(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 5 月 1 日(01.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/065352 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/078767

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 24 日(24.10.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-236402 2012 年 10 月 26 日(26.10.2012) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 藤盛　淳一(FUJIMORI Junichi); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 中村　秀之(NAKAMURA Hideyuki); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 鈴木　成一(SUZUKI Shigekazu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻４０００番地　富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 野口　恭弘(NOGUCHI Yasuhiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門１丁目１６番４号　アーバン虎ノ門ビル　野口特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2014/065352 A1

(54) **Title**: PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT AND MANUFACTURING METHOD THEREOF, RESIN PATTERN PRODUCTION METHOD, CURED FILM, ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE, AND TOUCH PANEL DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称 : 感光性樹脂組成物、硬化物及びその製造方法、樹脂パターン製造方法、硬化膜、有機ＥＬ表示装置、液晶表示装置、並びに、タッチパネル表示装置

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a photosensitive resin composition by which it is possible to obtain a cured product with a high refractive index, little yellowing, and excellent chemical resistance. This photosensitive resin composition is characterized by containing (component A) a polymer which comprises a structural unit having an acid group protected by an acid-decomposable group, (component B) a compound not having an aromatic ether bond and a phenol group and having an epoxy group and/or an oxetanyl group, (component C) metal oxide particles, (component D) a photo acid-generating agent, and (component E) a solvent. Further, component C is preferably titanium oxide particles or zirconium oxide particles.

(57) 要約:　高屈折率であり、黄着色が少なく、耐薬品性に優れた硬化物を得ることができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ａ）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を含む重合体、（成分Ｂ）芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物、（成分Ｃ）金属酸化物粒子、（成分Ｄ）光酸発生剤、並びに、（成分Ｅ）溶剤、を含有することを特徴とする。また、成分Ｃは、酸化チタン粒子又は酸化ジルコニウム粒子であることが好ましい。

明　細　書

発明の名称 ：

感光性樹脂組成物、硬化物及びその製造方法、樹脂パターン製造方法、硬化膜、有機ＥＬ表示装置、液晶表示装置、並びに、タッチパネル表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物（以下、単に、「本発明の組成物」ということがある。）に関する。また、上記感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化物及びその製造方法、上記感光性樹脂組成物を用いた樹脂パターン製造方法、上記感光性組成物を硬化してなる硬化膜、並びに、上記硬化膜を用いた各種画像表示装置に関する。

更に詳しくは、液晶表示装置、有機ＥＬ表示装置、タッチパネル表示装置、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の平坦化膜、保護膜や層間絶縁膜の形成に好適な、感光性樹脂組成物及びそれを用いた硬化膜の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体撮像素子や液晶表示装置の発達により、有機素材（樹脂）によりマイクロレンズ、光導波路、反射防止膜などの光学部材を作製することが広く行われるようになっている。

これら光学部材は、高屈折率にするために、酸化チタンなどの粒子を添加することが検討されている（下記特許文献１参照）。

また、従来の樹脂組成物としては、特許文献２～４に記載の樹脂組成物が知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００６－９８９８５号公報

特許文献2：特開２００９－２５８７２３号公報

特許文献3：特開２０１１－１２７０９６号公報

特許文献4：特開２０００－１９３９８３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、高屈折率であり、黄着色が少なく、耐薬品性に優れた硬化物を得ることができる感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 本発明の上記課題は、以下の＜１＞、＜８＞～＜１１＞又は＜１３＞～＜１５＞に記載の手段により解決された。好ましい実施態様である＜２＞～＜７＞及び＜１２＞とともに以下に記載する。

＜１＞（成分Ａ）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を含む重合体、（成分Ｂ）芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物、（成分Ｃ）金属酸化物粒子、（成分Ｄ）光酸発生剤、並びに、（成分Ｅ）溶剤、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物、

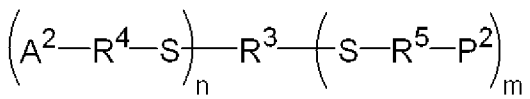
＜２＞成分Ｃが、酸化チタン粒子又は酸化ジルコニウム粒子である、上記＜１＞に記載の感光性樹脂組成物、

＜３＞（成分Ｆ）分散剤を更に含有する、上記＜１＞又は＜２＞に記載の感光性樹脂組成物、

＜４＞成分Ｆが、少なくとも１種の酸基を有する分散剤を含む、上記＜３＞に記載の感光性樹脂組成物、

＜５＞成分Ｆが、下記式（Ｓ）で表され、少なくとも１種の酸基を有する分散剤を含む、上記＜４＞に記載の感光性樹脂組成物、

[0006] [化1]



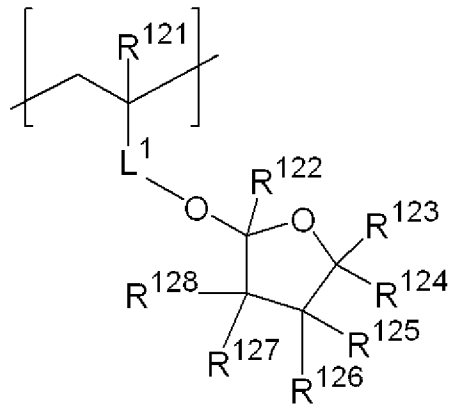
（Ｓ）

（式（Ｓ）中、R^3は（ｍ＋ｎ）価の連結基を表し、R^4及びR^5はそれぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し、A^2は有機色素構造、複素環構造、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有

する基、炭素数４以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択された部分構造を少なくとも１種含む１価の有機基を表し、ｎ個のA^2、R^4は、同一であっても、異なっていてもよく、ｍは０～８を表し、ｎは２～９を表し、ｍ＋ｎは３～１０であり、P^2は高分子骨格を表し、ｍ個のP^2、R^5は、同一であっても、異なっていてもよい。）

[0007] ＜６＞上記酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位が、下記式で表される構成単位である、上記＜１＞～＜５＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物、

[0008] [化2]



（式中、R^{121}は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表し、L^1はカルボニル基又はフェニレン基を表し、R^{122}～R^{128}はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表す。）

[0009] ＜７＞成分Ｄが、オキシムスルホネート化合物である、上記＜１＞～＜６＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物、

＜８＞少なくとも工程（ａ）～（ｃ）をこの順に含むことを特徴とする硬化物の製造方法、

（ａ）上記＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程

（ｂ）塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程

（ｃ）溶剤が除去された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程

＜９＞少なくとも工程（１）～（５）をこの順に含むことを特徴とする樹脂パターン製造方法、

（１）上記＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程

（２）塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程

（３）溶剤が除去された樹脂組成物を活性光線によりパターン状に露光する露光工程

（４）露光された樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程

（５）現像された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程

＜１０＞上記＜８＞に記載の硬化物の製造方法、又は、上記＜９＞に記載の樹脂パターン製造方法により得られた硬化物、

＜１１＞上記＜１＞～＜７＞のいずれか１つに記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜、

＜１２＞層間絶縁膜である、上記＜１１＞に記載の硬化膜、

＜１３＞上記＜１１＞又は＜１２＞に記載の硬化膜を有する液晶表示装置、

＜１４＞上記＜１１＞又は＜１２＞記載の硬化膜を有する有機ＥＬ表示装置、

＜１５＞上記＜１１＞又は＜１２＞に記載の硬化膜を有するタッチパネル表示装置。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、高屈折率であり、黄着色が少なく、耐薬品性に優れた硬化物を得ることができる感光性樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]液晶表示装置の一例の構成概念図を示す。液晶表示装置におけるアクティブマトリックス基板の模式的断面図を示し、層間絶縁膜である硬化膜１７を有している。

[図2]有機ＥＬ表示装置の一例の構成概念図を示す。ボトムエミッション型の

有機ＥＬ表示装置における基板の模式的断面図を示し、平坦化膜４を有している。

[図3]静電容量型入力装置の構成を示す断面図である。

[図4]前面板の一例を示す説明図である。

[図5]第一の透明電極パターン及び第二の透明電極パターンの一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

なお、本発明において、数値範囲を表す「下限～上限」の記載は、「下限以上、上限以下」を表し、「上限～下限」の記載は、「上限以下、下限以上」を表す。すなわち、上限及び下限を含む数値範囲を表す。また、本発明において、「質量％」と「重量％」とは同義であり、「質量部」と「重量部」とは同義である。

また、本発明において、「（成分Ａ）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を含む重合体」等を、単に「成分Ａ」等ともいい、後述する「（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位」等を、単に「構成単位（ａ１）」等ともいう。

更に、本明細書における基（原子団）の表記において、置換及び無置換を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（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。

以下の説明において、好ましい態様と、好ましい態様との組み合わせは、より好ましい態様である。

[0013] （感光性樹脂組成物）

本発明の感光性樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」ともいう。）は、

（成分Ａ）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を含む重合体、（成分Ｂ）芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物、（成分Ｃ）金属酸化物粒子、（成分Ｄ）光酸発生剤、並びに、（成分Ｅ）溶剤、を含有することを特徴とする。

[0014] 本発明の感光性樹脂組成物は、ポジ型レジスト組成物として好適に用いることができる。

本発明の感光性樹脂組成物は、熱で硬化する性質を有する樹脂組成物であることが好ましい。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、ポジ型感光性樹脂組成物であることが好ましく、化学増幅型のポジ型感光性樹脂組成物（化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物）であることがより好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、活性光線に感応する光酸発生剤として１，２－キノンジアジド化合物を含まない方が好ましい。１，２－キノンジアジド化合物は、逐次型光化学反応によりカルボキシル基を生成するが、その量子収率は必ず１以下である。

これに対して、本発明で使用する（成分Ｄ）光酸発生剤は、活性光線に感応して生成される酸が、成分Ａ中の保護された酸基の脱保護に対して触媒として作用するので、１個の光量子の作用で生成した酸が、多数の脱保護反応に寄与し、量子収率は１を超え、例えば、１０の数乗のような大きい値となり、いわゆる化学増幅の結果として、高感度が得られる。

[0015] 更に、本発明の感光性樹脂組成物は、マイクロレンズ、光導波路、反射防止膜、ＬＥＤ用封止材及びＬＥＤ用チップコート材等の光学部材用樹脂組成物、又は、タッチパネルに使用される配線電極の視認性低減用樹脂組成物であることが好ましい。なお、タッチパネルに使用される配線電極の視認性低減用組成物とは、タッチパネルに使用される配線電極の視認性を低減する、すなわち、配線電極を見えにくくする部材用組成物であり、例えば、ＩＴＯ（酸化インジウムスズ）電極間の層間絶縁膜などが挙げられ、本発明の感光

性樹脂組成物は、上記用途に好適に使用することができる。

[0016] 一般的に化学増幅ポジ型感光性樹脂組成物は、露光すると光酸発生剤との作用により、含有されるポリマーが有する脱離基が外れて、現像液に溶解し、未露光部がパターンとして形成される。

無機粒子、分散剤及び脱離基を含むポリマーを含有する樹脂組成物をポジ型感光性樹脂組成物として使用する場合、無機粒子の分散性が非常に重要で、分散が上手くいかないと、平均粒子径が小さくならず、大きすぎたり、凝集粒子が生じたり、粗大粒子が、粉砕されず残り、最終的に感光性樹脂組成物を塗布したときに透明性に劣ってしまう問題がある。一方、分散液と感光性樹脂組成物中のバインダーとの相溶性も重要で、組み合わせが悪いと液ににごりを生じてしまう。

本発明者等は詳細な検討の結果、成分Ａ～成分Ｅを含有する感光性樹脂組成物とすることにより、高屈折率であり、黄着色が少なく、耐薬品性に優れた硬化物を得ることができる感光性樹脂組成物が得られることを見いだした。

以下、本発明の感光性樹脂組成物について詳細に説明する。

[0017] （成分Ａ）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ａ）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体を含有する。

なお、本発明において、「酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位」を「（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位」ともいう。

[0018] 本発明の感光性樹脂組成物は、更に、酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体以外の重合体を含んでいてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物は、下記（１）及び（２）の少なくとも一方を満たす重合体を含む重合体成分を含有することが好ましい。

（１）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位及び（

ａ２）架橋性基を有する構成単位を有する重合体

（２）（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体、及び、（ａ２）架橋性基を有する構成単位を有する重合体

本発明の感光性樹脂組成物は、更に、これら以外の重合体を含んでいてもよい。本発明における成分Ａは、特に述べない限り、上記（１）及び／又は（２）に加え、必要に応じて添加される他の重合体を含めたものを意味するものとする。

本発明の感光性樹脂組成物は、硬化後における透明性（ヘイズ）及び未露光部の残膜率の観点からは、成分Ａとして、上記（１）を満たす成分を含むことが好ましい。

一方、分子設計の自由度の観点からは、本発明の感光性樹脂組成物は、成分Ａとして、上記（２）を満たす成分を含むことが好ましい。

なお、上記（１）を満たす成分を含有する場合であっても、更に、（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有するアクリル樹脂及び／又は（ａ２）架橋性基を有する構成単位を有するアクリル樹脂を含有していてもよい。

また、上記（２）を満たす成分を含有する場合であっても、（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位及び（ａ２）架橋性基を有する構成単位を有するポリマーに該当するものを少なくとも含有する場合は、上記（１）を満たす成分を含有する場合に該当するものとする。

[0019] 成分Ａは、付加重合型の樹脂であることが好ましく、（メタ）アクリル酸及び／又はそのエステルに由来する構成単位を含む重合体であることがより好ましい。なお、（メタ）アクリル酸及び／又はそのエステルに由来する構成単位以外の構成単位、例えば、スチレンに由来する構成単位や、ビニル化合物に由来する構成単位等を有していてもよい。

なお、「（メタ）アクリル酸及び／又はそのエステルに由来する構成単位」を「アクリル系構成単位」ともいう。また、「（メタ）アクリル酸」は、「メタクリル酸及び／又はアクリル酸」を意味するものとする。

[0020] ＜構成単位（ａ１）＞

成分Ａは、（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を少なくとも有する重合体を含む。成分Ａが構成単位（ａ１）を有する重合体を含むことにより、極めて高感度な感光性樹脂組成物とすることができる。

本発明における「酸基が酸分解性基で保護された基」は、酸基及び酸分解性基として公知のものを使用でき、特に限定されない。具体的な酸基としては、カルボキシル基、及び、フェノール性水酸基が好ましく挙げられる。また、酸分解性基としては、酸により比較的分解し易い基（例えば、後述する式（Ａ１）で表される基のエステル構造、テトラヒドロピラニルエステル基、又は、テトラヒドロフラニルエステル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的分解し難い基（例えば、ｔｅｒｔ－ブチルエステル基等の第三級アルキル基、ｔｅｒｔ－ブチルカーボネート基等の第三級アルキルカーボネート基）を用いることができる。

[0021] （ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位は、カルボキシル基が酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（「酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位」ともいう。）、又は、フェノール性水酸基が酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（「酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位」ともいう。）であることが好ましい。

以下、酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）と、酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）について、順にそれぞれ説明する。

[0022] ＜＜（ａ１－１）酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位＞＞

上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）は、カルボキシル基を有する構成単位のカルボキシル基が、以下で詳細に説明する酸分解性基によって保護された保護カルボキシル基を有する構成単位である。

上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）に用いることができる上記カルボキシル基を有する構成単位としては、特に制限はなく公知の構成単位を用いることができる。例えば、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和トリカルボン酸などの、分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）や、エチレン性不飽和基と酸無水物由来の構造とを共に有する構成単位（ａ１－１－２）が挙げられる。

以下、上記カルボキシル基を有する構成単位として用いられる（ａ１－１－１）分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位と、（ａ１－１－２）エチレン性不飽和基と酸無水物由来の構造とを共に有する構成単位について、それぞれ順に説明する。

[0023] ＜＜＜（ａ１－１－１）分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位＞＞＞

上記分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）として本発明で用いられる不飽和カルボン酸としては以下に挙げるようなものが用いられる。すなわち、不飽和モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、α－クロロアクリル酸、けい皮酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸などが挙げられる。また、不飽和ジカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸などが挙げられる。また、カルボキシル基を有する構成単位を得るために用いられる不飽和多価カルボン酸は、その酸無水物であってもよい。具体的には、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などが挙げられる。また、不飽和多価カルボン酸は、多価カルボン酸のモノ（２－メタクリロイロキシアルキル）エステルであってもよく、例えば、コハク酸モノ（２－アクリロイロキシエチル）、コハク酸モノ（２－メタクリロイロキシエチル）、フタル酸モノ（２－アクリロイロキシエチル）

、フタル酸モノ（２－メタクリロイロキシエチル）などが挙げられる。更に、不飽和多価カルボン酸は、その両末端ジカルボキシポリマーのモノ（メタ）アクリレートであってもよく、例えば、ω－カルボキシポリカプロラクトンモノアクリレート、ω－カルボキシポリカプロラクトンモノメタクリレートなどが挙げられる。また、不飽和カルボン酸としては、アクリル酸－２－カルボキシエチルエステル、メタクリル酸－２－カルボキシエチルエステル、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステル、４－カルボキシスチレン等も用いることができる。

中でも、現像性の観点から、上記分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）を形成するためには、アクリル酸、メタクリル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、又は、不飽和多価カルボン酸の無水物等を用いることが好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、２－（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタル酸、を用いることがより好ましい。

上記分子中に少なくとも１個のカルボキシル基を有する不飽和カルボン酸等に由来する構成単位（ａ１－１－１）は、１種単独で構成されていてもよいし、２種以上で構成されていてもよい。

[0024] ＜＜＜（ａ１－１－２）エチレン性不飽和基と酸無水物由来の構造とを共に有する構成単位＞＞＞

エチレン性不飽和基と酸無水物由来の構造とを共に有する構成単位（ａ１－１－２）は、エチレン性不飽和基を有する構成単位中に存在する水酸基と酸無水物とを反応させて得られたモノマーに由来する単位であることが好ましい。

上記酸無水物としては、公知のものが使用でき、具体的には、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水クロレンド酸等の二塩基酸無水物

；無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物などの酸無水物が挙げられる。これらの中では、現像性の観点から、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、又は、無水コハク酸が好ましい。

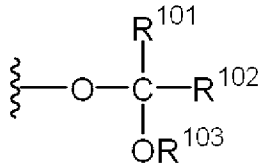
上記酸無水物の水酸基に対する反応率は、現像性の観点から、好ましくは１０～１００モル％、より好ましくは３０～１００モル％である。

[0025] －構成単位（ａ１－１）に用いることができる酸分解性基－

上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）に用いることができる上記酸分解性基としては上述の酸分解性基を用いることができる。

これらの酸分解性基の中でもカルボキシル基がアセタールの形で保護された保護カルボキシル基であることが、感光性樹脂組成物の基本物性、特に感度やパターン形状、コンタクトホールの形成性、感光性樹脂組成物の保存安定性の観点から好ましい。更に酸分解性基の中でもカルボキシル基が下記式（ａ１－１０）で表されるアセタールの形で保護された保護カルボキシル基であることが、感度の観点からより好ましい。なお、カルボキシル基が下記式（ａ１－１０）で表されるアセタールの形で保護された保護カルボキシル基である場合、保護カルボキシル基の全体としては、－（Ｃ＝Ｏ）－Ｏ－ＣＲ^{101}Ｒ^{102}（ＯＲ^{103}）の構造となっている。

[0026] [化3]



（a1 - 10）

（式（ａ１－１０）中、Ｒ^{101}及びＲ^{102}はそれぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を表し、ただし、Ｒ^{101}とＲ^{102}とが共に水素原子の場合を除く。Ｒ^{103}は、アルキル基を表す。Ｒ^{101}又はＲ^{102}と、Ｒ^{103}とが連結して環状エーテルを形成してもよい。）

[0027] 上記式（ａ１－１０）中、Ｒ^{101}～Ｒ^{103}はそれぞれ独立に、水素原子又はアル

キル基を表し、上記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれでもよい。ここで、R^{101}及びR^{102}の双方が水素原子を表すことはなく、R^{101}及びR^{102}の少なくとも一方はアルキル基を表す。

[0028] 上記式（ａ１－１０）において、R^{101}、R^{102}及びR^{103}がアルキル基を表す場合、上記アルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状のいずれであってもよい。

上記直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基としては、炭素数１～１２であることが好ましく、炭素数１～６であることがより好ましく、炭素数１～４であることが更に好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ネオペンチル基、ｎ－ヘキシル基、テキシル基（２，３－ジメチル－２－ブチル基）、ｎ－ヘプチル基、ｎ－オクチル基、２－エチルヘキシル基、ｎ－ノニル基、ｎ－デシル基等を挙げることができる。

[0029] 上記環状アルキル基としては、炭素数３～１２であることが好ましく、炭素数４～８であることがより好ましく、炭素数４～６であることが更に好ましい。上記環状アルキル基としては、例えばシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、ノルボルニル基、イソボルニル基等を挙げることができる。

[0030] 上記アルキル基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、アリール基、アルコキシ基が例示できる。置換基としてハロゲン原子を有する場合、R^{101}、R^{102}、R^{103}はハロアルキル基となり、置換基としてアリール基を有する場合、R^{101}、R^{102}、R^{103}はアラルキル基となる。

上記ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示され、これらの中でも、フッ素原子又は塩素原子が好ましい。

また、上記アリール基としては、炭素数６～２０のアリール基が好ましく、炭素数６～１２のアリール基がより好ましい。具体的には、フェニル基、α－メチルフェニル基、ナフチル基等が例示でき、アリール基で置換されたアルキル基全体、すなわち、アラルキル基としては、ベンジル基、α－メチ

ルベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が例示できる。

上記アルコキシ基としては、炭素数１～６のアルコキシ基が好ましく、炭素数１～４のアルコキシ基がより好ましく、メトキシ基又はエトキシ基が更に好ましい。

また、上記アルキル基がシクロアルキル基である場合、上記シクロアルキル基は置換基として炭素数１～１０の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基を有していてもよく、アルキル基が直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基である場合には、置換基として炭素数３～１２のシクロアルキル基を有していてもよい。

これらの置換基は、上記置換基で更に置換されていてもよい。

[0031] 上記式（ａ１－１０）において、R^{101}、R^{102}及びR^{103}がアリール基を表す場合、上記アリール基は炭素数６～１２であることが好ましく、炭素数６～１０であることがより好ましい。上記アリール基は置換基を有していてもよく、上記置換基としては炭素数１～６のアルキル基が好ましく例示できる。アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、クメニル基、１－ナフチル基等が例示できる。

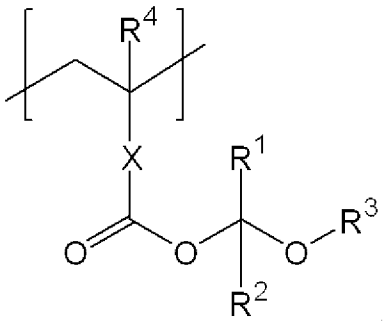
[0032] また、R^{101}、R^{102}及びR^{103}は互いに結合して、それらが結合している炭素原子と一緒になって環を形成することができる。R^{101}とR^{102}、R^{101}とR^{103}又はR^{102}とR^{103}が結合した場合の環構造としては、例えばシクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、テトラヒドロフラニル基、アダマンチル基及びテトラヒドロピラニル基等を挙げることができる。

[0033] なお、上記式（ａ１－１０）において、R^{101}及びR^{102}のいずれか一方が、水素原子又はメチル基であることが好ましい。

[0034] 上記式（ａ１－１０）で表される保護カルボキシル基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落００３７～００４０に記載の合成方法などで合成することができる。

[0035] 上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）の第一の好ましい態様は、下記式で表される構成単位である。

[0036] [化4]



（式中、Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を表し、少なくともＲ[1]及びＲ[2]のいずれか一方がアルキル基又はアリール基であり、Ｒ[3]は、アルキル基又はアリール基を表し、Ｒ[1]又はＲ[2]と、Ｒ[3]とが連結して環状エーテルを形成してもよく、Ｒ[4]は、水素原子又はメチル基を表し、Ｘは単結合又はアリーレン基を表す。）

[0037] Ｒ[1]及びＲ[2]がアルキル基の場合、炭素数は１～１０のアルキル基が好ましい。Ｒ[1]及びＲ[2]がアリール基の場合、フェニル基が好ましい。Ｒ[1]及びＲ[2]はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基が好ましい。

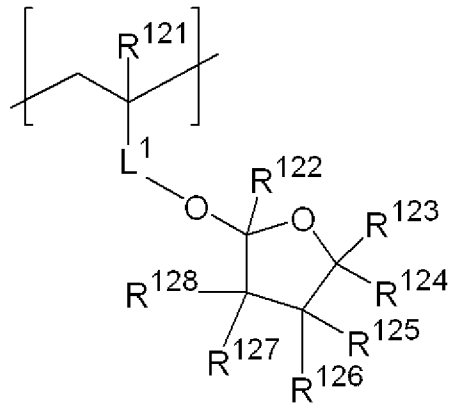
Ｒ[3]は、アルキル基又はアリール基を表し、炭素数１～１０のアルキル基が好ましく、１～６のアルキル基がより好ましい。

Ｘは、単結合又はアリーレン基を表し、単結合が好ましい。

[0038] 上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）の第二の好ましい態様は、下記式で表される構成単位である。

[0039]

[化5]



（式中、R^{121}は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表し、L^{1}はカルボニル基又はフェニレン基を表し、R^{122}～R^{128}はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表す。）

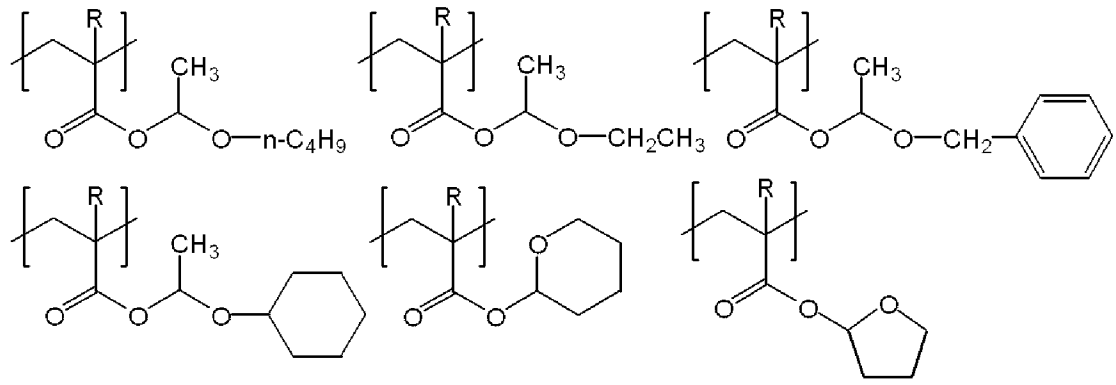
[0040] R^{121}は水素原子又はメチル基が好ましい。

L^{1}はカルボニル基が好ましい。

R^{122}～R^{128}は、水素原子が好ましい。

[0041] 上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、Ｒは水素原子又はメチル基を表す。

[0042] [化6]



[0043] ＜＜（ａ１－２）酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位＞＞

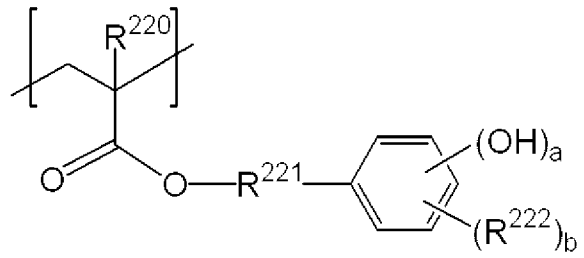
上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）は、フェノール性水酸基を有する構成単位が、以下で詳細に説明

する酸分解性基によって保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位である。

[0044] ＜＜＜（ａ１－２－１）フェノール性水酸基を有する構成単位＞＞＞

上記フェノール性水酸基を有する構成単位としては、ヒドロキシスチレン系構成単位やノボラック系の樹脂における構成単位が挙げられるが、これらの中では、ヒドロキシスチレン又はα－メチルヒドロキシスチレンに由来する構成単位が、感度の観点から好ましい。また、フェノール性水酸基を有する構成単位として、下記式（ａ１－２０）で表される構成単位も、感度の観点から好ましい。

[0045] [化7]



（a1 - 20）

（式（ａ１－２０）中、R^{220}は水素原子又はメチル基を表し、R^{221}は単結合又は２価の連結基を表し、R^{222}はハロゲン原子又は炭素数１～５の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を表し、ａは１～５の整数を表し、ｂは０～４の整数を表し、ａ＋ｂは５以下である。なお、R^{222}が２以上存在する場合、これらのR^{222}は相互に異なっていてもよいし同じでもよい。）

[0046] 上記式（ａ１－２０）中、R^{220}は水素原子又はメチル基を表し、メチル基であることが好ましい。

また、R^{221}は単結合又は２価の連結基を表す。単結合である場合には、感度を向上させることができ、更に硬化膜の透明性を向上させることができるので好ましい。R^{221}の２価の連結基としてはアルキレン基が例示でき、R^{221}がアルキレン基である具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ｎ－ブチレン基、イソブチレン基、ｔｅｒｔ－ブチレン基、ペンチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。中でも、R^{221}が単結合、メチレン基、又は、エチレン基であ

ることが好ましい。また、上記２価の連結基は、置換基を有していてもよく、置換基としては、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基等が挙げられる。また、ａは１～５の整数を表すが、本発明の効果の観点や、製造が容易であるという点から、ａは１又は２であることが好ましく、ａが１であることがより好ましい。

また、ベンゼン環における水酸基の結合位置は、R^{221}と結合している炭素原子を基準（１位）としたとき、４位に結合していることが好ましい。

R^{222}はそれぞれ独立に、ハロゲン原子又は炭素数１～５の直鎖若しくは分岐鎖状のアルキル基を表す。具体的には、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基等が挙げられる。中でも製造が容易であるという点から、塩素原子、臭素原子、メチル基又はエチル基であることが好ましい。

また、ｂは０又は１～４の整数を表す。

[0047] －構成単位（ａ１－２）に用いることができる酸分解性基－

上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）に用いることができる上記酸分解性基としては、上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）に用いることができる上記酸分解性基と同様に、公知のものを使用でき、特に限定されない。酸分解性基の中でもアセタールで保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位であることが、感光性樹脂組成物の基本物性、特に感度やパターン形状、感光性樹脂組成物の保存安定性、コンタクトホールの形成性の観点から好ましい。更に、酸分解性基の中でもフェノール性水酸基が上記式（ａ１－１０）で表されるアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基であることが、感度の観点からより好ましい。なお、フェノール性水酸基が上記式（ａ１－１０）で表されるアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基である場合、保護フェノール性水酸基の全体としては、－Ａｒ－Ｏ－$CR^{101}R^{102}$（OR^{103}）の構造となっている。なお、Ａｒはアリーレ

ン基を表す。

[0048] フェノール性水酸基のアセタールエステル構造の好ましい例は、R^{101}＝R^{102}＝R^{103}＝メチル基の組み合わせやR^{101}＝R^{102}＝メチル基でR^{103}＝ベンジル基の組み合わせが例示できる。

[0049] また、フェノール性水酸基がアセタールの形で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体としては、例えば、特開２０１１－２１５５９０号公報の段落００４２に記載のものなどが挙げられる。

これらの中で、４－ヒドロキシフェニルメタクリレートの１－アルコキシアルキル保護体、４－ヒドロキシフェニルメタクリレートのテトラヒドロピラニル保護体が透明性の観点から好ましい。

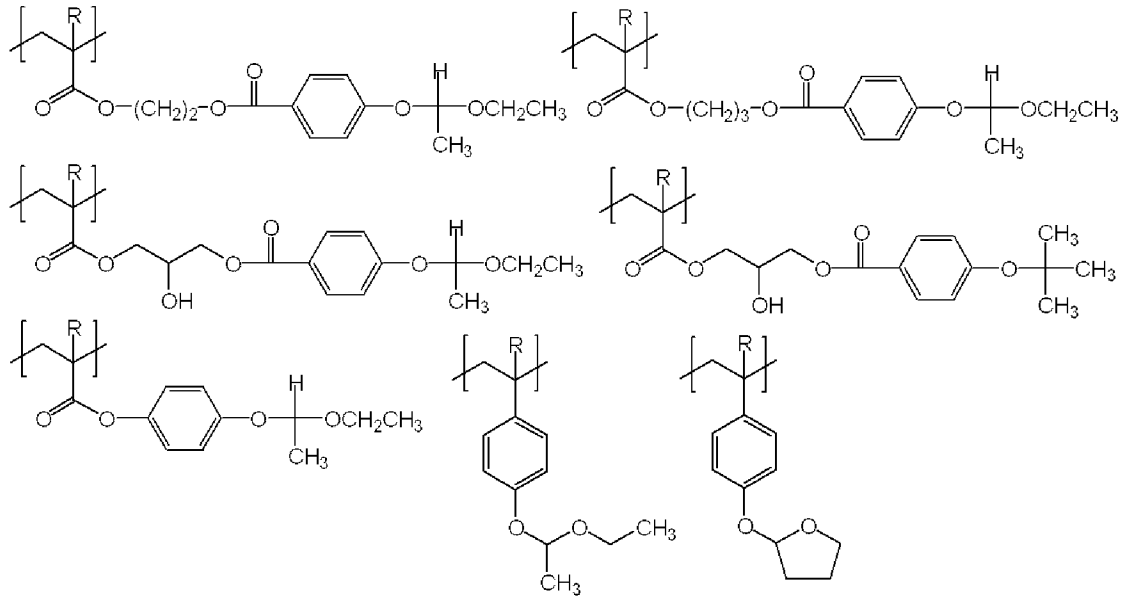
[0050] フェノール性水酸基のアセタール保護基の具体例としては、１－アルコキシアルキル基が挙げられ、例えば、１－エトキシエチル基、１－メトキシエチル基、１－ｎ－ブトキシエチル基、１－イソブトキシエチル基、１－（２－クロロエトキシ）エチル基、１－（２－エチルヘキシルオキシ）エチル基、１－ｎ－プロポキシエチル基、１－シクロヘキシルオキシエチル基、１－（２－シクロヘキシルエトキシ）エチル基、１－ベンジルオキシエチル基などを挙げることができ、これらは１種単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0051] 上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体は、市販のものを用いてもよいし、公知の方法で合成したものを用いることもできる。例えば、フェノール性水酸基を有する化合物を酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させることにより合成することができる。上記の合成はフェノール性水酸基を有するモノマーをその他のモノマーとあらかじめ共重合させておき、その後に酸触媒の存在下でビニルエーテルと反応させてもよい。

