

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-110894
(P2024-110894A)

(43)公開日 令和6年8月16日(2024.8.16)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
C 0 8 F	232/00 (2006.01)	C 0 8 F	232/00	2 H 1 4 8	
C 0 8 F	8/14 (2006.01)	C 0 8 F	8/14	2 H 2 2 5	
C 0 8 F	290/12 (2006.01)	C 0 8 F	290/12	4 J 1 0 0	
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 0 2	4 J 1 2 7
G 0 3 F	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/038		
審査請求		未請求	請求項の数	20	O L (全88頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特願2023-74217(P2023-74217)	(71)出願人	000002141	最終頁に続く	
(22)出願日	令和5年4月28日(2023.4.28)		住友ベークライト株式会社		
(31)優先権主張番号	特願2023-15284(P2023-15284)		東京都品川区東品川2丁目5番8号		
(32)優先日	令和5年2月3日(2023.2.3)	(74)代理人	100110928		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		弁理士 速水 進治		
(特許庁注：以下のものは登録商標)		(72)発明者	田邊 潤彦	最終頁に続く	
1. テフロン			東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内		
		F ターム (参考)	2H148 BE03 BE36 BF12 BF16		
			BF19 BH18 BH24		
			2H225 AC31 AC36 AC45 AD06		
			AM18P AM43P AM45P	最終頁に続く	
			AM92P		
			AN39P BA32P CA18 CA		
			22		

(54)【発明の名称】 ポリマー、ポリマー溶液、感光性樹脂組成物、および硬化物

(57)【要約】 (修正有)

【課題】改善された熱特性を有し、よってフォトリソグラフィー処理における加工性やパターン形成性に優れるとともに、感度、アルカリ溶解性および耐熱黄変性を良好なバランスで備える樹脂硬化物感度に優れるポリマーを提供する。

【解決手段】ノルボルネンモノマー由来の構造単位と、カルボン酸含有アルケン由来の構造単位と、カルボキシル基とカルボキシラート基が隣接しており、カルボキシラートが2以上の（メタ）アクリロイル基を有する構造単位、およびカルボキシラートが1つの（メタ）アクリロイル基を有する構造単位から選択される少なくとも1つの構造単位と、を含むポリマーとする。

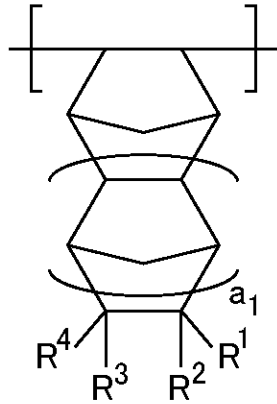
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 (NB) で表される構造単位と、
 式 (CA) で表される構造単位と、
 式 (1) で表される構造単位、および式 (2) で表される構造単位から選択される少なくとも 1 つの構造単位と、
 を含むポリマーであって、

【化 1】



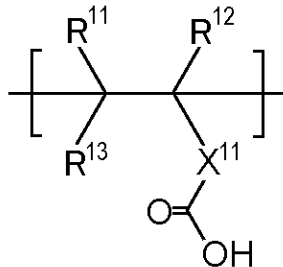
(NB)

10

20

式 (NB) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、 a_1 は 0、1 または 2 であり、

【化 2】



(CA)

30

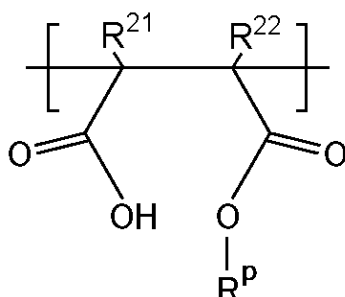
式 (CA) 中、 X^{11} は、単結合、または炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり、

X^{11} が単結合である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の残りは、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

X^{11} が炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

40

【化 3】

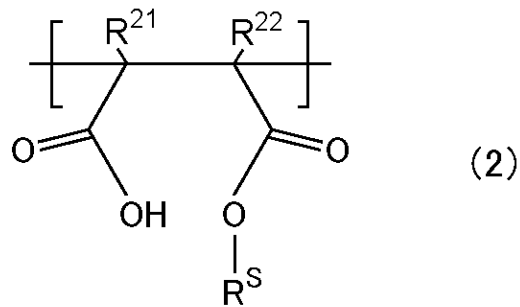


(1)

50

式(1)中、 R^P は、2以上の(メタ)アクリロイル基を有する基であり、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3の有機基であり、

【化4】



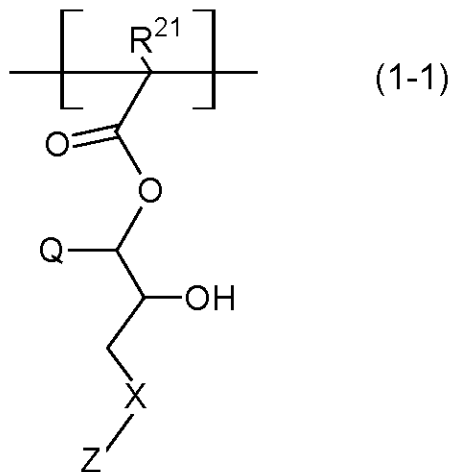
10

式(2)中、 R^S は、1つの(メタ)アクリロイル基を有する基であり、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3の有機基である、
ポリマー。

【請求項2】

請求項1に記載のポリマーであって、
式(1-1)で表される構造単位をさらに含み、

【化5】



20

30

式(1-1)中、
 Z は、1以上の(メタ)アクリロイル基を含む基であり、
 Q は、水素原子、または置換もしくは未置換の炭素数1～6のアルキル基であり、
 X は、酸素原子、置換もしくは未置換の炭素数1～4のアルキレン基を表し、
 Q が前記アルキル基であり、 X が前記アルキレン基である場合、 Q と X が縮合して環式基を形成してもよく、

40

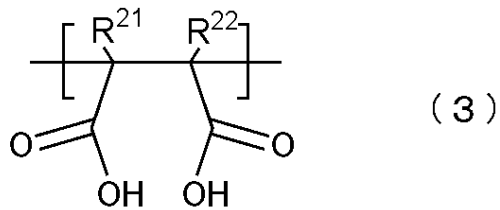
R^{21} は、水素原子または炭素数1～3の有機基である、ポリマー。

【請求項3】

請求項1に記載のポリマーであって、
式(3)で表される構造単位をさらに含み、

50

【化 6】



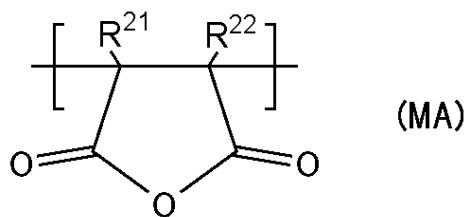
式 (3) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 3 の有機基である、ポリマー。

10

【請求項 4】

請求項 1 に記載のポリマーであって、
式 (MA) で表される構造単位をさらに含み、

【化 7】



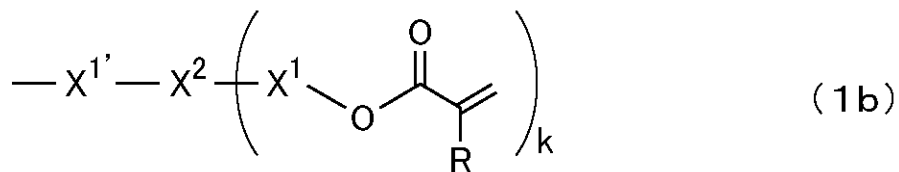
20

式 (MA) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 3 の有機基である、ポリマー。

【請求項 5】

請求項 1 に記載のポリマーであって、
当該ポリマーが、前記式 (1) で表される構造単位を含み、
前記式 (1) 中の R^P は、式 (1b) で表される基、式 (1c) で表される基、および
式 (1d) で表される基から選択される少なくとも 1 つであり、

【化 8】



30

式 (1b) 中、

k は 2 または 3 であり、

R は水素原子またはメチル基であり、複数の R は同じでも異なってもよく、

X^1 は単結合、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基または $\text{---} Z \text{---} X \text{---}$ で表される基 (Z は $\text{---} O \text{---}$ または $\text{---} O \text{C} O \text{---}$ であり、 X は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基である) であり、複数存在する X^1 は同一であっても異なってもよく、

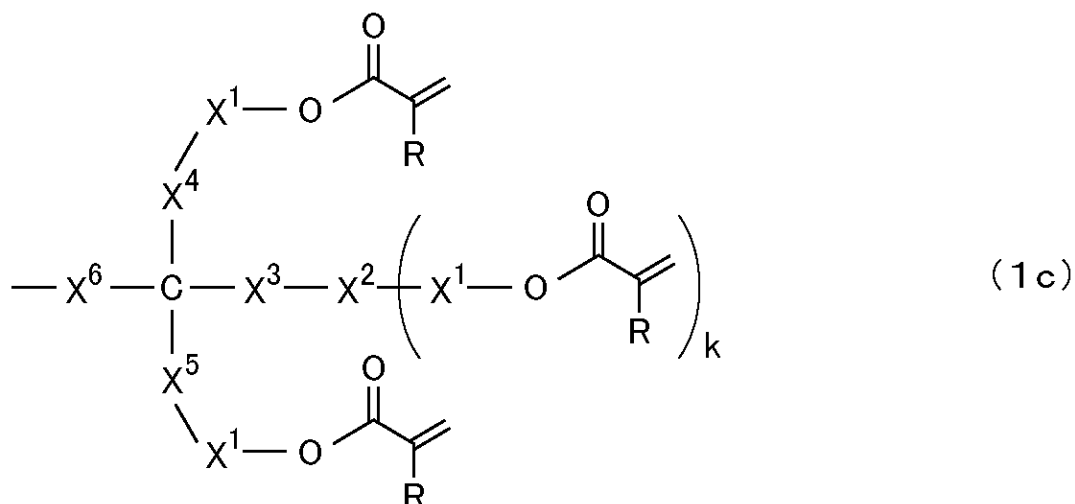
40

$X^{1'}$ は単結合、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基または $\text{---} X' \text{---} Z' \text{---}$ で表される基 (X' は炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基であり、 Z' は $\text{---} O \text{---}$ または $\text{---} C O O \text{---}$ である) であり、

X^2 は炭素数 1 ~ 12 の $(k + 1)$ 価の有機基であり、

50

【化 9】



10

式 (1c) 中、

k、R、X¹ および X² は、それぞれ、式 (1b) における R、k、X¹ および X² と同義であり、複数の R は互いに同一であっても異なってもよく、複数の X¹ は互いに同一であっても異なってもよく、

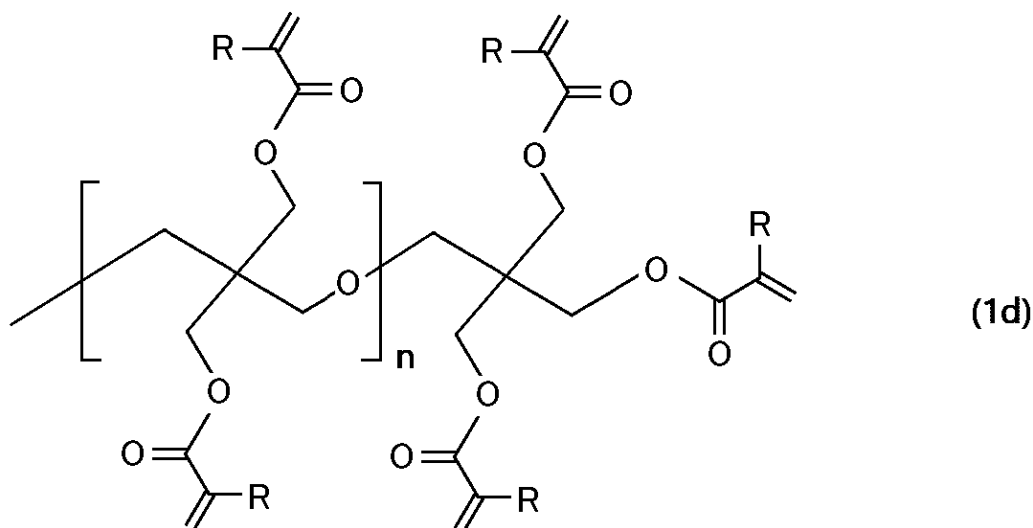
X³ は、単結合、または炭素数 1～6 の 2 価の有機基であり、

20

X⁴ および X⁵ は、それぞれ独立に、単結合または炭素数 1～6 の 2 価の有機基であり、

X⁶ は、炭素数 1～6 の 2 価の有機基であり、

【化 10】



30

式 (1d) 中、

n は、2～5 の整数であり、

R は、独立して、水素原子またはメチル基である、ポリマー。

40

【請求項 6】

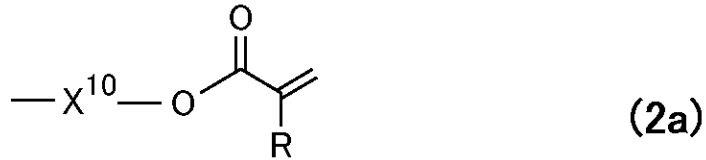
請求項 1 に記載のポリマーであって、

当該ポリマーが、前記式 (2) で表される構造単位を含み、

前記式 (2) 中の R^s は、式 (2a) で表される基であり、

50

【化 1 1】



式 (2 a) 中、 X^{10} は、2 価の有機基であり、R は、水素原子またはメチル基である、
ポリマー。

10

【請求項 7】

請求項 1 に記載のポリマーであって、

前記式 (C A) 中の X^{11} は、炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子である、ポリマー。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のポリマーであって、

前記式 (C A) 中の X^{11} は、炭素数 2 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子である、ポリマー。

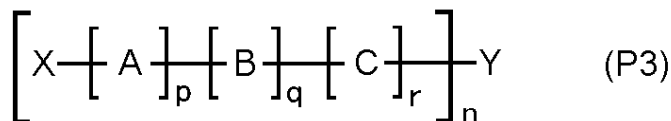
【請求項 9】

請求項 1 に記載のポリマーであって、

当該ポリマーは、式 (P 3) で表される構造を有し、

20

【化 1 2】



式 (P 3) において、

n は、1 ～ 6 の整数であり、

p 、 q 、および r は、 n 個の [] 内のポリマー鎖毎に含まれる構造単位 A、B、および C のモル含有率を示し、

30

p 、 q 、および r は、 n 個の [] 内のポリマー鎖毎に同一でも異なってもよく、

$p + q + r = 1$ であり、 p は 0 以上であり、 q は 0 以上であり、 r は 0 以上であり、

当該ポリマーに含まれる各構造単位 A、B、および C のモル含有率を、それぞれ、 p^t 、 q^t 、および r^t とすると、 $p^t + q^t + r^t = 1$ であり、 p^t は 0 より大きく、 q^t は 0 より大きく、 r^t は 0 より大きく、

X は、水素または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、

Y は、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 1 ～ 30 の 1 ～ 6 価の有機基であり、

A は、前記式 (N B) で表される構造単位を表し、

40

B は、前記式 (1) で表される構造単位、および前記式 (2) で表される構造単位から選択される少なくとも 1 つの構造単位を含み、

C は、前記式 (C A) で表される構造単位を表し、

複数存在する A 同士、B 同士、C 同士は同一であっても異なってもよい、ポリマー。

【請求項 10】

請求項 1 に記載のポリマーであって、

当該ポリマーの重量平均分子量は、3,000 以上 30,000 以下である、ポリマー。

【請求項 11】

50

請求項 1 に記載のポリマーであって、
当該ポリマーの軟化点は、 110°C 以下である、ポリマー。

【請求項 1 2】

請求項 1 乃至 1 1 のいずれかに記載のポリマーを含む、ポリマー溶液。

【請求項 1 3】

請求項 1 2 に記載のポリマー溶液であって、
多官能（メタ）アクリル化合物もしくは単官能（メタ）アクリル化合物、またはこれらの組み合わせをさらに含む、ポリマー溶液。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 に記載のポリマー溶液であって、
カラーフィルタまたはブラックマトリクス形成に用いられる、ポリマー溶液。

10

【請求項 1 5】

請求項 1 乃至 1 1 のいずれかに記載のポリマーと、
光ラジカル重合開始剤と、を含む、
感光性樹脂組成物。

【請求項 1 6】

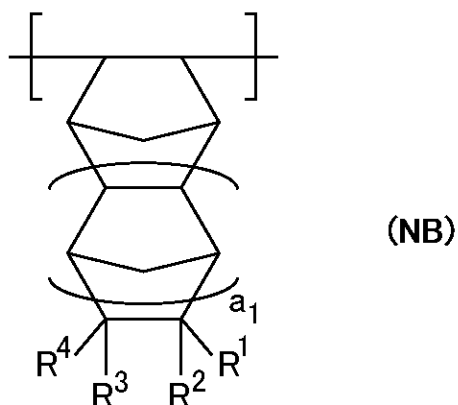
請求項 1 5 に記載の感光性樹脂組成物より形成される、硬化物。

【請求項 1 7】

式（NB）で表される構造単位と、
式（CA）で表される構造単位と、
式（MA）で表される構造単位と、を含むポリマーであって、

20

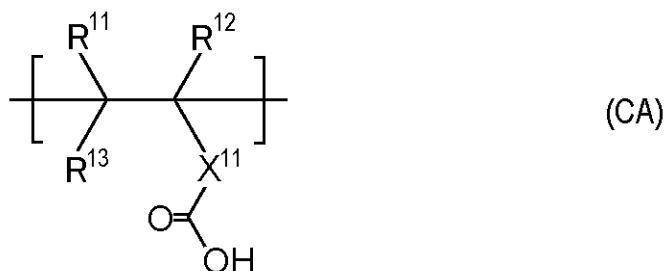
【化 1 3】



30

式（NB）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、 a_1 は 0、1 または 2 であり、

【化 1 4】



40

式（CA）中、 X^{11} は、単結合、または炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり

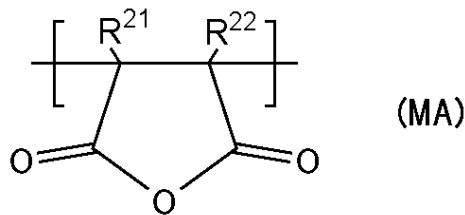
X^{11} が単結合である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の残りは

50

、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

R^{11} が炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

【化 15】



10

式 (MA) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 の有機基である、

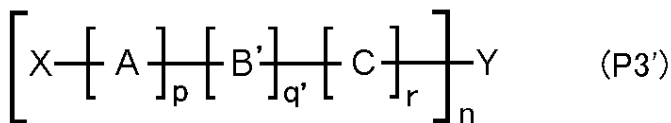
ポリマー。

【請求項 18】

請求項 17 に記載のポリマーであって、

当該ポリマーは、式 (P3') で表される構造を有し、

【化 16】



20

式 (P3') において、

n は、1 ～ 6 の整数であり、

p 、 q' 、および r は、 n 個の [] 内のポリマー鎖毎に含まれる構造単位 A、B'、および C のモル含有率を示し、

p 、 q' 、および r は、 n 個の [] 内のポリマー鎖毎に同一でも異なってもよく、

$p + q' + r = 1$ であり、 p は 0 以上であり、 q' は 0 以上であり、 r は 0 以上であり、

当該ポリマーに含まれる各構造単位 A、B'、および C のモル含有率を、それぞれ、 p^t 、 q'^t 、および r^t とすると、 $p^t + q'^t + r^t = 1$ であり、 p^t は 0 より大きく、 q'^t は 0 より大きく、 r^t は 0 より大きく、

X は、水素または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、

Y は、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 1 ～ 30 の 1 ～ 6 価の有機基であり、

A は、前記式 (NB) で表される構造単位を表し、

B' は、前記式 (MA) で表される構造単位を表し、

C は、前記式 (CA) で表される構造単位を表し、

複数存在する A 同士、B' 同士、C 同士は同一であっても異なってもよい、ポリマー。

40

【請求項 19】

請求項 17 に記載のポリマーであって、

当該ポリマーの重量平均分子量は、1,500 以上 20,000 以下である、ポリマー。

【請求項 20】

請求項 17 に記載のポリマーであって、

当該ポリマーの軟化点は、160℃以下である、ポリマー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、ポリマー、当該ポリマーを含むポリマー溶液、当該ポリマー溶液を含む感光性樹脂組成物、および当該感光性樹脂組成物の硬化物に関する。

【背景技術】

【0002】

液晶表示装置や固体撮像素子は、通常、カラーフィルタや、ブラックマトリクス、スペーサー（例えば、フォトスペーサー、着色スペーサー、ブラックスペーサー）、隔壁材（例えば、透明バンク、ブラックバンク）を備えている。カラーフィルタ、ブラックマトリクス、スペーサー、隔壁材は、基板上に着色パターンや保護膜等の構造物が形成された構成となっている。これらの構造物のうち、着色パターンや保護膜の形成方法としては、感光性樹脂組成物を用いてフォトリソグラフィにより形成する方法が主流となっている。感光性樹脂組成物に関しては、従来より種々の検討がなされており、例えば、特許文献1では、少なくとも側鎖に、酸性基を有する基および2種以上の互いに異なる重合性不飽和基を有するアルカリ可溶性樹脂、重合性化合物、ならびに、光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物が記載されている。また、特許文献1の実施例には、アルカリ可溶性樹脂として、メタクリル酸／メタクリル酸アリル／グリシジル付加体を合成し、これを用いて感光性樹脂組成物を調製したことが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2012／147706号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

カラーフィルタ、ブラックマトリクス、スペーサー、または隔壁材を形成するための感光性樹脂組成物には、光により重合反応が起こって硬化する性質を備える樹脂が用いられる。カラーフィルタ、ブラックマトリクス、スペーサー、または隔壁材は、感光性樹脂組成物を、露光、現像によりパターンニングした後、これを硬化することにより作製される。感光性樹脂組成物において、「高感度化」は一般的な課題にも思われるが、表示装置や撮像装置の複雑化や普及などに伴い、一層高いレベルの高感度化が求められている。感光性樹脂組成物の感度が高いほど、露光に必要な時間は短くなり、生産性を向上させることができる。また、感光性樹脂組成物は、アルカリ性現像液を用いる現像処理において優れた加工性を備えることが求められる。さらに、感光性樹脂組成物の硬化物には、高い透明性を備えることが求められる。加えて特に色素、顔料が感光性樹脂組成物に含まれる場合、露光時にパターンの上面と比べ、パターンの底面は光が届きづらく、露光による硬化が不十分となり、現像時にパターン底面側部が溶解する現象が起こることがある。その際に現像後の硬化時に、熱によりパターンが溶融すれば、パターン底面側部の溶解部分を埋めることができるため、感光性樹脂組成物の硬化物には、低い軟化点や溶融点が求められる。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、感光性樹脂組成物に用いられるポリマーや、当該組成物の配合を改良することで、低い軟化点、溶融点を有し、よってフォトリソグラフィ処理における加工性やパターン形成性に優れるとともに、感度、アルカリ溶解性および耐熱黄変性を良好なバランスで備える樹脂硬化物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0006】

本発明によれば、以下に示すポリマー、ポリマー溶液、感光性樹脂組成物および硬化物が提供される。

〔1〕 式（NB）で表される構造単位と、

式（CA）で表される構造単位と、

式（1）で表される構造単位、および式（2）で表される構造単位から選択される少な

10

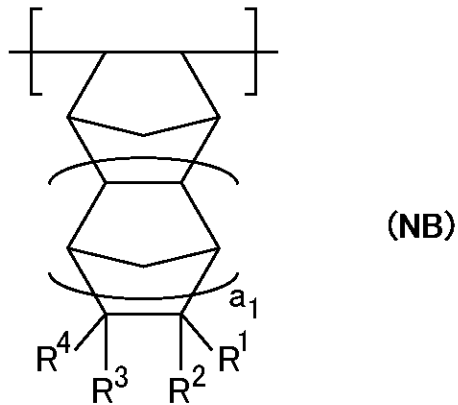
20

30

40

50

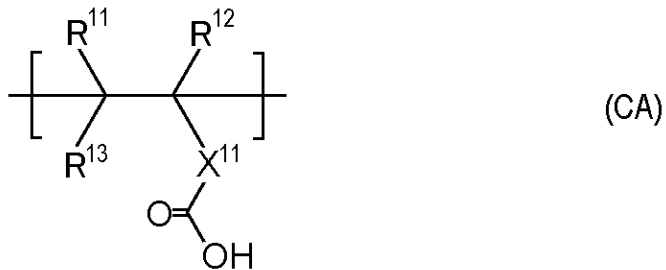
くとも 1 つの構造単位と、
を含むポリマーであって、
【化 1】



10

式 (NB) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、 a_1 は 0、1 または 2 であり、

【化 2】



20

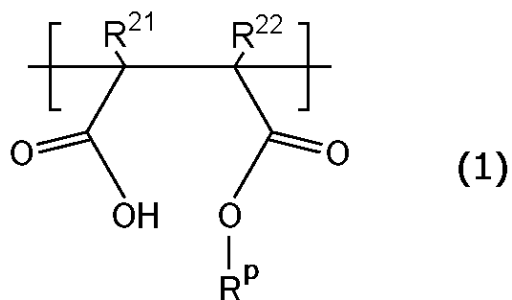
式 (CA) 中、 X^{11} は、単結合、または炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり、

X^{11} が単結合である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の残りは、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

30

X^{11} が炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

【化 3】

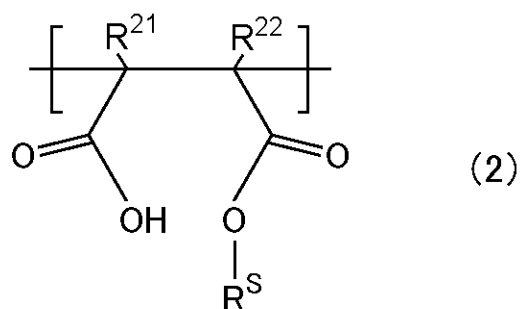


40

式 (1) 中、 R^p は、2 以上の (メタ) アクリロイル基を有する基であり、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 の有機基であり、

50

【化 4】

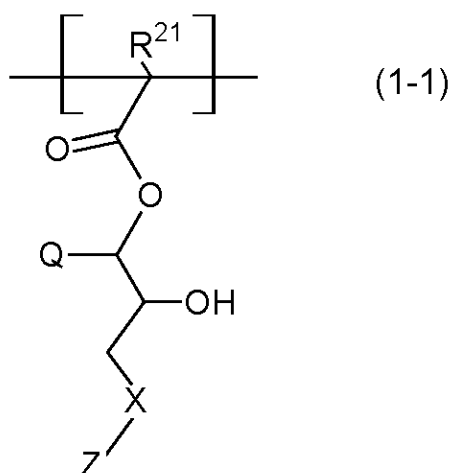


10

式（２）中、 R^{S} は、１つの（メタ）アクリロイル基を有する基であり、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～３の有機基である、ポリマー。

〔２〕 項目〔１〕に記載のポリマーであって、式（１－１）で表される構造単位をさらに含み、

【化 5】



20

30

式（１－１）中、

Z は、１以上の（メタ）アクリロイル基を含む基であり、

Q は、水素原子、または置換もしくは未置換の炭素数１～６のアルキル基であり、

X は、酸素原子、置換もしくは未置換の炭素数１～４のアルキレン基を表し、

Q が前記アルキル基であり、 X が前記アルキレン基である場合、 Q と X が縮合して環式基を形成してもよく、

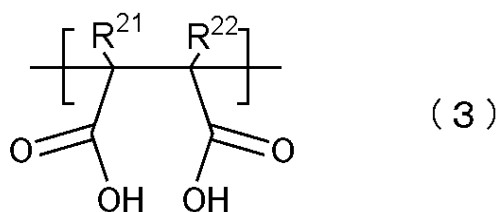
R^{21} は、水素原子または炭素数１～３の有機基である、ポリマー。

〔３〕 項目〔１〕または〔２〕に記載のポリマーであって、

式（３）で表される構造単位をさらに含み、

40

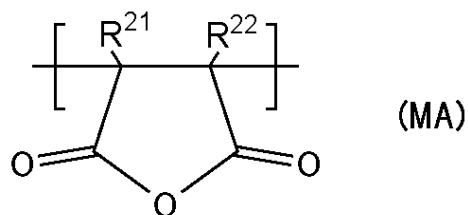
【化 6】



式（３）中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～３の有機基である、ポリマー。

50

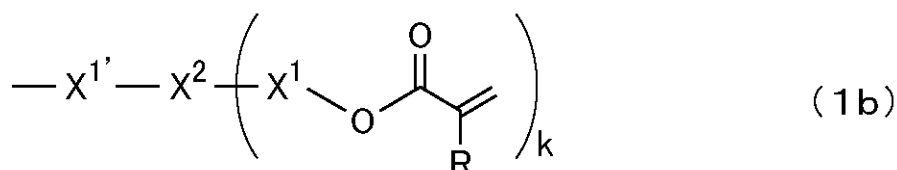
〔４〕 項目〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のポリマーであって、
式（ＭＡ）で表される構造単位をさらに含み、
〔化７〕



10

式（ＭＡ）中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数１～３の有機基である、ポリマー。

〔５〕 項目〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のポリマーであって、
当該ポリマーが、前記式（１）で表される構造単位を含み、
前記式（１）中の R^p は、式（１ｂ）で表される基、式（１ｃ）で表される基、および
式（１ｄ）で表される基から選択される少なくとも１つであり、
〔化８〕



20

式（１ｂ）中、

k は２または３であり、

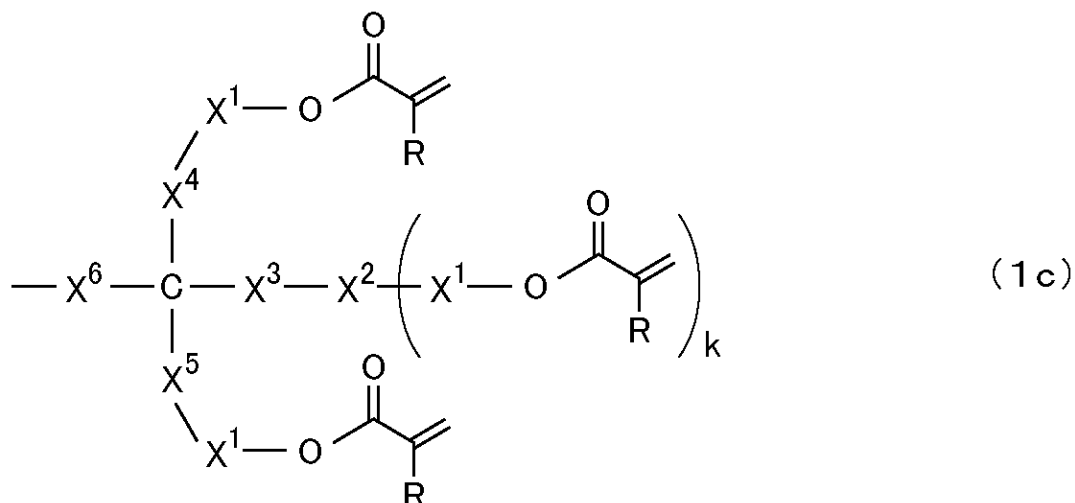
R は水素原子またはメチル基であり、複数の R は同じでも異なってもよく、

X^1 は単結合、炭素数１～６のアルキレン基または ---Z---X--- で表される基（ Z は ---O--- または ---OCO--- であり、 X は炭素数１～６のアルキレン基である）であり、複数存在する X^1 は同一であっても異なってもよく、

$\text{X}^{1'}$ は単結合、炭素数１～６のアルキレン基または ---X'---Z'--- で表される基（ X' は炭素数１～６のアルキレン基であり、 Z' は ---O--- または ---COO--- である）であり、

X^2 は炭素数１～１２の $k+1$ 価の有機基であり、

〔化９〕



40

式（１ｃ）中、

k 、 R 、 X^1 および X^2 は、それぞれ、式（１ｂ）における R 、 k 、 X^1 および X^2 と同義であり、複数の R は互いに同一であっても異なってもよく、複数の X^1 は互いに

