳為20以下，進而較佳為12以下。例如，較佳為5~30，更佳為5~20，進而較佳為5~12。

【0067】

作為芳香族環基，例如可例舉苯基、萘基、吡啶基、呋喃基。基於顯影性之觀點考慮，較佳為苯基、萘基，更佳為苯基。

作為芳香族環基可具有之取代基，例如可例舉：羥基、羧基、鹵素原子、胺基、醯胺基、烷基、烷氧基、該等取代基連結而成之基。基於顯影性之觀點考慮，較佳為烷基、烷氧基、將該等連結而得之基，進而較佳為連結之烷氧基。

基於感度、溶解性、耐化學品性之觀點考慮， R^{21a} 較佳為可具有取代基之烷基。

【0068】

作為 R^{21b} ，較佳為例舉：可經取代之咪唑基、可經取代之9-氧硫吡嗪基、可經取代之二苯硫醚基、可經取代之萘基、可經取代之吡啶基。基於孔解像性之觀點考慮，較佳為可經取代之二苯硫醚基。

【0069】

R^{22a} 中之烷醯基之碳數並無特別限定，基於在溶劑中之溶解性或感度之觀點考慮，較佳為2以上，又，較佳為20以下，更佳為15以下，進而較

佳為10以下，進而更佳為5以下。作為烷醯基，例如可例舉乙醯基(acetyl)、乙醯基(ethanoyl)、丙醯基、丁醯基。

作為烷醯基可具有之取代基，例如可例舉芳香族環基、羥基、羧基、鹵素原子、胺基、醯胺基。作為烷醯基，基於合成容易性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0070】

R^{22a} 中之芳醯基之碳數並無特別限定，基於在溶劑中之溶解性或感度之觀點考慮，較佳為7以上，又，較佳為20以下，更佳為15以下，進而較佳為10以下。作為芳醯基，例如可例舉苯甲醯基、萘甲醯基。

作為芳醯基可具有之取代基，例如可例舉：羥基、羧基、鹵素原子、胺基、醯胺基、烷基。基於合成容易性之觀點考慮，較佳為未經取代。

基於感度之觀點考慮， R^{22a} 較佳為可具有取代基之烷醯基，更佳為未經取代之烷醯基，進而較佳為乙醯基。

【0071】

例如，可使用日本專利第4454067號公報、國際公開第2002/100903號、國際公開第2012/45736號、國際公開第2015/36910號、國際公開第2006/18973號、國際公開第2008/78678號、日本專利第4818458號公報、國際公開第2005/80338號、國際公開第2008/75564號、國際公開第2009/131189號、國際公開第2009/131189號、國際公開第2010/133077號、國際公開第2010/102502號、國際公開第2012/68879號中所記載之光聚合起始劑等。

【0072】

(B)光聚合起始劑可單獨使用1種，亦可將2種以上組合而使用。(B)光聚合起始劑中視需要可調配與圖像曝光光源之波長相符之增感色素、聚合促進劑以提高感度。

【0073】

作為增感色素，例如可例舉：日本專利特開平4-221958號公報、日本專利特開平4-219756號公報中所記載之吡啶色素；日本專利特開平3-239703號公報、日本專利特開平5-289335號公報中所記載之具有雜環之香豆素色素；日本專利特開平3-239703號公報、日本專利特開平5-289335號公報中所記載之3-酮基香豆素化合物；日本專利特開平6-19240號公報中所記載之吡咯亞甲基色素；日本專利特開昭47-2528號公報、日本專利特開昭54-155292號公報、日本專利特開昭45-37377號公報、日本專利特開昭48-84183號公報、日本專利特開昭52-112681號公報、日本專利特開昭58-15503號公報、日本專利特開昭60-88005號公報、日本專利特開昭59-56403號公報、日本專利特開平2-69號公報、日本專利特開昭57-168088號公報、日本專利特開平5-107761號公報、日本專利特開平5-210240號公報、日本專利特開平4-288818號公報中所記載之具有二烷基胺基苯骨架之色素。

【0074】

作為增感色素，較佳為含胺基之增感色素，更佳為於同一分子內具有胺基及苯基之化合物。例如，進而較佳為4,4'-二甲胺基二苯甲酮、4,4'-二乙胺基二苯甲酮、2-胺基二苯甲酮、4-胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯甲酮、3,3'-二胺基二苯甲酮、3,4-二胺基二苯甲酮等二苯甲酮系化合物；2-(對二甲胺基苯基)苯并噁唑、2-(對二乙胺基苯基)苯并噁唑、2-(對二甲

胺基苯基)苯并[4,5]苯并噁唑、2-(對二甲胺基苯基)苯并[6,7]苯并噁唑、2,5-雙(對二乙胺基苯基)-1,3,4-噁唑、2-(對二甲胺基苯基)苯并噻唑、2-(對二乙胺基苯基)苯并噻唑、2-(對二甲胺基苯基)苯并咪唑、2-(對二乙胺基苯基)苯并咪唑、2,5-雙(對二乙胺基苯基)-1,3,4-噻二唑、(對二甲胺基苯基)吡啶、(對二乙胺基苯基)吡啶、(對二甲胺基苯基)喹啉、(對二乙胺基苯基)喹啉、(對二甲胺基苯基)嘧啶、(對二乙胺基苯基)嘧啶等含有對二烷基胺基苯基之化合物，尤佳為4,4'-二烷基胺基二苯甲酮。

增感色素可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0075】

作為聚合促進劑，例如可使用：4-二甲胺基苯甲酸乙酯、4-二甲胺基苯甲酸2-乙基己酯、4-二甲胺基苯乙酮、4-二甲胺基苯丙酮等芳香族胺；正丁胺、N-甲基二乙醇胺、苯甲酸2-二甲胺基乙酯等脂肪族胺。

聚合促進劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0076】

本發明之感光性樹脂組合物中之(B)光聚合起始劑之含有比率並無特別限定，於感光性樹脂組合物之總固形物成分中較佳為0.01質量%以上，更佳為0.1質量%以上，進而較佳為1質量%以上，進而更佳為2質量%以上，又，較佳為15質量%以下，更佳為10質量%以下，進而較佳為7質量%以下，進而更佳為5質量%以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如，較佳為0.01~15質量%，更佳為0.01~10質量%，進而較佳為1~10質量%，進而更佳為1~10質量%，尤佳為2~7質量%。藉由設為上述下限值以上，有感度提高之傾向。藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0077】

作為本發明之感光性樹脂組合物中之(B)光聚合起始劑相對於(A)乙烯性不飽和化合物之調配比，相對於(A)乙烯性不飽和化合物100質量份，較佳為1質量份以上，更佳為3質量份以上，進而較佳為5質量份以上，又，較佳為100質量份以下，更佳為50質量份以下，進而較佳為20質量份以下，尤佳為10質量份以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如，較佳為1~100質量份，更佳為1~50質量份，進而較佳為1~20質量份，進而更佳為2~20質量份，尤佳為2~10質量份。藉由設為上述下限值以上，有感度提高之傾向。藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0078】

亦可與(B)光聚合起始劑一併使用鏈轉移劑。

作為鏈轉移劑，例如可例舉含巰基化合物、四氯化碳，基於鏈轉移效果較高，有感度或表面硬化性提高之傾向之方面考慮，更佳為使用含巰基化合物。認為其原因在於：S-H鍵結能較小，故容易發生斷鍵，而容易引發奪氫反應或鏈轉移反應。

【0079】

作為含巰基化合物，例如可例舉：2-巰基苯并噻唑、2-巰基苯并咪唑等具有芳香族環之含巰基化合物；三羥甲基丙烷三(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丙酸酯)、季戊四醇三(3-巰基丙酸酯)、三羥甲基丙烷三(3-巰基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巰基丁酸酯)、季戊四醇三(3-巰基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巰基丁氧基乙基)-1,3,5-三吡啶-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮等脂肪族系多官能含巰基化合物。

其等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0080】

[1-1-3](C)成分；鹼可溶性樹脂

本發明之感光性樹脂組合物含有(C)鹼可溶性樹脂。

作為(C)鹼可溶性樹脂，可例舉具有羧基或羥基各種樹脂，基於顯影性優異之觀點考慮，較佳為具有羧基者。又，基於感度、硬化性之觀點考慮，較佳為具有乙烯性不飽和基之鹼可溶性樹脂。

【0081】

本發明之感光性樹脂組合物含有主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)(以下，有時簡略記載為環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1))作為(C)鹼可溶性樹脂。

由於主鏈上具有芳香環，故而有折射率變高之傾向。又，由於與乙烯性不飽和化合物(A1)中之含硫芳香族雜環之相容性良好，故而於感光性樹脂組合物之塗膜中，鹼可溶性樹脂容易均勻地分佈，不會相分離。伴隨於此，顯影時之鹼顯影液容易滲透，因此有孔解像性變良好之傾向。

【0082】

[環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)]

主鏈上具有芳香族環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)係於主鏈上具有芳香族環之環氧樹脂上加成乙烯性不飽和單羧酸或酯化合物，任意地使含異氰酸基化合物反應後，進而使多元酸或其酸酐反應所得的樹脂。例如可例舉藉由於環氧樹脂之環氧基上開環加成不飽和單羧酸之羧基，而於環氧化合物上經由酯鍵(-COO-)加成乙烯性不飽和鍵，並且於此時所生成之羥基上加成多元酸酐之一個羧基所得者。又，亦可例舉於加成多元酸酐時，

同時添加多元醇進行加成所得者。

【0083】

又，於上述環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)中亦包括使藉由上述反應所獲得之樹脂之羧基進而與具有可發生反應之官能基之化合物進行反應而獲得之樹脂。

如此，環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂雖然於化學結構上實質不具有環氧基，且不限定於「(甲基)丙烯酸酯」，但由於環氧化合物(環氧樹脂)為原料，且「(甲基)丙烯酸酯」為代表例，故而按照慣例而如此命名。

【0084】

此處，所謂環氧樹脂，係指包括藉由熱硬化而形成樹脂之前之原料化合物在內，作為該環氧樹脂，可自公知之環氧樹脂中適當地選擇而使用。又，環氧樹脂可使用使酚性化合物與表鹵醇發生反應而獲得之化合物。作為酚性化合物，較佳為具有2價或2價以上之酚性羥基之化合物，可為單體，亦可為聚合物。

具體而言，例如可例舉：雙酚A環氧樹脂、雙酚F環氧樹脂、雙酚S環氧樹脂、酚系酚醛清漆環氧樹脂、甲酚酚醛清漆環氧樹脂、聯苯酚醛清漆環氧樹脂、三苯酚環氧樹脂、苯酚與二環戊二烯之聚合環氧樹脂、二羥基萸型環氧樹脂、二羥基伸烷基烴氧基萸型環氧樹脂、9,9-雙(4'-羥基苯基)萸之二縮水甘油醚化物、1,1-雙(4'-羥基苯基)金剛烷之二縮水甘油醚化物，可較佳地使用此種於主鏈上具有芳香族環者。

【0085】

基於較高之硬化膜強度之觀點考慮，較佳為雙酚A環氧樹脂、酚系酚醛清漆環氧樹脂、甲酚酚醛清漆環氧樹脂、苯酚與二環戊二烯之聚合環氧

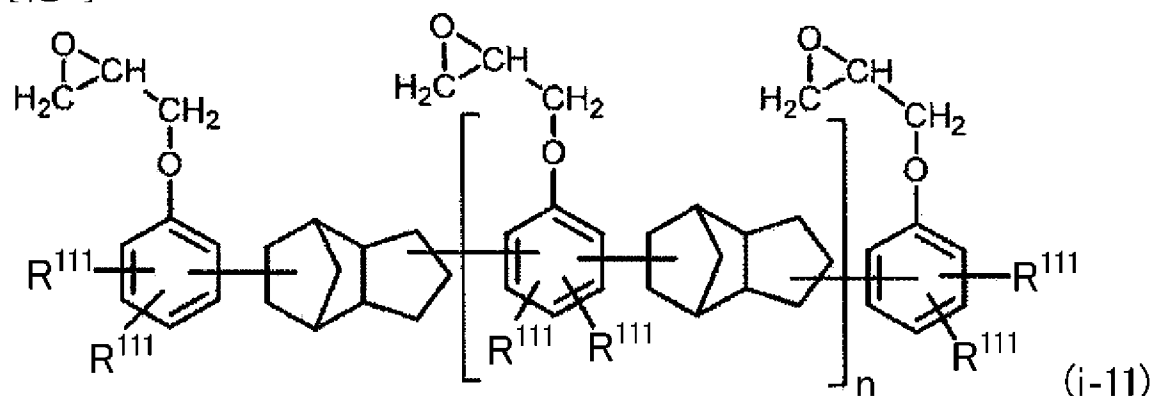
樹脂、9,9-雙(4'-羥基苯基)萸之二縮水甘油醚化物，尤佳為雙酚A環氧樹脂。

作為環氧樹脂，例如可例舉：雙酚A型環氧樹脂(例如三菱化學公司製造之「jER(註冊商標，以下相同)828」、「jER1001」、「jER1002」、「jER1004」、日本化藥公司製造之「NER-1302」(環氧當量323，軟化點76℃)等)、雙酚F型樹脂(例如三菱化學公司製造之「jER807」、「jER4004P」、「jER4005P」、「jER4007P」、日本化藥公司製造之「NER-7406」(環氧當量350，軟化點66℃)等)、雙酚S型環氧樹脂、聯苯縮水甘油醚(例如三菱化學公司製造之「jERYX-4000」)、酚系酚醛清漆型環氧樹脂(例如日本化藥公司製造之「EPPN(註冊商標，以下相同)-201」、三菱化學公司製造之「jER152」、「jER154」、陶氏化學公司製造之「DEN-438」)、(鄰、間、對)甲酚酚醛清漆型環氧樹脂(例如日本化藥公司製造之「EOCN(註冊商標，以下相同)-102S」、「EOCN-1020」、「EOCN-104S」)、異氰尿酸三縮水甘油酯(例如日產化學公司製造之「TEPIC(註冊商標)」)、三苯酚甲烷型環氧樹脂(例如日本化藥公司製造之「EPPN-501」、「EPPN-502」、「EPPN-503」)、脂環式環氧樹脂(Daicel公司製造之「Celloxide(註冊商標，以下相同)2021P」、「Celloxide EHPE」)、藉由二環戊二烯與苯酚之反應而使苯酚樹脂縮水甘油基化而得之環氧樹脂(例如DIC公司製造之「EXA-7200」、日本化藥公司製造之「NC-7300」)、下述通式(i-11)~(i-14)所表示之環氧樹脂。作為下述通式(i-11)所表示之環氧樹脂，例如可例舉日本化藥公司製造之「XD-1000」。作為下述通式(i-12)所表示之環氧樹脂，例如可例舉日本化藥公司製造之「NC-3000」。作為下述通式(i-14)

所表示之環氧樹脂，例如可例舉新日鐵住金化學公司製造之「ESF-300」。

【0086】

[化7]

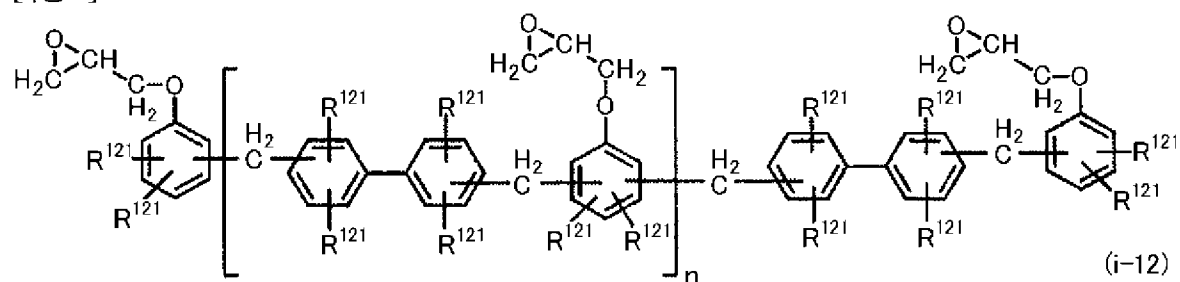


【0087】

式(i-11)中， n 為平均值，表示0~10之數。 R^{111} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~8之烷基、碳數3~10之環烷基、苯基、萘基、或聯苯基。再者，1分子中存在之複數個 R^{111} 可分別相同，亦可分別不同。

【0088】

[化8]

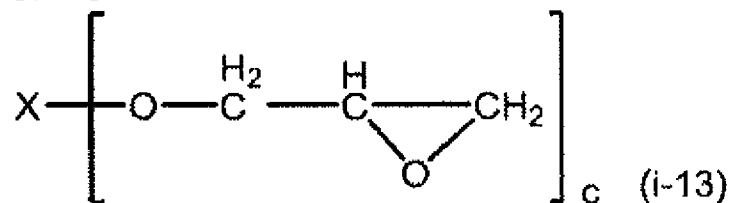


【0089】

式(i-12)中， n 為平均值，表示0~10之數。 R^{121} 分別獨立地表示氫原子、鹵素原子、碳數1~8之烷基、碳數3~10之環烷基、苯基、萘基、或聯苯基。再者，1分子中存在之複數個 R^{121} 可分別相同，亦可分別不同。

【0090】

[化9]

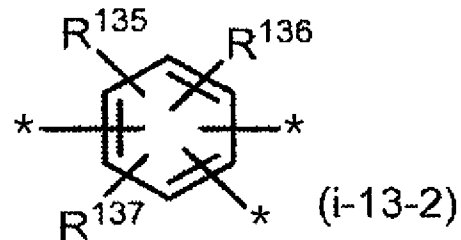
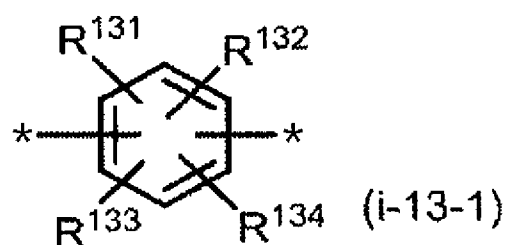


【0091】

式(i-13)中，X表示下述通式(i-13-1)或(i-13-2)所表示之連結基。其中，分子結構中包含1個以上之金剛烷結構。c表示2或3。

【0092】

[化10]

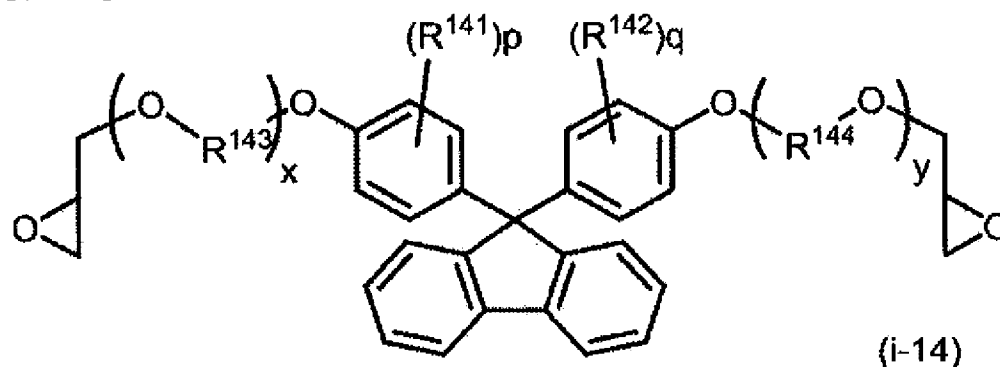


【0093】

式(i-13-1)及(i-13-2)中， $R^{131} \sim R^{134}$ 及 $R^{135} \sim R^{137}$ 分別獨立地表示可具有取代基之金剛烷基、氫原子、可具有取代基之碳數1~12之烷基、或者可具有取代基之苯基。*表示鍵結鍵。