[0052] 上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できるが、本

発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例中、Ｒは水素原子又はメチル基を表す。

[0053] [化8]



[0054] －構成単位（ａ１）の好ましい態様－

上記構成単位（ａ１）を有する重合体が、実質的に、構成単位（ａ２）を有しない場合、構成単位（ａ１）の含有量は、上記構成単位（ａ１）を有する重合体中、２０～１００モル％が好ましく、３０～９０モル％がより好ましい。

上記構成単位（ａ１）を有する重合体が、下記構成単位（ａ２）を有する場合、単構成単位（ａ１）は、上記構成単位（ａ１）と構成単位（ａ２）とを有する重合体中、感度の観点から３～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましい。また、特に上記構成単位（ａ１）が、カルボキシル基がアセタールの形で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位である場合、２０～５０モル％が好ましい。

なお、本発明において、「構成単位」の含有量をモル比で規定する場合、上記「構成単位」は「モノマー単位」と同義であるものとする。また、本発明において上記「モノマー単位」は、高分子反応等により重合後に修飾されていてもよい。以下においても同様である。

[0055] 上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）は、上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）に比べると、現像が速いという特徴がある。よって、速く現像したい場合には酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）が好ましい。逆に現像を遅くしたい場合には酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）を用いることが好ましい。

上記酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）は、上記酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）に比べると、現像が速いという特徴がある。よって、速く現像したい場合には酸分解性基で保護された保護カルボキシル基を有する構成単位（ａ１－１）が好ましい。逆に現像を遅くしたい場合には酸分解性基で保護された保護フェノール性水酸基を有する構成単位（ａ１－２）を用いることが好ましい。

[0056] ＜（ａ２）架橋性基を有する構成単位＞

成分Ａは、架橋性基を有する構成単位（ａ２）を有する重合体を含有する。上記架橋性基は、加熱処理で硬化反応を起こす基であれば特に限定はされない。好ましい架橋性基を有する構成単位の態様としては、エポキシ基、オキセタニル基、－ＮＨ－CH_2－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。）で表される基及びエチレン性不飽和基よりなる群から選ばれた少なくとも１つを含む構成単位が挙げられ、エポキシ基、オキセタニル基、及び、－ＮＨ－CH_2－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。）で表される基よりなる群から選ばれた少なくとも１種であることが好ましい。その中でも、本発明の感光性樹脂組成物は、上記成分Ａが、エポキシ基及びオキセタニル基のうち少なくとも１つを含む構成単位を含むことがより好ましい。より詳細には、以下のものが挙げられる。

[0057] ＜＜（ａ２－１）エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位＞＞

成分Ａは、エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位（構成単位（ａ２－１））を有する重合体を含有することが好ましい。上記３員環の環状エーテル基はエポキシ基とも呼ばれ、４員環の環状エーテル基はオキセタニル基とも呼ばれる。

上記エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位（ａ２－１）は、１つの構成単位中にエポキシ基又はオキセタニル基を少なくとも１つ有していればよく、１つ以上のエポキシ基及び１つ以上オキセタニル基、２つ以上のエポキシ基、又は、２つ以上のオキセタニル基を有していてもよく、特に限定されないが、エポキシ基及び／又はオキセタニル基を合計１～３つ有することが好ましく、エポキシ基及び／又はオキセタニル基を合計１又は２つ有することがより好ましく、エポキシ基又はオキセタニル基を１つ有することが更に好ましい。

[0058] エポキシ基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、α－エチルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－プロピルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸－３，４－エポキシブチル、メタクリル酸－３，４－エポキシブチル、アクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、α－エチルアクリル酸－３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、ｏ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、ｍ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、特許第４１６８４４３号公報の段落００３１～００３５に記載の脂環式エポキシ骨格を含有する化合物などが挙げられる。

オキセタニル基を有する構成単位を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、例えば、特開２００１－３３０９５３号公報の段落００１１～００１６に記載のオキセタニル基を有する（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。

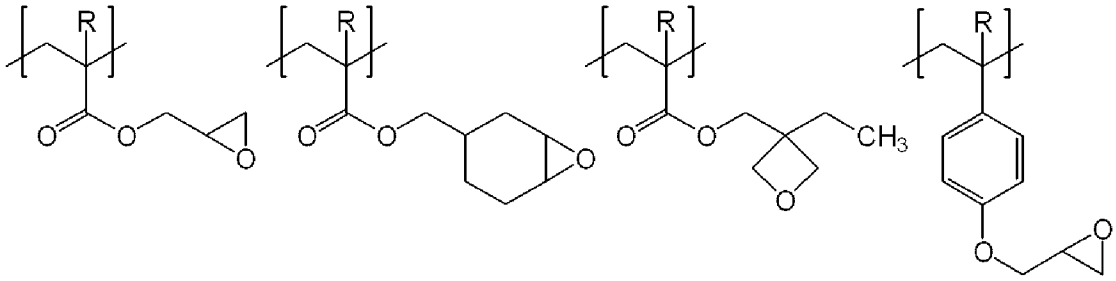
上記エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位（ａ２－１）

を形成するために用いられるラジカル重合性単量体の具体例としては、メタクリル酸エステル構造を含有するモノマー、アクリル酸エステル構造を含有するモノマーであることが好ましい。

[0059] これらの中でも好ましいものは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、アクリル酸（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル、及び、メタクリル酸（３－エチルオキセタン－３－イル）メチルである。これらの構成単位は、１種単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0060] エポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する構成単位（ａ２－１）の好ましい具体例としては、下記の構成単位が例示できる。なお、Ｒは、水素原子又はメチル基を表す。

[0061] [化9]

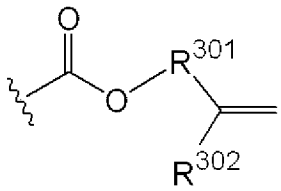


[0062] ＜＜（ａ２－２）エチレン性不飽和基を有する構成単位＞＞

上記架橋性基を有する構成単位（ａ２）の１つとして、エチレン性不飽和基を有する構成単位（ａ２－２）が挙げられる（以下、「構成単位（ａ２－２）」ともいう。）。上記エチレン性不飽和基を有する構成単位（ａ２－２）としては、側鎖にエチレン性不飽和基を有する構成単位が好ましく、末端にエチレン性不飽和基を有し、炭素数３～１６の側鎖を有する構成単位がより好ましく、下記式（ａ２－２－１）で表される側鎖を有する構成単位が更に好ましい。

[0063]

[化10]

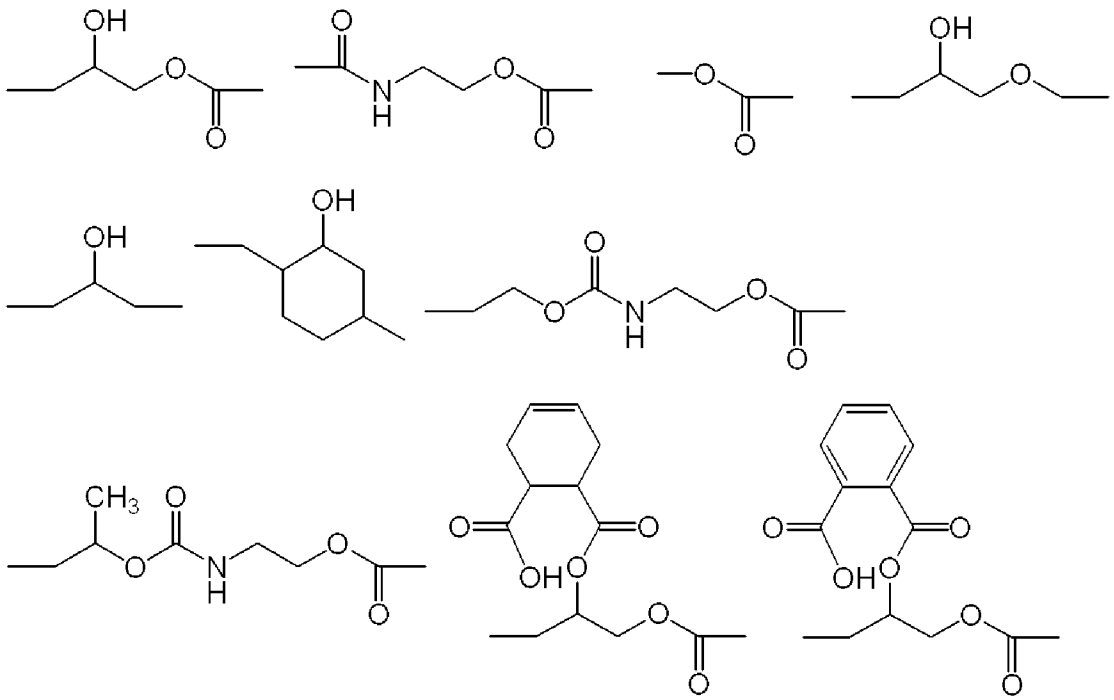


（a2-2-1）

（式（ａ２－２－１）中、R^{301}は炭素数１～１３の２価の連結基を表し、R^{302}は水素原子又はメチル基を表し、波線部分は架橋性基を有する構成単位（ａ２）の主鎖に連結する部位を表す。）

[0064] R^{301}は、炭素数１～１３の２価の連結基であって、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリーレン基又はこれらを組み合わせた基を含み、エステル結合、エーテル結合、アミド結合、ウレタン結合等の結合を含んでいてもよい。また、２価の連結基は、任意の位置にヒドロキシ基、カルボキシル基等の置換基を有していてもよい。R^{301}の具体例としては、下記の２価の連結基が挙げられる。

[0065] [化11]



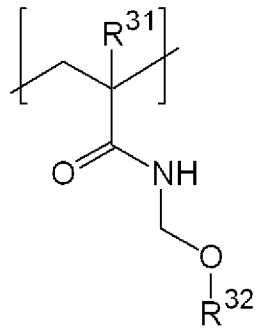
[0066] 上記式（ａ２－２－１）で表される側鎖の中でも、上記R^{301}で表される２価の連結基を含めて脂肪族の側鎖が好ましい。

[0067] その他、（ａ２－２）エチレン性不飽和基を有する構成単位については、特開２０１１－２１５５８０号公報の段落００７２～００９０の記載を参酌できる。

[0068] ＜＜（ａ２－３）－ＮＨ－CH_2－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。）で表される基を有する構成単位＞＞

本発明で用いる共重合体は、－ＮＨ－CH_2－Ｏ－Ｒ（Ｒは水素原子又は炭素数１～２０のアルキル基を表す。）で表される基を有する構成単位（ａ２－３）も好ましい。構成単位（ａ２－３）を有することで、緩やかな加熱処理で硬化反応を起こすことができ、諸特性に優れた硬化膜を得ることができる。ここで、Ｒは炭素数１～２０のアルキル基が好ましく、炭素数１～９のアルキル基がより好ましく、炭素数１～４のアルキル基が更に好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基のいずれであってもよいが、直鎖又は分岐のアルキル基であることが好ましい。構成単位（ａ２）は、下記式（ａ２－３０）で表される基を有する構成単位であることがより好ましい。

[0069] [化12]



（a2 - 30）

（式（ａ２－３０）中、R^{31}は水素原子又はメチル基を表し、R^{32}は炭素数１～２０のアルキル基を表す。）

[0070] R^{32}は、炭素数１～９のアルキル基が好ましく、炭素数１～４のアルキル基が更に好ましい。また、アルキル基は、直鎖、分岐又は環状のアルキル基のいずれであってもよいが、好ましくは、直鎖又は分岐のアルキル基である。

R^{32}の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基

、シクロヘキシル基、及び、ｎ－ヘキシル基を挙げることができる。中でも、ｉ－ブチル基、ｎ－ブチル基、メチル基が好ましい。

[0071] －構成単位（ａ２）の好ましい態様－

上記構成単位（ａ２）を有する重合体が、実質的に、構成単位（ａ１）を有しない場合、構成単位（ａ２）の含有量は、上記構成単位（ａ２）を有する重合体中、５～９０モル％が好ましく、２０～８０モル％がより好ましい。

上記構成単位（ａ２）を有する重合体が、上記構成単位（ａ１）を有する場合、単構成単位（ａ２）は、上記構成単位（ａ１）と構成単位（ａ２）を有する重合体中、薬品耐性の観点から３～７０モル％が好ましく、１０～６０モル％がより好ましい。

本発明では、更に、いずれの態様にかかわらず、成分Ａの全構成単位中、構成単位（ａ２）を３～７０モル％含有することが好ましく、１０～６０モル％含有することがより好ましい。

上記の数値の範囲内であると、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の透明性及び薬品耐性が良好となる。

[0072] ＜（ａ３）その他の構成単位＞

本発明において、成分Ａは、上記構成単位（ａ１）及び／又は（ａ２）に加えて、これら以外の他の構成単位（ａ３）を有していてもよい。構成単位（ａ３）は、上記（１）又は（２）を満たす重合体成分が含んでいてもよい。また、上記（１）又は（２）を満たす重合体成分とは別に、実質的に構成単位（ａ１）及び構成単位（ａ２）を含まずに他の構成単位（ａ３）を有する重合体成分を有していてもよい。上記（１）又は（２）を満たす重合体成分とは別に、実質的に構成単位（ａ１）及び構成単位（ａ２）を有さずに他の構成単位（ａ３）を有する重合体成分を含む場合、上記重合体成分の配合量は、全重合体成分中、６０質量％以下であることが好ましく、４０質量％以下であることがより好ましく、２０質量％以下であることが更に好ましい。また、１質量％以上であることが好ましく、５質量％以上であることがよ

り好ましい。

[0073] その他の構成単位（ａ３）となるモノマーとしては、特に制限はなく、例えば、スチレン類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸環状アルキルエステル、（メタ）アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物類、マレイミド化合物類、不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、その他の不飽和化合物を挙げることができる。また、後述するとおり、酸基を有する構成単位を有していてもよい。その他の構成単位（ａ３）となるモノマーは、１種単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0074] 以下に、本発明における成分Ａに含まれる重合体成分の好ましい実施形態を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

－第１の実施形態－

（１）を満たす重合体成分が、更に、１種又は２種以上のその他の構成単位（ａ３）を有する態様。

－第２の実施形態－

（２）を満たす重合体成分の（ａ１）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を有する重合体が、更に、１種又は２種以上のその他の構成単位（ａ３）を有する態様。

－第３の実施形態－

（２）を満たす重合体成分の（ａ２）架橋性基を有する構成単位を有する重合体が、更に、１種又は２種以上のその他の構成単位（ａ３）を有する態様。

[0075] －第４の実施形態－

上記第１～第３の実施形態のいずれかにおいて、その他の構成単位（ａ３）として、少なくとも酸基を含む構成単位をいずれかの重合体に有する態様。

－第５の実施形態－

上記（１）又は（２）を満たす重合体成分とは別に、更に、実質的に構成単位（ａ１）及び構成単位（ａ２）を有さずに他の構成単位（ａ３）を有する重合体成分を有する態様。

－第６の実施形態－

上記第１～第５の実施形態の２以上の組み合わせからなる態様。

[0076] 構成単位（ａ３）は、具体的には、スチレン、ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、α－メチルスチレン、アセトキシスチレン、メトキシスチレン、エトキシスチレン、クロロスチレン、ビニル安息香酸メチル、ビニル安息香酸エチル、４－ヒドロキシ安息香酸（３－メタクリロイルオキシプロピル）エステル、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（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、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、アクリロニトリル、エチレングリコールモノアセトアセテートモノ（メタ）アクリレートなどによる構成単位を挙げることができる。この他、特開２００４－２６４６２３号公報の段落００２１～００２４に記載の化合物を挙げることができる。

[0077] また、その他の構成単位（ａ３）としては、電気特性の観点から、脂肪族又は芳香族環式骨格を有するを有するモノマー由来の構成単位が好ましく、スチレン類、又は、脂肪族環式骨格を有するモノマー由来の構成単位がより好ましい。具体的にはスチレン、ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン、メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、α－メチルスチレン、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0078] 更にまた、その他の構成単位（ａ３）としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル由来の構成単位が、密着性の観点で好ましい。具体的には（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル等が挙げられ、（メタ）アクリル酸

メチルがより好ましい。重合体を構成する構成単位中、上記の構成単位（ａ３）の含有率は、６０モル％以下が好ましく、５０モル％以下がより好ましく、４０モル％以下が更に好ましい。下限値としては、０モル％でもよいが、例えば、１モル％以上とすることが好ましく、５モル％以上とすることがより好ましい。上記の数値の範囲内であると、感光性樹脂組成物から得られる硬化膜の諸特性が良好となる。

[0079] 成分Ａに含まれる重合体は、その他の構成単位（ａ３）として、酸基を有する構成単位を有することが好ましい。重合体が酸基を有することにより、アルカリ性の現像液に溶けやすくなり、本発明の効果がより効果的に発揮される。本発明における酸基とは、ｐＫａが１０．５より小さいプロトン解離性基を意味する。酸基は、通常、酸基を形成しうるモノマーを用いて、酸基を有する構成単位として、重合体に組み込まれる。このような酸基を有する構成単位を重合体中に含めることにより、アルカリ性の現像液に対して溶けやすくなる傾向にある。

本発明で用いられる酸基としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、スルホンアミド基、スルホニルイミド基、並びに、これらの酸基の酸無水物基、及び、これらの酸基を中和し塩構造とした基等が例示され、カルボン酸基及び／又はフェノール性水酸基を少なくとも有することが好ましい。上記塩としては、特に制限はないが、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、及び、有機アンモニウム塩が好ましく例示できる。

本発明で用いられる酸基を有する構成単位は、スチレン化合物に由来する構成単位や、ビニル化合物に由来する構成単位、（メタ）アクリル酸及び／又はそのエステルに由来する構成単位であることがより好ましい。

本発明では、特に、カルボキシル基を有する構成単位、又は、フェノール性水酸基を有する構成単位を含有することが、感度の観点で好ましい。

[0080] 酸基を含む構成単位は、全重合体成分の構成単位の１～８０モル％が好ましく、１～５０モル％がより好ましく、５～４０モル％が更に好ましく、５

～３０モル％が特に好ましく、５～２０モル％が最も好ましい。

[0081] 本発明では、上記（１）又は（２）を満たす重合体成分とは別に、実質的に構成単位（ａ１）及び構成単位（ａ２）を含まずに他の構成単位（ａ３）を有する重合体を含んでいてもよい。

このような重合体としては、後述する成分Ｂ、成分Ｆ、成分Ｌに該当する化合物は含まないものとし、スチレン系又はアクリレート系化合物の単独重合体又は共重合体が好ましい。

また、このような重合体としては、側鎖にカルボキシル基を有する樹脂が好ましい。例えば、特開昭５９－４４６１５号、特公昭５４－３４３２７号、特公昭５８－１２５７７号、特公昭５４－２５９５７号、特開昭５９－５３８３６号、特開昭５９－７１０４８号の各公報に記載されているような、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイン酸共重合体等、並びに側鎖にカルボキシル基を有する酸性セルロース誘導体、水酸基を有するポリマーに酸無水物を付加させたもの等が挙げられ、更に側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する高分子重合体も好ましいものとして挙げられる。

[0082] 例えば、ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート／ベンジル（メタ）アクリレート／（メタ）アクリル酸共重合体、特開平７－１４０６５４号公報に記載の、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピルアクリレート／ポリメチルメタクリレートマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、２－ヒドロキシエチルメタクリレート／ポリスチレンマクロモノマー／ベンジルメタクリレート／メタクリル酸共重合体などが挙げられる。

その他にも、特開平７－２０７２１１号公報、特開平８－２５９８７６号

公報、特開平１０－３００９２２号公報、特開平１１－１４０１４４号公報、特開平１１－１７４２２４号公報、特開２０００－５６１１８号公報、特開２００３－２３３１７９号公報、特開２００９－５２０２０号公報等に記載の公知の高分子化合物を使用することができる。

これらの重合体は、１種類のみ含んでいてもよいし、２種類以上含んでいてもよい。

[0083] これらの重合体として、市販されている、ＳＭＡ　１０００Ｐ、ＳＭＡ　２０００Ｐ、ＳＭＡ　３０００Ｐ、ＳＭＡ　１４４０Ｆ、ＳＭＡ　１７３５２Ｐ、ＳＭＡ　２６２５Ｐ、ＳＭＡ　３８４０Ｆ（以上、サートマー社製）、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３０００、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３５１０、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９００、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９１０、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３９２０、ＡＲＵＦＯＮ　ＵＣ－３０８０（以上、東亞合成（株）製）、ＪＯＮＣＲＹＬ　６９０、ＪＯＮＣＲＹＬ　６７８、ＪＯＮＣＲＹＬ　６７、ＪＯＮＣＲＹＬ　５８６（以上、ＢＡＳＦ社製）等を用いることもできる。

[0084] －成分Ａにおける重合体の分子量－

成分Ａにおける重合体の分子量は、ポリスチレン換算重量平均分子量で、１，０００～２００，０００であることが好ましく、２，０００～５０，０００であることがより好ましい。上記の数値の範囲内であると、諸特性が良好である。数平均分子量Ｍｎと重量平均分子量Ｍｗとの比（分散度、Ｍｗ／Ｍｎ）は１．０～５．０が好ましく、１．５～３．５がより好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量や数平均分子量の測定は、ゲル浸透クロマトグラフィ法（ＧＰＣ）により測定することが好ましい。本発明におけるゲル浸透クロマトグラフィ法による測定は、HLC-8020GPC（東ソー（株）製）を用い、カラムとしてTSKgel Super HZ M-H、TSK gel Super HZ4000、TSKgel SuperHZ200（東ソー（株）製、４．６ｍｍＩＤ×１５ｃｍ）を、溶離液としてＴＨＦ（テトラヒドロフラン）を用いることが好ましい。

[0085] －成分Ａにおける重合体の製造方法－

また、成分Ａにおける重合体の合成法についても、様々な方法が知られているが、一例を挙げると、少なくとも上記構成単位（ａ１）及び上記構成単位（ａ３）を形成するために用いられるラジカル重合性単量体を含むラジカル重合性単量体混合物を有機溶剤中、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。また、いわゆる高分子反応で合成することもできる。

[0086] 本発明の感光性樹脂組成物中における成分Ａの含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、２０～９９．９質量％であることが好ましく、５０～９８質量％であることがより好ましく、７０～９５質量％であることが更に好ましい。含有量がこの範囲であると、現像した際のパターン形成性が良好となり、また、より高屈折率の硬化物が得られる。なお、感光性樹脂組成物の固形分量とは、溶剤などの揮発性成分を除いた量を表す。

[0087] （成分Ｂ）芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｂ）芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物を含有する。

成分Ｂは、エポキシ基又はオキセタニル基を１つのみ有していても、２以上有していてもよく、また、１以上のエポキシ基と１以上のオキセタニル基とを共に有していてもよい。

また、成分Ｂは、フェノール基、及び、芳香族エーテル結合、すなわち、芳香環に直接エーテル結合が結合した構造を有しない。

感光材料において、露光だけでは膜の硬化が不十分なため、エポキシ樹脂を添加して、熱硬化させることが行われている。しかし、金属酸化物粒子を用いた感光材料で同様のことを行った場合、金属酸化物粒子がない時に比べ、芳香族エーテル結合及びフェノール基を有し、かつエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物が強く黄着色することを、本発明者等は見出した。これは金属酸化物粒子の熱触媒作用（光触媒作用と同様）で、エポキ

シ置換されていない残留フェノール成分からキノン体が生成するためであると推定される。フェノール基のない、芳香族エーテル結合を有し、かつエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物であっても、副生成物や経時の分解物等の不純物として、フェノール基を有する化合物を含有しており、上記化合物が微量であっても、黄着色が強く生じてしまうことを本発明者等は見出した。

本発明の感光性樹脂組成物は、加熱による着色を抑えるため、芳香族エーテル結合及びフェノール基有しないエポキシ又はオキセタン化合物を用いることにより、加熱着色を防止できる。

また、成分Ｂは、酸分解性基を有しておらず、また、酸分解性基及び酸基を有していないことが好ましい。

[0088] 芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつエポキシ基を有する化合物としては、脂環式エポキシド、脂肪族エポキシドなどが挙げられる。

脂環式エポキシドとしては、少なくとも１個のシクロヘキセン又はシクロペンテン環等のシクロアルカン環を有する化合物を、過酸化水素、過酸等の適当な酸化剤でエポキシ化することによって得られる、シクロヘキセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物が好ましく挙げられる。

脂肪族エポキシドとしては、例えば、脂肪族多価アルコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は１，６－ヘキサンジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリンあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールあるいはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテルに代表されるポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキ

サイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

[0089] 本発明に用いることのできる芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつ単官能及び多官能のエポキシ化合物を詳しく例示する。

単官能エポキシ化合物としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、１，２－ブチレンオキサイド、１，３－ブタジエンモノオキサイド、１，２－エポキシドデカン、エピクロロヒドリン、１，２－エポキシデカン、スチレンオキサイド、シクロヘキセンオキサイド、３－ビニルシクロヘキセンオキサイド等が挙げられる。

[0090] また、多官能エポキシ化合物としては、例えば、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３’，４’－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル－５，５－スピロ－３，４－エポキシ）シクロヘキサン－ｍ－ジオキサン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、３，４－エポキシ－６－メチルシクロヘキシル－３’，４’－エポキシ－６’－メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジオクチル、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジ－２－エチルヘキシル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル類、１，１３－テトラデカジエンジオキサイド、リモネンジオキサイド、１，２，７，８－ジエポキシオクタン、１，２，５，６－ジエポキシシクロオクタン等が挙げられる。

これらのエポキシ化合物の中でも、脂環式エポキシドが特に好ましい。

[0091] また本発明の感光性樹脂生成物においては、芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつ単官能及び多官能のエポキシ化合物の単量体の重合体も用いることができる。

そのような単量体の例としては例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、α－エチルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－プロピルアクリル酸グリシジル、α－ｎ－ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸－３，４－エポキシブチル、メタクリル酸－３，４－エポキシブチル、アクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、α－エチルアクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチルなどが挙げられる。

この中でも好ましいのは、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチルである。

また、これらの単量体と、他の単量体との重合体を用いてもよい。

そのような他の単量体の例としては、アクリル酸、メタアクリル酸、アクリル酸エステル、メタアクリル酸エステルが挙げられる。

これら重合体の中でも、グリシジル（メタ）アクリレートの単独重合体又は共重合体が好ましく、ポリグリシジル（メタ）アクリレートがより好ましい。

共重合体の場合、芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつ単官能及び多官能のエポキシ化合物の単量体の含有率は、９９～２０モル％が好ましく、９９～４０モル％がより好ましく、９９～６０モル％が更に好ましい。

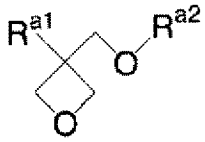
芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつ単官能及び多官能のエポキシ化合物、又は、その単独重合体若しくは共重合体の分子量又は重量平均分子量（Ｍｗ）は、１００～３０，０００が好ましく、３００～２０，０００がより好ましく、５００～１０，０００が更に好ましい。

[0092] 本発明に用いることができる芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さ

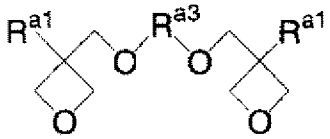
ず、かつオキセタニル基を有する化合物としては、その構造内にオキセタニル基を１～４個有する化合物であることが好ましい。

[0093] 分子内に１～２個のオキセタニル基を有する化合物としては、例えば、下記式（１）～（３）で示される化合物等が挙げられる。

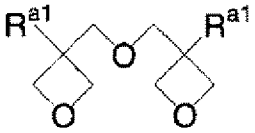
[0094] [化13]



(1)



(2)



(3)

[0095] R^{a1}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基、炭素数１～６のフルオロアルキル基、アリル基、アリール基、フリル基又はチエニル基を表す。分子内に２つのR^{a1}が存在する場合、それらは同じであっても異なるものであってもよい。

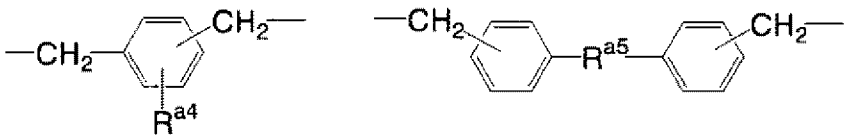
アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、フルオロアルキル基としては、これらアルキル基の水素のいずれかがフッ素原子で置換されたものが好ましく挙げられる。

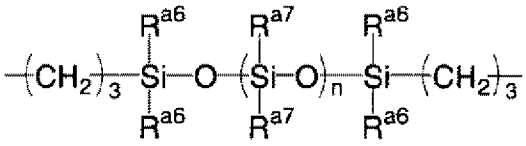
R^{a2}は、水素原子、炭素数１～６個のアルキル基、炭素数２～６個のアルケニル基、芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつ芳香環を有する基、炭素数２～６個のアルキルカルボニル基、炭素数２～６個のアルコキシカルボニル基、炭素数２～６個のＮ－アルキルカルバモイル基を表す。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、アルケニル基としては、１－プロペニル基、２－プロペニル基、２－メチル－１－プロペニル基、２－メチル－２－プロペニル基、１－ブテニル基

、２－ブテニル基、３－ブテニル基等が挙げられる。芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつ芳香環を有する基としては、ベンジル基、フルオロベンジル基等が挙げられる。アルキルカルボニル基としては、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ブチルカルボニル基等が、アルキコキシカルボニル基としては、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等が、Ｎ－アルキルカルバモイル基としては、エチルカルバモイル基、プロピルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ペンチルカルバモイル基等が挙げられる。また、R^{a2}は置換基を有していてもよく、置換基としては、１～６のアルキル基、フッ素原子が挙げられる。

[0096] R^{a3}は、線状又は分枝状アルキレン基、線状又は分枝状ポリ（アルキレンオキシ）基、線状又は分枝状不飽和炭化水素基、カルボニル基又はカルボニル基を含むアルキレン基、カルボキシル基を含むアルキレン基、カルバモイル基を含むアルキレン基、又は、以下に示す基を表す。アルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基が挙げられ、ポリ（アルキレンオキシ）基としては、ポリ（エチレンオキシ）基、ポリ（プロピレンオキシ）基等が挙げられる。不飽和炭化水素基としては、プロペニレン基、メチルプロペニレン基、ブテニレン基等が挙げられる。

[0097] [化14]



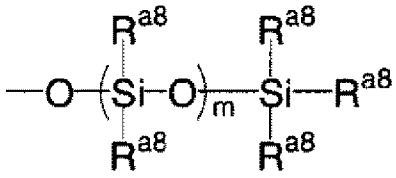


[0098] R^{a3}が上記多価基である場合、R^{a4}は、水素原子、炭素数１～４個のアルキル基、炭素数１～４個のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、メルカプト基、低級アルキルカルボキシル基、カルボキシル基、又は、カルバモイル基を表す。

R^{a5}は、酸素原子、硫黄原子、メチレン基、ＮＨ、ＳＯ、SO_2、Ｃ（CF_3）$_2$、又は、Ｃ（CH_3）$_2$を表す。

R^{a6}は、炭素数１～４個のアルキル基、又は、アリール基を表し、ｎは０～２，０００の整数である。R^{a7}は炭素数１～４個のアルキル基、アリール基、又は、下記構造を有する１価の基を表す。下記式中、R^{a8}は炭素数１～４個のアルキル基、又はアリール基であり、ｍは０～１００の整数である。

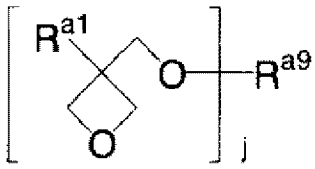
[0099] [化15]