50

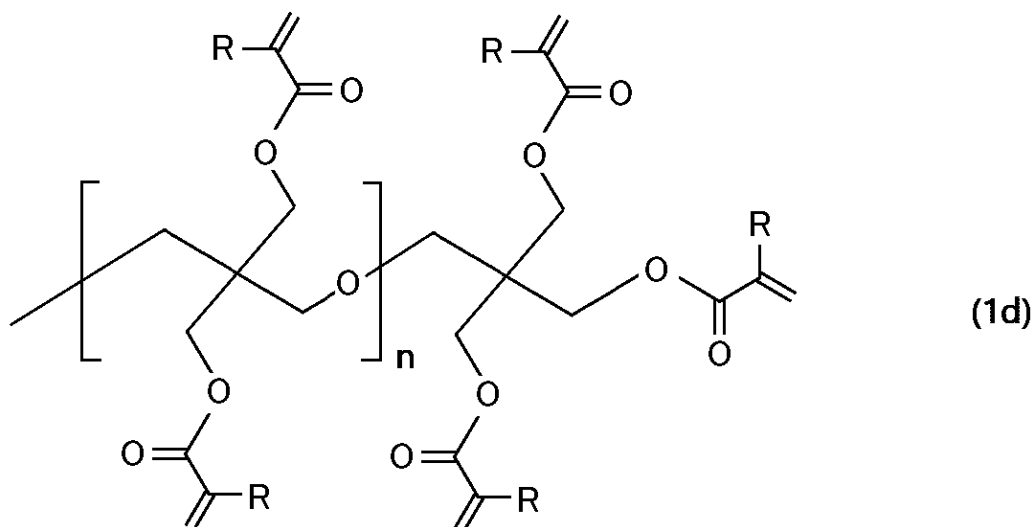
同一であっても異なってもよく、

X^3 は、単結合、または炭素数 1 ～ 6 の 2 価の有機基であり、

X^4 および X^5 は、それぞれ独立に、単結合または炭素数 1 ～ 6 の 2 価の有機基であり、

X^6 は、炭素数 1 ～ 6 の 2 価の有機基であり、

【化 1 0】



式 (1 d) 中、

n は、2 ～ 5 の整数であり、

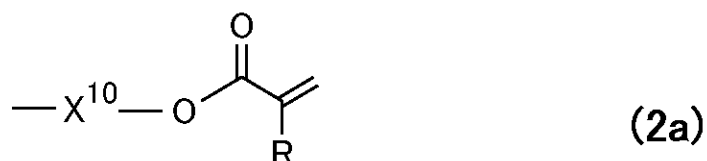
R は、独立して、水素原子またはメチル基である、
ポリマー。

【6】 項目【1】～【5】のいずれかに記載のポリマーであって、

当該ポリマーが、前記式 (2) で表される構造単位を含み、

前記式 (2) 中の R^5 は、式 (2 a) で表される基であり、

【化 1 1】



式 (2 a) 中、 X^{10} は、2 価の有機基であり、 R は、水素原子またはメチル基である

ポリマー。

【7】 項目【1】～【6】のいずれかに記載のポリマーであって、

前記式 (C A) 中の X^{11} は、炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子である、ポリマー。

【8】 項目【1】～【7】のいずれかに記載のポリマーであって

前記式 (C A) 中の X^{11} は、炭素数 2 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子である、ポリマー。

【9】 項目【1】～【8】のいずれかに記載のポリマーであって、

当該ポリマーは、式 (P 3) で表される構造を有し、

10

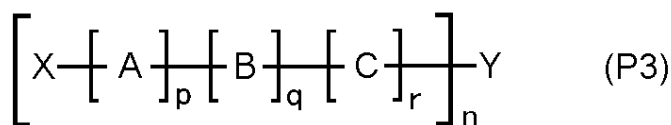
20

30

40

50

【化 1 2】



式 (P 3) において、

n は、1 ～ 6 の整数であり、

p 、 q 、および r は、 n 個の [] 内のポリマー鎖毎に含まれる構造単位 A、B、および C のモル含有率を示し、

p 、 q 、および r は、 n 個の [] 内のポリマー鎖毎に同一でも異なってもよく、

$p + q + r = 1$ であり、 p は 0 以上であり、 q は 0 以上であり、 r は 0 以上であり、

当該ポリマーに含まれる各構造単位 A、B、および C のモル含有率を、それぞれ、 p^t 、 q^t 、および r^t とすると、 $p^t + q^t + r^t = 1$ であり、 p^t は 0 より大きく、 q^t は 0 より大きく、 r^t は 0 より大きく、

X は、水素または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、

Y は、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 1 ～ 30 の 1 ～ 6 価の有機基であり、

A は、前記式 (NB) で表される構造単位を表し、

B は、前記式 (1) で表される構造単位、および前記式 (2) で表される構造単位から選択される少なくとも 1 つの構造単位を含み、

C は、前記式 (CA) で表される構造単位を表し、

複数存在する A 同士、B 同士、C 同士は同一であっても異なってもよい、ポリマー。

【10】 項目 [1] ～ [9] のいずれかに記載のポリマーであって、

当該ポリマーの重量平均分子量は、3,000 以上 30,000 以下である、ポリマー。

【11】 項目 [1] ～ [10] のいずれかに記載のポリマーであって、

当該ポリマーの軟化点は、110℃以下である、ポリマー。

【12】 項目 [1] ～ [11] のいずれかに記載のポリマーを含む、ポリマー溶液。

【13】 項目 [12] に記載のポリマー溶液であって、

多官能（メタ）アクリル化合物もしくは単官能（メタ）アクリル化合物、またはこれらの組み合わせをさらに含む、ポリマー溶液。

【14】 項目 [12] または [13] に記載のポリマー溶液であって、

カラーフィルタまたはブラックマトリクス形成に用いられる、ポリマー溶液。

【15】 項目 [1] ～ [11] のいずれかに記載のポリマーと、

光ラジカル重合開始剤と、を含む、

感光性樹脂組成物。

【16】 項目 [15] に記載の感光性樹脂組成物より形成される、硬化物。

【17】 式 (NB) で表される構造単位と、

式 (CA) で表される構造単位と、

式 (MA) で表される構造単位と、を含むポリマーであって、

10

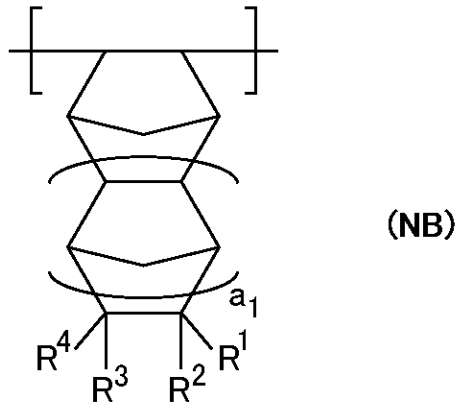
20

30

40

50

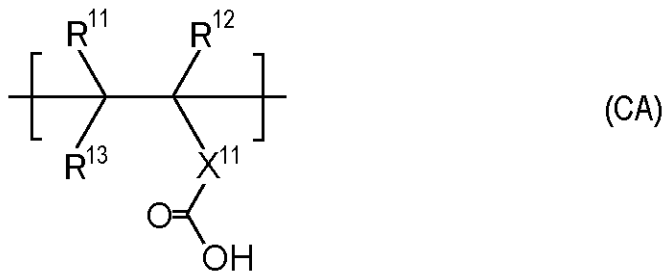
【化 1 3】



10

式 (NB) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、 a_1 は 0、1 または 2 であり、

【化 1 4】



20

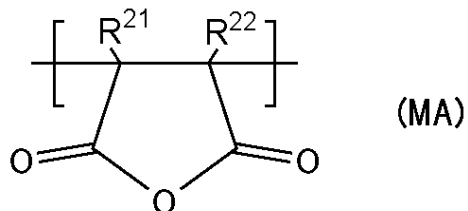
式 (CA) 中、 X^{11} は、単結合、または炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり

X^{11} が単結合である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の残りは、水素原子または炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

30

X^{11} が炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数 1 ～ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

【化 1 5】



40

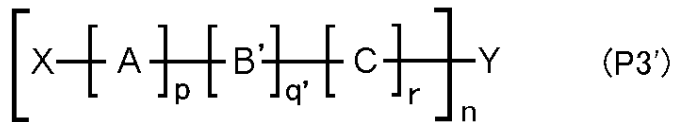
式 (MA) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ～ 3 の有機基である、

ポリマー。

【1 8】 項目【1 7】に記載のポリマーであって、
当該ポリマーは、式 (P 3') で表される構造を有し、

50

【化 1 6】



式 (P 3') において、

n は、1 ～ 6 の整数であり、

p、q'、および r は、n 個の [] 内のポリマー鎖毎に含まれる構造単位 A、B'、および C のモル含有率を示し、

p、q'、および r は、n 個の [] 内のポリマー鎖毎に同一でも異なってもよく、
 $p + q' + r = 1$ であり、p は 0 以上であり、q' は 0 以上であり、r は 0 以上であり、
 当該ポリマーに含まれる各構造単位 A、B'、および C のモル含有率を、それぞれ、 p^t 、 q'^t 、および r^t とすると、 $p^t + q'^t + r^t = 1$ であり、 p^t は 0 より大きく、 q'^t は 0 より大きく、 r^t は 0 より大きく、

X は、水素または炭素数 1 ～ 30 の有機基であり、

Y は、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 1 ～ 30 の 1 ～ 6 価の有機基であり、

A は、前記式 (NB) で表される構造単位を表し、

B' は、前記式 (MA) で表される構造単位を表し、

C は、前記式 (CA) で表される構造単位を表し、

複数存在する A 同士、B' 同士、C 同士は同一であっても異なってもよい、ポリマー。

【19】 項目【17】または【18】に記載のポリマーであって、

当該ポリマーの重量平均分子量は、1,500 以上 20,000 以下である、ポリマー。

【20】 項目【17】～【19】のいずれかに記載のポリマーであって、

当該ポリマーの軟化点は、160℃以下である、ポリマー。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、軟化点や溶融点が低く、よって硬化後のパターン形成性に優れるとともに、高いアルカリ溶解性を有し、よって現像性に優れ、また黄色化が低減され、よって高い耐熱変色性を有し、かつ感度が良好である感光性樹脂組成物に用いるためのポリマーが提供される。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】液晶表示装置および／または固体撮像素子の構造の一例を模式的に示す図（断面図）である。

【図2】調製例19で得られたポリマーP19の¹H-NMRチャートである。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の実施の形態について説明する。なお、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。また、すべての図面はあくまで説明用のものである。図面中の各部材の形状や寸法比などは、必ずしも現実の物品と対応するものではない。本明細書中、数値範囲の説明における「a～b」との表記は、特に断らない限り、「a以上b以下」を意味する。例えば、「5～90%」とは「5%以上90%以下」を意味する。

【0010】

本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば、「

アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

【0011】

本明細書における「（メタ）アクリル」との表記は、アクリルとメタクリルの両方を包含する概念を表す。「（メタ）アクリレート」等の類似の表記についても同様である。

特に、本明細書における「（メタ）アクリロイル基」とは、 $-C(=O)-CH=CH_2$ で表されるアクリロイル基と、 $-C(=O)-C(CH_3)=CH_2$ で表されるメタクリロイル基とを包含する概念を表す。

【0012】

[ポリマー P]

本発明のポリマー（本明細書中、「ポリマー P」と称する）について説明する。特に断りがない限り、すべての実施形態にわたり、同一の構造式で表される構造単位または化合物は、共通の定義を有し、好ましい態様もまた同様である。

【0013】

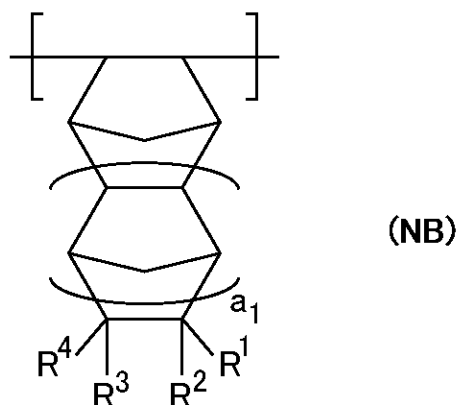
[第一の実施形態]

(ポリマー P (I))

本発明の第一の実施形態におけるポリマー（以下、「ポリマー P (I)」と称する）は、(NB) で表される構造単位と、式 (CA) で表される構造単位と、式 (1) で表される構造単位、および式 (2) で表される構造単位から選択される少なくとも 1 つの構造単位と、を含む。

【0014】

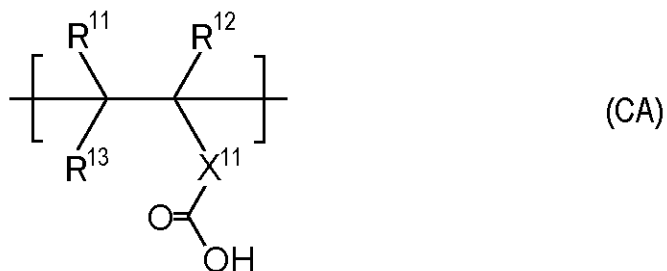
[化 17]



式 (NB) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1～30 の有機基であり、 a_1 は 0、1 または 2 である。

【0015】

[化 18]



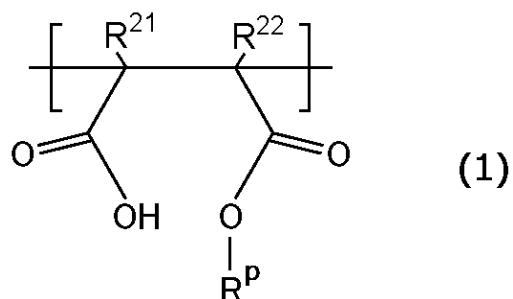
式 (CA) 中、 X^{11} は、単結合、または炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり、

X^{11} が単結合である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の少なくとも 1 つは、炭素数 2

以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の残りは、水素原子または炭素数1～30の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

X^{11} が炭素数1以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～30の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である。

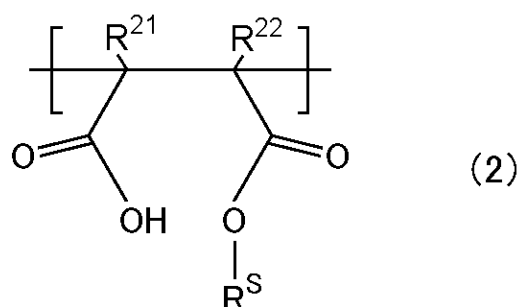
【化19】



10

式(1)中、 R^P は、2以上の(メタ)アクリロイル基を有する基であり、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3の有機基である。

【化20】



20

式(2)中、 R^S は、1つの(メタ)アクリロイル基を有する基であり、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3の有機基である。

30

【0016】

本実施形態のポリマーP(I)は、式(NB)で表されるノルボルネン由来の構造単位を有する。ノルボルネンモノマー由来の構造単位は、化学的に堅牢である。そのため、これを構造単位として含むポリマーP(I)は、加熱処理に供された際に重量減少が小さく、安定である。

【0017】

また本実施形態のポリマーP(I)は、式(CA)で表されるカルボン酸含有アルケン由来の構造単位を有する。ポリマーP(I)に、カルボン酸含有アルケン由来の構造単位(CA)を導入することにより、感度、アルカリ溶解性および耐熱黄変性の変化を伴うことなく、ポリマーP(I)の軟化点や溶融点を下げることができる。これにより、カルボン酸含有アルケン由来の構造単位(CA)を有するポリマーP(I)は、硬化時に熱により溶融しやすく、フォトリソグラフィ処理における加工性およびパターン形成性が優れる。よって、ポリマーP(I)を含む感光性樹脂組成物は、耐熱性が要求される液晶表示装置や固体撮像素子に用いるためのフィルムやフィルタを製造するために好適に用いることができる。

40

【0018】

また本実施形態のポリマーP(I)は、式(1)で表される構造単位および／または式(2)で表される構造単位を含む。換言すると、ポリマーP(I)は、式(1)で表される構造単位および式(2)で表される構造単位のいずれか一方、または両方を含む。これ

50

により、ポリマー P (I) を含む感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィ法に供された場合に優れた感度を有する。これは、式 (1) または式 (2) で表される構造単位に含まれる (メタ) アクリロイル基により、硬化反応 (重合反応) が促進されるためと考えられる。

【0019】

好ましい実施形態において、ポリマー P (I) は、一般式 (1) で表される構造単位を必須構成として含む。式 (1) で表される構造単位は、少なくとも 1 つの (メタ) アクリロイル基を有するため、これを含むポリマー P (I) は、フォトリソグラフィ処理において高い感度を有する。

【0020】

ポリマー P (I) を構成する上記式 (NB) で表される構造単位において、 $R^1 \sim R^4$ を構成し得る炭素数 1 ~ 30 の有機基としては、飽和または不飽和の、直鎖状、分岐鎖状もしくは環状の炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基、アルコキシ基、およびヘテロ環基、ならびにカルボキシ基などが挙げられる。炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、およびシクロアルキル基等が挙げられる。

【0021】

アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基などが挙げられる。

【0022】

アルケニル基としては、例えばアリル基、ペンテニル基、ビニル基などが挙げられる。

アルキニル基としては、例えばエチニル基などが挙げられる。

アルキリデン基としては、例えばメチリデン基、エチリデン基などが挙げられる。

アリール基としては、例えばトリル基、キシリル基、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基が挙げられる。

【0023】

アラルキル基としては、例えばベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。

アルカリル基としては、例えばトリル基、キシリル基などが挙げられる。

シクロアルキル基としては、例えばアダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、*n*-ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

ヘテロ環基としては、例えばエポキシ基、オキセタニル基などが挙げられる。

【0024】

式 (NB) で表される構造単位における、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 としては水素またはアルキル基が好ましく、水素がより好ましい。

なお、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の炭素数 1 ~ 30 の有機基中の水素原子は、任意の原子団により置換されていてもよい。例えば、フッ素原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基などで置換されていてもよい。より具体的には、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 の炭素数 1 ~ 30 の有機基として、フッ化アルキル基などを選択してもよい。

式 (NB) で表される構造単位において、 a_1 は好ましくは 0 または 1、より好ましくは 0 である。

【0025】

ポリマー P (I) を構成する全構造単位中の、式 (NB) で表される構造単位の割合は、好ましくは 25 ~ 75 モル%、より好ましくは 30 ~ 65 モル%、さらに好ましくは 35 ~ 60 モル% である。

【0026】

式(CA)で表される構造単位において、 X^{11} は、単結合、または炭素数1以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり、

X^{11} が単結合である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の少なくとも1つは、炭素数2以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の残りは、水素原子または炭素数1～30の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

X^{11} が炭素数1以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～30の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である。

【0027】

好ましい一態様において、式(CA)で表される構造単位中、 X^{11} は、炭素数1以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数1～30の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である。

好ましい別の態様として、 X^{11} は、炭素数1以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子である。

X^{11} が炭素数1以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基である態様において、 X^{11} は、より好ましくは、炭素数1以上の直鎖状のアルキレン基であり、さらに好ましくは、炭素数2以上の直鎖状アルキレン基であり、なおさらに好ましくは、炭素数3以上の直鎖状アルキレン基である。 X^{11} を構成する炭素数1以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基の炭素数の上限値は、例えば、炭素数30以下であり、好ましくは、炭素数25以下であり、より好ましくは、炭素数20以下である。

【0028】

さらに別の態様において、式(CA)で表される構造単位中、 X^{11} は、単結合であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の少なくとも1つは、炭素数2以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の残りは、水素原子または炭素数1～30の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である。より好ましくは、 X^{11} は、単結合であり、 R^{11} は、炭素数2以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{12} および R^{13} は、水素原子である。

【0029】

中でも、式(CA)で表される構造単位をポリマーP(I)に導入しやすく、よって分子設計が容易であり、また得られるポリマーP(I)が耐熱黄色性を損なうことなく低軟化点や低溶融点を有することから、式(CA)で表される構造単位において、 X^{11} は、炭素数1以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、水素原子であることが好ましい。 X^{11} を構成するアルキレン基の炭素数が多いほど、得られるポリマーP(I)の軟化点および溶融点が低くなる傾向がある。よって、ポリマーP(I)の用途において所望される軟化点または溶融点に応じて、式(CA)の構造単位の炭素数を選択することができる。

【0030】

ポリマーP(I)を構成する全構造単位中の式(CA)で表される構造単位の割合は、好ましくは2～30モル%、より好ましくは3～28モル%、さらに好ましくは5～25モル%である。ポリマーP(I)中の式(CA)で表される構造単位の割合を上記範囲とすることにより、低軟化点や低溶融点を有するとともに、感度、アルカリ溶解性および耐熱変色性のバランスが高度なレベルで改善されたポリマーP(I)を得ることができる。

【0031】

ポリマーP(I)は、式(1)で表される2つ以上の(メタ)アクリロイル基($-C(=O)-CH=CH_2$)を含む構造単位、または式(2)で表される1つの(メタ)アクリロイル基を含む構造単位、あるいはこれらの組み合わせを含む。このような構造単位を含むことにより、ポリマーP(I)は、露光処理におけるより優れた感度を有する。

【0032】

式(1)または式(2)において、 R^{21} および R^{22} を構成し得る炭素数1~3の有機基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、およびイソプロピル基が挙げられる。 R^{21} および R^{22} は、ともに水素原子であることが好ましい。

【0033】

式(1)で表される構造単位において、 R^P は、2以上の(メタ)アクリロイル基を含む基であり、好ましくは2~6の(メタ)アクリロイル基を含む基であり、より好ましくは3~5の(メタ)アクリロイル基を含む基である。 R^P が含む(メタ)アクリロイル基の数を最適にすることで、これを含むポリマーP(I)の露光処理における感度をより高めることができる。また、ポリマーP(I)の感度とアルカリ溶解性とをより高度に両立させやすくなる。さらに、ポリマーP(I)の耐熱性を改善することができる。

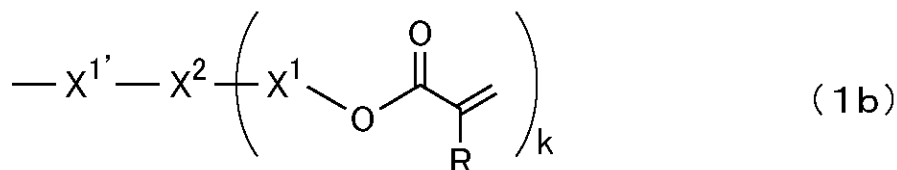
10

【0034】

式(1)における R^P は、式(1b)で表される基、式(1c)で表される基、または式(1d)で表される基であることが好ましく、これらから選択される少なくとも1種を含む。このような基であることで、上記の各種効果を得やすい傾向がある。

【0035】

【化21】



20

【0036】

式(1b)中、

k は2または3であり、

R は水素原子またはメチル基であり、複数の R は同じでも異なってもよく、

X^1 は単結合、炭素数1~6のアルキレン基または $\text{---}Z\text{---}X\text{---}$ で表される基(Z は $\text{---}O\text{---}$ または $\text{---}OCO\text{---}$ であり、 X は炭素数1~6のアルキレン基である)であり、複数存在する X^1 は同一であっても異なってもよく、

$X^{1'}$ は単結合、炭素数1~6のアルキレン基または $\text{---}X'\text{---}Z'\text{---}$ で表される基(X' は炭素数1~6のアルキレン基であり、 Z' は $\text{---}O\text{---}$ または $\text{---}COO\text{---}$ である)であり、

30

X^2 は炭素数1~12の($k+1$)価の有機基である。

R は、感度の一層の向上(重合のしやすさ)などから、水素原子が好ましい。

k は、2でも3でもよいが、原料の入手容易性や感度の一層の向上の点からは、好ましくは3である。

【0037】

X^1 が炭素数1~6のアルキレン基である場合、アルキレン基は直鎖状であっても分枝状であってもよい。

X^1 が炭素数1~6のアルキレン基である場合、 X^1 は好ましくは直鎖状アルキレン基であり、より好ましくは炭素数1~3の直鎖状アルキレン基であり、さらに好ましくは $\text{---}CH_2\text{---}$ (メチレン基)である。

40

【0038】

X^1 が $\text{---}Z\text{---}X\text{---}$ で表される基(Z は $\text{---}O\text{---}$ または $\text{---}OCO\text{---}$ であり、 X は炭素数1~6のアルキレン基である)場合の、 X の炭素数1~6のアルキレン基は、直鎖状であっても分枝状であってもよい。

X の炭素数1~6のアルキレン基は、好ましくは直鎖状アルキレン基であり、より好ましくは炭素数1~3の直鎖状アルキレン基であり、さらに好ましくは $\text{---}CH_2\text{---}CH_2\text{---}$ (エチレン基)または $\text{---}CH_2\text{---}CH(CH_3)\text{---}$ である。

【0039】

$X^{1'}$ が炭素数1~6のアルキレン基である場合、その具体的態様については X^1 と同

50

様である。

X^1 が $-X'-Z'$ で表される基である場合、 X' の具体的態様については上記 X と同様である。

【0040】

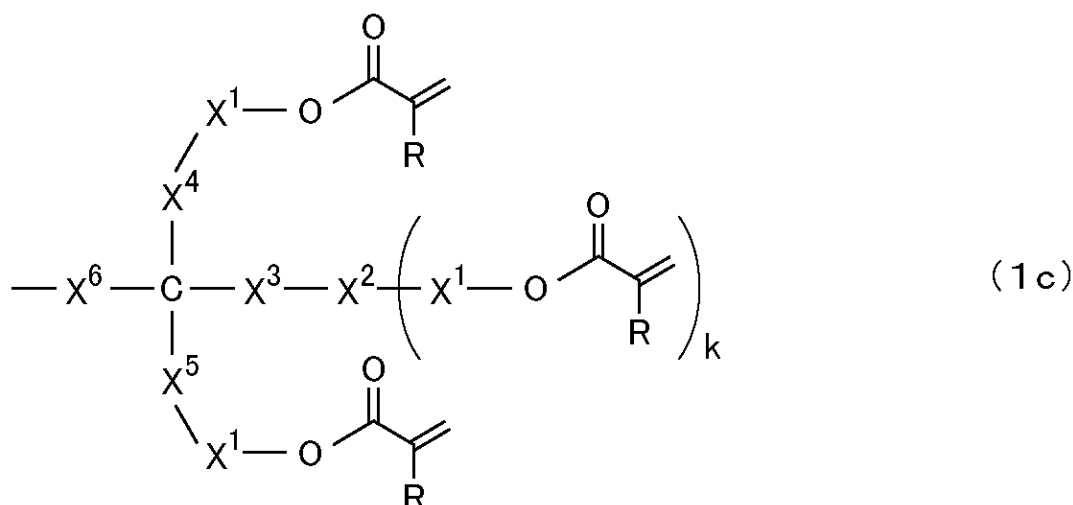
X^2 の炭素数 1～12 の $(k+1)$ 価の有機基としては、任意の有機化合物から $(k+1)$ 個の水素原子を除いた任意の基を挙げることができる。ここでの「任意の有機化合物」としては、例えば分子量 300 以下、好ましくは 200 以下、より好ましくは 100 以下の有機化合物である。

X^2 は、例えば、炭素数 1～12（好ましくは、炭素数 1～6）の直鎖状または分枝状炭化水素から $(k+1)$ 個の水素原子を除いた基である。より好ましくは、炭素数 1～3 の直鎖状炭化水素から $(k+1)$ 個の水素原子を除いた基である。なお、ここでの炭化水素は、酸素原子（例えばエーテル結合やヒドロキシ基など）を含んでもよい。また、炭化水素は飽和炭化水素であることが好ましい。

別の態様として、 X^2 は、環状構造を含む基であってもよい。環状構造を含む基としては、脂環構造を含む基、複素環構造（例えば、イソシアヌル酸構造）を含む基などを挙げることができる。

【0041】

【化 22】



【0042】

式 (1c) 中、

k 、 R 、 X^1 および X^2 は、それぞれ、式 (1b) における R 、 k 、 X^1 および X^2 と同義であり、複数の R は互いに同一であっても異なってもよく、複数の X^1 は互いに同一であっても異なってもよく、

X^3 は、炭素数 1～6 の 2 価の有機基であり、

X^4 および X^5 は、それぞれ独立に、単結合または炭素数 1～6 の 2 価の有機基であり、

X^6 は、炭素数 1～6 の 2 価の有機基である。

【0043】

R 、 k 、 X^1 および X^2 の具体的態様、好ましい態様などについては、式 (1b) で説明したものと同様である。

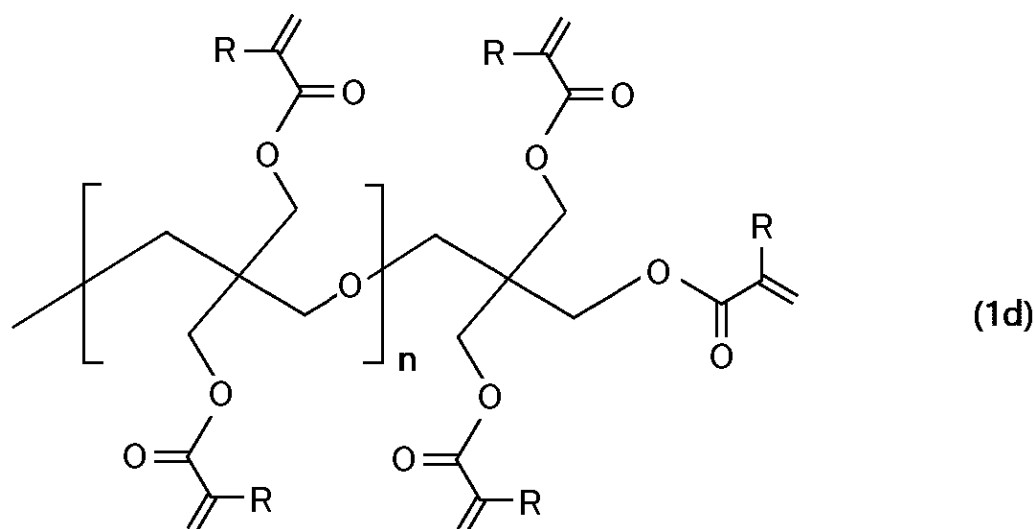
X^3 および X^6 の炭素数 1～6 の 2 価の有機基としては、例えば、炭素数 1～6 の直鎖状または分枝状炭化水素から 2 個の水素原子を除いた基を挙げることができる。なお、ここでの炭化水素は、酸素原子（例えば、エーテル結合やヒドロキシ基など）を含んでもよい。また、炭化水素は飽和炭化水素であることが好ましい。

X^4 および X^5 の炭素数 1～6 の 2 価の有機基としては、直鎖状または分枝状アルキレン基を挙げることができる。直鎖状または分枝状アルキレン基の炭素数は好ましくは 1～

3である。

【0044】

【化23】



10

【0045】

式(1d)中、nは、2～5の整数であり、好ましくは、2または3である。

Rの具体的態様、好ましい態様などについては、式(1b)で説明したものと同様である。

20

【0046】

ポリマーP(I)が、式(1)で表される構造単位を含む場合、ポリマーP(I)の全構造単位中の、式(1)で表される構造単位の割合は、好ましくは3～40モル%、より好ましくは3～30モル%である。

【0047】

ポリマーP(I)を構成し得る式(2)で表される構造単位において、R^Sは、(メタ)アクリロイル基を1つのみ含む基である。特に、通常の感光性樹脂組成物の設計においては、感度を上げようと硬化性を高めた場合には硬化が進みすぎて現像性が悪くなりがちであり、一方で現像性を改良しようとした場合には硬化が不十分となりがちであるため、ポリマーP(I)は、式(1)で表される構造単位および式(2)で表される構造単位のいずれかまたは両方を含むことが好ましく、これにより感度と現像性の双方を良好なバランスで両立することができる。

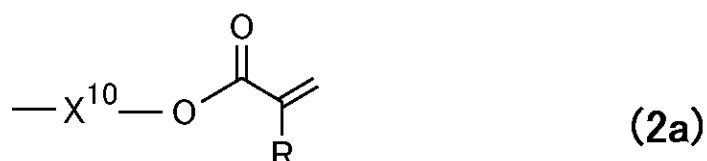
30

【0048】

R^Sは、例えば、以下式(2a)で表される基である。

【0049】

【化24】



40

【0050】

式(2a)において、X¹⁰は2価の有機基であり、Rは水素原子またはメチル基である。X¹⁰の総炭素数は、好ましくは1～30、より好ましくは1～20である、さらに好ましくは1～10である。