【0094】

[化11]



【0095】

式(i-14)中，p及q分別獨立地表示0~4之整數， R^{141} 及 R^{142} 分別獨立地表示碳數1~4之烷基或鹵素原子。 R^{143} 及 R^{144} 分別獨立地表示碳數1~4之伸烷基。x及y分別獨立地表示0以上之整數。

【0096】

作為環氧樹脂，較佳為式(i-11)~(i-14)之任一者所表示之環氧樹脂。

【0097】

作為乙烯性不飽和單羧酸，例如可例舉：(甲基)丙烯酸、丁烯酸、馬來酸、富馬酸、伊康酸、檸康酸等、及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯琥珀酸酐加成物、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯四氫鄰苯二甲酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯琥珀酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯鄰苯二甲酸酐加成物、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯四氫鄰苯二甲酸酐加成物、(甲基)丙烯酸與 ϵ -己內酯之反應產物。基於感度之觀點考慮，較佳為(甲基)丙烯酸。

【0098】

作為多元酸(酐)，例如可例舉：琥珀酸、馬來酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、3-甲基四氫鄰苯二甲酸、4-甲基四氫鄰苯二甲酸、3-乙基四氫鄰苯二甲酸、4-乙基四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、3-甲基六氫鄰苯二甲酸、4-甲基六氫鄰苯二甲酸、3-乙基六氫鄰苯二甲酸、4-乙基六氫鄰苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、二苯甲酮四羧酸、聯苯四羧酸、及該等之酸酐。基於釋氣之觀點考慮，較佳為琥珀酸酐、馬來酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐，更佳為琥珀酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐。

【0099】

藉由使用多元醇，有如下傾向：可增大環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)之分子量，可向分子中導入支鏈，可獲得分子量與黏度之平衡。又，有如下傾向：可增加酸基向分子中之導入率，容易獲得感度或密接性等之平衡。

作為多元醇，例如可例舉：三羥甲基丙烷、二-三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羥甲基乙烷、1,2,3-丙三醇。

【0100】

作為環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)，除了上述者以外，還可例舉韓國公開專利第10-2013-0022955號公報中所記載之樹脂。

【0101】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)之酸值並無特別限定，較佳為10 mgKOH/g以上，更佳為30 mgKOH/g以上，進而較佳為50 mgKOH/g以上，進而更佳為70 mgKOH/g以上，尤佳為80 mgKOH/g以上，又，較佳為200 mgKOH/g以下，更佳為180 mgKOH/g以下，進而較佳為150 mgKOH/g以下，進而更佳為120 mgKOH/g以下，尤佳為110 mgKOH/g以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為10~200 mgKOH/g，較佳為30~180 mgKOH/g，更佳為50~150 mgKOH/g，進而較佳為70~120 mgKOH/g，進而更佳為80~110 mgKOH/g。藉由設為上述下限值以上，有顯影性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有膜強度提高之傾向。

【0102】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)之重量平均分子量(Mw)並無特別限

定，較佳為1000以上，更佳為2000以上，進而較佳為3000以上，進而更佳為4000以上，尤佳為5000以上，又，較佳為30000以下，更佳為20000以下，進而較佳為15000以下，進而更佳為10000以下，尤佳為8000以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1000~30000，較佳為2000~20000，更佳為3000~15000，進而較佳為4000~10000，尤佳為5000~8000。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有殘渣減少之傾向。

【0103】

(C)鹼可溶性樹脂中所包含之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)之含有比率並無特別限定，於(C)鹼可溶性樹脂中較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，進而更佳為35質量%以上，進而更佳為40質量%以上，尤佳為50質量%以上，又，較佳為90質量%以下，更佳為70質量%以下，進而較佳為60質量%以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為10~90質量%，較佳為20~90質量%，更佳為30~70質量%，進而較佳為35~70質量%，進而更佳為40~60質量%，尤佳為50~60質量%。藉由設為上述下限值以上，有直線性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有可形成線寬較細之高精細硬化物之傾向。

【0104】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)可藉由先前公知之方法進行合成。具體而言，可使用如下方法：使上述環氧樹脂溶解於有機溶劑，在觸媒與熱聚合抑制劑同時存在之條件下，添加具有上述乙烯性不飽和鍵之酸或酯化合物而進行加成反應，進而，添加多元酸或其酸酐而使反應繼續。例如可例舉日本專利第3938375號公報、日本專利第5169422號公報中所記載之方

法。

【0105】

作為用於反應之有機溶劑，例如可例舉：甲基乙基酮、環己酮、乙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯。用於反應之有機溶劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為用於反應之觸媒，例如可例舉：三乙基胺、苄基二甲基胺、三苄基胺等三級胺類；四甲基氯化銨、甲基三乙基氯化銨、四乙基氯化銨、四丁基氯化銨、三甲基苄基氯化銨等四級銨鹽類；三苯基磷等磷化合物；三苯基銻等銻類。用於反應之觸媒可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

作為用於反應之熱聚合抑制劑，例如可例舉：對苯二酚、對苯二酚單甲醚、甲基對苯二酚等中之1種或2種以上。用於反應之熱聚合抑制劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0106】

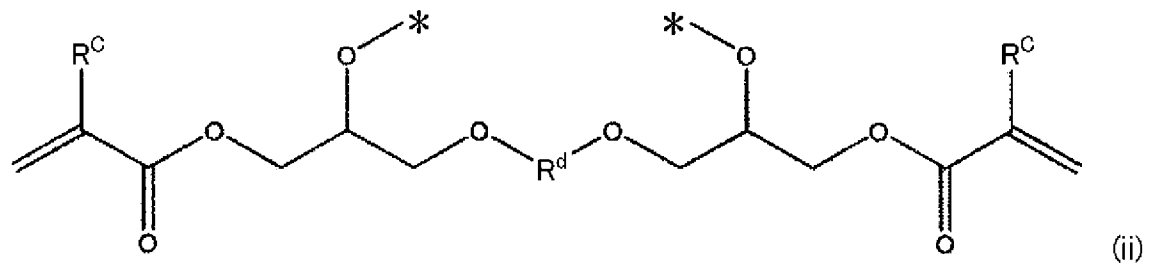
作為具有乙烯性不飽和鍵之酸或酯化合物之使用量，可設為如下量，即，相對於環氧樹脂之環氧基之1化學當量，較佳為達到0.7~1.3化學當量，更佳為達到0.9~1.1化學當量。

作為加成反應時之溫度，可設為如下溫度，即，較佳為60~150℃，更佳為80~120℃。

作為多元酸(酐)之使用量，可設為如下量，即，相對於藉由加成反應而生成之羥基之1化學當量，較佳為達到0.1~1.2化學當量，更佳為達到0.2~1.1化學當量。

【0107】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)中，基於膜強度或直線性之觀點考慮，

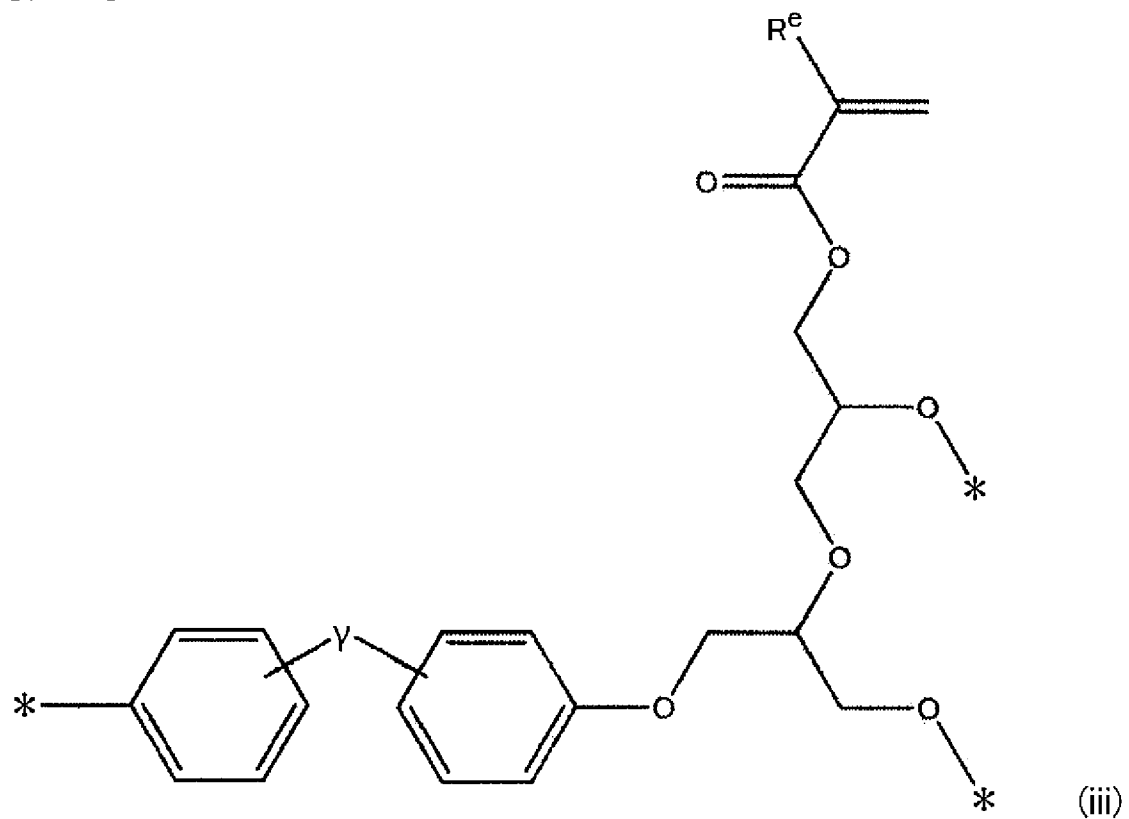


【0111】

式(ii)中， R^c 分別獨立地表示氫原子或甲基。 R^d 表示具有環狀烴基作為側鏈之2價烴基。 $*$ 表示鍵結鍵。

【0112】

[化14]



【0113】

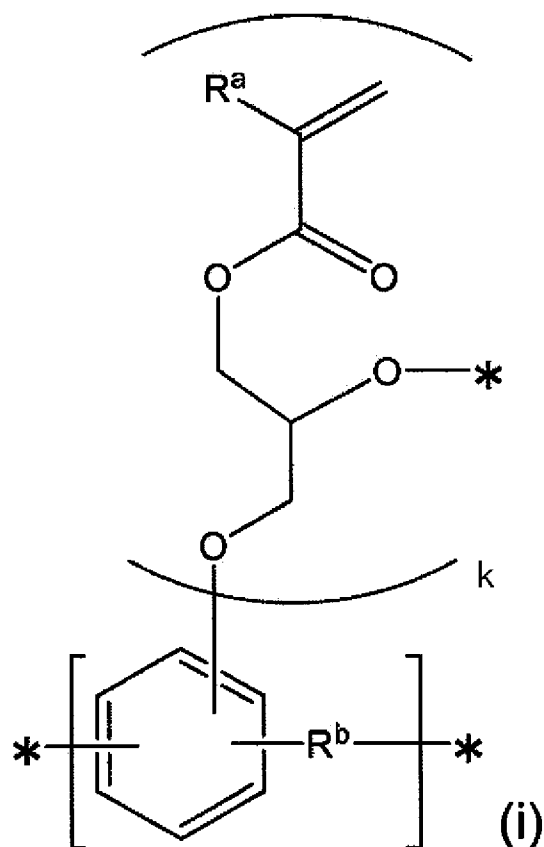
式(iii)中， R^e 表示氫原子或甲基， γ 表示單鍵、 $-\text{CO}-$ 、可具有取代基之伸烷基、或者可具有取代基之2價環狀烴基。式(iii)中之苯環可進而經任意之取代基取代。 $*$ 表示鍵結鍵。

【0114】

以下，對具有式(i)所表示之部分結構之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(以下，有時稱作「環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-1)」)進行詳細說明。

【0115】

[化15]



【0116】

式(i)中， R^a 表示氫原子或甲基， R^b 表示可具有取代基之2價烴基。 k 表示1或2。式(i)中之苯環可進而經任意之取代基取代。 $*$ 表示鍵結鍵。

【0117】

(R^b)

式(i)中， R^b 表示可具有取代基之2價烴基。

作為2價烴基，可例舉：2價脂肪族基、2價芳香族環基、將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基。

【0118】

作為2價脂肪族基，可例舉直鏈狀、支鏈狀、環狀之脂肪族基。其中，基於顯影溶解性之觀點考慮，較佳為直鏈狀之脂肪族基。基於減少顯影液向曝光部之滲透之觀點考慮，較佳為環狀之脂肪族基。其碳數較佳為1以上，更佳為3以上，進而較佳為6以上，又，較佳為20以下，更佳為15以下，進而較佳為10以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~20，較佳為3~15，更佳為6~10。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0119】

作為2價直鏈狀脂肪族基，例如可例舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、伸正己基、伸正庚基。基於折射率、孔解像性或製造成本之觀點考慮，較佳為亞甲基。

作為2價支鏈狀脂肪族基，可例舉於上述2價直鏈狀脂肪族基上例如鏈結有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基作為側鏈之結構。

2價環狀脂肪族基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為2~5個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

作為2價環狀脂肪族基，例如可例舉：自環己烷環、環庚烷環、環癸烷環、環十二烷環、二環戊烷環、降萘烷環、異萘烷環、金剛烷環之環去除2個氫原子而得之基。基於膜強度及顯影性之觀點考慮，較佳為自金剛烷環去除2個氫原子而得之基。

【0120】

作為2價脂肪族基可具有之取代基，例如可例舉：甲氧基、乙氧基等碳數1~5之烷氧基；羥基；硝基；氰基；羧基。基於合成容易性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0121】

作為2價芳香族環基，可例舉2價芳香族烴環基、2價芳香族雜環基。其碳數較佳為4以上，更佳為5以上，進而較佳為6以上，又，較佳為20以下，更佳為15以下，進而較佳為10以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4~20，較佳為5~15，更佳為6~10。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0122】

2價芳香族烴環基中之芳香族烴環可為單環，亦可為縮合環。作為2價芳香族烴環基，例如可例舉具有2個自由原子價之苯環、萘環、蔥環、菲環、芘環、稠四苯環、芘環、苯并芘環、蒽環、三伸苯基環、蒽環、螢蔥環、萸環。

【0123】

2價芳香族雜環基中之芳香族雜環可為單環，亦可為縮合環。作為2價芳香族雜環基，例如可例舉具有2個自由原子價之呋喃環、苯并呋喃環、噻吩環、苯并噻吩環、吡咯環、吡啶環、咪唑環、嘔二唑環、吲哚環、呋唑環、吡咯并咪唑環、吡咯并吡啶環、吡咯并吡咯環、噻吩并吡咯環、噻吩并噻吩環、呋喃并吡咯環、呋喃并呋喃環、噻吩并呋喃環、苯并異嘔唑環、苯并異噻唑環、苯并咪唑環、吡啶環、吡啶環、嗒吡啶環、嘓啶環、三吡啶環、喹啶環、異喹啶環、吡啶環、喹啶環、啡啶環、呋啶環、

喹啉環、喹啉酮環、萹環。基於製造成本之觀點考慮，較佳為具有2個自由原子價之苯環、萘環，更佳為具有2個自由原子價之苯環。

【0124】

作為2價芳香族環基可具有之取代基，例如可例舉：羥基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。基於硬化性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0125】

作為將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基，可例舉將1個以上之上述2價脂肪族基與1個以上之上述2價芳香族環基連結而得之基。

將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基中之2價脂肪族基之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下，進而較佳為3個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為1~5個，更佳為2~3個。藉由設為上述下限值以上，有顯影性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有膜強度提高之傾向。

將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基中之2價芳香族環基之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下，進而較佳為3個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為1~5個，更佳為2~3個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

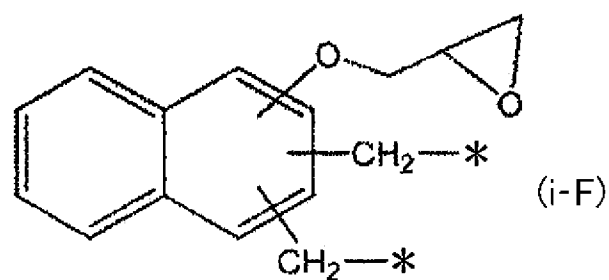
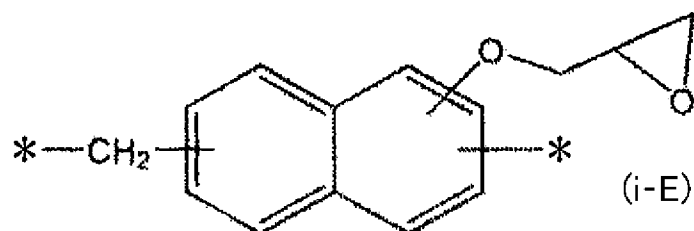
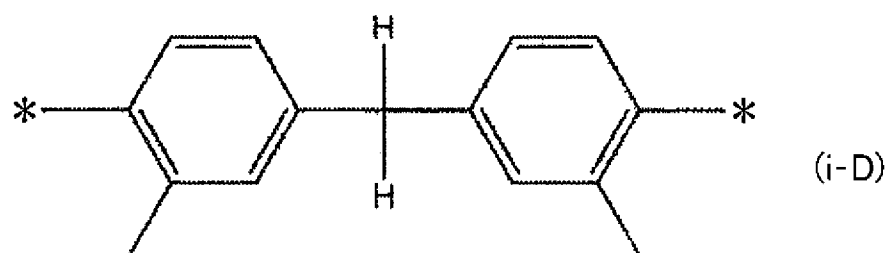
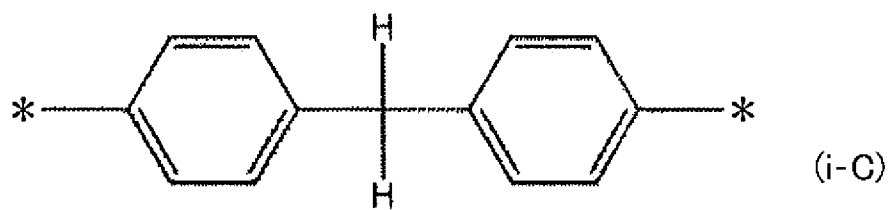
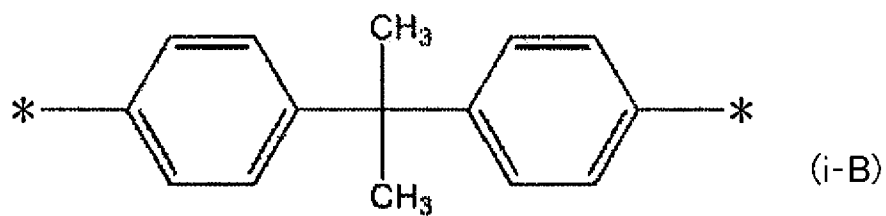
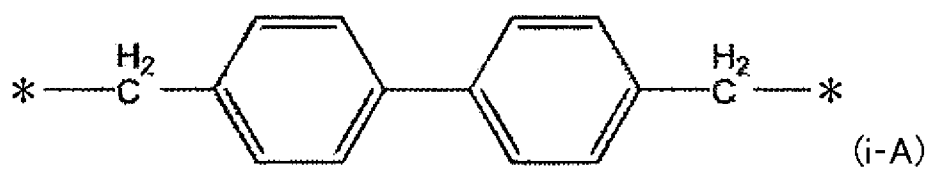
【0126】