[0100] 式（１）で表される化合物として、例えば、３－エチル－３－ヒドロキシメチルオキセタン（ＯＸＴ－１０１：東亞合成（株）製）、３－エチル－３－（２－エチルヘキシロキシメチル）オキセタン（ＯＸＴ－２１２：東亞合成（株）製）、３－エチル－３－フェノキシメチルオキセタン（ＯＸＴ－２１１：東亞合成（株）製）が挙げられる。式（２）で表される化合物としては、例えば、１，４－ビス［（３－エチル－３－オキセタニルメトキシ）メチル］ベンゼン（ＯＸＴ－１２１：東亞合成（株）が挙げられる。また、式（３）で表される化合物としては、ビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル（ＯＸＴ－２２１：東亞合成（株））が挙げられる。

[0101] ３～４個のオキセタン環を有する化合物としては、例えば、下記式（４）で示される化合物が挙げられる。

[0102] [化16]

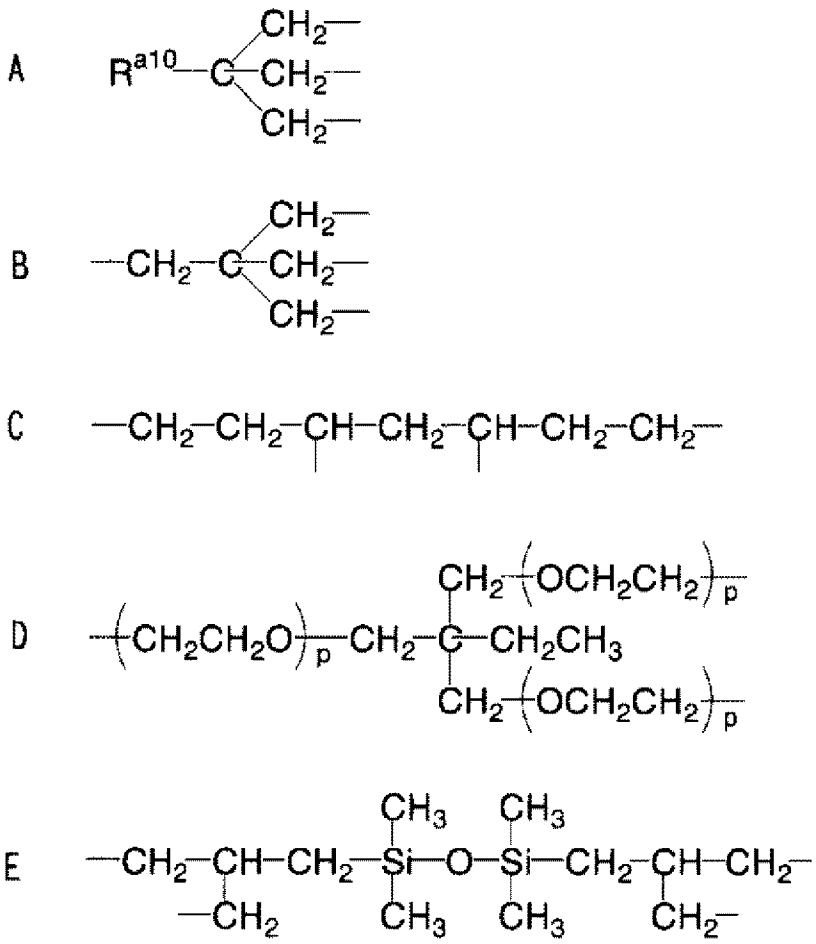


(4)

[0103] 式（４）において、R^{a1}は、上記式（１）におけるものと同義である。また、多価連結基であるR^{a9}としては、例えば、下記Ａ～Ｃで示される基等の炭素

数１～１２の分枝状アルキレン基、下記Ｄで示される基等の分枝状ポリ（アルキレンオキシ）基又は下記Ｅで示される基等の分枝状ポリシロキシ基等が挙げられる。ｊは、３又は４である。

[0104] [化17]

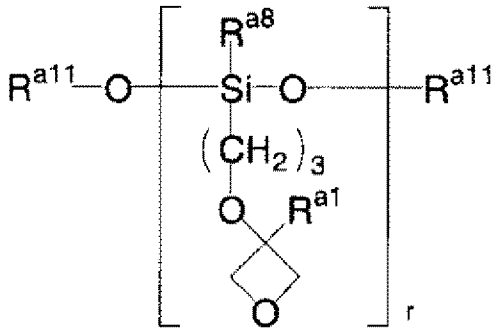


[0105] 上記Ａにおいて、R^{a10}はメチル基、エチル基又はプロピル基を表す。また、上記Ｄにおいて、ｐは１～１０の整数である。

[0106] また、本発明に好適に用いることができるオキセタン化合物の別の態様として、側鎖にオキセタン環を有する下記式（５）で示される化合物が挙げられる。

[0107]

[化18]



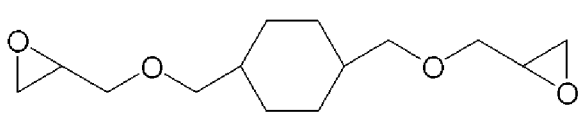
(5)

[0108] 式（５）において、R^{a1}及びR^{a8}は上記式におけるものと同義である。R^{a11}はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基等の炭素数１～４のアルキル基又はトリアルキルシリル基であり、ｒは１～４である。

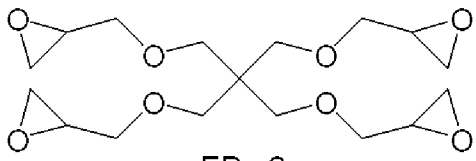
[0109] これらの中でも、成分Ｂは、下記に示す化合物を好ましく例示できる。なお、下記中、ｎは１以上の整数を表し、１～４の整数であることが好ましく、１であることがより好ましい。

[0110]

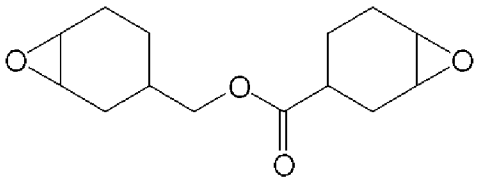
[化19]



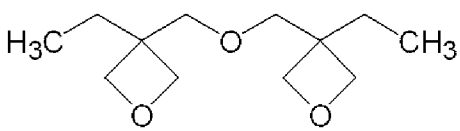
EP - 1



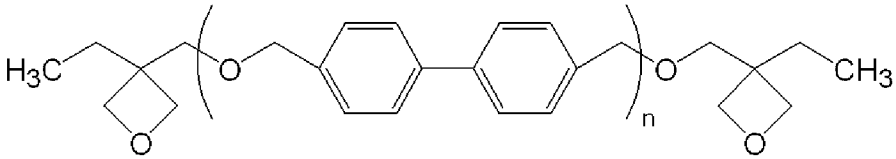
EP - 2



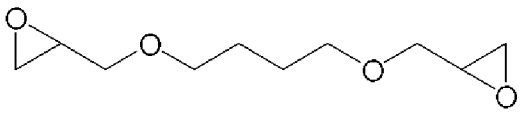
EP - 3



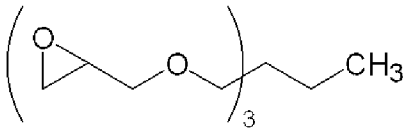
EP - 4



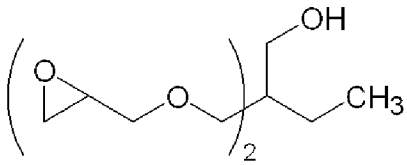
EP - 5



EP - 6



EP - 7 - 1



EP - 7 - 2

[0111] 成分Ｂは、１種単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物中における成分Ｂの含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分１００質量部に対し、０．０１～３０質量部であることが好ましく、０．１～２０質量部であることがより好ましく、１～１０質量部であることが更に好ましい。この範囲で添加することにより、黄着色が少なく、耐薬品性に優れた硬化物を得ることができる。

[0112] （成分Ｃ）金属酸化物粒子

本発明の樹脂組成物は、屈折率や光透過性を調節することを目的として、金属酸化物粒子を含有する。金属酸化物粒子は、透明性が高く、光透過性を有するため、高屈折率で、透明性に優れたポジ型感光性樹脂組成物が得られ

る。

成分Ｃは、上記粒子を除いた材料からなる樹脂組成物の屈折率より屈折率が高いものであることが好ましく、具体的には、４００～７５０ｎｍの波長を有する光における屈折率が１．５０以上の粒子がより好ましく、屈折率が１．７０以上の粒子が更に好ましく、１．９０以上の粒子が特に好ましい。また、屈折率の上限は特に限定されないが、入手容易性の観点から、２．８０以下の粒子が好ましい。

ここで、４００～７５０ｎｍの波長を有する光における屈折率が１．５０以上であるとは、上記範囲の波長を有する光における平均屈折率が１．５０以上であることを意味し、上記範囲の波長を有する全ての光における屈折率が１．５０以上であることを要しない。また、平均屈折率は、上記範囲の波長を有する各光に対する屈折率の測定値の総和を、測定点の数で割った値である。

[0113] なお、本発明における金属酸化物粒子の金属には、Ｂ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｔｅ等の半金属も含まれるものとする。

光透過性で屈折率の高い金属酸化物粒子としては、Ｂｅ、Ｍｇ、Ｃａ、Ｓｒ、Ｂａ、Ｓｃ、Ｙ、Ｌａ、Ｃｅ、Ｇｄ、Ｔｂ、Ｄｙ、Ｙｂ、Ｌｕ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｗ、Ｚｎ、Ｂ、Ａｌ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｓｎ、Ｐｂ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｔｅ等の原子を含む酸化物粒子が好ましく、酸化チタン、チタン複合酸化物、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、インジウム／スズ酸化物、アンチモン／スズ酸化物がより好ましく、酸化チタン、チタン複合酸化物、酸化ジルコニウムが更に好ましく、酸化チタン、酸化ジルコニウムが特に好ましく、酸化チタンが最も好ましい。酸化チタンとしては、特に屈折率の高いルチル型が好ましい。これら金属酸化物粒子は、分散安定性付与のために表面を有機材料で処理することもできる。

[0114] 樹脂組成物の透明性の観点から、成分Ｃの平均一次粒子径は、１～２００ｎｍが好ましく、３～８０ｎｍが特に好ましい。ここで粒子の平均一次粒子径は、電子顕微鏡により任意の粒子２００個の粒子径を測定し、その算術平

均をいう。また、粒子の形状が球形でない場合には、金属酸化物粒子の投影面積を求め、それに対応する円相当径を粒子径とする。

[0115] また、金属酸化物粒子の比表面積は、１０～４００m^2／ｇであることが好ましく、２０～２００m^2／ｇであることが更に好ましく、３０～１５０m^2／ｇであることが最も好ましい。

金属酸化物粒子の形状には、特に制限はない。例えば、米粒状、球形状、立方体状、紡錘形状又は不定形状であることができる。

[0116] また、成分Ｃは、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用することもできる。

本発明の樹脂組成物における成分Ｃの含有量は、樹脂組成物により得られる光学部材に要求される屈折率や、光透過性等を考慮して、適宜決定すればよいが、本発明の樹脂組成物の全固形分に対して、５～８０質量％とすることが好ましく、１０～７０質量％とすることがより好ましい。

[0117] 本発明において、金属酸化物粒子は、後述する（成分Ｆ）分散剤及び溶媒中でボールミル、ロッドミル等の混合装置を用いて混合・分散することにより調製された分散液として使用に供することもできる。

上記分散液の調製に使用される溶媒としては、例えば、後述する（成分Ｅ）溶剤のほか、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、２－メチル－２－プロパノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、３－ペンタノール、３－メチル－１－ブタノール、２－メチル－２－ブタノール、ネオペンタノール、シクロペンタノール、１－ヘキサノール、シクロヘキサノール等のアルコール類等を挙げることができる。

これらの溶媒は、１種単独又は２種以上を混合して使用することができる。

[0118] 上記分散液の調製方法としては、特に制限はなく、公知の方法を用いることができるが、メディアを用いた湿式分散機により分散する方法が好ましい。

湿式分散方法としては、ビーズミル、ボールミル、サンドミル等が例示で

きる。中でも、ビーズミルが好ましい。

上記メディアの平均粒子径としては、０．１ｍｍ未満であることが好ましく、０．０１ｍｍ以上０．１ｍｍ未満であることがより好ましく、０．０１５ｍｍ以上０．０７ｍｍ以下であることが更に好ましく、０．０３ｍｍ以上０．０５ｍｍ以下であることが特に好ましい。上記範囲であると、感光性樹脂組成物に使用した場合に、得られる硬化物のヘイズが小さく、解像性に優れ、現像時の残渣の発生を抑制することができ、パターニング時においてエッジ形状が良好となる。また、上記効果は、本発明の樹脂組成物のような、金属酸化物粒子を含有するポジ型感光性樹脂組成物において顕著である。

[0119] （成分Ｄ）光酸発生剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｄ）光酸発生剤を含有する。

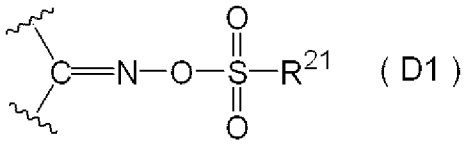
本発明で使用される光酸発生剤としては、波長３００ｎｍ以上、好ましくは波長３００～４５０ｎｍの活性光線に感応し、酸を発生する化合物が好ましいが、その化学構造に制限されるものではない。また、波長３００ｎｍ以上の活性光線に直接感応しない光酸発生剤についても、増感剤と併用することによって波長３００ｎｍ以上の活性光線に感応し、酸を発生する化合物であれば、増感剤と組み合わせて好ましく用いることができる。本発明で使用される光酸発生剤としては、ｐＫａが４以下の酸を発生する光酸発生剤が好ましく、ｐＫａが３以下の酸を発生する光酸発生剤がより好ましく、ｐＫａが２以下の酸を発生する光酸発生剤が最も好ましい。また、ｐＫａの下限は特に限定されないが、入手容易性の観点から－１５以上であることが好ましい。

[0120] 光酸発生剤の例として、トリクロロメチルーｓートリアジン類、スルホニウム塩やヨードニウム塩、第四級アンモニウム塩類、ジアゾメタン化合物、イミドスルホネート化合物、及び、オキシムスルホネート化合物などを挙げることができる。これらの中でも、絶縁性、感度の観点から、オキシムスルホネート化合物を用いることが好ましい。これら光酸発生剤は、１種単独又は２種類以上を組み合わせて使用することができる。トリクロロメチルーｓ

ートリアジン類、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、第四級アンモニウム塩類、及び、ジアゾメタン誘導体の具体例としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落００８３～００８８に記載の化合物が例示できる。

[0121] オキシムスルホネート化合物、すなわち、オキシムスルホネート構造を有する化合物としては、下記式（Ｄ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物が好ましく例示できる。

[0122] [化20]



（D1）

（式（Ｄ１）中、R^{21}は、アルキル基又はアリール基を表し、波線部分は他の基との結合箇所を表す。）

[0123] いずれの基も置換されてもよく、R^{21}におけるアルキル基は直鎖状でも分岐状でも環状でもよい。許容される置換基は以下に説明する。

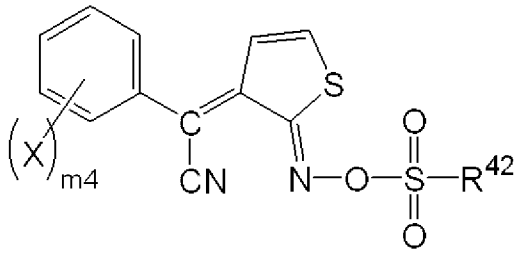
R^{21}のアルキル基としては、炭素数１～１０の、直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましい。R^{21}のアルキル基は、炭素数６～１１のアリール基、炭素数１～１０のアルコキシ基、又は、シクロアルキル基（７，７－ジメチル－２－オキソノルボルニル基などの有橋式脂環基を含む、好ましくはビシクロアルキル基等）で置換されてもよい。

R^{21}のアリール基としては、炭素数６～１１のアリール基が好ましく、フェニル基又はナフチル基がより好ましい。R^{21}のアリール基は、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基又はハロゲン原子で置換されてもよい。

[0124] 上記式（Ｄ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する上記化合物は、下記式（Ｄ２）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[0125]

[化21]



（D2）

（式（Ｄ２）中、R^{42}は、アルキル基又はアリール基を表し、Ｘは、アルキル基、アルコキシ基又はハロゲン原子を表し、ｍ４は、０～３の整数を表し、ｍ４が２又は３であるとき、複数のＸは同一でも異なっていてもよい。）

[0126] Ｘとしてのアルキル基は、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状アルキル基が好ましい。

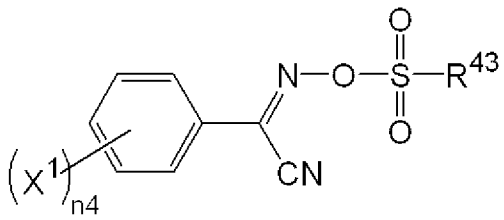
Ｘとしてのアルコキシ基は、炭素数１～４の直鎖状又は分岐状アルコキシ基が好ましい。

Ｘとしてのハロゲン原子は、塩素原子又はフッ素原子が好ましい。

ｍ４は、０又は１が好ましい。上記式（Ｄ２）中、ｍ４が１であり、Ｘがメチル基であり、Ｘの置換位置がオルト位であり、R^{42}が炭素数１～１０の直鎖状アルキル基、７，７－ジメチル－２－オキソノルボルニルメチル基、又は、ｐ－トルイル基である化合物が特に好ましい。

[0127] 上記式（Ｄ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記式（Ｄ３）で表されるオキシムスルホネート化合物であることも好ましい。

[0128] [化22]



（D3）

（式（Ｄ３）中、R^{43}は式（Ｄ２）におけるR^{42}と同義であり、X^{1}は、ハロゲン原子、水酸基、炭素数１～４のアルキル基、炭素数１～４のアルコキシ基、シアノ基又はニトロ基を表し、ｎ４は０～５の整数を表す。）

[0129] 上記式（Ｄ３）におけるR^{43}としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｎ－オクチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、パーフルオローｎ－プロピル基、パーフルオローｎ－ブチル基、ｐ－トリル基、４－クロロフェニル基又はペンタフルオロフェニル基が好ましく、ｎ－オクチル基が特に好ましい。

X^1としては、炭素数１～５のアルコキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

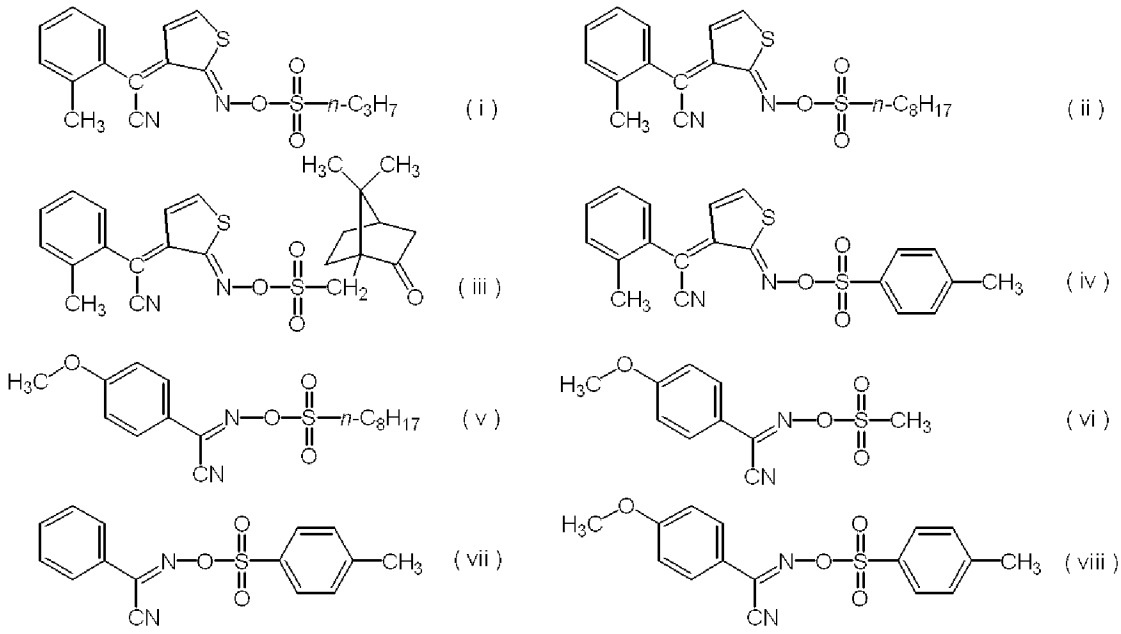
ｎ４としては、０～２の整数が好ましく、０又は１が特に好ましい。

[0130] 上記式（Ｄ３）で表される化合物の具体例としては、α－（メチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－（エチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－（ｎ－プロピルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－（ｎ－ブチルスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－（４－トルエンスルホニルオキシイミノ）ベンジルシアニド、α－〔（メチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリル、α－〔（エチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリル、α－〔（ｎ－プロピルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリル、α－〔（ｎ－ブチルスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリル、α－〔（４－トルエンスルホニルオキシイミノ）－４－メトキシフェニル〕アセトニトリルを挙げることができる。

[0131] 好ましいオキシムスルホネート化合物の具体例としては、下記化合物（ｉ）～（ｖｉｉｉ）等が挙げられ、１種単独で使用、又は、２種類以上を併用することができる。化合物（ｉ）～（ｖｉｉｉ）は、市販品として、入手することができる。また、他の種類の（成分Ｄ）光酸発生剤と組み合わせて使用することもできる。

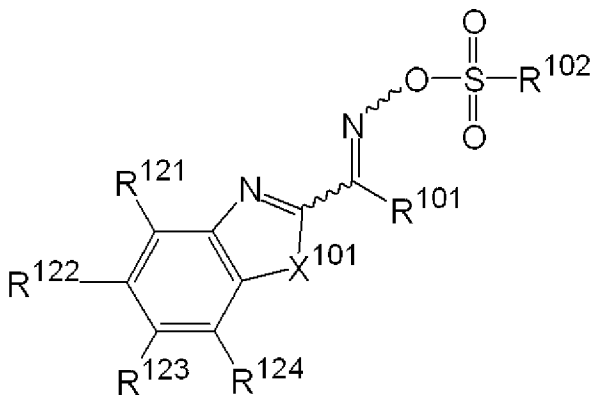
[0132]

[化23]



[0133] 上記式（Ｄ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物としては、下記式（ＯＳ－１）で表される化合物であることも好ましい。

[0134] [化24]



(OS - 1)

[0135] 上記式（ＯＳ－１）中、R^{101}は、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホ基、シアノ基、アリール基、又は、ヘテロアリール基を表す。R^{102}は、アルキル基、又は、アリール基を表す。

X^{101}は－Ｏ－、－Ｓ－、－ＮＨ－、－ＮR^{105}－、－ＣH_2－、－ＣR^{106}Ｈ－、又は、－Ｃ$R^{105}R^{107}$－を表し、R^{105}～R^{107}はアルキル基、又は、アリール基を

表す。

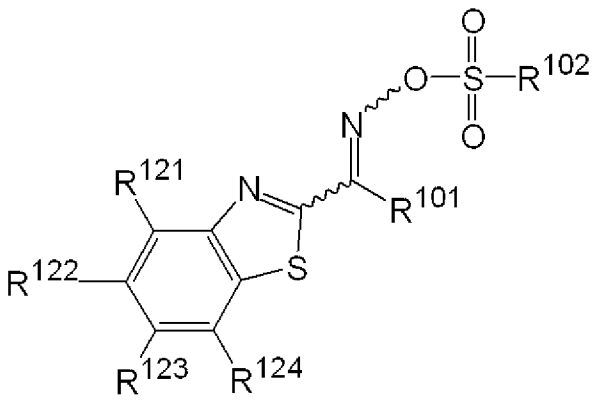
R^{121}～R^{124}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アミノ基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アミド基、スルホ基、シアノ基、又は、アリール基を表す。R^{121}～R^{124}のうち２つは、それぞれ互いに結合して環を形成してもよい。

R^{121}～R^{124}としてはそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は、アルキル基が好ましく、また、R^{121}～R^{124}のうち少なくとも２つが互いに結合してアリール基を形成する態様もまた、好ましく挙げられる。中でも、R^{121}～R^{124}がいずれも水素原子である態様が感度の観点から好ましい。

既述の官能基は、いずれも、更に置換基を有していてもよい。

[0136] 上記式（ＯＳ－１）で表される化合物は、下記式（ＯＳ－２）で表される化合物であることがより好ましい。

[0137] [化25]



（ＯＳ-２）

[0138] 上記式（ＯＳ－２）中、R^{101}、R^{102}、R^{121}～R^{124}は、それぞれ式（ＯＳ－１）におけるものと同義であり、好ましい例もまた同様である。

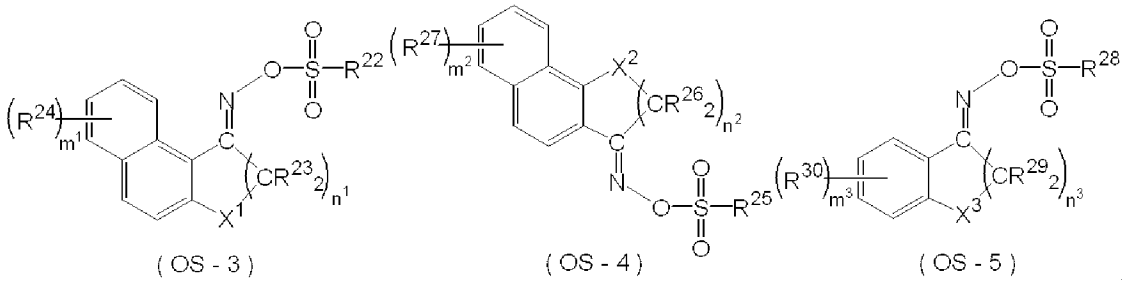
これらの中でも、上記式（ＯＳ－１）及び上記式（ＯＳ－２）におけるR^{101}がシアノ基、又は、アリール基である態様がより好ましく、上記式（ＯＳ－２）で表され、R^{101}がシアノ基、フェニル基又はナフチル基である態様が最も好ましい。

[0139] また、本発明におけるオキシムスルホネート化合物において、オキシムやベンゾチアゾール環の立体構造（Ｅ，Ｚ等）についてはそれぞれ、どちらか一方であっても、混合物であってもよい。

[0140] 本発明に好適に用いうる上記式（ＯＳ－１）で表される化合物の具体例としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落０１２８～０１３２に記載の化合物（例示化合物ｂ－１～ｂ－３４）が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

[0141] 本発明では、上記式（Ｄ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物としては、下記式（ＯＳ－３）、下記式（ＯＳ－４）又は下記式（ＯＳ－５）で表されるオキシムスルホネート化合物であることが好ましい。

[0142] [化26]



（式（ＯＳ－３）～式（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}及びR^{28}はそれぞれ独立に、アルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、R^{23}、R^{26}及びR^{29}はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基又はハロゲン原子を表し、R^{24}、R^{27}及びR^{30}はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基又はアルコキシスルホニル基を表し、X^1～X^3はそれぞれ独立に、酸素原子又は硫黄原子を表し、n^1～n^3はそれぞれ独立に、１又は２を表し、m^1～m^3はそれぞれ独立に、０～６の整数を表す。）

[0143] 上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}及びR^{28}におけるアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基は、置換基を有していてもよい。

上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}及びR^{28}におけるアルキル

基としては、置換基を有していてもよい総炭素数１～３０のアルキル基であることが好ましい。

また、上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}及びR^{28}におけるアリール基としては、置換基を有してもよい総炭素数６～３０のアリール基が好ましい。

また、上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}及びR^{28}におけるヘテロアリール基としては、置換基を有してもよい総炭素数４～３０のヘテロアリール基が好ましい。

上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{22}、R^{25}及びR^{28}におけるヘテロアリール基は、少なくとも１つの環が複素芳香環であればよく、例えば、複素芳香環とベンゼン環とが縮環していてもよい。

[0144] 上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{23}、R^{26}及びR^{29}は、水素原子、アルキル基又はアリール基であることが好ましく、水素原子又はアルキル基であることがより好ましい。

上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、化合物中に２以上存在するR^{23}、R^{26}及びR^{29}のうち、１つ又は２つがアルキル基、アリール基又はハロゲン原子であることが好ましく、１つがアルキル基、アリール基又はハロゲン原子であることがより好ましく、１つがアルキル基であり、かつ残りが水素原子であることが特に好ましい。

[0145] R^{23}、R^{26}及びR^{29}におけるアルキル基としては、置換基を有してもよい総炭素数１～１２のアルキル基であることが好ましく、置換基を有してもよい総炭素数１～６のアルキル基であることがより好ましい。

[0146] R^{23}、R^{26}及びR^{29}におけるアリール基としては、置換基を有してもよい総炭素数６～３０のアリール基であることが好ましい。

[0147] 上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、X^{1}～X^{3}はそれぞれ独立に、Ｏ又はＳを表し、Ｏであることが好ましい。

上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）において、X^{1}～X^{3}を環員として含む環は、５員環又は６員環である。

上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、n^1～n^3はそれぞれ独立に、１又は２を表し、X^1～X^3がＯである場合、n^1～n^3はそれぞれ独立に、１であることが好ましく、また、X^1～X^3がＳである場合、n^1～n^3はそれぞれ独立に、２であることが好ましい。

[0148] 上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{24}、R^{27}及びR^{30}はそれぞれ独立に、ハロゲン原子、アルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基又はアルコキシスルホニル基を表す。その中でも、R^{24}、R^{27}及びR^{30}はそれぞれ独立に、アルキル基又はアルキルオキシ基であることが好ましい。

R^{24}、R^{27}及びR^{30}におけるアルキル基、アルキルオキシ基、スルホン酸基、アミノスルホニル基及びアルコキシスルホニル基は、置換基を有していてもよい。

上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{24}、R^{27}及びR^{30}におけるアルキル基としては、置換基を有していてもよい総炭素数１～３０のアルキル基であることが好ましい。

上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、R^{24}、R^{27}及びR^{30}におけるアルキルオキシ基としては、置換基を有してもよい総炭素数１～３０のアルキルオキシ基であることが好ましい。

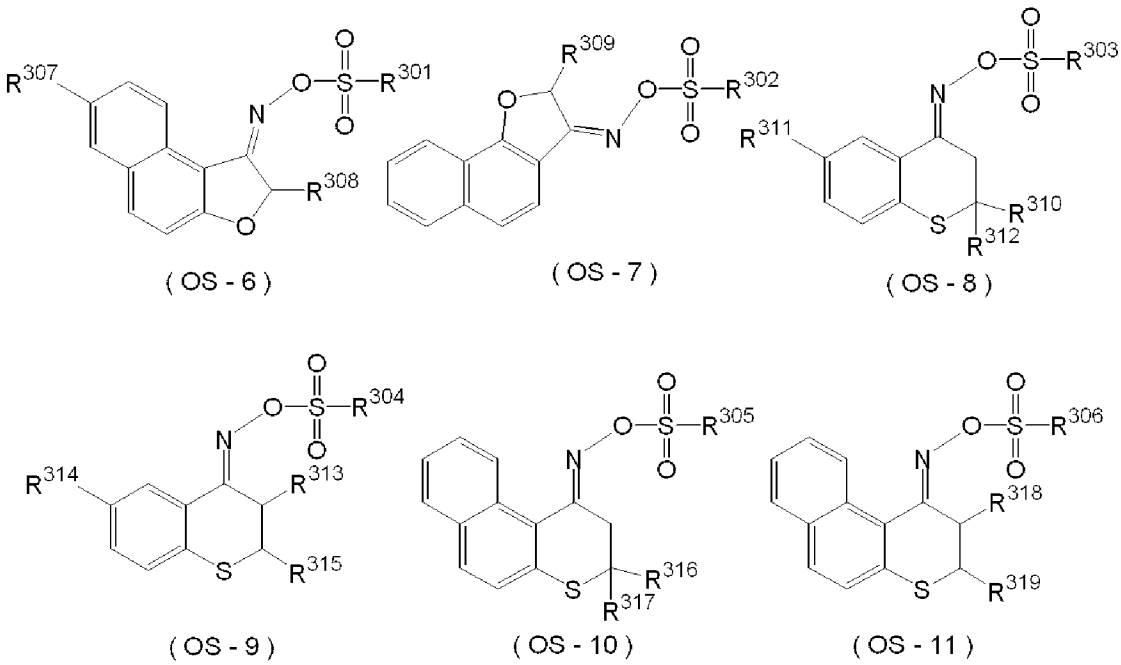
[0149] また、上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）中、m^1～m^3はそれぞれ独立に、０～６の整数を表し、０～２の整数であることが好ましく、０又は１であることがより好ましく、０であることが特に好ましい。

また、上記式（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）のそれぞれの置換基について、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落００９２～０１０９に記載の（ＯＳ－３）～（ＯＳ－５）の置換基の好ましい範囲も同様に好ましい。

[0150] また、上記式（Ｄ１）で表されるオキシムスルホネート構造を含有する化合物は、下記式（ＯＳ－６）～（ＯＳ－１１）のいずれかで表されるオキシムスルホネート化合物であることが特に好ましい。

[0151]

[化27]