X¹⁰の2価の有機基としては、例えばアルキレン基が好ましい。このアルキレン基中

50

の一部の $-CH_2-$ はエーテル基 $(-O-)$ となってもよい。アルキレン基は、直鎖状でも分枝状でもよいが、直鎖状であることがより好ましい。

【0051】

X^{10} の2価の有機基としてより好ましくは、総炭素数3～6の直鎖状アルキレン基である。 X^{10} の炭素数(X^{10} の鎖長)を適切に選択することで、式(2)で表される構造単位が架橋反応に一層関与しやすくなり、感度を高めることができる。

【0052】

X^{10} の2価の有機基(例えばアルキレン基)は、任意の置換基で置換されていてもよい。置換基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基などを挙げることができる。

また、 X^{10} の2価の有機基は、アルキレン基以外の任意の基であってよい。例えば、アルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、エーテル基、カルボニル基、カルボキシ基等から選ばれる1種又は2種以上の基を連結して構成される2価の基であってもよい。

【0053】

ポリマーP(I)が式(1)で表される構造単位を含む場合、ポリマーP(I)の全構造単位中の、式(1)で表される構造単位の割合は、好ましくは0.5～25モル%、より好ましくは1～18モル%である。

【0054】

ポリマーP(I)が式(2)で表される構造単位を含む場合、ポリマーPの全構造単位中の、式(2)で表される構造単位の割合は、好ましくは5～30モル%、より好ましくは10～20モル%である。

【0055】

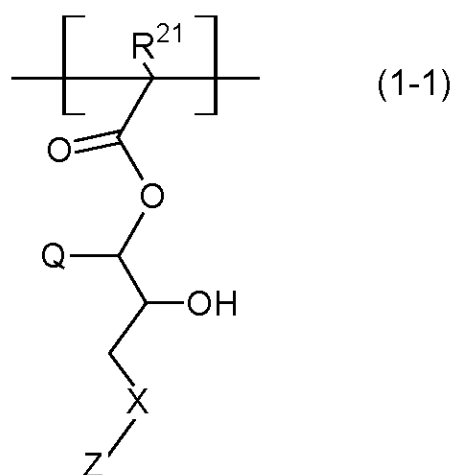
また、ポリマーP(I)が、式(1)で表される構造単位と式(2)で表される構造単位との両方を含む場合、ポリマーP(I)中の、式(1)で表される構造単位と式(2)で表される構造単位との合計の割合は、ポリマーP(I)を構成する全構造単位を基準として、好ましくは5～40モル%、より好ましくは10～35モル%、さらに好ましくは15～30モル%ある。

【0056】

本実施形態のポリマーP(I)は、上記構造単位に加え、式(1-1)で表される構造単位を含んでもよい。

【0057】

【化25】



【0058】

式(1-1)で表される構造単位において、

R^{21} は、水素原子または炭素数1～3の有機基である。

Zは、1以上の（メタ）アクリロイル基を含む基である。

Qは、水素原子、または置換もしくは未置換の炭素数1～6のアルキル基である。このアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基を挙げることができる。置換された炭素数1～6のアルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、メルカプト基等を挙げることができる。

Xは、酸素原子、置換もしくは未置換の炭素数1～4のアルキレンを表す。Xを構成するアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基を挙げることができる。置換された炭素数1～4のアルキレン基の置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、シアノ基、メルカプト基等を挙げることができる。

Qが前記アルキル基であり、Xが前記アルキレン基である場合、Qのアルキル基とXのアルキレン基の何れかの炭素原子とが結合して環を形成してもよい。環構造としては、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、デカリン環、ベンゼン環、ナフタレン環等を挙げることができる。

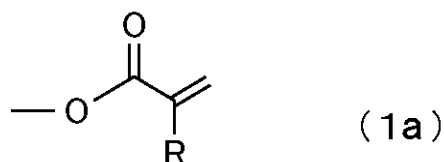
式（1-1）において、Xが炭素数1～4のアルキレンであり、かつZが（メタ）アクリロイルオキシ基である態様、またはXが酸素原子であり、かつZが（メタ）アクリロイル基である態様が好ましく用いられる。

【0059】

Xが炭素数1～4のアルキレンであり、かつZが、下記式（1a）で表される（メタ）アクリロイルオキシ基である態様、またはXが酸素原子であり、かつZが（メタ）アクリロイル基である態様が好ましく用いられる。

【0060】

【化26】



【0061】

式（1a）中、Rは、水素原子またはメチル基である。

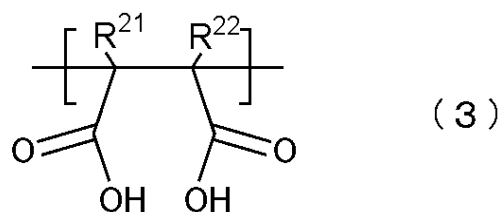
【0062】

ポリマーP（I）が式（1-1）で表される構造単位を含む場合、ポリマーP（I）の全構造単位中の、式（1-1）で表される構造単位の割合は、好ましくは0.5～20モル%、より好ましくは1～15モル%である。

【0063】

本実施形態のポリマーP（I）は、上記構造単位に加え、式（3）で表される構造単位を含んでもよい。ポリマーP（I）は、式（3）で表される構造単位を含むことにより、高いアルカリ溶解性を有する。その結果、ポリマーP（I）を含む感光性樹脂組成物は、アルカリ水溶液を現像液として用いるフォトリソグラフィー法に供された場合に、優れた現像性を有する。ポリマーP（I）の全構造単位中の、式（3）で表される構造単位の割合は、好ましくは、1～10モル%、より好ましくは、2～7モル%である。

【化27】



10

20

30

40

50

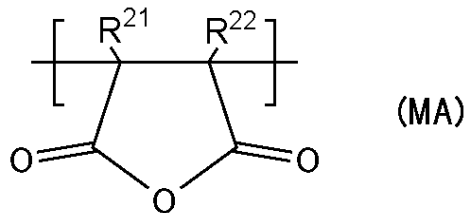
【0064】

式(3)中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3の有機基である。式(3)において、 R^{21} および R^{22} を構成し得る炭素数1～3の有機基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、およびイソプロピル基が挙げられる。 R^{21} および R^{22} は、ともに水素原子であることが好ましい。

【0065】

本実施形態のポリマーP(I)は、上記構造単位に加え、式(MA)で表される構造単位を含んでもよい。式(MA)で表される構造単位は、アルカリ現像液により開環して、2つのカルボキシル基を生じる。そのため、ポリマーP(I)は、優れた現像性を備える。ポリマーP(I)が、式(MA)で表される構造単位を含む場合、ポリマーP(I)の全構造単位中の、式(MA)で表される構造単位は、好ましくは3～40モル%、より好ましくは、10～30モル%である。

【化28】



【0066】

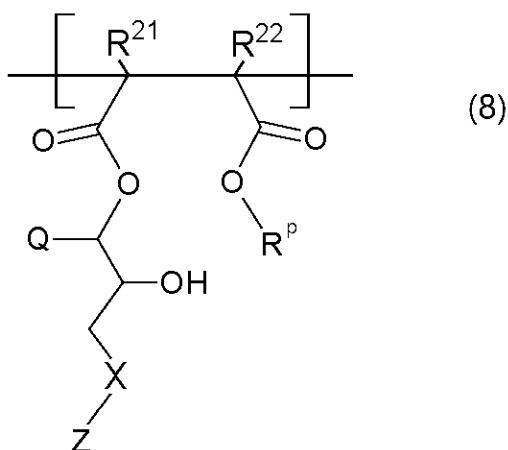
式(MA)中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～3の有機基である。式(MA)において、 R^{21} および R^{22} を構成し得る炭素数1～3の有機基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、およびイソプロピル基が挙げられる。 R^{21} および R^{22} は、ともに水素原子であることが好ましい。

【0067】

一実施形態において、ポリマーP(I)が、上記式(1-1)で表される構造単位を含む場合、ポリマーP(I)は、式(8)で表される構造単位、および式(9)で表される構造単位のうちの少なくとも1つを含むことができる。

【0068】

【化29】



【0069】

10

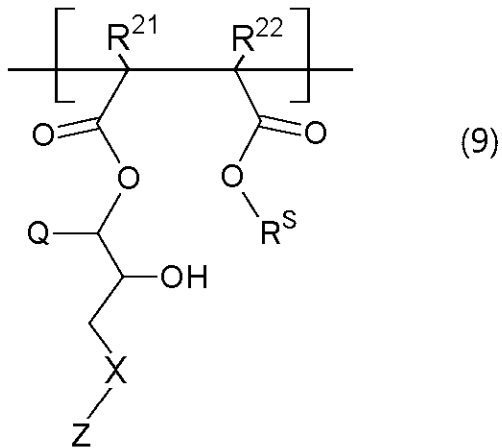
20

30

40

50

【化 3 0】



10

【0 0 7 0】

式 (8) 中、Q、X、Z は式 (1-1) と同義であり、R^P、R²¹ および R²² は、式 (1) と同義である。

式 (9) 中、Z、Q、X は式 (1-1) と同義であり、R^S、R²¹ および R²² は、式 (2) と同義である。

20

【0 0 7 1】

ポリマー P (I) が式 (8) で表される構造単位を含む場合、ポリマー P (I) の全構造単位中の、式 (8) で表される構造単位の割合は、好ましくは 0.25 ~ 17 モル%、より好ましくは 0.5 ~ 12 モル% である。

ポリマー P (I) が式 (9) で表される構造単位を含む場合、ポリマー P (I) の全構造単位中の、式 (9) で表される構造単位の割合は、好ましくは 0.25 ~ 17 モル%、より好ましくは 0.5 ~ 12 モル% である。

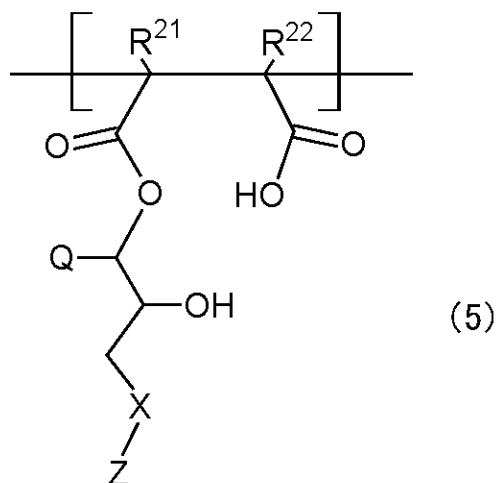
【0 0 7 2】

一実施形態において、ポリマー P (I) が、上記式 (1-1) で表される構造単位を含む場合、ポリマー P (I) は、式 (5) で表される構造単位を含むことができる。当該構造単位 (5) を含むことにより、ポリマー P (I) は、感度と現像性の双方をより良好なバランスで有し得る。

30

【0 0 7 3】

【化 3 1】



40

【0 0 7 4】

式 (5) 中、Z、X、Q は、式 (1-1) と同義であり、R²¹ および R²² は、式 (3) と同義である。

50

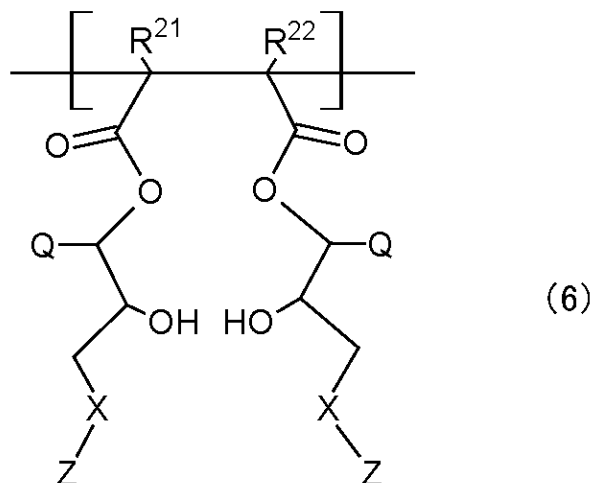
ポリマー P (I) が式 (5) で表される構造単位を含む場合、ポリマー P (I) の全構造単位中の、式 (5) で表される構造単位の割合は、好ましくは 1 ~ 12 モル%、より好ましくは 1 ~ 9 モル%である。

【0075】

一実施形態において、ポリマー P (I) は、ポリマー P (I) が、上記式 (1-1) で表される構造単位を含む場合、式 (1-1) で表される 2 つの構造単位からなる式 (6) で表される構造単位を含むことができる。当該構造単位を含むことにより、感度をより改善することができる。

【0076】

【化32】



10

20

【0077】

式 (6) 中、Z、X、Q は、式 (1-1) と同義であり、 R^{21} および R^{22} は、式 (3) と同義である。複数存在する Z 同士、複数存在する Q 同士、複数存在する X 同士は、同一でも異なってもよい。

【0078】

ポリマー P (I) が式 (6) で表される構造単位を含む場合、ポリマー P (I) の全構造単位中の、式 (6) で表される構造単位の割合は、好ましくは 1 ~ 10 モル%、より好ましくは 1 ~ 8 モル%である。

30

【0079】

ポリマー P (I) 中に含まれる各構造単位の含有量 (比率) は、ポリマーを合成する際に用いる原料の仕込み量 (モル量)、合成後に残存する原料の量、各種スペクトル (例えば、IR スペクトル、 ^1H -NMR スペクトル、 ^{13}C -NMR スペクトル) のピークの存在、およびピーク面積などから推定/算出することができる。

【0080】

ポリマー P (I) の重量平均分子量 M_w は、例えば、2,000 ~ 30,000 である。ポリマー P (I) の重量平均分子量 M_w は、好ましくは、2,500 ~ 25,000、より好ましくは、3,000 ~ 20,000 である。重量平均分子量を適切に調整することで、感度やアルカリ現像液に対する溶解性を調整することができる。

40

また、本実施形態のポリマー P (I) の分散度 (重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n) は、好ましくは 1.0 ~ 5.0、より好ましくは、1.0 ~ 4.0、さらに好ましくは、1.0 ~ 3.0 である。分散度を適切に調整することで、ポリマー P の物性を均質にすることができ、好ましい。なお、これらの値は、ポリスチレンを標準物質として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 測定により求めることができる。

【0081】

ポリマー P (I) のガラス転移温度は、好ましくは、20 ~ 120 °C、より好ましくは、30 ~ 110 °C である。主として式 (NB) の構造単位を含む場合、ガラス転移温度が

50

高くなる傾向にあり、一方で、式 (C A) で表される構造単位を含む場合、ガラス転移温度は低くなる傾向にある。本実施形態のポリマー P は、式 (N B) の構造単位および式 (C A) で表される構造単位を含むことで好ましいガラス転移温度を有する。このことは、液晶表示装置や固体撮像素子の製造に当たって、基板上に形成されたパターンが安定に存在できるという点で好ましい。なお、ガラス転移温度は、例えば、示差熱分析 (d i f f e r e n t i a l t h e r m a l a n a l y s i s : D T A) により求めることができる。

【0082】

ポリマー P (I) の酸価は、例えば、 70 mg KOH/g 以上、 150 mg KOH/g 以下であり、好ましくは、 80 mg KOH/g 以上、 140 mg KOH/g 以下である。また、ポリマー P 1 の二重結合当量は、例えば、 100 g/mol 以上、 900 g/mol 以下であり、好ましくは、 200 g/mol 以上、 850 g/mol 以下であり、より好ましくは、 200 g/mol 以上、 800 g/mol 以下である。

ポリマー P (I) の酸価が 70 mg KOH/g 以上であることで、良好な現像性を得ることができる。また、二重結合当量が 900 g/mol 以下であることで、ポリマー P (I) を含む感光性樹脂組成物の感度を高くすることができる。

【0083】

なお、ポリマー P (I) の酸価が大きすぎると、アルカリ現像液での現像の際に、露光部分が溶解しやすくなり光硬化に必要な露光量が多くなってしまったり、パターン形状が不十分になったりする懸念がある。よって、本実施形態では、酸価の上限値を 150 mg KOH/g としている。

また、ポリマー P (I) の二重結合当量が小さすぎると (すなわち、ポリマー中の二重結合の密度が大きすぎると)、アルカリ現像液での現像時に、未露光部や低露光部が溶解しにくくなる傾向があり、現像時に残膜が発生しがちとなる。また、二重結合当量が小さすぎると、架橋により分子量が過度に増大し、溶解性の過度な低下などが懸念される。よって、本実施形態では、二重結合当量の下限値を 100 g/mol としている。

【0084】

本実施形態のポリマー P (I) は、上記構成を備えることにより、そのアルカリ溶解速度を、 300 nm/s 以上とすることができ、好ましくは、 360 nm/s 以上とすることができ、より好ましくは、 600 nm/s 以上、特により好ましくは、 800 nm/s 以上である。上限値は特に限定されないが、例えば 2000 nm/s 以下であり得る。なお、本願明細書中、アルカリ溶解速度は、以下の条件で測定した場合の値である。

(アルカリ溶解速度の測定方法) ポリマー P (I) をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (P G M E A) に溶解させて、固形分濃度 30 質量% の溶液を作製する。次いで、得られたポリマー溶液をウエハー上にスピンコートし、P G M E A を乾燥させ、温度 100°C で 2 分間プリベークすることで、膜厚 $2 \mu\text{m} \pm 0.2$ の樹脂膜を作製する。この樹脂膜を、ウエハーごと、温度 23°C の 2.0 質量% 炭酸ナトリウム水溶液に浸漬する。浸漬したウエハーを目視で観察して樹脂膜が溶解して干渉模様が見えなくなるまでの時間を測定し、浸漬前の膜厚 ($2 \mu\text{m} \pm 0.2$) を、その時間で除することで、アルカリ溶解速度 ($\mu\text{m/秒}$) を算出する。

【0085】

ポリマー P (I) の酸価および/または二重結合当量を調整することで、より一層高いレベルで感度と現像性を両立させることができる。

【0086】

ポリマー P (I) の酸価および二重結合当量は、スペクトル測定などにより求めることができる。例えば、以下のような手順で求めることができる (より具体的には実施例を参照されたい)。

(1) ポリマーの $^1\text{H-NMR}$ チャートから、カルボキシ基の水素原子や、重合性炭素-炭素二重結合近傍の水素原子に対応するピークの面積 (積分値) を求める。

(2) (1) で求めた面積を、標準物質に由来するピークの面積から、カルボキシ基の量

10

20

30

40

50

および炭素－炭素二重結合の量を求める。

(3) (2) で求めたカルボキシ基の量を、酸価 (mg KOH/g) に換算する。また、(2) で求めた重合性炭素－炭素二重結合の量を、二重結合当量 (g/mol) に換算する。

【0087】

ポリマー P (I) の酸価および二重結合当量は、ポリマー P (I) に導入される構造単位の比率、特に式 (1) または式 (2) で表される構造単位に含まれる (メタ) アクリロイル基が有する重合性炭素－炭素二重結合の数を適切に設計することで、所望の値に調整することができる。

【0088】

本実施形態のポリマー P (I) 中に含まれる各構造単位の含有量 (比率) は、ポリマー合成時の原料の仕込み量 (モル量)、合成後に残存する原料の量、各種スペクトルのピーク面積 (例えば、 $^1\text{H-NMR}$ のピーク面積) などから推定／算出することができる。

【0089】

本実施形態のポリマー P (I) は、式 (CA) で表される構造単位を含むことにより、 110°C 以下の低い軟化点を有する。ポリマー P (I) の軟化点は、好ましくは、 100°C 以下であり、より好ましくは、 90°C 以下である。また本実施形態のポリマー P (I) は、式 (CA) で表される構造単位を含むことにより、 130°C 以下の低い溶融点を有する。ポリマー P (I) の溶融点は、好ましくは、 120°C 以下であり、より好ましくは、 110°C 以下である。

なお、本願明細書中、ポリマーの軟化点、溶融点は、以下の条件で測定した場合の値である。

(軟化点の測定方法)

測定対象のポリマー 0.1～1.0 mg を、アルミニウム製サンプルパンに入れ、窒素雰囲気下、示差熱分析装置 (株式会社日立ハイテクサイエンス社製、「EXSTAR TMA/SS6100」) を用いて軟化点を測定した。測定モードは圧縮、荷重は 30 mN とし、 30°C から 200°C の範囲で、 3°C/分 の昇温速度で昇温した。試料が加温により軟化すると、試料が変形し、変位量 (μm) として検出され、低温側の変位のない直線部分の延長、もしくは変位速度の最少部分の接線と、変位速度の最大部分の接線の交点を軟化点とした。

(溶融点の測定方法)

測定対象のポリマー 1～2 mg を、アルミニウム製サンプルパンに入れ、窒素雰囲気下、示差熱分析装置 (株式会社日立ハイテクノロジーズ社製、「STA7200RV」) を用いて、画像観察しながら、 30°C から、 10°C/分 の昇温速度で昇温した。試料の溶融が始まる温度を目視で確認し、溶融点とした。

【0090】

(ポリマー P (I) の製造方法)

ポリマー P (I) は、任意の方法により製造 (合成) することができる。代表的には、ポリマー P (I) は、以下の工程 a I、工程 a II、および工程 a III により製造することができる。

工程 a I：式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、および式 (MA) で表される構造単位を含む原料ポリマーを準備する工程；

工程 a II：工程 a I で得られた原料ポリマーと、ヒドロキシ基および 2 つ以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (多官能 (メタ) アクリル化合物)、および／またはヒドロキシ基および 1 つの (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (単官能 (メタ) アクリル化合物) とを、塩基性触媒の存在下で反応させて、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、ならびに式 (1) で表される構造単位および／または式 (2) で表される構造単位を含み、場合によりさらに式 (MA) で表される構造単位を含むポリマー P (I) (「ポリマー前駆体 (a)」と称する場合がある) を調製する工程。

【0091】

ポリマー P (I) (ポリマー前駆体 (a)) が、式 (3) で表される構造単位をさらに含む場合、以下の工程 a I I I - i が実施される。

工程 a I I I - i : 工程 a I I において、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、式 (1) で表される構造単位および／または式 (2) で表される構造単位、および式 (MA) で表される構造単位を含むポリマー前駆体 (a) (上記工程 a I I におけるポリマー P (I) に相当) を調製し、その後、当該ポリマー前駆体を、塩基触媒の存在下、水で処理して、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、式 (3) で表される構造単位、ならびに式 (1) で表される構造単位および／または式 (2) で表される構造単位場合によりさらに式 (MA) で表される構造単位を含むポリマー P (I) (「ポリマー前駆体 (b)」と称する場合がある) を得る工程。

10

【0092】

ポリマー P (I) が、式 (1-1) で表される構造単位をさらに含む場合、以下の工程 a I I I - i i が実施される。

工程 a I I I - i i : 工程 a I I において得られた、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、式 (1) で表される構造単位および／または式 (2) で表される構造単位、および式 (MA) で表される構造単位を含むポリマー前駆体 (a) (上記工程 a I I におけるポリマー P (I) に相当) を調製し、当該ポリマー前駆体 (a) を、触媒の存在下、エポキシ基含有 (メタ) アクリル化合物と反応させて、ポリマー P (I) を調製する工程。ここで、工程 a I I、続く工程 a I I I - i i を経由して得られるポリマー P (I) は、式 (8) および／または式 (9) で表される構造単位を含み得る。

20

【0093】

工程 a I I I - i と工程 a I I I - i i は、いずれか一方を実施してもよい。両方を実施する場合は、工程 a I I I - i の後に工程 a I I I - i i を実施することが好ましい。工程 a I I I - i の後に工程 a I I I - i i を実施する場合は、当該工程 a I I I - i i は、工程 a I I I - i で得られたポリマー前駆体 (b) を、触媒の存在下、エポキシ基含有 (メタ) アクリル化合物と反応させて、式 (8) および／または式 (9) で表される構造単位、式 (5) で表される構造単位、および式 (6) で表される構造単位を含み得るポリマー P (I) を調製する工程となる。

【0094】

工程 a I I において、多官能 (メタ) アクリル化合物と単官能 (メタ) アクリル化合物の両方が用いられる場合、まず多官能 (メタ) アクリル化合物を、工程 a I で得られた原料ポリマーと反応させ、得られた反応混合物に、単官能 (メタ) アクリル化合物を反応させることが好ましい。

30

【0095】

以下、各工程について説明する。

(工程 a I)

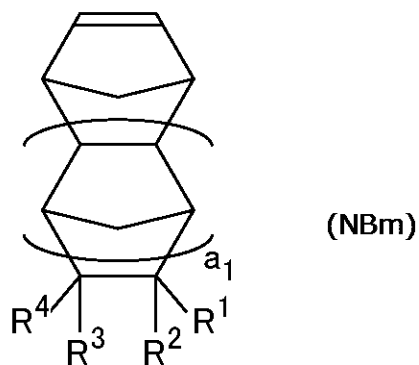
工程 a I における、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、および式 (MA) で表される構造単位を含む原料ポリマーを準備する工程は、式 (NBm) で表されるモノマーと、式 (CAm) で表されるモノマーと、式 (MAm) で表されるモノマーとを含むモノマー組成物を重合 (付加重合) することで実施することができる。ここで、式 (NBm) における R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 ならびに a_1 の定義は、式 (NB) のものと同様である。また、式 (CAm) における R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} の定義は、式 (CA) におけるものと同様である。また、式 (MAm) における R^{21} および R^{22} の定義は、式 (MA) におけるものと同様である。

40

【0096】

50

【化 3 3】



10

【0097】

式 (NBm) で表されるモノマーとしては、例えば、ノルボルネン、ビシクロ [2.2.1] -ヘプト-2-エン (慣用名：2-ノルボルネン)、5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、5-ブチル-2-ノルボルネン、5-ヘキシル-2-ノルボルネン、5-デシル-2-ノルボルネン、5-アリル-2-ノルボルネン、5-(2-プロペニル)-2-ノルボルネン、5-(1-メチル-4-ペンテニル)-2-ノルボルネン、5-エチニル-2-ノルボルネン、5-ベンジル-2-ノルボルネン、5-フェネチル-2-ノルボルネン、2-アセチル-5-ノルボルネン、5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。重合の際、式 (NBm) で表されるモノマーは、1種のみ用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0098】

【化 3 4】



30

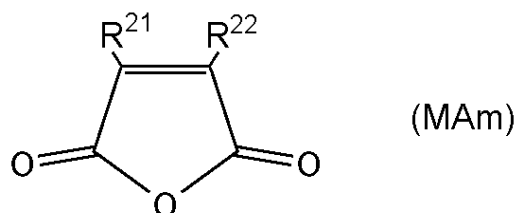
【0099】

式 (CAm) で表されるモノマーとしてのカルボン酸含有アルケンにおいて、二重結合に関する立体配置は、シス型またはトランス型のいずれでもよい。式 (CAm) で表されるカルボン酸含有アルケンの例としては、3-ブテン酸、4-ペンテン酸、7-オクテン酸、9-デセン酸、10-ウンデセン酸、11-ドデセン酸、22-トリコセン酸等の末端二重結合を有する直鎖状のカルボン酸含有アルケン；3-ヘキセン酸、2-ペンテン酸、3-ペンテン酸、4-メチル-2-ペンテン酸、13-ドコセン酸、オレイン酸等の直鎖状カルボン酸含有アルケン；2-メチル-4-ペンテン酸、2,2-ジメチル-4-ペンテン酸等の末端二重結合を有する分枝鎖状のカルボン酸含有アルケンが挙げられる。

40

【0100】

【化 3 5】



50

【0101】

重合の方法については限定されないが、ラジカル重合開始剤を用いたラジカル重合が好ましい。重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物などを使用できる。

アゾ化合物として具体的には、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）、ジメチル2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサンカルボニトリル）（ABCN）などを挙げることができる。

有機過酸化物としては、例えば、過酸化水素、ジ-tert-ブチルパーオキサイド（DTBP）、過酸化ベンゾイル（ベンゾイルパーオキサイド、BPO）および、メチルエチルケトンパーオキサイド（MEKP）などを挙げることができる。

重合開始剤については、1種のみを用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0102】

重合反応に用いる溶媒としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、トルエン、メチルエチルケトン等の有機溶剤を用いることができる。重合溶媒は単独溶剤でも混合溶剤でもよい。

【0103】

原料ポリマーの合成は、式（NBm）で表されるモノマー、式（CAm）で表されるモノマー、式（MAm）で表されるモノマー、および重合開始剤を溶媒に溶解させて、反応容器に仕込み、その後、加熱して、付加重合を進行させることにより実施される。加熱温度は例えば50～80℃であり、加熱時間は例えば5～20時間である。

20

反応容器に仕込む際の、式（NBm）で表されるモノマーと式（CAm）で表されるモノマーとの合計量（NBm+CAm）と、式（MAm）で表されるモノマーのモル比は、 $(NBm+CAm) : (MAm) = 0.5 : 1 \sim 1 : 0.5$ であることが好ましい。分子構造制御の観点から、モル比は1 : 1であることが好ましい。式（CAm）で表されるモノマーと式（NBm）で表されるモノマーとのモル比は、 $(CAm) : (NBm) = 0.5 : 9.5 \sim 5 : 5$ であることが好ましく、 $1 : 9 \sim 4 : 6$ であることがより好ましい。

このような工程により、「原料ポリマー」を得ることができる。

なお、原料ポリマーは、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、周期共重合体などのいずれであってもよい。典型的にはランダム共重合体または交互共重合体である。なお、一般に、無水マレイン酸は交互共重合性が強いモノマーとして知られている。

30

【0104】

なお、原料ポリマーの合成後に、未反応モノマー、オリゴマー、残存する重合開始剤などの低分子量成分を除去する工程を行ってもよい。

具体的には、合成された原料ポリマーと低分子量成分とが含まれた有機相を濃縮し、その後、テトラヒドロフラン（THF）などの有機溶媒と混合して溶液を得る。そして、この溶液を、メタノールなどの貧溶媒と混合し、モノマーを沈殿させる。この沈殿物を濾取して乾燥させることで、原料ポリマーの純度を上げることができる。

【0105】

（工程aII）

40

工程aIIでは、工程aIで得られた原料ポリマーと、多官能（メタ）アクリル化合物および／または単官能（メタ）アクリル化合物とを、塩基性触媒の存在下で反応させることで、原料ポリマーに含まれる式（MA）で表される構造単位の一部が開環し、式（1）で表される構造単位および／または式（2）で表される構造単位が形成されて、式（NB）で表される構造単位、式（CA）で表される構造単位、ならびに式（1）で表される構造単位および／または式（2）で表される構造単位を含み、場合により式（MA）で表される構造単位を含むポリマー前駆体得られる。ここで得られるポリマー前駆体は、本実施形態のポリマーP（I）として使用することができるが、説明の便宜上、ポリマー前駆体と称する。

【0106】

50

より具体的には、まず、原料ポリマーを適当な有機溶剤に溶解させた溶液を準備する。有機溶媒としては、メチルエチルケトン（MEK）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、N-メチルピロリドン（NMP）、テトラヒドロフラン（THF）などの単独溶剤または混合溶剤を用いることができるが、これらのみには限定されず、有機化合物や高分子の合成で用いられる種々の有機溶剤を用いることができる。

【0107】

式（NB）で表される構造単位、式（CA）で表される構造単位、ならびに式（1）で表される構造単位および式（2）で表される構造単位の両方を含むポリマー前駆体を得る場合、次に、上記の溶液に、多官能（メタ）アクリル化合物を加える。さらに、塩基性触媒を加える。そして溶液を適切に混合して均一な溶液として、少なくとも式（NB）の構造単位、式（CA）の構造単位、および式（1）の構造単位を含むポリマー前駆体を得る（工程aII-i）。