作為將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得

之基，例如可例舉下述通式(i-A)~(i-F)所表示之基。基於折射率、孔解像性之觀點考慮，較佳為下述通式(i-A)所表示之基。

【0127】

[化16]



【0128】

式(i)中之苯環可進而經任意之取代基取代。作為式(i)中之苯環所容許之取代基，例如可例舉：羥基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。

取代基之數量並無特別限定，可為1個，亦可為2個以上。基於硬化性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0129】

(k)

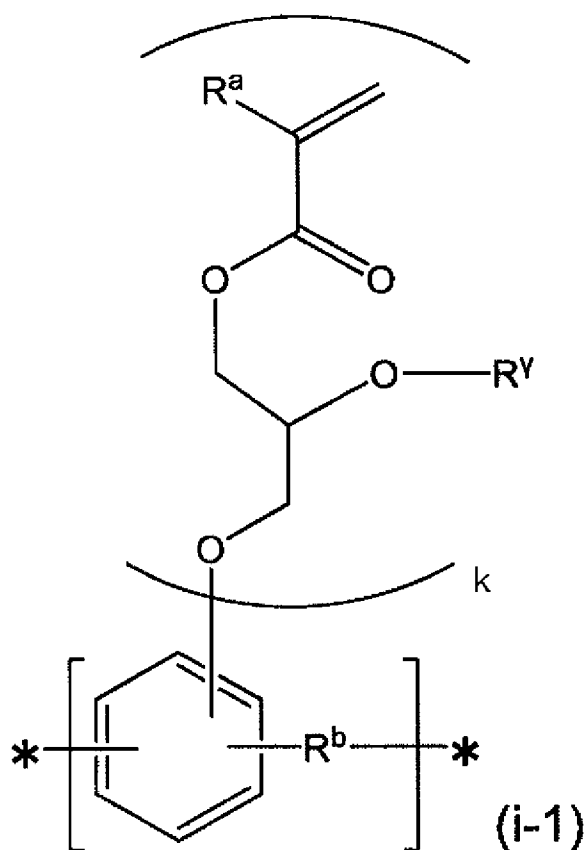
k表示1或2。基於折射率之觀點考慮，k較佳為1。基於顯影性、硬化性之觀點考慮，k較佳為2。

【0130】

基於顯影溶解性之觀點考慮，式(i)所表示之部分結構較佳為下述式(i-1)所表示之部分結構。

【0131】

[化17]



【0132】

式(i-1)中，R^a及R^b之含義與式(i)相同。R^Y表示氫原子或多元酸殘基。k表示1或2。*表示鍵結鍵。式(i-1)中之苯環可進而經任意之取代基取代。

【0133】

多元酸殘基意指自多元酸去除1個或2個OH基而得之1價或2價基。作為多元酸，例如可例舉：馬來酸、琥珀酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、二苯甲酮四羧酸、甲基六氫鄰苯二甲酸、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氫鄰苯二甲酸、聯苯四羧酸。

基於圖案化特性之觀點考慮，較佳為馬來酸、琥珀酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、聯苯四羧酸，更佳為四氫鄰苯二甲酸、聯苯四羧酸。

【0134】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-1)之1分子中所包含之式(i-1)所表示之重複單元結構可為1種，亦可為2種以上。

【0135】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-1)之1分子中所包含之式(i)所表示之部分結構之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，進而較佳為3個以上，又，較佳為10個以下，進而較佳為8個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1～10個，較佳為2～10個，更佳為3～8個。藉由設為上述下限值以上，有顯影性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有膜強度提高之傾向。

【0136】

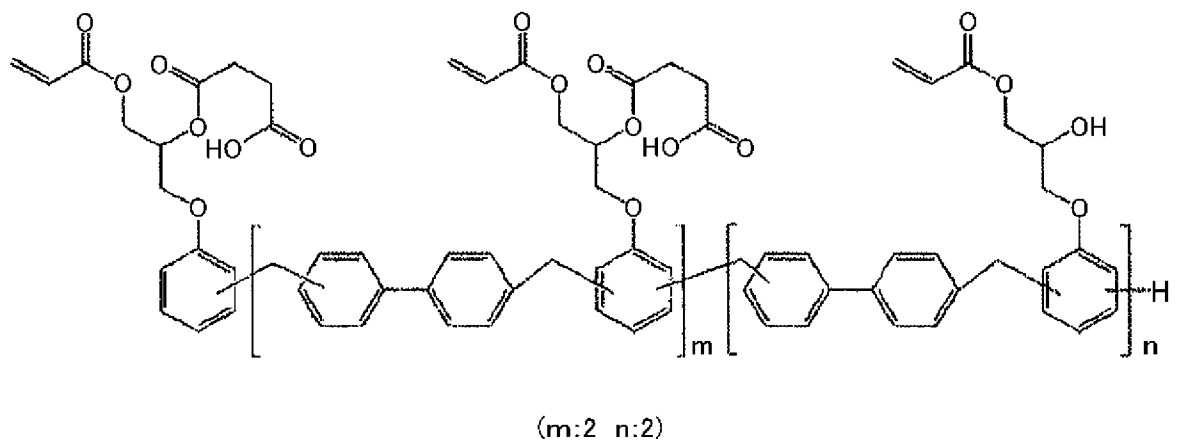
環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-1)之1分子中所包含之式(i-1)所表示之部分結構之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，進而較佳為3個以上，又，較佳為10個以下，進而較佳為8個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1～10個，較佳為2～10個，更佳為3～8個。藉由設為上述下限值以上，有顯影性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有膜強度提高之傾向。

【0137】

以下例舉環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-1)之具體例。

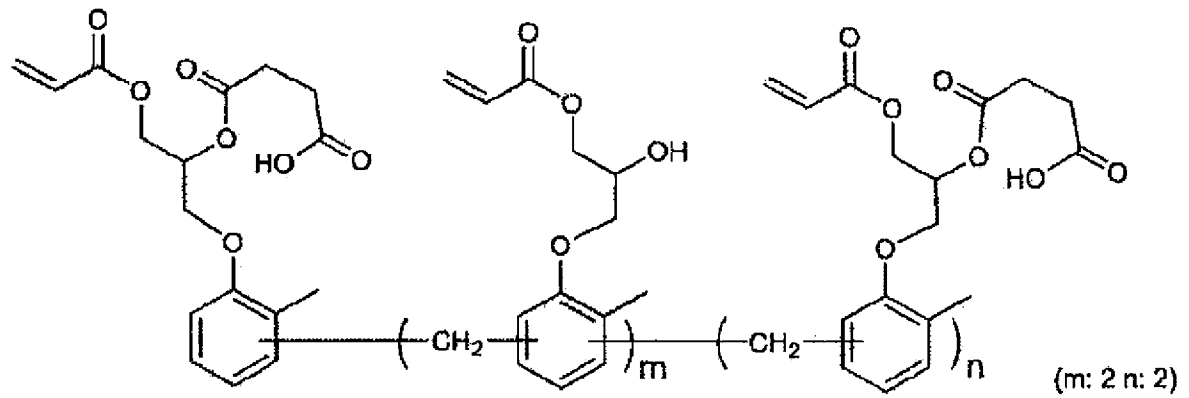
【0138】

[化18]



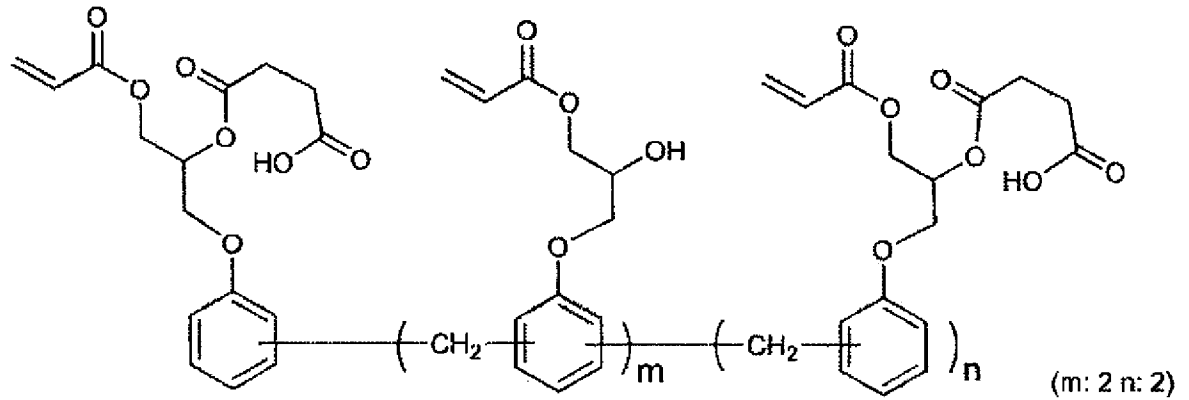
【0139】

[化19]



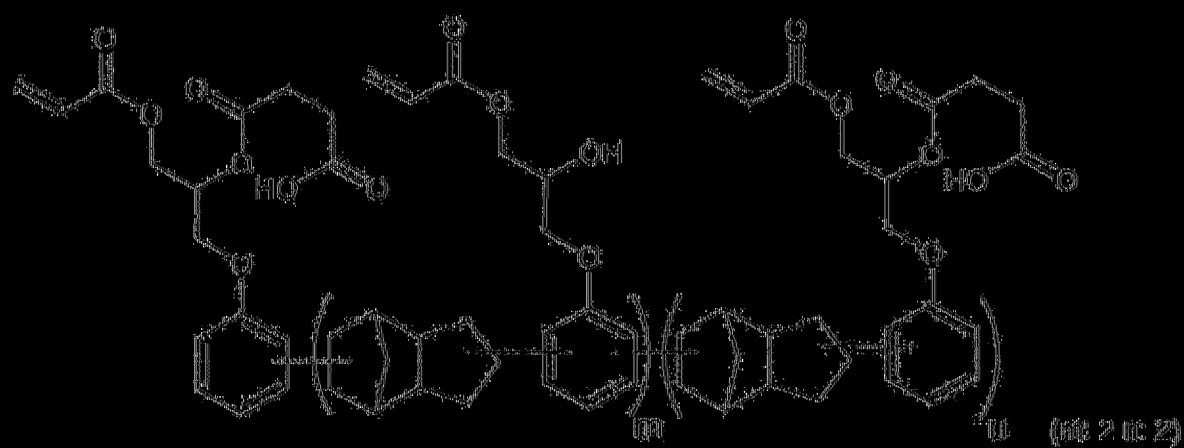
【0140】

[化20]



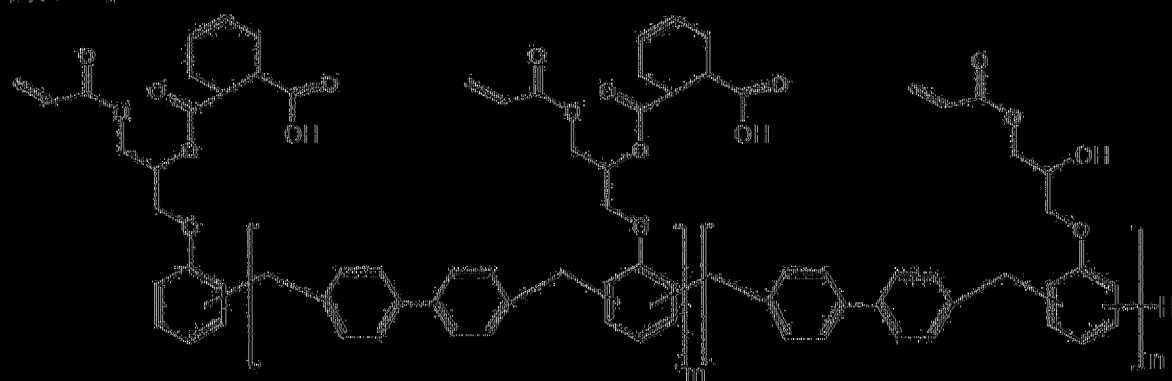
【0141】

[化21]



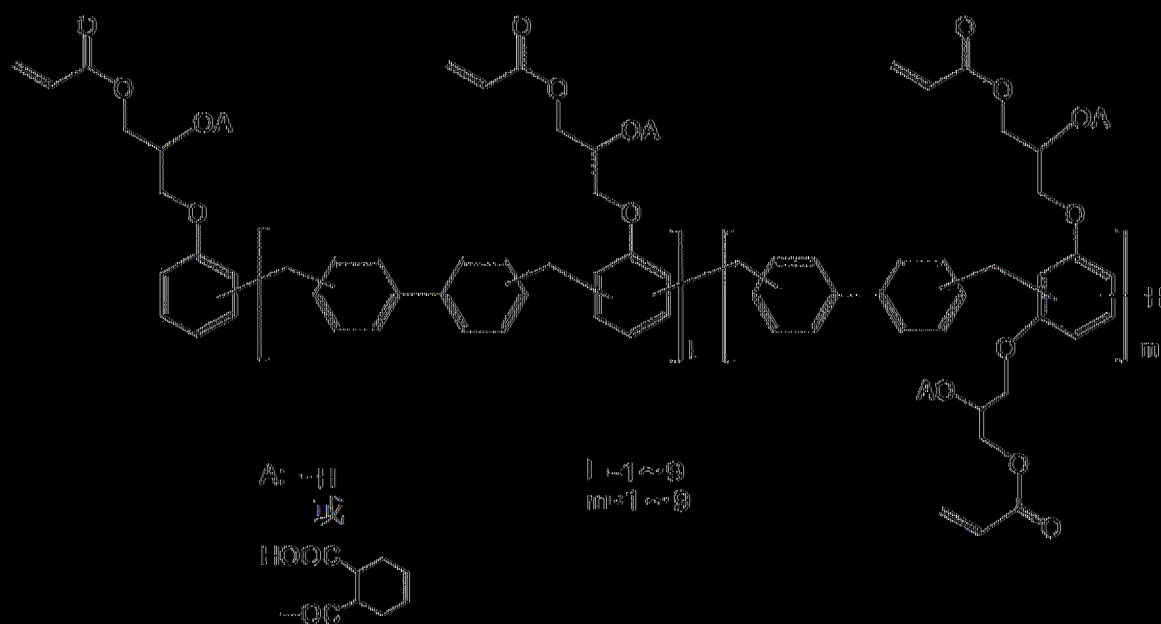
(0142)

[化:22]



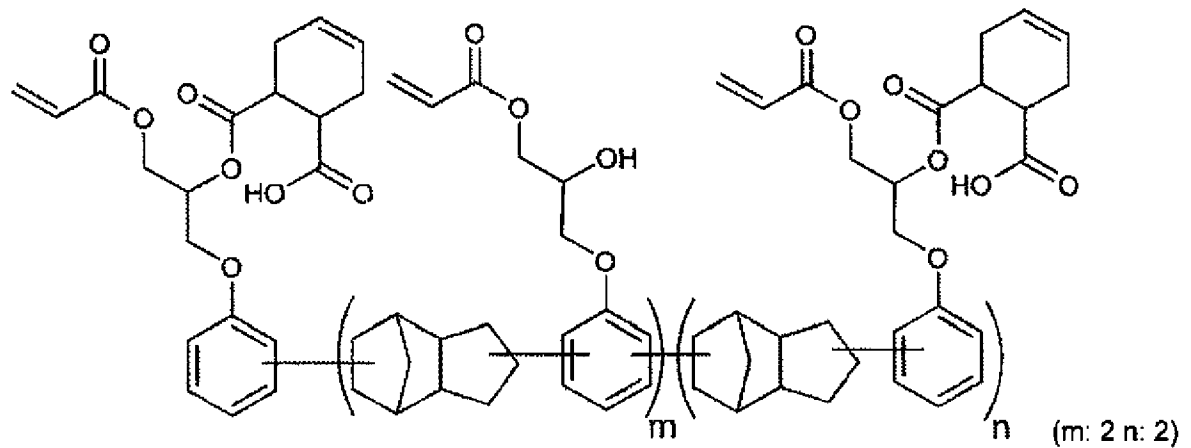
(0143)

[化:23]



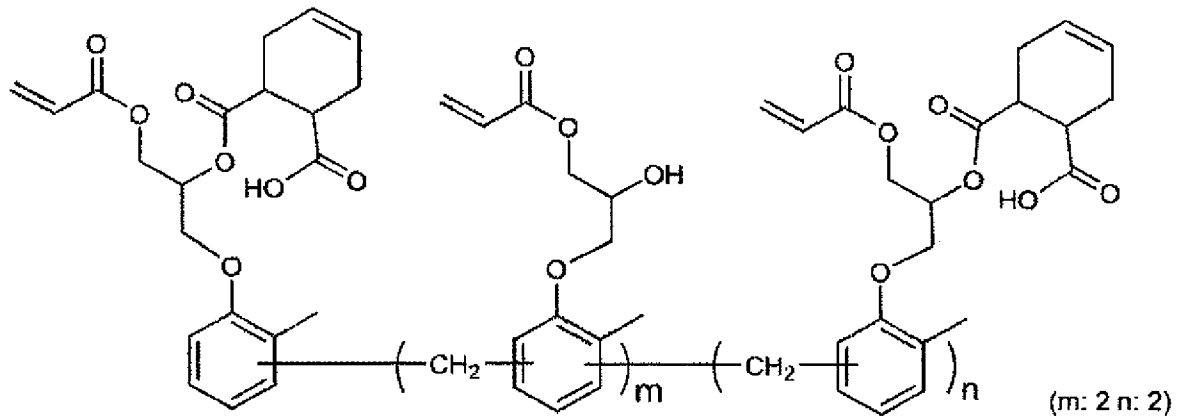
(0144)

[化24]



【0145】

[化25]