（式（ＯＳ－６）～（ＯＳ－１１）中、R^{301}～R^{306}はアルキル基、アリール基又はヘテロアリール基を表し、R^{307}は、水素原子又は臭素原子を表し、R^{308}～R^{310}、R^{313}、R^{316}及びR^{318}はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１～８のアルキル基、ハロゲン原子、クロロメチル基、ブロモメチル基、ブロモエチル基、メトキシメチル基、フェニル基又はクロロフェニル基を表し、R^{311}及びR^{314}はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、メチル基又はメトキシ基を表し、R^{312}、R^{315}、R^{317}及びR^{319}はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表す。）

[0152] 上記式（ＯＳ－６）～（ＯＳ－１１）における好ましい範囲は、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落０１１０～０１１２に記載される（ＯＳ－６）～（ＯＳ－１１）の好ましい範囲と同様である。

[0153] 上記式（ＯＳ－３）～上記式（ＯＳ－５）で表されるオキシムスルホネート化合物の具体例としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落０１１４～０１２０に記載の化合物が挙げられるが、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0154] 本発明の感光性樹脂組成物において、（成分Ｄ）光酸発生剤は、感光性樹

脂組成物中の成分Ａ１００質量部に対して、０．１～１０質量部使用することが好ましく、０．５～１０質量部使用することがより好ましい。

また、成分Ｄは、１種単独で使用してよいし、２種以上を併用することもできる。

[0155] （成分Ｅ）溶剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｅ）溶剤を含有する。本発明の感光性樹脂組成物は、本発明の必須成分と、更に後述の任意の成分を（成分Ｅ）溶剤に溶解した溶液として調製されることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物に使用される溶剤としては、公知の溶剤を用いることができ、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールジアルキルエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールジアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、エステル類、ケトン類、アミド類、ラクトン類等が例示できる。また、本発明の感光性樹脂組成物に使用される溶剤の具体例としては特開２０１１－２２１４９４号公報の段落０１７４～０１７８に記載の溶剤も挙げられる。

[0156] また、これらの溶剤に更に必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナール、ベンジルアルコール、アニソール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等の溶剤を添加することもできる。

これら溶剤は、１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる

。本発明に用いることができる溶剤は、１種単独、又は、２種を併用することが好ましい。

[0157] また、成分Ｅとしては、沸点１３０℃以上１６０℃未満の溶剤、沸点１６０℃以上の溶剤、又は、これらの混合物であることが好ましい。

沸点１３０℃以上１６０℃未満の溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点１４６℃）、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点１５８℃）、プロピレングリコールメチルーｎーブチルエーテル（沸点１５５℃）、プロピレングリコールメチルーｎープロピルエーテル（沸点１３１℃）が例示できる。

沸点１６０℃以上の溶剤としては、３－エトキシプロピオン酸エチル（沸点１７０℃）、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル（沸点１７６℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート（沸点１６０℃）、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート（沸点２１３℃）、３－メトキシブチルエーテルアセテート（沸点１７１℃）、ジエチレングリコールジエチエルエーテル（沸点１８９℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点１６２℃）、プロピレングリコールジアセテート（沸点１９０℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点２２０℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点１７５℃）、１，３－ブチレングリコールジアセテート（沸点２３２℃）が例示できる。

これらの中でも、溶剤としては、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類が好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

[0158] 本発明の感光性樹脂組成物における（成分Ｅ）溶剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の成分Ａ１００質量部当たり、５０～９５質量部であることが好ましく、６０～９０質量部であることが更に好ましい。

[0159] （成分Ｆ）分散剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｆ）分散剤を含有することが好ましい。分散剤を含有することにより、成分Ｃの樹脂組成物中での分散性をより

向上させることができる。

分散剤としては、公知の分散剤を用いることができ、例えば、公知の顔料分散剤を適宜選択して用いることができる。

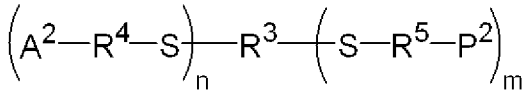
また、分散剤としては、高分子分散剤を好ましく用いることができる。なお、高分子分散剤とは、分子量（重量平均分子量）が１，０００以上の分散剤である。

[0160] 分散剤としては、多くの種類の化合物を使用可能であり、具体的には、例えば、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．７５、Ｎｏ．９０、Ｎｏ．９５（共栄社化学（株）製）、Ｗ００１（裕商（株）製）等のカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤；Ｗ００４、Ｗ００５、Ｗ０１７（裕商（株）製）等のアニオン系界面活性剤；ＥＦＫＡ－４６、ＥＦＫＡ－４７、ＥＦＫＡ－４７ＥＡ、ＥＦＫＡポリマー１００、ＥＦＫＡポリマー４００、ＥＦＫＡポリマー４０１、ＥＦＫＡポリマー４５０（いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、ディスパースエイド６、ディスパースエイド８、ディスパースエイド１５、ディスパースエイド９１００（いずれもサンノプコ（株）製）等の高分子分散剤；ソルスパース３０００、５０００、９０００、１２０００、１３２４０、１３９４０、１７０００、２４０００、２６０００、２８０００などの各種ソルスパース分散剤（アストラゼネカ（株）製）；アデカプルロニックＬ３１，Ｆ３８，Ｌ４２，Ｌ４４，Ｌ６１，Ｌ６４，Ｆ６８，Ｌ７２，Ｐ９５，Ｆ７７，Ｐ８４，Ｆ８７、Ｐ９４，Ｌ１０１，Ｐ１０３，Ｆ１０８、Ｌ１２１、Ｐ－１２３（ＡＤＥＫＡ（株）製）及びイソネットＳ－２０（三洋化成工業（株）製）、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ　１０１，１０３，１０６，１０８，１０９，

１１１，１１２，１１６，１３０，１４０，１４２，１６２，１６３，１６４，１６６，１６７，１７０，１７１，１７４，１７６，１８０，１８２，２０００，２００１，２０５０，２１５０（ビックケミー社製）が挙げられる。その他、アクリル系共重合体など、分子末端又は側鎖に極性基を有するオリゴマー又はポリマーが挙げられる。

[0161] 分散剤としては、少なくとも１種の酸基を有する分散剤が好ましく、下記式（Ｓ）で表され、少なくとも１種の酸基を有する分散剤（以下、「成分Ｓ」ともいう。）が特に好ましい。本発明の樹脂組成物は、少なくとも１種の酸基を有する分散剤を含有することにより、金属酸化物粒子の分散時において粗大粒子がより少なく、分散液と重合体成分とを混合したときの凝集もより少ないので、高屈折率で、透明性に優れた硬化物を形成することができる。

[0162] [化28]



（Ｓ）

（式（Ｓ）中、R^3は（ｍ＋ｎ）価の連結基を表し、R^4及びR^5はそれぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し、A^2は有機色素構造、複素環構造、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、炭素数４以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択された部分構造を少なくとも１種含む１価の有機基を表し、ｎ個のA^2、R^4は、同一であっても、異なっていてもよく、ｍは０～８を表し、ｎは２～９を表し、ｍ＋ｎは３～１０であり、P^2は高分子骨格を表し、ｍ個のP^2、R^5は、同一であっても、異なっていてもよい。）

[0163] 分散剤として少なくとも１種の酸基を有する分散剤を使用した場合、分散剤が酸基を有することにより、金属酸化物粒子に対し吸着基として作用すると推定され、金属酸化物粒子の分散性に優れる。

酸基としては、カルボン酸基（カルボキシル基）、スルホン酸基、リン酸

基、フェノール性水酸基などが挙げられ、金属酸化物粒子への吸着力と分散性との観点から、カルボン酸基、スルホン酸基及びリン酸基よりなる群から選ばれた少なくとも１種であることが好ましく、カルボン酸基が特に好ましい。上記分散剤における酸基は、これらを１種単独で、又は、２種以上を組み合わせて有していてもよい。

成分Ｓにおける酸基は、式（Ｓ）のいずれの構造が有していてもよい。具体的には例えば、酸基は、上記式（Ｓ）におけるA^2に含まれてもよく、また、P^2で示される高分子骨格中に含まれてもよく、A^2及びP^2の両方に含まれてもよいが、効果の観点からは、A^2に含まれることが好ましい。

[0164] 上記式（Ｓ）において、A^2は、有機色素構造、複素環構造、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、炭素数４以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基、及び、水酸基よりなる群から選択された部分構造を少なくとも１種含む１価の有機基を表す。また、式（Ｓ）中にｎ個存在するA^2はそれぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。

[0165] つまり、上記A^2は、有機色素構造、複素環構造のような金属酸化物粒子に対する吸着能を有する構造や、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、炭素数４以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基、及び、水酸基のように、金属酸化物粒子に対する吸着能を有する官能基を少なくとも１種含む１価の有機基を表す。

なお、以下、この金属酸化物粒子に対する吸着能を有する部分構造（上記構造及び官能基）を、適宜、「吸着部位」と総称して、説明する。

[0166] 上記吸着部位は、１つのA^2の中に、少なくとも１種含まれていればよく、２種以上を含んでいてもよい。

また、本発明において、「吸着部位を少なくとも１種含む１価の有機基」は、前述の吸着部位と、１個から２００個までの炭素原子、０個から２０個までの窒素原子、０個から１００個までの酸素原子、１個から４００個まで

の水素原子、及び、０個から４０個までの硫黄原子から成り立つ連結基と、が結合してなる１価の有機基である。なお、吸着部位自体が１価の有機基を構成しうる場合には、吸着部位そのものがA^2で表される一価の有機基であってもよい。

まず、上記A^2を構成する吸着部位について以下に説明する。

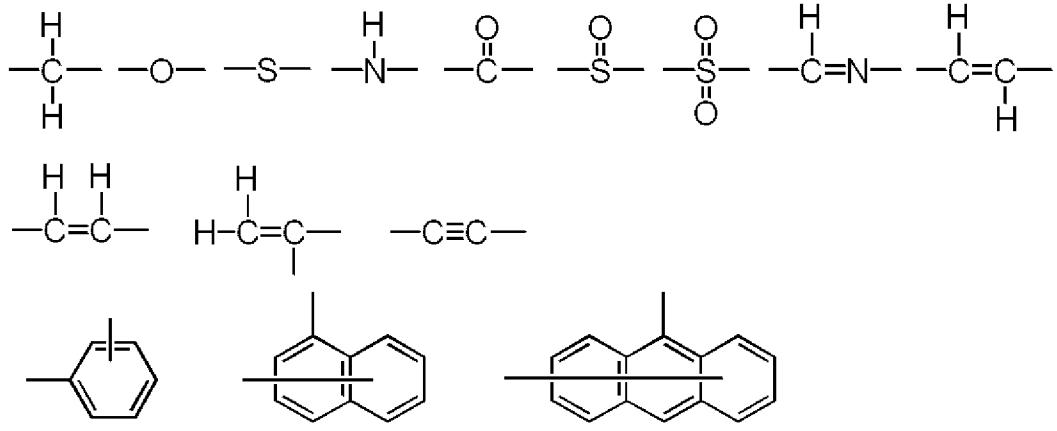
[0167] 上記「有機色素構造」としては、例えば、フタロシアニン系、不溶性アゾ系、アゾレーキ系、アントラキノン系、キナクリドン系、ジオキサジン系、ジケトピロロピロール系、アントラピリジン系、アンサンスロン系、インダンスロン系、フラバンスロン系、ペリノン系、ペリレン系、チオインジゴ系の色素構造が好ましい例として挙げられ、フタロシアニン系、アゾレーキ系、アントラキノン系、ジオキサジン系、ジケトピロロピロール系の色素構造がより好ましく、フタロシアニン系、アントラキノン系、ジケトピロロピロール系の色素構造が特に好ましい。

[0168] また、上記「複素環構造」としては、複素環を少なくとも１以上有する基であればよい。上記「複素環構造」におけるヘテロ原子としては、Ｏ（酸素原子）、Ｎ（窒素原子）、又はＳ（硫黄原子）の少なくとも１つを含むことが好ましく、窒素原子を少なくとも１つ含むことがより好ましい。上記「複素環構造」における複素環としては、例えば、チオフェン、フラン、キサンテン、ピロール、ピロリン、ピロリジン、ジオキソラン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、チアジアゾール、ピラン、ピリジン、ピペリジン、ジオキサン、モルホリン、ピリダジン、ピリミジン、ピペラジン、トリアジン、トリチアン、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ベンゾチアゾール、コハクイミド、フタルイミド、ナフタルイミド、ヒダントイン、インドール、キノリン、カルバゾール、アクリジン、及び、アクリドンよりなる群から選ばれた複素環が好ましい例として挙げられ、ピロリン、ピロリジン、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾリジン、イミダゾール、トリアゾール、ピリジン、ピペリジン、モルホリン、ピリダジン、ピリ

ミジン、ピペラジン、トリアジン、イソインドリン、イソインドリノン、ベンズイミダゾロン、ベンゾチアゾール、コハクイミド、フタルイミド、ナフタルイミド、ヒダントイン、カルバゾール、アクリジン、及び、アクリドンよりなる群から選ばれた複素環がより好ましい。

[0169] なお、上記「有機色素構造」又は「複素環構造」は、更に置換基を有していてもよく、上記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から２０までのアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート基等の炭酸エステル基、等が挙げられる。ここで、これらの置換基は、下記の構造単位又は上記構造単位が組み合わさって構成される連結基を介して有機色素構造又は複素環構造と結合していてもよい。

[0170] [化29]

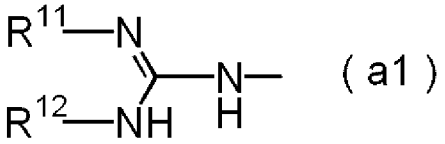


[0171] 上記「酸基」としては、例えば、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基、ホウ酸基が好ましい例として挙げられ、カルボン酸基、スルホン酸基、モノ硫酸エステル基、リン酸基、モノリン酸エステル基がより好ましく、カルボン酸基、スルホン酸基、リ

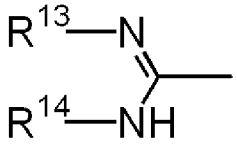
ン酸基が更に好ましく、カルボン酸基が特に好ましい。

[0172] また、上記「塩基性窒素原子を有する基」としては、例えば、アミノ基（－NH_2）、置換イミノ基（－NHR[8]、－NR[9]R[10]、ここで、R[8]、R[9]及びR[10]はそれぞれ独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表し、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６から２０までのアリール基、又は、炭素数７から２０までのアラルキル基が好ましい。）、下記式（ａ１）で表されるグアニジル基、下記式（ａ２）で表されるアミジニル基などが好ましい例として挙げられる。

[0173] [化30]



（a1）



（a2）

[0174] 式（ａ１）中、R[11]及びR[12]はそれぞれ独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表し、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６から２０までのアリール基、又は、炭素数７から２０までのアラルキル基が好ましい。

式（ａ２）中、R[13]及びR[14]はそれぞれ独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基を表し、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６から２０までのアリール基、又は、炭素数７から２０までのアラルキル基が好ましい。

[0175] これらの中でも、アミノ基（－NH_2）、置換イミノ基（－NHR[8]、－NR[9]R[10]、ここで、R[8]、R[9]及びR[10]はそれぞれ独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）、上記式（ａ１）で表されるグアニジル基（式（ａ１）中、R[11]及びR[12]はそれぞれ独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）、上記式（ａ２）で表されるアミジニル基（式（ａ２）中、R[13]及びR[14]はそれぞれ独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）な

どがより好ましい。

特に、アミノ基（－NH_2）、置換イミノ基（－NHR[8]、－NR[9]R[10]、ここで、R[8]、R[9]及びR[10]はそれぞれ独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）、上記式（ａ１）で表されるグアニジル基（式（ａ１）中、R[11]及びR[12]はそれぞれ独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）、上記式（ａ２）で表されるアミジニル基（式（ａ２）中、R[13]及びR[14]は各々独立に、炭素数１から５までのアルキル基、フェニル基、ベンジル基を表す。）などが好ましく用いられる。

[0176] 上記「ウレア基」としては、例えば、－NR[15]CONR[16]R[17]（ここで、R[15]、R[16]及びR[17]はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表し、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６から２０までのアリール基、又は、炭素数７から２０までのアラルキル基が好ましい。）が好ましい例として挙げられ、－NR[15]CONHR[17]（ここで、R[15]及びR[17]はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表し、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６から２０までのアリール基、又は、炭素数７から２０までのアラルキル基が好ましい。）がより好ましく、－NHCONHR[17]（ここで、R[17]は水素原子、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表し、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６から２０までのアリール基、又は、炭素数７から２０までのアラルキル基が好ましい。）が特に好ましい。

[0177] 上記「ウレタン基」としては、例えば、－NHCOOR[18]、－NR[19]COOR[20]、－OCONHR[21]、－OCONR[22]R[23]（ここで、R[18]、R[19]、R[20]、R[21]、R[22]及びR[23]はそれぞれ独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表し、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６から２０までのアリール基、又は、炭

素数７から２０までのアラルキル基が好ましい。）などが好ましい例として挙げられ、－ＮＨＣＯＯＲ^{18}、－ＯＣＯＮＨＲ^{21}（ここで、Ｒ^{18}及びＲ^{21}はそれぞれ独立に、炭素数１から２０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表す。）などがより好ましく、－ＮＨＣＯＯＲ^{18}、－ＯＣＯＮＨＲ^{21}（ここで、Ｒ^{18}及びＲ^{21}はそれぞれ独立に、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６以上のアリール基、又は、炭素数７以上のアラルキル基を表し、炭素数１から１０までのアルキル基、炭素数６から１２までのアリール基、又は、炭素数７から１３までのアラルキル基が好ましい。）などが特に好ましい。

[0178] 上記「配位性酸素原子を有する基」としては、例えば、アセチルアセトナト基、クラウンエーテル構造を有する基などが挙げられる。

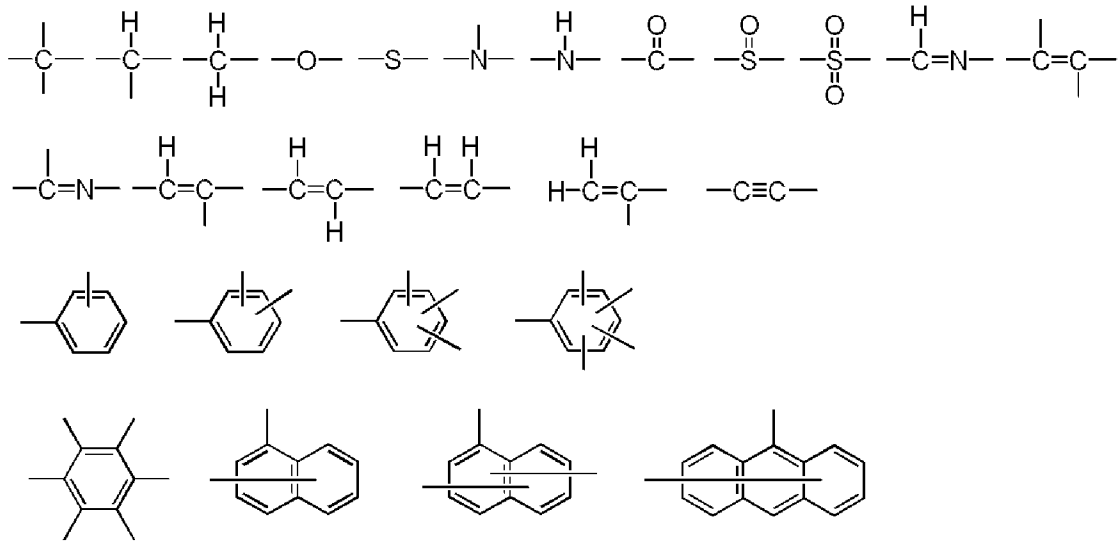
[0179] 上記「炭素数４以上の炭化水素基」としては、炭素数４以上のアルキル基、炭素数６以上のアリール基、炭素数７以上のアラルキル基などが好ましい例として挙げられ、炭素数４～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数７～２０のアラルキル基などがより好ましく、炭素数４～１５のアルキル基（例えば、オクチル基、ドデシル基など）、炭素数６～１５のアリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基など）、炭素数７～１５のアラルキル基（例えば、ベンジル基など）などが特に好ましい。

[0180] 上記「アルコキシシリル基」としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基などが挙げられる。

[0181] 上記吸着部位と結合する連結基としては、単結合、又は、１個から１００個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から２００個までの水素原子、及び、０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ連結基が好ましく、この連結基は、無置換であってもよいし、置換基を更に有していてもよい。この連結基の具体的な例として、下記の構造単位又は上記構造単位が組み合わさって構成される基を挙げることができる。

[0182]

[化31]

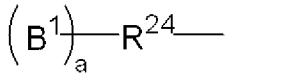


[0183] 上記連結基が置換基を有する場合、上記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート基等の炭酸エステル基等が挙げられる。

[0184] 上記の中では、上記A^2として、有機色素構造、複素環構造、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、及び、炭素数４以上の炭化水素基よりなる群から選択された部分構造を少なくとも１種含む１価の有機基であることが好ましく、酸基を少なくとも１種含む１価の有機基であることが特に好ましい。

[0185] 上記A^2としては、下記式（４）で表される１価の有機基であることがより好ましい。

[0186] [化32]



（４）

[0187] 上記式（４）中、B^1は上記吸着部位（すなわち、有機色素構造、複素環構造、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、炭素数４以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基、及び、水酸基よりなる群から選択された部分構造）を表し、R^{24}は単結合又は（ａ＋１）価の連結基を表す。ａは、１～１０の整数を表し、式（４）中にａ個存在するB^1はそれぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。

[0188] 上記B^1で表される吸着部位としては、上記式（Ｓ）のA^2を構成する吸着部位と同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

中でも、有機色素構造、複素環構造、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、及び、炭素数４以上の炭化水素基よりなる群から選択された部分構造が好ましく、酸基が特に好ましい。

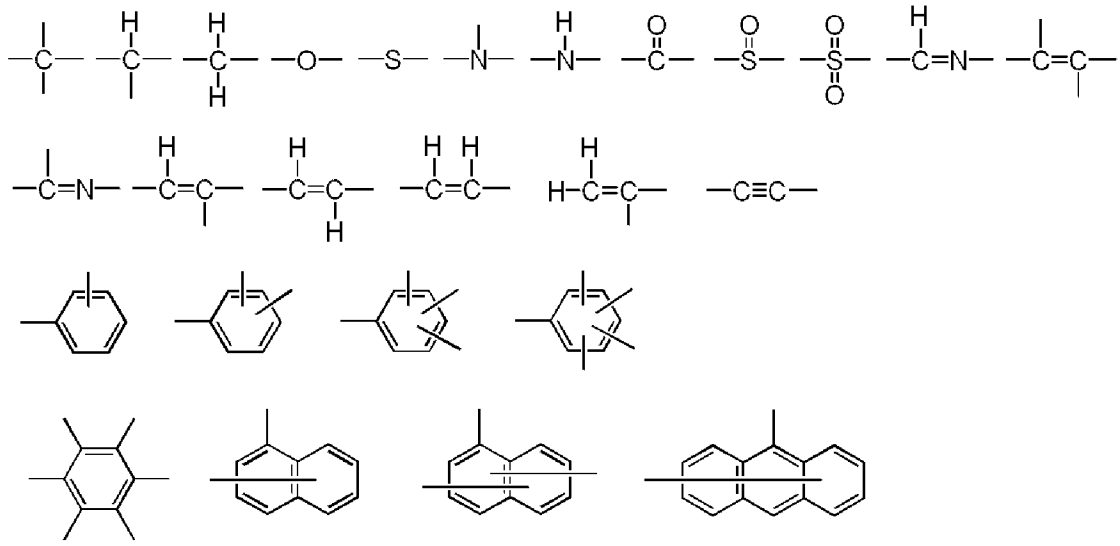
[0189] R^{24}は、単結合又は（ａ＋１）価の連結基を表し、ａは１～１０の整数を表し、１～７の整数であることが好ましく、１～５の整数であることがより好ましく、１～３の整数であることが特に好ましい。

（ａ＋１）価の連結基としては、１個から１００個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から２００個までの水素原子、及び、０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換でも置換基を更に有していてもよい。

[0190] 上記（ａ＋１）価の連結基は、具体的な例として、下記の構造単位又は上記構造単位が組み合わさって構成される基（環構造を形成していてもよい）を挙げることができる。

[0191]

[化33]



[0192] R^{24}としては、単結合、又は、１個から５０個までの炭素原子、０個から８個までの窒素原子、０個から２５個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び、０個から１０個までの硫黄原子から成り立つ（ａ＋１）価の連結基が好ましく、単結合、又は、１個から３０個までの炭素原子、０個から６個までの窒素原子、０個から１５個までの酸素原子、１個から５０個までの水素原子、及び０個から７個までの硫黄原子から成り立つ（ａ＋１）価の連結基がより好ましく、単結合、又は、１個から１０個までの炭素原子、０個から５個までの窒素原子、０個から１０個までの酸素原子、１個から３０個までの水素原子、及び、０個から５個までの硫黄原子から成り立つ（ａ＋１）価の連結基が特に好ましい。

[0193] 上記のうち、（ａ＋１）価の連結基が置換基を有する場合、上記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル

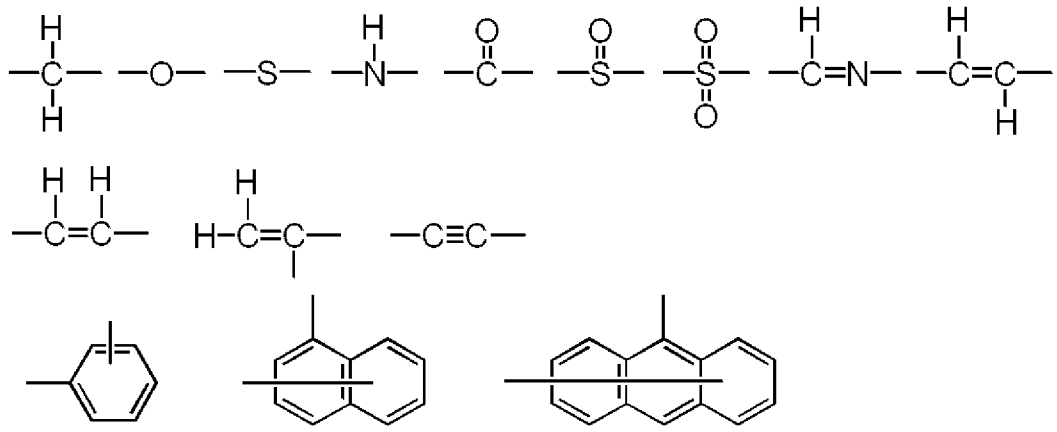
基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート基等の炭酸エステル基、等が挙げられる。

[0194] 上記式（Ｓ）において、R^4及びR^5はそれぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表す。ｎ個存在するR^4はそれぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。また、ｍ個存在するR^5はそれぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。

R^4及びR^5における２価の連結基としては、１個から１００個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から２００個までの水素原子、及び、０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換であっても、置換基を更に有していてもよい。

[0195] 上記２価の連結基は、具体的な例として、下記の構造単位又は上記構造単位が組み合わさって構成される基を挙げることができる。

[0196] [化34]



[0197] R^4及びR^5としてはそれぞれ独立に、単結合、又は、１個から５０個までの炭素原子、０個から８個までの窒素原子、０個から２５個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び、０個から１０個までの硫黄原子から成り立つ２価の連結基が好ましく、単結合、又は、１個から３０個までの炭素原子、０個から６個までの窒素原子、０個から１５個までの酸素原子、１個から５０個までの水素原子、及び０個から７個までの硫黄原子から成り立つ２価の連結基がより好ましく、単結合、又は、１個から１０個までの炭素原子、０個から５個までの窒素原子、０個から１０個までの酸素原子、１

個から３０個までの水素原子、及び、０個から５個までの硫黄原子から成り立つ２価の連結基が特に好ましい。

[0198] 上記のうち、２価の連結基が置換基を有する場合、上記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート基等の炭酸エステル基、等が挙げられる。

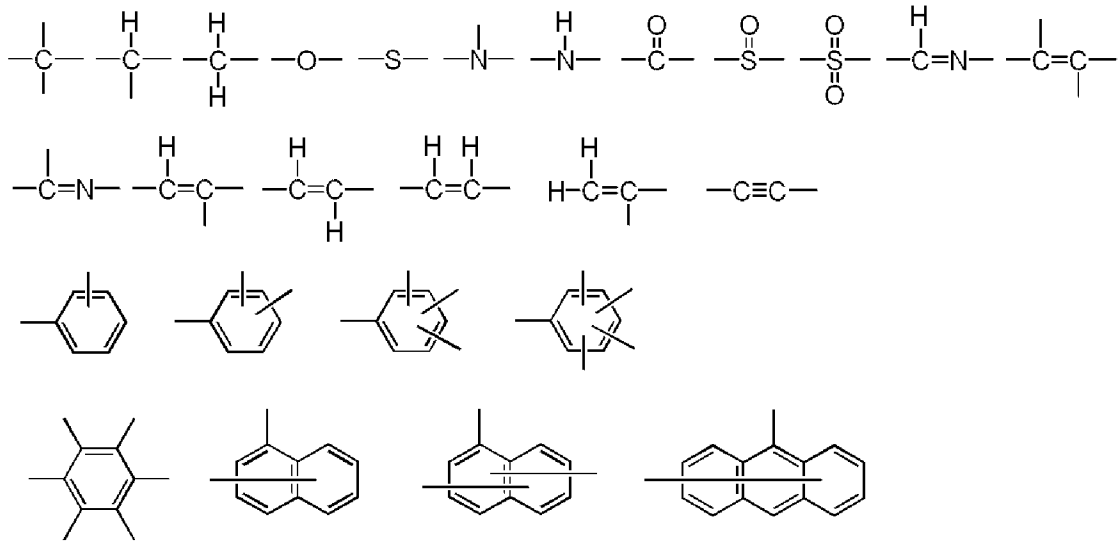
[0199] 上記式（Ｓ）において、R^3は、（ｍ＋ｎ）価の連結基を表す。ｍ＋ｎは３～１０を満たす。

上記R^3で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基としては、１個から６０個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から５０個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び、０個から２０個までの硫黄原子から成り立つ基が含まれ、無置換であっても、置換基を更に有していてもよい。

[0200] 上記（ｍ＋ｎ）価の連結基は、具体的な例として、下記の構造単位又は上記構造単位が組み合わさって構成される基（環構造を形成していてもよい。）を挙げることができる。

[0201]

[化35]



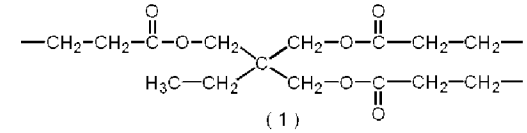
[0202] （ｍ＋ｎ）価の連結基としては、１個から６０個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から４０個までの酸素原子、１個から１２０個までの水素原子、及び、０個から１０個までの硫黄原子から成り立つ基が好ましく、１個から５０個までの炭素原子、０個から１０個までの窒素原子、０個から３０個までの酸素原子、１個から１００個までの水素原子、及び、０個から７個までの硫黄原子から成り立つ基がより好ましく、１個から４０個までの炭素原子、０個から８個までの窒素原子、０個から２０個までの酸素原子、１個から８０個までの水素原子、及び、０個から５個までの硫黄原子から成り立つ基が特に好ましい。

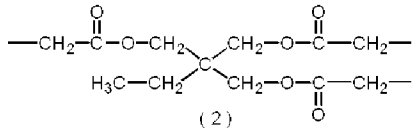
[0203] 上記のうち、（ｍ＋ｎ）価の連結基が置換基を有する場合、上記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート基等の炭酸エステル基等が挙げられ

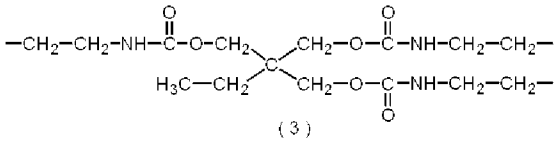
る。

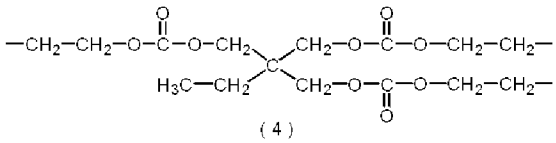
[0204] 上記R^3で表される（ｍ＋ｎ）価の連結基の具体的な例〔具体例（１）～（１７）〕を以下に示す。ただし、本発明においては、これらに制限されるものではない。

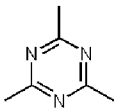
[0205] [化36]

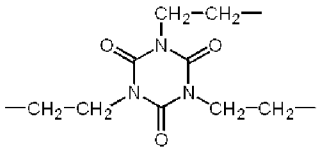

(1)

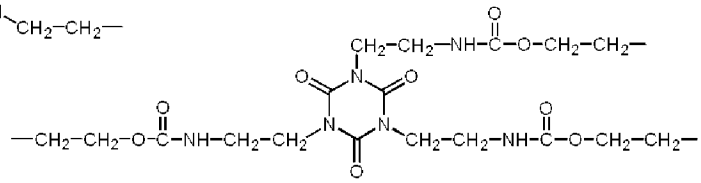

(2)

