

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年6月6日(06.06.2024)



(10) 国際公開番号

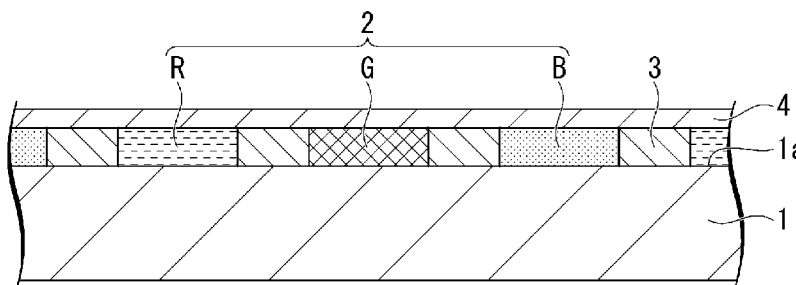
WO 2024/116596 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/10 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08F 220/26 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)
C08F 220/36 (2006.01) G09F 9/30 (2006.01)
C08F 220/40 (2006.01) H10K 59/38 (2023.01)
G02B 5/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/036255
- (22) 国際出願日: 2023年10月4日(04.10.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2022-193004 2022年12月1日(01.12.2022) JP
- (71) 出願人: 株式会社 レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 原 司 (HARA Tsukasa); 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 及川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: COPOLYMER AND PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 共重合体及び感光性樹脂組成物

【図1】



(57) Abstract: Provided are a copolymer that yields a resin cured film having excellent solvent resistance and a photosensitive resin composition and a photosensitive coloring composition that use the copolymer. Also provided are a resin cured film having excellent solvent resistance that is obtained by curing the abovementioned photosensitive resin composition and photosensitive coloring composition and an image display element equipped with the resin cured film. The copolymer of the present invention contains a structural unit (ma-1) having an allyl group, a structural unit (ma-2) having a blocked isocyanate group, a structural unit (ma-3) having a hydroxy group, and a structural unit (ma-4) having an acid group.

(57) 要約: 優れた耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を与える共重合体、これを用いた感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を提供する。また、上記感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を硬化させてなる耐溶剤性に優れた樹脂硬化膜、これを具備する画像表示素子を提供する。本発明の共重合体は、アリル基を有する構造単位 (ma-1) と、ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (ma-2) と、ヒドロキシ基を有する構造単位 (ma-3) と、酸基を有する構造単位 (ma-4) と、を含有する。

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：共重合体及び感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、共重合体、感光性樹脂組成物、感光性着色組成物、樹脂硬化膜、及び画像表示素子に関する。

本願は、2022年12月1日に、日本に出願された特願2022-193004号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、省資源や省エネルギーの観点から、各種コーティング、印刷、塗料、接着剤などの分野において、紫外線や電子線などの活性エネルギー線により硬化可能な感光性樹脂組成物が広く使用されている。また、プリント配線基板などの電子材料の分野においても、活性エネルギー線により硬化可能な感光性樹脂組成物が、ソルダーレジストやカラーフィルター用レジストなどに使用されている。さらに、硬化可能な感光性樹脂組成物に対する要求特性は、益々多様かつ高度になってきているが、中でも、生産性を考慮した短時間硬化性、適用する部材の熱的ダメージを抑える低温硬化性が要求されている。

[0003] カラーフィルターは、一般に、ガラス基板などの透明基板と、透明基板上に形成された赤（R）、緑（G）及び青（B）の画素と、画素の境界に形成されるブラックマトリックスと、画素及びブラックマトリックス上に形成される保護膜とから構成される。このような構成を有するカラーフィルターは、通常、透明基板上にブラックマトリックス、画素及び保護膜を順次形成することによって製造される。画素及びブラックマトリックス（以下、画素及びブラックマトリックスのことを「着色パターン」という。）の形成方法としては、様々な方法が提案されている。その中で、感光性樹脂組成物をレジストとして用い、塗布、露光、現像及びベーキングを繰り返すフォトリソグラフィ工法で作製される顔料／染料分散法は、耐久性に優れ、ピンホールな

どの欠陥が少ない着色パターンを与えるため、現在の主流となっている。

[0004] 一般に、フォトリソグラフィ工法に用いられる感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂、反応性希釈剤、光重合開始剤、着色剤及び溶剤を含有する。顔料／染料分散法では、上記の利点を有している反面、ブラックマトリックス、R、G、Bのパターンを繰り返し形成することから、高い耐熱性が求められる。そして、高いベーキング温度に耐え得る着色剤として、使用できる着色剤の種類が限られるなどの制限があることが、しばしば問題となる。

[0005] 近年、有機EL等の耐熱性の低い部材にも対応した低温硬化性を有する感光性樹脂組成物が提案されている。例えば、特許文献1には低温硬化条件下でも、耐溶剤性に優れた硬化物を与えることができ、カラーフィルター等の用途に好適に使用することができる感光性樹脂組成物として、特定の部分構造と水酸基を有する着色組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2021-102759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、近年ではより一層の低温硬化性が求められ、これに伴って膜の硬化が十分に行われず、トレードオフの関係で耐溶剤性が低下する懸念がある。そこで、より低い温度条件での硬化においても、作製された硬化物が高い耐溶剤性を両立することが求められる。

本発明は、上記のような課題を解決するためになされたものであり、優れた耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を与える共重合体、これを用いた感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を提供することを目的とする。また、優れた耐溶剤性を有する樹脂硬化膜、これを具備する画像表示素子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

[0008] 本発明は以下の態様を含む。

[1] アリル基を有する構造単位 (m a - 1) と、
 ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) と、
 ヒドロキシ基を有する構造単位 (m a - 3) と、
 酸基を有する構造単位 (m a - 4) と、

を含有し、

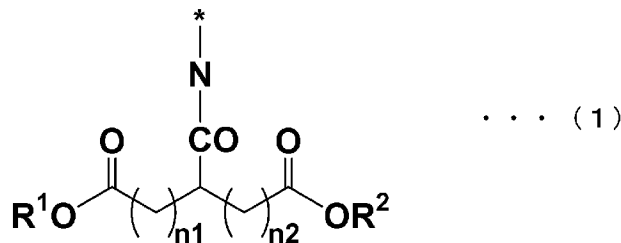
アリル基を有する構造単位 (m a - 1) の含有量が、全構造単位中、1～60モル%であることを特徴とする共重合体。

[2] 前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) のブロック剤が、3, 5-ジメチルピラゾール、メチルエチルケトオキシム、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、2-ヒドロキシ安息香酸メチル、3, 5-キシレノールからなる群から選択される1種以上である、[1]に記載の共重合体。

[3] 前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) のブロック剤が、カルボン酸アルキルエステル構造を有する、[1]に記載の共重合体。

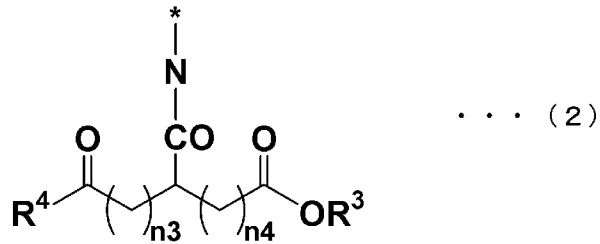
[4] 前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) が、下記式(1)で表される基及び下記式(2)で表される基からなる群から選択される1種以上を有する構造単位である、[1]に記載の共重合体。

[化1]



(式(1)中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基を表す。n₁及びn₂はそれぞれ独立に0～2の整数を表す。*は構造単位(m a - 2)からブロックイソシアナト基を除いた残基との連結部位を表す。)

[化2]



(式(2)中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基を表す。 n_3 及び n_4 はそれぞれ独立に0~2の整数を表す。*は構造単位(ma-2)からブロックイソシアナト基を除いた残基との連結部位を表す。)

[5] 前記構造単位(ma-1)~(ma-4)以外の他の構造単位(ma-5)をさらに含有し、

前記構造単位(ma-5)が、アルキル基の炭素数が1~12であるアルキル(メタ)アクリレート由来の構造単位である、[1]~[4]のいずれかに記載の共重合体。

[6] アリル基当量が、300~5000g/molである、[1]~[5]のいずれかに記載の共重合体。

[7] 前記アリル基を有する構造単位(ma-1)を1~60モル%含有し、

前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位(ma-2)を2~60モル%含有する、

[1]~[6]のいずれかに記載の共重合体。

[8] 酸価が、10~300KOHmg/gである、[1]~[7]のいずれかに記載の共重合体。

[9] 重量平均分子量が、1000~50000であり、

分子量分布(Mw/Mn)が、1.3~5.0である、

[1]~[8]のいずれかに記載の共重合体。

[10] [1]~[9]のいずれかに記載の共重合体である共重合体(A)と、

反応性希釈剤（B）と、
光重合開始剤（C）と、
溶剤（D）と、
を含有する感光性樹脂組成物。

[11] 前記溶剤（D）を除く成分の合計100質量部に対して、
前記共重合体（A）を10質量部～85質量部含有し、
前記反応性希釈剤（B）を10質量部～85質量部含有し、
前記光重合開始剤（C）を0.1質量部～30質量部含有し、
前記溶剤（D）を30質量部～1000質量部含有する、[10]に記載
の感光性樹脂組成物。

[12] [10]又は[11]に記載の感光性樹脂組成物と、及び着色剤
（E）と、を含有する、感光性着色組成物。

[13] 前記溶剤（D）を除く成分の合計100質量部に対して、
前記共重合体（A）を10質量部～80質量部含有し、
前記反応性希釈剤（B）を10質量部～80質量部含有し、
前記光重合開始剤（C）を0.1質量部～30質量部含有し、
前記溶剤（D）を30質量部～1000質量部含有し、
前記着色剤（E）を4質量部～79質量部含有する、
[12]に記載の感光性着色組成物。

[14] [10]又は[11]に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からな
る樹脂硬化膜。

[15] [12]又は[13]に記載の感光性着色組成物の硬化物からな
る樹脂硬化膜。

[16] [12]又は[13]に記載の感光性着色組成物の硬化物からな
る着色パターンを有するカラーフィルター。

[17] [16]に記載のカラーフィルターを具備する画像表示素子。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を与える共重合体、

これを用いた感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を提供することができる。また、上記感光性樹脂組成物及び感光性着色組成物を硬化させてなる耐溶剤性に優れた樹脂硬化膜、カラーフィルター、これを具備する画像表示素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施形態のカラーフィルターの一例を示した概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施形態に限定されるものではない。

[0012] (共重合体 (A))

本発明の一実施形態(本実施形態)の共重合体(A)は、アリル基を有する構造単位(m a - 1)と、ブロックイソシアナト基を有する構造単位(m a - 2)と、ヒドロキシ基を有する構造単位(m a - 3)と、酸基を有する構造単位(m a - 4)と、を含有する。本実施形態の共重合体(A)は、必要に応じて、前記構造単位(m a - 1) ~ (m a - 4)以外の他の構造単位(m a - 5)をさらに含有しても良い。

[0013] 前記アリル基を有する構造単位(m a - 1)、前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位(m a - 2)、前記ヒドロキシ基を有する構造単位(m a - 3)、前記酸基を有する構造単位(m a - 4)は、それぞれ、アリル基を有する(メタ)アクリレート(m - 1)がラジカル重合して形成される構造単位(m a - 1)、ブロックイソシアナト基を有する(メタ)アクリレート(m - 2)がラジカル重合して形成される構造単位(m a - 2)、ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート(m - 3)がラジカル重合して形成される構造単位(m a - 3)、酸基を有する(メタ)アクリレート(m - 4)がラジカル重合して形成される構造単位(m a - 4)であることが好ましい。

[0014] 本実施形態の共重合体(A)は、前記アリル基を有する(メタ)アクリレート(m - 1)と、前記ブロックイソシアナト基を有する(メタ)アクリレ

ート ($m-2$) と、前記ヒドロキシ基を有する (メタ) アクリレート ($m-3$) と、前記酸基を有する (メタ) アクリレート ($m-4$) とを有する単量体 (M) の共重合体であることが好ましい。前記共重合体は、ランダム共重合体であってもブロック共重合体であっても良い。

[0015] [アリル基を有する構造単位 ($ma-1$)]