10

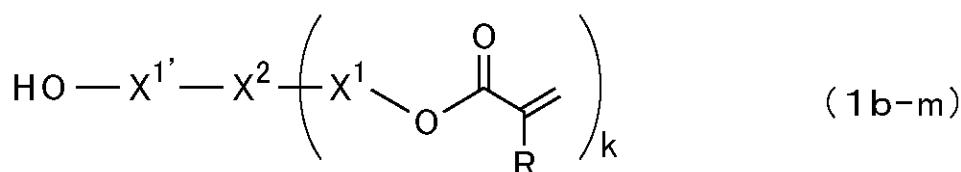
【0108】

ここで用いることができる多官能（メタ）アクリル化合物としては、例えば式（1b-m）で表される化合物、式（1c-m）で表される化合物、および式（1d-m）で表される化合物が挙げられる。式（1b-m）におけるk、R、X¹、X^{1'}およびX²の定義および具体的態様は、上述の式（1b）におけるものと同様である。また式（1c-m）におけるk、R、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵およびX⁶の定義および具体的態様は、上述の式（1c）におけるものと同様である。式（1d-m）におけるnおよびRは、上記の式（1d）におけるものと同様である。

20

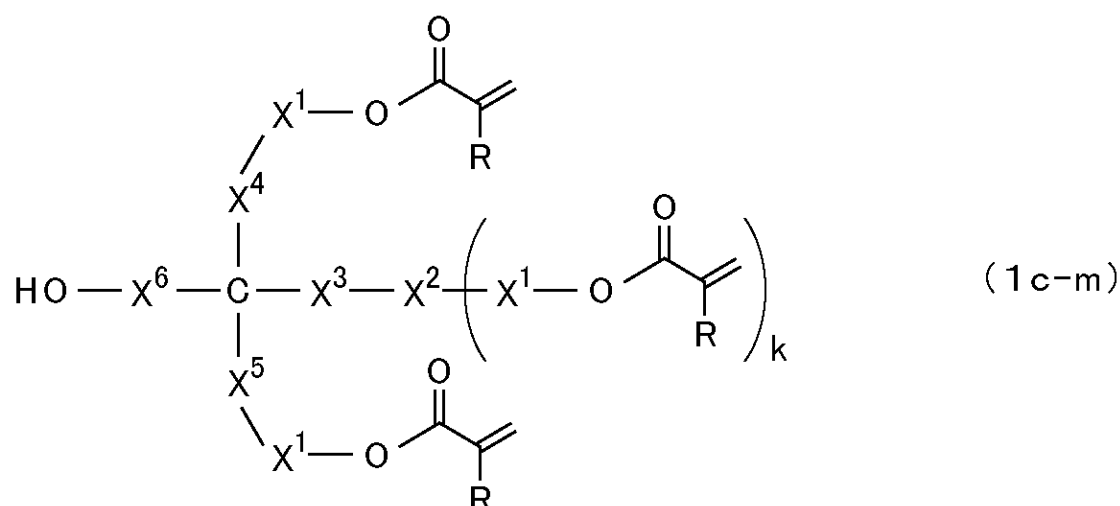
【0109】

【化36】



【0110】

【化37】

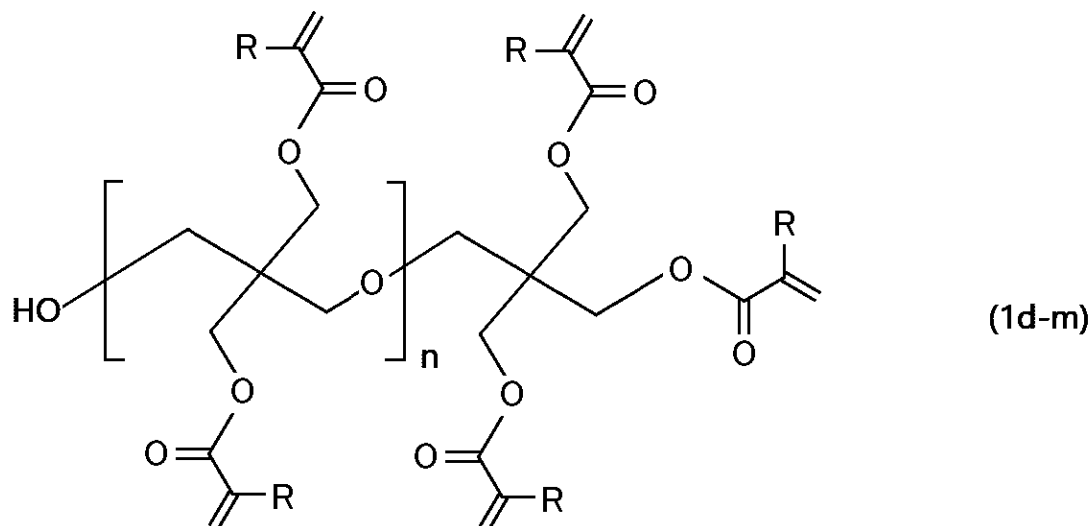


40

【0111】

50

【化 3 8】



10

【0112】

次いで、工程 a I I - i で得られたポリマーに、単官能（メタ）アクリル化合物を、塩基性触媒の存在下で反応させることで、式（NB）の構造単位、式（CA）の構造単位、式（1）の構造単位、および式（2）の構造単位を含むポリマー前駆体を得ることができる（工程 a I I - i i）。

20

【0113】

塩基性触媒としては、有機合成の分野で公知のアミン化合物や含窒素複素環化合物等を適宜用いることができる。例えば、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジンなどのアミン化合物または含窒素複素環化合物を触媒として用いることができる。塩基性触媒の使用量は、例えば、原料ポリマー100質量部に対し、10～60質量部程度とすることができる。なお、塩基性触媒を過剰に用いると、中和に必要な酸の量が多くなり、精製が煩雑になる等の可能性があることに留意する。

【0114】

上記溶液を、好ましくは60～80℃で、3～9時間程度加熱することで、原料ポリマー中に含まれる式（MA）の構造単位の開環／式（1）の構造単位の形成がなされる。

30

【0115】

なお、例えば、上記の加熱の途中に、ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリル化合物を反応系中に追添することで、原料ポリマー中に含まれる式（MA）の構造単位の開環／式（2）の構造単位の形成がなされ、式（2）で表される構造単位を有するポリマーP（I）が生成される。

【0116】

反応の立体障害などの点から、ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリル化合物のほうが、ヒドロキシ基を有する多官能（メタ）アクリル化合物よりも、原料ポリマーと反応しやすい傾向にある。よって、式（2）の構造単位を有するポリマー前駆体を調製する場合には、ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリル化合物を最初から反応系中には仕込まず、反応系中に追添することが好ましい。

40

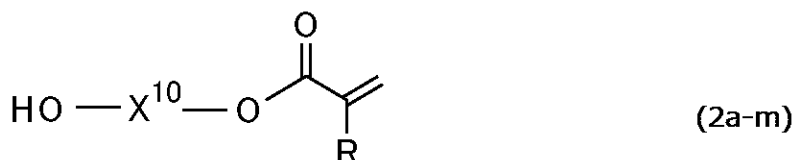
ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリル化合物としては、例えば以下式（2a-m）で表される化合物が挙げられる。

式（2a-m）において、X¹⁰およびRの定義については式（2a）におけるものと同様である。

【0117】

50

【化 3 9】



【0118】

式(2a-m)で表される化合物の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(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、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ(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-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシエチル-フタル酸などを挙げることができる。

10

【0119】

式(NB)で表される構造単位、式(CA)で表される構造単位、ならびに式(1)で表される構造単位および式(2)で表される構造単位のいずれか一方を含むポリマー前駆体を得る場合、工程(I)の後、工程aIII-i、工程aIII-iiいずれか一方のみを実施すればよい。

20

【0120】

(工程aIII-i)

工程aIII-iを実施する場合、工程aIIで得られたポリマー前駆体を、塩基性触媒の存在下、水で処理する工程が用いられる。工程aIII-iにより、工程aIIで得られたポリマー前駆体に含まれる式(MA)で表される構造単位が開環し、式(3)で表される構造単位が形成されて、式(NB)で表される構造単位、式(CA)で表される構造単位、式(1)で表される構造単位および／または式(2)で表される構造単位、ならびに式(3)で表される構造単位を含むポリマーP(I)を製造することができる。式(MA)で表される構造単位の一部が開環し、式(MA)の構造単位の一部が開環せずに残る場合には、ポリマーP(I)は、式(MA)で表される構造単位をさらに含む。

30

【0121】

工程aIII-iで使用される塩基性触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアミノピリジンなどのアミン化合物または含窒素複素環化合物が挙げられる。

【0122】

工程aIII-iでは、工程aIIで得られたポリマー前駆体を含む反応系に、水を添加し、得られた反応溶液を、好ましくは60~80℃で、0.25~6時間程度加熱することで、このポリマーに含まれる式(MA)の構造単位が開環して、式(3)で表される構造単位が生成する。塩基性触媒は、工程aIIで得られた反応系に残存している触媒をそのまま使用することができる。そのため、工程aIII-iは、工程aIIで得られた反応混合物に対して何ら後処理を行うことなく、インサイチュで、この反応混合物に水を追添することにより実施することが好ましい。

40

【0123】

以上の工程により本実施形態のポリマーP(I)を得ることができるが、本発明の効果の観点から、所望のポリマー以外の不要な成分の除去などのため、更に以下の工程を適宜行うこともできる。

【0124】

まず、上記で、有機溶剤で希釈し、また、酸(例えばギ酸など)を加えた反応溶液を、分液漏斗で少なくとも3分間激しく攪拌する。これを30分以上静止して、有機相と水相に分け、水相を除去する。このようにしてポリマーの有機溶液を得る。

【0125】

得られたポリマーP(I)の有機溶液を再沈殿法、もしくは液液抽出法を用いて精製す

50

る。再沈殿法では得られたポリマー P (I) の有機溶液を、過剰量のトルエン、もしくは水に加えてポリマーを再沈殿させる。また、再沈殿により得られたポリマー粉末をさらに数回トルエン、もしくは水で洗浄する。

さらに、ギ酸や塩基性触媒の除去のため、得られたポリマー粉末を、イオン交換水で洗浄する操作を数回 (1 ~ 3 回程度) 繰り返す。

イオン交換水で洗浄後のポリマー粉末を、例えば 30 ~ 60 °C で 16 時間以上乾燥させることで、高純度のポリマーを得ることができる。

液液抽出法では得られたポリマー P (I) の有機溶液に水もしくは水とメタノール、2-プロパノール、1-ブタノールのようなアルコールの混合溶媒を加え、分液漏斗で少なくとも 3 分間激しく攪拌する。これを 30 分以上静止して、有機相と水相に分け、水相を除去する。さらに水相除去後のポリマーの有機溶液に水もしくは水とアルコールの混合溶媒を加え、分液漏斗で少なくとも 3 分間激しく攪拌する。これを 30 分以上静止して、有機相と水相に分け、水相を除去する。このようにしてポリマーの有機溶液を得る。必要に応じて、水もしくは水とアルコールの混合溶媒の添加と水相除去の工程をさらに行っても良い。

得られたポリマー P (I) の有機溶液をロータリーエバポレーターにより減圧化で加熱することで、濃縮した後、最終溶剤 (PGMEA 等) を加え希釈する操作を繰り返すことで、最終溶剤に溶解したポリマー溶液を得ることができる。加えて、溶媒置換後にさらに再沈殿法により精製を行っても良い。

【0126】

また、ポリマー溶液はポリマー P (I) を合成する際に用いた多官能 (メタ) アクリル化合物および／または単官能 (メタ) アクリル化合物を含んでいてもよい。ポリマー溶液がこれらの (メタ) アクリル化合物を含む場合、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) チャートにおける多官能 (メタ) アクリル化合物に由来するピーク面積が、ポリマー P のピーク面積に対し、例えば、3 ~ 50 % となる量であり、特に 4 ~ 30 % となる量であることが好ましく、さらに 5 ~ 20 % となる量であることが特に好ましく、単官能 (メタ) アクリル化合物に由来するピーク面積が、ポリマー P のピーク面積に対し、例えば 0.2 ~ 30 % となる量であり、特に 0.5 ~ 20 % となる量であることが好ましく、さらに 0.7 ~ 10 % となる量であることが特に好ましい。これにより、このポリマー溶液を含む感光性樹脂組成物は、良好なアルカリ可溶性を有するとともに、フォトリソグラフィーにおける良好な感度を有する。

【0127】

(工程 a I I I - i i)

工程 a I I I - i i では、工程 a I I で得られたポリマー (ポリマー前駆体 (a))、または工程 a I I I - i で得られたポリマー (ポリマー前駆体 (b)) を、触媒の存在下、エポキシ基含有 (メタ) アクリル化合物と反応させることにより、ポリマー前駆体 (a) または (b) のカルボキシル基と、前記エポキシ基含有 (メタ) アクリル化合物のエポキシ基との反応により、式 (1-1) で表される構造単位が形成されて、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、式 (1) で表される構造単位および／または式 (2) で表される構造単位、ならびに式 (1-1) で表される構造単位を含むポリマー P (I) を製造することができる。式 (MA) で表される構造単位の一部が開環し、式 (MA) の構造単位の一部が開環せずに残る場合には、ポリマー P (I) は、式 (MA) で表される構造単位をさらに含む。

【0128】

工程 a I I I - i i は、工程 a I I I - i で得られたポリマー前駆体 (b) を含む反応系に、エポキシ基含有 (メタ) アクリル化合物を追添することにより実施することが好ましい。

【0129】

ポリマー前駆体 (a) または (b) と、エポキシ基含有 (メタ) アクリル化合物との反応は、塩基性触媒の存在下で進行する。塩基性触媒は、工程 a I I で得られた反応系に残

存している触媒をそのまま使用することができる。そのため、工程 a I I I - i i は、工程 a I I で得られたポリマー前駆体を含む反応混合物からポリマー前駆体を単離精製したり、当該混合物中に含まれる塩基性触媒を中和したりすることなく、インサイチュで、工程 a I I で得られたポリマー前駆体を含む反応混合物にエポキシ基含有（メタ）アクリル化合物を追添することにより実施することが好ましい。

【0130】

具体的には、ポリマー前駆体を含む反応混合物にエポキシ基含有（メタ）アクリル化合物を追添して得られる反応溶液を、好ましくは60～80℃で、1～9時間程度加熱することで、ポリマー前駆体のカルボキシル基とエポキシ基含有（メタ）アクリル化合物のエポキシ基との反応により、式（1-1）で表される構造単位が形成され、ポリマー P（I）が生成する。

10

【0131】

エポキシ基含有（メタ）アクリル化合物としては、メタクリル酸グリシジル（GMA）、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジリエーテル（4HBAGE）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート、アクリル酸グリシジル等を挙げることができ、これから選択される1種または2種以上を用いることができる。

【0132】

エポキシ基含有（メタ）アクリル化合物の添加量は、ポリマー前駆体のカルボキシル基1モルに対して0.1～3.0モルであることが望ましい。

20

【0133】

ポリマー P（I）が、ポリマー前駆体（a）を経由して得られるポリマーである場合、ポリマー P（I）は、式（NB）で表される構造単位、式（CA）で表される構造単位、式（8）で表される構造単位、式（9）で表される構造単位、式（1）で表される構造単位、式（2）で表される構造単位、および式（MA）で表される構造単位を含む。

【0134】

ポリマー P が、ポリマー前駆体（b）を経由して得られるポリマーである場合、ポリマー P は、式（NB）で表される構造単位、式（NC）で表される構造単位、式（8）で表される構造単位、式（9）で表される構造単位、式（5）で表される構造単位、式（6）で表される構造単位、式（1）で表される構造単位、式（2）で表される構造単位、式（3）で表される構造単位、および式（MA）で表される構造単位を含む。

30

【0135】

工程 a I I I - i i の後、所望のポリマー P（I）以外の不要な成分の除去などのため、更に以下の工程を適宜行うことが好ましい。

【0136】

まず、上記で、有機溶剤で希釈し、また、酸（例えば、ギ酸、クエン酸など）を加えた反応溶液を、分液漏斗で少なくとも3分間激しく攪拌する。これを30分以上静止して、有機相と水相に分け、水相を除去する。このようにしてポリマー P（I）の有機溶液を得る。

【0137】

得られたポリマー P（I）の有機溶液に、過剰量のトルエンを加えてポリマー P（I）を再沈殿させる。また、再沈殿により得られたポリマー粉末をさらに数回（例えば、2回）、トルエンで洗浄する。

40

さらに、酸や塩基性触媒の除去のため、得られたポリマー粉末を、イオン交換水で洗浄する操作を数回（例えば、3回）繰り返す。

イオン交換水で洗浄後のポリマー粉末を、例えば30～60℃で16時間以上乾燥させることで、高純度の本実施形態のポリマー P（I）を得ることができる。

【0138】

〔第二の実施形態〕

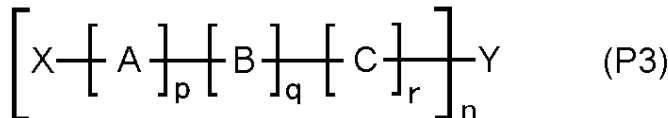
（ポリマー P（II））

50

本発明の第二の実施形態におけるポリマー（本明細書中、「ポリマー P（II）」と称する）は、（式（NB）で表される構造単位、式（CA）で表される構造単位、式（1）で表される構造単位および／または式（2）で表される構造単位を含むとともに、式（P3）で表される構造を有する。ポリマー P（II）は、式（P3）中、「Y」として表される、単官能または2官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数1～30の1～6価の有機基に、典型的には構造単位A、構造単位B、および構造単位Cから構成されるポリマー鎖が結合した構造を有する。この単官能または2官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数1～30の1～6価の有機基は、代表的には、1～6個のチオエーテル基を含有する炭素数1～30の有機基である。

【0139】

【化40】



【0140】

式（P3）において、

nは、1～6の整数であり、

p、q、およびrは、n個の[]内のポリマー鎖毎に含まれる構造単位A、B、およびCのモル含有率を示し、

p、q、およびrは、n個の[]内のポリマー鎖毎に同一でも異なっていてもよく、

p + q + r = 1であり、pは0以上であり、qは0以上であり、rは0以上であり、

当該ポリマーに含まれる各構造単位A、B、およびCのモル含有率を、それぞれ、p^t、q^t、およびr^tとすると、p^t + q^t + r^t = 1であり、

p^tは0より大きく、好ましくは、0.25～0.75であり、より好ましくは、0.3～0.65であり、より好ましくは、0.35～0.60である。

q^tは0より大きく、好ましくは、0.10～0.6であり、より好ましくは、0.2～0.50であり、より好ましくは、0.25～0.45である。

r^tは0より大きく、好ましくは、0.03～0.3であり、より好ましくは、0.04～0.28であり、特に好ましくは0.05～0.25である。

p、qまたはrは、n個の[]内の構造単位毎に同一でも異なっていてもよい。

Xは、水素または炭素数1以上30以下の有機基である。

Yは、単官能または2官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数1～30の1～6価の有機基である。

Aは、式（NB）で表される構造単位である。

Bは、式（1）で表される構造単位、および式（2）で表される構造単位から選択される少なくとも1つの構造単位を表す。

Cは、式（CA）で表される構造単位を表す。

複数存在するA同士、B同士、C同士は同一であっても異なっていてもよい。

【0141】

式（P3）で表されるポリマー P（II）は、構造単位Bとして、上記式（1-1）で表される構造単位を含んでもよい。

式（P3）で表されるポリマー P（II）は、構造単位Bとして、上記式（3）で表される構造単位を含んでもよい。

式（P3）で表されるポリマー P（II）は、構造単位Bとして、上記式（8）で表される構造単位、および上記式（9）で表される構造単位から選択される少なくとも1つを含んでもよい。

式（P3）で表されるポリマー P（II）は、構造単位Bとして、上記式（5）で表される構造単位を含んでもよい。

10

20

30

40

50

式 (P3) で表されるポリマー P (II) は、構造単位 B として、上記式 (6) で表される構造単位を含んでもよい。

式 (P3) で表されるポリマー P (II) は、構造単位 B として、上記式 (MA) で表される構造単位を含んでもよい。

【0142】

式 (P3) において、Y は、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 1~30 の 1~6 価の有機基 (i) (本明細書中、「有機基 (i)」と称する) である。本実施形態において、価数は、官能基数 (チオール基の数) である。すなわち、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物は、1 個または 2 個以上のチオール基を含み、有機基 (i) は当該チオール基から誘導される 1~6 個のチオエーテル基を介して [] n 内の構造単位および [] m 内の構造単位と結合する。有機基 (i) は、[] n 内の構造単位および [] m 内の構造単位との結合に関与しないチオール基を有していてもよく、ポリマー P (I) は、(n+m) の数 (結合数) が 1~6 個のそれぞれの樹脂の混合物として得ることができる。

10

炭素数 1~30 の有機基 (i) は、単官能または 2 官能以上であり、好ましくは、2 官能以上であり、より好ましくは、3 官能以上である。上限値は特に限定されないが、6 官能以下である。

炭素数 1~30 の有機基 (i) の価数は、本発明の効果の観点から、例えば、1~6 価であり、好ましくは、2~6 価であり、より好ましくは、3~6 価である。

【0143】

20

炭素数 1~30 の 1~6 価の有機基 (i) は、O、N、S、P および Si から選択される 1 以上の原子を含んでいてもよい。2~6 価の炭素数 1 以上 30 以下の有機基 (i) としては、例えば、2~6 個のチオエーテル基 ($-S-*$ (*は結合手)) を有する、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルキリデン基、アリール基、アラルキル基、アルカリル基、シクロアルキル基、アルコキシ基およびヘテロ環基が挙げられる。

【0144】

アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基が挙げられる。アルケニル基としては、例えば、アリル基、ペンテニル基、およびビニル基が挙げられる。

30

【0145】

アルキニル基としては、エチニル基が挙げられる。

アルキリデン基としては、例えば、メチリデン基、およびエチリデン基が挙げられる。アリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、フェニル基、ナフチル基、およびアントラセニル基が挙げられる。

アラルキル基としては、例えば、ベンジル基、およびフェネチル基が挙げられる。

アルカリル基としては、例えば、トリル基、キシリル基が挙げられる。

【0146】

シクロアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、およびシクロオクチル基が挙げられる。

40

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、s-ブトキシ基、イソブトキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、および n-ヘキシルオキシ基が挙げられる。

ヘテロ環基としては、例えば、エポキシ基、およびオキセタニル基が挙げられる。

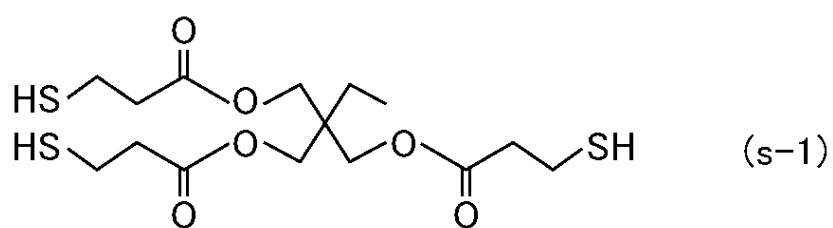
【0147】

式 (P3) 中の Y を誘導し得る単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物としては、下記化学式 (s-1) ~ (s-21) で表される化合物が挙げられる。すなわち、ポリマー P (IV) は、以下に代表される単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 1~30 の 1~6 価の有機基 (i) を含む。

50

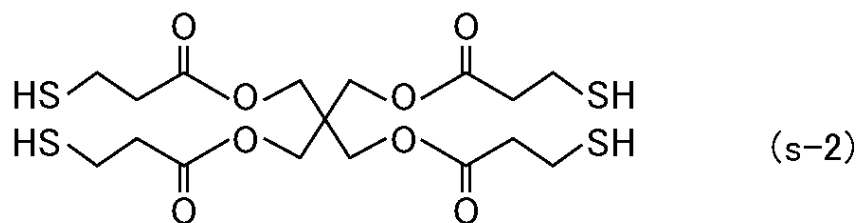
【 0 1 4 8 】

【 化 4 1 】



【 0 1 4 9 】

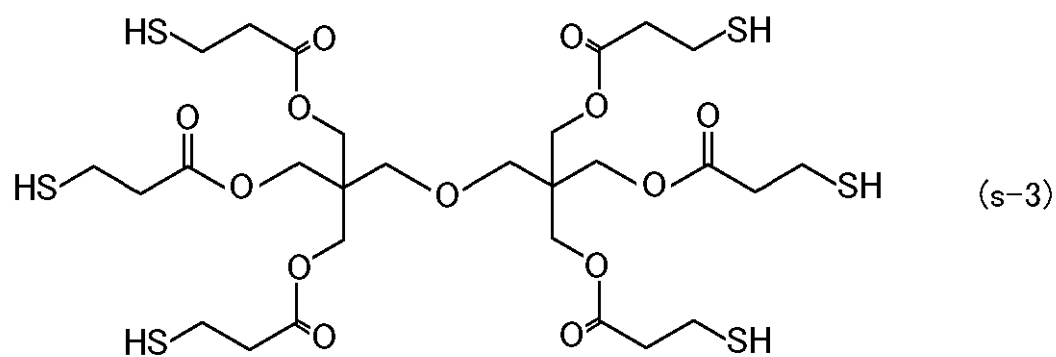
【 化 4 2 】



10

【 0 1 5 0 】

【 化 4 3 】

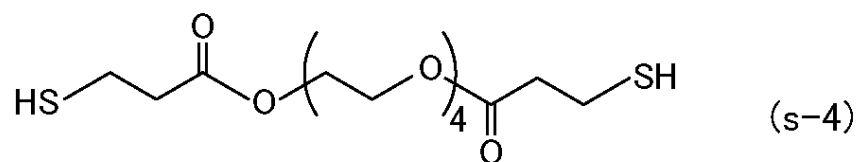


20

30

【 0 1 5 1 】

【 化 4 4 】

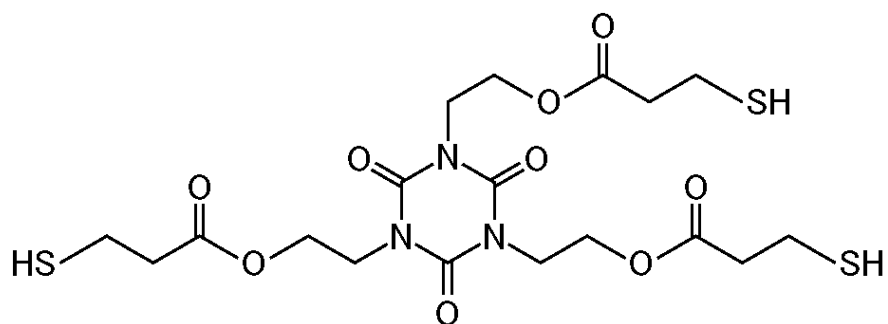


【 0 1 5 2 】

40

50

【化 4 5】

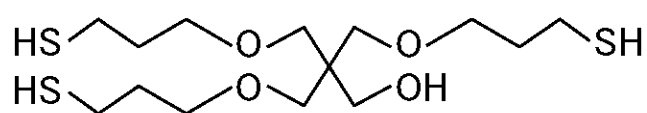


(s-5)

10

【 0 1 5 3】

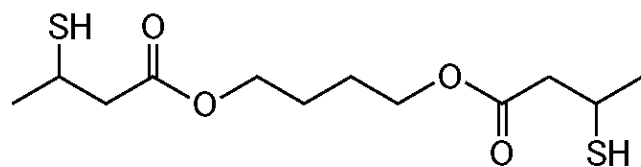
【化 4 6】



(s-6)

【 0 1 5 4】

【化 4 7】

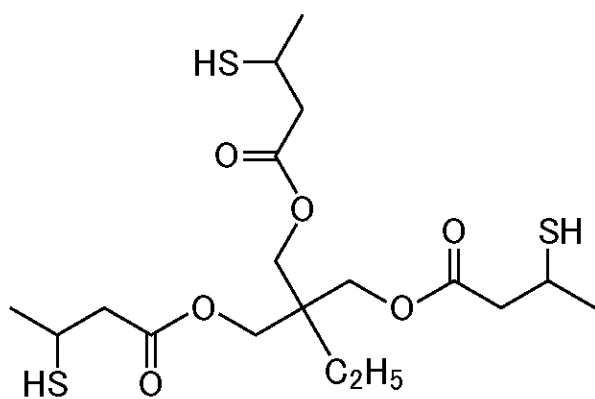


(s-7)

20

【 0 1 5 5】

【化 4 8】



(s-8)

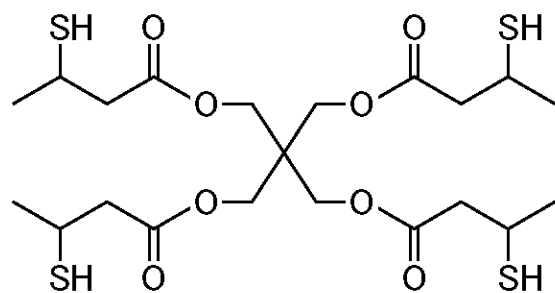
30

【 0 1 5 6】

40

50

【化 4 9】

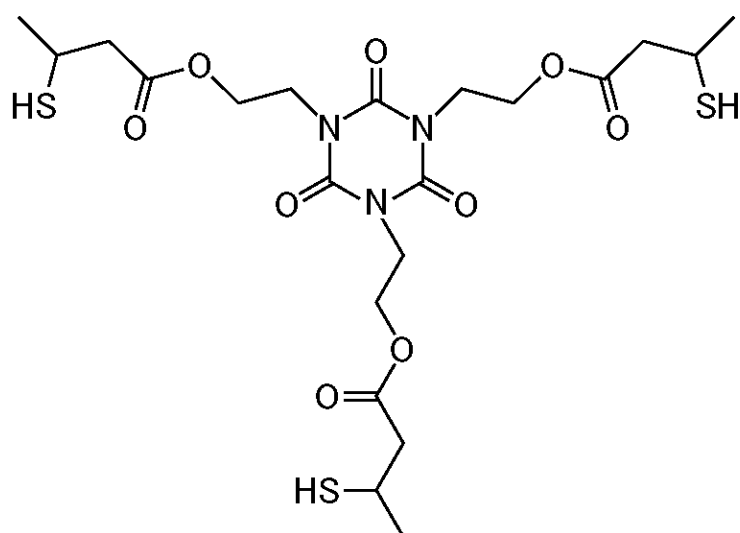


(s-9)

10

【 0 1 5 7】

【化 5 0】

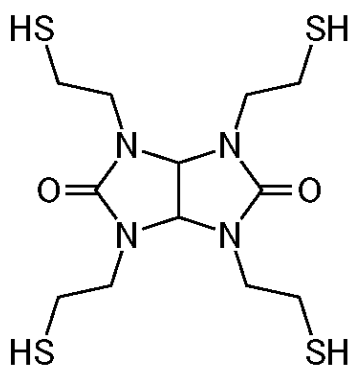


(s-10)

20

【 0 1 5 8】

【化 5 1】



(s-11)

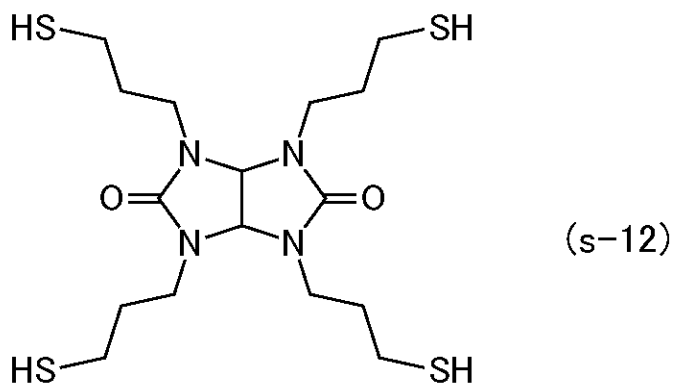
30

40

【 0 1 5 9】

50

【化 5 2】



10

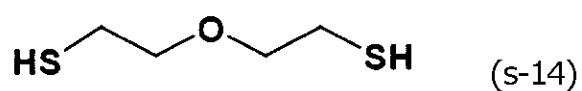
【 0 1 6 0】

【化 5 3】

 $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{SH}$ $n=2-10$ (s-13)