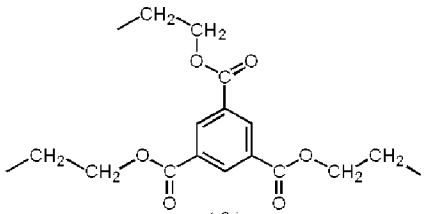

(3)

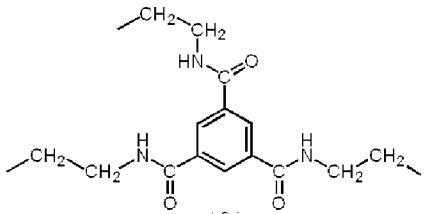

(4)


(5)


(6)

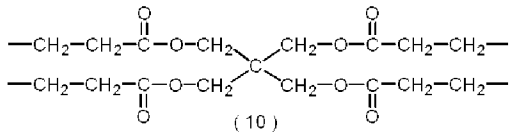

(7)

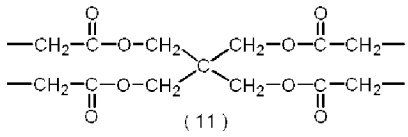

(8)

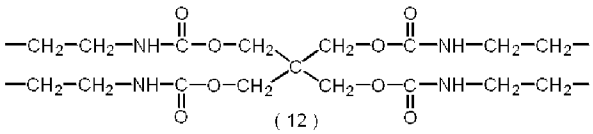

(9)

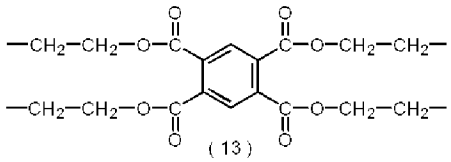
[0206]

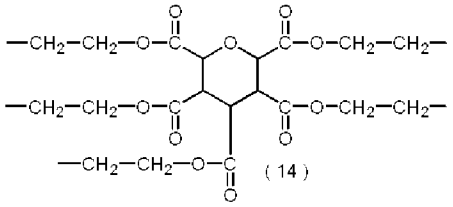
[化37]

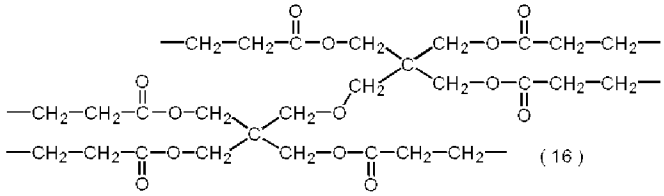

(10)

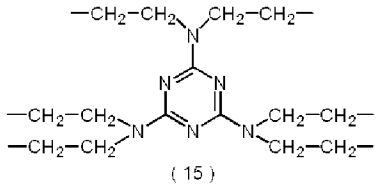

(11)

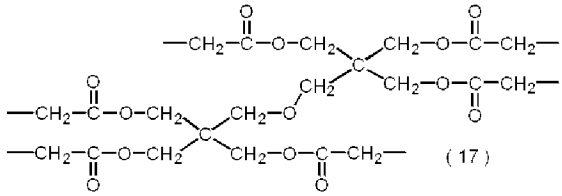

(12)


(13)


(14)

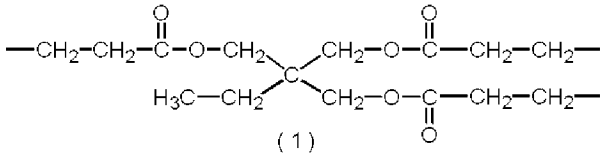

(16)

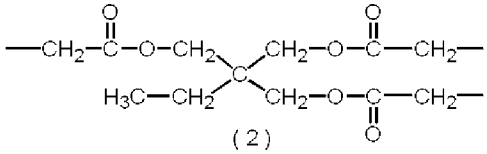

(15)

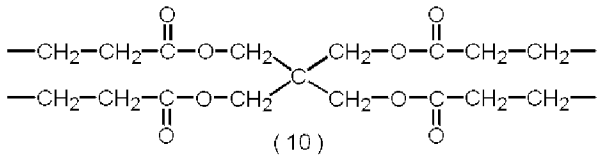

(17)

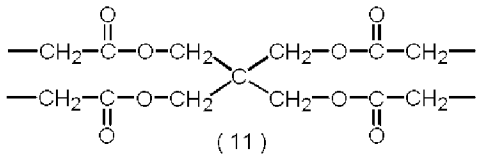
[0207] 上記の具体例の中でも、原料の入手性、合成の容易さ、各種溶媒への溶解性の観点から、最も好ましい（ｍ＋ｎ）価の連結基は下記の基である。

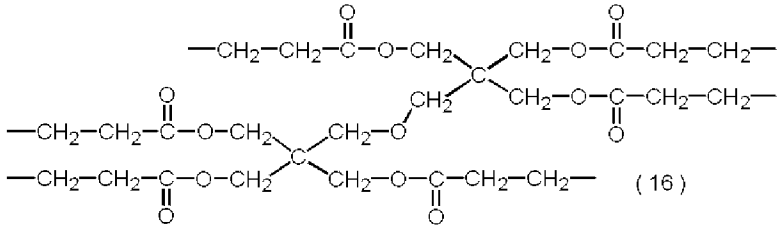
[0208] [化38]

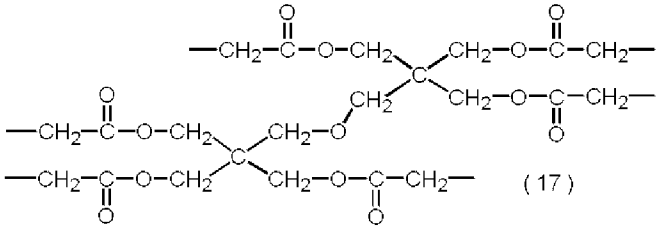

(1)


(2)


(10)


(11)


(16)


(17)

[0209] 上記式（Ｓ）中、ｍは０～８を表す。ｍとしては、０．５～５が好ましく、０．５～４がより好ましく、０．５～３が特に好ましい。

また、上記式（Ｓ）中、ｎは２～９を表す。ｎとしては、２～８が好ましく、２～７がより好ましく、３～６が特に好ましい。

[0210] また、式（Ｓ）中のP^2は、高分子骨格を表し、公知のポリマーなどから目的等に応じて選択することができる。式（Ｓ）中にｍ個存在するP^2はそれぞれ、同一であっても、異なっていてもよい。また、P^2は、一価の高分子骨格であることが好ましい。

高分子骨格を構成するポリマー鎖としては、ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、アミド系ポリマー、エポキシ系ポリマー、シリコーン系ポリマー、及び、これらの変性物又は共重合体〔例えば、ポリエーテル／ポリウレタン共重合体、ポリエーテル／ビニルモノマーの重合体の共重合体など（ランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよく、ランダム共重合体であることがより好ましい。）を含む。〕よりなる群から選択された少なくとも１種が好ましく、ビニルモノマーの重合体若しくは共重合体、エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、ウレタン系ポリマー、及び、これらの変性物又は共重合体よりなる群から選択された少なくとも１種がより好ましく、ビニルモノマーの重合体又は共重合体が更に好ましく、アクリル樹脂（（メタ）アクリルモノマーの重合体又は共重合体）が特に好ましい。

更には、上記ポリマーは、有機溶媒に可溶であることが好ましい。また、成分Ｓは、有機溶媒に可溶であることが好ましい。有機溶媒との親和性が高いと、例えば、分散媒との親和性が十分であり、分散安定化に十分な、金属酸化物粒子表面において成分Ｓにより形成される吸着層を確保できる。

[0211] 本発明においては、上記P^2における高分子骨格は、１種以上の酸基を有していてもよく、酸基を有しなくてもよい。

上記高分子骨格を構成する酸基を有するポリマーとしては、例えば、酸基

を有する、ポリアミドアミンとその塩、ポリカルボン酸とその塩、高分子量不飽和酸エステル、変性ポリウレタン、変性ポリエステル、変性ポリ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル系共重合体、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物）、及び、ポリオキシエチレンアルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アルカノールアミン、顔料誘導体等を挙げることができる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸共重合体が好ましい。

[0212] 高分子骨格中に酸基を導入する手段には特に制限はなく、酸基を有するビニルモノマーにより導入する手段、架橋性側鎖を利用して酸基を付加させることにより導入する手段などをとることができるが、後述するように、高分子骨格が酸基を有するビニルモノマー由来の構成単位を含んで構成されることにより酸基が導入される態様が、酸基の導入量の制御が容易である点、合成コストの点から好ましい。

ここで、「酸基」とは、上記A^2の説明において「酸基」として挙げたものを同様に挙げることができ、好ましくは、カルボキシル基である。

[0213] 上記ビニルモノマーとしては、特に制限されないが、例えば、（メタ）アクリル酸エステル類、クロトン酸エステル類、ビニルエステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類、イタコン酸ジエステル類、（メタ）アクリルアミド類、スチレン類、ビニルエーテル類、ビニルケトン類、オレフィン類、マレイミド類、（メタ）アクリロニトリル、酸基を有するビニルモノマーなどが好ましい。

以下、これらのビニルモノマーの好ましい例について説明する。

[0214] （メタ）アクリル酸エステル類の例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸アミル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ｔ－ブチルシクロヘキシル、（メタ）アクリル酸２－

エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ｔ－オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸オクタデシル、（メタ）アクリル酸アセトキシエチル、（メタ）アクリル酸フェニル、（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、（メタ）アクリル酸３－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、（メタ）アクリル酸２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－（２－メトキシエトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸３－フェノキシ－２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸２－クロロエチル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸３，４－エポキシシクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸ビニル、（メタ）アクリル酸２－フェニルビニル、（メタ）アクリル酸１－プロペニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸２－アリロキシエチル、（メタ）アクリル酸プロパルギル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸トリエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、（メタ）アクリル酸β－フェノキシエトキシエチル、（メタ）アクリル酸ノニルフェノキシポリエチレングリコール、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸トリフルオロエチル、（メタ）アクリル酸オクタフルオロペンチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロオクチルエチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル、（メタ）アクリル酸トリブロモフェニル、（メタ）アクリル酸トリブロモフェニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸γ－ブチロラクトン－２－イルなどが挙げられる。

[0215] クロトン酸エステル類の例としては、クロトン酸ブチル、及び、クロトン酸ヘキシル等が挙げられる。

ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルメトキシアセテート、及び、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

マレイン酸ジエステル類の例としては、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、及び、マレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

フマル酸ジエステル類の例としては、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、及び、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

イタコン酸ジエステル類の例としては、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、及び、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

[0216] （メタ）アクリルアミド類としては、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－エチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－プロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ｎ－ブチルアクリル（メタ）アミド、Ｎ－ｔ－ブチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（２－メトキシエチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－フェニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ニトロフェニルアクリルアミド、Ｎ－エチル－Ｎ－フェニルアクリルアミド、Ｎ－ベンジル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリロイルモルホリン、ジアセトンアクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－ヒドロキシエチルアクリルアミド、ビニル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジアリル（メタ）アクリルアミド、Ｎ－アリル（メタ）アクリルアミドなどが挙げられる。

[0217] スチレン類の例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、メトキシスチレン、ブトキシスチレン、アセトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、酸性物質により脱保護可能な基（例えばｔ－ブトキシカルボニル基（ｔ－Ｂｏｃ）など）で保護されたヒドロキシスチレン、ビニ

ル安息香酸メチル、及び、α－メチルスチレンなどが挙げられる。

[0218] ビニルエーテル類の例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、２－クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル及びフェニルビニルエーテルなどが挙げられる。

ビニルケトン類の例としては、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトンなどが挙げられる。

オレフィン類の例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレンなどが挙げられる。

マレイミド類の例としては、マレイミド、ブチルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、フェニルマレイミドなどが挙げられる。

[0219] （メタ）アクリロニトリル、ビニル基が置換した複素環式基（例えば、ビニルピリジン、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルカルバゾールなど）、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルイミダゾール、ビニルカプロラクトン等も使用できる。

[0220] 上記の化合物以外にも、例えば、ウレタン基、ウレア基、スルホンアミド基、フェノール基、イミド基などの官能基を有するビニルモノマーも用いることができる。このようなウレタン基又はウレア基を有する単量体としては、例えば、イソシアネート基と水酸基又はアミノ基との付加反応を利用して、適宜合成することが可能である。具体的には、イソシアネート基含有モノマーと水酸基を１個含有する化合物、若しくは、１級若しくは２級アミノ基を１個含有する化合物との付加反応、又は、水酸基含有モノマー、若しくは、１級若しくは２級アミノ基含有モノマーとモノイソシアネートとの付加反応等により適宜合成することができる。

[0221] 次に、高分子骨格P^2に酸基を導入するために用いられる酸基を有するビニルモノマーについて説明する。

上記酸基を有するビニルモノマーの例としては、カルボキシル基を有する

ビニルモノマーやスルホン酸基を有するビニルモノマーが挙げられる。

カルボキシル基を有するビニルモノマーとして、（メタ）アクリル酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、桂皮酸、アクリル酸ダイマーなどが挙げられる。また、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの水酸基を有する単量体と無水マレイン酸や無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物のような環状無水物との付加反応物、ω－カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレートなども利用できる。また、カルボキシル基の前駆体として無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸などの無水物含有モノマーを用いてもよい。なお、これらの中では、共重合性やコスト、溶解性などの観点から（メタ）アクリル酸が特に好ましい。

[0222] また、スルホン酸基を有するビニルモノマーとして、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸などが挙げられ、リン酸基を有するビニルモノマーとして、リン酸モノ（２－アクリロイルオキシエチルエステル）、リン酸モノ（１－メチル－２－アクリロイルオキシエチルエステル）などが挙げられる。

[0223] 更に、酸基を有するビニルモノマーとして、フェノール性ヒドロキシ基を含有するビニルモノマーやスルホンアミド基を含有するビニルモノマーなども利用することができる。

高分子骨格P^2が酸基を含むビニルモノマー由来のモノマー単位を含む場合、酸基を有するビニルモノマー由来のモノマー単位の高分子骨格中の含有量は、質量換算で、高分子骨格の全体に対し、３質量％～４０質量％であることが好ましく、５質量％～２０質量％の範囲であることがより好ましい。

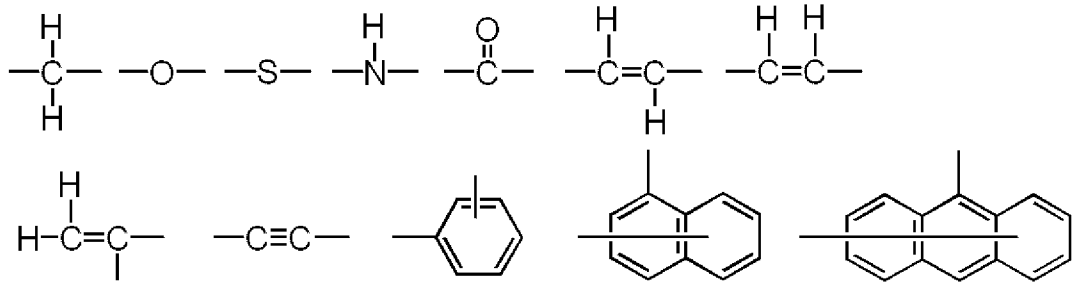
[0224] 上記式（Ｓ）で表され、少なくとも１種の酸基を有する分散剤のうち、以下に示すR^3、R^4、R^5、P^2、ｍ及びｎを全て満たすものが最も好ましい。

R^3：上記具体例（１）、（２）、（１０）、（１１）、（１６）又は（１７）

R^4：単結合、又は、下記の構造単位若しくは上記構造単位が組み合わさって

構成される「１個から１０個までの炭素原子、０個から５個までの窒素原子、０個から１０個までの酸素原子、１個から３０個までの水素原子、及び、０個から５個までの硫黄原子」から成り立つ２価の連結基（置換基を有していてもよく、上記置換基としては、例えば、メチル基、エチル基等の炭素数１から２０までのアルキル基、フェニル基、ナフチル基等の炭素数６から１６までのアリール基、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、スルホンアミド基、Ｎ－スルホニルアミド基、アセトキシ基等の炭素数１から６までのアシルオキシ基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数１から６までのアルコキシ基、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基等の炭素数２から７までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ｔ－ブチルカーボネート基等の炭酸エステル基等が挙げられる。）

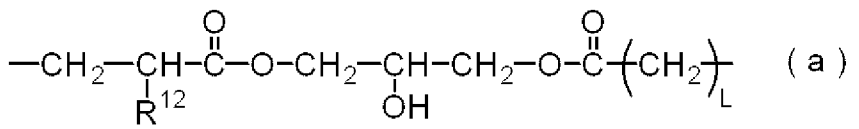
[0225] [化39]



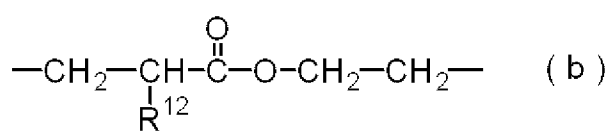
[0226] R^5：単結合、エチレン基、プロピレン基、下記基（ａ）又は下記基（ｂ）

なお、下記基中、R^{12}は水素原子又はメチル基を表し、Ｌは１又は２を表す。

[0227] [化40]



（ａ）



（ｂ）

[0228] P^2：カルボキシル基を有するビニルモノマーと他のビニルモノマーとの共重

合体；酸基を有しないビニルモノマーの重合体又は共重合体；エステル系ポリマー、エーテル系ポリマー、及び、ウレタン系ポリマー、並びに、これらの変性物よりなる群から選択され、少なくとも１種の酸基を含んでいてもよいポリマー

ｍ：０．５～３

ｎ：３～６

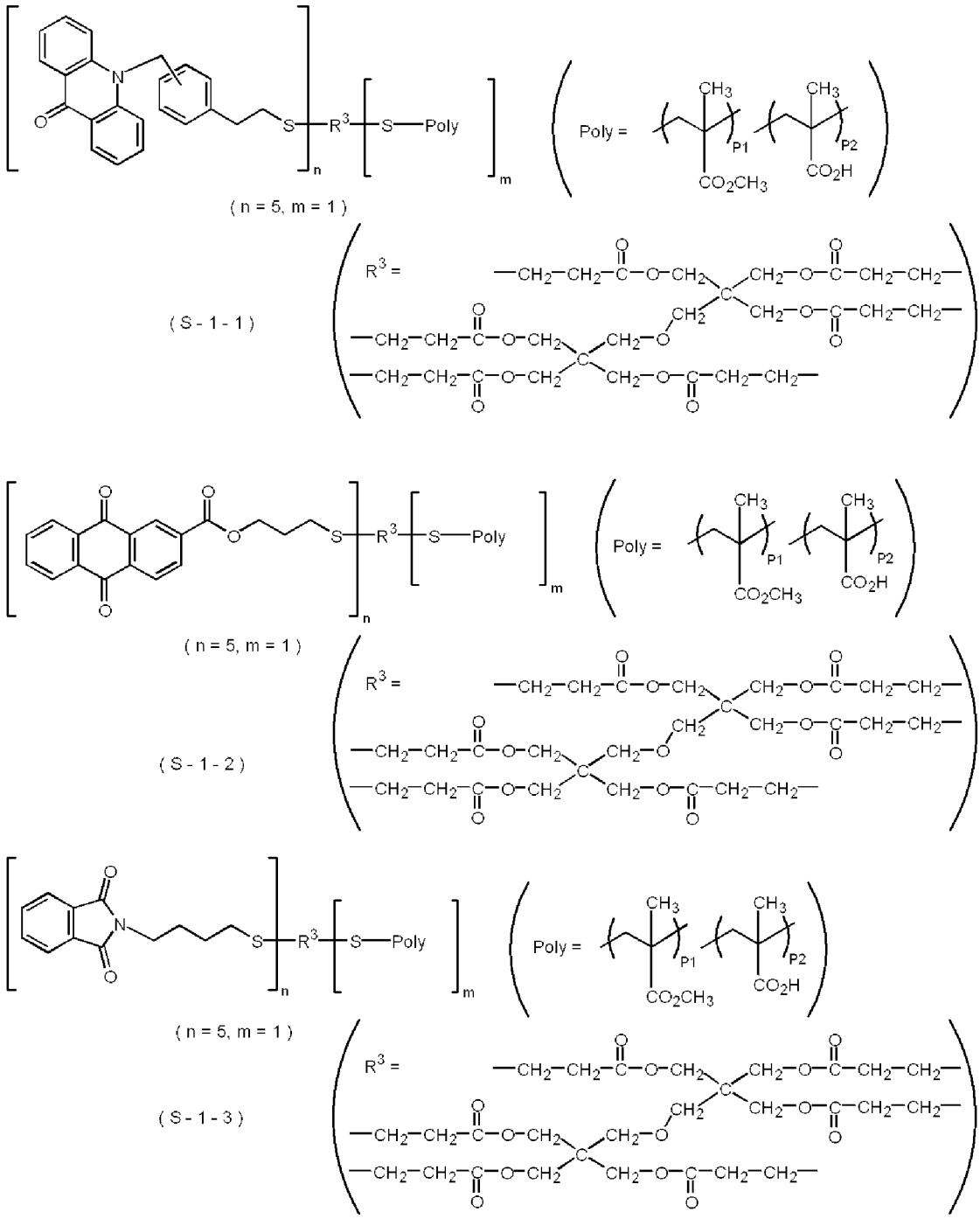
[0229] 成分Ｓにおける酸基の含有量は、成分Ｓが有する酸価により適宜決定される。成分Ｓの酸価としては、２０～３００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）であることが好ましく、５０～２５０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）がより好ましく、５０～２１０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）が特に好ましい。酸価が２０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）以上であると、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が十分得られ、酸価が３００（ｍｇＫＯＨ／ｇ）以下であると、金属酸化物粒子の分散性、及び、分散安定性に優れる。

[0230] 成分Ｓの分子量としては、重量平均分子量で、２，０００～２００，０００が好ましく、２，０００～１５，０００がより好ましく、２，５００～１０，０００が特に好ましい。重量平均分子量が上記範囲内であると、ポリマーの末端に導入された複数の上記吸着部位の効果が十分に発揮され、固体表面への吸着性を発揮する。本発明の樹脂組成物が含有する成分Ｓは、１種類のみでもよいし、２種類以上であってもよい。２種類以上の場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0231] 以下に、成分Ｓの例示化合物を挙げるが、本発明はこれに限定されず、式（Ｓ）に包含されるかぎりにおいて、任意の構造をとることができる。また、下記例示化合物において、Ｐ１及びＰ２はそれぞれ、質量換算で任意の値をとることができる。また、下記例示化合物において、ポリマー鎖と結合する硫黄原子は、いずれのモノマー単位と結合していてもよい。また、下記ポリマー鎖の末端構造は、特に制限はなく、例えば、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基等が例示できる。

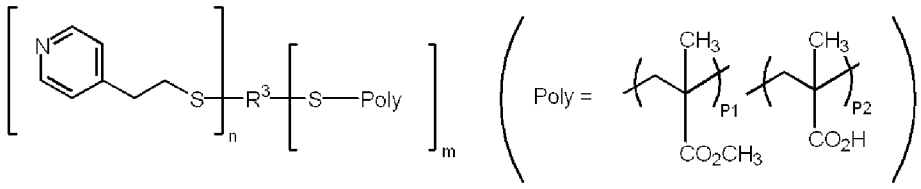
[0232]

[化41]



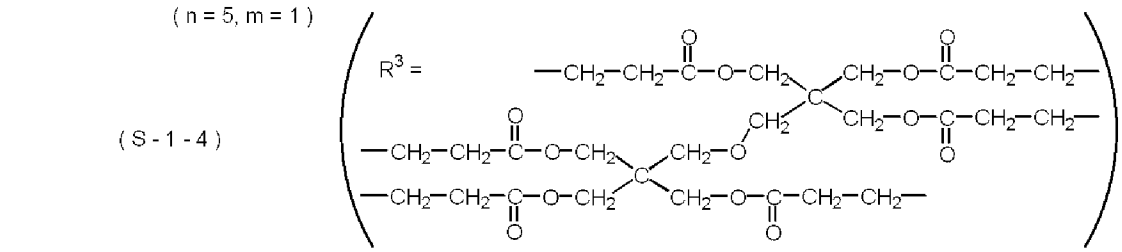
[0233]

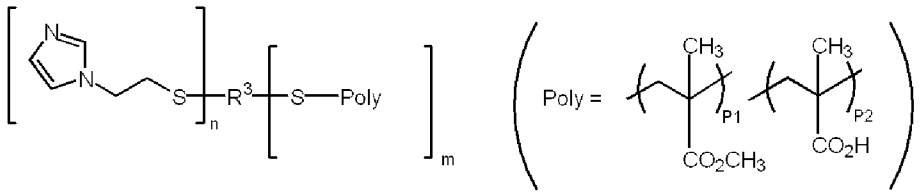
[化42]



(n = 5, m = 1)

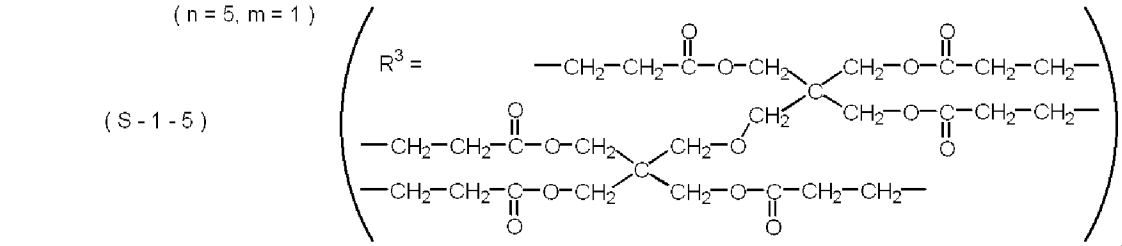
(S - 1 - 4)



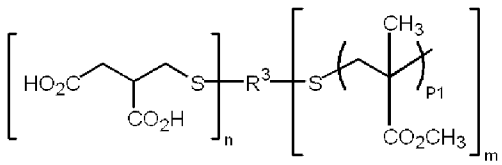


(n = 5, m = 1)

(S - 1 - 5)

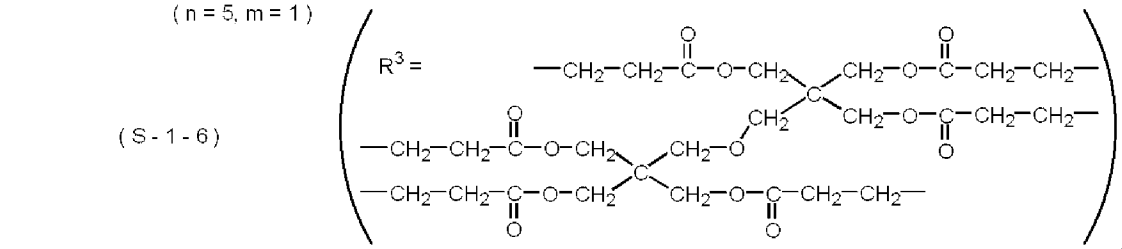


[0234] [化43]



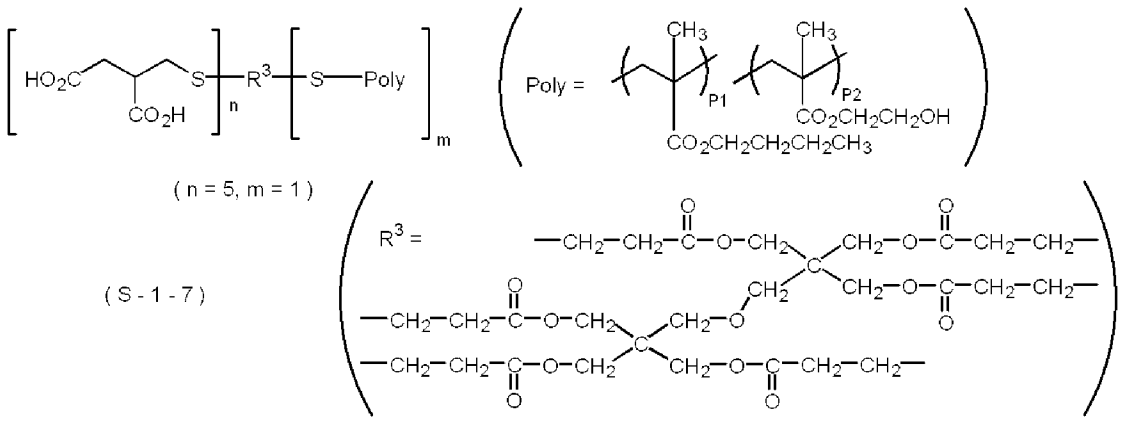
(n = 5, m = 1)

(S - 1 - 6)



[0235]

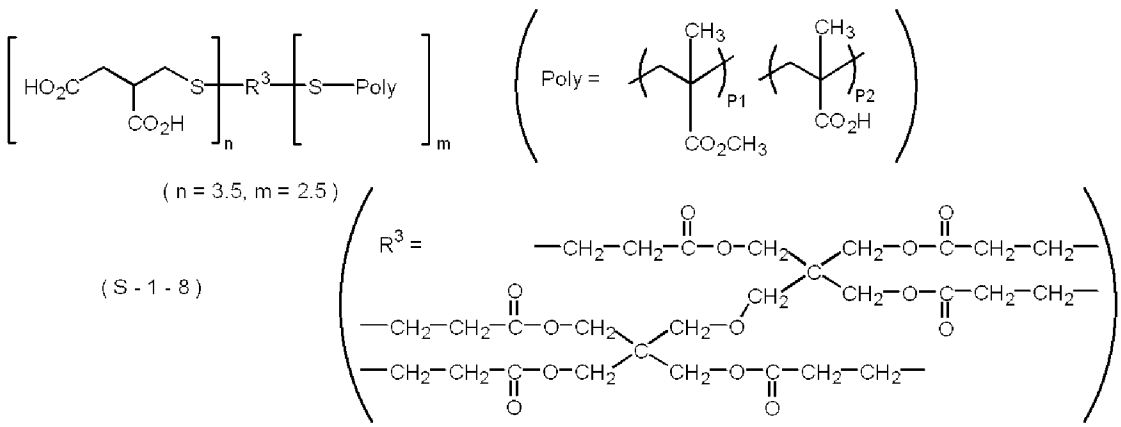
[化44]



(n = 5, m = 1)

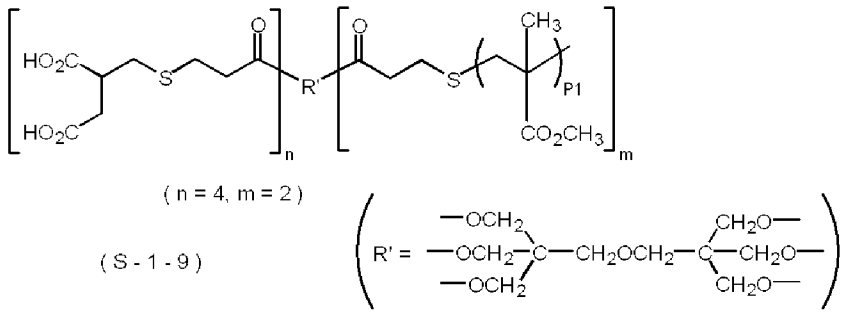
(S-1-7)

[0236] [化45]



(n = 3.5, m = 2.5)

(S-1-8)

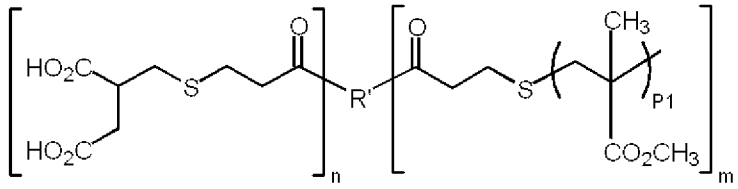


(n = 4, m = 2)

(S-1-9)

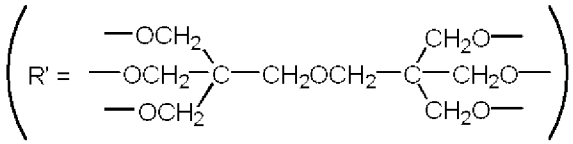
[0237]

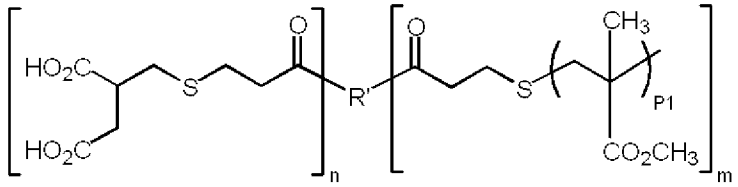
[化46]



(n = 5, m = 1)

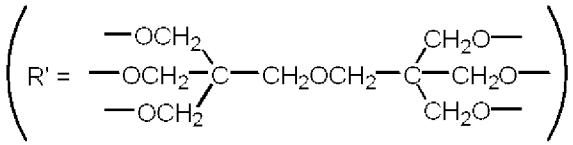
(S - 1 - 10)