アリル基を有する構造単位 ($ma-1$) (以下、単に「構造単位 ($ma-1$) 」とも言う) は、ブロックイソシアナト基及びヒドロキシ基を有さず、アリル基を有する構造単位であれば特に限定されない。本実施形態の共重合体 (A) がアリル基を有する構造単位 ($ma-1$) を有することにより、感光性樹脂組成物に用いた場合の硬化物の耐溶剤性が向上する。

[0016] アリル基を有する構造単位 ($ma-1$) は、アリル基含有 (メタ) アクリレート ($m-1$) 由来の構造単位であることが好ましい。アリル基含有 (メタ) アクリレート ($m-1$) の具体例としては、アリル (メタ) アクリレート、(メタ) アクリル酸とアリルグリシジルエーテルの付加反応物、アリルアルコールにアルキレンオキシドを付加した化合物の (メタ) アクリル酸エステル等が挙げられる。これらは、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。

[0017] 構造単位 ($ma-1$) の含有量は、共重合体 (A) の全構造単位中、1~60モル%が好ましく、3~40モル%がより好ましく、5~20モル%がさらに好ましい。構造単位 ($ma-1$) の含有量は、共重合体 (A) の全構造単位中、1~20モル%、3~15モル%、5~10モル%であっても良い。構造単位 ($ma-1$) の含有量が1モル%以上であると、共重合体 (A) を用いた感光性樹脂組成物を低温条件で硬化させた場合においても良好な耐溶剤性が得られる。構造単位 ($ma-1$) の含有量が60モル%以下であると、反応中のゲル化を防ぎ、後述の構造単位 ($ma-2$) 及び構造単位 ($ma-3$) の含有量を十分に確保することができ、感光性樹脂組成物として良好な低温硬化性が得られる。また、後述の構造単位 ($ma-4$) の含有量を十分に確保することができ、感光性樹脂組成物として良好な現像性が得ら

れる。

[0018] [ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2)]

ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) (以下、単に「構造単位 (m a - 2) 」とも言う) は、ブロックイソシアナト基を有する構造単位であれば特に限定されない。共重合体 (A) がブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) を有することにより、熱硬化時に後述するヒドロキシ基を有する構造単位 (m a - 3) との架橋が進行する。これにより、感光性樹脂組成物に用いた場合に、低い温度条件による熱硬化においても良好な耐溶剤性が得られる。

[0019] ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) は、イソシアナト基を、ブロック剤でブロック化した構造を有する。イソシアナト基とブロック剤との反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いる場合、イソシアナト基に対して不活性な溶剤を用いる必要がある。ブロック化反応に際して、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩、3級アミン等を触媒として用いてもよい。反応は、一般に-20~150℃で行うことができるが、0~100℃で行うことが好ましい。

[0020] イソシアナト基をブロック化するブロック剤としては、例えば、ε-カプロラクタム、δ-バレロラクタム、γ-ブチロラクタム、β-プロピオラクタム等のラクタム系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、フェニルセロソルブ、フルフリルアルコール、シクロヘキサノール等のアルコール系；フェノール、クレゾール、2,6-キシレノール、3,5-キシレノール、エチルフェノール、o-イソプロピルフェノール、p-tert-ブチルフェノール等のブチルフェノール、p-tert-オクチルフェノール、ノニルフェノール、ジニルフェノール、スチレン化フェノール、2-ヒドロキシ安息香酸メチル、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、チモール、p-ナフトール、p-ニトロフェノール、p-クロロフェノール等のフェノール系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエ

チル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等の活性メチレン系；ブチルメルカプタン、チオフェノール、tert-ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、アニリン、カルバゾール等のアミン系；アセトアニリド、アセトアニシジド、酢酸アミド、ベンズアミド等の酸アミド系；コハク酸イミド、マレイン酸イミド等の酸イミド系；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール等のイミダゾール系；ピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール等のピラゾール系；尿素、チオ尿素、エチレン尿素等の尿素系；N-フェニルカルバミン酸フェニル、2-オキサゾリドン等のカルバミド酸塩系；エチレンイミン、ポリエチレンイミン等のイミン系；ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、メチルイソブチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等のオキシム系；重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸カリウム等の重亜硫酸塩系などが挙げられる。中でも、感光性樹脂組成物としての低温硬化性や耐溶剤性向上の観点から、100℃で30分加熱処理した場合のブロックイソシアナト基の解離率が5～99質量%となるブロック剤が好ましい。3,5-ジメチルピラゾール、メチルエチルケトオキシム、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、2-ヒドロキシ安息香酸メチル、3,5-キシレノールからなる群から選択される1種以上がより好ましい。3,5-ジメチルピラゾールがさらに好ましい。

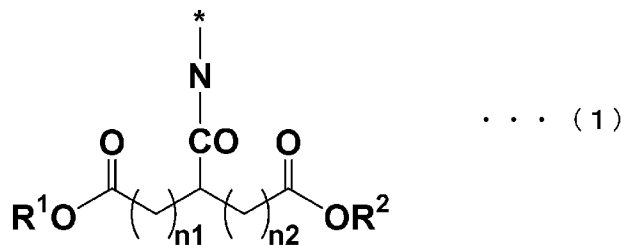
これらのブロック剤は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] ブロックイソシアナト基の解離率は、該ブロックイソシアナト基含有化合物の溶液にジブチルスズラウレート及びフェノチアジン（重合防止剤）を加えた後、加熱した後の該ブロックイソシアナト基含有（メタ）アクリレートの質量減少割合である。具体的には、該ブロックイソシアナト基含有化合物の濃度が20質量%のn-オクタノール溶液を調製し、その溶液に1質量%相当のジブチルスズラウレート及び3質量%相当のフェノチアジン（重合防止剤）を加えた後、100℃で30分加熱した後、該ブロックイソシアナト

基含有（メタ）アクリレートの質量減少割合をHPLC分析により測定し、得た値をブロックイソシアナト基の解離率とする。解離率が上記範囲のブロックイソシアナト基含有化合物を用いると、合成の際の共重合体の安定性を十分に確保することができ、硬化塗膜作製の際のベーキング温度を十分に下げることができ硬化塗膜の耐溶剤性も十分に確保できる。

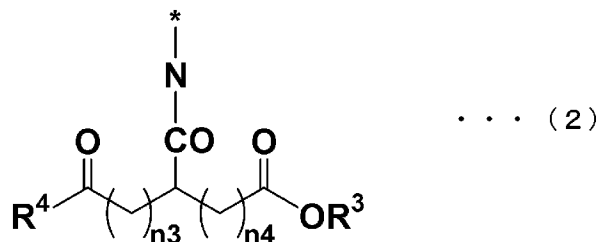
[0022] ブロックイソシアナト基を有する構造単位（ $m a - 2$ ）は、感光性樹脂組成物としての低温硬化性や耐溶剤性向上の観点から、カルボン酸アルキルエステル構造を有する構造単位であることが好ましい。カルボン酸アルキルエステル構造とは炭素原子数10のアルキルオキシカルボニル基を有する構造を意味する。カルボン酸アルキルエステル構造を有する構造単位は、下記式（1）で表される基及び下記式（2）で表される基からなる群から選択される少なくとも1種を有する構造単位であることがより好ましい。

[0023] [化3]



（式（1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基を表す。 $n1$ 及び $n2$ はそれぞれ独立に0～2の整数を表す。*は構造単位（ $m a - 2$ ）からブロックイソシアナト基を除いた残基との連結部位を表す。）

[0024] [化4]



[0025] （式（2）中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアル

キル基を表す。n₃及びn₄はそれぞれ独立に0～2の整数を表す。*は構造単位(m a - 2)からブロックイソシアナト基を除いた残基との連結部位を表す。)

[0026] 上記式(1)または上記式(2)で表される基は、共重合体(A)を含有する樹脂組成物を熱硬化させることにより、構造単位(m a - 3)の有するヒドロキシ基とエステル交換し、架橋構造を生成する。そのため、この共重合体(A)を用いた感光性樹脂組成物は、50℃～150℃の低温で硬化させても耐溶剤性に優れた硬化膜が得られる。

[0027] 上記式(1)中のR¹およびR²は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基である。R¹およびR²は、それぞれ独立して、炭素数2～6のアルキル基であることが好ましく、炭素数2～3のアルキル基であることがより好ましく、R¹およびR²が両方とも炭素数2のエチル基であることが最も好ましい。

R¹およびR²がエチル基である場合、共重合体(A)を含有する樹脂組成物を熱硬化させると、R¹およびR²が構造単位(m a - 3)のヒドロキシ基とエステル交換してエタノールが生成される。樹脂組成物の熱硬化時に生成したエタノールは、樹脂組成物を熱硬化させるための加熱によって、容易に蒸発して除去されるため、好ましい。

上記式(1)中のn₁及びn₂はそれぞれ独立に0～2の整数を表す。n₁及びn₂は、それぞれ独立に1または2が好ましく、両方とも1であることがより好ましい。

[0028] また、上記式(2)中のR³およびR⁴は、それぞれ独立して、炭素数1～10のアルキル基である。R³は、炭素数2～6のアルキル基であることが好ましく、炭素数2～3のアルキル基であることがより好ましく、炭素数2のエチル基であることがさらに好ましい。

R³がエチル基である場合、共重合体(A)を含有する樹脂組成物を熱硬化させると、R³が構造単位(m a - 3)のヒドロキシ基とエステル交換してエタノールが生成される。樹脂組成物の熱硬化時に生成したエタノールは、樹

脂組成物を熱硬化させるための加熱によって、容易に蒸発して除去されるため、好ましい。

R⁴は、炭素数1～6のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～3のアルキル基であることがより好ましく、炭素数1のメチル基であることがさらに好ましい。

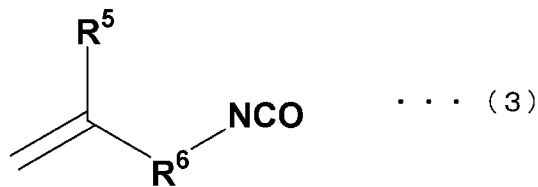
上記式(2)中のn₃及びn₄はそれぞれ独立に0～2の整数を表す。n₃及びn₄は、それぞれ独立に1または2が好ましく、両方とも1であることがより好ましい。

[0029] 中でも、構造単位(m a - 3)の有するヒドロキシ基とのエステル交換の進行のしやすさ、感光性樹脂組成物としての低温硬化性の観点から、式(1)で表される基が好ましい。

[0030] ブロックイソシアナト基を有する構造単位(m a - 2)は、ブロックイソシアナト基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー(m a - 2)由来の構造単位であることが好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基として、具体的には、ビニル基および(メタ)アクリロイルオキシ基が挙げられる。

[0031] エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は、下記式(3)で表される化合物であることが好ましい。

[0032] [化5]



[0033] (式(3)中、R⁵は、水素原子又はメチル基を表す。R⁶は、-CO-、-COOR⁷- (ここで、R⁷は炭素原子数1～6のアルキレン基である。)又は-COO-R⁸O-CONH-R⁹- (ここで、R⁸は炭素原子数2～6のアルキレン基である。R⁹は置換基を有していてもよい炭素原子数2～12のアルキレン基又は炭素原子数6～12のアリーレン基である。)を表す。)

[0034] 式(3)中のR⁵は、水素原子又はメチル基を示す。

式(3)中の R^6 は、 $-CO-$ 、 $-COOR^7-$ 又は $-COO-R^8O-CO$
 $NH-R^9-$ を示す。ここで、 R^7 は炭素原子数1~6のアルキレン基である。
 R^8 は炭素原子数2~6のアルキレン基である。また、 R^9 は置換基を有し
ていてもよい炭素原子数2~12のアルキレン基又は炭素原子数6~12の
アリーレン基である。これらの中でも、式(3)中の R^6 は、 $-COOR^7-$
であることが好ましい。 R^6 が $-COOR^7-$ である場合、 R^7 は、好ましくは
炭素原子数1~4のアルキレン基である。

[0035] 上記式(3)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と
しては、具体的には、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、2-
イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、3-イソシアナトプロピル(
メタ)アクリレート、2-イソシアナト-1-メチルエチル(メタ)アクリ
レート、2-イソシアナト-1,1-ジメチルエチル(メタ)アクリレート
、4-イソシアナトシクロヘキシル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリ
ロイルイソシアネート等が挙げられる。