【 0 1 6 1】

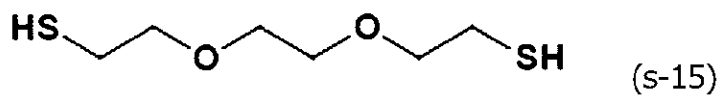
【化 5 4】



20

【 0 1 6 2】

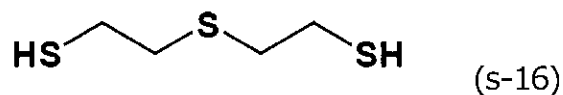
【化 5 5】



30

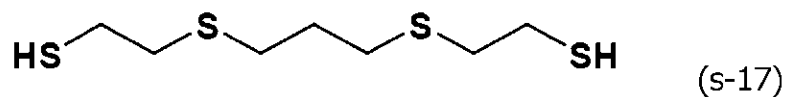
【 0 1 6 3】

【化 5 6】



【 0 1 6 4】

【化 5 7】

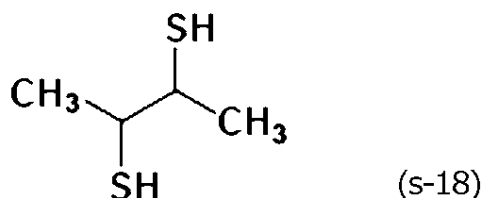


40

【 0 1 6 5】

50

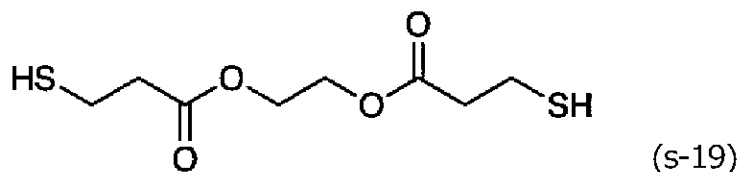
【化 5 8】



【0 1 6 6】

【化 5 9】

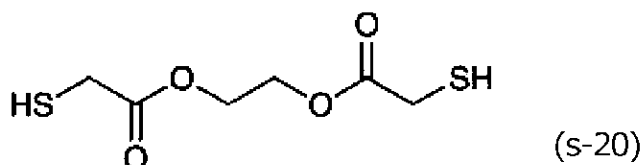
10



【0 1 6 7】

【化 6 0】

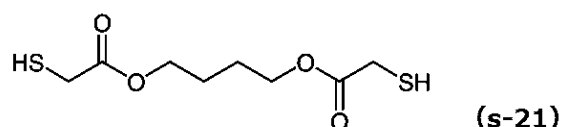
20



【0 1 6 8】

【化 6 1】

30



【0 1 6 9】

単官能または2官能以上のチオール基含有化合物は、1種を単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。中でも、一分子中に3～6のチオール基を有する、3～6官能（3～6価）のチオール基含有化合物を用いることが、他のモノマーに対する反応性が優れる点で好ましい。

本実施形態において、単官能または2官能以上の前記チオール基含有化合物は、前記化学式（s-1）～（s-21）で表される化合物の中でも、化学式（s-1）～（s-3）、（s-5）および（s-8）～（s-10）で表される化合物を含むことがより好ましく、化学式（s-1）～（s-3）、（s-5）および（s-9）で表される化合物を含むことが特に好ましい。

40

炭素数1～30の1～6価の有機基（i）は、これらのチオール基含有化合物のチオール基から誘導されたチオエテル基（-S-*（*は結合手））を末端に有し、チオエテル基を介して〔 〕n内の構造単位および〔 〕m内の構造単位と結合する。前記有機基（i）は、〔 〕n内の構造単位および〔 〕m内の構造単位との結合に関与しないチオール基を有していてもよい。

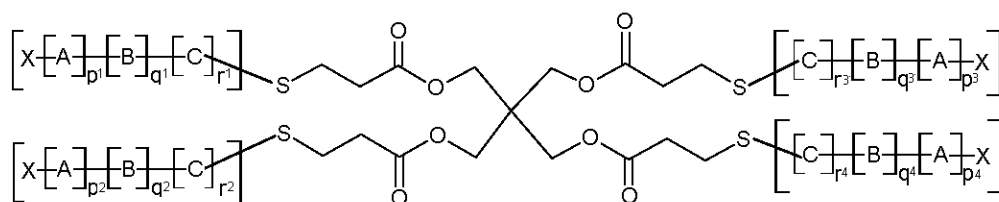
【0 1 7 0】

本実施形態のポリマーP（IV）は、単官能または2官能以上のチオール基含有化合物として上述の式（s-2）で表される4官能（4価）のチオール基含有化合物を用いた場合、例えば、以下の式（I）で表されるような構造を有することができる。

50

【 0 1 7 1 】

【 化 6 2 】



(I)

10

【 0 1 7 2 】

式 (I) 中、A、B、C、X、p、q および r は、式 (P 3) におけるものと同義である。ただし、式 (I) において説明のために、4 個の [] 内のポリマー鎖毎の p、q、および r を、それぞれ $p^1 \sim p^4$ 、 $q^1 \sim q^4$ 、 $r^1 \sim r^4$ と記載する。

式 (I) において、 $p^1 \sim p^4$ 、 $q^1 \sim q^4$ 、 $r^1 \sim r^4$ は、4 個の [] 内のポリマー鎖毎に同一でも異なってもよく、 $p^1 + q^1 + r^1 = 1$ 、 $p^2 + q^2 + r^2 = 1$ 、 $p^3 + q^3 + r^3 = 1$ 、 $p^4 + q^4 + r^4 = 1$ である。

式 (I) で表されるポリマーに含まれる各構造単位 A、B、および C のモル含有率を、それぞれ、 p^t 、 q^t 、および r^t とすると、 $p^t = p^1 + p^2 + p^3 + p^4$ 、 $q^t = q^1 + q^2 + q^3 + q^4$ 、 $r^t = r^1 + r^2 + r^3 + r^4$ である。

20

【 0 1 7 3 】

式 (I) において、A、B および C の結合順序は特に限定されず、A、B および C のいずれがチオエーテル基と結合していてもよい。また、式 (I) においては、化学式 (s-2) で表される化合物の 4 つのメルカプト基から誘導されたチオエーテル基を介して 4 個の [] 内の構造単位と結合している例によって示したが、4 つのメルカプト基から誘導されたチオエーテル基に [] 内の構造単位が 1 ~ 3 個結合し、残りのチオエーテル基に [] 内の構造単位とは異なる有機基が結合した構造であってもよい。本実施形態においては、ポリマー P は、[] 内の構造が 1 ~ 4 個結合している化合物を少なくとも 1 つ含む混合物として得ることができる。

30

【 0 1 7 4 】

ポリマー P (II) の重量平均分子量 Mw、分散度 (重量平均分子量 Mw / 数平均分子量 Mn)、ガラス転移温度、軟化点、溶融点、酸価、二重結合当量、およびアルカリ溶解速度等の物性は、上述のポリマー P (I) の物性と同様である。

【 0 1 7 5 】

(ポリマー P (II) の製造方法)

ポリマー P (II) の製造方法について説明する。

ポリマー P (II) は、任意の方法により製造 (合成) することができる。代表的には、ポリマー P (II) は、以下の工、工程 b II、および工程 b III により製造することができる。

40

工程 b I：式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、式 (MA) で表される構造単位、および炭素数 1 ~ 30 の 1 ~ 6 価の有機基 (i) を含む原料ポリマーを準備する工程；

工程 b II：工程 b I で得られた原料ポリマーと、ヒドロキシ基および 2 つ以上の (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (多官能 (メタ) アクリル化合物)、および / またはヒドロキシ基および 1 つの (メタ) アクリロイル基を有する化合物 (単官能 (メタ) アクリル化合物) とを、塩基性触媒の存在下で反応させて、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、炭素数 1 ~ 30 の 1 ~ 6 価の有機基 (i)、ならびに式 (1) で表される構造単位および / または式 (2) で表される構造単位を含み、場合によりさらに式 (MA) で表される構造単位を含むポリマー P (II) を調製する工程、により

50

製造できる。

【0176】

ポリマー P (II) が、式 (3) で表される構造単位をさらに含む場合、以下の工程 b III-i が実施される。

工程 b III-i : 工程 b II において、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、式 (1) で表される構造単位および／または式 (2) で表される構造単位、および式 (MA) で表される構造単位を含むポリマー前駆体 (上記工程 b II におけるポリマー P (II) に相当) を調製し、その後、当該ポリマー前駆体を、塩基触媒の存在下、水で処理してポリマー P (II) を得る工程。

【0177】

工程 b II において、多官能 (メタ) アクリル化合物と単官能 (メタ) アクリル化合物の両方が用いられる場合、まず多官能 (メタ) アクリル化合物を、工程 b I で得られた原料ポリマーと反応させ、得られた反応混合物に、単官能 (メタ) アクリル化合物を反応させることが好ましい。

【0178】

ポリマー P (II) が、式 (1-1) で表される構造単位をさらに含む場合、以下の工程 b III-i i が実施される。

工程 b III-i i : 工程 b II において得られた、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、式 (1) で表される構造単位および／または式 (2) で表される構造単位、炭素数 1~30 の 1~6 価の有機基 (i)、および場合によりさらに式 (MA) で表される構造単位を含むポリマー前駆体 (上記工程 b II におけるポリマー P (I) に相当) を調製し、当該ポリマー前駆体を、触媒の存在下、エポキシ基含有 (メタ) アクリル化合物と反応させて、ポリマー P (II) を調製する工程。

【0179】

工程 b III-i と工程 b III-i i は、いずれか一方を実施してもよい。両方を実施する場合は、工程 b III-i の後に工程 b III-i i を実施することが好ましい。

【0180】

以下、各工程について説明する。

(工程 b I)

工程 b I における、式 (NB) で表される構造単位、式 (CA) で表される構造単位、式 (MA) で表される構造単位、および炭素数 1~30 の 1~6 価の有機基 (i) を含む原料ポリマーを準備する工程は、式 (NBm) で表されるモノマーと、式 (CAm) で表されるモノマーと、式 (MAm) で表されるモノマーとを含むモノマー組成物を、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物の存在下で重合 (付加重合) することで実施することができる。

【0181】

単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物としては、前記化学式 (s-1) ~ (s-21) で表される化合物が挙げられるがこれらに限定されない。単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。

工程 b I の具体的な条件は、第一の実施形態のポリマー P (I) の製造方法における工程 a I と同様である。

【0182】

(工程 b II)

工程 b II は、第一の実施形態のポリマー P (I) の製造方法における工程 a II と同様の条件を適用できる。

【0183】

(工程 b III-i)

工程 b III-i は、第一の実施形態のポリマー P (I) の製造方法における工程 a III-i と同様の条件を適用できる。

(工程 b I I I - i i)

工程 b I I I - i i は、第一の実施形態のポリマー P (I) の製造方法における工程 a I I I - i i と同様の条件を適用できる。

【 0 1 8 4 】

[第三の実施形態]

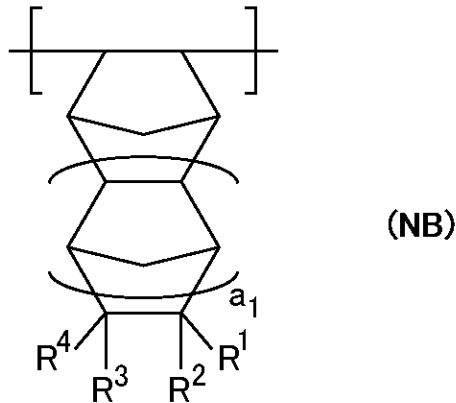
(ポリマー P (I I I))

本発明の第五の実施形態におけるポリマー (本明細書中、「ポリマー P (I I I) 」と称する) は、式 (N B) で表される構造単位と、式 (C A) で表される構造単位と、式 (M A) で表される構造単位とを含むポリマーである。

【 0 1 8 5 】

10

【 化 6 3 】



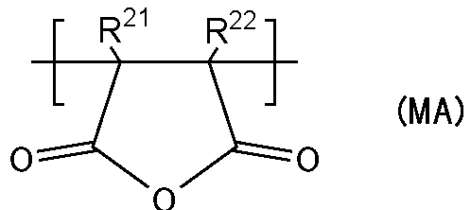
20

【 0 1 8 6 】

式 (N B) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 30 の有機基であり、 a_1 は 0、1 または 2 である。

【 0 1 8 7 】

【 化 6 4 】



30

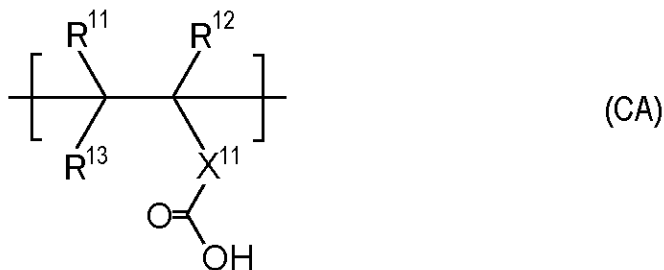
【 0 1 8 8 】

式 (M A) 中、 R^{21} および R^{22} は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数 1 ~ 3 の有機基である。

【 0 1 8 9 】

【 化 6 5 】

40



【 0 1 9 0 】

50

式 (C A) 中、 X^{11} は、単結合、または炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキレン基であり、

X^{11} が単結合である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の少なくとも 1 つは、炭素数 2 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の残りは、水素原子または炭素数 1 ~ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基であり、

X^{11} が炭素数 1 以上の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である場合、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} は、それぞれ独立して、水素原子、または炭素数 1 ~ 30 の直鎖もしくは分枝鎖状のアルキル基である。

【0191】

ポリマー P (III) は、第一の実施形態におけるポリマー P (I) の製造で用いられる原料ポリマーであり、上記工程 a I の工程で得られるポリマーである。

【0192】

ポリマー P (III) は、式 (C A) で表される構造単位を含むことにより、160℃以下の低い軟化点を有する。ポリマー P (III) の軟化点は、好ましくは、140℃以下であり、より好ましくは、130℃以下である。またポリマー P (III) は、式 (C A) で表される構造単位を含むことにより、180℃以下の低い溶融点を有する。ポリマー P (III) の溶融点は、好ましくは、160℃以下であり、より好ましくは、150℃以下である。

【0193】

ポリマー P (III) の重量平均分子量 M_w は、例えば、1,500 ~ 20,000 である。ポリマー P (III) の重量平均分子量 M_w は、好ましくは、2,000 ~ 17,500 であり、さらに好ましくは、3,000 ~ 15,000 である。重量平均分子量を適切に調整することで、このポリマー P (III) から得られるポリマー P (I) の重量平均分子量を調整することが可能となり、結果としてポリマー P (I) の感度やアルカリ現像液に対する溶解性を所望の程度に調整することができる。

また、ポリマー P (III) の分散度 (重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n) は、好ましくは 1.0 ~ 5.0、より好ましくは 1.0 ~ 4.0、さらに好ましくは 1.0 ~ 3.0 である。

【0194】

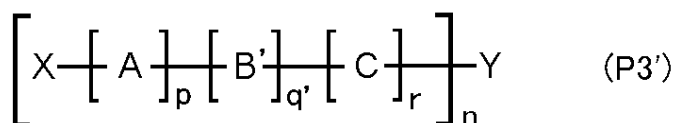
〔第四の実施形態〕

(ポリマー P (IV))

本発明の第四の実施形態におけるポリマー (本明細書中、「ポリマー P (IV)」と称する) は、式 (NB) で表される構造単位と、式 (C A) で表される構造単位と、式 (MA) で表される構造単位とを含むとともに、式 (P3') で表される構造を有する。ポリマー P (IV) は、式 (P3') 中、「Y」として表される、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 1 ~ 30 の 1 ~ 6 個の有機基に、典型的には構造単位 A、構造単位 B' および構造単位 C から構成されるポリマー鎖が結合した構造を有する。この単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 1 ~ 30 の 1 ~ 6 個の有機基は、代表的には、1 ~ 6 個のチオエーテル基を含有する炭素数 1 ~ 30 の有機基である。

【0195】

〔化 66〕



【0196】

式 (P3') において、

n は、1 ~ 6 の整数であり、

p 、 q' 、および r は、 n 個の [] 内のポリマー鎖毎に含まれる構造単位 A 、 B' 、および C のモル含有率を示し、

p 、 q' 、および r は、 n 個の [] 内のポリマー鎖毎に同一でも異なってもよく、 $p + q' + r = 1$ であり、 p は 0 以上であり、 q' は 0 以上であり、 r は 0 以上であり、当該ポリマーに含まれる各構造単位 A 、 B' 、および C のモル含有率を、それぞれ、 p^t 、 q'^t 、および r^t とすると、 $p^t + q'^t + r^t = 1$ であり、

p^t は 0 より大きく、好ましくは、 $0.25 \sim 0.75$ であり、より好ましくは、 $0.3 \sim 0.65$ であり、より好ましくは、 $0.35 \sim 0.60$ である。

q'^t は 0 より大きく、好ましくは、 $0.10 \sim 0.6$ であり、より好ましくは、 $0.2 \sim 0.50$ であり、より好ましくは、 $0.25 \sim 0.45$ である。

r^t は 0 より大きく、好ましくは、 $0.03 \sim 0.3$ であり、より好ましくは、 $0.04 \sim 0.28$ であり、特に好ましくは $0.05 \sim 0.25$ である。

p 、 q' または r は、 n 個の [] 内の構造単位毎に同一でも異なってもよい。

X は、水素または炭素数 $1 \sim 30$ の有機基である。

Y は、単官能または 2 官能以上のチオール基含有化合物から誘導される炭素数 $1 \sim 30$ の $1 \sim 6$ 価の有機基である。

A は、式 (NB) で表される構造単位である。

B' は、式 (MA) で表される構造単位である。

C は、式 (CA) で表される構造単位を表す。

複数存在する A 同士、 B' 同士、 C 同士は同一であっても異なってもよい。

【0197】

ポリマー P (IV) は、上述ポリマー P (II) の製造で用いられる原料ポリマーであり、上記工程 b I の工程で得られるポリマーである。

【0198】

ポリマー P (IV) の重量平均分子量 M_w 、分散度 (重量平均分子量 M_w / 数平均分子量 M_n)、および軟化点、溶融点は、上述のポリマー P (III) の物性と同様である。

【0199】

[ポリマー溶液]

本実施形態のポリマー溶液は、上述のポリマー P (I) またはポリマー P (II) を含む。本実施形態のポリマー溶液は、ポリマー P (I) またはポリマー P (II) とともに、多官能 (メタ) アクリル化合物および単官能 (メタ) アクリル化合物から選択される少なくとも 1 つを含んでもよい。

【0200】

(多官能 (メタ) アクリル化合物)

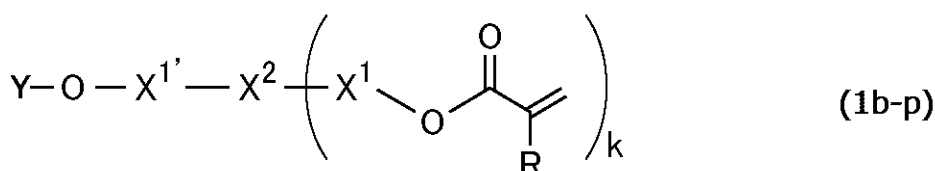
本実施形態のポリマー溶液に含まれ得る多官能 (メタ) アクリル化合物、または単官能 (メタ) アクリル化合物は、ポリマー P の製造における上記工程 a II または工程 b II において使用された (メタ) アクリル化合物の未反応物であってもよいし、別途添加されたものであってもよい。

【0201】

ポリマー溶液に配合することができる多官能 (メタ) アクリル化合物としては、例えば、以下の式 (1b-p) で表される化合物、式 (1c-p) で表される化合物、および式 (1d-p) で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0202】

[化 67]



10

20

30

40

50

【化 6 8】



【化 6 9】



30

式(1b-p)における k 、 R 、 X^1 、 $X^{1'}$ および X^2 の定義および具体的態様は、上述の式(1b)におけるものと同様である。また式(1c-p)における k 、 R 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、 X^5 および X^6 の定義および具体的態様は、上述の式(1c)におけるものと同様である。

40

式(1b-p)、式(1c-p)および式(1d-p)におけるYは、水素原子または(メタ)アクリロイル基、あるいはそれらの組み合わせである。

式(1b-p)、式(1c-p)および式(1d-p)においてYが水素原子である化合物は、未反応モノマー（すなわち、式(1b-p)、式(1c-p)および式(1d-p)で表される化合物）であってもよく、別途添加することもできる。

式(1d-p)における n は、2以上の整数であり、好ましくは、2～5の整数であり、より好ましくは2～3の整数である。

本実施形態のポリマー溶液に、ポリマー P (I)、ポリマー P (II)、ポリマー P (

ⅠⅠⅠ) または P (ⅠⅤ) の製造において使用された多官能 (メタ) アクリル化合物の未反応物とは別に多官能 (メタ) アクリル化合物が配合される場合、その配合量は、当該ポリマー溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) チャートにおける多官能 (メタ) アクリル化合物に由来するピーク面積が、ポリマー P (Ⅰ)、ポリマー P (ⅠⅠ)、ポリマー P (ⅠⅠⅠ) または P (ⅠⅤ) のピーク面積に対し、好ましくは 10 % 以下、より好ましくは 5 % 以下、さらに好ましくは 2 % 以下となる量で配合することができる。

【0209】

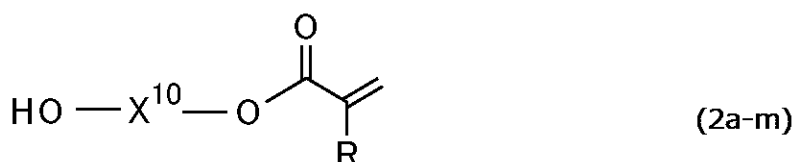
(単官能 (メタ) アクリル化合物)

本実施形態のポリマー溶液に配合される単官能 (メタ) アクリル化合物としては、以下の式 (2a-m) で表される化合物が挙げられる。式 (2a-m) において、X¹⁰ および R の定義については式 (2a) におけるものと同様である。

10

【0210】

【化70】



20

【0211】

本実施形態のポリマー溶液に、ポリマー P (Ⅰ)、ポリマー P (ⅠⅠ)、ポリマー P (ⅠⅠⅠ) または P (ⅠⅤ) の製造において使用された単官能 (メタ) アクリル化合物の未反応物とは別に単官能 (メタ) アクリル化合物が配合される場合、その配合量は、当該ポリマー溶液のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) チャートにおける単官能 (メタ) アクリル化合物に由来するピーク面積が、ポリマー P (Ⅰ)、ポリマー P (ⅠⅠ)、ポリマー P (ⅠⅠⅠ) または P (ⅠⅤ) のピーク面積に対し、好ましくは 10 % 以下、より好ましくは 5 % 以下、さらに好ましくは 2 % 以下となる量で配合することができる。

【0212】

本実施形態のポリマー溶液は、典型的には、有機溶剤を含み、液体またはワニスの形態で提供される。有機溶剤としては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ラクトン系溶剤、カーボネート系溶剤などのうち 1 種または 2 種以上を用いることができる。

30

【0213】

有機溶剤の具体例としては、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メチルエーテル、γ-ブチルラクトン、N-メチルピロリドンおよびシクロヘキサノン等が挙げられる。これらは 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

有機溶剤の使用量は特に限定されないが、不揮発成分の濃度が例えば 10 ~ 70 質量 %、好ましくは 15 ~ 60 質量 % となるような量で使用される。

40

【0214】

[ポリマー溶液の製造]

本実施形態のポリマー溶液は、上記成分を、公知の方法で混合することにより作製することができる。本実施形態のポリマー溶液は、以下で説明する感光性樹脂組成物の樹脂材料として用いられる。

【0215】

[感光性樹脂組成物]

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上述のポリマー P (Ⅰ)、ポリマー P (ⅠⅠ)、ポリマー P (ⅠⅠⅠ) またはポリマー P (ⅠⅤ) と、光重合開始剤とを含む。すなわち、本

50

実施形態の感光性樹脂組成物は、上述の本実施形態のポリマー溶液と、光重合開始剤とを含む。以下に各成分について説明する。

【0216】

(光重合開始剤)

本実施形態の感光性樹脂組成物に用いられる光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤が挙げられる。光ラジカル重合開始剤としては、公知の化合物を用いることができ、例えば、2,2-ジエトキシアセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1-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、1-{4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル}-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン等のアルキルフェノン系化合物；ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物；チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2-(4-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシカルボキシルナフチル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロメチル化トリアジン系化合物；2-トリクロロメチル-5-(2'-ベンゾフリル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-[β-(2'-ベンゾフリル)ビニル]-1,3,4-オキサジアゾール、4-オキサジアゾール、2-トリクロロメチル-5-フリル-1,3,4-オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール系化合物；2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(2,4,6-トリクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール等のビイミダゾール系化合物；1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、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系化合物；ビス(η⁵-2,4-シクロペンタジエン-1-イル)-ビス(2,6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル)-フェニル)チタニウム等のチタノセン系化合物；p-ジメチルアミノ安息香酸、p-ジエチルアミノ安息香酸等の安息香酸エステル系化合物；9-フェニルアクリジン等のアクリジン系化合物；等が挙げられる。光ラジカル重合開始剤は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

光ラジカル重合開始剤は、ポリマーP100質量部に対し、例えば、1~20質量部の量で、好ましくは、3~10質量部の量で用いられる。

【0217】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記成分を含むことにより、フォトリソグラフィ処理において高い感度を有するとともに、すぐれたアルカリ溶解性を有する。そのため、感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィ法において優れた現像性、優れた加工性を備える。

【0218】

(着色剤)

一態様として、感光性樹脂組成物は着色剤を含んでもよい。着色剤を含むことで、液晶表示装置や固体撮像素子のカラーフィルタの形成材料として好ましく用いることができる。着色剤としては、種々の顔料または染料を用いることができる。

顔料としては有機顔料や無機顔料を用いることができる。

【0219】

有機顔料としては、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、チオインジゴ系顔料、アントラキノン系顔料、キノフタロン系顔料、金属錯体系顔料、ジケトピロロピロール系顔料、キサンテン系顔料、ピロメテン系顔料、染料レーキ系顔料等を使用することができる。

10

【0220】

無機顔料としては、白色・体質顔料（酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、クレー、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等）、有彩顔料（黄鉛、カドミニウム系、クロムバーミリオン、ニッケルチタン、クロムチタン、黄色酸化鉄、ベンガラ、ジnkクロメート、鉛丹、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン、酸化クロム、バナジン酸ビスマス等）、光輝材顔料（パール顔料、アルミ顔料、ブロンズ顔料等）、蛍光顔料（硫化亜鉛、硫化ストロンチウム、アルミン酸ストロンチウム等）を使用することができる。

【0221】

染料としては、例えば、特開2003-270428号公報や特開平9-171108号公報、特開2008-50599号公報等に記載されている公知の染料を使用することができる。

20

感光性樹脂組成物が着色剤を含む場合、感光性樹脂組成物は着色剤を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

【0222】

着色剤（特に顔料）は、目的や用途に応じて、適切な平均粒子径を有するものを使用できるが、特にカラーフィルタのような透明性が要求される場合は、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の小さい平均粒子径が好ましく、その他、塗料などの隠蔽性が必要とされる場合は、 $0.5\mu\text{m}$ 以上の大きい平均粒子径が好ましい。

【0223】

着色剤は、目的や用途に応じて、ロジン処理、界面活性剤処理、樹脂系分散剤処理、顔料誘導体処理、酸化皮膜処理、シリカコーティング、ワックスコーティングなどの表面処理がなされていてもよい。

30

【0224】

感光性樹脂組成物が着色剤を含む場合、その量は目的や用途に応じて適宜設定すればよいが、着色濃度と着色剤の分散安定性との両立などから、感光性樹脂組成物の不揮発成分（溶剤を除く成分）全体に対して、好ましくは3～70質量%であり、より好ましくは5～60質量%、さらに好ましくは10～50質量%である。

【0225】

（界面活性剤）

本実施形態の感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含むことができ、界面活性剤としては非イオン性界面活性剤が好ましい。

40

【0226】

非イオン性界面活性剤を含むことにより、前記感光性樹脂組成物を基材上に塗布して樹脂膜を得る際の塗布性が良好となり、均一な厚みの塗布膜を得ることができる。また、塗布膜を現像する際の残渣やパターン浮き上がりを防止することができる。

【0227】

非イオン性界面活性剤は、たとえばフッ素基（たとえば、フッ素化アルキル基）もしくはシラノール基を含む化合物、またはシロキサン結合を主骨格とする化合物である。本実施形態においては、非イオン性界面活性剤として、フッ素系界面活性剤またはシリコーン系界面活性剤を含むものを用いることがより好ましく、フッ素系界面活性剤を用いること

50

がとくに好ましい。フッ素系界面活性剤としては例えば、D I C（株）製のメガファック F-171、F-173、F-444、F-470、F-471、F-475、F-482、F-477、F-554、F-556、およびF-557、住友スリーエム（株）製のノベックFC4430、及びFC4432等が挙げられるが、これらに限定されない。

界面活性剤を使用する場合の界面活性剤の配合量としては、樹脂100質量部に対して、0.01～10重量%が好ましい。

【0228】

（溶剤）

感光性樹脂組成物は、典型的には、溶剤を含むことができる。溶剤としては有機溶剤が好ましく用いられる。具体的には、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、アルコール系溶剤、ラクトン系溶剤、カーボネート系溶剤などのうち1種または2種以上を用いることができる。

10

【0229】

溶剤の例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、乳酸エチル、メチルイソブチルカルビノール（MIBC）、ガンマブチロラクトン（GBL）、N-メチルピロリドン（NMP）、メチル-n-アミルケトン（MAK）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、またはこれらの混合物を挙げることができる。

溶剤の使用量は特に限定されないが、不揮発成分の濃度が例えば10～70質量%、好ましくは15～60質量%となるような量で使用される。

20

【0230】

（遮光剤）

本実施形態の樹脂組成物は、遮光剤を含むことができる。感光性樹脂組成物は遮光剤を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

【0231】

感光性樹脂組成物が遮光剤を含む場合、その量は目的や用途に応じて適宜設定すればよいが、遮光性能と遮光剤の分散安定性との両立などから、感光性樹脂組成物の不揮発成分（溶剤を除く成分）全体に対して、好ましくは3～70質量%であり、より好ましくは5～60質量%、さらに好ましくは10～50質量%である。

30

【0232】

（架橋剤）

本実施形態の感光性樹脂組成物は、架橋剤を含むことができる。

架橋剤は、光重合開始剤から発生する活性化学種の作用によりポリマーPを架橋可能なもの（ポリマーPと化学結合することができるもの）であれば、特に限定されない。

架橋剤は、ポリマーとのみ化学結合するのではなく、架橋剤同士で反応して結合形成してもよい。

【0233】

架橋剤は、例えば、一分子中に2以上の重合性二重結合を有する多官能化合物が好ましく、一分子中に2以上の（メタ）アクリロイル基を有する多官能（メタ）アクリル化合物であることがより好ましい（ただし、架橋剤は、前述のポリマーには該当しない）。ポリマーが有する架橋性基（重合性二重結合）と同種の架橋性基を有する架橋剤を用いることが、均一な硬化性、感度の更なる向上などの点で好ましい。

40

架橋剤一分子あたりの官能数（重合性二重結合の数）の上限は特にないが、例えば8以下、好ましくは6以下である。

【0234】

架橋剤として具体的には、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、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）

50

アクリレート、ビスフェノール A アルキレンオキシドジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール F アルキレンオキシドジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、グリセリントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (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、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、 ϵ -カプロラクトン付加ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等の、多官能 (メタ) アクリレート類；

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

(メタ) アクリル酸 2-ビニロキシエチル、(メタ) アクリル酸 3-ビニロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-2-ビニロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ビニロキシプロピル、(メタ) アクリル酸 4-ビニロキシブチル、(メタ) アクリル酸 4-ビニロキシシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 5-ビニロキシペンチル、(メタ) アクリル酸 6-ビニロキシヘキシル、(メタ) アクリル酸 4-ビニロキシメチルシクロヘキシルメチル、(メタ) アクリル酸 p-ビニロキシメチルフェニルメチル、(メタ) アクリル酸 2-(ビニロキシエトキシ)エチル、(メタ) アクリル酸 2-(ビニロキシエトキシエトキシエトキシ)エチル等の、ビニルエーテル基含有 (メタ) アクリル酸エステル類；