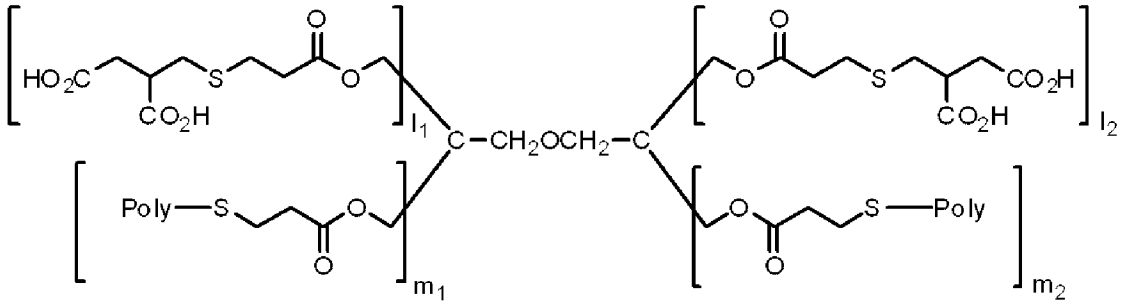


(n = 5.5, m = 0.5)

(S - 1 - 11)



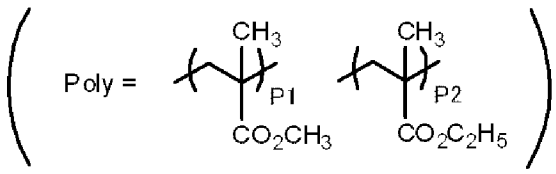
[0238] [化47]



$l_1+m_1=l_2+m_2=3$

$l_1+l_2=5.5$, $m_1+m_2=0.5$

(S - 1 - 12)



[0239] 上記成分Ｓの例示化合物中、高分子骨格におけるカルボン酸エステルを有するモノマー単位とカルボキシル基を有するモノマー単位との含有比（Ｐ１：Ｐ２）は、質量換算で、１００：０～８０：２０の範囲であることが好ましい。

成分Ｓは、例えば、特開２００６－２７８１１８号公報に記載の方法を参照して合成することができる。

[0240] 分散剤は、１種単独で使用しても、２種以上併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物における分散剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、５～７０質量％の範囲が好ましく、１０～５０質量％の範囲がより好ましい。

[0241] （成分Ｇ）熱架橋剤

本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じ、成分Ａ及び成分Ｂ以外の熱架橋剤を含有することが好ましい。熱架橋剤を添加することにより、本発明の感光性樹脂組成物により得られる硬化膜をより強固な膜とすることができる。

熱架橋剤としては、熱によって架橋反応が起こるものであれば制限はない（ただし、成分Ａ及び成分Ｂを除く。）。例えば、以下に述べるアルコキシメチル基含有架橋剤、又は、ブロックイソシアネート化合物等を添加することができる。

本発明の感光性樹脂組成物中における成分Ａ及び成分Ｂ以外の熱架橋剤の添加量は、感光性樹脂組成物の全固形分１００質量部に対し、０．０１～５０質量部であることが好ましく、０．１～３０質量部であることがより好ましく、０．５～２０質量部であることが更に好ましい。この範囲で添加することにより、機械的強度及び耐溶剤性に優れた硬化膜が得られる。成分Ａ及び成分Ｂ以外の熱架橋剤は複数を併用することもでき、その場合は熱架橋剤を全て合算して含有量を計算する。また、成分Ａ及び成分Ｂ以外の熱架橋剤の添加量は、成分Ａの添加量よりも少ないことが好ましく、また、成分Ｂの添加量よりも少ないことが好ましい。

[0242] 熱架橋剤としては、特開２０１２－８２２３号公報の段落０１０７～０１０８に記載のアルコキシメチル基含有架橋剤、及び、少なくとも１個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物なども好ましく用いることができる。アルコキシメチル基含有架橋剤としては、アルコキシメチル化グリコールウ

リルが好ましい。

[0243] ＜ブロックイソシアネート化合物＞

本発明の感光性樹脂組成物では、熱架橋剤として、ブロックイソシアネート化合物も好ましく採用できる。ブロックイソシアネート化合物は、ブロックイソシアネート基を有する化合物であれば特に制限はないが、硬化性の観点から、１分子内に２以上のブロックイソシアネート基を有する化合物であることが好ましい。

なお、本発明におけるブロックイソシアネート基とは、熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であり、例えば、ブロック剤とイソシアネート基とを反応させイソシアネート基を保護した基が好ましく例示できる。また、上記ブロックイソシアネート基は、９０℃～２５０℃の熱によりイソシアネート基を生成することが可能な基であることが好ましい。

また、ブロックイソシアネート化合物としては、その骨格は特に限定されるものではなく、１分子中にイソシアネート基を２個有するものであればどのようなものでもよく、脂肪族、脂環族又は芳香族のポリイソシアネートであってよいが、例えば２，４－トリレンジイソシアネート、２，６－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、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、１，３－トリメチレンジイソシアネート、１，４－テトラメチレンジイソシアネート、２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，４，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、１，９－ノナメチレンジイソシアネート、１，１０－デカメチレンジイソシアネート、１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、２，２’－ジエチルエーテルジイソシアネート、ジフェニルメタン－４，４’－ジイソシアネート、ｏ－キシレンジイソシアネート、ｍ－キシレンジイソシアネート、ｐ－キシレンジイソシアネート、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、シクロヘキサン－１，３－ジメチレンジイソシアネート、シクロヘキサン－１，４－ジメチレレンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ｐ－フェニレンジイソシアネート、３，３’－メチレンジトリ

レン－４，４’－ジイソシアネート、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素化１，３－キシリレンジイソシアネート、水素化１，４－キシリレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物及びこれらの化合物から派生するプレポリマー型の骨格の化合物を好適に用いることができる。これらの中でも、トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）やジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、ヘキサメチレンジイソシアネート（ＨＤＩ）、イソホロンジイソシアネート（ＩＰＤＩ）が特に好ましい。

[0244] 本発明の感光性樹脂組成物におけるブロックイソシアネート化合物の母構造としては、ビウレット型、イソシアヌレート型、アダクト型、２官能プレポリマー型等を挙げることができる。

上記ブロックイソシアネート化合物のブロック構造を形成するブロック剤としては、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物、メルカプタン化合物、イミダゾール系化合物、イミド系化合物等を挙げることができる。これらの中でも、オキシム化合物、ラクタム化合物、フェノール化合物、アルコール化合物、アミン化合物、活性メチレン化合物、ピラゾール化合物から選ばれるブロック剤が特に好ましい。

[0245] 上記オキシム化合物としては、アルドキシム、及び、ケトオキシムが挙げられ、具体的には、アセトキシム、ホルムアルドキシム、シクロヘキサンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム、アセトキシム等が例示できる。

上記ラクタム化合物としては、ε－カプロラクタム、γ－ブチロラクタム等が例示できる。

上記フェノール化合物としては、フェノール、ナフトール、クレゾール、キシレノール、ハロゲン置換フェノール等が例示できる。

上記アルコール化合物としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノアルキルエー

テル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、乳酸アルキル等が例示できる。

上記アミン化合物としては、１級アミン及び２級アミンが挙げられ、芳香族アミン、脂肪族アミン、脂環族アミンいずれでもよく、アニリン、ジフェニルアミン、エチレンイミン、ポリエチレンイミン等が例示できる。

上記活性メチレン化合物としては、マロン酸ジエチル、マロン酸ジメチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル等が例示できる。

上記ピラゾール化合物としては、ピラゾール、メチルピラゾール、ジメチルピラゾール等が例示できる、

上記メルカプタン化合物としては、アルキルメルカプタン、アリールメルカプタン等が例示できる。

[0246] 本発明の感光性樹脂組成物に使用できるブロックイソシアネート化合物は、市販品として入手可能であり、例えば、コロネートＡＰステーブルM、コロネート２５０３、２５１５、２５０７、２５１３、２５５５、ミリオネートＭＳ－５０（以上、日本ポリウレタン工業（株）製）、タケネートＢ－８３０、Ｂ－８１５Ｎ、Ｂ－８２０ＮＳＵ、Ｂ－８４２Ｎ、Ｂ－８４６Ｎ、Ｂ－８７０Ｎ、Ｂ－８７４Ｎ、Ｂ－８８２Ｎ（以上、三井化学（株）製）、デュラネート１７Ｂ－６０ＰＸ、１７Ｂ－６０Ｐ、ＴＰＡ－Ｂ８０Ｘ、ＴＰＡ－Ｂ８０Ｅ、ＭＦ－Ｂ６０Ｘ、ＭＦ－Ｂ６０Ｂ、ＭＦ－Ｋ６０Ｘ、ＭＦ－Ｋ６０Ｂ、Ｅ４０２－Ｂ８０Ｂ、ＳＢＮ－７０Ｄ、ＳＢＢ－７０Ｐ、Ｋ６０００（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）、デスモジュールＢＬ１１００、ＢＬ１２６５　ＭＰＡ／Ｘ、ＢＬ３５７５／１、ＢＬ３２７２ＭＰＡ、ＢＬ３３７０ＭＰＡ、ＢＬ３４７５ＢＡ／ＳＮ、ＢＬ５３７５ＭＰＡ、ＶＰＬＳ２０７８／２、ＢＬ４２６５ＳＮ、ＰＬ３４０、ＰＬ３５０、スミジュールＢＬ３１７５（以上、住化バイエルウレタン（株）製）等を好ましく使用することができる。

[0247] （成分Ｈ）酸化防止剤

本発明の感光性樹脂組成物は、酸化防止剤を含有することが好ましい。

酸化防止剤としては、公知の酸化防止剤を含有することができる。酸化防止剤を添加することにより、硬化膜の着色を防止できる、又は、分解による膜厚減少を低減でき、また、耐熱透明性に優れるという利点がある。

このような酸化防止剤としては、例えば、リン系酸化防止剤、アミド類、ヒドラジド類、ヒンダードアミン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、アスコルビン酸類、硫酸亜鉛、糖類、亜硝酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ヒドロキシルアミン誘導体等を挙げることができる。これらの中では、硬化膜の着色、膜厚減少の観点から特にフェノール系酸化防止剤、アミド系酸化防止剤、ヒドラジド系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が好ましい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を混合してもよい。

フェノール系酸化防止剤の市販品としては、例えば、アデカスタブＡＯ－１５、アデカスタブＡＯ－１８、アデカスタブＡＯ－２０、アデカスタブＡＯ－２３、アデカスタブＡＯ－３０、アデカスタブＡＯ－３７、アデカスタブＡＯ－４０、アデカスタブＡＯ－５０、アデカスタブＡＯ－５１、アデカスタブＡＯ－６０、アデカスタブＡＯ－７０、アデカスタブＡＯ－８０、アデカスタブＡＯ－３３０、アデカスタブＡＯ－４１２Ｓ、アデカスタブＡＯ－５０３、アデカスタブＡ－６１１、アデカスタブＡ－６１２、アデカスタブＡ－６１３、アデカスタブＰＥＰ－４Ｃ、アデカスタブＰＥＰ－８、アデカスタブＰＥＰ－８Ｗ、アデカスタブＰＥＰ－２４Ｇ、アデカスタブＰＥＰ－３６、アデカスタブＰＥＰ－３６Ｚ、アデカスタブＨＰ－１０、アデカスタブ２１１２、アデカスタブ２６０、アデカスタブ５２２Ａ、アデカスタブ１１７８、アデカスタブ１５００、アデカスタブＣ、アデカスタブ１３５Ａ、アデカスタブ３０１０、アデカスタブＴＰＰ、アデカスタブＣＤＡ－１、アデカスタブＣＤＡ－６、アデカスタブＺＳ－２７、アデカスタブＺＳ－９０、アデカスタブＺＳ－９１（以上、（株）ＡＤＥＫＡ製）、イルガノックス２４５ＦＦ、イルガノックス１０１０ＦＦ、イルガノックス１０１０、イルガノックスＭＤ１０２４、イルガノックス１０３５ＦＦ、イルガノックス

１０３５、イルガノックス１０９８、イルガノックス１３３０、イルガノックス１５２０Ｌ、イルガノックス３１１４、イルガノックス１７２６、イルガフォス１６８、イルガモッド２９５（ＢＡＳＦ社製）、チヌビン４０５（ＢＡＳＦ社製）などが挙げられる。中でも、アデカスタブＡＯ－６０、アデカスタブＡＯ－８０、イルガノックス１７２６、イルガノックス１０３５、イルガノックス１０９８、チヌビン４０５を好適に使用することができる。

[0248] 酸化防止剤の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、０．１～１０質量％であることが好ましく、０．２～５質量％であることがより好ましく、０．５～４質量％であることが特に好ましい。この範囲にすることで、形成された膜の十分な透明性が得られ、かつ、パターン形成時の感度も良好となる。

また、酸化防止剤以外の添加剤として、“高分子添加剤の新展開（（株）日刊工業新聞社）”に記載の各種紫外線吸収剤や、金属不活性化剤等を本発明の感光性樹脂組成物に添加してもよい。

[0249] ＜その他の成分＞

本発明の感光性樹脂組成物には、上記成分に加えて、必要に応じて、（成分Ｉ）増感剤、（成分Ｊ）密着改良剤、（成分Ｋ）塩基性化合物、（成分Ｌ）界面活性剤を好ましく加えることができる。更に本発明の感光性樹脂組成物には、上記紫外線吸収剤、金属不活性化剤や、酸増殖剤、現像促進剤、可塑剤、熱ラジカル発生剤、熱酸発生剤、増粘剤、及び、有機又は無機の沈殿防止剤などの公知の添加剤を加えることができる。

[0250] （成分Ｉ）増感剤

本発明の感光性樹脂組成物は、（成分Ｄ）光酸発生剤との組み合わせにおいて、その分解を促進させるために、増感剤を含有することが好ましい。増感剤は、活性光線又は放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感剤は、光酸発生剤と接触して、電子移動、エネルギー移動、発熱などの作用が生じる。これにより光酸発生剤は化学変化を起こして分解し、酸を生成する。好ましい増感剤の例としては、以下の化合物類に属してお

り、かつ３５０ｎｍ～４５０ｎｍの波長域のいずれかに吸収波長を有する化合物を挙げることができる。

[0251] 多核芳香族類（例えば、ピレン、ペリレン、トリフェニレン、アントラセン、９，１０－ジブトキシアントラセン、９，１０－ジエトキシアントラセン，３，７－ジメトキシアントラセン、９，１０－ジプロピルオキシアントラセン）、キサンテン類（例えば、フルオレッセイン、エオシン、エリスロシン、ローダミンＢ、ローズベンガル）、キサントン類（例えば、キサントン、チオキサントン、ジメチルチオキサントン、ジエチルチオキサントン）、シアニン類（例えばチアカルボシアニン、オキサカルボシアニン）、メロシアニン類（例えば、メロシアニン、カルボメロシアニン）、ローダシアニン類、オキソノール類、チアジン類（例えば、チオニン、メチレンブルー、トルイジンブルー）、アクリジン類（例えば、アクリジンオレンジ、クロロフラビン、アクリフラビン）、アクリドン類（例えば、アクリドン、１０－ブチル－２－クロロアクリドン）、アントラキノン類（例えば、アントラキノン）、スクアリウム類（例えば、スクアリウム）、スチリル類、ベーススチリル類（例えば、２－｛２－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］エテニル｝ベンゾオキサゾール）、クマリン類（例えば、７－ジエチルアミノ－４－メチルクマリン、７－ヒドロキシ－４－メチルクマリン、２，３，６，７－テトラヒドロ－９－メチル－１Ｈ，５Ｈ，１１Ｈ［１］ベンゾピラノ［６，７，８－ｉｊ］キノリジン－１１－ノン）。

これら増感剤の中でも、多核芳香族類、アクリドン類、スチリル類、ベーススチリル類、クマリン類が好ましく、多核芳香族類がより好ましい。

[0252] 本発明の感光性樹脂組成物中における増感剤の添加量は、感光性樹脂組成物の光酸発生剤１００質量部に対し、０～１，０００質量部であることが好ましく、１０～５００質量部であることがより好ましく、５０～２００質量部であることが更に好ましい。

また、増感剤は、１種単独で使用してもよいし、２種以上を併用することもできる。

[0253] （成分Ｊ）密着改良剤

本発明の感光性樹脂組成物は、密着改良剤を含有してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物に用いることができる密着改良剤は、基材となる無機物、例えば、シリコン、酸化シリコン、窒化シリコン等のシリコン化合物、金、銅、アルミニウム等の金属と絶縁膜との密着性を向上させる化合物である。具体的には、シランカップリング剤、チオール系化合物等が挙げられる。これらの中でも、シランカップリング剤が好ましい。

本発明で使用される密着改良剤としてのシランカップリング剤は、界面の改質を目的とするものであり、特に限定することなく、公知のものを使用することができる。

[0254] 好ましいシランカップリング剤としては、例えば、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリアコキシシラン、γ－グリシドキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、γ－メタクリロキシプロピルアルキルジアルコキシシラン、γ－クロロプロピルトリアルコキシシラン、γ－メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリアルコキシシラン、ビニルトリアルコキシシランが挙げられる。

これらのうち、γ－グリシドキシプロピルトリアルコキシシランやγ－メタクリロキシプロピルトリアルコキシシランがより好ましく、γ－グリシドキシプロピルトリアルコキシシランが更に好ましい。

[0255] これらは１種単独又は２種以上を組み合わせて使用することができる。これらは基板との密着性の向上に有効であるとともに、基板とのテーパー角の調整にも有効である。

本発明の感光性樹脂組成物における密着改良剤の含有量は、成分Ｄ１００質量部に対して、０．１～２０質量部が好ましく、０．５～１０質量部がより好ましい。

[0256] （成分Ｋ）塩基性化合物

本発明の感光性樹脂組成物は、塩基性化合物を含有してもよい。

塩基性化合物としては、化学増幅レジストで用いられるものの中から任意に選択して使用することができる。例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、第四級アンモニウムヒドロキシド、カルボン酸の第四級アンモニウム塩等が挙げられる。これらの具体例としては、特開２０１１－２２１４９４号公報の段落０２０４～０２０７に記載の化合物が挙げられる。

[0257] 具体的には、脂肪族アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミンなどが挙げられる。

芳香族アミンとしては、例えば、アニリン、ベンジルアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、ジフェニルアミンなどが挙げられる。

複素環式アミンとしては、例えば、ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、Ｎ－メチル－４－フェニルピリジン、４－ジメチルアミノピリジン、イミダゾール、ベンズイミダゾール、４－メチルイミダゾール、２－フェニルベンズイミダゾール、２，４，５－トリフェニルイミダゾール、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、８－オキシキノリン、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、４－メチルモルホリン、Ｎ－シクロヘキシル－Ｎ’－［２－（４－モルホリニル）エチル］チオ尿素、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン、１，８－ジアザビシクロ［５．３．０］－７－ウンデセンなどが挙げられる。

第四級アンモニウムヒドロキシドとしては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ－ｎ－ブチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ－ｎ－ヘキシルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

カルボン酸の第四級アンモニウム塩としては、例えば、テトラメチルアンモニウムアセテート、テトラメチルアンモニウムベンゾエート、テトラーｎーブチルアンモニウムアセテート、テトラーｎーブチルアンモニウムベンゾエートなどが挙げられる。

これらの中でも、複素環式アミンが好ましく、Ｎーシクロヘキシルー Ｎ’ー［２－（４－モルホリニル）エチル］チオ尿素が特に好ましい。

[0258] 本発明に用いることができる塩基性化合物は、１種単独で使用しても、２種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物における塩基性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物中の全固形分１００質量部に対して、０．００１～３質量部であることが好ましく、０．００５～１質量部であることがより好ましい。

[0259] （成分Ｌ）界面活性剤

本発明の感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含有してもよい。

界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系又は両性のいずれでも使用することができるが、好ましい界面活性剤は、ノニオン界面活性剤である。

ノニオン系界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレン高級アルキルエーテル類、ポリオキシエチレン高級アルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレングリコールの高級脂肪酸ジエステル類、シリコーン系、フッ素系界面活性剤を挙げることができる。フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤の例として具体的には、特開昭６２－３６６６３号、特開昭６１－２２６７４６号、特開昭６１－２２６７４５号、特開昭６２－１７０９５０号、特開昭６３－３４５４０号、特開平７－２３０１６５号、特開平８－６２８３４号、特開平９－５４４３２号、特開平９－５９８８号、特開２００１－３３０９５３号等の各公報記載の界面活性剤を挙げることができ、市販の界面活性剤を用いることもできる。また、以下商品名で、ＫＰ（信越化学工業（株）製）、ポリフロー（共栄社化学（株）製）、エフトップ（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック（ＤＩＣ（株）製）、フロラード

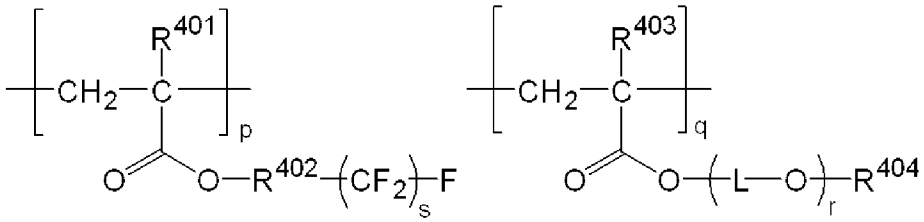
（住友スリーエム（株）製）、アサヒガード（旭硝子（株）製）、サーフロン（ＡＧＣセイミケミカル（株）製）、ＰｏｌｙＦｏｘ（ＯＭＮＯＶＡ社製）、ＳＨ－８４００（東レ・ダウコーニング（株）製）等の各シリーズを挙げることができる。

これらの中でも、フッ素系界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤がより好ましく、フッ素系ノニオン界面活性剤が更に好ましく、パーフルオロ基含有ノニオン界面活性剤が特に好ましい。

また、界面活性剤として、下記式（Ｌ－１）で表される構成単位Ａ及び構成単位Ｂを含み、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）を溶媒とした場合のゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量（Ｍｗ）が１，０００以上１０，０００以下である共重合体を好ましい例として挙げることができる。

[0260] [化48]

構成単位Ａ　　構成単位Ｂ



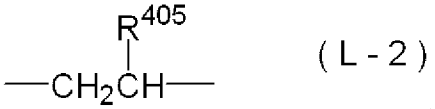
（Ｌ－１）

（式（Ｌ－１）中、R^{401}及びR^{403}はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基を表し、R^{402}は炭素数１以上４以下の直鎖アルキレン基を表し、R^{404}は水素原子又は炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、Ｌは炭素数３以上６以下のアルキレン基を表し、ｐ及びｑは重合比を表す質量百分率であり、ｐは１０質量％以上８０質量％以下の数値を表し、ｑは２０質量％以上９０質量％以下の数値を表し、ｒは１以上１８以下の整数を表し、ｓは１以上１０以下の整数を表す。）

[0261] 上記Ｌは、下記式（Ｌ－２）で表される分岐アルキレン基であることが好ましい。式（Ｌ－２）におけるR^{405}は、炭素数１以上４以下のアルキル基を表し、相溶性と被塗布面に対する濡れ性の点で、炭素数１以上３以下のアルキ

ル基が好ましく、炭素数２又は３のアルキル基がより好ましい。ｐとｑとの和（ｐ＋ｑ）は、ｐ＋ｑ＝１００、すなわち、１００質量％であることが好ましい。

[0262] [化49]



（Ｌ－２）

[0263] 上記共重合体の重量平均分子量（Ｍｗ）は、１，５００以上５，０００以下がより好ましい。

[0264] これらの界面活性剤は、１種単独で又は２種以上を混合して使用することができる。

本発明の感光性樹脂組成物における界面活性剤の添加量は、感光性樹脂組成物中の全固形分１００質量部に対して、１０質量部以下であることが好ましく、０．００１～１０質量部であることがより好ましく、０．０１～３質量部であることが更に好ましい。

[0265] （成分Ｍ）酸増殖剤

本発明の感光性樹脂組成物は、感度向上を目的に、酸増殖剤を含有してもよい。

本発明に用いることができる酸増殖剤は、酸触媒反応によって更に酸を発生して反応系内の酸濃度を上昇させることができる化合物であり、酸が存在しない状態では安定に存在する化合物である。このような化合物は、１回の反応で１つ以上の酸が増えるため、反応の進行に伴って加速的に反応が進むが、発生した酸自体が自己分解を誘起するため、ここで発生する酸の強度は、酸解離定数、ｐＫａとして３以下であることが好ましく、２以下であることがより好ましい。また、ｐＫａの下限は特に限定されないが、入手容易性の観点から－１５以上であることが好ましく、－１０以上であることがより好ましい。

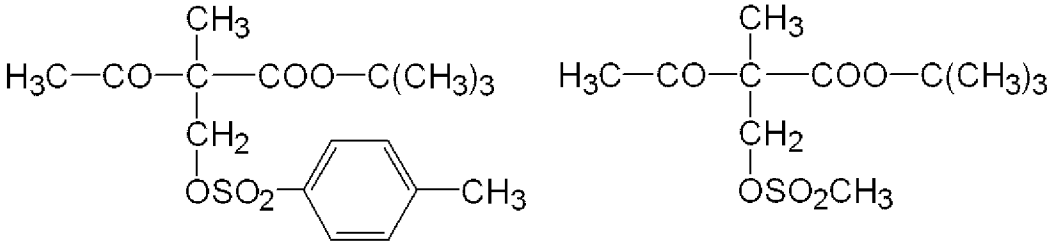
酸増殖剤の具体例としては、特開平１０－１５０８号公報の段落０２０３～０２２３、特開平１０－２８２６４２号公報の段落００１６～００５５、

及び、特表平９－５１２４９８号公報第３９頁１２行目～第４７頁２行目に記載の化合物を挙げることができる。

本発明で用いることができる酸増殖剤としては、酸発生剤から発生した酸によって分解し、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フェニルホスホン酸などのｐＫａが３以下の酸を発生させる化合物を挙げることができる。

具体的には、以下の化合物等を挙げることができる。

[0266] [化50]



[0267] 酸増殖剤の感光性組成物への含有量は、光酸発生剤１００質量部に対して、１０～１，０００質量部とするのが、露光部と未露光部との溶解コントラストの観点から好ましく、２０～５００質量部とするのが更に好ましい。

[0268] （成分Ｎ）現像促進剤

本発明の感光性樹脂組成物は、現像促進剤を含有してもよい。

現像促進剤としては、現像促進効果のある任意の化合物を使用できるが、カルボキシル基、及び、アルキレンオキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の構造を有する化合物であることが好ましく、カルボキシル基を有する化合物が最も好ましい。

現像促進剤としては、特開２０１２－０４２８３７号公報の段落０１７１～０１７２の記載を参酌でき、かかる内容は本願明細書に組み込まれる。

また、現像促進剤の分子量は、１００～２，０００が好ましく、１５０～１，５００がより好ましく、１５０～１，０００が更に好ましい。

[0269] 現像促進剤は、１種を単独で用いてもよいし、２種以上を併用することも可能である。

本発明の感光性樹脂組成物における現像促進剤の添加量は、感度と残膜率

の観点から、感光性組成物の全固形分１００質量部に対し、０～３０質量部が好ましく、０．１～２０質量部がより好ましく、０．５～１０質量部であることが最も好ましい。

[0270] （成分Ｏ）可塑剤

本発明の樹脂組成物は、可塑剤を含有してもよい。

可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジドデシルフタレート、ポリエチレングリコール、グリセリン、ジメチルグリセリンフタレート、酒石酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、トリアセチルグリセリンなどが挙げられる。

本発明の樹脂組成物における可塑剤の含有量は、成分Ａの含有量１００質量部に対して、０．１～３０質量部であることが好ましく、１～１０質量部であることがより好ましい。

[0271] また、その他の添加剤としては特開２０１２－８２２３号公報の段落０１２０～０１２１に記載の熱ラジカル発生剤、国際公開第２０１１／１３６０７４号に記載の窒素含有化合物及び熱酸発生剤も用いることができる。

[0272] （樹脂パターンの製造方法）

次に、本発明の樹脂パターンの製造方法を説明する。

本発明の樹脂パターンの製造方法は、以下の（１）～（５）の工程を含むことが好ましい。

（１）本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程；

（２）塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程；

（３）溶剤が除去された樹脂組成物を活性光線によりパターン状に露光する露光工程；

（４）露光された樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程；

（５）現像された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程。

以下に各工程を順に説明する。

[0273] （１）の塗布工程では、本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して溶剤を含む湿潤膜とすることが好ましい。感光性樹樹脂組成物を基板へ塗布す

る前にアルカリ洗浄やプラズマ洗浄といった基板の洗浄を行うことが好ましく、更に基板洗浄後にヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理することがより好ましい。この処理を行うことにより、感光性樹脂組成物の基板への密着性が向上する。ヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチルジシラザン蒸気中に基板を晒しておく方法等が挙げられる。

上記の基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料、ＩＴＯ、Ｃｕ基板、ポリエチレンテレフタレート、セルローストリアセテート（ＴＡＣ）などのプラスチック基板が挙げられる。

無機基板としては、例えばガラス、石英、シリコーン、シリコンナイトライド、及び、それらのような基板上にモリブデン、チタン、アルミ、銅などを蒸着した複合基板が挙げられる。

樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンサルファイド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル樹脂、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル樹脂、マレイミドーオレフィン樹脂、セルロース、エピスルフィド樹脂等の合成樹脂からなる基板が挙げられる。

これらの基板は、上記の形態のまま用いられる場合は少なく、最終製品の形態によって、例えばＴＦＴ素子のような多層積層構造が形成されている場合が通常である。

基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、スリットコート法、スプレーコート法、ロールコート法、回転塗布法、流延塗布法、スリットアンドス

ピン法等の方法を用いることができる。更に、特開２００９－１４５３９５号公報に記載されているような、所謂プリウェット法を適用することも可能である。

塗布膜厚は特に限定されるものではなく、用途に応じた膜厚で塗布することができるが、０．５～１０μｍの範囲で使用されることが好ましい。

[0274] （２）の溶剤除去工程では、適用された上記の膜から、減圧（バキューム）及び／又は加熱により、溶剤を除去して基板上に乾燥塗膜を形成させる。溶剤除去工程の加熱条件は、好ましくは７０～１３０℃で３０～３００秒間程度である。温度と時間が上記範囲である場合、パターンの密着性が良好で、かつ残渣も低減できる。

[0275] （３）の露光工程では、塗膜を設けた基板に所定のパターンを有するマスクを介して、活性光線を照射する。この工程では、光酸発生剤が分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、塗膜成分中に含まれる酸分解性基が加水分解されて、酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基が生成する。

活性光線による露光光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ＬＥＤ光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、ｇ線（４３６ｎｍ）、ｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）などの波長３００ｎｍ以上４５０ｎｍ以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レーザー露光など各種方式の露光機を用いることができる。

酸触媒の生成した領域において、上記の加水分解反応を加速させるために、露光後加熱処理：Post Exposure Bake（以下、「ＰＥＢ」ともいう。）を行うことができる。ＰＥＢにより、酸分解性基からのカルボキシル基又はフ

ェノール性水酸基の生成を促進させることができる。ＰＥＢを行う場合の温度は、３０℃以上１３０℃以下であることが好ましく、４０℃以上１１０℃以下がより好ましく、５０℃以上１００℃以下が特に好ましい。

ただし、本発明における酸分解性基は、酸分解の活性化エネルギーが低く、露光による酸発生剤由来の酸により容易に分解し、酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を生じるため、必ずしもＰＥＢを行うことなく、現像によりポジ画像を形成することもできる。

[0276] （４）の現像工程では、遊離した酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する共重合体を、アルカリ性現像液を用いて現像する。アルカリ性現像液に溶解しやすい酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を有する樹脂組成物を含む露光部領域を除去することにより、ポジ画像が形成する。

現像工程で使用する現像液には、塩基性化合物が含まれることが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩類；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピ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、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド類：コリン等の（ヒドロキシアルキル）トリアルキルアンモニウムヒドロキシド類；ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどのケイ酸塩類；エチルアミン、プロピルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアルキルアミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノネン等の脂環式アミン類を使用することができる。

これらのうち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモ

ニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピ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、コリン（２－ヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド）が好ましい。

また、上記塩基性化合物の水溶液にメタノールやエタノールなどの水溶性有機溶剤や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

好ましい現像液として、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの０．４質量％水溶液、０．５質量％水溶液、０．７質量％水溶液、又は、２．３８質量％水溶液を挙げることができる。

現像液のｐＨは、９．０～１４が好ましく、１０．０～１４．０がより好ましい。現像液の濃度は０．１～２０質量％が好ましく、０．１～５．０質量％がより好ましい。

現像時間は、好ましくは３０～５００秒間であり、より好ましくは３０～１８０秒間である。また、現像の手法は液盛り法、ディップ法、シャワー法等のいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を行い、所望のパターンを形成させることができる。流水洗浄の時間は、好ましくは３０～３００秒間であり、より好ましくは３０～９０秒間である。

現像の後に、リンス工程を行うこともできる。リンス工程では、現像後の基板を純水などで洗うことで、付着している現像液除去、現像残渣除去を行う。リンス方法は公知の方法を用いることができる。例えばシャワーリンスやディップリンスなどを挙げることができる。