[0036] また、上記式(3)で表されるエチレン性不飽和基含有イソシアネート化
合物としては、2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとジイソシア
ネート化合物との等モル(1モル:1モル)反応生成物も使用できる。上記
した2-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートに含まれるアルキル基と
しては、エチル基又はn-プロピル基が好ましく、エチル基がより好ましい
。上記したジイソシアネート化合物としては、例えば、ヘキサメチレンジイ
ソシアネート、2,4-(又は2,6-)トリレンジイソシアネート(TDI)
、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、3,5,
5-トリメチル-3-イソシアナトメチルシクロヘキシルイソシアネート(
IPDI)、m-(又はp-)キシレンジイソシアネート、1,3-(又は
1,4-)ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、リジンジイソシア
ネート等が挙げられる。

[0037] これらのエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物の中でも、2-イ
ソシアナトエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナトプロピル(メタ

) アクリレート、3-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレート、2-イソシアナト-1-メチルエチル(メタ)アクリレート、2-イソシアナト-1,1-ジメチルエチル(メタ)アクリレート、4-イソシアナトシクロヘキシル(メタ)アクリレート及び(メタ)アクリロイルイソシアネートが好ましく、2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート及び2-イソシアナトプロピル(メタ)アクリレートがより好ましい。これらのエチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は、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。

[0038] 式(1)~(2)で表される基を有する構造単位は、式(1)~(2)で表される基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマー由来の構造単位であることが好ましい。エチレン性不飽和結合を有する基として、具体的には、ビニル基および(メタ)アクリロイルオキシ基が挙げられる。

[0039] 式(1)~(2)で表される基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーの例としては、エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、マロン酸ジエステル、アセト酢酸エステルとの反応物が挙げられる。

[0040] エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物は上述のものを使用できる。

[0041] エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と反応させるマロン酸ジエステルとしては、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ(n-プロピル)、マロン酸ジ(i-プロピル)などが挙げられ、入手の容易さ、コスト上および品質上から、マロン酸ジエチル又はマロン酸ジメチルが好ましい。

式(1)で表される基とエチレン性不飽和結合とを有するモノマーの具体例としては、例えば、昭和電工製MOI-DEM(登録商標、昭和電工製)、AOI-DEM(登録商標)が挙げられる。

エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と反応させるアセト酢酸エステルとしては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチルなどが挙げられる。

[0042] エチレン性不飽和基含有イソシアネート化合物と、マロン酸ジエステルまたはアセト酢酸エステルとの反応は、溶剤の存在の有無に関わらず行うことができる。溶剤を用いて上記反応を行う場合、イソシアナト基に対して不活性な溶剤を用いる。上記反応に際しては、触媒として、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩、3級アミン等を用いてもよい。

上記反応は、一般に、 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことができ、 $25\sim 130^{\circ}\text{C}$ の温度で行うことが好ましい。上記反応の温度が -20°C 以上であると、十分な反応速度が得られる。また、上記反応の温度が 150°C 以下であると、 $\text{C}=\text{C}$ （二重結合）を有する原料が重合されることによって、反応後に生成する構造単位（a）を与えるモノマー（m-a）がゲル化することを防止できる。

[0043] 構造単位（ma-2）の含有量は、共重合体（A）の全構造単位中、 $2\sim 60$ モル%が好ましく、 $5\sim 50$ モル%がより好ましく、 $8\sim 40$ モル%がさらに好ましい。構造単位（ma-2）の含有量が2モル%以上であると、構造単位（ma-2）が有するブロックイソシアナト基と、後述する構造単位（ma-3）が有するヒドロキシ基との架橋量を十分に確保することができる。その結果、共重合体（A）を用いた感光性樹脂組成物の低温硬化性が向上する。構造単位（ma-2）の含有量が60モル%以下であると、構造単位（ma-1）の含有量を十分に確保することができ、硬化物の十分な耐溶剤性が得られる。また、構造単位（ma-3）の含有量を十分に確保することができ、構造単位（ma-2）との架橋量が十分に確保される。さらには、後述の構造単位（ma-4）の含有量を十分に確保することができ、感光性樹脂組成物として良好な現像性が得られる。

[0044] [ヒドロキシ基を有する構造単位（ma-3）]

ヒドロキシ基を有する構造単位（ma-3）（以下、単に「構造単位（ma-3）」とも言う）は、ブロックイソシアナト基を有さず、ヒドロキシ基を有する構造単位であれば限定されない。共重合体（A）がヒドロキシ基を有する構造単位（ma-3）を有することにより、熱硬化時に前述のブロッ

クイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) との架橋が進行する。これにより、感光性樹脂組成物に用いた場合に、低い温度条件による熱硬化においても良好な耐溶剤性が得られる。

[0045] ヒドロキシ基を有する構造単位 (m a - 3) は、ヒドロキシ基含有エチレン性不飽和基含有化合物 (m - 3) 由来の構造単位であることが好ましい。ヒドロキシ基含有エチレン性不飽和基含有化合物 (m - 3) の具体例としては、ヒドロキシ基を有する (メタ) アクリル酸エステル誘導体が挙げられ、具体的には、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。中でも、共重合体 (A) を合成する際の反応性と、共重合体 (A) を含有する樹脂組成物の低温硬化性と、入手の容易さの観点から、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートが好ましい。ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートが好ましく、共重合体 (A) のガラス転移温度を低減する観点から、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレートがより好ましい。

これらは、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。

[0046] 構造単位 (m a - 3) の含有量は、共重合体 (A) の全構造単位中、1~50モル%が好ましく、3~30モル%がより好ましく、5~20モル%がさらに好ましい。構造単位 (m a - 3) の含有量が1モル%以上であると、構造単位 (m a - 3) が有するヒドロキシ基と、構造単位 (m a - 2) が有するブロックイソシアナト基との架橋量を十分に確保することができる。その結果、共重合体 (A) を用いた感光性樹脂組成物の低温硬化性が向上する。構造単位 (m a - 2) の含有量が50モル%以下であると、構造単位 (m

a-1)の含有量を十分に確保することができ、硬化物の十分な耐溶剤性が得られる。また、構造単位(ma-2)の含有量を十分に確保することができ、構造単位(ma-3)との架橋量が十分に確保される。さらには、後述の構造単位(ma-4)の含有量を十分に確保することができ、感光性樹脂組成物として良好な現像性が得られる。

[0047] [酸基を有する構造単位(ma-4)]

酸基を有する構造単位(ma-4)(以下、単に「構造単位(ma-4)」とも言う)は、ブロックイソシアナト基、ヒドロキシ基、及びアリル基を有さず、酸基を有する構造単位であれば特に限定されない。共重合体(A)が酸基を有する構造単位(ma-4)を有することにより、感光性樹脂組成物に用いた場合に、良好なアルカリ現像性を付与することができる。酸基としては、カルボキシ基、スルホ基、ホスホ基等が挙げられる。これらの酸基の中でも、入手しやすさの面から、構造単位(ma-4)の有する酸基としては、カルボキシ基が好ましい。

[0048] 酸基を有する構造単位(ma-4)は、酸基含有エチレン性不飽和基含有化合物(m-4)由来の構造単位であることが好ましい。酸基含有(メタ)アクリレート(m-4)の具体例としては、(メタ)アクリル酸、 α -ブromo(メタ)アクリル酸、 β -フリル(メタ)アクリル酸、クロトン酸、プロピオール酸、ケイ皮酸、 α -シアノケイ皮酸、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸又はその無水物；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、p-スチレンスルホン酸などの不飽和スルホン酸；ビニルホスホン酸などの不飽和ホスホン酸；などが挙げられる。

これらは、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。

[0049] 構造単位(ma-4)の含有量は、共重合体(A)の全構造単位中、1～

50モル%が好ましく、3~40モル%がより好ましく、5~30モル%がさらに好ましい。構造単位(ma-4)の含有量が1モル%以上であると、共重合体(A)を用いた感光性樹脂組成物の良好な現像性が得られる。構造単位(ma-4)の含有量が50モル%以下であると、構造単位(ma-1)及び構造単位(ma-3)の含有量を十分に確保することができ、構造単位(ma-1)及び構造単位(ma-3)に起因する効果を十分に確保することができる。

[0050] [構造単位(ma-1)~(ma-4)以外の他の構造単位(ma-5)]
本実施形態の共重合体(A)は、必要に応じて、構造単位(ma-1)~(ma-4)以外の他の構造単位(ma-5) (以下、単に「構造単位(ma-5)」とも言う)を含有しても良い。構造単位(ma-5)は、ブロックイソシアナト基、ヒドロキシ基、アリル基、及び酸基を有さない、構造単位(ma-1)~(ma-4)以外の他の構造単位である。共重合体(A)が構造単位(ma-5)を有することにより、追加で必要とされる機能を付与することができる。

[0051] 他の構造単位(ma-5)は、モノマー(m-1)~(m-4)と共重合可能な他のエチレン性不飽和基含有化合物(m-5)である。具体例としては、芳香族ビニル化合物、ノルボルネン構造を有する環状オレフィン、ジエン、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸アミド、不飽和ジカルボン酸ジエステル、モノマレイミド、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリロニトリル、アクロレインなどが挙げられる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*o*-クロロスチレン、*m*-クロロスチレン、メトキシスチレン、*p*-ニトロスチレン、*p*-シアノスチレン、*p*-アセチルアミノスチレンなどが挙げられる。

ノルボルネン構造を有する環状オレフィンとしては、ノルボルネン(ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン)、5-メチルビシクロ[2.2.1]

] ヘプト-2-エン、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、8-エチルテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}] ドデカ-3-エン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2, 6}] デカ-8-エン、トリシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}] ウンデカ-3-エン、トリシクロ [6, 2, 1, 0^{1, 8}] ウンデカ-9-エン、テトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}, 0^{1, 6}] ドデカ-3-エン、8-エチリデンテトラシクロ [4, 4, 0, 1^{2, 5}, 1^{7, 12}] ドデカ-3-エン、ペンタシクロ [6, 5, 1, 1^{3, 6}, 0^{2, 7}, 0^{9, 13}] ペンタデカ-4-エンなどが挙げられる。

ジエンとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどが挙げられる。

(メタ) アクリル酸エステルとしては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、メチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ロジン (メタ) アクリレート、ノルボルニル (メタ) アクリレート、5-エチルノルボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチルアクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、アダマンチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、1, 1, 1-トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロエチル (メタ) アクリレート、パーフルオロ-n-プロピル (メタ) アクリレート、3-(N, N-ジメチルアミノ) プロピル (メタ) アクリレート、トリフェニルメチル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、クミル (メタ) アクリレート、4-フェノキシフェニル (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフ

エノキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ナフタレン（メタ）アクリレート、アントラセン（メタ）アクリレート、エトキシ化フェニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

（メタ）アクリル酸アミドとしては、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジメチルアミド、（メタ）アクリル酸N，N-ジイソプロピルアミド、（メタ）アクリル酸アントラセニルアミドなどが挙げられる。

ビニル化合物としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、ビニルトルエンなどが挙げられる。

不飽和ジカルボン酸ジエステルとしては、シトラコン酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどが挙げられる。

モノマレイミドとしては、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミドなどが挙げられる。

中でも、入手のし易さ及び共重合体（A）を合成する際の反応性の観点から、芳香族ビニル化合物、芳香族含有（メタ）アクリレート、及びアルキル基の炭素数が1～12であるアルキル（メタ）アクリレートが好ましく、スチレン、ベンジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレートがより好ましく、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

これらは、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。

[0052] 構造単位（ma-5）を含有する場合、その含有量は、共重合体（A）の全構造単位中、1～80モル%が好ましく、10～70モル%がより好ましく、20～60モル%がさらに好ましい。構造単位（ma-5）の含有量を

上記範囲とすることで、構造単位 (m a - 1) ~ 構造単位 (m a - 4) の機能を十分に確保しつつ、構造単位 (m a - 5) による追加の機能を付与したり、構造単位 (m a - 1) ~ 構造単位 (m a - 4) から得られる機能を適正範囲に調整したりすることができる。

[0053] [共重合体 (A) のアリル基当量]