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

(メタ) アクリル酸アリル等の、アリル基含有 (メタ) アクリル酸エステル類；

トリ (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、トリ (メタクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ (アクリロイルオキシエチル) イ

10

20

30

40

50

ソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等の、多官能（メタ）アクリロイル基含有イソシアヌレート類；

トリアリルイソシアヌレート等の、多官能アリル基含有イソシアヌレート類；

トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の多官能イソシアネートと（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸 2-ヒドロキシプロピル等の、水酸基含有（メタ）アクリル酸エステル類との反応で得られる多官能ウレタン（メタ）アクリレート類；

ジビニルベンゼン等の、多官能芳香族ビニル類；

等を挙げることができる。

【0235】

なかでも、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トリ（メタ）アクリレート等の三官能（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、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート等の四官能（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等の六官能（メタ）アクリレートが好ましい。

【0236】

感光性樹脂組成物が架橋剤を含む場合、感光性樹脂組成物は架橋剤を 1 種のみ含んでもよいし、2 種以上含んでもよい。感光性樹脂組成物が架橋剤を含む場合、その量は目的や用途に応じて適宜設定すればよい。一例として、架橋剤の量は、感光性樹脂 100 質量部に対して通常 30～70 質量部、好ましくは 40～60 質量部程度とすることができる。

【0237】

（その他の添加剤）

感光性樹脂組成物は、各種目的や要求特性に応じて、フィラー、上述のポリマー以外のバインダー樹脂、酸発生剤、耐熱向上剤、現像助剤、可塑剤、重合禁止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、艶消し剤、消泡剤、レベリング剤、帯電防止剤、分散剤、スリップ剤、表面改質剤、揺変化剤、揺変助剤、シランカップリング剤、多価フェノール化合物等の成分を含んでもよい。

【0238】

〔用途〕

上述の感光性樹脂組成物を用いて膜形成し、その膜を露光・現像してパターンを形成することにより、パターン付フィルムを得ることができる。このフィルムは、カラーフィルタやブラックマトリクスなどに適用される。つまり、着色剤を含む感光性樹脂組成物を用いてパターンを形成することで、カラーフィルタを得ることができる。また、遮光剤を含む感光性樹脂組成物を用いてパターンを形成することで、ブラックマトリクスを得ることができる。そして、カラーフィルタやブラックマトリクスを備える液晶表示装置や固体撮像素子を製造することができる。

パターンを形成する典型的な手順を説明する。

【0239】

（感光性樹脂膜の形成）

例えば、上記の感光性樹脂組成物を、任意の基板上に塗布し、必要に応じて乾燥させることで、まず、感光性樹脂膜を得る。

【0240】

組成物を塗布する基板は特に限定されない。例えば、ガラス基板、シリコンウエハ、セラミック基板、アルミ基板、SiCウエハ、GaNウエハ、銅張積層板などが挙げられる。

基板は、未加工の基板であっても、電極や素子が表面に形成された基板であってもよい。接着性の向上のために表面処理させていてもよい。

【0241】

感光性樹脂組成物の塗布方法は特に限定されない。スピナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング、インクジェット法など

10

20

30

40

50

により行うことができる。

【0242】

基板上に塗布した感光性樹脂組成物の乾燥は、典型的にはホットプレート、熱風、オーブン等で加熱処理することで行われる。加熱温度は、通常80～140℃、好ましくは90～120℃である。また、加熱の時間は、通常30～600秒、好ましくは30～300秒程度である。

【0243】

感光性樹脂膜の膜厚は、特に限定されず、最終的に得ようとするパターンに応じて適宜調整すればよいが、通常0.5～10μm、好ましくは1～5μmである。なお、膜厚は、感光性樹脂組成物中の溶剤の含有量や塗布方法などにより調整可能である。

10

【0244】

(露光)

露光は、典型的には、適当なフォトマスクを介して活性光線を感光性樹脂膜に当てることで行う。

【0245】

活性光線としては、例えばX線、電子線、紫外線、可視光線などが挙げられる。波長でいうと200～500nmの光が好ましい。パターンの解像度や取り扱い性の点で、光源は水銀ランプのg線、h線又はi線であることが好ましく、特にi線が好ましい。また、2つ以上の光線を混合して用いてもよい。露光装置としては、コンタクトアライナー、ミラプロジェクション又はステッパーが好ましい。

20

露光の光量は、感光性樹脂膜中の感光剤の量などにより適宜調整すればよいが、例えば100～500mJ/cm²程度である。

【0246】

なお、露光後、必要に応じて、感光性樹脂膜を再度加熱してもよい(露光後加熱: Post Exposure Bake)。その温度は、例えば70～150℃、好ましくは90～120℃である。また、時間は、例えば30～600秒、好ましくは30～300秒である。露光後加熱をすることで、光ラジカル重合開始剤から発生したラジカルによる反応が促進され、硬化反応が一層促される。

【0247】

(現像)

露光された感光性樹脂膜を、適当な現像液により現像することで、パターンを得ること、また、パターンを備えた基板を製造することができる。

30

本実施形態のポリマー溶液を含む感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂膜は、基板への密着性に優れることから、現像工程においてパターンの剥離が抑制される。

【0248】

現像工程においては、適当な現像液を用いて、例えば浸漬法、パドル法、回転スプレー法などの方法を用いて現像を行うことができる。現像により、感光性樹脂膜の露光部(ポジ型の場合)又は未露光部(ネガ型の場合)が溶出除去され、パターンが得られる。

使用可能な現像液は特に限定されない。例えば、アルカリ水溶液や有機溶剤が使用可能である。

40

【0249】

アルカリ水溶液として具体的には、(i)水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニアなどの無機アルカリ水溶液、(ii)エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン水溶液、(iii)テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどの4級アンモニウム塩の水溶液などが挙げられる。

本実施形態のポリマーは、アルカリ溶解性が調整され、感度に優れることから、TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド)溶液等の強塩基性現像液を用いる場合において、露光、現像後のパターンを設計通りの形状とすることができる。

【0250】

50

有機溶剤として具体的には、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）や酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、等が挙げられる。

現像液には、例えばメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や、界面活性剤などが添加されていてもよい。

【0251】

本実施形態においては、現像液としてアルカリ水溶液を用いることが好ましく、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、炭酸ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液を用いることがより好ましい。

アルカリ水溶液の濃度は、好ましくは0.01～10質量%であり、更に好ましくは0.5～5質量%である。

以上の工程により、パターンを得ること／パターンを備えた基板を製造することができ、現像の後、様々な処理を行ってもよい。

【0252】

例えば、現像の後、リンス液によりパターンおよび基板を洗浄してもよい。リンス液としては、例えば蒸留水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどが挙げられる。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。

【0253】

また、得られたパターンを加熱して十分に硬化させるようにしてもよい。加熱温度は、典型的には150～400℃、好ましくは160～300℃、より好ましくは200～250℃である。加熱時間は特に限定されないが、例えば15～300分の範囲内である。この加熱処理は、ホットプレート、オーブン、温度プログラムを設定できる昇温式オーブンなどにより行うことが出来る。加熱処理を行う際の雰囲気気体としては、空気であっても、窒素、アルゴンなどの不活性ガスであってもよい。また、減圧下で加熱してもよい。

カラーフィルタおよび／またはブラックマトリクスを備える、液晶表示装置および／または固体撮像素子の構造の一例について、図1に模式的に示す。なお、ブラックマトリクスをブラックバンクとしてもよいが、以下では、カラーフィルタおよびブラックマトリクスを備える液晶表示装置および／または固体撮像素子について説明する。

【0254】

基板10上には、ブラックマトリクス11とカラーフィルタ12が形成されている。また、このブラックマトリクス11とカラーフィルタ12の上部に保護膜13および透明電極層14が設けられている。

【0255】

基板10は、通常、光を通過する材料により構成されるものであり、たとえば、ガラスの他、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリオレフィン、ポリスルホン、環状オレフィンの重合体などにより構成される。基板10は、必要に応じて、コロナ放電処理、オゾン処理、薬液処理等が施されたものであってもよい。

基板10は、好ましくはガラスより構成される。

ブラックマトリクス11は、たとえば、遮光剤を含む感光性樹脂組成物の硬化物によって構成される。

【0256】

カラーフィルタ12としては、通常、赤、緑、青の三色が存在する。カラーフィルタ12は、各色に応じた着色剤を含む感光性樹脂組成物の硬化物により構成される。

【0257】

以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【実施例】

【0258】

以下、本発明を実施例および比較例により説明するが、本発明はこれらに限定されるも

10

20

30

40

50

のではない。

【0259】

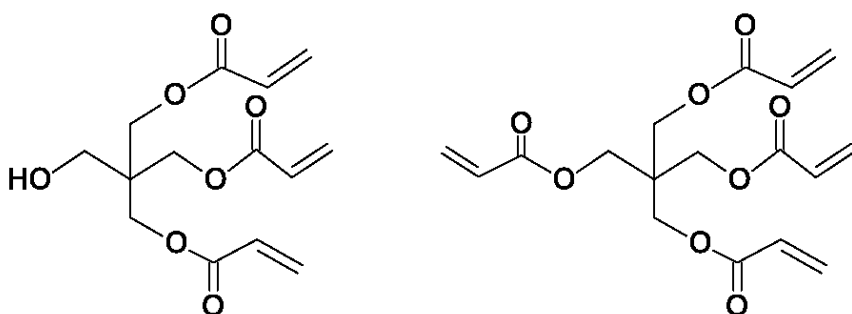
実施例中の使用化合物については、以下の略号または商品名で示す場合がある。

- ・MAN：無水マレイン酸
- ・NB：2-ノルボルネン
- ・NC：5-ノルボルネン-2-カルボン酸
- ・DCE：1-デセン
- ・UDE：10-ウンデセン酸
- ・PTE：4-ペンテン酸
- ・MEK：メチルエチルケトン
- ・GMA：メタクリル酸グリシジル
- ・PEMP：ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトプロピオネート）、上記式（s-2）のチオール基含有化合物（SC有機化学株式会社製）
- ・4-HBA：4-ヒドロキシブチルアクリレート
- ・A-TMM-3LM-N：以下2種の化合物の混合物、ガスクロマトグラフ測定に基づく混合物中の左の化合物の量は約57%（新中村化学工業株式会社製）

10

【0260】

【化71】



20

【0261】

<原料ポリマーの合成>

（原料ポリマー1の合成）

攪拌機および冷却管および滴下漏斗を備えた反応容器内に、2-ノルボルネンの75%トルエン溶液602.56g（2-ノルボルネン換算451.92g、4.8mol）、無水マレイン酸（MAN、470.69g、4.8mol）およびメチルエチルケトン（MEK）2281.74gを加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、加温し、内温が80℃に到達したところで、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル（富士フイルム和光純薬製、商品名：V-601、44.21g、0.19mol）およびPEMP（93.82g、0.19mol）をMEK193.4gに溶解させた溶液を1時間かけて添加した。その後、さらに80℃で7時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却した。上記で得られた重合溶液を、メタノール3686.4gに滴下することで白色固体を沈殿させた。得られた白色固体を、さらにメタノール3686.4gで洗浄した後、温度120℃で真空乾燥することにより、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー（原料ポリマー1）910.1gを得た。

30

40

得られた原料ポリマー1をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した結果、重量平均分子量Mwは3,500であり、多分散度（重量平均分子量Mw）／（数平均分子量Mn）は1.62であった。

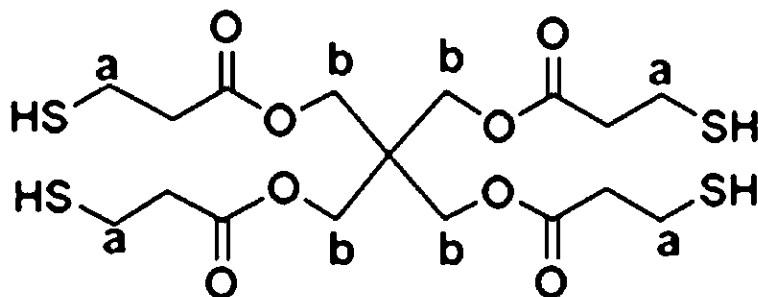
【0262】

（原料ポリマー1に含まれるチオエーテル構造の確認）

以下の化学式で示されるPEMP単体の¹³C-NMR測定により、炭素a由来のピークaが19.0ppm付近に、炭素b由来のピークbが62.0ppm付近に確認された

50

。
【 0 2 6 3 】
【 化 7 2 】



10

【 0 2 6 4 】

P E M P を使用して合成した原料ポリマー 1 の ^{13}C -NMR 測定において、62.0 ppm 付近に、炭素 b 由来のピーク b の出現を確認した。反応溶液の GPC 測定で、P E M P 単体のピークが認められず、未反応の P E M P が残っていないことから、P E M P が原料ポリマー 1 中に取り込まれたことを確認した。

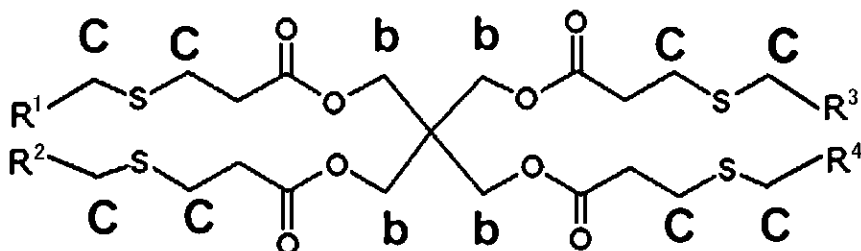
【 0 2 6 5 】

また、原料ポリマー 1 の ^{13}C -NMR 測定では、炭素 a 由来のピーク a が確認されず、代わりに 28 ppm 付近にチオエーテル (R-S-R') に対応するピーク c が出現した。このピーク c の積分値はピーク b の積分値のおよそ 2 倍になっていることから、原料ポリマー 1 は下記のようなチオエーテル基を有する骨格を備えており、チオール基は消失していた。

20

【 0 2 6 6 】

【 化 7 3 】



30

【 0 2 6 7 】

^{13}C -NMR 測定の条件は以下の通りである。

(試験条件) 測定サンプルは、秤量した試料に測定溶媒を加えて濃度調製した後、NMR 測定用試料管に規定分量注いで作製した。

- ・測定装置：日本電子 JNM-ECA400 超伝導 FT-NMR 装置
- ・共鳴周波数：100.53 MHz
- ・測定核： ^{13}C
- ・測定法：NNE 測定 (インバースゲートデカップリング法)
- ・パルス幅：3.83 μsec
- ・パルス繰り返し待ち時間：30 s
- ・積算回数：4096 回
- ・測定温度：室温
- ・測定溶媒：DMSO- d_6 (重水素化ジメチルスルホキシド)
- ・試料濃度：20% (w/v)

40

得られたポリマー中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分析により確認し、ポリマー中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液の GPC 測定においても P E M P 由来のピークが消失しており、原料ポリマー

50

1 中に P E M P が取り込まれたことを確認した。

【0268】

元素分析した結果、原料ポリマー 1 中の硫黄含有量は 2.4 wt % であった。

【0269】

(原料ポリマー 2 の合成)

攪拌機および冷却管および滴下漏斗を備えた反応容器内に、2-ノルボルネンの 75% トルエン溶液 115.49 g (2-ノルボルネン換算 86.62 g、0.920 モル)、無水マレイン酸 (MAN、112.77 g、1.150 モル)、5-ノルボルネン-2-カルボン酸 31.78 g (0.230 モル)、メチルエチルケトン (MEK) 232.48 g を加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、加温し、内温が 80℃ に到達したところで、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (富士フイルム和光純薬製、商品名: V-601、10.59 g、0.046 mol)、および P E M P (22.48 g、0.046 mol) を MEK 68.70 g に溶解させた溶液を 1 時間かけて添加した。その後、さらに 80℃ で 7 時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却した。上記で得られた重合溶液を、メタノール 2536.4 g に滴下することで白色固体を沈殿させた。得られた白色固体を、さらにメタノール 2634.1 g で洗浄した後、温度 120℃ で真空乾燥することにより、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、5-ノルボルネン-2-カルボン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー (原料ポリマー 2) 196.2 g を得た。

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した結果、重量平均分子量 M_w は 3,600 であり、多分散度 (重量平均分子量 M_w) / (数平均分子量 M_n) は 1.47 であった。 $^1\text{H-NMR}$ 測定により算出した原料ポリマー 4 の酸価は 39 mg KOH / g であり、原料ポリマー 2 中に 5-ノルボルネン-2-カルボン酸由来のカルボキシ基が導入されたことを確認した。またガスクロマトグラフィー (GC) 測定により、反応溶液中の各モノマー由来のピークが反応前後で減少しており、ポリマー中に各モノマーが導入されていることを確認した。

【0270】

ポリマーの酸価は以下の方法で測定した。

ポリマー約 50 mg 及び内部標準物質としてテレフタル酸ジメチル約 5 mg を計量し、DMSO- d_6 に溶解させた。この溶液について、核磁気共鳴分光装置 JNM-AL300 (JEOL 社製) を用いて $^1\text{H-NMR}$ の測定を行った。 $^1\text{H-NMR}$ 測定内標準のテレフタル酸ジメチルのフェニル基の 4H のピーク (8.1 ppm 付近) の積分値を基準にして、ポリマーのカルボキシ基 ($-\text{COOH}$) の H のピーク (12.4 ppm 付近) の積分値からカルボキシ基の量を求める。そして、その量から酸価 (mg KOH / g) が算出できる。酸価の値が大きいほど、ポリマー単位質量あたりのカルボキシ基の量が多いことを表す。

【0271】

得られた原料ポリマー 2 中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分析により確認し、原料ポリマー 2 中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液の GPC 測定においても P E M P 由来のピークが消失しており、ポリマー中に P E M P が取り込まれたことを確認した。

【0272】

(原料ポリマー 3 の合成)

攪拌機および冷却管および滴下漏斗を備えた反応容器内に、2-ノルボルネンの 75% トルエン溶液 112.98 g (2-ノルボルネン換算 84.75 g、0.900 モル)、無水マレイン酸 (MAN、110.32 g、1.125 モル)、1-デセン (DCE) 31.56 g (0.225 モル)、メチルエチルケトン (MEK) 569.75 g を加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、加温し、内温が 80℃ に到達したところで、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル (富士フイルム和光純薬製、商品名: V-601、10.36 g、0.045 mol) および P E M

P (21.99 g、0.045 mol) を MEK 48.20 g に溶解させた溶液を 1 時間かけて添加した。さらに 80℃ で 7 時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却した。上記で得られた重合溶液を、メタノール 3621.5 g に滴下することで白色固体を沈殿させた。得られた白色固体を、さらにメタノール 905.4 g で洗浄した後、温度 120℃ で真空乾燥することにより、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、1-デセンに由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー（原料ポリマー 3）180.1 g を得た。

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した結果、重量平均分子量 M_w は 2,700 であり、多分散度（重量平均分子量 M_w ）／（数平均分子量 M_n ）は 1.77 であった。原料ポリマー 5 について、 ^{13}C -NMR により算出した原料ポリマー中に実際に導入された各モノマー由来の構造の比率はノルボルネン：無水マレイン酸：1-デセン = 42.0%：51.0%：7.0% であり、原料ポリマー中に実際に導入された PEMP 量は各モノマーの合計量に対し、2.9 モル% であった。

10

【0273】

（原料ポリマー 4 の合成）

攪拌機および冷却管および滴下漏斗を備えた反応容器内に、2-ノルボルネンの 75% トルエン溶液 112.98 g（2-ノルボルネン換算 84.75 g、0.900 モル）、無水マレイン酸（MAN、110.32 g、1.125 モル）、10-ウンデセン酸（UDE）41.46 g（0.225 モル）、メチルエチルケトン（MEK）597.10 g を加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、加温し、内温が 80℃ に到達したところで、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル（富士フィルム和光純薬製、商品名：V-601、10.36 g、0.045 mol）および PEMP（21.99 g、0.045 mol）を MEK 50.51 g に溶解させた溶液を 1 時間かけて添加した。さらに 80℃ で 7 時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却した。上記で得られた重合溶液を、メタノール 3621.5 g に滴下することで白色固体を沈殿させた。得られた白色固体を、さらにメタノール 905.4 g で洗浄した後、温度 120℃ で真空乾燥することにより、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、10-ウンデセン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー（原料ポリマー 4）172.1 g を得た。

20

30

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した結果、重量平均分子量 M_w は 3,200 であり、多分散度（重量平均分子量 M_w ）／（数平均分子量 M_n ）は 1.66 であった。

【0274】

得られた原料ポリマー 4 中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分析により確認し、原料ポリマー 4 中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液の GPC 測定においても PEMP 由来のピークが消失しており、ポリマー中に PEMP が取り込まれたことを確認した。

【0275】

原料ポリマー 4 の合成は、反応開始時においては、溶剤中にモノマーおよび PEMP が溶解した状態でスタートし、その後、反応が進行してポリマーが生成する。反応溶液および得られたポリマーのそれぞれについて分析したところ、以下の結果が得られた。

40

【0276】

（a）反応溶液の分析

再沈殿精製前の反応溶液の GPC 測定で、PEMP 単体のピークが認められなかった。すなわち、反応溶液中に PEMP が残存していないことが確認された。また、再沈殿精製前の反応溶液の GC（ガスクロマトグラフィー）測定で、反応前と比べ、反応後の反応溶液中のノルボルネン単体、10-ウンデセン酸単体、無水マレイン酸単体のピークが減少しており、ノルボルネン単体、10-ウンデセン酸および無水マレイン酸が反応し、ポリマーを形成していることが確認された。

50

ガスクロマトグラフィー測定の実験条件は下記の通りであった。

- ・GC装置：GC-2030（株式会社島津製作所）
 - ・キャリアガス：N₂
 - ・検出器：水素炎イオン化（FID）検出器、FID温度：300℃
 - ・カラム：SH-RXi-1HT、内径0.25、長さ30m、膜厚0.25 μm（株式会社島津ジーエルシー）
 - ・気化室温度：210℃
 - ・カラム流量：0.64 mL/min
 - ・カラム昇温条件：50℃5minホールド、20℃/minで300℃まで昇温、300℃10minホールド
- 【0277】

10

（b）ポリマーの分析

再沈殿精製後のポリマーのGPC測定で、PEMP単体、ノルボルネン単体、10-ウンデセン酸単体、無水マレイン酸単体のピークが認められなかった。すなわち、ポリマー中にPEMP、ノルボルネン単体、10-ウンデセン酸単体および無水マレイン酸単体が残存していないことが確認された。

【0278】

（原料ポリマー5の合成）

攪拌機および冷却管および滴下漏斗を備えた反応容器内に、2-ノルボルネンの75%トルエン溶液112.98g（2-ノルボルネン換算84.75g、0.900mol）、無水マレイン酸（MAN、110.32g、1.125mol）、10-ウンデセン酸（UDE）41.46g（0.225mol）、メチルエチルケトン（MEK）228.34gを加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、加温し、内温が80℃に到達したところで、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル（富士フィルム和光純薬製、商品名：V-601、10.36g、0.045mol）およびPEMP（21.99g、0.045mol）をMEK121.39gに溶解させた溶液を1時間かけて添加した。さらに80℃で7時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却した。上記で得られた重合溶液を、メタノール3621.5gに滴下することで白色固体を沈殿させた。得られた白色固体を、さらにメタノール905.4gで洗浄した後、温度120℃で真空乾燥することにより、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、10-ウンデセン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー（原料ポリマー5）190.8gを得た。

20

30

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した結果、重量平均分子量Mwは3,900であり、多分散度（重量平均分子量Mw）／（数平均分子量Mn）は1.65であった。

得られた原料ポリマー7中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分析により確認し、原料ポリマー7中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液のGPC測定においてもPEMP由来のピークが消失しており、ポリマー中にPEMPが取り込まれたことを確認した。

【0279】

40

（原料ポリマー6の合成）

2-ノルボルネンの75%トルエン溶液を98.86g（2-ノルボルネン換算74.15g、0.788mol）、10-ウンデセン酸（UDE）を62.20g（0.338mol）使用したこと以外は原料ポリマー4と同様に、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、10-ウンデセン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー（原料ポリマー6）160.2gを得た。

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した結果、重量平均分子量Mwは3,500であり、多分散度（重量平均分子量Mw）／（数平均分子量Mn）は1.52であった。

得られた原料ポリマー6中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分

50

析により確認し、原料ポリマー 6 中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液の GPC 測定においても PEMP 由来のピークが消失しており、ポリマー中に PEMP が取り込まれたことを確認した。

【0280】

(原料ポリマー 7 の合成)

2-ノルボルネンの 75% トルエン溶液を 84.74 g (2-ノルボルネン換算 63.55 g、0.675 モル)、10-ウンデセン酸 (UDE) を 82.93 g (0.450 モル) 使用したこと以外は原料ポリマー 4 と同様にして、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、10-ウンデセン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー (原料ポリマー 7) 150.1 g を得た。

10

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した結果、重量平均分子量 Mw は 3,900 であり、多分散度 (重量平均分子量 Mw) / (数平均分子量 Mn) は 1.51 であった。

得られた原料ポリマー 7 中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分析により確認し、原料ポリマー 7 中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液の GPC 測定においても PEMP 由来のピークが消失しており、ポリマー中に PEMP が取り込まれたことを確認した。

【0281】

(原料ポリマー 8 の合成)

10-ウンデセン酸の代わりに、4-ペンテン酸 22.53 g (0.225 モル) 使用したこと以外は原料ポリマー 4 と同様にして、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、4-ペンテン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー (原料ポリマー 8) 162.5 g を得た。

20

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した結果、重量平均分子量 Mw は 2,700 であり、多分散度 (重量平均分子量 Mw) / (数平均分子量 Mn) は 1.96 であった。

得られた原料ポリマー 8 中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分析により確認し、原料ポリマー 8 中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液の GPC 測定においても PEMP 由来のピークが消失しており、ポリマー中に PEMP が取り込まれたことを確認した。

30

【0282】

(原料ポリマー 9 の合成)

10-ウンデセン酸の代わりに、4-ペンテン酸 33.80 g (0.338 モル) 使用したこと以外は原料ポリマー 4 と同様にして、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、4-ペンテン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー (原料ポリマー 9) 150.6 g を得た。

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定した結果、重量平均分子量 Mw は 3,000 であり、多分散度 (重量平均分子量 Mw) / (数平均分子量 Mn) は 1.50 であった。

得られた原料ポリマー 9 中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分析により確認し、原料ポリマー 9 中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液の GPC 測定においても PEMP 由来のピークが消失しており、ポリマー中に PEMP が取り込まれたことを確認した。

40

【0283】

(原料ポリマー 10 の合成)

10-ウンデセン酸の代わりに、4-ペンテン酸 33.80 g (0.338 モル) 使用したこと以外は原料ポリマー 5 と同様にして、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、4-ペンテン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー (原料ポリマー 10) 158.2 g を得た。

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて測定

50

した結果、重量平均分子量 M_w は 3,600 であり、多分散度（重量平均分子量 M_w ）／（数平均分子量 M_n ）は 1.59 であった。

得られた原料ポリマー 10 中の硫黄量を、フラスコ燃焼、イオンクロマト法による元素分析により確認し、原料ポリマー 10 中に硫黄元素が存在していることを確認した。またメタノール滴下前の反応溶液の GPC 測定においても PEMP 由来のピークが消失しており、ポリマー中に PEMP が取り込まれたことを確認した。

【0284】

（原料ポリマー 11 の合成）

攪拌機および冷却管を備えた反応容器内に、無水マレイン酸 588.36 g（6.0 モル）と、2-ノルボルネン 564.90 g（6.0 モル）と、ジメチル 2,2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）55.26 g（0.24 モル）とを計量して入れた。これらを、メチルエチルケトン 1716.8 g およびトルエン 188.3 g からなる混合溶媒に溶解させ、溶解液を作製した。

この溶解液に対して、30 分窒素を通気して酸素を除去し、次いで、攪拌しつつ温度 65℃ で 1.5 時間加熱し、さらにその後 80℃ で 6 時間加熱することで、無水マレイン酸と、2-ノルボルネンとを重合させ、重合溶液を作製した。

上記で得られた重合溶液を、メタノール 14230.2 g に滴下することで白色固体を沈殿させた。得られた白色固体を、さらにメタノール 3557.5 g で洗浄した後、温度 120℃ で真空乾燥することにより、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー（原料ポリマー 11）1027.2 g を得た。

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した結果、重量平均分子量 M_w は 7,200 であり、多分散度（重量平均分子量 M_w ）／（数平均分子量 M_n ）は 1.83 であった。

【0285】

（原料ポリマー 12 の合成）

攪拌機および冷却管および滴下漏斗を備えた反応容器内に、2-ノルボルネンの 75% トルエン溶液 112.98 g（2-ノルボルネン換算 84.75 g、0.900 モル）、無水マレイン酸（MAN、110.32 g、1.125 モル）、10-ウンデセン酸（UDE）41.46 g（0.225 モル）、メチルエチルケトン（MEK）617.56 g を加え、攪拌・溶解させた。次いで、窒素バブリングにより系内の溶存酸素を除去したのち、加温し、内温が 80℃ に到達したところで、2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル（富士フィルム和光純薬製、商品名：V-601、10.36 g、0.045 mol）を MEK 52.24 g に溶解させた溶液を 1 時間かけて添加した。さらに 80℃ で 7 時間反応させた。次いで、反応混合物を室温まで冷却した。上記で得られた重合溶液を、メタノール 3780.0 g に滴下することで白色固体を沈殿させた。得られた白色固体を、さらにメタノール 945.0 g で洗浄した後、温度 120℃ で真空乾燥することにより、2-ノルボルネンに由来する構造単位と、10-ウンデセン酸に由来する構造単位と、無水マレイン酸に由来する構造単位とを備えるポリマー（原料ポリマー 12）152.0 g を得た。

得られたポリマーをゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて測定した結果、重量平均分子量 M_w は 5,100 であり、多分散度（重量平均分子量 M_w ）／（数平均分子量 M_n ）は 1.92 であった。

【0286】

原料ポリマー 3～12 について、ガスクロマトグラフィー（GC）測定により、反応前後での反応溶液中の各モノマー量を測定し、各モノマーの消費量を算出することで、原料ポリマー中に導入された各モノマーの比率を算出した。

以下の表 1 に、原料ポリマーの合成に使用したモノマーの仕込み比率、原料ポリマー中に導入されたモノマーの比率、原料ポリマーの重量平均分子量（ M_w ）および他分散度（ M_w/M_n ）を示す。

ガスクロマトグラフィー測定の実験条件は下記の通りである。

- ・GC装置：GC-2030（株式会社島津製作所）
- ・キャリアガス：N₂
- ・検出器：水素炎イオン化（FID）検出器、FID温度：300℃
- ・カラム：SH-RXi-1HT、内径0.25、長さ30m、膜厚0.25μm（株式会社島津ジーエルシー）
- ・気化室温度：210℃
- ・カラム流量：0.64mL/min
- ・カラム昇温条件：50℃5minホールド、20℃/minで300℃まで昇温、300℃10minホールド

【0287】

【表1】

表1

原料ポリマーNo.	原料ポリマー中の PEMP量 (vsモノマー)	使用した モノマー種	仕込みモノマー比率 (モル比)	モノマー導入比率 (モル比)	重量平均分子量 (Mw)	多分散度 (Mw/Mn)	酸価 (mgKHH/g)	軟化点 (°C) (TMA)	溶融点 (°C) (Tg-DTA)
原料ポリマー1	2mol%	NB/MAN	50/50	—	3,500	1.62	—	165	225
原料ポリマー2	2mol%	NB/MAN/NC	40/50/10	—	3,600	1.47	39	161	205
原料ポリマー3	2mol%	NB/MAN/DCE	40/50/10	45/48/7	2,700	1.77	—	133	144
原料ポリマー4	2mol%	NB/MAN/UDE	40/50/10	44/48/8	3,200	1.66	42	141	150
原料ポリマー5	2mol%	NB/MAN/UDE	40/50/10	43/49/8	3,900	1.65	45	145	155
原料ポリマー6	2mol%	NB/MAN/UDE	35/50/15	40/50/10	3,500	1.52	69	134	144
原料ポリマー7	2mol%	NB/MAN/UDE	30/50/20	35/50/15	3,900	1.51	79	127	140
原料ポリマー8	2mol%	NB/MAN/PTE	40/50/10	45/48/7	2,700	1.96	50	153	162
原料ポリマー9	2mol%	NB/MAN/PTE	35/50/15	43/47/10	3,000	1.50	68	150	159
原料ポリマー10	2mol%	NB/MAN/PTE	35/50/15	40/49/11	3,600	1.59	70	158	165
原料ポリマー11	—	NB/MAN	50/50	—	7,200	1.83	—	211	274
原料ポリマー12	—	NB/MAN/UDE	40/50/10	41/53/6	5,100	1.92	59	140	168