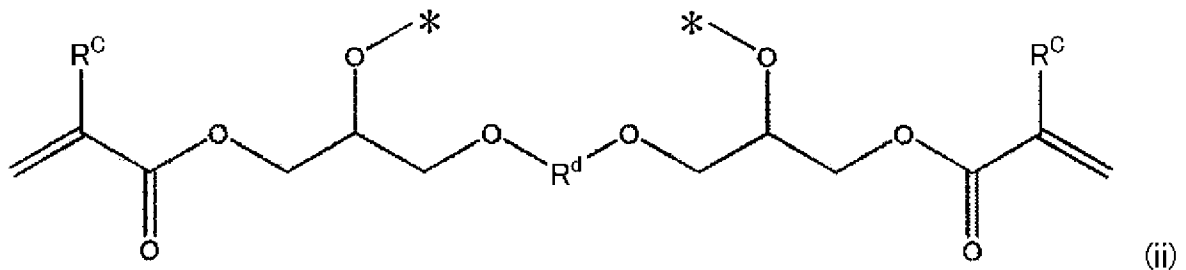


【0146】

對具有式(ii)所表示之部分結構之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(以下，有時稱作「環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-2)」)進行詳細說明。

【0147】

[化26]



【0148】

式(ii)中， R^c 分別獨立地表示氫原子或甲基。 R^d 表示具有環狀烴基作為側鏈之2價烴基。 $*$ 表示鍵結鍵。

【0149】

(R^d)

式(ii)中， R^d 表示具有環狀烴基作為側鏈之2價烴基。

作為環狀烴基，可例舉脂肪族環基、芳香族環基。

【0150】

脂肪族環基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下，進而較佳為3個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為1~5個，更佳為2~3個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

脂肪族環基之碳數較佳為4以上，更佳為6以上，進而較佳為8以上，又，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，尤佳為15以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4~40，較佳為4~30，更佳為6~20，進而較佳為8~15。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0151】

作為脂肪族環基中之脂肪族環，例如可例舉：環己烷環、環庚烷環、環癸烷環、環十二烷環、二環戊烷環、降萘烷環、異萘烷環、金剛烷環。基於膜強度及顯影性之觀點考慮，較佳為金剛烷環。

【0152】

芳香族環基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳

為2個以上，進而較佳為3個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下，進而較佳為4個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1～10個，較佳為2～5個，更佳為3～4個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0153】

作為芳香族環基，可例舉芳香族烴環基、芳香族雜環基。

芳香族環基之碳數較佳為4以上，更佳為6以上，進而較佳為8以上，進而更佳為10以上，尤佳為12以上，又，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，尤佳為15以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4～40，較佳為6～40，更佳為8～30，進而較佳為10～20，進而更佳為12～15。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0154】

作為芳香族環基中之芳香族環，可例舉：苯環、萘環、蔥環、菲環、芘環、稠四苯環、芘環、苯并芘環、蒽環、三伸苯基環、蒽環、螢蔥環、萸環。基於圖案化特性之觀點考慮，較佳為萸環。

【0155】

具有環狀烴基作為側鏈之2價烴基中之2價烴基並無特別限定，例如可例舉：2價脂肪族基、2價芳香族環基、將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基。

【0156】

作為2價脂肪族基，可例舉直鏈狀、支鏈狀、環狀之脂肪族基。其中，基於提高顯影性之觀點考慮，較佳為直鏈狀之脂肪族基。基於膜強度

之觀點考慮，較佳為環狀之脂肪族基。其碳數較佳為1以上，更佳為3以上，進而較佳為6以上，又，較佳為25以下，更佳為20以下，進而較佳為15以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~25，較佳為3~20，更佳為6~15。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0157】

作為2價直鏈狀脂肪族基，例如可例舉：亞甲基、伸乙基、伸正丙基、伸正丁基、伸正己基、伸正庚基。基於折射率、孔解像性之觀點考慮，較佳為亞甲基。

作為2價支鏈狀脂肪族基，可例舉於上述2價直鏈狀脂肪族基上例如鍵結有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基作為側鏈之結構。

【0158】

2價環狀脂肪族基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下，進而較佳為3個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為1~5個，更佳為2~3個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0159】

作為2價環狀脂肪族基，例如可例舉自環己烷環、環庚烷環、環癸烷環、環十二烷環、二環戊烷環、降萘烷環、異萘烷環、金剛烷環之環去除2個氫原子而得之基。基於膜強度之觀點考慮，較佳為自金剛烷環去除2個氫原子而得之基。

【0160】

作為2價脂肪族基可具有之取代基，例如可例舉：甲氧基、乙氧基等碳數1~5之烷氧基；羥基；硝基；氰基；羧基。基於合成容易性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0161】

作為2價芳香族環基，可例舉2價芳香族烴環基、2價芳香族雜環基。其碳數較佳為4以上，更佳為5以上，進而較佳為6以上，又，較佳為30以下，更佳為20以下，進而較佳為15以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4~30，較佳為5~20，更佳為6~15。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0162】

2價芳香族烴環基中之芳香族烴環可為單環，亦可為縮合環。作為2價芳香族烴環基，例如可例舉具有2個自由原子價之苯環、萘環、蔥環、菲環、芘環、稠四苯環、芘環、苯并芘環、蒽環、三伸苯基環、蒗環、螢蔥環、萸環。

【0163】

2價芳香族雜環基中之芳香族雜環可為單環，亦可為縮合環。作為2價芳香族雜環基，例如可例舉具有2個自由原子價之呋喃環、苯并呋喃環、噻吩環、苯并噻吩環、吡咯環、吡啶環、咪啶環、喹啉環、吲哚環、吡啶環、吡咯并咪啶環、吡咯并吡啶環、吡咯并吡咯環、噻吩并吡咯環、噻吩并噻吩環、呋喃并吡咯環、呋喃并呋喃環、噻吩并呋喃環、苯并異喹啶環、苯并異噻啶環、苯并咪啶環、吡啶環、吡啶環、嗒啶環、嘧啶

環、三吡啶環、喹啉環、異喹啉環、吡啶環、喹啉環、啡啶環、呋啶環、喹啉環、喹啉酮環、萹環。基於製造成本之觀點考慮，較佳為具有2個自由原子價之苯環、萘環，更佳為具有2個自由原子價之苯環。

【0164】

作為2價芳香族環基可具有之取代基，例如可例舉：羥基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。基於硬化性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0165】

作為將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基，可例舉將1個以上之上述2價脂肪族基與1個以上之上述2價芳香族環基連結而得之基。

將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基中之2價脂肪族基之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下，進而較佳為3個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為1~5個，更佳為2~3個。藉由設為上述下限值以上，有顯影性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有膜強度提高之傾向。

將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基中之2價芳香族環基之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下，進而較佳為3個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為1~5個，更佳為2~3個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0166】

作為將1個以上之2價脂肪族基與1個以上之2價芳香族環基連結而得之基，例如可例舉上述式(i-A)~(i-F)所表示之基。基於膜強度、高折射率之觀點考慮，較佳為式(i-A)所表示之基。

【0167】

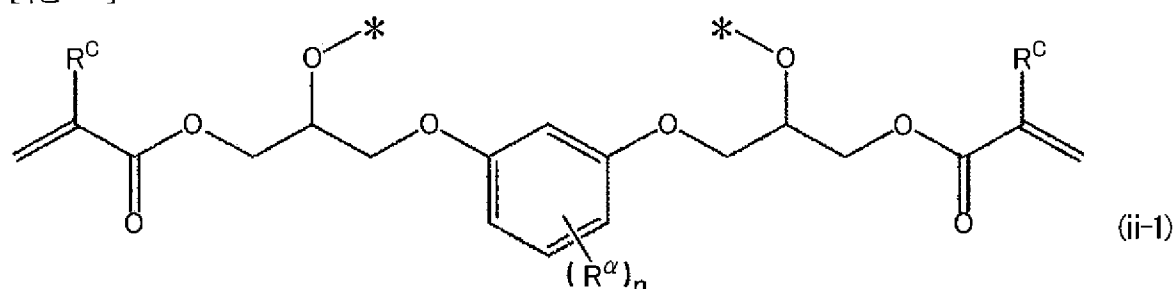
作為側鏈之環狀烴基對於該等2價烴基之鍵結態樣並無特別限定，例如可例舉：以作為側鏈之環狀烴基取代脂肪族基或芳香族環基之1個氫原子之態樣、或包含脂肪族基之1個碳原子而構成作為側鏈之環狀烴基之態樣。

【0168】

基於提高折射率之觀點考慮，式(ii)所表示之部分結構較佳為下述通式(ii-1)所表示之部分結構。

【0169】

[化27]



【0170】

式(ii-1)中， R^C 之含義與式(ii)相同。 R^α 表示可具有取代基之1價環狀烴基。 n 為1以上之整數。 $*$ 表示鍵結鍵。式(ii-1)中之苯環可進而經任意之取代基取代。

【0171】

 (R^α)

式(ii-1)中， R^{α} 表示可具有取代基之1價環狀烴基。

作為環狀烴基，可例舉脂肪族環基、芳香族環基。

【0172】

脂肪族環基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為6個以下，更佳為4個以下，進而較佳為3個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~6個，較佳為1~4個，更佳為2~3個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

脂肪族環基之碳數較佳為4以上，更佳為6以上，進而較佳為8以上，又，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，尤佳為15以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4~40，較佳為4~30，更佳為6~20，進而較佳為8~15。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0173】

作為脂肪族環基中之脂肪族環，例如可例舉：環己烷環、環庚烷環、環癸烷環、環十二烷環、二環戊烷環、降萘烷環、異萘烷環、金剛烷環。基於膜強度、顯影性之觀點考慮，較佳為金剛烷環。

【0174】

芳香族環基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，進而較佳為3個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為2~10個，更佳為3~5個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

作為芳香族環基，可例舉芳香族烴環基、芳香族雜環基。

芳香族環基之碳數較佳為4以上，更佳為5以上，進而較佳為6以上，又，較佳為30以下，更佳為20以下，進而較佳為15以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4~30，較佳為5~20，更佳為6~15。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0175】

作為芳香族環基中之芳香族環，例如可例舉：苯環、萘環、蔥環、菲環、蒾環。基於膜強度、顯影性之觀點考慮，較佳為蒾環。

【0176】

作為環狀烴基可具有之取代基，例如可例舉：烴基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基等碳數1~5之烷基；甲氧基、乙氧基等碳數1~5之烷氧基；硝基；氰基；羧基。基於合成容易性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0177】

n表示1以上之整數，較佳為2以上，又，較佳為3以下。例如為1~3，較佳為2~3。藉由設為上述下限值以上，有顯影性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有膜強度提高之傾向。

【0178】

基於膜強度、顯影性之觀點考慮，R^α較佳為1價脂肪族環基，更佳為金剛烷基。

【0179】

式(ii-1)中之苯環可進而經任意之取代基取代。作為式(ii-1)中之苯環

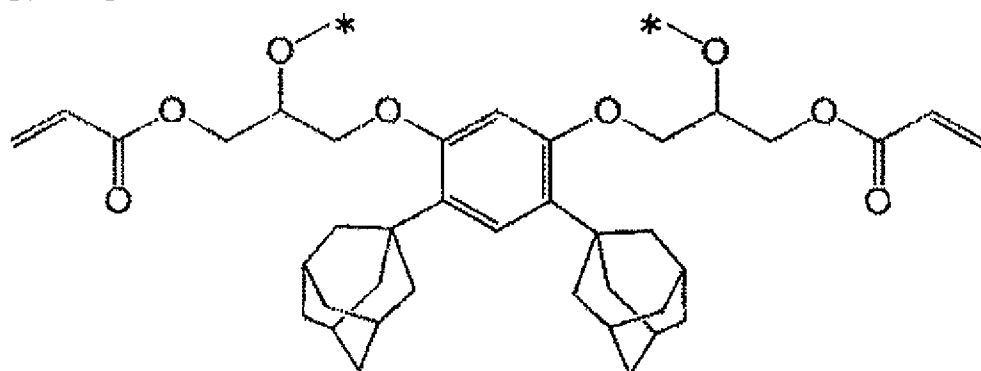
所容許之取代基，例如可例舉：羥基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基之數量亦無特別限定，可為1個，亦可為2個以上。基於硬化性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0180】

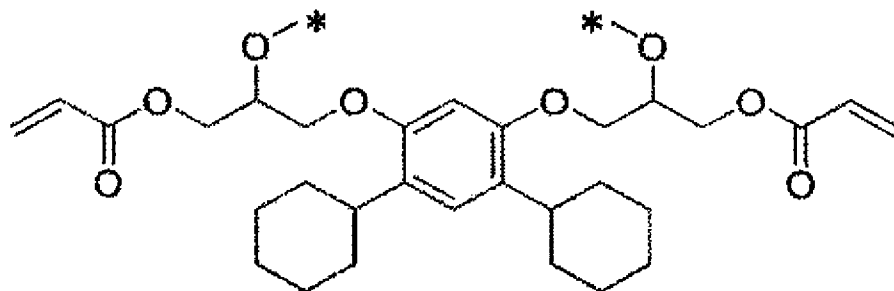
以下例舉上述式(ii-1)所表示之部分結構之具體例。

【0181】

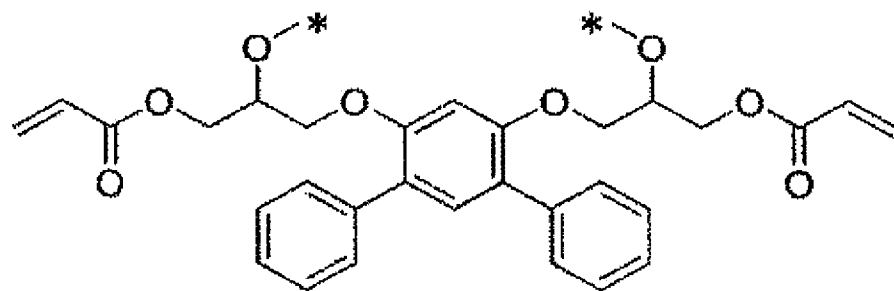
[化28]

**【0182】**

[化29]

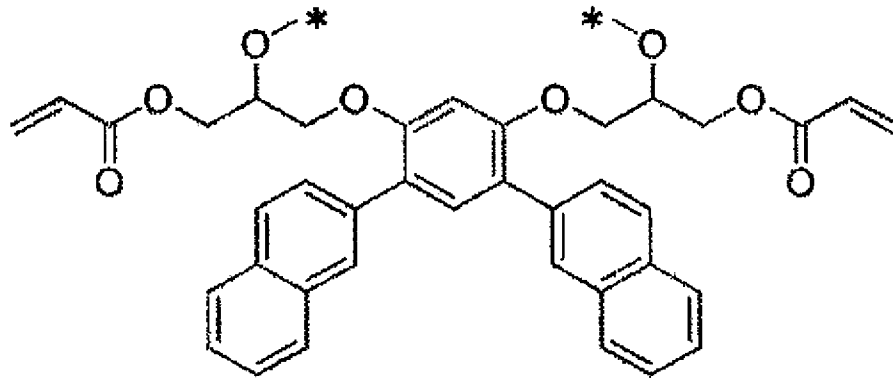
**【0183】**

[化30]



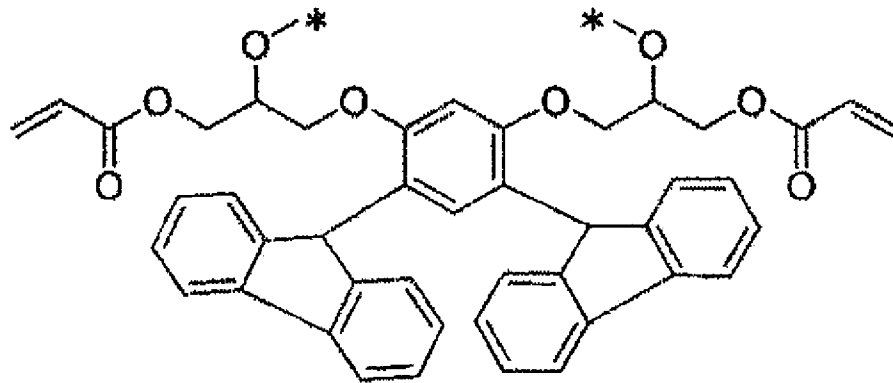
【0184】

[化31]



【0185】

[化32]

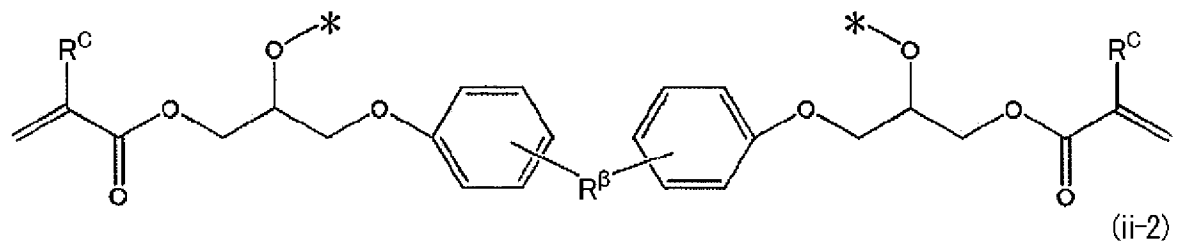


【0186】

基於顯影密接性之觀點考慮，式(ii)所表示之部分結構較佳為下述式(ii-2)所表示之部分結構。

【0187】

[化33]



【0188】

式(ii-2)中， R^c 之含義與式(ii)相同。 R^beta 表示可具有取代基之2價環狀

烴基。*表示鍵結鍵。式(ii-2)中之苯環可進而經任意之取代基取代。

【0189】

(R^β)

式(ii-2)中，R^β表示可具有取代基之2價環狀烴基。

作為環狀烴基，可例舉脂肪族環基、芳香族環基。

【0190】

脂肪族環基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為2~5個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

脂肪族環基之碳數較佳為4以上，更佳為6以上，進而較佳為8以上，又，較佳為40以下，更佳為35以下，進而較佳為30以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4~40，較佳為6~35，更佳為8~30。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

作為脂肪族環基中之脂肪族環，例如可例舉：環己烷環、環庚烷環、環癸烷環、環十二烷環、二環戊烷環、降萘烷環、異萘烷環、金剛烷環。基於膜強度、顯影性之觀點考慮，較佳為金剛烷環。

【0191】

芳香族環基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，進而較佳為3個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為2~10

個，更佳為3~5個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

作為芳香族環基，可例舉芳香族烴環基、芳香族雜環基。又，芳香族環基之碳數較佳為4以上，更佳為6以上，進而較佳為8以上，尤佳為10以上，又，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，尤佳為15以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4~40，較佳為6~30，更佳為8~20，進而較佳為10~15。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0192】

作為芳香族環基中之芳香族環，例如可例舉：苯環、萘環、蔥環、菲環、蒾環。基於膜強度及顯影性之觀點考慮，較佳為蒾環。

【0193】

作為環狀烴基可具有之取代基，例如可例舉：烴基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基等碳數1~5之烷基；甲氧基、乙氧基等碳數1~5之烷氧基；硝基；氰基；羧基。基於合成簡易性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0194】