本実施形態の共重合体 (A) のアリル基当量は、300~5000 g/mol であることが好ましく、500~4500 g/mol であることがより好ましく、800~4000 g/mol であることが更に好ましい。300 g/mol 以上であると、感光性樹脂組成物としての保存安定性が良好である。5000 g/mol 以下であると、低温硬化させた場合でも硬化物の耐溶剤性が良好である。

[0054] 「アリル基当量」とは、ポリマー (重合体) のアリル基 1 mol 当たりの重合体の質量である。共重合体 (A) のアリル基当量は、共重合体 (A) の質量を、共重合体中に含まれるアリル基のモル数で除することにより求められる (g/mol)。本明細書では、「アリル基当量」として、共重合体を製造する際に用いたモノマー (m - 1) ~ (m - 5) の仕込み量から計算した理論値を用いる。

[0055] [共重合体 (A) の酸価]

本実施形態の共重合体 (A) の酸価は、10~300 KOH mg/g であることが好ましく、15~200 KOH mg/g であることがより好ましく、20~150 KOH mg/g であることが更に好ましい。10 KOH mg/g 以上であると、現像性が良好である。300 KOH mg/g 以下であると、保存安定性が良好である。

[0056] 「酸価」とは、JIS K6901 5.3に従って測定した硬化性ポリマーの酸価である。すなわち、酸価は、共重合体 1 g 中に含まれる酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数を意味する。

[0057] [共重合体 (A) の重量平均分子量]

本実施形態の共重合体 (A) の重量平均分子量は、1000~50000

であることが好ましく、3000～40000であることがより好ましく、5000～30000であることが更に好ましい。1000以上であると、共重合体（A）を含む樹脂組成物を感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、現像後の樹脂硬化膜に欠けなどの不具合が生じにくい。5000以下であると、共重合体（A）を含む感光性樹脂組成物は、現像時間が十分に短く、実用性に優れるものとなる。

[0058] [共重合体の数平均分子量]

本実施形態の共重合体（A）の数平均分子量は、500～30000であることが好ましく、1000～15000であることがより好ましく、1000～10000であることが更に好ましい。500以上であると、共重合体（A）を含む樹脂組成物を感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、現像後の樹脂硬化膜に欠けなどの不具合が生じにくい。30000以下であると、共重合体（A）を含む感光性樹脂組成物は、現像時間が十分に短く、実用性に優れるものとなる。

[0059] [共重合体の分子量分布]

本実施形態の共重合体（A）の分子量分布は、1.3～5.0であることが好ましく、1.5～4.5であることがより好ましく、1.9～4.0であることが更に好ましい。1.3以上であると、重量平均分子量（Mw）、酸価などの目標数値範囲の最適化、および共重合体（A）を製造する際の反応条件等を、一定の幅をもって設定することができ、効率よく製造できる。5.0以下であると、共重合体（A）を含む樹脂組成物を感光性樹脂組成物の原料として用いた場合に、現像性などの性能にばらつきが生じることのない感光性樹脂組成物が得られる。

[0060] 本明細書において、重量平均分子量、数平均分子量は、ゲルパーミアーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、下記条件にて測定した標準ポリスチレン換算重量平均分子量、数平均分子量を意味する。

カラム：ショウデックス（登録商標） LF-804+LF-804（昭和電工株式会社製）

カラム温度：40℃

試料：測定対象物の0.2%テトラヒドロフラン溶液

展開溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：示差屈折計（ショウデックス（登録商標）RI-71S）（昭和電工株式会社製）

流速：1 mL/min

[0061] [共重合体のブロックイソシアナト基当量]

本実施形態の共重合体（A）のブロックイソシアナト基当量は、100～2000 g/molであることが好ましく、200～1500 g/molであることがより好ましく、300～1200 g/molであることが更に好ましい。100 g/mol以上であると、共重合体（A）を含む感光性樹脂組成物は、より良好な現像性を有する感光性樹脂組成物が得られる。2000 g/mol以下であると、共重合体（A）を含む感光性樹脂組成物は、より優れた硬度を有する樹脂硬化膜を形成できる。

[0062] 「ブロックイソシアナト基当量」とは、ポリマー（重合体）のブロックイソシアナト基1 mol当たりの重合体の質量である。共重合体（A）のブロックイソシアナト基当量は、共重合体（A）の質量を、共重合体（A）中に含まれるブロックイソシアナト基のモル数で除することにより求められる（g/mol）。本明細書では、「ブロックイソシアナト基当量」として、共重合体（A）を製造する際に用いたモノマー（m-1）～（m-5）の仕込み量から計算した理論値を用いる。

[0063] [共重合体のヒドロキシ基当量]

本実施形態の共重合体（A）ヒドロキシ基当量は、200～5000 g/molであることが好ましく、400～4000 g/molであることがより好ましく、800～3000 g/molであることが更に好ましい。2000 g/mol以上であると、共重合体（A）を含む感光性樹脂組成物は、より良好な現像性を有する感光性樹脂組成物が得られる。5000 g/mol以下であると、共重合体（A）を含む感光性樹脂組成物は、より優れた硬度

を有する樹脂硬化膜を形成できる。

[0064] 「ヒドロキシ基当量」とは、ポリマー（重合体）のヒドロキシ基 1 mol 当たりの重合体の質量である。共重合体のヒドロキシ基当量は、共重合体の質量を、共重合体中に含まれるヒドロキシ基のモル数で除することにより求められる (g/mol)。本明細書では、「ヒドロキシ基当量」として、共重合体を製造する際に用いたモノマー (m-1) ~ (m-5) の仕込み量から計算した理論値を用いる。

[0065] [共重合体の製造方法]

共重合体 (A) は、例えば、以下に示す製造方法を用いて製造できる。すなわち、重合用溶剤の存在下で、上記モノマー (m-1) ~ (m-5) を、重合開始剤を用いて、当該技術分野において公知のラジカル重合方法にしたがって共重合させる。

[0066] 具体的には、上記モノマー (m-1) ~ (m-5) を重合用溶剤に溶解して原料溶液を調整した後、原料溶液に重合開始剤を添加し、例えば、 50°C ~ 130°C にて1時間~20時間で攪拌しながら共重合反応させる方法を用いることができる。

[0067] <重合用溶剤>

共重合体 (A) を製造する際に用いる重合用溶剤としては、上記モノマー (m-1) ~ (m-5) の共重合反応に不活性な溶剤であればよく、特に限定されない。共重合体 (A) を製造する際に用いる重合用溶剤は、後述する感光性樹脂組成物の含有している溶剤 (D) に含まれる溶剤と同じものであってもよいし、溶剤 (D) に含まれる溶剤と一部または全部が異なるものであってもよい。共重合体 (A) を製造する際に用いる重合用溶剤が、樹脂組成物の含有している溶剤 (D) に含まれる溶剤と一部または全部が同じである場合、共重合反応終了後の反応液から重合用溶媒を分離、除去することなく、溶剤 (D) の一部として用いることができ、好ましい。

[0068] 重合用溶剤としては、上記モノマー (m-1) ~ (m-5) 及び生成する共重合体を溶解し、重合反応を阻害しないものであれば、特に限定されない

。生成する共重合体が、（メタ）アクリル酸系重合体である場合、その溶解性の観点から、グリコールエーテル溶剤が好ましい。具体的には、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メチルエーテル、ポリ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イソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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フェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル及びジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、又は2種以上を用いてもよい。これらの中でも、入手容易性及び反応性の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0069] 共重合体（A）を製造する際に用いる重合用溶剤の使用量は、特に限定されないが、上記モノマー（ $m-1$ ）～（ $m-5$ ）100質量部に対して、好ましくは30質量部～1000質量部であり、より好ましくは50質量部～800質量部である。重合用溶剤の使用量が30質量部以上であると、上記モノマー（ $m-1$ ）～（ $m-5$ ）の共重合反応を安定して行うことができ、共重合体（A）の着色およびゲル化を防止できる。重合用溶剤の使用量が1000質量部以下であると、連鎖移動作用による共重合体（A）の分子量の低下を抑制できるとともに、反応溶液の粘度を適切な範囲に制御できる。

[0070] （重合開始剤）

上記モノマー（ $m-1$ ）～（ $m-5$ ）の共重合反応に用いることが可能な

重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチル、過酸化ベンゾイル、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等が挙げられる。これらの重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、重合反応に用いる全単量体(M)の合計量100質量部に対して、好ましくは0.1質量部~20質量部であり、より好ましくは0.5質量部~16質量部である。

[0071] (感光性樹脂組成物)

本発明の一実施形態(本実施形態)の感光性樹脂組成物は、上述の本実施形態の共重合体(A)と、反応性希釈剤(B)と、光重合開始剤(C)と、溶剤(D)、とを含む。

[0072] 本実施形態の感光性樹脂組成物における上記共重合体(A)の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれる溶剤(D)を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは10質量部~85質量部であり、より好ましくは15質量部~75質量部であり、最も好ましくは24質量部~60質量部である。共重合体(A)の含有量が上記範囲内であると、感光性樹脂組成物の粘度および低温硬化性がより適切になる。

[0073] [反応性希釈剤(B)]

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる反応性希釈剤(B)としては、ビニル基、アリル基、(メタ)アクリロイルオキシ基等のエチレン性不飽和基を有する低分子量化合物であればよく、特に限定されない。硬化性(反応性)向上のため、エチレン性不飽和基を複数個有する反応性希釈剤(多官能反応性希釈剤)が好ましい。反応性希釈剤(B)の具体例としては、芳香族ビニル系モノマー類; 酢酸ビニル、アジピン酸ビニル等のポリカルボン酸モノマー類; 単官能(メタ)アクリレート類; 多官能(メタ)アクリレート類; トリアリルシアヌレート等が挙げられる。

- [0074] 芳香族ビニル系モノマー類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -クロロメチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、ジアリルベンゼンホスホネート等が挙げられる。
- [0075] 単官能（メタ）アクリレート類の具体例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、 β -ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- [0076] 多官能（メタ）アクリレート類の具体例としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、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、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートのトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。
- [0077] これらの中でも反応性希釈剤（B）としては、硬化性（反応性）向上のため、多官能（メタ）アクリレート類が好ましく、特に、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、および／またはジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートが好ましい。
- これらの反応性希釈剤（B）は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。
- [0078] 本実施形態の感光性樹脂組成物における反応性希釈剤（B）の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれる溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは10質量部～85質量部であり、より好ましくは15質量部～75質量部であり、最も好ましくは24質量部～60質量部である。反応性希釈剤（B）の含有量が上記範囲内であると、感光性樹脂組成物の粘度および光硬化性がより適切になる。

[0079] [光重合開始剤 (C)]

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤 (C) としては、光照射によりラジカルを発生する化合物であれば特に限定されない。光重合開始剤 (C) としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)アセトフェノン等のアセトフェノン類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のアルキルフェノン類；2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン等のアントラキノン類；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類；ベンゾフェノン、4-(1-t-ブチルジオキシ-1-メチルエチル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；1, 2-オクタンジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、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)等のオキシムエステル類；2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン；2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン-1；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド類；キサントン類等が挙げられる。これらの光重合開始剤 (C) は、1種を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。

[0080] 本実施形態の感光性樹脂組成物における光重合開始剤 (C) の含有量は、

感光性樹脂組成物に含まれる溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは0.1質量部～30質量部であり、より好ましくは0.3質量部～20質量部であり、最も好ましくは0.5質量部～10質量部である。光重合開始剤（C）の含有量が0.1質量部以上であると、感光性樹脂組成物が十分な光硬化性を有する。光重合開始剤（C）の含有量が30質量部以下であると、光重合開始剤（C）が感光性樹脂組成物の保存安定性および樹脂硬化膜の性能に悪影響を及ぼすことがない。

[0081] [溶剤（D）]

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる溶剤（D）は、共重合体（A）及び反応性希釈剤（B）に対し不活性であり且つ共重合体（A）及び反応性希釈剤（B）を溶解可能な溶剤であればよく、特に限定されない。