【0288】

＜ポリマーPの合成＞

以下の方法を用いて、ポリマーPを作製した。

【0289】

（調製例1）

原料ポリマー1のMA単位を、単官能（メタ）アクリル化合物で開環したポリマーP1を作製した。以下、詳細を説明する。

まず、原料ポリマー1 10.00g（原料ポリマー1の仕込み量から算出でMA換算0.052モル）に対して、MEK 18.44gを加えて、溶解液を作製した。次いで、この溶解液に対して、4-HBA 9.38g（0.065モル）を加え、その後、トリエチルアミン3.00g（0.030モル）を加え、温度70℃で6時間反応させ、反応溶液を作製した。

得られた反応溶液をMEKで希釈し、クエン酸水溶液で処理することで、反応溶液から水相を除去した。その後、下記の再沈殿法でポリマーを精製した。

・再沈殿法：過剰量の水でポリマーを再沈殿させた。再沈殿で得られたポリマー粉末を、過剰量の水で洗浄する操作を2回繰り返した。得られた反応生成物を、40℃で12時間乾燥させた。

以上により、原料ポリマー1中の無水マレイン酸に由来する構造単位を、4-HBAで開環した、ポリマーP1を8.7g得た。

得られたポリマーP1について、GPC測定を実施して、ポリマーP1の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。

またポリマーP1のGPC測定により、使用した単官能（メタ）アクリル化合物のピー

10

20

30

40

50

クの消失を確認した。これにより、得られたポリマー P 1 には、未反応の単官能（メタ）アクリル化合物を含まれないことを確認した。

【0290】

（調製例 2）

原料ポリマー 1 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環したポリマー P 2 を作製した。以下、詳細を説明する。

まず、原料ポリマー 1 60.00 g（原料ポリマー 1 の仕込み量から算出で MA 換算 0.312 モル）に対して、MEK 99.93 g を加えて、溶解液を作製した。次いで、この溶解液に対して、A-TMM-3LM-N 77.49 g を加え、その後、トリエチルアミン 18.00 g（0.178 モル）を加え、温度 70℃で 2 時間反応させた。さらにその後、4-HBA 56.27 g（0.390 モル）を加え、温度 70℃で 4 時間反応させ、反応溶液を作製した。

10

次いで、得られた反応溶液を後処理することなく、この反応溶液に水 3.00 g（0.167 モル）を添加し、70℃で 2 時間反応させた。

得られた反応溶液を MEK で希釈し、クエン酸水溶液で処理することで、反応溶液から水相を除去した。さらに液液抽出、続いて溶媒置換を以下の手順で行った。

- ・液液抽出：反応溶液を MEK で希釈し、次いで水を加え、処理することで、反応溶液から水相を除去した後、さらに同様の操作を 1 回行った。

- ・溶媒置換：得られた反応混合物をロータリーエバポレーターにより、減圧下、50℃で溶媒の除去を行った。ポリマー溶液の固形分濃度が加熱乾燥式水分計による測定で 27 ± 2 質量%になったのを確認し、溶媒除去の操作を中断した。その後、固形分濃度が 18 質量%になるように PGMEA を加え、均一になるまで混合した。同様の操作で減圧下、50℃で溶媒の除去を行い、固形分濃度を加熱乾燥式水分計による測定で 27 ± 2 質量%に調製後、さらに固形分濃度が 18 質量%になるように PGMEA を加え、均一になるまで混合する操作をさらに 2 回繰り返した。その後、固形分濃度が 30 ± 3 質量%になるように溶媒除去、もしくは PGMEA を加え、均一になるまで攪拌する操作を行った。以上の操作で反応に使用した溶媒が除去され、溶媒が PGMEA に置換される。その後、以下手順でさらに精製した。

20

- ・過剰量のトルエンでポリマーを再沈殿させた。

- ・再沈殿で得られたポリマー粉末を、過剰量のトルエンで洗浄する操作を 2 回繰り返した。

30

- ・上記の 2 回洗浄後のポリマー粉末を、過剰量の水で洗浄する操作を 3 回行った。

- ・得られた反応生成物を、40℃で 12 時間乾燥した。

以上により、原料ポリマー 1 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環したポリマー P 2 を作製した。

得られたポリマー P 2 について、GPC 測定を実施して、ポリマー P 2 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。

またポリマー P 2 の GPC 測定により、使用した多官能（メタ）アクリル化合物、及び単官能（メタ）アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマー P 2 には、未反応の多官能（メタ）アクリル化合物も単官能（メタ）アクリル化合物も含まれないことを確認した。

40

また ^{13}C -NMR 測定により、ポリマー P 2 が無水マレイン酸に由来する構造単位を、A-TMM-3LM-N、4-HBA および水で開環した構造を有することを確認した。

【0291】

（調製例 3）

原料ポリマー 1 の代わりに、原料ポリマー 2 10.00 g（原料ポリマー 2 の仕込み量から算出で MA 換算モル 0.037 モル）を用いた以外は調製例 1 と同様にして、原料ポリマー 2 の MA 単位を、単官能（メタ）アクリル化合物で開環したポリマー P 3 を作製した。

50

得られたポリマー P 3 について、GPC 測定を実施して、ポリマー P 3 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。

またポリマー P 3 の GPC 測定により、使用した単官能（メタ）アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマー P 3 には、未反応の単官能（メタ）アクリル化合物を含まれないことを確認した。

【0292】

（調製例 4）

原料ポリマー 1 の代わりに、原料ポリマー 4 60.00 g（原料ポリマー 4 の仕込み量から算出で MA 換算モル 0.298 モル）を用い、A-TMM-3LM-N 58.12 g、MEK 100.30 g を使用した以外は調製例 2 と同様にして、原料ポリマー 2 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環したポリマー P 4 を作製した。

得られたポリマー P 4 について、GPC 測定を実施して、ポリマー P 4 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。

またポリマー P 4 の GPC 測定により、使用した多官能（メタ）アクリル化合物、及び単官能（メタ）アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマー P 4 には、未反応の多官能（メタ）アクリル化合物も単官能（メタ）アクリル化合物も含まれないことを確認した。

また ^{13}C -NMR 測定により、ポリマー P 4 が無水マレイン酸に由来する構造単位を、A-TMM-3LM-N、4-HBA および水で開環した構造を有することを確認した。

【0293】

（調製例 5）

原料ポリマー 1 の代わりに、原料ポリマー 3 10.00 g（原料ポリマー 3 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算モル 0.048 モル）を用いた以外は調製例 1 と同様にして、原料ポリマー 3 の MA 単位を、単官能（メタ）アクリル化合物で開環して得られるポリマー P 5 を作製した。

得られたポリマー P 5 について、GPC 測定を実施して、ポリマー P 5 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。

またポリマー P 5 の GPC 測定により、使用した単官能（メタ）アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマー P 5 には、未反応の単官能（メタ）アクリル化合物が含まれないことを確認した。

また ^{13}C -NMR 測定により、ポリマー P 5 が無水マレイン酸に由来する構造単位を、4-HBA で開環した構造を有することを確認した。

ポリマー P 5 の ^1H -NMR 測定により、全体構造中の原料ポリマーと反応させた化合物の導入比率（モル比）を算出した。結果を表 2 に示す。

【0294】

（調製例 6）

原料ポリマー 1 の代わりに、原料ポリマー 3 60.00 g（原料ポリマー 3 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算モル 0.290 モル）を用いた以外は調製例 2 と同様にして、原料ポリマー 3 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環したポリマー P 6 を作製した。

得られたポリマー P 6 について、GPC 測定を実施して、ポリマー P 6 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。

またポリマー P 6 の GPC 測定により、使用した多官能（メタ）アクリル化合物、及び単官能（メタ）アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマー P 6 には、未反応の多官能（メタ）アクリル化合物も単官能（メタ）アクリル化合物も含まれないことを確認した。

また ^{13}C -NMR 測定により、ポリマー P 6 が無水マレイン酸に由来する構造単位を、A-TMM-3LM-N、4-HBA および水で開環した構造を有することを確認した

。

(調製例 7)

原料ポリマー 1 の代わりに、原料ポリマー 4 10.00 g (原料ポリマー 4 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算モル 0.046 モル) を用いた以外は調製例 1 と同様にして、原料ポリマー 4 の MA 単位を、単官能 (メタ) アクリル化合物で開環して得られるポリマー P 7 を作製した。

得られたポリマー P 7 について、GPC 測定を実施して、ポリマー P 7 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。

またポリマー P 7 の GPC 測定により、使用した単官能 (メタ) アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマー P 7 には、未反応の単官能 (メタ) アクリル化合物が含まれないことを確認した。

また ^{13}C -NMR 測定により、ポリマー P 7 が無水マレイン酸に由来する構造単位を、4-HBA で開環した構造を有することを確認した。

ポリマー P 7 の ^1H -NMR 測定により、全体構造中の原料ポリマーと反応させた化合物の導入比率 (モル比) を算出した。結果を表 2 に示す。

【0295】

(調製例 8)

原料ポリマー 4 の MA 単位を、3 官能 (メタ) アクリル化合物、単官能 (メタ) アクリル化合物および水で開環して得られるポリマー P 8 を含む樹脂混合物 (ポリマー溶液 P 8) を作製した。以下、詳細を説明する。

まず、原料ポリマー 4 60.00 g (原料ポリマー 4 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算 0.279 モル) に対して、MEK 99.93 g を加えて、溶解液を作製した。次いで、この溶解液に対して、A-TMM-3LM-N 77.49 g を加え、その後、トリエチルアミン 18.00 g (0.178 モル) を加え、温度 70℃ で 2 時間反応させた。さらにその後、4-HBA 56.27 g (0.390 モル) を加え、温度 70℃ で 4 時間反応させ、反応溶液を作製した。

次いで、得られた反応溶液を後処理することなく、この反応溶液に水 3.00 g (0.167 モル) を添加し、70℃ で 2 時間反応させた。

得られた反応溶液を MEK で希釈し、ギ酸水溶液およびクエン酸水溶液で処理することで、反応溶液から水相を除去した。さらに液液抽出、続いて溶媒置換を以下の手順で行った。

・液液抽出：反応溶液を MEK で希釈し、次いで水/メタノール混合溶媒を加え、処理することで、反応溶液から水相を除去した後、さらに同様の操作を 1 回行った。

・溶媒置換：得られた反応混合物をロータリーエバポレーターにより、減圧下、50℃ で溶媒の除去を行った。ポリマー溶液の固形分濃度が加熱乾燥式水分計による測定で 27 ± 2 質量% になったのを確認し、溶媒除去の操作を中断した。その後、固形分濃度が 18 質量% になるように PGMEA を加え、均一になるまで混合した。同様の操作で減圧下、50℃ で溶媒の除去を行い、固形分濃度を加熱乾燥式水分計による測定で 27 ± 2 質量% に調製後、さらに固形分濃度が 18 質量% になるように PGMEA を加え、均一になるまで混合する操作をさらに 2 回繰り返した。その後、固形分濃度が 30 ± 3 質量% になるように溶媒除去、もしくは PGMEA を加え、均一になるまで攪拌する操作を行った。以上の操作で反応に使用した溶媒が除去され、溶媒が PGMEA に置換される。

【0296】

以上により、原料ポリマー 4 中の無水マレイン酸に由来する構造単位を、A-TMM-3LM-N、4-HBA および水で開環したポリマー P 8 と、残存 (遊離) A-TMM-3LM-N および残存 (遊離) 4-HBA を含む樹脂混合物 (ポリマー溶液 P 8) を得た。

。

得られたポリマー溶液 P 8 をゲルパーミエーションクロマトグラフィー法で分析して、溶液中に含まれるポリマー P 8、遊離多官能 (メタ) アクリル化合物および遊離単官能 (メタ) アクリル化合物の量、ならびにポリマー P 8 の重量平均分子量および多分散度を測

定した。結果を表 2 に示す。なお、遊離（メタ）アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）チャートにおけるポリマー P 8 のピーク面積に対する、遊離（メタ）アクリル化合物のピーク面積の割合（％）として示す。

なお、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法の測定条件は以下のとおりである。

・GPC 測定装置としては、東ソー株式会社の HLC-8320GPC EcoSEC を用いた。カラム温度は 40.0℃、ポンプ流量は 0.350 mL／分に設定した。

・ピーク位置（保持時間）

ポリマー P 8：20 分より前に検出されるピーク（A-TMM-3LM-N と 4-HBA より保持時間が短く、分子量が大きいピーク）

A-TMM-3LM-N：20.0～20.6 分と 20.6～21.5 分の 2 ピークの合計

4-HBA：21.7～22.4 分

・測定条件：示差屈折率検出器（RI 検出器）で分析した。

【0297】

（調製例 9）

水 24.00 g（1.336 モル）を用いた以外は調製例 8 と同様にして、原料ポリマー 4 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環して得られるポリマー P 9 を含む樹脂混合物（ポリマー溶液 P 9）を作製した。

【0298】

得られたポリマー溶液 P 9 を調製例 8 と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマー P 9、遊離多官能（メタ）アクリル化合物および遊離単官能（メタ）アクリル化合物の量、ならびにポリマー P 9 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。なお、遊離（メタ）アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）チャートにおけるポリマー P 9 のピーク面積に対する、遊離（メタ）アクリル化合物のピーク面積の割合（％）として示す。

【0299】

（調製例 10）

原料ポリマー 4 の代わりに、原料ポリマー 5 60.00 g（原料ポリマー 5 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算 0.285 モル）を用いた以外は調製例 8 と同様にして、原料ポリマー 5 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環して得られるポリマー P 10 を含む樹脂混合物（ポリマー溶液 P 10）を作製した。

【0300】

得られたポリマー溶液 P 10 を調製例 8 と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマー P 10、遊離多官能（メタ）アクリル化合物および遊離単官能（メタ）アクリル化合物の量、ならびにポリマー P 10 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。なお、遊離（メタ）アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）チャートにおけるポリマー P 10 のピーク面積に対する、遊離（メタ）アクリル化合物のピーク面積の割合（％）として示す。

【0301】

（調製例 11）

原料ポリマー 4 の代わりに、原料ポリマー 6 60.00 g（原料ポリマー 6 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算 0.285 モル）を用いた以外は調製例 8 と同様にして、原料ポリマー 6 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環して得られるポリマー P 11 を含む樹脂混合物（ポリマー溶液 P 11）を作製した。

【0302】

10

20

30

40

50

得られたポリマー溶液 P 1 1 を調製例 8 と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマー P 1 1、遊離多官能（メタ）アクリル化合物および遊離単官能（メタ）アクリル化合物の量、ならびにポリマー P 1 1 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。なお、遊離（メタ）アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）チャートにおけるポリマー P 1 1 のピーク面積に対する、遊離（メタ）アクリル化合物のピーク面積の割合（％）として示す。

【0303】

（調製例 1 2）

原料ポリマー 4 の代わりに、原料ポリマー 7 60.00 g（原料ポリマー 7 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算 0.274 モル）を用いた以外は調製例 8 と同様にして、原料ポリマー 7 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環して得られるポリマー P 1 2 を含む樹脂混合物（ポリマー溶液 P 1 2）を作製した。

10

【0304】

得られたポリマー溶液 P 1 2 を調製例 8 と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマー P 1 2、遊離多官能（メタ）アクリル化合物および遊離単官能（メタ）アクリル化合物の量、ならびにポリマー P 1 2 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。なお、遊離（メタ）アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）チャートにおけるポリマー P 2 のピーク面積に対する、遊離（メタ）アクリル化合物のピーク面積の割合（％）として示す。

20

【0305】

（調製例 1 3）

原料ポリマー 4 の代わりに、原料ポリマー 8 60.00 g（原料ポリマー 8 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算 0.298 モル）を用いた以外は調製例 8 と同様にして、原料ポリマー 8 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環して得られるポリマー P 1 3 を含む樹脂混合物（ポリマー溶液 P 1 3）を作製した。

【0306】

30

得られたポリマー溶液 P 1 3 を調製例 8 と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマー P 1 3、遊離多官能（メタ）アクリル化合物および遊離単官能（メタ）アクリル化合物の量、ならびにポリマー P 1 3 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。なお、遊離（メタ）アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）チャートにおけるポリマー P 1 3 のピーク面積に対する、遊離（メタ）アクリル化合物のピーク面積の割合（％）として示す。

【0307】

（調製例 1 4）

原料ポリマー 1 の代わりに、原料ポリマー 4 60.00 g（原料ポリマー 4 の GC 測定から計算した組成比から算出で MA 換算モル 0.279 モル）を用いた以外は調製例 2 と同様にして、原料ポリマー 4 の MA 単位を、3 官能（メタ）アクリル化合物、単官能（メタ）アクリル化合物および水で開環したポリマー P 1 4 を作製した。

40

得られたポリマー P 1 4 について、GPC 測定を実施して、ポリマー P 1 4 の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表 2 に示す。

またポリマー P 1 4 の GPC 測定により、使用した多官能（メタ）アクリル化合物、及び単官能（メタ）アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマー P 1 4 には、未反応の多官能（メタ）アクリル化合物も単官能（メタ）アクリル化合物も含まれないことを確認した。

また ^{13}C -NMR 測定により、ポリマー P 1 4 が無水マレイン酸に由来する構造単位

50

を、A-TMM-3LM-N、4-HBAおよび水で開環した構造を有することを確認した。

【0308】

(調製例15)

原料ポリマー1の代わりに、原料ポリマー8 60.00g (原料ポリマー8のGC測定から計算した組成比から算出でMA換算モル0.298モル)を用いた以外は調製例2と同様にして、原料ポリマー8のMA単位を、3官能(メタ)アクリル化合物、単官能(メタ)アクリル化合物および水で開環したポリマーP15を作製した。

得られたポリマーP15について、GPC測定を実施して、ポリマーP15の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。

10

またポリマーP15のGPC測定により、使用した多官能(メタ)アクリル化合物、及び単官能(メタ)アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマーP15には、未反応の多官能(メタ)アクリル化合物も単官能(メタ)アクリル化合物も含まれないことを確認した。

また¹³C-NMR測定により、ポリマーP15が無水マレイン酸に由来する構造単位を、A-TMM-3LM-N、4-HBAおよび水で開環した構造を有することを確認した。

【0309】

(調製例16)

原料ポリマー4の代わりに、原料ポリマー9 60.00g (原料ポリマー9のGC測定から計算した組成比から算出でMA換算0.292モル)を用いた以外は調製例8と同様にして、原料ポリマー9のMA単位を、3官能(メタ)アクリル化合物、単官能(メタ)アクリル化合物および水で開環して得られるポリマーP16を含む樹脂混合物(ポリマー溶液P16)を作製した。

20

【0310】

得られたポリマー溶液P16を調製例8と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマーP16、遊離多官能(メタ)アクリル化合物および遊離単官能(メタ)アクリル化合物の量、ならびにポリマーP16の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。なお、遊離(メタ)アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)チャートにおけるポリマーP16のピーク面積に対する、遊離(メタ)アクリル化合物のピーク面積の割合(%)として示す。

30

【0311】

(調製例17)

原料ポリマー4の代わりに、原料ポリマー10 60.00g (原料ポリマー10のGC測定から計算した組成比から算出でMA換算0.304モル)を用いた以外は調製例8と同様にして、原料ポリマー10のMA単位を、3官能(メタ)アクリル化合物、単官能(メタ)アクリル化合物および水で開環して得られるポリマーP17を含む樹脂混合物(ポリマー溶液P17)を作製した。

【0312】

40

得られたポリマー溶液P17を調製例8と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマーP17、遊離多官能(メタ)アクリル化合物および遊離単官能(メタ)アクリル化合物の量、ならびにポリマーP17の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。なお、遊離(メタ)アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)チャートにおけるポリマーP17のピーク面積に対する、遊離(メタ)アクリル化合物のピーク面積の割合(%)として示す。

【0313】

(調製例18)

原料ポリマー4のMA単位を、3官能(メタ)アクリル化合物および単官能(メタ)ア

50

クリル化合物で開環し、さらに水を添加して開環させ、次いでエポキシ基含有（メタ）アクリル化合物（GMA）と反応させて得られるポリマーP18を含む樹脂混合物（ポリマー溶液P18）を作製した。以下、詳細を説明する。

まず、原料ポリマー4 60 g（原料ポリマー4のGC測定から計算した組成比から算出でMA換算0.300モル）に対して、MEK 112.44 gを加えて、溶解液を作製した。次いで、この溶解液に対して、A-TMM-3LM-N 38.75 gを加え、その後、トリエチルアミン18.00 g（0.178モル）を加え、温度70℃で2時間反応させた。さらにその後、4-HBA 56.27 g（0.390モル）を加え、温度70℃で4時間反応させ、反応溶液を作製した。次いで、得られた反応溶液を後処理することなく、この反応溶液に水 3.00 g（0.167モル）を加え、温度70℃で2時間反応させた。さらにその後、GMA 13.31 g（0.094モル）を加え、温度70℃で4時間反応させ、反応溶液を作製した。

10

得られた反応溶液をMEKで希釈し、クエン酸水溶液で処理することで、反応溶液から水相を除去した。さらに液液抽出工程として反応溶液をMEKで希釈し、次いで水／メタノール混合溶媒を加え、処理することで、反応溶液から水相を除去した後、さらに同様の操作を1回行った。その後、溶媒置換を調製例8と同様の手順で実施した。

以上により、原料ポリマー4中の無水マレイン酸に由来する構造単位を、A-TMM-3LM-N、4-HBAおよび水で開環し、次いでGMAと反応させて得られるポリマーP18と、残存（遊離）A-TMM-3LM-Nおよび残存（遊離）4-HBAを含む樹脂混合物（ポリマー溶液P18）を得た。

20

得られたポリマー溶液P18を、調製例8と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマーP18、遊離多官能（メタ）アクリル化合物および遊離単官能（メタ）アクリル化合物の量、ならびにポリマーP18の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。

【0314】

（調製例19）

原料ポリマー4のMA単位を、3官能（メタ）アクリル化合物および単官能（メタ）アクリル化合物で開環し、さらに水を添加して開環させ、次いでエポキシ基含有（メタ）アクリル化合物（GMA）と反応させて、ポリマーP19を作製した。以下、詳細を説明する。

30

まず、原料ポリマー4 60 g（原料ポリマー4の仕込み量から算出でMA換算0.300モル）に対して、MEK 112.44 gを加えて、溶解液を作製した。次いで、この溶解液に対して、A-TMM-3LM-N 38.75 gを加え、その後、トリエチルアミン18.00 g（0.178モル）を加え、温度70℃で2時間反応させた。さらにその後、4-HBA 56.27 g（0.390モル）を加え、温度70℃で4時間反応させ、反応溶液を作製した。次いで、得られた反応溶液を後処理することなく、この反応溶液に水 3.00 g（0.167モル）を加え、温度70℃で2時間反応させた。さらにその後、GMA 13.31 g（0.094モル）を加え、温度70℃で4時間反応させ、反応溶液を作製した。

作製された反応溶液をMEKで希釈し、ギ酸水溶液で処理することで、反応溶液から水相を除去した。さらに調製例2に記載の液液抽出、続いて溶媒置換を行った。その後、調製例2と同様の再沈殿法によりさらに精製した。

40

以上により、原料ポリマー4中の無水マレイン酸に由来する構造単位を、A-TMM-3LM-N、4-HBAおよび水で開環し、GMAと反応させたポリマーP19を得た。

ポリマーP19のGPC測定により、使用した多官能（メタ）アクリル化合物、エポキシ基含有（メタ）アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマーP19には、未反応の（メタ）アクリル化合物、水酸基を有さない（メタ）アクリル化合物、未反応のエポキシ基含有（メタ）アクリル化合物が含まれないことを確認した。

【0315】

図2にポリマーP19の¹H-NMRチャートを示す。図2のポリマーP19の¹H-

50

NMRチャートに示されている5.8-6.7 ppmのアクリロイル基 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) の3Hに対応するピークに加え、×で示されている5.6-5.8 ppm、及び6.0-6.1 ppmにメタクリロイル基 ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ の2H ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ の CH_2)) に対応するピークが出現した。ポリマーP19のGPC測定において、未反応の3官能(メタ)アクリル化合物(A-TMM-3LM-N)および単官能(メタ)アクリル化合物(4-HBA)、エポキシ基含有(メタ)アクリル化合物(GMA)のピークが見られないことから、ポリマー中にアクリロイル基、及びGMA由来のメタクリロイル基が導入されたことがわかる。

【0316】

(調製例20)

原料ポリマー1の代わりに、原料ポリマー11 10.00 g (原料ポリマー11の仕込み比から算出でMA換算モル0.052モル)を用いた以外は調製例1と同様にして、原料ポリマー11のMA単位を、単官能(メタ)アクリル化合物で開環して得られるポリマーP20を作製した。

得られたポリマーP20について、GPC測定を実施して、ポリマーP20の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。

またポリマーP20のGPC測定により、使用した単官能(メタ)アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマーP20には、未反応の単官能(メタ)アクリル化合物が含まれないことを確認した。

また ^{13}C -NMR測定により、ポリマーP20が無水マレイン酸に由来する構造単位を、4-HBAで開環した構造を有することを確認した。

【0317】

(調製例21)

原料ポリマー1の代わりに、原料ポリマー12 10.00 g (原料ポリマー12のGPC測定から計算した組成比から算出でMA換算モル0.050モル)を用いた以外は調製例1と同様にして、原料ポリマー12のMA単位を、単官能(メタ)アクリル化合物で開環して得られるポリマーP21を作製した。

得られたポリマーP21について、GPC測定を実施して、ポリマーP21の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。

またポリマーP21のGPC測定により、使用した単官能(メタ)アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマーP21には、未反応の単官能(メタ)アクリル化合物が含まれないことを確認した。

また ^{13}C -NMR測定により、ポリマーP21が無水マレイン酸に由来する構造単位を、4-HBAで開環した構造を有することを確認した。

【0318】

(調製例22)

原料ポリマー4のMA単位を、3官能(メタ)アクリル化合物および水で開環して得られるポリマーP22を含む樹脂混合物(ポリマー溶液P22)を作製した。以下、詳細を説明する。

まず、原料ポリマー4 60.00 g (原料ポリマー4の仕込み量から算出でMA換算0.313モル)に対して、MEK 99.93 gを加えて、溶解液を作製した。次いで、この溶解液に対して、A-TMM-3LM-N 77.49 gを加え、その後、トリエチルアミン18.00 g (0.178モル)を加え、温度70℃で2時間反応させた。

次いで、得られた反応溶液を後処理することなく、この反応溶液に水3.00 g (0.167モル)を添加し、70℃で2時間反応させた。

得られた反応溶液をMEKで希釈し、ギ酸水溶液およびクエン酸水溶液で処理することで、反応溶液から水相を除去した。さらに調製例8と同様の液液抽出、溶媒置換を行った。

これにより、原料ポリマー4のMA単位を、3官能(メタ)アクリル化合物および水で開環して得られるポリマーP22を含む樹脂混合物(ポリマー溶液P22)を作製した。

【0319】

得られたポリマー溶液P22を調製例8と同様の条件でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により分析して、溶液中に含まれるポリマーP22、および遊離多官能（メタ）アクリル化合物の量、ならびにポリマーP22の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。なお、遊離（メタ）アクリル化合物の量は、樹脂混合物のゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）チャートにおけるポリマーP22のピーク面積に対する、遊離（メタ）アクリル化合物のピーク面積の割合（％）として示す。

【0320】

（調製例23）

原料ポリマー4のMA単位を、3官能（メタ）アクリル化合物、および水で開環したポリマーP23を作製した。以下、詳細を説明する。

まず、原料ポリマー4 60.00 g（原料ポリマー5のGC測定から計算した組成比から算出でMA換算0.313モル）に対して、MEK 99.93 gを加えて、溶解液を作製した。次いで、この溶解液に対して、A-TMM-3LM-N 77.49 gを加え、その後、トリエチルアミン18.00 g（0.178モル）を加え、温度70℃で2時間反応させた。

次いで、得られた反応溶液を後処理することなく、この反応溶液に水3.00 g（0.167モル）を添加し、70℃で2時間反応させた。

得られた反応溶液をMEKで希釈し、クエン酸水溶液で処理することで、反応溶液から水相を除去した。さらに調製例2に記載の液液抽出、続いて溶媒置換を行った。

その後、調製例2と同様の再沈殿法によりさらに精製した。

以上により、原料ポリマー4のMA単位を、3官能（メタ）アクリル化合物、および水で開環したポリマーP23を作製した。

得られたポリマーP23について、GPC測定を実施して、ポリマーP23の重量平均分子量および多分散度を測定した。結果を表2に示す。

またポリマーP23のGPC測定により、使用した多官能（メタ）アクリル化合物のピークの消失を確認した。これにより、得られたポリマーP23には、未反応の多官能（メタ）アクリル化合物が含まれないことを確認した。

また¹³C-NMR測定により、ポリマーP23が無水マレイン酸に由来する構造単位を、A-TMM-3LM-Nおよび水で開環した構造を有することを確認した。

【0321】

（物性評価）

調製例3～7、14、15、19、21、23で調製した各ポリマーPの、酸価および二重結合当量を、以下に示す方法で測定した。

【0322】

（酸価）

ポリマーの酸価は以下の方法で測定した。

ポリマー約50 mg及び内部標準物質としてテレフタル酸ジメチル約5 mgを計量し、DMSO-d₆に溶解させた。この溶液について、核磁気共鳴分光装置JNM-AL300（JEOL社製）を用いて¹H-NMRの測定を行った。¹H-NMR測定内標準のテレフタル酸ジメチルのフェニル基の4Hのピーク（8.1 ppm付近）の積分値を基準にして、ポリマーのカルボキシ基（-COOH）のHのピーク（12.4 ppm付近）の積分値からカルボキシ基の量を求める。そして、その量から酸価（mg KOH/g）が算出できる。酸価の値が大きいほど、ポリマー単位質量あたりのカルボキシ基の量が多いことを表す。

結果を表2に示す。酸価が50 g KOH/g以上であることにより、ポリマーが十分な現像性を有するために必要なカルボキシ基がポリマー中に存在するとみなすことができる。

【0323】

（二重結合当量）

ポリマーの二重結合当量は以下の方法で測定した。

上記の酸価の測定方法と同様に、 $^1\text{H-NMR}$ の測定を行った。得られたスペクトルチャートのアクリロイル基に由来するシグナル（ $5.6 - 5.8 \text{ ppm}$ 、 3 H ）と内部標準物質のフェニル基のシグナル（ 8.1 ppm 、 4 H ）の積分比から、ポリマー中のアクリロイル基量（ mol/g ）を算出し、メタクリロイル基に由来するシグナル（ $5.6 - 5.8 \text{ ppm}$ 、 2 H ）と内部標準物質のフェニル基のシグナル（ 8.1 ppm 、 4 H ）の積分比から、ポリマー中のメタクリロイル基量（ mol/g ）を算出した。ここで、 $6.0 - 6.1 \text{ ppm}$ のメタクリロイル基に由来するシグナルについては微小であり、アクリロイル基のシグナルとも重複するため、アクリロイル基のシグナルとして計算した。算出したポリマー中のアクリロイル基量（ mol/g ）とメタクリロイル基（ mol/g ）の合計から二重結合量（ mol/g ）を算出し、二重結合量より、二重結合当量（ g/mol ）を算出した。