[0277] （５）の熱処理工程（ポストベーク）では、得られたポジ画像を加熱することにより、酸分解性基を熱分解し酸基、例えば、カルボキシル基又はフェノール性水酸基を生成させ、架橋性基、架橋剤等と架橋させることにより、樹脂パターンを形成することができる。この加熱は、ホットプレートやオーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば１８０℃～２５０℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら５～９０分間、オーブンならば３０～

１２０分間、加熱処理をすることが好ましい。架橋反応を進行させることにより、耐熱性、硬度等に優れた保護膜や層間絶縁膜を形成することができる。また、加熱処理を行う際は窒素雰囲気下で行うことにより透明性を向上させることもできる。プラスチック基板を用いたときは、８０℃～１４０℃で５分～１２０分間、加熱処理をすることが好ましい。

熱処理工程（ポストベーク）の前に、比較的低温でベークを行った後に熱処理工程を行うこともできる（ミドルベーク工程の追加）。ミドルベークを行う場合は、９０～１５０℃で１～６０分加熱した後に、２００℃以上の高温でポストベークすることが好ましい。また、ミドルベーク、ポストベークを３段階以上の多段階に分けて加熱することもできる。このようなミドルベーク、ポストベークの工夫により、パターンのテーパー角を調整することができる。これらの加熱は、ホットプレート、オーブン、赤外線ヒーターなど、公知の加熱方法を使用することができる。

なお、ポストベークに先立ち、パターンを形成した基板に活性光線により全面再露光（ポスト露光）した後、ポストベークすることにより未露光部分に存在する光酸発生剤から酸を発生させ、架橋工程を促進する触媒として機能させることができ、膜の硬化反応を促進することができる。ポスト露光工程を含む場合の好ましい露光量としては、１００～３，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}が好ましく、１００～５００ｍＪ／ｃｍ^{2}が特に好ましい。

[0278] 更に、本発明の感光性樹脂組成物より得られた硬化膜は、ドライエッチングレジストとして使用することもできる。熱処理工程により熱硬化して得られた硬化膜をドライエッチングレジストとして使用する場合、エッチング処理としてはアッシング、プラズマエッチング、オゾンエッチングなどのドライエッチング処理を行うことができる。

[0279] （硬化膜及び樹脂パターン）

本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた硬化膜である。

本発明の樹脂パターンは、露光処理及び現像処理によりパターンが形成さ

れた本発明の硬化膜である。

本発明の硬化膜は、層間絶縁膜として好適に用いることができる。また、本発明の硬化膜は、本発明の樹脂パターンの形成方法により得られた樹脂パターンであることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物により、絶縁性に優れ、高温でベークされた場合においても高い透明性を有する層間絶縁膜が得られる。本発明の感光性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁膜は、高い透明性を有し、硬化膜物性に優れるため、有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置の用途に有用である。

[0280] （硬化物及びその製造方法）

本発明の硬化物は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた硬化物であり、上記のように、その形状は、膜でなくともよく、任意の形状であればよい。

本発明の硬化物の製造方法は、特に制限はないが、少なくとも以下の工程（ａ）～（ｃ）をこの順に含むことが好ましい。

（ａ）本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程；

（ｂ）塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程；

（ｃ）溶剤が除去された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程。

[0281] 工程（ａ）及び工程（ｂ）はそれぞれ、上記塗布工程及び上記溶剤除去工程と同義であり、好ましい態様も同様である。

工程（ｃ）は、熱処理する対象が工程（ｂ）で得られた溶剤が除去された樹脂組成物であること以外は、上記熱処理工程と同様の工程であり、上記熱処理工程における加熱温度、加熱時間、加熱手段等の好ましい態様も同様に好ましい。

[0282] 本発明の硬化物又は硬化膜は、マイクロレンズ、光導波路、反射防止膜、ＬＥＤ用封止材及びＬＥＤ用チップコート材等の光学部材、又は、タッチパネルに使用される配線電極の視認性低減用硬化物として好適に用いることができる。

また、本発明の硬化物又は硬化膜は、例えば、後述するような、液晶表示

装置又は有機ＥＬ装置等における平坦化膜や層間絶縁膜、カラーフィルターの保護膜、液晶表示装置における液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサー、ＭＥＭＳ（Micro Electro Mechanical Systems）デバイスの構造部材等に好適に用いることができる。

[0283]（液晶表示装置）

本発明の液晶表示装置は、本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

本発明の液晶表示装置としては、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の液晶表示装置が具備するＴＦＴ（Thin-Film Transistor）の具体例としては、アモルファスシリコンーＴＦＴ、低温ポリシリコンーＴＦＴ、酸化物半導体ＴＦＴ等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのＴＦＴに組み合わせて好ましく用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶駆動方式としてはＴＮ（Twisted Nematic）方式、ＶＡ（Virtical Alignment）方式、ＩＰＳ（In-Place-Switching）方式、ＦＦＳ（Frings Field Switching）方式、ＯＣＢ（Optical Compensated Bend）方式などが挙げられる。

パネル構成においては、ＣＯＡ（Color Filter on Allay）方式の液晶表示装置でも本発明の硬化膜を用いることができ、例えば、特開２００５－２８４２９１号公報に記載の有機絶縁膜（１１５）や、特開２００５－３４６０５４号公報に記載の有機絶縁膜（２１２）として用いることができる。

また、本発明の液晶表示装置が取りうる液晶配向膜の具体的な配向方式としてはラビング配向法、光配向方などが挙げられる。また、特開２００３－１４９６４７号公報や特開２０１１－２５７７３４号公報に記載のＰＳＡ（Polymer Sustained Alignment）技術によってポリマー配向支持されていてもよい。

また、本発明の感光性樹脂組成物及び本発明の硬化膜は、上記用途に限定されず種々の用途に使用することができる。例えば、平坦化膜や層間絶縁膜

以外にも、カラーフィルターの保護膜や、液晶表示装置における液晶層の厚みを一定に保持するためのスペーサーや固体撮像素子においてカラーフィルター上に設けられるマイクロレンズ等に好適に用いることができる。

[0284] 図１は、アクティブマトリックス方式の液晶表示装置１０の一例を示す概念的断面図である。このカラー液晶表示装置１０は、背面にバックライトユニット１２を有する液晶パネルであって、液晶パネルは、偏光フィルムが貼り付けられた２枚のガラス基板１４，１５の間に配置されたすべての画素に対応するＴＦＴ１６の素子が配置されている。ガラス基板上に形成された各素子には、硬化膜１７中に形成されたコンタクトホール１８を通して、画素電極を形成するＩＴＯ透明電極１９が配線されている。ＩＴＯ透明電極１９の上には、液晶２０の層とブラックマトリックスを配置したＲＧＢカラーフィルター２２が設けられている。

バックライトの光源としては、特に限定されず公知の光源を用いることができる。例えば白色ＬＥＤ、青色・赤色・緑色などの多色ＬＥＤ、蛍光灯（冷陰極管）、有機ＥＬなどを挙げることができる。

また、液晶表示装置は、３Ｄ（立体視）型のものとしたり、タッチパネル型のものとしたりすることも可能である。更にフレキシブル型にすることも可能であり、特開２０１１－１４５６８６号公報に記載の第２相間絶縁膜（４８）や、特開２００９－２５８７５８号公報に記載の相間絶縁膜（５２０）として用いることができる。

[0285] （有機ＥＬ表示装置）

本発明の有機ＥＬ表示装置は、本発明の硬化膜を具備することを特徴とする。

本発明の有機ＥＬ表示装置としては、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成される平坦化膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとる公知の各種有機ＥＬ表示装置や液晶表示装置を挙げることができる。

例えば、本発明の有機ＥＬ表示装置が具備するＴＦＴ（Thin-Film Transis

tor）の具体例としては、アモルファスシリコンーＴＦＴ、低温ポリシリコンーＴＦＴ、酸化物半導体ＴＦＴ等が挙げられる。本発明の硬化膜は電気特性に優れるため、これらのＴＦＴに組み合わせて好ましく用いることができる。

図２は、有機ＥＬ表示装置の一例の構成概念図である。ボトムエミッション型の有機ＥＬ表示装置における基板の模式的断面図を示し、平坦化膜４を有している。

ガラス基板６上にボトムゲート型のＴＦＴ１を形成し、このＴＦＴ１を覆う状態でＳｉ3N4からなる絶縁膜３が形成されている。絶縁膜３に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してＴＦＴ１に接続される配線２（高さ１．０μｍ）が絶縁膜３上に形成されている。配線２は、ＴＦＴ１間、又は、後の工程で形成される有機ＥＬ素子とＴＦＴ１とを接続するためのものである。

更に、配線２の形成による凹凸を平坦化するために、配線２による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜３上に平坦化膜４が形成されている。

平坦化膜４上には、ボトムエミッション型の有機ＥＬ素子が形成されている。すなわち、平坦化膜４上に、ＩＴＯからなる第一電極５が、コンタクトホール７を介して配線２に接続させて形成されている。また、第一電極５は、有機ＥＬ素子の陽極に相当する。

第一電極５の周縁を覆う形状の絶縁膜８が形成されており、この絶縁膜８を設けることによって、第一電極５とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

更に、図２には図示していないが、所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設け、次いで、基板上方の全面にＡｌからなる第二電極を形成し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止し、各有機ＥＬ素子にこれを駆動するためのＴＦＴ１が接続されてなるアクティブマトリックス型の有機ＥＬ表示装置が得られる。

[0286] 本発明の感光性樹脂組成物は、硬化性及び硬化膜特性に優れるため、ＭＥＭＳデバイスの構造部材として、本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成されたレジストパターンを隔壁としたり、機械駆動部品の一部として組み込んで使用される。このようなＭＥＭＳ用デバイスとしては、例えば、ＳＡＷ（surface acoustic wave）フィルター、ＢＡＷ（bulk acoustic wave）フィルター、ジャイロセンサー、ディスプレイ用マイクロシャッター、イメージセンサー、電子ペーパー、インクジェットヘッド、バイオチップ、封止剤等の部品が挙げられる。より具体的な例は、特表２００７－５２２５３１号公報、特開２００８－２５０２００号公報、特開２００９－２６３５４４号公報等に例示されている。

[0287] 本発明の感光性樹脂組成物は、平坦性や透明性に優れるため、例えば、特開２０１１－１０７４７６号公報の図２に記載のバンク層（１６）及び平坦化膜（５７）、特開２０１０－９７９３号公報の図４（ａ）に記載の隔壁（１２）及び平坦化膜（１０２）、特開２０１０－２７５９１号公報の図１０に記載のバンク層（２２１）及び第３層間絶縁膜（２１６ｂ）、特開２００９－１２８５７７号公報の図４（ａ）に記載の第２層間絶縁膜（１２５）及び第３層間絶縁膜（１２６）、特開２０１０－１８２６３８号公報の図３に記載の平坦化膜（１２）及び画素分離絶縁膜（１４）などの形成に用いることもできる。

[0288] （タッチパネル表示装置）

本発明のタッチパネル表示装置は、本発明の硬化膜を有する静電容量型入力装置を具備する。また、本発明の静電容量型入力装置は、本発明の硬化膜を有する。

本発明の静電容量型入力装置は、前面板と、上記前面板の非接触側に、少なくとも下記（１）～（５）の要素を有し、上記（４）が本発明の硬化物であることが好ましい。

（１）マスク層

（２）複数のパッド部分が接続部分を介して第一の方向（Ｘ）に延在して

形成された複数の第一の透明電極パターン

（３）上記第一の透明電極パターンと電気的に絶縁され、上記第一の方向（Ｘ）に交差する方向に延在して形成された複数のパッド部分からなる複数の第二の透明電極パターン

（４）上記第一の透明電極パターンと上記第二の透明電極パターンとを電気的に絶縁する絶縁層

（５）上記第一の透明電極パターン及び上記第二の透明電極パターンの少なくとも一方に電気的に接続され、上記第一の透明電極パターン及び上記第二の透明電極パターンとは別の導電性要素

本発明の静電容量型入力装置は、更に上記（１）～（５）の要素の全て又は一部を覆うように透明保護層を設置することが好ましく、上記透明保護層が本発明の硬化膜であることがより好ましい。

[0289] まず、静電容量型入力装置の構成について説明する。図３は、静電容量型入力装置の構成を示す断面図である。図３において静電容量型入力装置３０は、前面板３１と、マスク層３２と、第一の透明電極パターン３３と、第二の透明電極パターン３４と、絶縁層３５と、導電性要素３６と、透明保護層３７と、から構成されている。

[0290] 前面板３１は、ガラス基板等の透光性基板で構成されており、コーニング社のゴリラガラスに代表される強化ガラスなどを用いることができる。また、図３において、前面板３１の各要素が設けられている側を非接触面と称する。本発明の静電容量型入力装置３０においては、前面板３１の接触面（非接触面の反対の面）に指などを接触などさせて入力が行われる。以下、前面板を、「基材」と称する場合がある。

[0291] また、前面板３１の非接触面上にはマスク層３２が設けられている。マスク層３２は、タッチパネル前面板の非接触側に形成された表示領域周囲の額縁状のパターンであり、引回し配線等が見えないようにするために形成される。

本発明の静電容量型入力装置には、図４に示すように、前面板３１の一部

の領域（図４においては入力面以外の領域）を覆うようにマスク層３２が設けられている。更に、前面板３１には、図２に示すように一部に開口部３８を設けることができる。開口部３８には、押圧によるメカニカルなスイッチを設置することができる。

[0292] 図５に示すように、前面板３１の接触面には、複数のパッド部分が接続部分を介して第一の方向（Ｘ）に延在して形成された複数の第一の透明電極パターン３３と、第一の透明電極パターン３３と電気的に絶縁され、第一の方向（Ｘ）に交差する方向に延在して形成された複数のパッド部分からなる複数の第二の透明電極パターン３４と、第一の透明電極パターン３３と第二の透明電極パターン３４を電気的に絶縁する絶縁層３５とが形成されている。上記第一の透明電極パターン３３と、第二の透明電極パターン３４と、後述する導電性要素３６とは、例えば、ＩＴＯ（Ｉｎｄｉｕｍ　Ｔｉｎ　Ｏｘｉｄｅ）やＩＺＯ（Ｉｎｄｉｕｍ　Ｚｉｎｃ　Ｏｘｉｄｅ）などの透光性の導電性金属酸化膜で作製することができる。このような金属膜としては、ＩＴＯ膜；Ａｌ、Ｚｎ、Ｃｕ、Ｆｅ、Ｎｉ、Ｃｒ、Ｍｏ等の金属膜；SiO_2等の金属酸化膜などが挙げられる。この際、各要素の、膜厚は１０～２００ｎｍとすることができる。また、焼成により、アモルファスのＩＴＯ膜を多結晶のＩＴＯ膜とするため、電気的抵抗を低減することもできる。また、上記第一の透明電極パターン３３と、第二の透明電極パターン３４と、後述する導電性要素３６とは、上記導電性繊維を用いた感光性樹脂組成物を有する感光性転写材料を用いて製造することもできる。その他、ＩＴＯ等によって第一の導電性パターン等を形成する場合には、特許第４５０６７８５号公報の段落００１４～００１６等を参考にすることができる。

[0293] また、第一の透明電極パターン３３及び第二の透明電極パターン３４の少なくとも一方は、前面板３１の非接触面及びマスク層３２の前面板３１とは逆側の面の両方の領域にまたがって設置することができる。図３においては、第二の透明電極パターンが、前面板３１の非接触面及びマスク層３２の前面板３１とは逆側の面の両方の領域にまたがって設置されている図が示され

ている。

[0294] 図５を用いて第一の透明電極パターン３３及び第二の透明電極パターン３４について説明する。図５は、本発明における第一の透明電極パターン及び第二の透明電極パターンの一例を示す説明図である。図５に示すように、第一の透明電極パターン３３は、パッド部分３３ａが接続部分３３ｂを介して第一の方向（Ｘ）に延在して形成されている。また、第二の透明電極パターン３４は、第一の透明電極パターン３３と絶縁層３５によって電気的に絶縁されており、第一の方向（Ｘ）に交差する方向（図５における第二の方向（Ｙ））に延在して形成された複数のパッド部分によって構成されている。ここで、第一の透明電極パターン３３を形成する場合、上記パッド部分３３ａと接続部分３３ｂとを一体として作製してもよいし、接続部分３３ｂのみを作製して、パッド部分３３ａと第二の透明電極パターン３４とを一体として作製（パターニング）してもよい。パッド部分３３ａと第二の透明電極パターン３４とを一体として作製（パターニング）する場合、図５に示すように接続部分３３ｂの一部とパッド部分３３ａの一部とが連結され、かつ、絶縁層３５によって第一の透明電極パターン３３と第二の透明電極パターン３４とが電気的に絶縁されるように各層が形成される。

[0295] 図３において、マスク層３２の前面板３１とは逆側の面側には導電性要素３６が設置されている。導電性要素３６は、第一の透明電極パターン３３及び第二の透明電極パターン３４の少なくとも一方に電気的に接続され、かつ、第一の透明電極パターン３３及び第二の透明電極パターン３４とは別の要素である。図３においては、導電性要素３６が第二の透明電極パターン３４に接続されている図が示されている。

[0296] また、図３においては、各構成要素の全てを覆うように透明保護層３７が設置されている。透明保護層３７は、各構成要素の一部のみを覆うように構成されていてもよい。絶縁層３５と透明保護層３７とは、同一材料であってもよいし、異なる材料であってもよい。

[0297] ＜静電容量型入力装置、及び、静電容量型入力装置を具備したタッチパネル

表示装置＞

本発明の製造方法によって得られる静電容量型入力装置、及び上記静電容量型入力装置を構成要素として備えたタッチパネル表示装置は、『最新タッチパネル技術』（２００９年７月６日発行（株）テクノタイムズ）、三谷雄二監修、“タッチパネルの技術と開発”、シーエムシー出版（２００４，１２）、ＦＰＤ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ ２００９ Ｆｏｒｕｍ Ｔ－１１講演テキストブック、Ｃｙｐｒｅｓｓ Ｓｅｍｉｃｏｎｄｕｃｔｏｒ Ｃｏｒｐｏｒａｔｉｏｎ アプリケーションノートＡＮ２２９２等に開示されている構成を適用することができる。

実施例

[0298] 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「％」は質量基準である。

[0299] 以下の実施例において、以下の符号はそれぞれ以下の化合物を表す。

ＭＡＴＨＦ：２－テトラヒドロフラニルメタクリレート（合成品）

ＯＸＥ－３０：メタクリル酸（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル（大阪有機化学工業（株）製）

ＨＥＭＡ：メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（和光純薬工業（株）製）

ＧＭＡ：グリシジルメタクリレート（和光純薬工業（株）製）

ＭＡＡ：メタクリル酸（和光純薬工業（株）製）

ＭＭＡ：メチルメタクリレート（和光純薬工業（株）製）

Ｓｔ：スチレン（和光純薬工業（株）製）

Ｖ－６０１：ジメチル ２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）（和光純薬工業（株）製）

ＰＧＭＥＡ：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

[0300] ＜ＭＡＴＨＦの合成＞

メタクリル酸（８６ｇ、１ｍｏｌ）を１５℃に冷却しておき、カンファースルホン酸（４．６ｇ，０．０２ｍｏｌ）添加した。その溶液に、２－ジヒドロフラン（７１ｇ、１ｍｏｌ、１．０当量）を滴下した。１時間撹拌した後に、飽和炭酸水素ナトリウム（５００ｍＬ）を加え、酢酸エチル（５００ｍＬ）で抽出し、硫酸マグネシウムで乾燥後、不溶物をろ過後４０℃以下で減圧濃縮し、残渣の黄色油状物を減圧蒸留して沸点（ｂｐ．）５４～５６℃／３．５ｍｍＨｇ留分のメタクリル酸テトラヒドロフラン－２－イル（ＭＡＴＨＦ）１２５ｇを無色油状物として得た（収率８０％）。

[0301] ＜分散液Ｄ１の調製＞

下記組成の分散液を調合し、これをジルコニアビーズ（０．０５ｍｍφ：ＹＴＺボール、（株）ニッカトー製）１，７００部と混合し、ウルトラアペックスミルＵＭＡ－０．１５（寿工業（株）製）を用いて、周速１２ｍ／ｍｉｎにて３時間分散を行った。ジルコニアビーズ（０．０５ｍｍφ）をろ別し、分散液Ｄ１を得た。

・二酸化チタン（石原産業（株）製、商品名：ＴＴＯ－５１（Ｃ）、平均一次粒径：１０～３０ｎｍ）：１８７．５部

・分散剤（ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１１（分散剤、ビックケミー・ジャパン（株）製、３０％ＰＧＭＥＡ溶液）：２２０．０部

・溶剤　ＰＧＭＥＡ（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）：３４２．５部

[0302] ＜分散液Ｄ２及びＤ３の調製＞

酸化チタン粒子及び分散剤をそれぞれ表１に記載のものに代えた以外は、分散液Ｄ１と同様にして調製し、分散液Ｄ２及びＤ３をそれぞれ得た。

[0303] ＜分散液Ｄ４の調製＞

ジルコニアビーズを０．１ｍｍφのものに代えた以外は、分散液Ｄ３と同様にして分散を行い、分散液Ｄ４を得た。

[0304]

[表1]

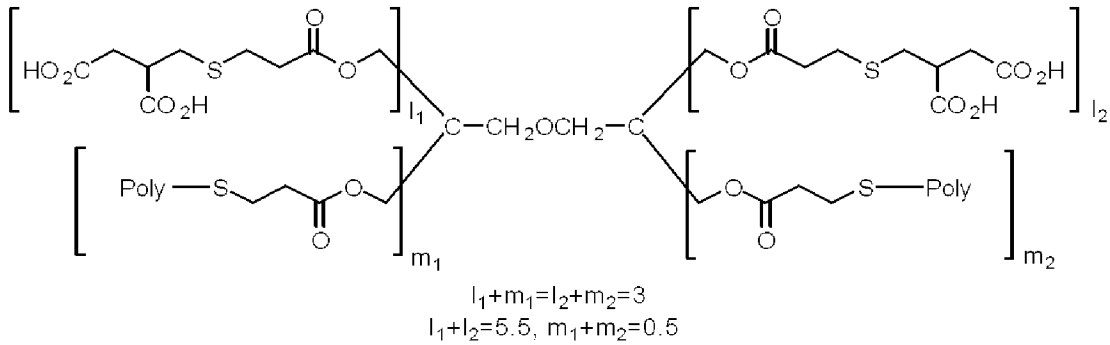
分散液	無機粒子	分散剤	ビーズ径
D1	TTO-51(C)	DISPERBYK-111の30%PGMEA溶液	0.05mm
D2	TTO-51(C)	化合物1の30%PGMEA溶液	0.05mm
D3	TTO-51(A)	化合物1の30%PGMEA溶液	0.05mm
D4	TTO-51(A)	化合物1の30%PGMEA溶液	0.1mm

[0305] なお、表１に記載の分散液に使用した前述した以外の略号は、以下に示す通りである。

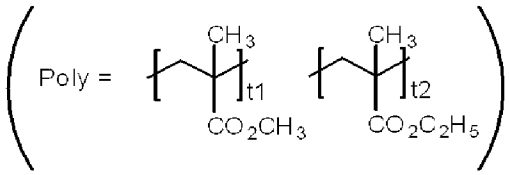
表１に記載の化合物１は、以下の化合物であり、Ｍｗ＝３，３００である。化合物１の式中の「l_1」、「l_2」、「m_1」及び「m_2」は、それぞれ平均置換数を表している。また、化合物１は特開２００７－２７７５１４号公報に記載された方法を参照し、合成した。

ＴＴＯ－５１（Ａ）：二酸化チタン、石原産業（株）製、平均一次粒径：１０～３０ｎｍ

[0306] [化51]



化合物1



[0307] ＜重合体Ｐ１の合成＞

メタクリル酸テトラヒドロフラン－２－イル（０．４０５モル当量）、

メタクリル酸２－ヒドロキシエチル（０．１２５モル当量）、

メタクリル酸（０．０９５モル当量）、

メタクリル酸（３－エチルオキセタン－３－イル）メチル（０．３７５モル当量）を合計で１００部、及び、

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）（１２０部）の混合溶液を窒素気流下、７０℃に加熱した。この混合溶液を撹拌しながら、ラジカル重合開始剤Ｖ－６０１（ジメチル　２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート））、和光純薬工業（株）製、１２．０部）及びＰＧＭＥＡ（８０部）の混合溶液を３．５時間かけて滴下した。滴下が終了してから、７０℃で２時間反応させることにより重合体Ｐ１のＰＧＭＥＡ溶液を得た。更にＰＧＭＥＡを添加して固形分濃度４０質量％に調整した。

得られた重合体Ｐ１のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）により測定した重量平均分子量（Ｍｗ）は、１５，０００であった。

[0308] ＜重合体Ｐ２及びＰ３の合成＞

モノマー組成を以下に変更した以外は、重合体Ｐ１と同様の方法により、重合体Ｐ２、Ｐ３のＰＧＭＥＡ溶液をそれぞれ得た。更にＰＧＭＥＡを添加して固形分濃度４０質量％に調整した。

得られた重合体Ｐ２のＧＰＣにより測定したＭｗは、１５，０００であり、得られた重合体Ｐ３のＧＰＣにより測定した重量平均分子量Ｍｗは、１５，０００であった。

[0309] [表2]

重合体	各構成単位								Mw
	種	モル比	種	モル比	種	モル比	種	モル比	
P1	MATHF	40.5	OXE-30	37.5	HEMA	12.5	MAA	9.5	15,000
P2	MATHF	66	MAA	13	MMA	21	－	－	15,000
P3	GMA	68	St	18	MAA	13	－	－	15,000

[0310] （実施例１）

＜感光性樹脂組成物の調製＞

下記組成にて、配合し混合して均一な溶液とした後、０．２μｍのポアサイズを有するポリエチレン製フィルターを用いてろ過して、実施例１の感光性樹脂組成物を調製した。

・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）：１２７．７部

・下記化合物（東洋化成工業（株）製、ＣＭＴＵ）の０．２％ＰＧＭＥＡ溶液：３０．０部

・重合体Ｐ１の３０％ＰＧＭＥＡ溶液：１９１．３部

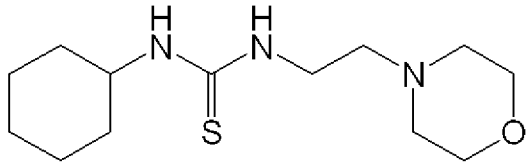
・光酸発生剤Ｂ－１（下記化合物）：６．０部

・下記ＥＰ－１：１５．０部

・パーフルオロアルキル基含有ノニオン界面活性剤（Ｆ－５５４、ＤＩＣ（株）製、２．０％ＰＧＭＥＡ溶液）：３０．０部

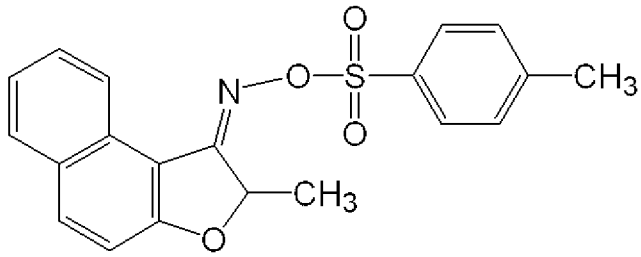
・分散液Ｄ１：６００．０部

[0311] [化52]



CMTU

[0312] [化53]



B-1

[0313] （実施例２～１１、及び、比較例１～４）

＜感光性樹脂組成物の調製＞

分散液、ポリマー、及び／又は、成分Ｂをそれぞれ表３に記載のものに代えた以外は、実施例１と同様にして調製し、実施例２～１１及び比較例１～４の感光性樹脂組成物をそれぞれ得た。

[0314] （実施例１２）

＜感光性樹脂組成物の調製＞

下記組成にて、配合し混合して均一な溶液とした後、０．２μｍのポアサイズを有するポリエチレン製フィルターを用いてろ過して、実施例１２の感光性樹脂組成物を調製した。

・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）：１０５．３部

・下記化合物（東洋化成工業（株）製、ＣＭＴＵ）の０．２％ＰＧＭＥＡ溶液：３０．０部

・重合体Ｐ１の３０％ＰＧＭＥＡ溶液：１９１．３部

・光酸発生剤Ｂ－１（下記化合物）：６．０部

・ＥＰ－８（ジエチレングリコールエチルメチルエーテル４０％溶液）：３７．５部

・パーフルオロアルキル基含有ノニオン界面活性剤（Ｆ－５５４、ＤＩＣ（株）製、２．０％ＰＧＭＥＡ溶液）：３０．０部

・分散液Ｄ１：６００．０部

[0315] －評価－

実施例１～１２及び比較例１～４で得られた感光性樹脂組成物を、以下に示す方法により、それぞれ評価した。評価結果をまとめて表３に示す。

[0316] ＜屈折率の評価＞

得られた感光性樹脂組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハ基板上に塗布し、８０℃で１２０秒乾燥することによって厚さ０．５μｍの膜を形成した。この基板を、超高圧水銀灯を用いて２００ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線で測定）で露光し、その後オーブンにて２３０℃で６０分加熱した。

エリプソメーターＶＵＶ－ＶＡＳＥ（ジェー・エー・ウーラム・ジャパン（株）製）を用いて、５８９ｎｍでの硬化膜の屈折率を測定した。屈折率は高いほうが好ましく、１．７０以上がより好ましい。

[0317] ＜黄着色の評価＞

得られた感光性樹脂組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハ基板上に塗布し、８０℃で１２０秒乾燥することによって厚さ２μｍの膜を形成した

。この基板を、超高圧水銀灯を用いて２００ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線で測定）で露光し、その後オーブンにて２３０℃で６０分加熱した。

得られた基板を目視で着色具合を官能評価した。評価基準は、以下の通りである。

１：着色がない、又は、ほとんど着色が見られない。

２：黄色の着色が若干見られた。

３：黄色の着色が見られた。

[0318] ＜ヘイズ（透明性）の評価＞

１００ｍｍ×１００ｍｍのガラス基板（商品名：ＸＧ、コーニング社製）上に、得られた感光性樹脂組成物をスピンコーターにて塗布し、８０℃のホットプレート上で１２０秒乾燥（プリベーク）した。次に、ｇｈｉ線高圧水銀灯露光機を用いて、エネルギー強度２０ｍＷ／ｃｍ^2、積算光量２００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて全面露光した。更に、塗布膜を２２０℃のオーブンで４５分加熱処理（ポストベーク）を施した。膜厚はポストベーク後で１μｍになるように最初の塗布膜厚を調整した。ポストベーク後のサンプルのヘイズを日本電色工業（株）製ＮＤＨ－５０００にて膜面を上にして、プラスチック製品試験方法（ＪＩＳ　Ｋ７１３６・ＪＩＳ　Ｋ７３６１・ＡＳＴＭ　Ｄ１００３）に準拠し、曇り度（ヘイズ値）を測定した。

なお、ヘイズ値とは、全光線透過光に対する拡散透過光の割合（％）で表される値を指す。ヘイズ値が小さいほど、透明性が高いことを表す。

１：ヘイズ値が０．５％未満であった。

２：ヘイズ値が０．５％以上１．０％未満であった。

３：ヘイズ値が１．０％以上３．０％未満であった。

４：ヘイズ値が３．０％以上５．０％未満であった。

５：ヘイズ値が５．０％以上であった。

[0319] ＜耐薬品性の評価＞

得られた感光性樹脂組成物を、スピナーを用いてシリコンウエハ基板上に塗布し、８０℃で１２０秒乾燥することによって厚さ２μｍの膜を形成した

。この基板を、超高圧水銀灯を用いて２００ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線で測定）で露光し、その後オーブンにて２３０℃で６０分加熱した。

得られた基板を２４℃のＰＧＭＥＡに８分間浸漬し、浸漬前後の膜厚変化を測定した。

１：膜厚変化が１％未満であった。

２：膜厚変化が１％以上３％未満であった。

３：膜厚変化が３％以上であった。

[0320] ＜ＩＴＯパターン視認性の評価＞

１００ｍｍ×１００ｍｍのガラス基板（商品名：ＸＧ、コーニング社製）上に、あらかじめＩＴＯのパターンを形成しておき、得られた感光性樹脂組成物を膜厚１．０μｍとなるようにスピンコーターにて塗布し、８０℃のホットプレート上で１２０秒乾燥（プリベーク）した。

次に、基板全面にｇｈｉ線高圧水銀灯露光機を用いて、エネルギー強度２０ｍＷ／ｃｍ^2、積算光量２００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて、露光した。

続いて２３０℃６０分加熱してＩＴＯパターン上に感光性組樹脂組成物の乾燥膜を設けた。得られた基板を明室内において肉眼で、傾斜をかけながら観察し、ＩＴＯパターン上に感光性樹脂組成物を設けなかった時と比較して、視認性の評価を行った。なお、評価基準は、ＩＴＯのパターンが見えにくいほどよい。１又は２が実用範囲である。

１：ＩＴＯのパターンがほぼ見えない。

２：ＩＴＯのパターンがうっすら見える。

３：ＩＴＯのパターンがはっきり見える。

[0321]