溶剤（D）中には、共重合体（A）を製造する際に用いた重合用溶剤が含まれていてもよいし、含まれていなくてもよい。

溶剤（D）中に共重合体（A）を製造する際に用いた重合用溶剤が含まれている場合、共重合体（A）を製造するための共重合反応が終了した後の反応溶液から重合用溶剤を除去することなく、共重合体（A）を製造するための付加反応を実施し、付加反応が終了した後の反応溶液から重合用溶剤を分離、除去することなく、そのまま樹脂組成物の溶剤（D）の一部または全部として用いることができる。

[0082] 溶剤（D）中に共重合体（A）を製造する際に用いた重合用溶剤が含まれていない場合とは、樹脂組成物の原料として使用する共重合体（A）が、共重合体（A）を生成させた反応溶液から分離、除去したものである場合である。この場合、共重合体（A）を製造する際に用いた重合用溶剤の種類および使用量に関わらず、共重合体（A）の種類、樹脂組成物の用途などに応じて溶剤（D）の種類および含有量を適宜選択できる。すなわち、共重合体（A）として、共重合体（A）を生成させた反応溶液から分離、除去したものをを用いた場合、溶剤（D）として、共重合体（A）を製造する際に用いた重合用溶剤と同じ種類のものをを用いてもよいし、異なるものをを用いてもよい。

[0083] 溶剤（D）は、特に限定されないが、共重合体（A）の溶解性の観点から、グリコールエーテル溶剤が好ましい。具体的には、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メチルエーテル、ポリ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イソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノ2-エチルヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、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フェニルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル及びジプロピレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、又は2種以上を用いてもよい。これらの中でも、入手容易性及び反応性の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0084] 溶剤（D）は、共重合体（A）及び反応性希釈剤（B）を溶解可能な、その他の溶剤を含んでもよい。

[0085] その他の溶剤としては、例えば、プロピルアルコール、ブチルアルコール、ペンチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ドデシルアルコール等の第一級アルコール；ベンジルアルコール等の第二級アルコール；tert-ブチルアルコール、ダイアセトンアルコール等の第三級アルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の（ポリ）アルキレングリコー

ルモノアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン等のケトン類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸n-アミル、酢酸i-アミル、プロピオン酸n-ブチル、酪酸エチル、酪酸n-プロピル、酪酸i-プロピル、酪酸n-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸n-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソ酪酸エチル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のカルボン酸アミド類等が挙げられる。

[0086] 本実施形態の感光性樹脂組成物における溶剤（D）の含有量は、感光性樹脂組成物中の溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは30質量部～1000質量部であり、より好ましくは50質量部～800質量部であり、最も好ましくは100質量部～700質量部である。溶剤（D）の含有量が、上記範囲内であると、感光性樹脂組成物の粘度を適切な範囲に調整できる。

[0087] [他の添加剤]

本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、レベリング剤、熱重合禁止剤、増感剤などの公知の添加剤を、1種または2種以上含有していても

よい。これらの添加剤の含有量は、本発明の効果を阻害しない範囲であればよく、特に限定されない。

[0088] さらに、本実施形態の感光性樹脂組成物は、硬化性を高めるために、架橋剤として、アミン、ヒドラジド、アルデヒド、金属塩を含有していても良い。架橋剤の例としては、三菱ガス化学株式会社製の商品名MXDA、1, 3-BAC、大塚化学株式会社製の商品名ADH、APA-280、OMNOVA Solutions製の商品名SEQUAREZ 755、第一希元素化学工業株式会社製の商品名ZIRCOZOL ZC-2, 7等が挙げられる。

[0089] さらに、本実施形態の感光性樹脂組成物は、硬化性を高めるために、酸発生剤、塩基発生剤を含有していても良い。特に、潜在性の観点から、光酸発生剤、光塩基発生剤、熱酸発生剤、熱塩基発生剤を用いることが好ましく、保存安定性の観点から、光酸発生剤、光塩基発生剤がさらに好ましい。光酸発生剤の例としては、サンアプロ化学株式会社製の商品名CPI-200K、CPI-210S、CPI-310B、CPI-410S等のスルホニウム塩化合物、IK-1等のヨードニウム塩化合物等が挙げられる。光塩基発生剤の例としては、富士フイルム和光純薬株式会社製の商品名WPBG-266、WPBG-300、WPBG-345等が挙げられる。

[0090] [感光性樹脂組成物の製造方法]

本実施形態の感光性樹脂組成物は、共重合体(A)と、反応性希釈剤(B)と、光重合開始剤(C)と溶剤(D)と、必要に応じて使用される添加剤とを、公知の混合装置を用いて混合することによって製造できる。

[0091] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、低温硬化性が良好であり、十分な耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる。しかも、本実施形態の感光性樹脂組成物は、優れたアルカリ現像性を有しているので、アルカリ水溶液を用いて現像することにより、微細なパターンを形成できる。したがって、本実施形態の感光性樹脂組成物は、レジストとして好適に用いられる。

[0092] (感光性着色組成物)

本実施形態の感光性着色組成物が、上記本実施形態の感光性樹脂組成物と、着色剤（E）と、を含む。

[着色剤（E）]

着色剤（E）としては、公知の染料および／または顔料を用いることができる。フィルターに用いる場合は、色再現性の観点から、着色剤（E）としては、染料を用いることが好ましい。着色剤（E）として染料を用いる場合には、顔料を用いた場合に比べて、輝度の高い着色パターンを得ることができるとともに、良好なアルカリ現像性を示す感光性着色組成物となる。

[0093] 染料としては、溶剤（D）およびアルカリ現像液に対する溶解性、感光性樹脂組成物中の他の成分との相互作用、耐熱性等の観点から、カルボキシ基等の酸性基を有する酸性染料、酸性染料の窒素化合物との塩、酸性染料のスルホンアミド体等を用いることが好ましい。このような染料としては、例えば、acid alizarin violet N; acid black 1、2、24、48; acid blue 1、7、9、25、29、40、45、62、70、74、80、83、90、92、112、113、120、129、147; solvent blue 38、44 (VALIFAST BLUE 2620); acid chrome violet K; acid Fuchsin; acid green 1、3、5、25、27、50; acid orange 6、7、8、0、12、50、51、52、56、63、74、95; acid red 1、4、8、14、17、18、26、27、29、31、34、35、37、42、44、50、51、52、57、69、73、80、87、88、91、92、94、97、103、111、114、129、133、134、138、143、145、150、151、158、176、183、198、211、215、216、217、249、252、257、260、266、274; acid violet 6B、7、9、17、19; acid yellow 1、3、9、11、17、23、25、29、34、36、42、54、72、73、76、79、98、99、111、112、114、116

; food yellow 3; solvent yellow 82 及びこれらの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、アゾ系、キサンテン系、アントラキノン系又はフタロシアニン系の酸性染料が好ましい。これらの染料は、目的とする画素の色に応じて、1種を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。

[0094] 顔料としては、例えば、C. I. ピグメントイエロー 1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214 等の黄色顔料；C. I. ピグメントオレンジ 13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73 等の橙色顔料；C. I. ピグメントレッド 9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265 等の赤色顔料；C. I. ピグメントブルー 15、15:3、15:4、15:6、60 等の青色顔料；C. I. ピグメントバイオレット 1、19、23、29、32、36、38 等のバイオレット色顔料；C. I. ピグメントグリーン 7、36、58 等の緑色顔料；C. I. ピグメントブラウン 23、25 等の茶色顔料；C. I. ピグメントブラック 1、7、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄等の黒色顔料等が挙げられる。これらの顔料は、目的とする画素の色に応じて、1種を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。

[0095] 着色剤 (E) として、顔料を用いる場合、着色剤 (E) の分散性を向上させる観点から、感光性着色組成物に公知の分散剤を配合してもよい。分散剤としては、経時の分散安定性に優れる高分子分散剤を用いることが好ましい。高分子分散剤としては、例えば、ウレタン系分散剤、ポリエチレンイミン系分散剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系分散剤、ポリオキシエチレングリコールジエステル系分散剤、ソルビタン脂肪族エステル系分散剤、

脂肪族変性エステル系分散剤等が挙げられる。このような高分子分散剤としては、E F K A（エフカーケミカルズビーブイ（E F K A）社製）、D i s p e r b y k（ビックケミー社製）、ディスパロン（楠本化成株式会社製）、S O L S P E R S E（ゼネカ社製）等の商品名で市販されているものを用いてもよい。分散剤の配合量は、着色剤（E）として使用する顔料などの種類および量に応じて適宜設定すればよい。

[0096] 本実施形態の感光性着色組成物における上記共重合体（A）の含有量は、感光性着色組成物に含まれる溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは10質量部～80質量部であり、より好ましくは15質量部～70質量部であり、最も好ましくは24質量部～55質量部である。共重合体（A）の含有量が上記範囲内であると、感光性着色組成物の粘度および低温硬化性がより適切になる。

本実施形態の感光性着色組成物における反応性希釈剤（B）の含有量は、感光性着色組成物に含まれる溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは10質量部～80質量部であり、より好ましくは15質量部～70質量部であり、最も好ましくは24質量部～55質量部である。反応性希釈剤（B）の含有量が上記範囲内であると、感光性着色組成物の粘度および光硬化性がより適切になる。

本実施形態の感光性着色組成物における光重合開始剤（C）の含有量は、感光性着色組成物に含まれる溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたときに、好ましくは0.1質量部～30質量部であり、より好ましくは0.3質量部～20質量部であり、最も好ましくは0.5質量部～10質量部である。光重合開始剤（C）の含有量が0.1質量部以上であると、感光性着色組成物が十分な光硬化性を有する。光重合開始剤（C）の含有量が30質量部以下であると、光重合開始剤（C）が感光性着色組成物の保存安定性および樹脂硬化膜の性能に悪影響を及ぼすことがない。

本実施形態の感光性着色組成物における着色剤（E）の含有量は、感光性着色組成物に含まれる溶剤（D）を除く成分の総和を100質量部としたと

きに、好ましくは4質量部～79質量部であり、より好ましくは9質量部～69質量部であり、最も好ましくは15質量部～50質量部である。着色剤(E)の含有量が4質量部以上であると、着色剤(E)を含有することによる効果が顕著となり、カラーフィルターの着色パターンの材料として好適な感光性着色組成物となる。着色剤(E)の含有量が85質量部以下であると、感光性着色組成物中の着色剤(E)が、感光性着色組成物の硬化性に支障を来すことがなく、低温硬化性の良好なものとなる。

[0097] [他の添加剤]

本実施形態の感光性着色組成物は、必要に応じて、前記感光性樹脂組成物で記載したのと同様の他の添加剤を含んでもよい。

[0098] [感光性着色組成物の製造方法]

本実施形態の感光性着色組成物は、共重合体(A)と、反応性希釈剤(B)と、光重合開始剤(C)と溶剤(D)と、着色剤(E)と、必要に応じて使用される添加剤とを、公知の混合装置を用いて混合することによって製造できる。

[0099] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、低温硬化性が良好であり、十分な耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を形成できる。しかも、本実施形態の感光性樹脂組成物は、優れたアルカリ現像性を有しているため、アルカリ水溶液を用いて現像することにより、微細なパターンを形成できる。したがって、本実施形態の感光性樹脂組成物は、レジストとして好適に用いられる。

また、本実施形態の感光性着色組成物が、カラーフィルターの画素、ブラックマトリックスなどの着色パターンの材料として、好適に用いることができる。

[0100] (樹脂硬化膜)

次に、本実施形態の樹脂硬化膜について、詳細に説明する。

本実施形態の樹脂硬化膜は、本実施形態の感光性樹脂組成物又は本実施形態の感光性着色組成物の硬化物からなる。

本実施形態の樹脂硬化膜は、例えば、以下の方法により形成できる。前記

形成方法は、本実施形態の感光性樹脂組成物を、基材上に塗布し、塗布膜を形成する塗布工程と；塗布工程により形成した塗布膜を乾燥させるプリベーク工程と；乾燥させた塗布膜に光を照射して光硬化させる露光工程と；光硬化させた塗布膜を熱硬化させるポストベーク工程と；を含む。

[0101] 本実施形態の感光性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィ法により所定のパターンを有する樹脂硬化膜を形成する場合には、例えば、以下に示す方法を用いることができる。すなわち、上述した塗布工程とプリベーク工程とを行う。その後、露光工程において、所定のパターンを有するフォトマスクを介して、乾燥させた塗布膜に光を照射し、露光部分を光硬化させる。露光工程後、必要に応じて露光後加熱処理を行う。その後、塗布膜の未露光部分を、現像液を用いて溶解して現像する現像工程と、光硬化させた塗布膜を熱硬化させるポストベーク工程とを行う。