結果を表2に示す。二重結合当量の値が小さいほど、ポリマー単位質量あたりの $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の量が多いことを表す。

【0324】

10

20

30

40

50

【表 2】

調製例No.	ポリマーNo. (ポリマー溶液No.)	原料ポリマーNo. (原料ポリマーの組成)	仕込み比率(モル比) (vs 5A)	導入比率 (モル比) (vs 全基構造)	酸価 (mgKOH/g)	二重結合当量 (g/mol)	ポリマーの 重量平均分子量 M _w	ポリマーの 多分散度 M _w /M _n	残存多官能(メタアクリル 化合物の量(μmol/モル) (GPC面積に基づく))	残存単官能(メタアクリル 化合物の量(μmol/モル) (GPC面積に基づく))	軟化点 (°C) (TMA)	溶解点 (°C) (Tg-DTA)
調製例1	ポリマーP1	原料ポリマー1 (NB/MAN/PEMP)	1.250	—	—	—	4400	1.51	0.00%	0.00%	73	114
調製例2	ポリマーP2	原料ポリマー1 (NB/MAN/PEMP)	0.500 1.250 0.535	—	—	—	6900	1.56	0.00%	0.00%	119	144
調製例3	ポリマーP3	原料ポリマー2 (NB/NC/MAN/PEMP)	1.308	—	72	709	4900	1.77	0.00%	0.00%	65	110
調製例4	ポリマーP4	原料ポリマー2 (NB/NC/MAN/PEMP)	0.382 1.308 0.560	—	112	423	6400	1.86	0.00%	0.00%	111	135
調製例5	ポリマーP5	原料ポリマー3 (NB/MAN/DCE/PEMP)	1.345	0.215	90	522	3700	1.64	0.00%	0.00%	73	84
調製例6	ポリマーP6	原料ポリマー3 (NB/MAN/DCE/PEMP)	0.538 1.345 0.576	—	95	332	7300	2.01	0.00%	0.00%	88	112
調製例7	ポリマーP7	原料ポリマー4 (NB/MAN/UDE/PEMP)	1.399	0.210	107	543	6100	1.52	11.40%	2.10%	49	79
調製例8	ポリマーP8 (ポリマー溶液P8)	原料ポリマー4 (NB/MAN/UDE/PEMP)	0.559 1.359 0.599	—	—	—	7000	1.56	10.00%	3.10%	—	—
調製例9	ポリマーP9 (ポリマー溶液P9)	原料ポリマー4 (NB/MAN/UDE/PEMP)	0.559 1.359 4.789	—	—	—	5200	1.46	11.30%	3.00%	—	—
調製例10	ポリマーP10 (ポリマー溶液P10)	原料ポリマー5 (NB/MAN/UDE/PEMP)	0.548 1.348 0.557	—	—	—	7600	1.60	8.90%	2.00%	—	—
調製例11	ポリマーP11 (ポリマー溶液P11)	原料ポリマー6 (NB/MAN/UDE/PEMP)	0.547 1.347 0.555	—	—	—	6600	1.56	10.00%	2.30%	—	—

表2

10

20

30

40

50

【表 3】

表2(続き)	調整例No.	ポリマーP No. (ポリマー溶液P No.)	原料ポリマーNo. (原料ポリマーの組成)	原料ポリマーと反応させた化合物	仕込み比率(モル比) (vs MAN)	導入比率 (モル比) (vs 全体構成)	熱価 (mg/0.1g)	二重結合当量 (g/mol)	ポリマー中の 重量平均分子量 Mw	ポリマーの 多分散度 Mw/Mn	残存多官能(メタアクリル 化合物の量)(vsポリマーP) (GPC面積に基づく)	残存単官能(メタアクリル 化合物の量)(vsポリマーP) (GPC面積に基づく)	軟化点 (°C) (TMA)	熔融点 (°C) (Tg-DTA)
調整例12	ポリマーP12 (ポリマー溶液P12)	原料ポリマー-7 (NB/MAN/UDE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 4-HBA(単官能) 水	0.570 1.426 0.610	-	-	-	-	6900	1.56	10.70%	2.80%	-	-
調整例13	ポリマーP13 (ポリマー溶液P13)	原料ポリマー-8 (NB/MAN/PTE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 4-HBA(単官能) 水	0.523 1.307 0.559	-	-	-	-	6300	1.61	9.70%	2.10%	-	-
調整例14	ポリマーP14	原料ポリマー-4 (NB/MAN/UDE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 4-HBA(単官能) 水	0.559 1.399 0.599	-	-	108	339	7400	1.53	0.00%	0.00%	87	102
調整例15	ポリマーP15	原料ポリマー-8 (NB/MAN/PTE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 4-HBA(単官能) 水	0.523 1.307 0.559	-	-	98	308	8300	1.55	0.00%	0.00%	95	126
調整例16	ポリマーP16 (ポリマー溶液P16)	原料ポリマー-9 (NB/MAN/PTE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 4-HBA(単官能) 水	0.535 1.336 0.572	-	-	-	-	6300	1.65	9.90%	2.20%	-	-
調整例17	ポリマーP17 (ポリマー溶液P17)	原料ポリマー-10 (NB/MAN/PTE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 4-HBA(単官能) 水	0.513 1.244 0.549	-	-	-	-	7100	1.60	9.00%	2.20%	-	-
調整例18	ポリマーP18 (ポリマー溶液P18)	原料ポリマー-4 (NB/MAN/UDE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 4-HBA(単官能) 水 GMA	0.249 1.247 0.534 0.299	-	-	-	-	7300	1.62	3.7%	1.9%	-	-
調整例19	ポリマーP19	原料ポリマー-4 (NB/MAN/UDE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 4-HBA(単官能) 水 GMA	0.249 1.247 0.534 0.299	-	-	96	418	10700	2.37	0.0%	0.0%	77	120
調整例20	ポリマーP20	原料ポリマー-11 (NB/MAN)	4-HBA(単官能)	1.250	-	-	-	-	7800	1.62	0.0%	0.0%	132	173
調整例21	ポリマーP21	原料ポリマー-12 (NB/MAN/UDE)	4-HBA(単官能)	1.247	0.238	123	-	-	7200	1.64	0.0%	0.0%	80	113
調整例22	ポリマーP22 (ポリマー溶液P22)	原料ポリマー-4 (NB/MAN/UDE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 水	0.499 0.534	-	-	-	-	4900	1.42	9.30%	0.00%	-	-
調整例23	ポリマーP23	原料ポリマー-4 (NB/MAN/UDE/PEMP)	A-TMM-3LM-N(3官能) 水	0.499 0.534	0.100 0.107	96	-	402	7100	2.30	0.00%	0.00%	107	123

【0325】

(実施例1～16、比較例1～7)

各実施例および比較例において、樹脂組成物を作製し、以下の項目について評価した。

＜評価＞

〔樹脂組成物のアルカリ溶解速度〕

調製例1～7、14、15、19～21、23で得られた、ポリマーP1～P7、P14、P15、P19～P21、P23を、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)に溶解させて、固形分濃度30質量%の樹脂組成物1～7、14、15、19～21、23を作製した。

次いで、ウエハー上に上記樹脂組成物 1～7、14、15、19～21、23 または調製例 8～13、16、17、18、22 で得られたポリマー溶液 P8～P13、P16、P17、P18、P22 からなる樹脂組成物 8～13、16、17、18、22 をスピニングコートし、PGMEA を乾燥させ、そして温度 100℃ で 2 分間プリベークすることで、膜厚約 2 μm の樹脂膜を作製した。

この樹脂膜を、ウエハーごと、温度 23℃ の 2% 炭酸ナトリウム水溶液に浸漬し、樹脂膜の溶解速度を測定した。

溶解速度は、浸漬したウエハーを目視で観察して樹脂膜が溶解して干渉模様が見えなくなるまでの時間を測定し、その時間で膜厚を割り算することで算出した。結果を表 3 に示す。アルカリ溶解速度が、300 nm/s 以上であれば、感光性材料として問題なく使用することができ、360 nm/s 以上であれば現像性が良好であるとみなすことができ、600 nm/s 以上であればより良好であるとみなすことができ、800 nm/s 以上であれば特により良好であるとみなすことができる。

10

【0326】

[原料ポリマーの軟化点]

原料ポリマー 1～12 の軟化点を、以下の方法で測定した。

まず、測定対象のポリマー（原料ポリマー 1～12）0.1～1.0 mg を、アルミニウム製サンプルパンに入れ、窒素雰囲気下、示差熱分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、「EXSTAR TMA/SS6100」）を用いて軟化点を測定した。測定モードは圧縮、荷重は 30 mN とし、30℃ から 200℃ の範囲で、3℃/分の昇温速度で昇温した。試料が加温により軟化すると、試料が変形し、変位量（μm）として検出され、低温側の変位のない直線部分の延長、もしくは変位速度の最少部分の接線と、変位速度の最大部分の接線の交点を軟化点とした。

20

原料ポリマーの軟化点は 160℃ 以下であれば軟化点が低いと言え、140℃ 以下であればより低いと言え、130℃ 以下であれば特により低いと言える。

【0327】

[原料ポリマーの溶融点]

原料ポリマー 1～12 の溶融点を、以下の方法で測定した。

まず、測定対象のポリマー（原料ポリマー 1～12）1～2 mg を、アルミニウム製サンプルパンに入れ、窒素雰囲気下、示差熱分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、「STA7200RV」）を用いて、画像観察しながら、30℃ から、10℃/分の昇温速度で昇温した。試料の溶融が始まる温度を目視で確認し溶融点とした。

30

原料ポリマーの溶融点は 180℃ 以下であれば溶融点が低いと言え、160℃ 以下であればより低いと言え、150℃ 以下であれば特により低いと言える。結果を表 1 に示す。

【0328】

[ポリマー P の軟化点]

調製例 1～7、14、15、19～21、23 で得られた、ポリマー P1～P7、P14、P15、P19～P21、P23 の軟化点を、以下の方法で測定した。

まず、測定対象のポリマー（ポリマー P1～P7、P14、P15、P19～P21、P23）0.1～1.0 mg を、アルミニウム製サンプルパンに入れ、窒素雰囲気下、示差熱分析装置（株式会社日立ハイテクサイエンス社製、「EXSTAR TMA/SS6100」）を用いて軟化点を測定した。測定モードは圧縮、荷重は 30 mN とし、30℃ から 200℃ の範囲で、3℃/分の昇温速度で昇温した。試料が加温により軟化すると、試料が変形し、変位量（μm）として検出され、低温側の変位のない直線部分の延長、もしくは変位速度の最少部分の接線と、変位速度の最大部分の接線の交点を軟化点とした。結果を表 2 に示す。

40

ポリマー P の軟化点は 110℃ 以下であれば軟化点が低いと言え、100℃ 以下であればより低いと言え、90℃ 以下であれば特により低いと言える。

【0329】

[ポリマー P の溶融点]

50

調製例 1～7、14、15、19～21、23 で得られた、ポリマー P 1～P 7、P 14、P 15、P 19～P 21、P 23 の溶融点を、以下の方法で測定した。

まず、測定対象のポリマー（ポリマー P 1～P 7、P 14、P 15、P 19～P 21、P 23）1～2 mg を、アルミニウム製サンプルパンに入れ、窒素雰囲気下、示差熱分析装置（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製、「STA 7200 RV」）を用いて、画像観察しながら、30℃から、10℃／分の昇温速度で昇温した。試料の溶融が始まる温度を目視で確認し溶融点とした。結果を表 2 に示す。

ポリマー P の溶融点は 130℃以下であれば溶融点が低いと言え、120℃以下であればより低いと言え、110℃以下であれば特により低いと言える。

【0330】

10

〔感光性樹脂組成物の硬化物の軟化点〕

調製例 1～7、14、15、19～21、23 で得られた、ポリマー P 1～P 7、P 14、P 15、P 19～P 21、P 23、または調製例 8～13、16、17、18、22 で得られたポリマー溶液 P 8～P 13、P 16、P 17、P 18、P 22 から作製した感光性樹脂組成物の軟化点を、以下の方法で測定した。

まず、全固形分濃度が 30 質量%になるように、以下成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解した感光性樹脂組成物を得た。

・ポリマー P 1～P 6、P 14、P 15、P 19～P 21、P 23（それぞれ、調製例 1～6、14、15、19～21、23 のポリマー P 1～P 6、P 14、P 15、P 19～P 21、P 23）または樹脂混合物 8～13、16、17、18、22（それぞれ、調製例 8～13、16、17、18、22 のポリマー溶液 P 8～P 13、P 16、P 17、P 18、P 22）：100 質量部

20

（ここで、樹脂混合物 8～13、16、17、18、22 については、固形分（ポリマー P 8～P 13、P 16、P 17、P 18、P 22 と多官能（メタ）アクリル化合物の合計）が 100 質量部になるように秤量した。）

・光重合開始剤（BASF 社製、Irgacure OXE01）：5 質量部

得られた感光性樹脂組成物を、テフロン粘着テープ（ニトフロン粘着テープ、No. 903UL（厚さ 0.08 mm、幅 25 mm、長さ 10 mm）、日東電工株式会社）を隙間なく貼り付けた寸法 2 cm×2 cm、高さ 5 mm の容器に流し込んだ後、40℃で 16 時間真空乾燥し、溶媒を除去した。その後、キャノン社製 g+h+i 線マスクアライナー（PLA-600F）にて 100 mJ/cm² の露光量で g+h+i 線を露光した。露光後、テフロン粘着テープから硬化物を剥ぎ取り、感光性樹脂組成物の硬化物を得た。

30

測定対象の感光性樹脂組成物の硬化物 0.1～1.0 mg を、アルミニウム製サンプルパンに入れ、窒素雰囲気下、示差熱分析装置（株式会社日立ハイテクノサイエンス社製、「EXSTAR TMA/SS6100」）を用いて軟化点を測定した。測定モードは圧縮、荷重は 30 mN とし、30℃から 200℃の範囲で、1℃／分の昇温速度で昇温した。試料が加温により軟化すると、試料が変形し、変位量（μm）として検出され、低温側の変位のない直線部分の延長、もしくは変位速度の最少部分の接線と、変位速度の最大部分の接線の交点を軟化点とした。

下記の基準で評価した感光性樹脂組成物の硬化物の軟化点の評価結果を表 3 に示す。

40

A：軟化点が 100℃より低い

B：軟化点が 100℃以上

感光性樹脂組成物の硬化物の軟化点は 100℃以下であれば軟化点が低く、パターン形成性が良好であると言える。

【0331】

〔感光性樹脂組成物の感度評価 1（残膜率が 90%以上となる露光量／残膜率が 95%以上となる露光量）〕

まず、全固形分濃度が 30 質量%になるように、以下成分をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）に溶解した感光性樹脂組成物を得た。

・ポリマー P 1～P 7、P 14、P 15、P 19～P 21、P 23（それぞれ、調製例

50

1～7、14、15、19～21、23のポリマーP)または樹脂組成物8～13、16、17、18、22(それぞれ、調製例8～13、16、17、18、22のポリマー溶液P8～P13、P16、P17、P18、P22):100質量部

(ここで、樹脂組成物P8～P13、P16、P17、P18、P22については、固形分(ポリマーP8～P13、P16、P17、P18、P22と多官能(メタ)アクリル化合物の合計量)が100質量部になるように秤量した。)

・多官能アクリレート(ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、新中村化学工業社製、A-DPH):50質量部

・光重合開始剤(BASF社製、Irgacure OXE01):5質量部

・密着助剤(信越化学工業株式会社製、KBM-403):1質量部

・界面活性剤(DIC株式会社製、F-556):0.5質量部

10

【0332】

得られた感光性樹脂組成物を、HMDS(Hexamethyldisilazane)処理した3インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、120秒間ホットプレートにてバークして、約3.0μm厚(±0.3μm)の薄膜Aを得た。

この薄膜Aに、遮光率1～100%の階調を有するフォトリソマスクを介して、キヤノン社製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて100mJ/cm²の露光量でg+h+i線を露光した。

露光後、薄膜を2.0質量%炭酸ナトリウム水溶液で23℃、60秒間現像(ウェハーごと浸漬)することで、1～100mJ/cm²の各露光量で露光、現像された薄膜Bを得た。

20

上記の方法にて得られた薄膜A、薄膜Bの膜厚から、以下の式より残膜率を算出した。

$$\text{残膜率}(\%) = (\text{各露光量での薄膜Bの膜厚} / \text{薄膜Aの膜厚}) \times 100$$

残膜率が90%以上となる露光量を、各感光性樹脂組成物の感度として測定した。結果を表3に示す。残膜率が90%以上となる露光量が、35mJ/cm²以下であれば、感光性組成物として問題なく使用することができ、20mJ/cm²以下であれば感度が良好であるとみなすことができ、15mJ/cm²以下であればより良好であるとみなすことができ、さらに10mJ/cm²以下であれば特に良好であるとみなすことができる。

また残膜率が95%以上となる露光量を、各感光性樹脂組成物の感度として測定した。結果を表3に示す。残膜率が95%以上となる露光量が、50mJ/cm²以下であれば、感光性組成物として問題なく使用することができ、30mJ/cm²以下であれば感度が良好であるとみなすことができ、20mJ/cm²以下であればより良好であるとみなすことができ、さらに15mJ/cm²以下であれば特に良好であるとみなすことができる。

30

【0333】

[感光性樹脂組成物の感度評価2(低露光量で露光後の残膜率)]

(5mJ/cm²の露光量における残膜率)

上述の感度評価1で調製した感光性樹脂組成物を、HMDS(Hexamethyldisilazane)処理した3インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、120秒間ホットプレートにてバークして、3.0μm厚(±0.3μm)の薄膜Aを得た。

40

この薄膜Aに、遮光率1～100%の階調を有するフォトリソマスクを介して、キヤノン社製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて5mJ/cm²の露光量でg+h+i線を露光した。

露光後、薄膜を2.0質量%炭酸ナトリウム水溶液で23℃、60秒間現像(ウェハーごと浸漬)することで、薄膜Bを得た。

上記の方法にて得られた薄膜A、薄膜Bの膜厚から、以下の式より残膜率を算出した。

$$\text{残膜率}(\%) = (\text{各露光量での薄膜Bの膜厚} / \text{薄膜Aの膜厚}) \times 100$$

結果を表3に示す。5mJ/cm²の露光量における残膜率が大きい程、低露光量で硬化し、感度が良好であるとみなすことができる。

50

【0334】

(10mJ/cm²の露光量における残膜率)

上述の感度評価1で調製した感光性樹脂組成物を、HMDS (Hexamethyldisilazane) 処理した3インチシリコンウェハー上に回転塗布し、100℃、120秒間ホットプレートにてバークして、3.0μm厚(±0.3μm)の薄膜Aを得た。

この薄膜Aに、遮光率1~100%の階調を有するフォトマスクを介して、キヤノン社製g+h+i線マスクアライナー(PLA-501F)にて10mJ/cm²の露光量でg+h+i線を露光した。

露光後、薄膜を2.0質量%炭酸ナトリウム水溶液で23℃、60秒間現像(ウェハーごと浸漬)することで、薄膜Bを得た。

上記の方法にて得られた薄膜A、薄膜Bの膜厚から、以下の式より残膜率を算出した。

$$\text{残膜率(\%)} = (\text{各露光量での薄膜Bの膜厚} / \text{薄膜Aの膜厚}) \times 100$$

結果を表3に示す。10mJ/cm²の露光量における残膜率が大きい程、低露光量で硬化し、感度が良好であるとみなすことができる。

【0335】

[感光性樹脂組成物のアルカリ溶解速度(2.0質量%炭酸ナトリウム水溶液)]

上述の感度評価1で調製した感光性樹脂組成物を、ウェハー上にスピンコートし、PGMEAを乾燥させ、そして温度100℃で2分間プリバークすることで、膜厚約2μmの樹脂膜を作製した。

この樹脂膜を、ウェハーごと、温度23℃の2%炭酸ナトリウム水溶液に浸漬し、樹脂膜の溶解速度を測定した。

溶解速度は、浸漬したウェハーを目視で観察して樹脂膜が溶解して干渉模様が見えなくなるまでの時間を測定し、その時間で膜厚を割り算することで算出した。結果を表3に示す。アルカリ溶解速度が、1100nm/s以上であれば、感光性材料として問題なく使用することができ、1300nm/s以上であれば現像性が良好とみなすことができ、さらに1600nm/s以上であれば特に良好であるとみなすことができる。

【0336】

[イエローインデックス]

上述の感度評価1で調製した感光性樹脂組成物を、イーグルXGガラス(コーニング社製、厚み0.5mm)上に回転塗布し、100℃、120秒間ホットプレートにてバークして、約3.0μm厚(±0.1μm)の薄膜を得た。

この薄膜に、キヤノン社製g+h+i線マスクアライナー(PLA-600F)にて100mJ/cm²の露光量でg+h+i線を露光した。

露光後、薄膜を2.0質量%炭酸ナトリウム水溶液で23℃、60秒間現像(ウェハーごと浸漬)することで、100mJ/cm²の露光量で露光、現像された薄膜を得た。

薄膜を230℃、30分間、空気下で加熱処理した。薄膜を室温空気下で冷却した後、再度薄膜を230℃、30分間、空気下で加熱処理した。同様の操作を繰り返し、30分間、空気下で加熱処理を合計で3回行った。

上記の方法にて得られた薄膜のイエローインデックス(YI)を色彩色差計CR-5(コニカミノルタ製)を用いて、測定箇所変えて3回測定し、その平均値をYIの値とした。測定タイプは透過測定、100%校正は未塗布のイーグルXGガラス(コーニング社製、厚み0.5mm)を使用した。結果を表3に示す。イエローインデックスが1.40以下であれば、耐熱変色性が良好であるとみなすことができ、1.20以下であれば、耐熱変色性がより良好であるとみなすことができ、1.10以下であれば耐熱変色性がさらにより良好であるとみなすことができ、1.00以下であれば特に良好であるとみなすことができる。

【0337】

現像性評価および感度評価の結果を表3に示す。

【0338】

【表 4】

実施例No.	樹脂組成物No. (ポリマーNo. (ポリマー溶液No.))	樹脂組成物の性能評価		感光性樹脂組成物の性能評価						感光性樹脂組成物の性能評価	
		アルカリ溶解速度DR (nm/s)	熱処理後の イエローインデックス (YI)	アルカリ溶解速度DR (nm/s)	90%残膜露光量 (mJ/cm ²)	95%残膜露光量 (mJ/cm ²)	5mJ/cm ² 露光時残膜率	10mJ/cm ² 露光時残膜率	軟化点の評価	感光性樹脂組成物の性能評価	軟化点の評価
比較例1	樹脂組成物1	172	0.99	479	50	>50	23%	38%	A		A
比較例2	樹脂組成物2	149	1.12	301	20	>50	0%	40%	B		B
比較例3	樹脂組成物3	285	1.25	870	50	>50	13%	79%	A		A
比較例4	樹脂組成物4	354	1.15	720	15	>50	23%	48%	B		B
比較例5	樹脂組成物5	284	1.17	1080	30	50	28%	69%	A		A
比較例6	樹脂組成物6	152	1.18	539	13	20	3%	85%	A		A
実施例1	樹脂組成物7	557	1.08	1419	30	50	28%	66%	A		A
実施例2	樹脂組成物8 (ポリマー溶液P8)	980	1.02	1920	9	20	67%	75%	A		A
実施例3	樹脂組成物9 (ポリマー溶液P9)	1017	1.00	1934	9	18	78%	92%	A		A
実施例4	樹脂組成物10 (ポリマー溶液P10)	711	0.93	1120	8	13	76%	93%	A		A
実施例5	樹脂組成物11 (ポリマー溶液P11)	988	1.02	2317	7	12	76%	94%	A		A

表3

10

20

30

40

50

【表 5】

表3(続き)			樹脂組成物の性能評価		感光性樹脂組成物の性能評価						感光性樹脂組成物の性能評価	
			樹脂組成物No.	ポリマーNo. (ポリマー溶液No.)	アルカリ溶解速度DR (nm/s)	熱処理後の イエローインデックス (YI)	アルカリ溶解速度DR (nm/s)	90%残膜露光量 (mJ/cm ²)	95%残膜露光量 (mJ/cm ²)	5mJ/cm ² 露光時残膜率	10mJ/cm ² 露光時残膜率	軟化点の評価
実施例6	樹脂組成物12	ポリマーP12 (ポリマー溶液P12)	1238	1.08	2562	8	15	79%	94%		A	
実施例7	樹脂組成物13	ポリマーP13 (ポリマー溶液P13)	422	0.91	1620	10	15	68%	91%		A	
実施例8	樹脂組成物14	ポリマーP14	476	1.13	1520	10	20	3%	90%		A	
実施例9	樹脂組成物15	ポリマーP15	380	1.14	1183	10	15	38%	90%		A	
実施例10	樹脂組成物16	ポリマーP16 (ポリマー溶液P16)	640	0.90	1904	9	15	79%	93%		A	
実施例11	樹脂組成物17	ポリマーP17 (ポリマー溶液P17)	520	0.91	1650	10	10	76%	98%		A	
実施例12	樹脂組成物18	ポリマーP18 (ポリマー溶液P18)	346	1.03	1334	11	18	74%	90%		A	
実施例13	樹脂組成物19	ポリマーP19	327	1.10	1223	9	12	3%	94%		A	
比較例7	樹脂組成物20	ポリマーP20	175	1.35	366	>50	>50	0%	0%		B	
実施例14	樹脂組成物21	ポリマーP21	533	1.34	1134	30	50	0%	0%		A	
実施例15	樹脂組成物22	ポリマーP22 (ポリマー溶液P22)	323	1.02	1421	15	22	51%	86%		A	
実施例16	樹脂組成物23	ポリマーP23	311	1.05	1121	17	25	2%	3%		A	

【0339】

原料ポリマー4～10、12と、原料ポリマー1、2、11との比較により、カルボン酸含有アルケン由来の構造単位を含む原料ポリマー4～10、12は、原料ポリマー1、2、11に比べ、軟化点や溶融点が大きく低下していた。

原料ポリマー4～7、12と原料ポリマー8～10との比較より、ポリマー中に導入されるカルボン酸含有アルケン由来構造の鎖長が長くなるほど、軟化点や溶融点が低下していた。

またカルボン酸含有アルケン由来の構造単位を含むポリマーP7、P14、P15、P19、P21、P23は軟化点が110℃以下であり、溶融点が130℃以下であり、低い軟化点および低い溶融点を有していた。

実施例 1～16 のポリマーを含む感光性樹脂組成物は、アルカリ溶解性、感度および耐熱変色性をバランスよく有し、実施例 1～16 のポリマーから作製した感光性樹脂組成物の硬化物は軟化点が 100℃より低かった。比較例 1 のポリマーは軟化点、溶融点が低く、比較例 1 のポリマーから作製した感光性樹脂組成物の硬化物は、軟化点が 100℃より低い、ポリマーのアルカリ溶解性と、感光性樹脂組成物の感度、アルカリ溶解性が不足していた。比較例 2 のポリマーは軟化点、溶融点が高く、比較例 2 のポリマーから作製した感光性樹脂組成物の硬化物の軟化点は 100℃以上であり、ポリマーのアルカリ溶解性と、感光性樹脂組成物の感度、アルカリ溶解性が不足していた。比較例 3 のポリマーは軟化点、溶融点が低く、比較例 3 のポリマーから作製した感光性樹脂組成物の硬化物は、軟化点が 100℃より低い、ポリマーのアルカリ溶解性と、感光性樹脂組成物の感度とアルカリ溶解性が不足していた。比較例 4 のポリマーは軟化点、溶融点が高く、比較例 4 のポリマーから作製した感光性樹脂組成物の硬化物の軟化点は 100℃以上であり、感光性樹脂組成物の感度とアルカリ溶解性が不足していた。比較例 5、6 のポリマー、及びその原料ポリマーは低い軟化点、溶融点を有し、比較例 5、6 のポリマーから作製した感光性樹脂組成物の硬化物の軟化点は 100℃より低い、ポリマーのアルカリ溶解性と、感光性樹脂組成物のアルカリ溶解性が不足していた。比較例 7 のポリマーは軟化点、溶融点が高く、比較例 7 のポリマーから作製した感光性樹脂組成物の硬化物の軟化点は 100℃以上であり、ポリマーのアルカリ溶解性と、感光性樹脂組成物の感度、アルカリ溶解性が不足していた。カルボン酸含有アルケン由来の構造単位を含み、かつ多官能（メタ）アクリル化合物で開環された構造を有するポリマーを含む、実施例 2～13、15、16 から作製した感光性樹脂組成物は、特に感度が優れていた。カルボン酸含有アルケン由来の構造単位を含み、かつ多官能（メタ）アクリル化合物で開環された構造および単官能（メタ）アクリル化合物を有するポリマーを含む、実施例 2～13 から作製した感光性樹脂組成物は、より特に感度が優れていた。カルボン酸含有アルケン由来の構造単位を含み、かつ多官能（メタ）アクリル化合物で開環された構造および単官能（メタ）アクリル化合物を有するポリマーを含む、ポリマー溶液中に遊離の多官能／単官能（メタ）アクリル化合物を含む実施例 2～7、10、11、12 から作製した感光性樹脂組成物は、5 mJ / cm² の露光量における残膜率が高く、さらにより特に感度が優れていた。

10

20

30

40

50

【0340】

<カラーフィルタ／スペーサーの作製>

実施例 1～16 で調製した感光性樹脂組成物に対し、さらに、顔料分散液 NX-061（大日精化工業株式会社製、緑色）を適量加えた着色感光性樹脂組成物を調製した。

これを基板上に製膜し、露光、アルカリ現像処理などを行うことで、緑色のカラーフィルタ、スペーサーを形成することができた。

また、顔料分散液として、NX-061 の代わりに、同社製の NX-053（青色）、NX-032（赤色）などを用いて、青色または赤色のカラーフィルタ、スペーサーを形成することができた。

【0341】

<ブラックマトリクス／ブラックバンク／ブラックスペーサーの作製>

実施例 1～16 で調製した感光性樹脂組成物に対し、さらに、カーボンブラック分散液 NX-595（大日精化工業株式会社製）を適量加えた黒色感光性樹脂組成物を調製した。

これを基板上に製膜し、露光、アルカリ現像処理などを行うことで、ブラックマトリクス／ブラックバンク／ブラックスペーサーを形成することができた。

【符号の説明】

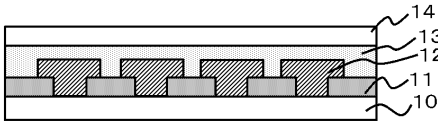
【0342】

- 10 基板
- 11 ブラックマトリクス
- 12 カラーフィルタ
- 13 保護膜

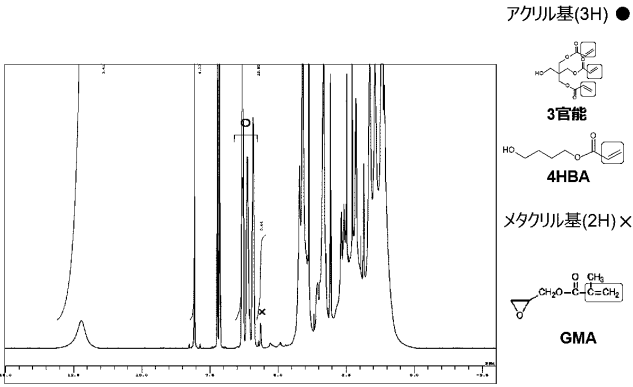
1 4 透明電極層

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
G O 2 B	5/20 (2006.01)	G O 2 B	5/20	1 0 1	
F ターム (参考)		CA30 CB02 CC01 CC13			
4J100	AJ01R AK32P AR11Q BA03H BA10H BA16H CA04 CA05 CA31 DA01 DA04 DA23 DA29 DA62 FA05 FA19 HA11 HA62 HC34 HC39 HC45 HE14 JA38				
4J127	AA01 AA03 AA04 BA051 BA081 BA121 BA131 BB041 BB081 BB221 BC031 BC051 BC131 BD021 BE241 BE24Y BF351 BF35Y BG041 BG051 BG171 BG331 CB371 CC111 DA28 EA13 FA21 FA30				