基於膜強度、顯影性之觀點考慮， R^{β} 較佳為2價脂肪族環基，更佳為2價金剛烷環基。基於膜強度、顯影性之觀點考慮， R^{β} 較佳為2價芳香族環基，更佳為2價蒾環基。

【0195】

式(ii-2)中之苯環可進而經任意之取代基取代。作為式(ii-2)中之苯環所容許之取代基，例如可例舉：烴基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙

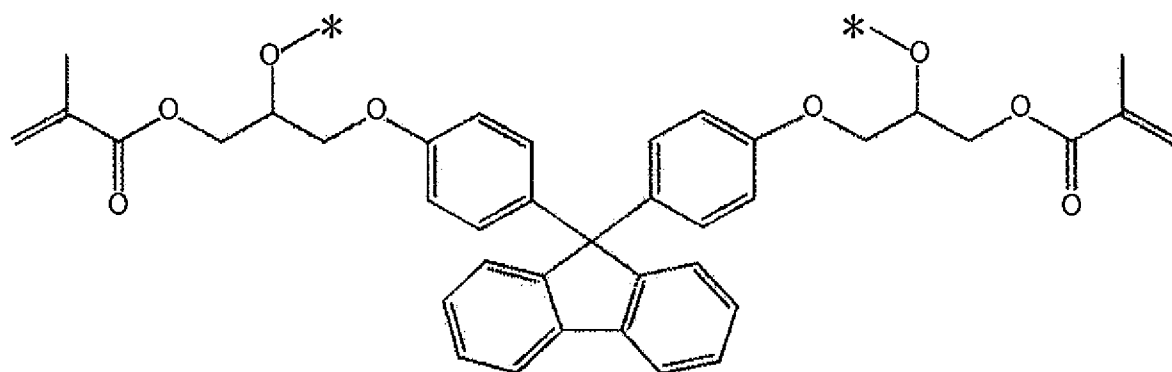
基、丙氧基。取代基之數量亦無特別限定，可為1個，亦可為2個以上。基於硬化性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0196】

例舉式(ii-2)所表示之部分結構之具體例。

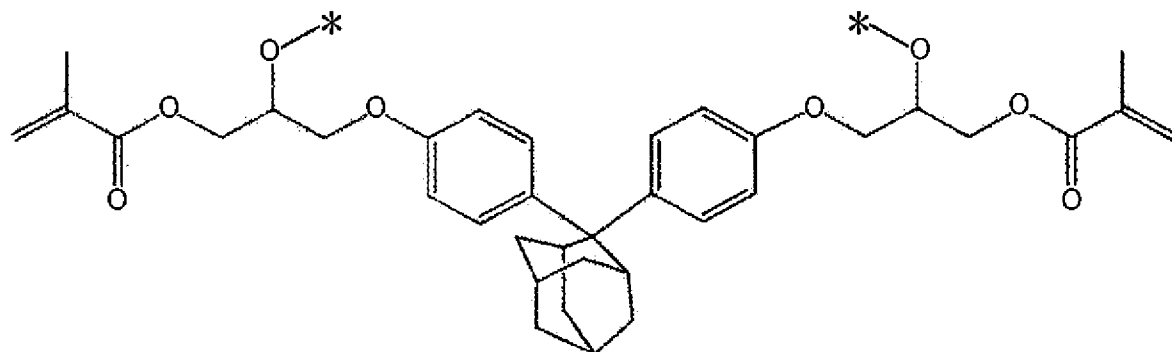
【0197】

[化34]



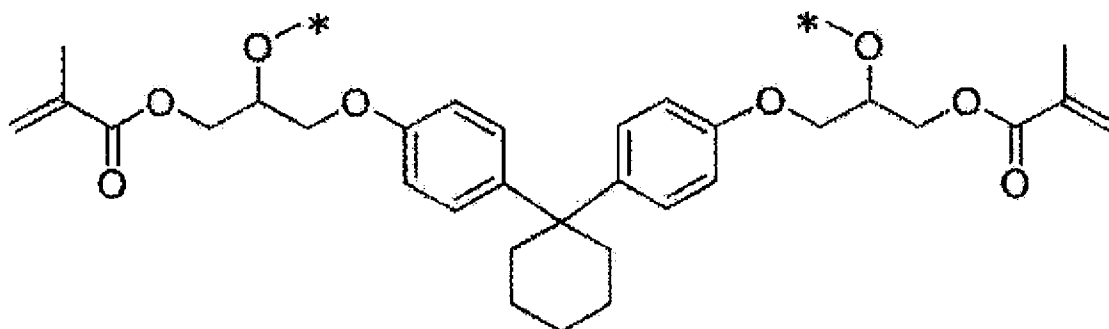
【0198】

[化35]



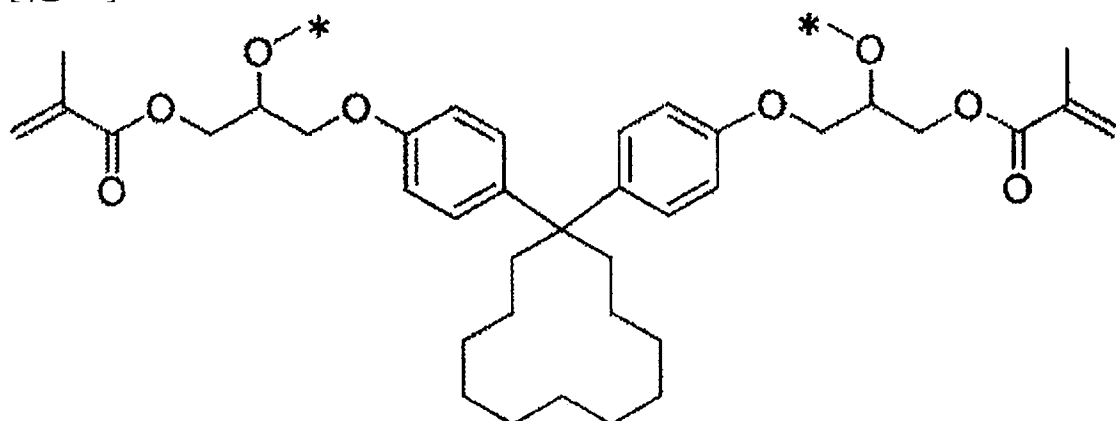
【0199】

[化36]



【0200】

[化37]

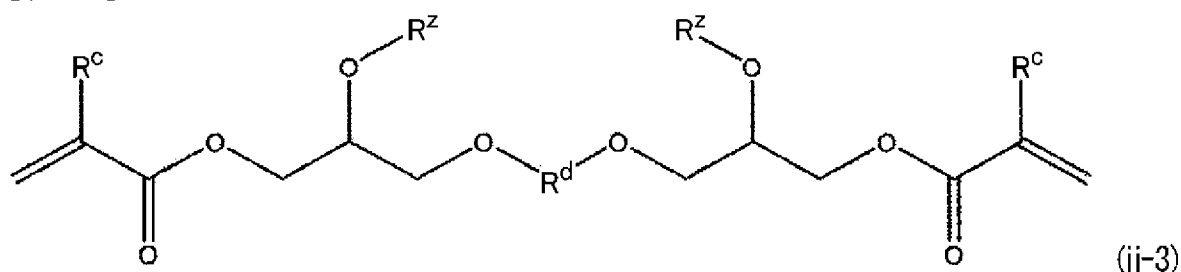


【0201】

基於顯影性之觀點考慮，式(ii)所表示之部分結構較佳為下述通式(ii-3)所表示之部分結構。

【0202】

[化38]



【0203】

式(ii-3)中， R^c 及 R^d 之含義與式(ii)相同。 R^z 表示氫原子或多元酸殘基。

【0204】

多元酸殘基意指自多元酸去除1個或2個OH基而得之1價或2價基。作為多元酸，例如可例舉：馬來酸、琥珀酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、二苯甲酮四羧酸、甲基六氫鄰苯二甲酸、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氫

鄰苯二甲酸、聯苯四羧酸。

基於圖案化特性之觀點考慮，較佳為馬來酸、琥珀酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、聯苯四羧酸，更佳為四氫鄰苯二甲酸、聯苯四羧酸。

【0205】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-2)之1分子中所包含之式(ii-3)所表示之部分結構可為1種，亦可為2種以上。

【0206】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-2)之1分子中所包含之式(ii)所表示之部分結構之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為3個以上，又，較佳為20個以下，更佳為15個以下，進而較佳為10個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~20個，較佳為1~15個，更佳為3~10個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0207】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-2)之1分子中所包含之式(ii-1)所表示之部分結構之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為3個以上，又，較佳為20個以下，更佳為15個以下，進而較佳為10個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~20個，較佳為1~15個，更佳為3~10個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度或折射率提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0208】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-2)之1分子中所包含之式(ii-2)所表示之

部分結構之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為3個以上，又，較佳為20個以下，更佳為15個以下，進而較佳為10個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1～20個，較佳為1～15個，更佳為3～10個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度或折射率提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0209】

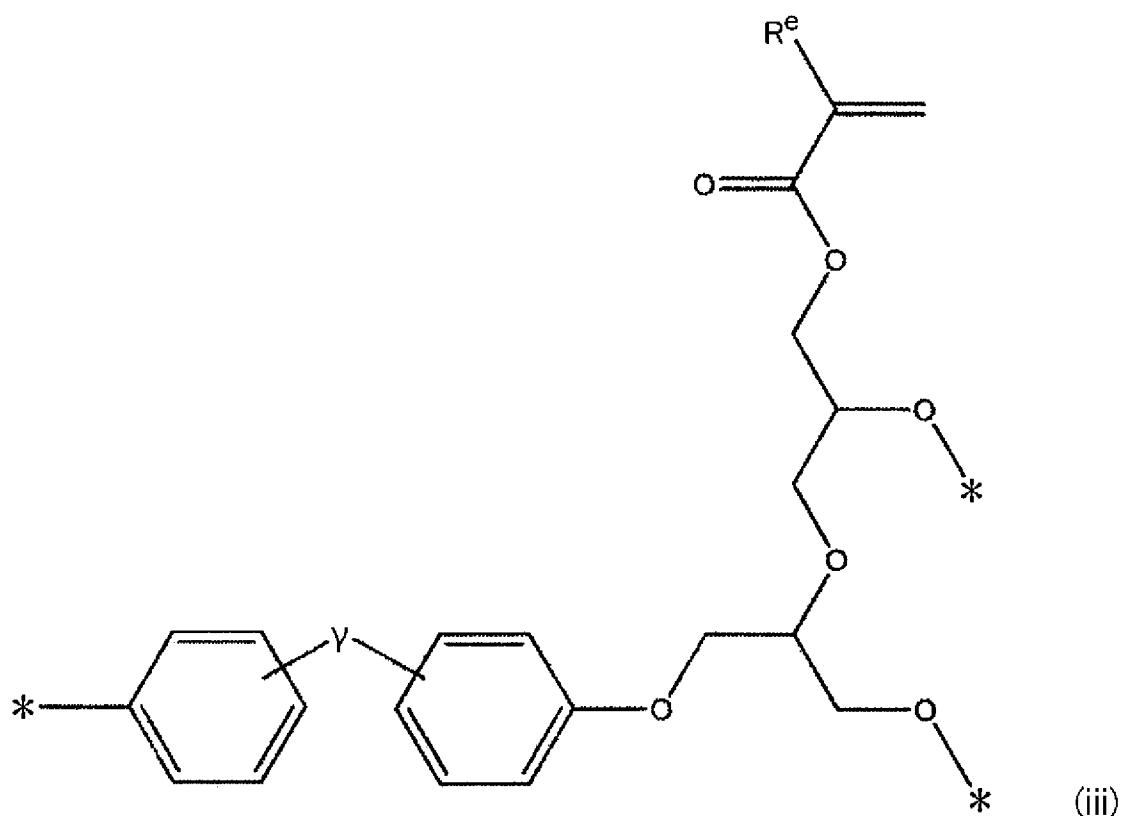
環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-2)之1分子中所包含之式(ii-3)所表示之部分結構之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為3個以上，又，較佳為20個以下，更佳為15個以下，進而較佳為10個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1～20個，較佳為1～15個，更佳為3～10個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

【0210】

對具有式(iii)所表示之部分結構之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(以下，有時稱作「環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-3)」)進行詳細說明。

【0211】

[化39]



【0212】

式(iii)中， R^e 表示氫原子或甲基， γ 表示單鍵、 $-\text{CO}-$ 、可具有取代基之伸烷基、或者可具有取代基之2價環狀烴基。式(iii)中之苯環可進而經任意之取代基取代。*表示鍵結鍵。

【0213】

(γ)

式(iii)中， γ 表示單鍵、 $-\text{CO}-$ 、可具有取代基之伸烷基、或者可具有取代基之2價環狀烴基。

【0214】

伸烷基可為直鏈，亦可為支鏈。基於顯影溶解性之觀點考慮，較佳為直鏈。基於顯影密接性之觀點考慮，較佳為支鏈。其碳數並無特別限定，較佳為1以上，更佳為2以上，又，較佳為6以下，更佳為4以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~6，較佳為2~4。藉由設為

上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0215】

作為伸烷基，例如可例舉亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸己基、伸庚基，基於膜強度、顯影性之觀點考慮，較佳為伸乙基、伸丙基，更佳為伸丙基。

【0216】

作為伸烷基可具有之取代基，例如可例舉：甲氧基、乙氧基等碳數1～5之烷氧基；羥基；硝基；氰基；羧基。基於合成容易性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0217】

作為2價環狀烴基，可例舉2價脂肪族環基、2價芳香族環基。

【0218】

脂肪族環基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1～10個，較佳為2～5個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

脂肪族環基之碳數較佳為4以上，更佳為6以上，進而較佳為8以上，又，較佳為40以下，更佳為35以下，進而較佳為30以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4～40，較佳為6～35，更佳為8～30。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

作為脂肪族環基中之脂肪族環，例如可例舉：環己烷環、環庚烷環、環癸烷環、環十二烷環、二環戊烷環、降萘烷環、異萘烷環、金剛烷環。基於膜強度、顯影性之觀點考慮，較佳為金剛烷環。

【0219】

芳香族環基所具有之環之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為2個以上，進而較佳為3個以上，又，較佳為10個以下，更佳為5個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~10個，較佳為2~10個，更佳為3~5個。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

作為芳香族環基，可例舉芳香族烴環基、芳香族雜環基。

芳香族環基之碳數較佳為4以上，更佳為6以上，進而較佳為8以上，尤佳為10以上，又，較佳為40以下，更佳為30以下，進而較佳為20以下，尤佳為15以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為4~40，較佳為6~30，更佳為8~20，進而較佳為10~15。藉由設為上述下限值以上，有膜強度提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

作為芳香族環基中之芳香族環，例如可例舉：苯環、萘環、蔥環、菲環、蒽環。其中，基於膜強度、顯影性之觀點考慮，較佳為蒽環。

【0220】

作為環狀烴基可具有之取代基，例如可例舉：烴基、甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、第三丁基、戊基、異戊基等碳數1~5之烷基；甲氧基、乙氧基等碳數1~5之烷氧基；硝基；氰基；羧基。基於合成簡易性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0221】

基於顯影性之觀點考慮， γ 較佳為可具有取代基之伸烷基，更佳為二甲基亞甲基。

【0222】

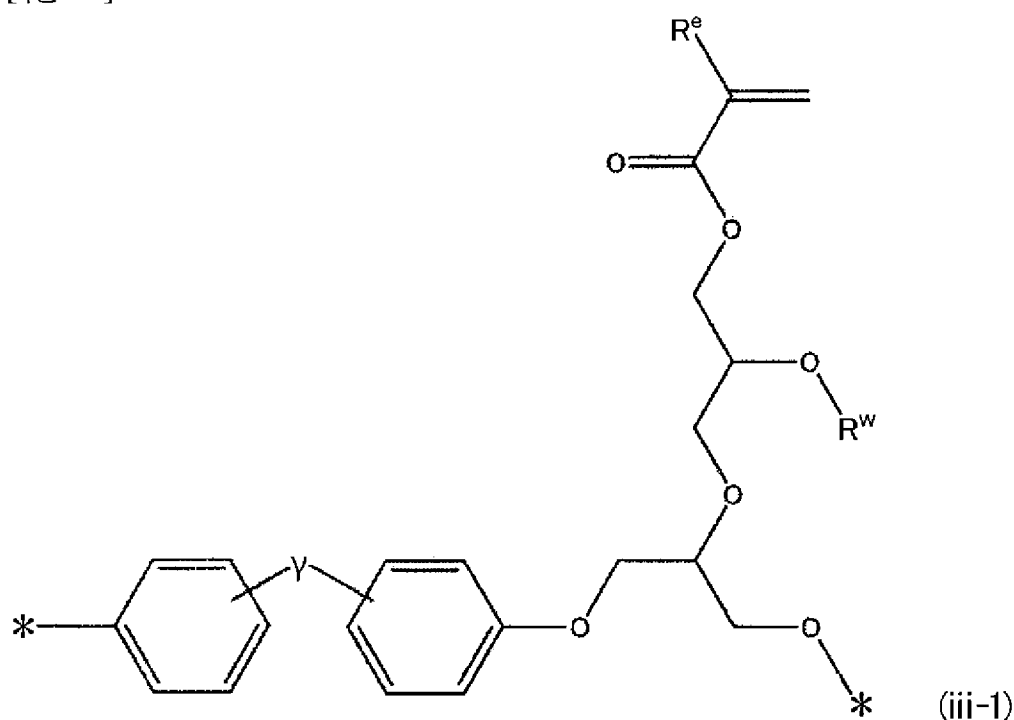
式(iii)中之苯環可進而經任意之取代基取代。作為式(iii)中之苯環所容許之取代基，例如可例舉：羥基、甲基、甲氧基、乙基、乙氧基、丙基、丙氧基。取代基之數量亦無特別限定，可為1個，亦可為2個以上。基於硬化性之觀點考慮，較佳為未經取代。

【0223】

基於顯影溶解性之觀點考慮，式(iii)所表示之部分結構較佳為下述通式(iii-1)所表示之部分結構。

【0224】

[化40]



【0225】

式(iii-1)中， R^e 及 γ 之含義與上述式(iii)相同。 R^W 表示氫原子或多元酸殘基。 $*$ 表示鍵結鍵。式(iii-1)中之苯環可進而經任意之取代基取代。

【0226】

多元酸殘基意指自多元酸去除1個或2個OH基而得之1價或2價基。作為多元酸，例如可例舉：馬來酸、琥珀酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、二苯甲酮四羧酸、甲基六氫鄰苯二甲酸、內亞甲基四氫鄰苯二甲酸、氯菌酸、甲基四氫鄰苯二甲酸、聯苯四羧酸。

基於圖案化特性之觀點考慮，較佳為馬來酸、琥珀酸、伊康酸、鄰苯二甲酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、聯苯四羧酸，更佳為四氫鄰苯二甲酸、聯苯四羧酸。

【0227】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-3)之1分子中所包含之式(iii)所表示之重複單元結構之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為5個以上，進而較佳為10個以上，又，較佳為18個以下，進而較佳為15個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~18個，較佳為5~18個，更佳為10~15個。藉由設為上述下限值以上，有孔解像性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0228】