[0102] [塗布工程]

塗布工程では、基材上に本実施形態の感光性樹脂組成物又は本実施形態の感光性着色組成物を塗布し、塗布膜を形成する。本実施形態において、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物を塗布する基材としては、公知のものを用いることができ、樹脂硬化膜の用途に応じて適宜決定できる。

感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の塗布方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スクリーン印刷法、ロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、スピコート法、スリットコート法等を用いることができる。

[0103] [プリベーク工程]

プリベーク（前加熱処理）工程では、塗布工程により形成した塗布膜を乾燥させて、塗布膜中の溶剤残存量を減少させる。プリベーク工程では、塗布膜の形成された基材を、例えば、50℃～120℃、好ましくは70℃～110℃の温度で、10秒間～600秒間、好ましくは120秒間～180秒間加熱する。プリベーク工程において、塗布膜の形成された基材を加熱する方法としては、例えば、ホットプレートを用いる方法などが挙げられる。

[0104] [露光工程]

露光工程では、プリベーク工程により乾燥させた塗布膜の表面に光を照射して、塗布膜を光硬化させる。光照射に用いられる光源としては、特に限定されないが、例えば、低圧水銀ランプ、中圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、キセノンランプ、メタルハライドランプ等を用いることができる。また、露光工程における露光量は、特に限定されず、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の組成および塗布膜の厚さなどに応じて適宜設定できる。 所定のパターンを有する樹脂硬化膜を形成する場合には、露光工程において、プリベーク工程により乾燥させた塗布膜の表面に、所定のパターンを有するフォトマスクを介して光を照射し、露光部分を光硬化させる。

[0105] [露光後加熱工程]

所定のパターンを有する樹脂硬化膜を形成する場合には、露光工程後に必要に応じて露光後加熱 (Post Exposure Baking) 工程を行う。この工程を行うことにより、塗布膜の露光部分と未露光部分との溶解コントラストがより顕著となる。露光後加熱工程は、後述するポストベーク工程とは異なり、塗布膜を完全に硬化させるものではない。露光後加熱工程は、現像工程を行うことにより、塗布膜の露光部分だけを基板上に残し、塗布膜の未露光部分をより確実に除去するために行う。したがって、本実施形態の樹脂硬化膜の形成方法における必須の工程ではない。

[0106] 露光後加熱工程を行う場合、露光工程後の基材を、例えば、40℃～70℃で加熱することが好ましく、50℃～60℃で加熱することがより好ましい。加熱温度が40℃以上であると、露光後加熱工程を行うことによって、塗布膜の露光部分と未露光部分との溶解コントラストを向上させる効果が十分に得られる。加熱温度が70℃以下であると、露光部分に発生した酸が、未露光部分まで拡散することがなく、良好な溶解コントラストが得られる。露光後加熱工程における加熱時間は、20秒～600秒であることが好ましい。加熱時間が20秒以上であると、塗布膜全体の温度履歴を均一にすることができる。加熱時間が600秒以下であると、露光部分に発生した酸が、

未露光部分まで拡散することがなく、良好な溶解コントラストが得られる。露光後加熱工程において露光工程後の基材を加熱する方法としては、例えば、ホットプレート、オープン、又はファーネス等を使用できる。

[0107] [現像工程]

所定のパターンを有する樹脂硬化膜を形成する場合、露光工程後、必要に応じて露光後加熱工程を行った後、塗布膜の未露光部分を現像する現像工程を行う。現像工程において使用する現像液としては、従来、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の現像に用いられている任意のアルカリ水溶液を用いることができる。

[0108] アルカリ水溶液としては、特に限定されないが、例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液；エチルアミン、ジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン等のアミン系化合物の水溶液；水酸化テトラメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩の水溶液；3-メチル-4-アミノ-N, N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩又はp-トルエンスルホン酸塩等のp-フェニレンジアミン系化合物の水溶液等が挙げられる。これらのアルカリ水溶液の中でも、p-フェニレンジアミン系化合物の水溶液を用いることが好ましい。

[0109] アルカリ水溶液には、必要に応じて、消泡剤、界面活性剤などの添加剤を1種または2種以上添加してもよい。

現像工程における現像温度、現像時間などの現像条件は、感光性樹脂組成物の組成、現像液の組成、塗布膜の厚みなどに応じて適宜決定できる。

現像工程においては、上記のアルカリ水溶液を用いて塗布膜の未露光部分を溶解して現像した後、水洗して乾燥させることが好ましい。

[0110] [ポストバーク工程]

本実施形態では、現像工程後、光硬化させた塗布膜を熱硬化させて樹脂硬化膜を形成するポストバーク工程を行う。ポストバーク工程における加熱温度および加熱時間は、特に限定されず、感光性樹脂組成物又は感光性着色組成物の組成、塗布膜の厚さ、基板の材質などに応じて適宜設定できる。

[0111] ポストバーク工程における加熱温度は、例えば、50℃～210℃とすることができる。加熱温度が210℃以下であると、カラーフィルターの材料として耐熱性の低い材料を使用できる。加熱温度は、例えば、樹脂硬化膜を形成する基材として樹脂基板を用いてカラーフィルターの着色パターンを形成する場合には、150℃以下としてもよく、120℃以下であってもよいし、100℃以下であってもよい。加熱温度を150℃以下にすると、従来着色パターンの材料として使用しにくかった耐熱性の劣る着色剤（E）を含む着色パターンを、着色剤（E）の劣化を抑制しつつ形成できる。また、加熱温度を150℃以下とした場合、従来カラーフィルターの基板として使用し難かった耐熱性の劣る基板上に、着色パターンを形成できる。また、加熱温度を150℃以下とした場合、塗布膜を硬化させるために必要なエネルギー量が少ないものとなり、好ましい。

[0112] ポストバーク工程における加熱温度が50℃以上であると、共重合体（A）および反応性希釈剤（B）が十分に架橋するため、十分な耐溶剤性を有する樹脂硬化膜が得られる。また、加熱温度が50℃以上であると、ポストバーク工程における加熱時間が短時間で済み、効率よく樹脂硬化膜を形成できる。ポストバーク工程における加熱温度は、より好ましくは60℃以上であり、さらに好ましくは70℃以上である。

[0113] ポストバーク工程における加熱時間は、加熱温度、塗布膜の厚さ、感光性樹脂組成物の組成などに応じて適宜選択することができ、例えば、10分～4時間とすることができ、好ましくは20分～2時間である。

[0114] 本実施形態の樹脂硬化膜は、本実施形態の感光性樹脂組成物又は本実施形態の感光性着色組成物の硬化物からなる。このため、十分な耐溶剤性を有する。

本実施形態の樹脂硬化膜は、カラーフィルター上部などに設けられる保護膜、タッチパネルの電極間に設けられる絶縁膜、薄膜トランジスタ（TFT）の層間絶縁膜などの各種絶縁膜の材料として、好適に用いることができる。

[0115] <カラーフィルター>

次に、本実施形態のカラーフィルターについて、詳細に説明する。

図1は、本実施形態のカラーフィルターの一例を示した概略断面図である。図1に示すカラーフィルターは、基材1と、基材1の一方の面1a上に形成されたRGBの画素2と、各画素2の境界にそれぞれ形成されたブラックマトリックス3と、画素2上及びブラックマトリックス3上に形成された保護膜4とを備える。

[0116] 図1に示すカラーフィルターに用いられる基材1としては、特に限定されるものではなく、ガラス基板、シリコン基板、ポリカーボネート基板、ポリエステル基板、ポリアミド基板、ポリアミドイミド基板、ポリイミド基板、アルミニウム基板、プリント配線基板、アレイ基板、PET基板などからなるものを用途に応じて適宜用いることができる。樹脂基板などの有機系素材基板を用いる場合、低温熱処理プロセスが必須であり、本実施形態の感光性樹脂組成物、本実施形態の感光性着色組成物は、より一層効果を発揮することができる。また、例えば、着色剤（E）として染料を用いる場合、本実施形態の感光性着色組成物を用い、図1に示すカラーフィルターに用いられる基材1としては、ポリカーボネート基板、ポリエステル基板、ポリアミド基板、ポリアミドイミド基板、ポリイミド基板、PET基板などの樹脂基板を用いたカラーフィルターは、好適である。

[0117] 図1に示すカラーフィルターにおける画素2及びブラックマトリックス3の少なくとも1つは、共重合体（A）と溶剤（D）とを含む樹脂組成物と、反応性希釈剤（B）と、光重合開始剤（C）と、着色剤（E）と、必要に応じて含有される添加剤とを含む本実施形態の感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンである。

保護膜4としては、公知の材料からなるものを用いることができる。保護膜4は、共重合体(A)と溶剤(D)とを含む樹脂組成物と、反応性希釈剤(B)と、光重合開始剤(C)と、必要に応じて含有される添加剤とを含む本実施形態の感光性着色組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜であってもよい。

[0118] 図1に示す本実施形態のカラーフィルターにおいて、画素2およびブラックマトリックス3の材料以外の構成は、公知のものを採用できる。また、図1に示すカラーフィルターは、本発明のカラーフィルターの一例であり、本発明は、図1に示す例に限定されない。

[0119] 次に、本実施形態のカラーフィルターの製造方法について説明する。

まず、図1に示す基材1の一方の面1a上に、RGBの各画素2及びブラックマトリックス3を順次形成する。画素2及びブラックマトリックス3は、上述した本実施形態の樹脂硬化膜の製造方法(フォトリソグラフィ法)を用いて製造できる。

次に、画素2及びブラックマトリックス3上に保護膜4を形成する。保護膜4は、公知の形成方法を用いて形成できる。例えば、保護膜4は、上述した本実施形態の樹脂硬化膜の製造方法を用いて製造できる。

以上の工程により、図1に示す本実施形態のカラーフィルターが得られる。

[0120] 本実施形態のカラーフィルターは、上述した感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターン(画素2及びブラックマトリックス3)を有する。このため、本実施形態のカラーフィルターにおける着色パターンは、十分な耐溶剤性を有する。

[0121] <画像表示素子>

本実施形態の画像表示素子は、十分な耐溶剤性を有する本実施形態のカラーフィルターを具備する。本実施形態の画像表示素子の例としては、例えば、液晶表示素子、有機EL表示素子、固体撮像素子等が挙げられる。本実施形態の画像表示素子は、上述のカラーフィルターを具備することにより、高

輝度表示が可能である。

実施例

[0122] 以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。なお、以下に示す実施例は、本発明の内容の理解をより容易にするためのものである。本発明は、これらの実施例のみに制限されるものではない。

[0123] (実施例1)

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、重合用溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル237.6gを入れ、窒素置換しながら攪拌し、78℃に昇温した。

[0124] 次に、2-エチルヘキシルアクリレート151.1g(0.482モル)、アリルメタクリレート21.5g(0.100モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート30.1g(0.136モル)、メタクリル酸15.7g(0.107モル)、MOI-DEM93.9g(0.175モル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(重合開始剤)37.8g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150.8g、プロピレングリコールモノメチルエーテル112.4gを混合したものを、滴下ロートから前記フラスコ中に3時間かけて滴下した。

[0125] 滴下終了後、78℃にて2時間攪拌して共重合反応を行い、反応溶液に、溶剤(組成物用添加溶剤)としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート149.2gを加え、本実施形態にかかる共重合体(A)として実施例1の共重合体P1を得た。表1に示す。

後述の実施例11~19において、反応溶液を除去せず、共重合体P1を含む樹脂溶液を用いた。

[0126] (実施例2~9)

表1に記載された原料を、表1に記載された割合で用いたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2~9の共重合体P2~P9を得た。表1に示す。

後述の実施例11~19において、反応溶液を除去せず、実施例2~9の

共重合体 P 2 ~ P 9 を含む樹脂溶液を用いた。

[0127] このようにして得られた実施例 1 ~ 9 の共重合体 P 1 ~ P 9 について、それぞれ重量平均分子量 (M_w)、数平均分子量 (M_n)、分子量分布 (M_w/M_n)、酸価、官能基 (ブロックイソシアネート) 当量、水酸基当量、二重結合当量を求めた。その結果を、表 1 に示す。