[表3]

	分散液	成分A	成分B	屈折率	黄着色	ヘイズ	耐薬品性	ITOパターン視認性
実施例1	D1	P1	EP-1	1.80	1	1	1	1
実施例2	D2	P1	EP-1	1.80	1	1	1	1
実施例3	D2	P1	EP-2	1.80	1	1	1	1
実施例4	D2	P1	EP-3	1.80	1	1	1	1
実施例5	D2	P1	EP-4	1.80	1	1	1	1
実施例6	D2	P1	EP-5	1.80	1	1	1	1
実施例7	D2	P2/P3＝1/1	EP-5	1.80	1	1	1	1
実施例8	D3	P2/P3＝1/1	EP-5	1.80	1	1	1	1
実施例9	D4	P2/P3＝1/1	EP-5	1.80	1	3	1	1
実施例10	D4	P2/P3＝1/1	EP-6	1.80	1	1	2	1
実施例11	D4	P2/P3＝1/1	EP-7	1.80	1	1	2	1
実施例12	D4	P2/P3＝1/1	EP-8	1.80	1	2	1	1
比較例1	D2	P1	なし	1.80	1	1	3	1
比較例2	D2	P1	EP-9	1.80	2	1	1	1
比較例3	D2	P1	EP-10	1.80	2	1	1	1
比較例4	D2	P1	EP-11	1.80	3	1	1	1

[0322] 表３に示すように、本発明の感光性樹脂組成物は、高屈折率で着色が少なく、耐薬品性も良好であり、また、ＩＴＯパターンの視認性も良好である。

なお、表３に記載のＥＰ－１～ＥＰ－８は、以下に示す化合物である。

ＥＰ－１：前述のＥＰ－１、ナガセケムテックス（株）製デナコール　ＥＸ－２１６Ｌ

ＥＰ－２：前述のＥＰ－２、ナガセケムテックス（株）製デナコール　ＥＸ－４１１Ｌ

ＥＰ－３：前述のＥＰ－３、ダイセル化学工業（株）製セロキサイド２０２１Ｐ

ＥＰ－４：前述のＥＰ－４、東亞合成（株）製ＯＸＴ－２２１

ＥＰ－５：前述のＥＰ－５、宇部興産（株）製ＥＴＥＲＮＡＣＯＬＬ　ＯＸＢＰ

ＥＰ－６：前述のＥＰ－６、ナガセケムテックス（株）製デナコール　ＥＸ－２１４Ｌ

ＥＰ－７：前述のＥＰ－７－１と前述のＥＰ－７－２との混合物、ナガセケムテックス（株）製デナコール　ＥＸ－３２１Ｌ

ＥＰ－８：ポリグリシジルメタクリレートの４０質量％ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（ＭＥＤＧ）溶液、下記に示す方法による合成品

ＥＰ－９：下記化合物、三菱化学（株）製ｊＥＲ－１５７

ＥＰ－１０：下記化合物、三菱化学（株）製ｊＥＲ－１００７

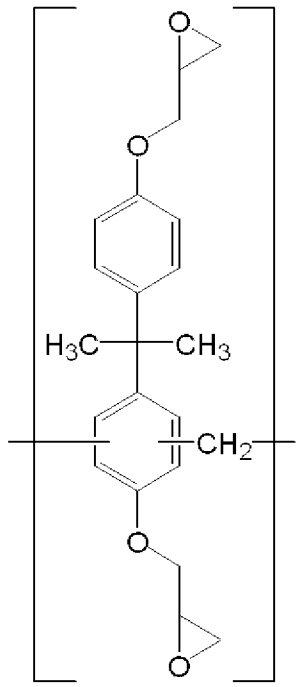
ＥＰ－１１：下記化合物、ＤＩＣ（株）製ＨＰ－４０３２Ｄ

[0323] ＜ＥＰ－８の合成＞

メタクリル酸グリシジルエーテル１００部、及び、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（ＭＥＤＧ）１２０部の混合溶液を窒素気流下、７０℃に加熱した。この混合溶液を撹拌しながら、ラジカル重合開始剤Ｖ－６０１（ジメチル　２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート））、和光純薬工業（株）製、２０．０部）及びＭＥＤＧ（８０部）の混合溶液を３．５時間かけて滴下した。滴下が終了してから、６０℃で２時間反応させることによりＥＰ－８のＭＥＤＧ溶液得た。更にＰＧＭＥＡを添加して固形分濃度４０質量％に調整した。得られたＥＰ－８のゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）により測定した重量平均分子量（Ｍｗ）は、５，０００であった。

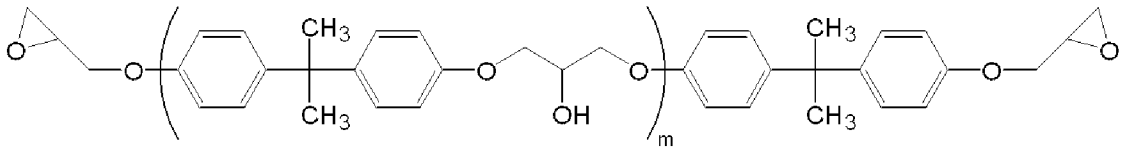
[0324]

[化54]

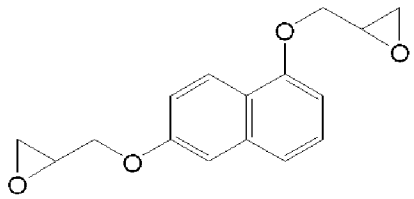


EP - 9

[0325] [化55]



EP - 10



EP - 11

[0326] （実施例１３）

特許第３３２１００３号公報の図１に記載のアクティブマトリクス型液晶表示装置において、層間絶縁膜として硬化膜１７を以下のようにして形成し、実施例１３の液晶表示装置を得た。すなわち、実施例１の感光性樹脂組成物を基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク（９０℃／１２０秒）した後、マスク上から高圧水銀灯を用いてｉ線（３６５ｎｍ）を４５ｍＪ／ｃｍ^2（エネルギー強度２０ｍＷ／ｃｍ^2）照射した後、アルカリ水溶液

にて現像してパターンを形成し、２３０℃／３０分間の加熱処理を行い、層間絶縁膜として硬化膜１７を形成した。

[0327] 得られた液晶表示装置に対して、駆動電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い液晶表示装置であることが分かった。

[0328] （実施例１４）

薄膜トランジスター（ＴＦＴ）を用いた有機ＥＬ表示装置を以下の方法で作製した（図２参照）。

ガラス基板６上にボトムゲート型のＴＦＴ１を形成し、このＴＦＴ１を覆う状態でSi_3N_4からなる絶縁膜３を形成した。次に、この絶縁膜３に、ここでは図示を省略したコンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してＴＦＴ１に接続される配線２（高さ１．０μｍ）を絶縁膜３上に形成した。この配線２は、ＴＦＴ１間、又は、後の工程で形成される有機ＥＬ素子とＴＦＴ１とを接続するためのものである。

[0329] 更に、配線２の形成による凹凸を平坦化するために、配線２による凹凸を埋め込む状態で絶縁膜３上へ平坦化膜４を形成した。絶縁膜３上への平坦化膜４の形成は、実施例１の感光性樹脂組成物を基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク（９０℃／１２０秒）した後、マスク上から高圧水銀灯を用いてｉ線（３６５ｎｍ）を４５ｍＪ／ｃｍ^2（エネルギー強度２０ｍＷ／ｃｍ^2）照射した後、アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、２３０℃／３０分間の加熱処理を行った。

感光性樹脂組成物を塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、焼成の後に得られた硬化膜には、しわやクラックの発生は認められなかった。更に、配線２の平均段差は５００ｎｍ、作製した平坦化膜４の膜厚は２，０００ｎｍであった。

[0330] 次に、得られた平坦化膜４上に、ボトムエミッション型の有機ＥＬ素子を形成した。まず、平坦化膜４上に、ＩＴＯからなる第一電極５を、コンタクトホール７を介して配線２に接続させて形成した。その後、レジストを塗布、プリベークし、所望のパターンのマスクを介して露光し、現像した。この

レジストパターンをマスクとして、ＩＴＯエッチャント用いたウエットエッチングによりパターン加工を行った。その後、レジスト剥離液（リムーバ１００、ＡＺエレクトロニックマテリアルズ社製）を用いて上記レジストパターンを５０℃で剥離した。こうして得られた第一電極５は、有機ＥＬ素子の陽極に相当する。

[0331] 次に、第一電極５の周縁を覆う形状の絶縁膜８を形成した。絶縁膜８には、実施例１の感光性樹脂組成物を用い、上記と同様の方法で絶縁膜８を形成した。この絶縁膜８を設けることによって、第一電極５とこの後の工程で形成する第二電極との間のショートを防止することができる。

[0332] 更に、真空蒸着装置内で所望のパターンマスクを介して、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層を順次蒸着して設けた。次いで、基板上方の全面にＡｌからなる第二電極を形成した。得られた上記基板を蒸着機から取り出し、封止用ガラス板と紫外線硬化型エポキシ樹脂を用いて貼り合わせることで封止した。

[0333] 以上のようにして、各有機ＥＬ素子にこれを駆動するためのＴＦＴ１が接続してなるアクティブマトリックス型の有機ＥＬ表示装置が得られた。駆動回路を介して電圧を印加したところ、良好な表示特性を示し、信頼性の高い有機ＥＬ表示装置であることが分かった。

[0334]（実施例１５）

以下に述べる方法により本発明の高屈折率の硬化性樹脂材料を用いてタッチパネル表示装置を作成した。

＜第一の透明電極パターンの形成＞

［透明電極層の形成］

あらかじめマスク層が形成された強化処理ガラス（３００ｍｍ×４００ｍｍ×０．７ｍｍ）の前面板を、真空チャンバー内に導入し、SnO_2含有率が１０質量％のＩＴＯターゲット（インジウム：錫＝９５：５（モル比））を用いて、ＤＣマグネトロンスパッタリング（条件：基材の温度２５０℃、アルゴン圧０．１３Ｐａ、酸素圧０．０１Ｐａ）により、厚さ４０ｎｍのＩＴ

Ｏ薄膜を形成し、透明電極層を形成した前面板を得た。ＩＴＯ薄膜の表面抵抗は８０Ω／□であった。

[0335] 次いで、市販のエッチングレジストをＩＴＯ上に塗布・乾燥し、エッチングレジスト層を形成した。露光マスク（透明電極パターンを有す石英露光マスク）面と上記エッチングレジスト層との間の距離を１００μｍに設定し、露光量５０ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線）でパターン露光したのち、専用の現像液で現像を行い、更に１３０℃３０分間のポストベーク処理を行って、透明電極層とエッチング用光硬化性樹脂層パターンとを形成した前面板を得た。

[0336] 透明電極層とエッチング用光硬化性樹脂層パターンとを形成した前面板を、ＩＴＯエッチャント（塩酸、塩化カリウム水溶液。液温３０℃）を入れたエッチング槽に浸漬し、１００秒処理し、エッチングレジスト層で覆われていない露出した領域の透明電極層を溶解除去し、エッチングレジスト層パターンのついた透明電極層パターン付の前面板を得た。

次に、エッチングレジスト層パターンのついた透明電極層パターン付の前面板を、専用のレジスト剥離液に浸漬し、エッチング用光硬化性樹脂層を除去し、マスク層と第一の透明電極パターンとを形成した前面板を得た。

[0337] ［絶縁層の形成］

マスク層と第一の透明電極パターンとを形成した前面板の上に、実施例１の感光性樹脂組成物を塗布・乾燥（膜厚１μｍ、９０℃１２０秒）し、感光性樹脂組成物層を得た。露光マスク（絶縁層用パターンを有す石英露光マスク）面と上記感光性樹脂組成物層との間の距離を３０μｍに設定し、露光量５０ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線）でパターン露光した。

次に、２．３８質量％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により２３℃で１５秒間浸液盛り法にて現像し、更に超純水で１０秒間リンスした。続いて２２０℃４５分のポストベーク処理を行って、マスク層、第一の透明電極パターン、絶縁層パターンを形成した前面板を得た。

[0338] ＜第二の透明電極パターンの形成＞

［透明電極層の形成］

上記第一の透明電極パターンの形成と同様にして、絶縁層パターンまで形成した前面板をＤＣマグネトロンスパッタリング処理し（条件：基材の温度５０℃、アルゴン圧０．１３Ｐａ、酸素圧０．０１Ｐａ）、厚さ８０ｎｍのＩＴＯ薄膜を形成し、透明電極層を形成した前面板を得た。ＩＴＯ薄膜の表面抵抗は１１０Ω／□であった。

第一の透明電極パターンの形成の形成と同様にして、市販のエッチングレジストを用いて、第一の透明電極パターン、実施例１の感光性樹脂組成物を用いて形成した絶縁層パターン、透明電極層、エッチングレジストパターンを形成した前面板を得た（ポストベーク処理；１３０℃３０分間）。

更に、第一の透明電極パターンの形成の形成と同様にして、エッチングし、エッチングレジスト層を除去することにより、マスク層、第一の透明電極パターン、実施例１の感光性樹脂組成物用いて形成した絶縁層パターン、第二の透明電極パターンを形成した前面板を得た。

[0339] ＜第一及び第二の透明電極パターンとは別の導電性要素の形成＞

上記第一、及び、第二の透明電極パターンの形成と同様にして、第一の透明電極パターン、実施例１の感光性樹脂組成物を用いて形成した絶縁層パターン、第二の透明電極パターンを形成した前面板をＤＣマグネトロンスパッタリング処理し、厚さ２００ｎｍのアルミニウム（ＡｌＩ）薄膜を形成した前面板を得た。

上記第一、及び、第二の透明電極パターンの形成と同様にして、市販のエッチングレジストを用いて、第一の透明電極パターン、実施例１の感光性樹脂組成物を用いて形成した絶縁層パターン、第二の透明電極パターン、エッチングレジストパターンを形成した前面板を得た。（ポストベーク処理；１３０℃３０分間）。

更に、第一の透明電極パターンの形成の形成と同様にして、エッチング（３０℃５０秒間）し、エッチングレジスト層を除去（４５℃２００秒間）することにより、マスク層、第一の透明電極パターン、実施例１の感光性樹脂組成物を用いて形成した絶縁層パターン、第二の透明電極パターン、第一及

び第二の透明電極パターンとは別の導電性要素を形成した前面板を得た。

[0340] ＜透明保護層の形成＞

絶縁層の形成と同様にして、上記第一及び第二の透明電極パターンとは別の導電性要素まで形成した前面板に、実施例１の硬化性樹脂組成物を塗布・乾燥（膜厚１μｍ、９０℃１２０秒）し、感光性樹脂組成物膜を得た。更に、露光マスクを介さずに露光量５０ｍＪ／ｃｍ^2（ｉ線）で前面露光し、現像、ポスト露光（１，０００ｍＪ／ｃｍ^2）、ポストベーク処理を行って、マスク層、第一の透明電極パターン、実施例１の感光性樹脂組成物を用いて形成した絶縁層パターン、第二の透明電極パターン、第一及び第二の透明電極パターンとは別の導電性要素の全てを覆うように実施例１の感光性樹脂組成物を用いて形成した絶縁層（透明保護層）を積層した前面板を得た。

[0341] ＜画像表示装置（タッチパネル）の作製＞

特開２００９－４７９３６号公報に記載の方法で製造した液晶表示素子に、先に製造した前面板を貼り合わせ、公知の方法で静電容量型入力装置を構成要素として備えた画像表示装置を作製した。

[0342] ＜前面板、及び、画像表示装置の評価＞

第一の透明電極パターン、第二の透明電極パターン、及び、これらとは別の導電性要素の、各々の導電性には問題がなく、一方で、第一の透明電極パターンと第二の透明電極パターンの間では絶縁性を有してあり、タッチパネルとして良好な表示特性が得られた。更に、第一及び第二の透明電極パターンは視認されにくく、表示特性に優れた画像表示装置が得られた。

符号の説明

[0343] １：ＴＦＴ（薄膜トランジスター）、２：配線、３：絶縁膜、４：平坦化膜、５：第一電極、６：ガラス基板、７：コンタクトホール、８：絶縁膜、１０：液晶表示装置、１２：バックライトユニット、１４，１５：ガラス基板、１６：ＴＦＴ、１７：硬化膜、１８：コンタクトホール、１９：ＩＴＯ透明電極、２０：液晶、２２：カラーフィルター、３０：静電容量型入力装置、３１：前面板、３２：マスク層、３３：第一の透明電極パターン、３３

ａ：パッド部分、３３ｂ：接続部分、３４：第二の透明電極パターン、３５：絶縁層、３６：導電性要素、３７：透明保護層、３８：開口部、Ｘ：第一の方向、Ｙ：第二の方向

請求の範囲

[請求項1] （成分Ａ）酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位を含む重合体、

（成分Ｂ）芳香族エーテル結合及びフェノール基を有さず、かつエポキシ基及び／又はオキセタニル基を有する化合物、

（成分Ｃ）金属酸化物粒子、

（成分Ｄ）光酸発生剤、並びに、

（成分Ｅ）溶剤、を含有することを特徴とする

感光性樹脂組成物。

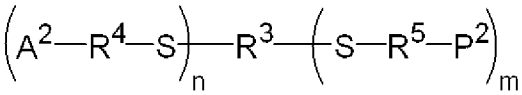
[請求項2] 成分Ｃが、酸化チタン粒子又は酸化ジルコニウム粒子である、請求項１に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] （成分Ｆ）分散剤を更に含有する、請求項１又は２に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 成分Ｆが、少なくとも１種の酸基を有する分散剤を含む、請求項３に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 成分Ｆが、下記式（Ｓ）で表され、少なくとも１種の酸基を有する分散剤を含む、請求項４に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



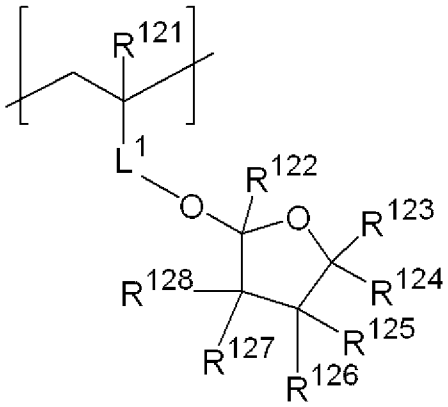
（Ｓ）

（式（Ｓ）中、R^3は（ｍ＋ｎ）価の連結基を表し、R^4及びR^5はそれぞれ独立に、単結合又は２価の連結基を表し、A^2は有機色素構造、複素環構造、酸基、塩基性窒素原子を有する基、ウレア基、ウレタン基、配位性酸素原子を有する基、炭素数４以上の炭化水素基、アルコキシシリル基、エポキシ基、イソシアネート基及び水酸基よりなる群から選択された部分構造を少なくとも１種含む１価の有機基を表し、ｎ個のA^2、R^4は、同一であっても、異なっていてもよく、ｍは０～８を表し、ｎは２～９を表し、ｍ＋ｎは３～１０であり、P^2は高分

子骨格を表し、ｍ個のＰ[2]、Ｒ[5]は、同一であっても、異なっていてもよい。）

[請求項6] 前記酸基が酸分解性基で保護された基を有する構成単位が、下記式で表される構成単位である、請求項１～５のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[化2]



（式中、Ｒ[121]は水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表し、Ｌ[1]はカルボニル基又はフェニレン基を表し、Ｒ[122]～Ｒ[128]はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表す。）

[請求項7] 成分Ｄが、オキシムスルホネート化合物である、請求項１～６のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 少なくとも工程（ａ）～（ｃ）をこの順に含むことを特徴とする硬化物の製造方法。

（ａ）請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程

（ｂ）塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程

（ｃ）溶剤が除去された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程

[請求項9] 少なくとも工程（１）～（５）をこの順に含むことを特徴とする樹脂パターン製造方法。

（１）請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する塗布工程

（２）塗布された樹脂組成物から溶剤を除去する溶剤除去工程

（３）溶剤が除去された樹脂組成物を活性光線によりパターン状に露光する露光工程

（４）露光された樹脂組成物を水性現像液により現像する現像工程

（５）現像された樹脂組成物を熱処理する熱処理工程

[請求項10] 請求項８に記載の硬化物の製造方法、又は、請求項９に記載の樹脂パターン製造方法により得られた硬化物。

[請求項11] 請求項１～７のいずれか１項に記載の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

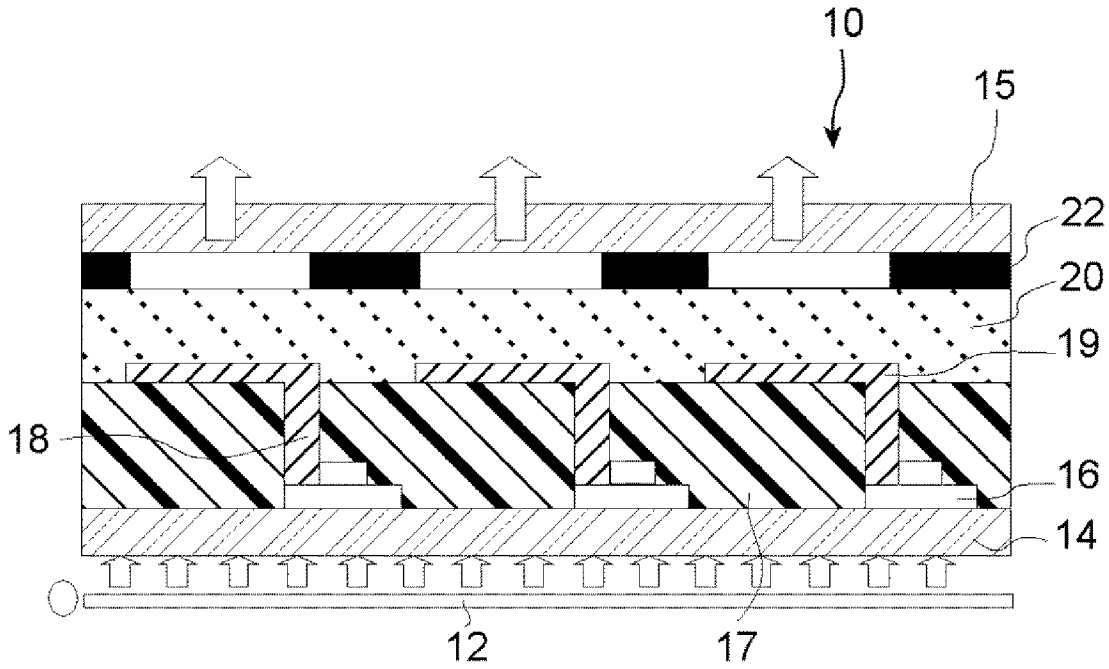
[請求項12] 層間絶縁膜である、請求項１１に記載の硬化膜。

[請求項13] 請求項１１又は１２に記載の硬化膜を有する液晶表示装置。

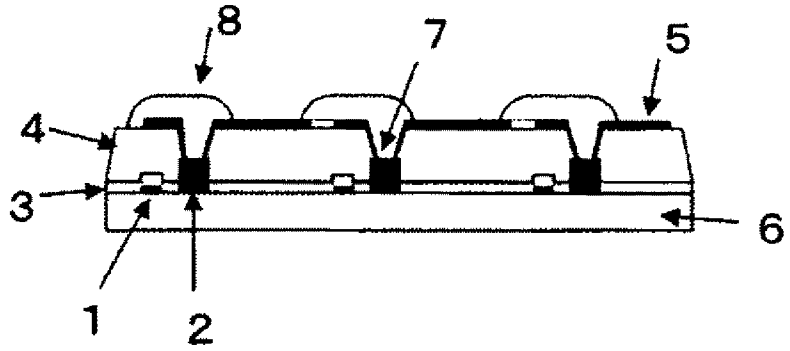
[請求項14] 請求項１１又は１２に記載の硬化膜を有する有機ＥＬ表示装置。

[請求項15] 請求項１１又は１２に記載の硬化膜を有するタッチパネル表示装置。

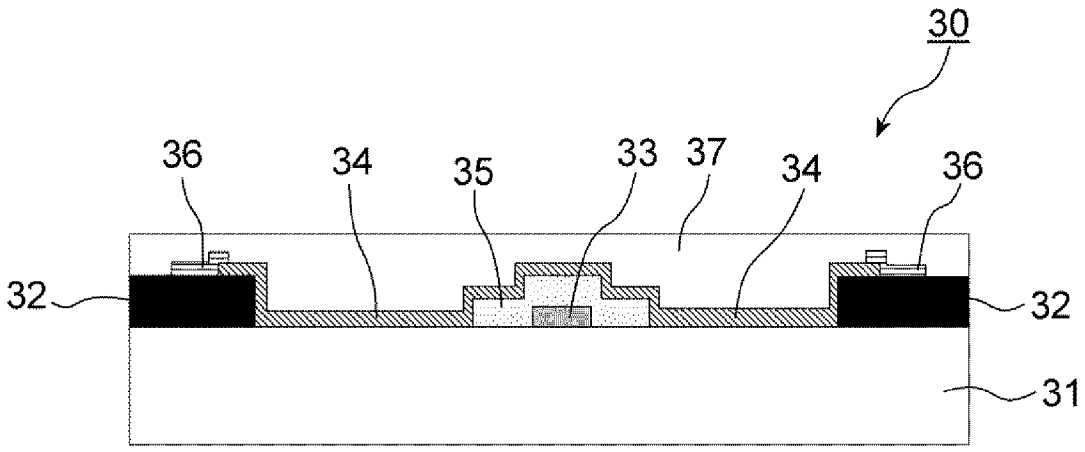
[図1]


10
15
22
20
19
18
16
14
12
17

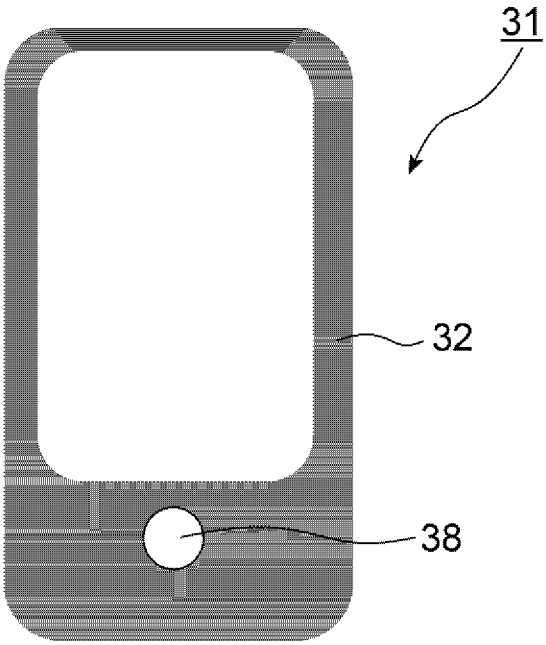
[図2]


8
7
5
4
3
6
1
2

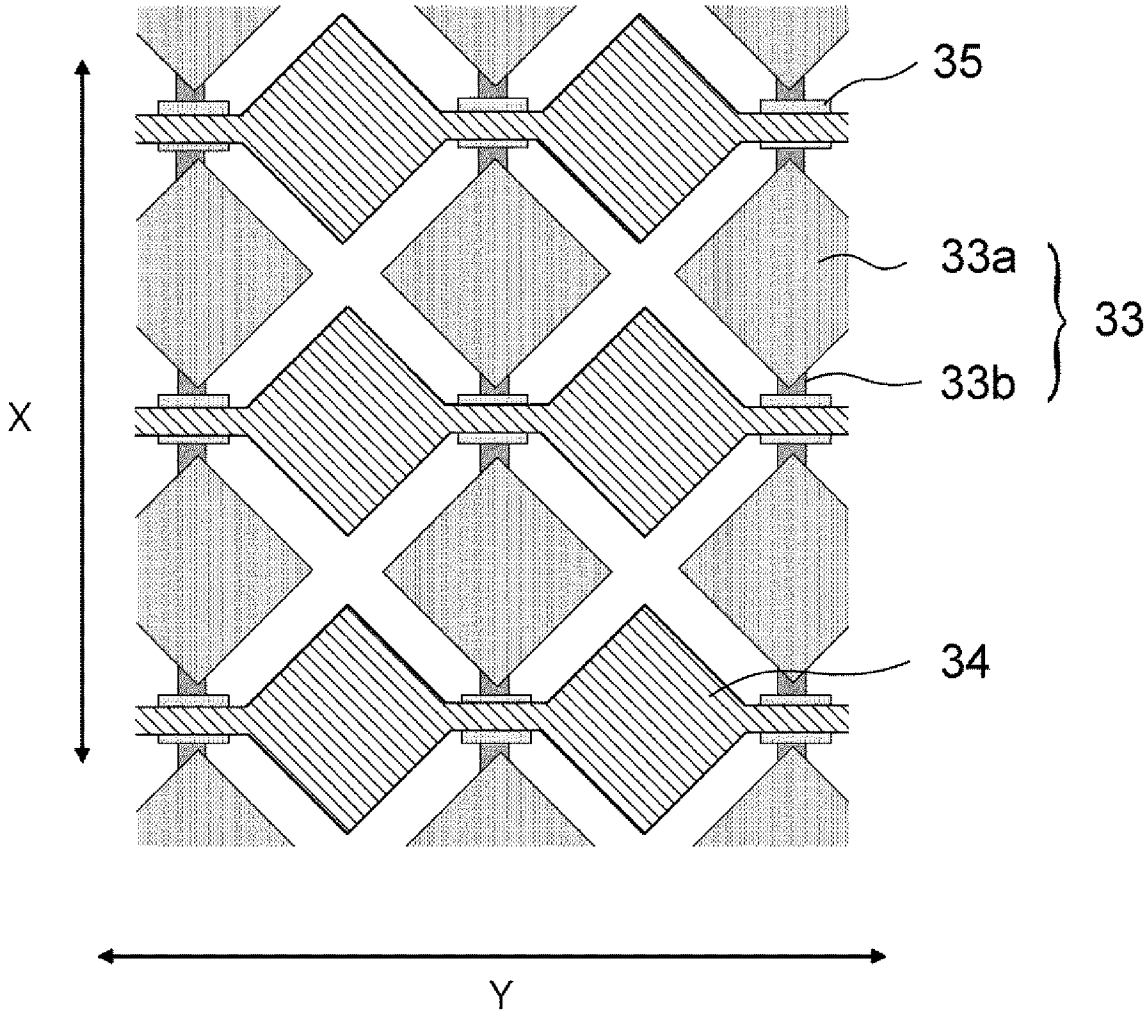
[図3]


30
36
34
35
33
37
34
36
32
32
31

[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/078767

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/039*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-248331 A (JSR Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text & WO 2011/135947 A1 & TW 201202738 A & CN 102870045 A & KR 10-2012-0140664 A	1-15
A	JP 2007-86761 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 05 April 2007 (05.04.2007), entire text & KR 10-2007-0024380 A & CN 1920667 A	1-15
A	JP 2005-292613 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 October 2005 (20.10.2005), entire text & US 2005/0233259 A1 & CN 1677233 A	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 December, 2013 (04.12.13)	17 December, 2013 (17.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/078767

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-195506 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 09 July 2003 (09.07.2003), entire text (Family: none)	1-15
A	JP 2007-277514 A (Fujifilm Corp.), 25 October 2007 (25.10.2007), entire text & JP 2013-79380 A & US 2010/0233595 A1 & EP 2006310 A2 & WO 2007/108367 A1 & CN 101405310 A & KR 10-2009-0007705 A	1-15
P,X	JP 2013-80192 A (Fujifilm Corp.), 02 May 2013 (02.05.2013), claims; paragraphs [0008], [0106], [0160] to [0192] (examples 1 to 30; comparative example 2) & CN 102759859 A & TW 201243501 A	1-4,6-15
P,A	JP 2012-226239 A (Fujifilm Corp.), 15 November 2012 (15.11.2012), entire text (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７８７６７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004, G03F7/039

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-248331 A (ＪＳＲ株式会社) 2011.12.08, 全文 & WO 2011/135947 A1 & TW 201202738 A & CN 102870045 A & KR 10-2012-0140664 A	1-15
A	JP 2007-86761 A (住友化学株式会社) 2007.04.05, 全文 & KR 10-2007-0024380 A & CN 1920667 A	1-15
A	JP 2005-292613 A (松下電器産業株式会社) 2005.10.20, 全文 & US 2005/0233259 A1 & CN 1677233 A	1-15

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０４．１２．２０１３	１７．１２．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｈ　３７０９
中村　博之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2003-195506 A (住友化学工業株式会社) 2003.07.09, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	JP 2007-277514 A (富士フイルム株式会社) 2007.10.25, 全文 & JP 2013-79380 A & US 2010/0233595 A1 & EP 2006310 A2 & WO 2007/108367 A1 & CN 101405310 A & KR 10-2009-0007705 A	1-15
P, X	JP 2013-80192 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.02, [特許請求の範囲], [0008], [0106], [0160]-[0192] (実施例 1-30, 比較例 2) & CN 102759859 A & TW 201243501 A	1-4, 6-15
P, A	JP 2012-226239 A (富士フイルム株式会社) 2012.11.15, 全文 (ファミリーなし)	1-15