環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-3)之1分子中所包含之式(iii-1)所表示之重複單元結構之數量並無特別限定，較佳為1個以上，更佳為3個以上，進而較佳為5個以上，又，較佳為18個以下，進而較佳為15個以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為1~18個，較佳為3~18個，更佳為5

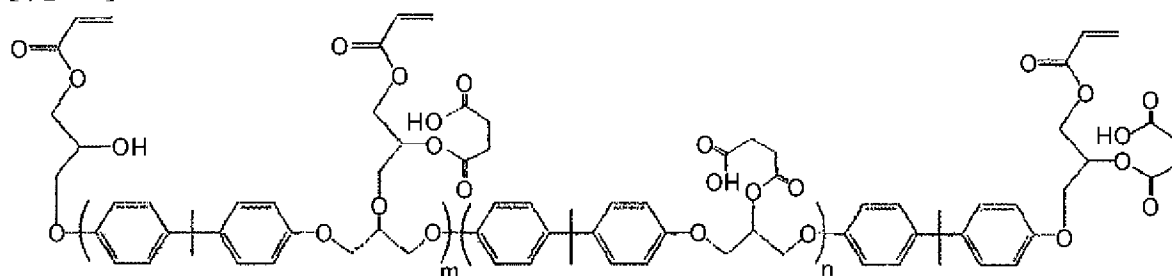
~15個。藉由設為上述下限值以上，有孔解像性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影性提高之傾向。

【0229】

以下例舉環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-3)之具體例。

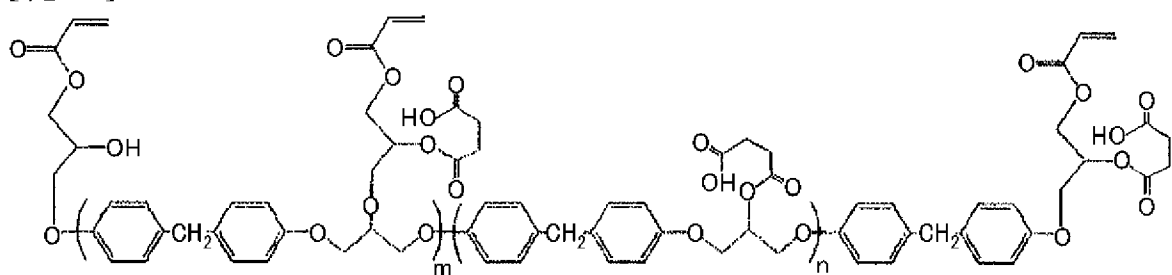
【0230】

[化41]



【0231】

[化42]



【0232】

[除環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)以外之鹼可溶性樹脂]

本發明之感光性樹脂組合物中所包含之(C)鹼可溶性樹脂亦可包含除環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)以外之鹼可溶性樹脂(以下，有時記載為「其他鹼可溶性樹脂」)。

作為其他鹼可溶性樹脂，例如可例舉：丙烯酸共聚樹脂、環氧樹脂、胺基甲酸酯樹脂、酚醛清漆系樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚乙烯基苯酚系樹脂。

【0233】

例如可例舉日本專利特開平8-297366號公報、日本專利特開2001-89533號公報、國際公報2019/146685號公報中所記載之樹脂。

該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0234】

(C)鹼可溶性樹脂之酸值並無特別限定，較佳為30 mgKOH/g以上，更佳為50 mgKOH/g以上，進而較佳為70 mgKOH/g以上，又，較佳為200 mgKOH/g以下，更佳為150 mgKOH/g以下，進而較佳為100 mgKOH/g以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為30~200 mgKOH/g，較佳為50~150 mgKOH/g，更佳為70~100 mgKOH/g。藉由設為上述下限值以上，有顯影性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有顯影密接性提高之傾向。

於(C)鹼可溶性樹脂為2種以上之混合物之情形時，酸值意指與其含有比率相符之加權平均值。

【0235】

本發明之感光性樹脂組合物中之(C)鹼可溶性樹脂之含有比率並無特別限定，於感光性樹脂組合物之總固形物成分中較佳為10質量%以上，更佳為20質量%以上，進而較佳為30質量%以上，進而更佳為40質量%以上，又，較佳為90質量%以下，更佳為80質量%以下，進而較佳為70質量%以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為10~90質量%，較佳為20~80質量%，更佳為30~70質量%，進而較佳為40~70質量%。藉由設為上述下限值以上，有孔解像性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有折射率提高之傾向。

【0236】

感光性樹脂組合物之總固形物成分中之(A)乙烯性不飽和化合物之含有比率及(C)鹼可溶性樹脂之含有比率之總和並無特別限定，較佳為30質量%以上，更佳為60質量%以上，進而較佳為80質量%以上，尤佳為90質量%以上，又，較佳為100%以下，更佳為95質量%以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如較佳為30~100質量%，更佳為60~100質量%，進而較佳為80~100質量%，進而更佳為90~100質量%，尤佳為90~95質量%。藉由設為上述下限值以上，有硬化物對基板之密接性提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有硬化性提高之傾向。

【0237】

[1-2]感光性樹脂組合物之其他調配成分

本發明之感光性樹脂組合物中，除了上述成分以外，還可適當地調配界面活性劑、金屬氧化物粒子、著色劑、矽烷偶合劑、密接提高劑、磷酸系化合物、紫外線吸收劑、聚合抑制劑、熱聚合起始劑、胺基化合物、溶劑等。

【0238】

[1-2-1]界面活性劑

本發明之感光性樹脂組合物中可含有界面活性劑。

界面活性劑可用於提高感光性樹脂組合物作為塗佈液之塗佈性、及塗佈膜之顯影性等，其中，較佳為矽酮系界面活性劑或氟系界面活性劑。基於顯影時具有自未曝光部將感光性樹脂組合物之殘渣去除之作用，又，具有表現出潤濕性之功能之方面考慮，較佳為矽酮系界面活性劑，進而較佳為聚醚改性矽酮系界面活性劑。

【0239】

作為氟系界面活性劑，較佳為末端、主鏈及側鏈之至少任一部位具有氟烷基或氟伸烷基之化合物。

作為氟系界面活性劑之市售品，例如可例舉：BM Chemie公司製造之「BM-1000」、「BM-1100」、DIC公司製造之「MEGAFAC F142D」、「MEGAFAC F172」、「MEGAFAC F173」、「MEGAFAC F183」、「MEGAFAC F470」、「MEGAFAC F475」、「MEGAFAC F554」、「MEGAFAC F559」、3M Japan公司製造之「FC430」、NEOS公司製造之「DFX-18」。

【0240】

作為矽酮系界面活性劑之市售品，例如可例舉：Dow Corning Toray公司製造之「DC3PA」、「SH7PA」、「DC11PA」、「SH21PA」、「SH28PA」、「SH29PA」、「8032Additive」、「SH8400」、BYK-Chemie公司製造之「BYK(註冊商標，以下相同)323」、「BYK330」。

亦可包含除氟系界面活性劑及矽酮系界面活性劑以外之界面活性劑作為界面活性劑，此外，作為界面活性劑，例如可例舉非離子性、陰離子性、陽離子性、兩性界面活性劑。

【0241】

界面活性劑可使用2種以上之組合，例如可例舉矽酮系界面活性劑/氟系界面活性劑之組合、矽酮系界面活性劑/特殊高分子系界面活性劑之組合、氟系界面活性劑/特殊高分子系界面活性劑之組合，較佳為矽酮系界面活性劑/氟系界面活性劑之組合。

矽酮系界面活性劑/氟系界面活性劑之組合中，例如可例舉：BYK-Chemie公司製造之「BYK-300」或「BYK-330」/NEOS公司製造之

「DFX-18」之組合、BYK-Chemie公司製造之「BYK-300」或「BYK-330」/AGC Seimi Chemical公司製造之「S-393」之組合、BYK-Chemie公司製造之「BYK-300」或「BYK-330」/DIC公司製造之「F-554」或「F-559」之組合、Shin-Etsu Silicones公司製造之「KP340」/DIC公司製造之「F-478」或「F-475」之組合、Dow Corning Toray公司製造之「SH7PA」/大金公司製造之「DS-401」之組合、NUC公司製造之「L-77」/3M Japan公司製造之「FC4430」之組合。

【0242】

[1-2-2]金屬氧化物粒子

本發明之感光性樹脂組合物可含有金屬氧化物粒子。

藉由含有金屬氧化物粒子，有折射率變高之傾向。

【0243】

作為金屬氧化物粒子，例如可例舉：氧化鈦、氧化鋯、氧化鉛、氧化鋁、氧化鐵、氧化銅、氧化鋅、氧化鋇、氧化鋰、氧化鉬、氧化銻、氧化錫、氧化鉍、氧化鎢、氧化鉛、氧化鈹、氧化鈾、氧化銻、氧化鍺之粒子。亦可使用鈦酸鋇等包含2種以上之金屬元素之複合氧化物粒子。

【0244】

基於分散性、高折射率之觀點考慮，較佳為氧化鈦粒子、氧化鋯粒子、氧化鉛粒子，更佳為氧化鈦粒子、氧化鋯粒子。

[1-2-3]著色劑

本發明之感光性樹脂組合物可含有著色劑。

作為著色劑，可使用顏料、染料等公知之著色劑及其衍生物。

於使用顏料時，亦可併用公知之分散劑或分散助劑以使該顏料可不

凝集地穩定存在於感光性樹脂組合物中。

於本發明之感光性樹脂組合物含有著色劑之情形時，作為著色劑之含量，基於硬化性之觀點考慮，於感光性樹脂組合物之總固形物成分中較佳為1質量%以上，又，較佳為30質量%以下，更佳為10質量%以下，進而較佳為5質量%以下。例如，較佳為1~30質量%，更佳為1~10質量%，進而較佳為1~5質量%。

【0245】

[1-2-4]矽烷偶合劑

本發明之感光性樹脂組合物亦可含有矽烷偶合劑以改善其與基板之密接性。

作為矽烷偶合劑，例如可例舉環氧系、甲基丙烯酸系、胺基系、咪唑系之矽烷偶合劑。基於提高密接性之觀點考慮，較佳為環氧系、咪唑系之矽烷偶合劑。

於本發明之感光性樹脂組合物含有矽烷偶合劑之情形時，關於其含量，基於密接性之觀點考慮，於感光性樹脂組合物之總固形物成分中較佳為1質量%以上，又，較佳為10質量%以下，更佳為5質量%以下。例如，較佳為1~10質量%，更佳為1~5質量%。

【0246】

[1-2-5]磷酸系化合物

本發明之感光性樹脂組合物亦可含有磷酸系化合物以賦予其與基板之密接性。

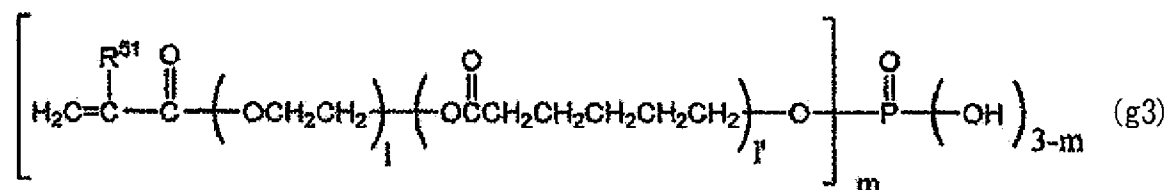
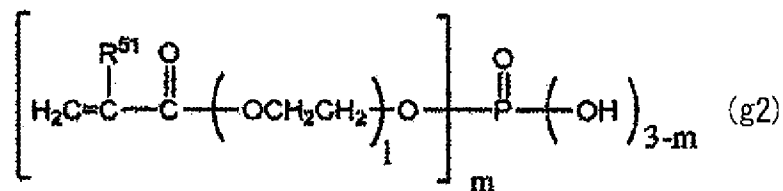
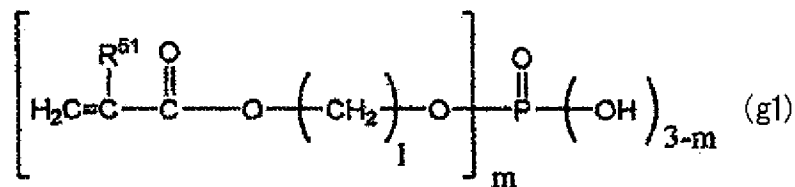
作為磷酸系化合物，可例舉磷酸系乙烯性單體。

作為磷酸系乙烯性單體，較佳為含有(甲基)丙烯醯氧基之磷酸酯類，

較佳為下述通式(g1)、(g2)、(g3)所表示之磷酸系乙烯性單體。

【0247】

[化43]



【0248】

式(g1)、(g2)、(g3)中， R^{51} 表示氫原子或甲基，1及1'為1~10之整數，m為1、2或3。

【0249】

磷酸系乙烯性單體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0250】

[1-2-6]紫外線吸收劑

本發明之感光性樹脂組合物可含有紫外線吸收劑。

添加紫外線吸收劑之目的在於：藉由利用紫外線吸收劑吸收用於曝光之光源之特定波長，來控制光硬化分佈。

藉由添加紫外線吸收劑，可獲得提高錐角之效果。

【0251】

作為紫外線吸收劑，基於(B)光聚合起始劑之光吸收之抑制之觀點考

慮，例如可例舉於波長250 nm至400 nm之間具有吸收極大之化合物。

作為紫外線吸收劑，例如可例舉：苯并三唑系化合物、三吡啶系化合物、二苯甲酮化合物、苯甲酸酯化合物、桂皮酸衍生物、萘衍生物、蒽及其衍生物、二萘化合物、啡啉化合物、染料。作為紫外線吸收劑，較理想為包含苯并三唑系化合物及三吡啶系化合物之任一者或兩者。

【0252】

[1-2-7]聚合抑制劑

本發明之感光性樹脂組合物可含有聚合抑制劑。

含有聚合抑制劑會抑制自由基聚合，因此有可增大所獲得之硬化物之錐角之傾向。

【0253】

作為聚合抑制劑，例如可例舉：對苯二酚、對苯二酚單甲醚、甲基對苯二酚、甲氧基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲酚(BHT)。基於控制錐角之觀點考慮，較佳為對苯二酚或甲氧基苯酚，更佳為甲基對苯二酚。

【0254】

聚合抑制劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

於製造(C)鹼可溶性樹脂時，樹脂中有時會包含聚合抑制劑。於該情形時，可直接使用，亦可於製造感光性樹脂組合物時，除了樹脂中所包含之聚合抑制劑以外，進而添加與其相同或不同之聚合抑制劑。

【0255】

[1-2-8]熱聚合起始劑

本發明之感光性樹脂組合物中可含有熱聚合起始劑。

藉由含有熱聚合起始劑，有可提高膜之交聯度之傾向。

作為熱聚合起始劑，例如可例舉偶氮系化合物、有機過氧化物、過氧化氫。

其等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0256】

[1-2-9]胺基化合物

本發明之感光性樹脂組合物亦可含有胺基化合物以促進熱硬化。

作為胺基化合物，例如可例舉：具有至少2個羥甲基、對羥甲基進行碳數1~8之醇縮合改性而成之烷氧基甲基作為官能基的胺基化合物。具體而言，例如可例舉：使三聚氰胺與甲醛縮聚而得之三聚氰胺樹脂；使苯并胍胺與甲醛縮聚而得之苯并胍胺樹脂；使甘脲與甲醛縮聚而得之甘脲樹脂；使脲與甲醛縮聚而得之脲樹脂；使三聚氰胺、苯并胍胺、甘脲或脲等中之2種以上與甲醛進行共縮聚而得之樹脂；對上述樹脂之羥甲基進行醇縮合改性而得之改性樹脂。

該等可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0257】

[1-2-10]溶劑

本發明之感光性樹脂組合物可含有溶劑。若含有溶劑，則可於使上述各成分溶解或分散於溶劑之狀態下使用。

作為溶劑，並無特別限制，例如可例舉以下有機溶劑。

【0258】

乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚、丙二醇單正丁醚、丙二醇第三丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單正丁醚、二丙二醇單乙醚、二丙

二醇單甲醚、3-甲基-3-甲氧基丁醇、3-甲氧基-1-丁醇、三乙二醇單甲醚、三乙二醇單乙醚、三丙二醇甲醚等二醇單烷基醚類；

乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇乙基甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二丙醚、二乙二醇二丁醚、二丙二醇二甲醚等二醇二烷基醚類；

乙二醇單甲醚乙酸酯、乙二醇單乙醚乙酸酯、乙二醇單正丁醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、丙二醇單乙醚乙酸酯、丙二醇單丙醚乙酸酯、丙二醇單丁醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基-1-丁基酯、乙酸甲氧基戊酯、二乙二醇單甲醚乙酸酯、二乙二醇單乙醚乙酸酯、二乙二醇單正丁醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、三乙二醇單甲醚乙酸酯、三乙二醇單乙醚乙酸酯、乙酸3-甲基-3-甲氧基丁基酯等二醇烷基醚乙酸酯類；

乙二醇二乙酸酯、丙二醇二乙酸酯、1,3-丁二醇二乙酸酯、1,4-丁二醇二乙酸酯、1,6-己醇二乙酸酯等二醇二乙酸酯類；

環己醇乙酸酯等乙酸烷基酯類；

戊醚、二乙醚、二丙醚、二異丙醚、二丁醚、二戊醚、乙基異丁基醚、二己醚等醚類；

丙酮、甲基乙基酮、甲基異丙基酮、甲基戊基酮、甲基異戊基酮、二異丙酮、二異丁酮、甲基異丁基酮、環己酮、乙基戊基酮、甲基丁基酮、甲基己基酮、甲基壬基酮、甲氧基甲基戊酮等酮類；

甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、環己醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、甲氧基甲基戊醇、甘油、苜醇等一元或多元醇類；

正戊烷、正辛烷、二異丁烯、正己烷、己烯、異戊二烯、雙戊烯、

十二烷等脂肪族烴類；

環己烷、甲基環己烷、甲基環己烯、聯環己烷等脂環式烴類；

苯、甲苯、二甲苯、異丙苯等芳香族烴類；

甲酸戊酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、異丁酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸丁酯、丁酸異丁酯、異丁酸甲酯、辛酸乙酯、苯甲酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸丙酯、3-甲氧基丙酸丁酯、 γ -丁內酯等鏈狀或環狀酯類；

3-甲氧基丙酸、3-乙氧基丙酸等烷氧基羧酸類；

氯丁烷、氯戊烷等鹵化烴類；

甲氧基甲基戊酮等醚酮類；

乙腈、苯甲腈等腈類；

四氫呋喃、二甲基四氫呋喃、二甲氧基四氫呋喃等四氫呋喃類。

【0259】

作為市售之溶劑，例如可例舉：礦油精、Valsol#2、Apco#18溶劑、Apco稀釋劑、Socal溶劑No.1及No.2、Solvesso#150、Shell TS28溶劑、卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、甲基溶纖劑、乙基溶纖劑、乙基溶纖劑乙酸酯、甲基溶纖劑乙酸酯、Diglyme(均為商品名)。