[0128] (比較例 1)

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、重合用溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 237.6 g を入れ、窒素置換しながら攪拌し、78℃に昇温した。

[0129] 次に、2-エチルヘキシルアクリレート 173.0 g (0.570 モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 30.0 g (0.140 モル)、メタクリル酸 15.6 g (0.110 モル)、MOI-DEM 93.6 g (0.180 モル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (重合開始剤) 37.8 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 150.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 112.4 g を混合したものを、滴下ロートから前記フラスコ中に 3 時間かけて滴下した。

[0130] 滴下終了後、78℃にて 2 時間攪拌して共重合反応を行い、反応溶液に、溶剤 (組成物用添加溶剤) としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 149.2 g を加え、比較例 1 の共重合体 c P 1 を得た。表 2 に示す。

後述の比較例 11 ~ 13 において、反応溶液を除去せず、共重合体 c P 1 を含む樹脂溶液を用いた。

[0131] (比較例 2 ~ 3)

表 2 に記載された原料を、表 2 に記載された割合で用いたこと以外は、比較例 1 と同様にして、比較例 2 ~ 3 の共重合体 c P 2 ~ c P 3 を得た。表 2 に示す。

後述の比較例 11 ~ 13 において、反応溶液を除去せず、共重合体 c P 2

～c P 3 を含む樹脂溶液を用いた。

[0132] (比較例 4)

攪拌装置、滴下ロート、コンデンサー、温度計及びガス導入管を備えたフラスコに、重合用溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 237.6 g を入れ、窒素置換しながら攪拌し、78℃に昇温した。

[0133] 次に、アリルメタクリレート 177.0 g (0.672 モル)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 27.4 g (0.101 モル)、メタクリル酸 15.6 g (0.087 モル)、MOI-DEM (登録商標) 92.2 g (0.140 モル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (重合開始剤) 37.8 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 150.8 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 112.4 g を混合したものを、滴下ロートから前記フラスコ中に 3 時間かけて滴下したがゲル化した。

[0134] このようにして得られた比較例 1～4 の共重合体 c P 1～c P 4 について、それぞれ重量平均分子量 (Mw)、数平均分子量 (Mn)、分子量分布 (Mw/Mn)、酸価、官能基 (ブロックイソシアネート) 当量、水酸基当量、二重結合当量を求めた。その結果を、表 2 に示す。

[0135]

[表1]

試料番号		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
		P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
m-1	アリルメタクリレート	10.0	7.5	7.5	7.5	13.5	7.5	7.5	7.5	7.5
	MOI-DEM	17.5	17.6		17.6		17.6	10.0	17.6	17.6
	A0I-DEM			17.6						
m-2	MOI-BP					14.5				
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート	13.6	13.7	13.7		10.0	13.7	13.7	13.7	13.7
	4-ヒドロキシブチルアクリレート				13.7					
m-3	メタクリル酸	10.7	10.7	10.7	10.7	17.0	25.0	10.7		
	アクリル酸								10.7	10.7
m-4	2-エチルヘキシルアクリレート	48.2	50.5	50.5	50.5		36.2	58.1	50.5	50.5
	メチルメタクリレート					45.0				
m-5	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	0.46	0.46	0.46	0.46	1.00	0.46	0.46	0.46	0.46
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	0.54	0.54	0.54	0.54		0.54	0.54	0.54	0.54
重合用溶剤 (溶剤の比率)										
重量平均分子量 (Mw)		17800	13300	12800	23000	19800	15500	11600	14100	8500
数平均分子量 (Mn)		5600	4800	4500	6500	6100	5400	3900	5000	3000
分子量分布 (Mw/Mn)		3.2	2.8	2.8	3.5	3.2	2.9	3.0	2.8	2.8
酸価 (KOHmg/g)		29.2	29.0	29.4	28.7	67.5	73.3	30.6	29.2	27.3
ブロックシソシアンナト基当量 (g/mol)		590	590	580	600	970	540	980	580	630
水酸基当量 (g/mol)		1510	1510	1490	1530	1410	1400	1430	1500	1610
アリル基当量 (g/mol)		2060	2760	2730	2790	1050	2550	2610	2740	2930

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
試料番号		cP1	cP2	cP3	cP4	
モノマー (モル%)	m-1	アリルメタクリレート		7.0	8.2	67.2
	m-2	MOI-DEM	18.0		18.0	14.0
		AOI-DEM				
		MOI-BP				
	m-3	2-ヒドロキシエチル メタクリレート	14.0	12.0		10.1
		4-ヒドロキシブチル アクリレート				
	m-4	メタクリル酸	11.0	10.0	11.0	8.7
		アクリル酸				
	m-5	2-エチルヘキシルアクリレート	57.0	71.0	62.8	
	重合用溶剤 (溶剤の比率)	プロピレングリコール モノメチルエーテルアセテート	0.46	0.46	0.46	0.46
プロピレングリコール モノメチルエーテル		0.54	0.54	0.54	0.54	
重量平均分子量 (Mw)		9200	7200	8500	ゲル化	
数平均分子量 (Mn)		4400	3400	3800		
分子量分布 (Mw/Mn)		2.1	2.1	2.2		
酸価 (KOHmg/g)		29.1	30.6	28.7	29.2	
ブロックイソシアナト基当量 (g/mol)		590	0	600	600	
水酸基当量 (g/mol)		1520	1530	0	1660	
アリル基当量 (g/mol)		0	2620	2630	250	

[0137] 表1と表2において、各原料の入手先等は以下に示す。

アリルメタクリレート：東京化成工業株式会社製

MOI-DEM（登録商標）：2-イソシアナトエチルメタクリレートとマロン酸ジエチルとの反応生成物、昭和電気株式会社製

AOI-DEM（登録商標）：2-イソシアナトエチルアクリレートとマロン酸ジエチルとの反応生成物、昭和電気株式会社製

MOI-BP（登録商標）：2-[(3,5-ジメチルピラゾリル)カルボニルアミノ]エチルメタクリレート、昭和電気株式会社製

2-ヒドロキシエチルメタクリレート：東京化成工業株式会社製

4-ヒドロキシブチルアクリレート：東京化成工業株式会社製

メタクリル酸：東京化成工業株式会社製

アクリル酸：東京化成工業株式会社製

2-エチルヘキシルアクリレート：東京化成工業株式会社製

メチルメタクリレート：東京化成工業株式会社製

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：東京化成工業株式会社製

プロピレングリコールモノメチルエーテル：東京化成工業株式会社製

[0138] <感光性着色組成物の調製>

(実施例11～19、比較例11～13)

共重合体(A)として、実施例1～9、比較例1～3の共重合体P1～P9、cP1～cP3と、表3に示す(B)(C)(E)成分とを、表3に示す割合で混合し、実施例11～19、比較例11～13の感光性着色組成物R1～R9、cR1～cR3をそれぞれ調製した。

[0139] なお、表3における樹脂組成物中の共重合体の配合量には、共重合体を合成する際に用いた重合用溶剤は含まれない。また、表3における(D)溶剤の配合量は、感光性着色樹脂組成物中の共重合体(A)を合成する際に用いた重合用溶剤と、感光性着色樹脂組成物を調製する際に追加で添加した溶剤との合計量である。

[0140]

[表3]

配合成分	配合量 (質量部)	配合量 (質量部)
共重合体(A) (溶剤は含まない)	15.7	39.3
反応性希釈剤(B): ジペンタエリスリトールペンタアクリレートと、 ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物 (カヤラッドDPHA、日本化薬社製)	15.7	39.3
光重合開始剤(C): 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) (イルガキュア0XE02、BASFジャパン社製)	0.8	2.0
溶剤(D): プロピレングリコールモノメチルエーテル (更に、共重合体(A)を合成する際に用いた溶剤を含む)	60.0	150.0
着色剤(E): VALIFAST BLUE 2620 (オリエント化学工業社製)	7.8	19.5
合計	100.0	(D)成分 以外の 合計100

[0141] <感光性着色組成物の評価>

実施例11~19、比較例11~13の感光性着色組成物R1~R9、cR1~cR3について、以下に示す方法により評価した。

[0142] (1) 現像性

露光後の厚さが2.5 μ mとなるようにスピンコート法により、実施例11~19、比較例11~13で調製した感光性着色組成物R1~R9、cR1~cR3を、それぞれ5cm角のガラス基板(無アルカリガラス基板)上に塗布した(塗布工程)。感光性着色組成物を塗布したガラス基板を、100 $^{\circ}$ Cで3分間加熱することにより溶剤を揮発させて、塗布膜を乾燥させた(プリベーク工程)。

[0143] 次に、超高压水銀ランプを用いて200mJ/cm²の光を、乾燥させた塗布膜の表面に、フォトマスクを介して照射した(露光工程)。露光工程は、フォトマスクを塗布膜から100 μ m離間させた位置に設置して行った。フォトマスクとしては、幅3~100 μ mのラインアンドスペースパターンを

有するものを用いた。次に、セミクリーンDL-A10現像液（横浜油脂工業社製）（5倍希釈）を、温度23℃、圧力0.1MPaの条件で、塗布膜の表面に60秒間噴霧することにより、未露光部を除去した（現像工程）。現像工程後の塗布膜を有するガラス基板を、100℃の乾燥機中に30分間静置することにより、塗布膜を熱硬化させて（ポストベーク工程）、着色パターンを得た。

[0144] このようにして得られた着色パターンを（株）日立ハイテクノロジーズ製電子顕微鏡S-3400を用いて観察し、現像できた最小ライン幅（最小現像寸法）及び現像できたパターン間における未露光部の残渣の有無を評価した。残渣の有無については、以下の基準により評価した。その結果を表4または表5に示す。

「残渣の評価基準」

○：現像できたパターン間の未露光部に残渣無し

×：現像できたパターン間の未露光部に残渣あり

[0145] (2) 鉛筆硬度

実施例1～9、比較例1～3で調製した感光性着色組成物R1～R9、cR1～cR3を、スピコート法により縦5cm、横5cmの正方形のガラス基板（無アルカリガラス基板）上に塗布し、100℃で3分間加熱して溶剤を揮発させて塗布膜を形成した。次に、塗布膜に波長365nmの光を露光量200mJ/cm²で照射して光硬化させた。次いで、光硬化させた塗布膜を有するガラス基板を、100℃の乾燥機中に30分間静置することにより、塗布膜を熱硬化させて（ポストベーク工程）、膜厚2.5μmの樹脂硬化膜を得た。

[0146] このようにして作製した樹脂硬化膜の鉛筆硬度を、鉛筆硬度計（No. 553-M、安田精機製作所製）を用いて、JIS K5600-5-4にしたがって測定し、以下の基準により評価した。その結果を表4または表5に示す。

「鉛筆硬度の評価基準」

○：鉛筆硬度 3 H 以上

×：鉛筆硬度 3 H 未満

[0147] (3) 耐溶剤性

上記(2)鉛筆硬度の評価を行う場合と同様にして樹脂硬化膜を有するガラス基板を作製し、分光光度計(UV-1650PC、島津製作所製)を用いて樹脂硬化膜の吸収スペクトルを測定した。また、容量500mLの蓋付きガラス瓶に、200mLの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入れ、23℃の温度条件下に静置した。このガラス瓶の中に、樹脂硬化膜を有するガラス基板を入れ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬して23℃で15分間静置した。その後、樹脂硬化膜を有するガラス基板を取り出し、分光光度計(UV-1650PC、島津製作所製)を用いて、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに浸漬させる前と同様にして、樹脂硬化膜の吸収スペクトルを測定した。

[0148] 上記測定結果から、樹脂硬化膜のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートへの浸漬前後の色変化(ΔE^*ab)を算出し、以下の基準により、樹脂硬化膜の耐溶剤性を評価した。その結果を表4または表5に示す。

[0149] 「耐溶剤性の評価基準」

○： ΔE^*ab が3.0未満

×： ΔE^*ab が3.0以上

[0150] (4) 総合判定

実施例11~19、比較例11~13の感光性着色組成物R1~R9、cR1~cR3のそれぞれの硬化物からなる樹脂硬化膜について、以下に示す基準により評価した。その結果を表4または表5に示す。