【0260】

溶劑只要可使感光性樹脂組合物中之各成分溶解或分散即可，可根據本發明之感光性樹脂組合物之使用方法而選擇。基於塗佈性之觀點考慮，較佳為大氣壓下之沸點為60~280°C之溶劑，更佳為大氣壓下之沸點為70~260°C之溶劑。例如可例舉：丙二醇單甲醚、3-甲氧基-1-丁醇、丙

二醇單甲醚乙酸酯、乙酸3-甲氧基-1-丁基酯。

【0261】

溶劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

溶劑係以如下方式進行使用，即，感光性樹脂組合物溶液中之總固形物成分之含有比率較佳為10質量%以上，更佳為15質量%以上，進而較佳為20質量%以上，尤佳為25質量%以上，又，較佳為90質量%以下，更佳為50質量%以下，進而較佳為40質量%以下，尤佳為35質量%以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如以如下方式進行使用，即，感光性樹脂組合物溶液中之總固形物成分之含有比率為10~90質量%，較佳為15~50質量%，更佳為20~40質量%，進而較佳為25~35質量%。藉由設為上述下限值以上，有可抑制塗佈不均之發生之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有可抑制異物、收縮等之產生之傾向。

【0262】

[2]感光性樹脂組合物之製備方法

本發明之感光性樹脂組合物可藉由利用攪拌機將上述各成分進行混合而製備。

於本發明之感光性樹脂組合物包含著色劑之情形時，較佳為預先使用塗料調節器、砂磨機、球磨機、輥磨機、石磨機、噴射磨機、均質機等進行分散處理。著色劑藉由分散處理而微粒子化，故而感光性樹脂組合物之塗佈特性提高。

【0263】

分散處理較佳為於併用著色劑、溶劑、及分散劑、以及(C)鹼可溶性樹脂之一部分或全部之系統中進行(以下，有時將供於分散處理之混合

物、及藉由分散處理所獲得之組合物稱作「顏料分散液」)。尤其是，若使用高分子分散劑作為分散劑，則所獲得之顏料分散液及感光性樹脂組合物之經時增黏得到抑制，即分散穩定性優異，故而較佳。

於本發明之感光性樹脂組合物包含著色劑之情形時，如此，較佳為於製造感光性樹脂組合物之步驟中製造至少含有著色劑、溶劑、及分散劑之顏料分散液。

作為可用於顏料分散液之著色劑、有機溶劑、及分散劑，分別可較佳地採用作為可用於感光性樹脂組合物者所記載者。又，作為顏料分散液中之著色劑之各著色劑之含有比率，亦可較佳地採用作為感光性樹脂組合物中之含有比率所記載者。

【0264】

於利用砂磨機使著色劑分散之情形時，可較佳地使用0.1~8 mm左右之粒徑之玻璃珠或鋳珠。分散處理溫度較佳為0°C~100°C，更佳為室溫~80°C之範圍。關於分散時間，由於合適之時間根據液體之組成及分散處理裝置之尺寸等而不同，故而可適當地進行調節。分散標準如下：以感光性樹脂組合物之20度鏡面光澤度(JIS Z8741)成為50~300之範圍之方式，控制光澤。

【0265】

分散於顏料分散液中之著色劑之分散粒徑較佳為0.01~1 μm，更佳為0.02~0.5 μm，進而較佳為0.03~0.3 μm。關於分散粒徑，例如藉由動態光散射法測定出以個數為基準之中值粒徑。

將藉由分散處理所獲得之顏料分散液與感光性樹脂組合物中所包含之上述其他成分混合，製成均勻之溶液或分散液。於感光性樹脂組合物之

製造步驟中，微細之污物有時會混於液體中，因此，較理想為例如藉由過濾器等對所獲得之感光性樹脂組合物進行過濾處理。

【0266】

[3]硬化物

本發明之硬化物係使本發明之感光性樹脂組合物硬化而成。

硬化物之用途並無特別限定，於有機電致發光元件中，可較佳地用作絕緣膜、提高光提取效率之功能膜。

使用感光性樹脂組合物形成硬化物之方法並無特別限定，可採用先前公知之方法。例如可例舉包括如下步驟之光微影法：將感光性樹脂組合物塗佈於基板上而形成感光性樹脂組合物層之塗佈步驟、對感光性樹脂組合物層進行曝光之曝光步驟、及顯影步驟。

【0267】

作為用以形成硬化物之基板，只要具有適度之強度即可，其材質並無特別限定。可根據使用形成有硬化物之基板所製造之有機電致發光元件等之種類適當地選擇。

作為基板之材質，例如可例舉：聚對苯二甲酸乙二酯等聚酯系樹脂；聚丙烯、聚乙烯等聚烯烴系樹脂；聚碳酸酯；聚甲基丙烯酸甲酯、聚砜等熱塑性樹脂片材；環氧樹脂；不飽和聚酯樹脂；聚(甲基)丙烯酸系樹脂等熱硬化性樹脂片材；各種玻璃。基於耐熱性之觀點考慮，較佳為玻璃、耐熱性樹脂。

又，亦可於基板之表面使ITO(Indium Tin Oxide，銻錫氧化物)、IZO(Indium Zinc Oxide，銻鋅氧化物)等透明電極、或銀、金、鉑、鋁、鎂等金屬電極成膜。又，亦可進而於其上部使絕緣膜等有機膜成膜。

除了上述基板以外，亦可於TFT陣列上形成硬化物。

【0268】

於光微影法中，將感光性樹脂組合物塗佈於基板之大致整個面上而形成感光性樹脂組合物層。依照規定之圖案對所形成之感光性樹脂組合物層進行曝光後，對經曝光之感光性樹脂組合物層進行顯影，於基板上形成硬化物。

【0269】

於光微影法中之將感光性樹脂組合物塗佈於基板上之塗佈步驟中，使用輓式塗佈機、反向塗佈機、棒式塗佈機等接觸轉印式塗佈裝置或旋轉塗佈機(旋轉式塗佈裝置)、淋幕式流動塗佈機等非接觸式塗佈裝置將感光性樹脂組合物塗佈於基板上，並視需要藉由乾燥將溶劑去除，形成感光性樹脂組合物層。

【0270】

於曝光步驟中，利用負型光罩，對感光性樹脂組合物層照射紫外線、準分子雷射光等活性能量線而進行曝光。

曝光時可使用高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙氣燈、碳弧燈等發出紫外線之光源。

曝光量亦根據感光性樹脂組合物之組成而不同，例如較佳為10~400 mJ/cm²左右。

【0271】

於顯影步驟中，藉由利用顯影液對經曝光之感光性樹脂組合物層進行顯影而形成硬化物。

顯影方法並無特別限定，可利用浸漬法、噴霧法等。作為顯影液，

可例舉：氫氧化四甲基銨(TMAH)、二甲基苄基胺、單乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等有機系顯影液、或氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、氨、四級銨鹽等水溶液。顯影液中亦可添加消泡劑或界面活性劑。

【0272】

於顯影後亦可進行後曝光步驟、後烘烤(焙燒)步驟。後烘烤溫度較佳為150~250°C。後烘烤時間較佳為15~60分鐘。

【0273】

硬化物之膜厚較佳為0.1 μm 以上，更佳為0.5 μm 以上，進而較佳為0.8 μm 以上，又，較佳為10 μm 以下，更佳為5.0 μm 以下，進而較佳為3.0 μm 以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如為0.1 μm ~10 μm ，較佳為0.5~5 μm ，更佳為0.8~3.0 μm 。藉由設為上述下限值以上，有硬化物之折射率提高之傾向，又，藉由設為上述上限值以下，有孔解像性提高之傾向。

硬化物之膜厚係藉由階差/表面粗糙度/微細形狀測定裝置、掃描式白色干涉顯微鏡、橢圓偏光儀、反射分光膜厚計、電子顯微鏡進行測定。

【0274】

利用本發明之感光性組合物所製作之硬化物具有較高之折射率。上述硬化物之折射率較佳為1.620以上，更佳為1.630以上，進而較佳為1.640以上。又，較佳為1.680以下，更佳為1.660以下。上述上限及下限可任意地進行組合。例如較佳為1.620~1.680，更佳為1.630~1.680，進而較佳為1.640~1.660。藉由為上述下限值以上，有光提取效率提高之傾向。

作為硬化物之折射率之測定方法，例如可例舉使用稜鏡耦合器進行

測定之方法。具體而言，如實施例之記載，準備於玻璃基板上形成有硬化物之折射率測定用基板，於20°C之條件下，以He-Ne雷射作為光源，將使用稜鏡耦合器測得之波長633 nm下之值作為硬化物之折射率。

【0275】

[4]圖像顯示裝置

本發明之圖像顯示裝置具備本發明之硬化物。

作為圖像顯示裝置，例如可例舉：液晶顯示裝置、或包含有機電致發光元件之圖像顯示裝置。

[實施例]

【0276】

以下，例舉具體之實施例對本發明之感光性樹脂組合物進行說明，但本發明只要不超出其要旨，便不限定於以下實施例。

以下之實施例及比較例中所使用之感光性樹脂組合物之構成成分如下所述。

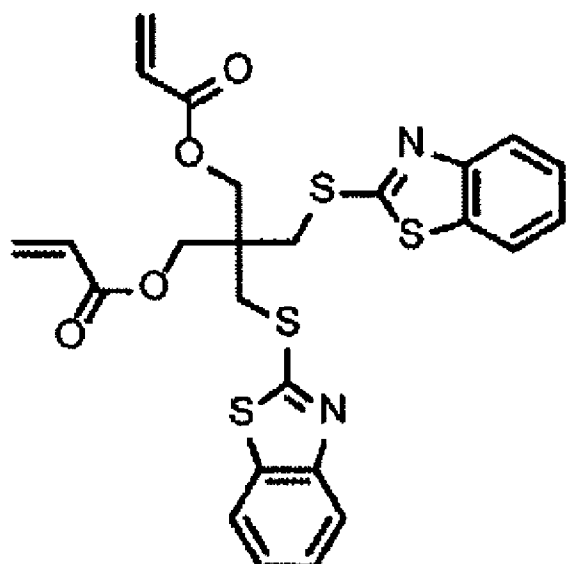
【0277】

<乙烯性不飽和化合物-I>

為具有以下結構之化合物。乙烯性不飽和化合物-I例如可藉由日本專利特開2021-024842號公報中所記載之方法進行製造。乙烯性不飽和化合物-I相當於乙烯性不飽和化合物(A1)。

【0278】

[化44]



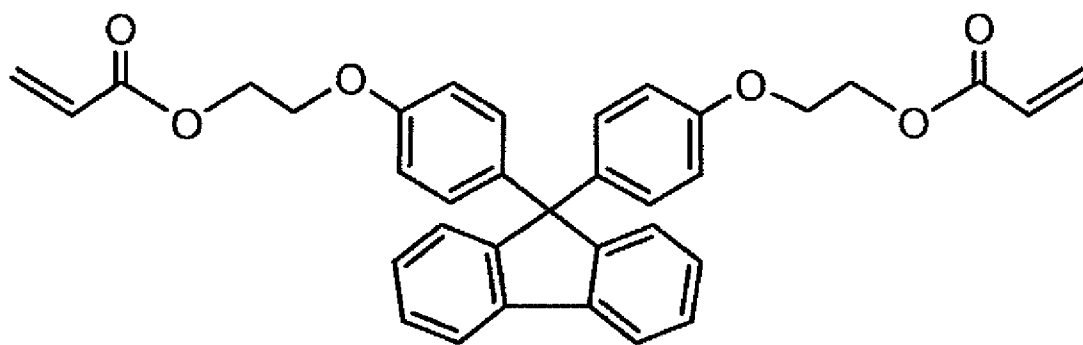
【0279】

< 乙烯性不飽和化合物-II >

Osaka Gas Chemicals公司製造之OGSOL EA-0200。為具有以下結構之化合物。乙烯性不飽和化合物-II不相當於乙烯性不飽和化合物(A1)。

【0280】

[化45]



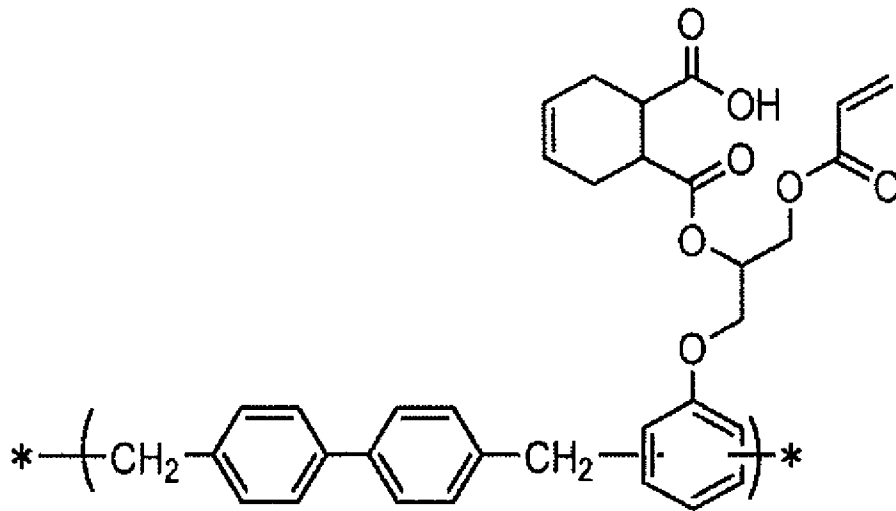
【0281】

< 鹼可溶性樹脂-I >

日本化藥公司製造之ZCR-1761(重量平均分子量 $M_w = 3400$ 、酸值 = 60 mgKOH/g)。為具有以下部分結構之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂，*分別表示鍵結鍵。鹼可溶性樹脂-I相當於環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-1)。

【0282】

[化46]



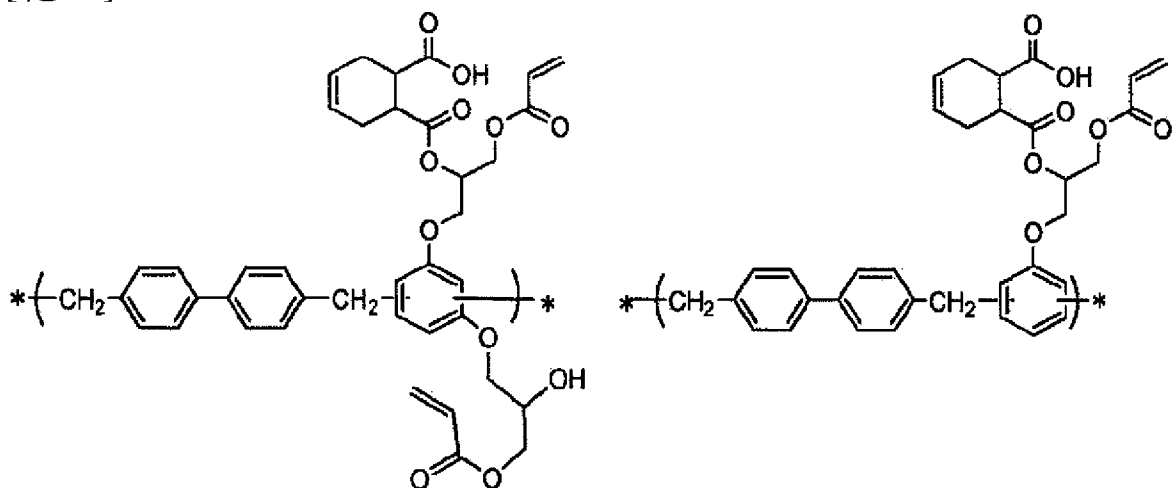
【0283】

< 鹼可溶性樹脂-II >

日本化藥公司製造之ZCR-8024(重量平均分子量 $M_w = 3400$ 、酸值 = 60 mgKOH/g)。為具有以下部分結構之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂，*分別表示鍵結鍵。鹼可溶性樹脂-II相當於環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1-1)。

【0284】

[化47]



【0285】

< 鹼可溶性樹脂-III >

為藉由如下方式獲得之鹼可溶性丙烯酸共聚樹脂，即，對於以甲基丙烯酸雙環戊酯/苯乙烯/甲基丙烯酸縮水甘油酯(莫耳比：0.10/0.60/0.30)作為構成單體之共聚樹脂，使丙烯酸以與甲基丙烯酸縮水甘油酯等量之方式進行加成反應，進而，使四氫鄰苯二甲酸酐以相對於上述共聚樹脂之上述構成單體之總莫耳數之每1莫耳成為0.40莫耳之方式進行加成。藉由GPC所測得之經聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)為10000，固形物成分酸值為68.8 mgKOH/g。

【0286】

<鹼可溶性樹脂-IV>

為藉由如下方式獲得之鹼可溶性丙烯酸共聚樹脂，即，對於以甲基丙烯酸雙環戊酯/苯乙烯/甲基丙烯酸縮水甘油酯(莫耳比：0.02/0.05/0.93)作為構成單體之共聚樹脂，使丙烯酸以與甲基丙烯酸縮水甘油酯等量之方式進行加成反應，進而，使四氫鄰苯二甲酸酐以相對於上述共聚樹脂之上述構成單體之總莫耳數之每1莫耳成為0.10莫耳之方式進行加成。藉由GPC所測得之經聚苯乙烯換算之重量平均分子量(Mw)為8900，固形物成分酸值為26.9 mgKOH/g。

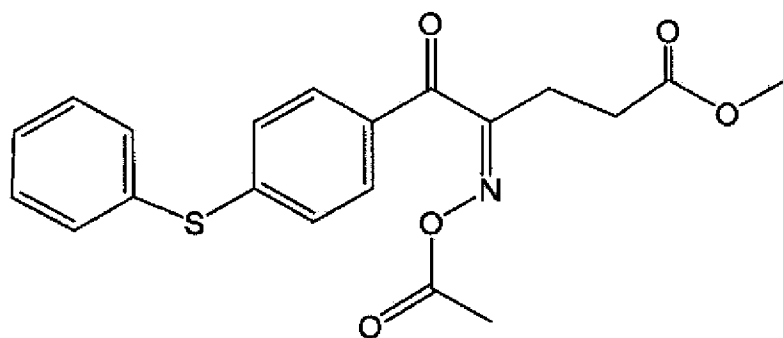
【0287】

<光聚合起始劑-I>

為具有以下化學結構之化合物，可藉由國際公開2019/131189號公報中所記載之合成方法進行製造。

【0288】

[化48]



【0289】

<界面活性劑-I>

DIC公司製造之MEGAFAC F-559

【0290】

<溶劑-I>

PGMEA：丙二醇單甲醚乙酸酯

<溶劑-II>

MB：3-甲氧基-1-丁醇

【0291】

以下對性能評價之方法進行說明。

【0292】

<折射率之測定>

於玻璃基板上，使用旋轉塗佈機，以加熱硬化後厚度成為2 μm 之方式塗佈感光性樹脂組合物。對所獲得之基板進行1分鐘真空乾燥，進而，在加熱板上於100 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱乾燥100秒而獲得塗膜基板。繼而，使用大日本科研公司製造之手動曝光機(MA-1100)，利用截止330 nm以下之波長之高壓水銀燈，以曝光量100 mJ/cm^2 對塗膜基板進行全面曝光。此時之波長365 nm下之光強度為45 mW/cm^2 。最後，使經全面曝光之基板在烘箱中於230 $^{\circ}\text{C}$ 下加熱硬化30分鐘，獲得折射率測定用基板。

【0293】

使用折射率測定用基板測定硬化物之折射率。具體而言，於20℃之條件下，使用Metricon公司製造之稜鏡耦合器Model 2010，將波長633 nm之He-Ne雷射作為入射光而進行測定。

若折射率為1.630以上，則評價為「A」，若為1.600以上且未達1.630，則評價為「B」，若未達1.600，則評價為「C」。

【0294】**<孔解像性評價基板之製作>**

於玻璃基板上，使用旋轉塗佈機，以加熱硬化後厚度成為2 μm之方式塗佈各實施例、比較例中所獲得之感光性樹脂組合物。對所獲得之基板進行1分鐘真空乾燥，進而，在加熱板上於100℃下加熱乾燥100秒。使用光罩對所獲得之塗膜進行曝光。使用CANON公司製造之鏡面投影型曝光機(MPA-600FA)，以曝光量成為40 mJ/cm²之方式進行曝光。照度為500 mW/cm²，狹縫寬度為1.6 mm。光罩係使用具有10 μm×10 μm之被覆部之光罩。繼而，使用2.38%之TMAH水溶液，利用壓力0.05 MPa之淋浴，以40秒之顯影時間進行顯影處理，其後利用純水進行30秒洗淨。最後，在烘箱中於230℃下加熱硬化30分鐘而製作孔解像性評價基板。

【0295】**<附有機基底膜之玻璃基板之製作>**

按照以下組成調合乙烯性不飽和化合物、鹼可溶性樹脂、光聚合起始劑、添加劑、溶劑，使用所獲得之有機基底膜形成用感光性樹脂組合物，藉由以下方法於玻璃基板上製作有機基底膜。首先，以乙烯性不飽和化合物、鹼可溶性樹脂、光聚合起始劑、添加劑之固形物成分之比率成為

以下調配比率之方式添加各成分，進而，以總固形物成分之含有比率成為30質量%之方式添加溶劑-I作為溶劑，攪拌、溶解而製備有機基底膜形成用感光性樹脂組合物。有機基底膜形成用感光性樹脂組合物之組成如下所述，質量份表示各成分中除溶劑以外之固形物成分之量。

【0296】

[有機基底膜形成用感光性樹脂組合物之組成]

將以下化合物進行混合，利用PGMEA稀釋成30質量%，攪拌、溶解而製成有機基底膜形成用感光性樹脂組合物。

- 乙烯性不飽和化合物：東亞合成公司製造之第二季戊四醇六丙烯酸酯 49.2質量份
- 鹼可溶性樹脂：鹼可溶性樹脂-IV 49.2質量份
- 光聚合起始劑：光聚合起始劑-I 3質量份
- 添加劑：BYK公司製造之BYK-330 0.1質量份、日本化藥公司製造之PM-21 0.5質量份

【0297】

繼而，於玻璃基板上，使用旋轉塗佈機，以加熱硬化後厚度成為1.5 μm 之方式塗佈有機基底膜形成用感光性樹脂組合物。對所獲得之基板進行1分鐘真空乾燥，進而，在加熱板上於90°C下加熱乾燥90秒。繼而，對於所獲得之塗膜基板，使用高壓水銀燈，截止330 nm以下之波長而以曝光量40 mJ/cm^2 進行全面曝光。此時之波長365 nm下之光強度為45 mW/cm^2 。最後，使該基板在烘箱中於230°C下加熱硬化30分鐘，其後，將OAK製作所製造之UV-DRY-PROCESSOR VUM-3073-F02-00之亮燈時間設為1分鐘而進行乾式洗淨，藉此獲得附有機基底膜之玻璃基板。

【0298】

< 附有機基底膜之孔解像性評價基板之製作 >

於附有機基底膜之玻璃基板上，使用旋轉塗佈機，以加熱硬化後厚度成為 $2\ \mu\text{m}$ 之方式塗佈下述實施例、比較例中所獲得之感光性樹脂組合物。對所獲得之基板進行1分鐘真空乾燥，進而，在加熱板上於 100°C 下加熱乾燥100秒。使用光罩對所獲得之塗膜進行曝光。使用CANON公司製造之鏡面投影型曝光機(MPA-600FA)，以曝光量成為 $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 之方式進行10秒曝光。照度為 $500\ \text{mW}/\text{cm}^2$ ，狹縫寬度為 $1.6\ \text{mm}$ 。光罩係使用具有 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 之被覆部之光罩。繼而，使用2.38%之TMAH水溶液，利用壓力 $0.05\ \text{MPa}$ 之噴淋，以40秒之顯影時間進行顯影處理，其後利用純水進行30秒洗淨。最後，在烘箱中於 230°C 下加熱硬化30分鐘而製作附有機基底膜之孔解像性評價基板。

【0299】

< 孔解像性評價基板之評價 >

關於藉由上述方式所獲得之孔解像性評價基板、及附有機基底膜之孔解像性評價基板中之 $10\ \mu\text{m}\times 10\ \mu\text{m}$ 之未曝光部，將因充分顯影而使得基板或有機基底膜露出之情形評價為「A」，將未充分顯影而膜殘留之情形評價為「C」。

【0300】

[實施例1~2及比較例1~3]

以總固形物成分中之各成分之固形物成分之比率成為表1之調配比率之方式添加各成分，進而，以總固形物成分之含有比率成為20質量%且於全部溶劑中成為溶劑-I/溶劑-II = 90/10(質量比)之方式添加溶劑，進行攪

拌，使各成分溶解，而製備感光性樹脂組合物。使用所獲得之各感光性樹脂組合物，藉由上述方法進行折射率及孔解像性之評價。

再者，表1中之乙烯性不飽和化合物、鹼可溶性樹脂、光聚合起始劑、界面活性劑之調配比率係固形物成分換算值。

【0301】

[表1]

		實施例		比較例			
		1	2	1	2	3	
調配比率 (固形物成分換算之質量份)	乙烯性不飽和化合物-I	48.45	48.45		48.45	48.45	
	乙烯性不飽和化合物-II			48.45			
	鹼可溶性樹脂-I	48.45		48.45			
	鹼可溶性樹脂-II		48.45				
	鹼可溶性樹脂-III				48.45		
	鹼可溶性樹脂-IV					48.45	
	光聚合起始劑-I	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
	界面活性劑-I	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	
評價結果	折射率	633 nm下之折射率	1.640	1.633	1.617	1.608	1.574
		(判定)	A	A	B	B	C
	孔解像性	孔解像性評價基板(判定)	A	A	C	C	C
		附有機基底膜之孔解像性評價基板(判定)	A	A	C	C	C

【0302】

由實施例1~2可知，若使用乙烯性不飽和化合物-I，則於其與鹼可溶性樹脂-I或II之組合中，所獲得之硬化物具有較高之折射率。其原因在於：乙烯性不飽和化合物-I具有含硫芳香族雜環，且鹼可溶性樹脂-I及II分別為主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂。為了提高折射率，必須使透過分子內時之光之速度小於真空中之光之速度。即，有效的是局部提高分子內之電子密度，導入極化率較大之結構。因此認為，藉由將具

有含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物-I與作為主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂之樹脂-I或II加以組合，電子密度及極化率因硫或 π 電子而增加，同時，因主鏈上具有芳香環而使得高分子鏈之堆疊得到促進，從而分子體積變小，因此所獲得之硬化物得到高折射率化。

【0303】

又，可知實施例1~2不僅具有較高之折射率，亦可兼具良好之孔解像性。認為其原因在於：於利用鹼顯影液進行感光性樹脂組合物之塗膜之顯影時，藉由使用具有含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物-I，可賦予較高之折射率，並且亦可降低分子體積，而且，鹼可溶性樹脂-I及II為主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂，與具有含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物-I之相容性良好，因此鹼可溶性樹脂可均勻地分佈於感光性樹脂組合物之塗膜中而不會相分離，伴隨於此，顯影時之鹼顯影液容易滲透，因此孔解像性良好。

【0304】

可知比較例1由於乙烯性不飽和化合物-II並非具有含硫芳香族雜環之化合物，故而折射率及孔解像性較差，又，比較例2~3由於鹼可溶性樹脂-III及鹼可溶性樹脂-IV為主鏈上不具有芳香族之丙烯酸酯共聚物，故而折射率及孔解像性較差。

【0305】

[實施例3~7及比較例4、5]

以總固形物成分中之各成分之固形物成分之比率成為表2之調配比率之方式添加各成分，進而，以總固形物成分之含有比率成為20質量%，且全部溶劑中成為溶劑-I/溶劑-II=90/10(質量比)之方式添加溶劑，進行攪

拌、溶解而製備感光性樹脂組合物。使用所獲得之各感光性樹脂組合物，藉由下述方法進行折射率及孔解像性之評價。

再者，表2中之乙烯性不飽和化合物、鹼可溶性樹脂、光聚合起始劑、界面活性劑之調配比率係固形物成分換算值。

【0306】

[表2]

		實施例					比較例		
		3	4	5	6	7	4	5	
調配比率(經固形物成分換算之質量份)	乙烯性不飽和化合物-I	64.60	53.83	48.45	44.05	38.76		48.45	
	乙烯性不飽和化合物-II						48.45		
	鹼可溶性樹脂-I	32.30	43.07	48.45	52.85	58.14	48.45		
	鹼可溶性樹脂-IV							48.45	
	光聚合起始劑-I	3.00	3.00	3.00			3.00	3.00	
	界面活性劑-I	0.10	0.10	0.10			0.10	0.10	
	乙烯性不飽和化合物(A1)相對於鹼可溶性樹脂100質量份之含有比率	200	125	100	83	67	100	100	
評價結果	折射率	633 nm下之折射率	1.650	1.642	1.640	1.636	1.633	1.615	1.574
		(判定)	AA	AA	AA	A	A	B	C
	孔解像性	孔解像性評價基板(判定)	C	A	AA	AA	AA	C	C

【0307】

< 折射率之測定 >

於玻璃基板上，使用旋轉塗佈機，以加熱硬化後厚度成為1.5 μm之方式塗佈感光性樹脂組合物。對所獲得之基板進行1分鐘真空乾燥，進而，在加熱板上於100°C下加熱乾燥100秒而獲得塗膜基板。繼而，使用大日本科研公司製造之手動曝光機(MA-1100)，利用截止330 nm以下之波長之高壓水銀燈，以曝光量100 mJ/cm²對塗膜基板進行全面曝光。此時之波長365 nm下之光強度為45 mW/cm²。最後，使經全面曝光之基板在烘箱中於230°C下加熱硬化30分鐘，獲得折射率測定用基板。

【0308】

使用折射率測定用基板測定硬化物之折射率。具體而言，於20℃之條件下，使用Metricon公司製造之稜鏡耦合器Model 2010，將波長633 nm之He-Ne雷射作為入射光而進行測定。

若折射率為1.640以上，則評價為「AA」，若為1.630以上，則評價為「A」，若為1.600以上且未達1.630，則評價為「B」，若未達1.600，則評價為「C」。

【0309】**<孔解像性評價基板之製作>**

於玻璃基板表面形成有銦錫氧化物(ITO)膜之基板上，使用旋轉塗佈機，以加熱硬化(焙燒)後厚度成為1.5 μm 之方式塗佈各實施例、比較例中所獲得之感光性樹脂組合物。對所獲得之基板進行1分鐘真空乾燥，進而，在加熱板上於100℃下加熱乾燥100秒。使用光罩對所獲得之塗膜進行曝光。使用CANON公司製造之鏡面投影型曝光機(MPA-600FA)，以曝光量成為60 mJ/cm^2 之方式進行曝光。照度為500 mW/cm^2 ，狹縫寬度為1.6 mm。光罩係使用具有10 $\mu\text{m}\times 10 \mu\text{m}$ 之被覆部之光罩。繼而，使用2.38%之TMAH水溶液，利用溫度24℃、壓力0.05 MPa之淋浴，以40秒之顯影時間進行顯影處理，其後利用純水進行30秒洗淨。最後，在烘箱中於230℃下加熱硬化30分鐘而製作孔解像性評價基板。

【0310】**<孔解像性評價基板之評價>**

將藉由上述方式所獲得之孔解像性評價基板中之10 $\mu\text{m}\times 10 \mu\text{m}$ 之未曝光部中，藉由充分顯影而使形成有ITO膜之基板露出之情形評價為

「AA」，將於 $30\ \mu\text{m}\times 30\ \mu\text{m}$ 之未曝光部中藉由充分顯影而使形成有ITO膜之基板露出之情形評價為「A」，將未充分顯影而膜殘留之情形評價為「C」。

【0311】

由實施例3~7可知，若使用乙烯性不飽和化合物-I，則於其與鹼可溶性樹脂-I之組合中，所獲得之硬化物具有較高之折射率。其原因在於：乙烯性不飽和化合物-I具有含硫芳香族雜環，且鹼可溶性樹脂-I分別為主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂。為了提高折射率，必須使透過分子內時之光之速度小於真空中之光之速度。即，有效的是局部提高分子內之電子密度，導入極化率較大之結構。因此認為，藉由將具有含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物-I與作為主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂之樹脂-I加以組合，電子密度及極化率因硫或 π 電子而增加，同時，藉由主鏈上具有芳香環而高分子鏈之堆積得到促進，分子體積藉此變小，故所獲得之硬化物高折射率化。

由實施例3~7可知，藉由將乙烯性不飽和化合物-I相對於100質量份鹼可溶性樹脂-I之含有比率設為67質量份~200質量份，所獲得之硬化物具有超過1.630之高折射率。尤其是，可知藉由將乙烯性不飽和化合物-I相對於100質量份鹼可溶性樹脂-I之含有比率設為100質量份~200質量份，所獲得之硬化物具有超過1.640之極高折射率。又，藉由將乙烯性不飽和化合物-I相對於100質量份鹼可溶性樹脂-I之含有比率設為67質量份~125質量份，孔解像性變得良好。尤其是，可知藉由將乙烯性不飽和化合物-I相對於100質量份鹼可溶性樹脂-I之含有比率設為67質量份~100質量份，孔解像性變得極良好。

【0312】

可知，於比較例4中，由於乙烯性不飽和化合物-II並非含有含硫芳香族雜環之化合物，故而折射率及孔解像性較差，又，於比較例5中，由於鹼可溶性樹脂-IV為主鏈上不具有芳香環之丙烯酸酯共聚物，故而折射率及孔解像性較差。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種感光性樹脂組合物，其特徵在於：其係含有(A)乙烯性不飽和化合物、(B)光聚合起始劑、(C)鹼可溶性樹脂者，且

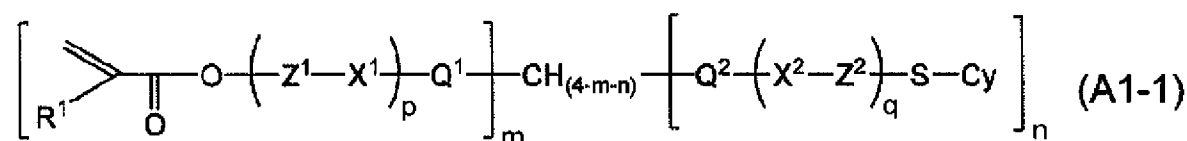
上述(A)乙烯性不飽和化合物含有分子中具有1~3個乙烯性不飽和鍵及1~3個含硫芳香族雜環之乙烯性不飽和化合物(A1)，

上述(C)鹼可溶性樹脂含有主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)。

【請求項2】

如請求項1之感光性樹脂組合物，其中上述乙烯性不飽和化合物(A1)為下述通式(A1-1)所表示之化合物，

[化1]



(式(A1-1)中，R¹表示氫原子或甲基；Cy表示含硫芳香族雜環；Q¹及Q²分別獨立地表示碳數1~6之伸烷基；X¹及X²分別獨立地表示-O-、-S-、-NR²-、-NR²-(C=O)-、或-NR²-(C=O)-O-；Z¹及Z²分別獨立地表示可具有取代基之2價烴基；m及n分別獨立地表示1~3之整數；p及q分別獨立地表示0~3之整數；R²表示氫原子或碳數1~4之烷基)。

【請求項3】

如請求項1或2之感光性樹脂組合物，其中上述乙烯性不飽和化合物(A1)之含有比率於感光性樹脂組合物之總固形物成分中為20質量%以上。

【請求項4】

如請求項1至3中任一項之感光性樹脂組合物，其中乙烯性不飽和化

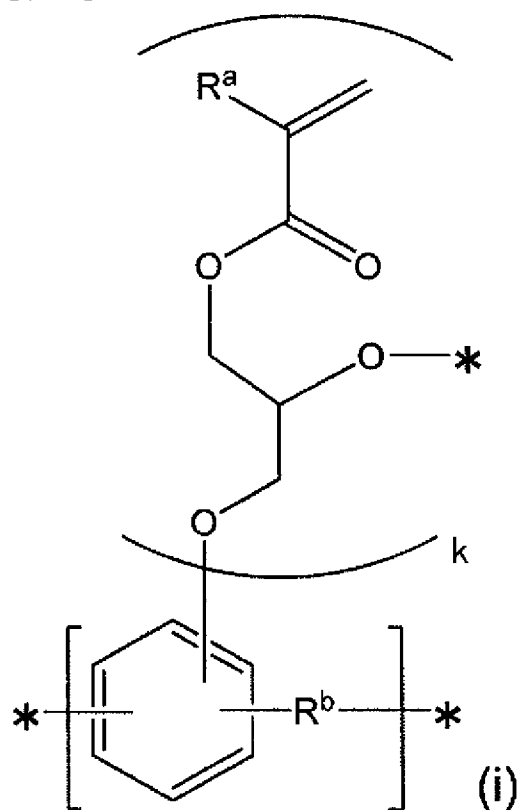
第1頁(發明申請專利範圍)

合物(A1)相對於(C)鹼可溶性樹脂100質量份之含有比率為120質量份以下。

【請求項5】

如請求項1至4中任一項之感光性樹脂組合物，其中上述主鏈上具有芳香環之環氧(甲基)丙烯酸酯樹脂(C1)具有下述通式(i)所表示之部分結構，

[化2]



(式(i)中， R^a 表示氫原子或甲基； R^b 表示可具有取代基之2價烴基； k 表示1或2；式(i)中之苯環可進而經任意之取代基取代；*分別表示鍵結鍵)。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之感光性樹脂組合物，其中使感光性樹脂組合物硬化而獲得之硬化膜於波長633 nm下之折射率為1.620以上。

【請求項7】

一種硬化物，其係使如請求項1至6中任一項之感光性樹脂組合物硬化而得。

【請求項8】

一種圖像顯示裝置，其具備如請求項7之硬化物。