[0151] 「評価基準」

○：以下の項目を全て満たす。

(1) 最小現像寸法が15 μ m以下、かつ現像できたパターン間における未露光部の残渣無し

(2) 樹脂硬化膜の鉛筆硬度が3H以上

[0153] [表5]

		比較例11	比較例12	比較例13
感光性着色組成物の試料番号		cR1	cR2	cR3
配合した共重合体(A)の試料番号		cP1	cP2	cP3
現像性	最小現像寸法 (μm)	15	15	15
	残渣	○	○	○
鉛筆硬度		× (2H)	× (1H)	× (2H)
耐溶剤性 (ΔE^*_{ab})		× (3.8)	× (10.0)	× (6.6)
総合判定		×	×	×

[0154] 表4に示すように、実施例11～19の感光性着色組成物R1～R9を用いて形成した塗布膜を光硬化させてから、100℃の低温で熱硬化させた硬化物からなる樹脂硬化膜は、鉛筆硬度が3H以上であり、優れた硬度を有するものであった。しかも、上記樹脂硬化膜は、耐溶剤性の評価が○であり、優れた耐溶剤性を有していることが確認できた。

[0155] これに対し、表5に示すように、比較例11～13の感光性着色組成物cR1～cR3は、鉛筆硬度または耐溶剤性が不十分であった。

[0156] より詳細には、比較例11の感光性着色組成物cR1に含まれている比較例1の共重合体cP1は、アリル基当量が0である。比較例12の感光性着色組成物cR2に含まれている比較例2の共重合体cP2は、ブロックイソシアナト基当量が0である。比較例13の感光性着色組成物cR3に含まれている比較例3の共重合体cP3は、水酸基当量が0である。このため、硬度及び耐溶剤性のいずれかが劣る結果となった。

産業上の利用可能性

[0157] 本発明によれば、優れた耐溶剤性を有する樹脂硬化膜を与え、現像性が良好である感光性樹脂組成物が提供される。また、耐溶剤性に優れた樹脂硬化膜、これを具備する画像表示素子が提供される。該感光性樹脂組成物は、透明膜、保護膜、絶縁膜、オーバーコート、フォトスペーサー、ブラックマト

リックス、ブラックカラムスペーサー、カラーフィルター用のレジストとして好ましく用いることができる。

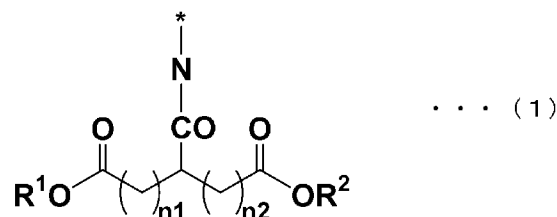
符号の説明

[0158] 1・・・基板、2・・・画素、3・・・ブラックマトリックス、4・・・保護膜。

請求の範囲

- [請求項1] アリル基を有する構造単位 (m a - 1) と、
 ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) と、
 ヒドロキシ基を有する構造単位 (m a - 3) と、
 酸基を有する構造単位 (m a - 4) と、
 を含有し、
 アリル基を有する構造単位 (m a - 1) の含有量が、全構造単位中、
 1 ~ 60 モル%であることを特徴とする共重合体。
- [請求項2] 前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) のブロック剤が、3, 5-ジメチルピラゾール、メチルエチルケトオキシム、4-ヒドロキシ安息香酸メチル、2-ヒドロキシ安息香酸メチル、3, 5-キシレノールからなる群から選択される1種以上である、請求項1に記載の共重合体。
- [請求項3] 前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) のブロック剤が、カルボン酸アルキルエステル構造を有する、請求項1に記載の共重合体。
- [請求項4] 前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位 (m a - 2) が、下記式(1)で表される基及び下記式(2)で表される基からなる群から選択される1種以上を有する構造単位である、請求項1に記載の共重合体。

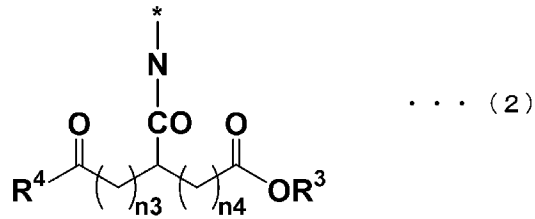
[化1]



(式(1)中、R¹およびR²は、それぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基を表す。n₁及びn₂はそれぞれ独立に0~2の整数を表す。*は構造単位(m a - 2)からブロックイソシアナト基を除

いた残基との連結部位を表す。)

[化2]



(式(2)中、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、炭素数1~10のアルキル基を表す。 n_3 及び n_4 はそれぞれ独立に0~2の整数を表す。*は構造単位(ma-2)からブロックイソシアナト基を除いた残基との連結部位を表す。)

[請求項5] 前記構造単位(ma-1)~(ma-4)以外の他の構造単位(ma-5)をさらに含有し、

前記構造単位(ma-5)が、アルキル基の炭素数が1~12であるアルキル(メタ)アクリレート由来の構造単位である、請求項1~4のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項6] アリル基当量が、300~5000g/molである、請求項1~4のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項7] 前記アリル基を有する構造単位(ma-1)を1~60モル%含有し、

前記ブロックイソシアナト基を有する構造単位(ma-2)を2~60モル%含有する、
請求項1~4のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項8] 酸価が、10~300KOHmg/gである、請求項1~4のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項9] 重量平均分子量が、1000~50000であり、
分子量分布(M_w/M_n)が、1.3~5.0である、
請求項1~4のいずれか一項に記載の共重合体。

[請求項10] 請求項1~4のいずれか一項に記載の共重合体である共重合体(A

)と、
反応性希釈剤 (B) と、
光重合開始剤 (C) と、
溶剤 (D) と、
を含有する感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記溶剤 (D) を除く成分の合計 100 質量部に対して、
前記共重合体 (A) を 10 質量部～85 質量部含有し、
前記反応性希釈剤 (B) を 10 質量部～85 質量部含有し、
前記光重合開始剤 (C) を 0.1 質量部～30 質量部含有し、
前記溶剤 (D) を 30 質量部～1000 質量部含有する、請求項 10 に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] 請求項 10 に記載の感光性樹脂組成物と、及び着色剤 (E) と、を含有する、感光性着色組成物。

[請求項13] 前記溶剤 (D) を除く成分の合計 100 質量部に対して、
前記共重合体 (A) を 10 質量部～80 質量部含有し、
前記反応性希釈剤 (B) を 10 質量部～80 質量部含有し、
前記光重合開始剤 (C) を 0.1 質量部～30 質量部含有し、
前記溶剤 (D) を 30 質量部～1000 質量部含有し、
前記着色剤 (E) を 4 質量部～79 質量部含有する、
請求項 12 に記載の感光性着色組成物。

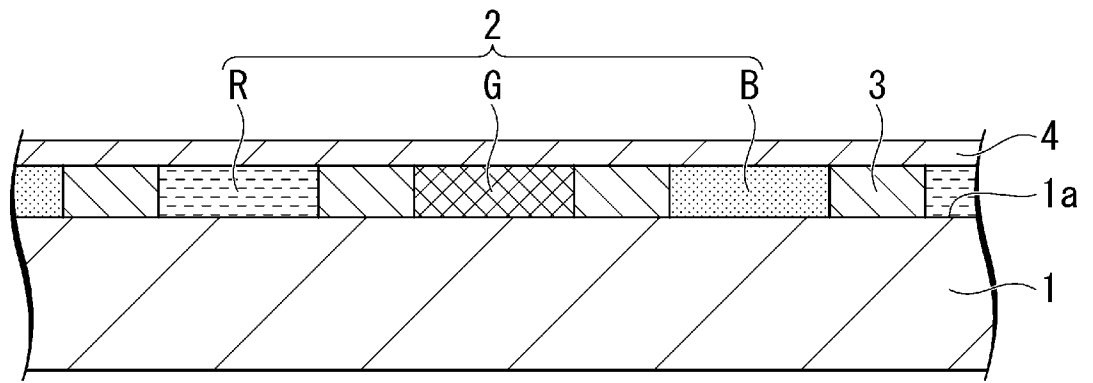
[請求項14] 請求項 10 に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜。
。

[請求項15] 請求項 12 に記載の感光性着色組成物の硬化物からなる樹脂硬化膜。
。

[請求項16] 請求項 12 に記載の感光性着色組成物の硬化物からなる着色パターンを有するカラーフィルター。

[請求項17] 請求項 16 に記載のカラーフィルターを具備する画像表示素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/036255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 220/10</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/26</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/36</i> (2006.01)i; <i>C08F 220/40</i> (2006.01)i; <i>G02B 5/20</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/038</i> (2006.01)i; <i>G09F 9/30</i> (2006.01)i; <i>H10K 59/38</i> (2023.01)i FI: C08F220/10; C08F220/26; C08F220/36; C08F220/40; G02B5/20 101; G03F7/004 505; G03F7/038; G03F7/038 501; G09F9/30 349A; H10K59/38		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08F220/10; C08F220/26; C08F220/36; C08F220/40; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/038; G09F9/30; H10K59/38		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-6156 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 14 January 2016 (2016-01-14) claims, paragraphs [0024], [0129], [0133], examples	1-15
A		16-17
A	JP 2007-270216 A (FUJIFILM CORP) 18 October 2007 (2007-10-18) claims, examples	1-17
A	WO 2013/141163 A1 (SHOWA DENKO K.K.) 26 September 2013 (2013-09-26) claims, examples	1-17
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 December 2023		Date of mailing of the international search report 19 December 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/036255

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2016-6156 A	14 January 2016	(Family: none)	
JP 2007-270216 A	18 October 2007	(Family: none)	
WO 2013/141163 A1	26 September 2013	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F 220/10(2006.01)i; C08F 220/26(2006.01)i; C08F 220/36(2006.01)i; C08F 220/40(2006.01)i; G02B 5/20(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i; G09F 9/30(2006.01)i; H10K 59/38(2023.01)i FI: C08F220/10; C08F220/26; C08F220/36; C08F220/40; G02B5/20 101; G03F7/004 505; G03F7/038; G03F7/038 501; G09F9/30 349A; H10K59/38</p>																	
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08F220/10; C08F220/26; C08F220/36; C08F220/40; G02B5/20; G03F7/004; G03F7/038; G09F9/30; H10K59/38</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2023年																
日本国実用新案登録公報	1996-2023年																
日本国登録実用新案公報	1994-2023年																
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-6156 A (株式会社日本触媒) 14.01.2016 (2016-01-14) 特許請求の範囲、[0024]、[0129]、[0133]、実施例</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>16-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-270216 A (富士フイルム株式会社) 18.10.2007 (2007-10-18) 特許請求の範囲、実施例</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/141163 A1 (昭和電工株式会社) 26.09.2013 (2013-09-26) 請求の範囲、実施例</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2016-6156 A (株式会社日本触媒) 14.01.2016 (2016-01-14) 特許請求の範囲、[0024]、[0129]、[0133]、実施例	1-15	A		16-17	A	JP 2007-270216 A (富士フイルム株式会社) 18.10.2007 (2007-10-18) 特許請求の範囲、実施例	1-17	A	WO 2013/141163 A1 (昭和電工株式会社) 26.09.2013 (2013-09-26) 請求の範囲、実施例	1-17
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号															
X	JP 2016-6156 A (株式会社日本触媒) 14.01.2016 (2016-01-14) 特許請求の範囲、[0024]、[0129]、[0133]、実施例	1-15															
A		16-17															
A	JP 2007-270216 A (富士フイルム株式会社) 18.10.2007 (2007-10-18) 特許請求の範囲、実施例	1-17															
A	WO 2013/141163 A1 (昭和電工株式会社) 26.09.2013 (2013-09-26) 請求の範囲、実施例	1-17															
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																	
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</p> <p>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</p> <p>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>“&” 同一パテントファミリー文献</p>																	
<p>国際調査を完了した日</p> <p>05.12.2023</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.12.2023</p>																
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>谷合 正光 4J 7879</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/036255

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2016-6156 A	14.01.2016	(ファミリーなし)	
JP 2007-270216 A	18.10.2007	(ファミリーなし)	
WO 2013/141163 A1	26.09.2013	(ファミリーなし)	