

(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
2023年6月22日(22.06.2023)



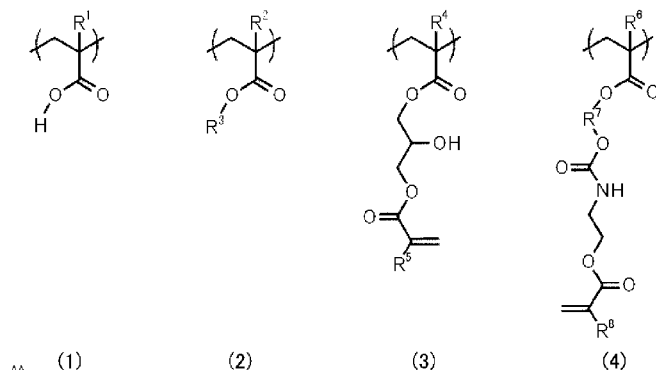
(10) 国際公開番号

WO 2023/113014 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/14 (2006.01) C08F 290/12 (2006.01)
C08F 212/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/046419
- (22) 国際出願日: 2022年12月16日(16.12.2022)
- (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 2021-205559 2021年12月17日(17.12.2021) JP
特願 2021-210015 2021年12月23日(23.12.2021) JP
- (71) 出願人: 東亜合成株式会社 (TOAGOSEI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058419 東京都港区西新橋一丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 望月 克信 (MOCHIDUKI Katsunobu); 〒4550026 愛知県名古屋市港区昭和町8番地 東亜合成株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 勝雅 (SUZUKI Katsumasa); 〒4560031 愛知県名古屋市熱田区神宮三丁目8番20号 NX熱田神宮ビル4階 あつた国際特許事務所 Aichi (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: ALKALI-SOLUBLE VINYL POLYMER, AND ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: アルカリ可溶性ビニル系重合体及びそれを含む活性エネルギー線硬化性組成物



AA (1) (2) (3) (4)
(R¹は、水素原子又はメチル基であり、R²は、水素原子又はメチル基であり、R³は、水素原子又は炭素原子数が1～40の炭化水素基であり、R⁴は、水素原子又はメチル基であり、R⁵は、水素原子又はメチル基であり、R⁶は、水素原子又はメチル基であり、R⁷は、炭素原子数が2～4の炭化水素基であり、R⁸は、水素原子又はメチル基である。)

AA (R1 is a hydrogen atom or a methyl group, R2 is a hydrogen atom or a methyl group, R3 is a hydrogen atom or a hydrocarbon group having 1-40 carbon atoms, R4 is a hydrogen atom or a methyl group, R5 is a hydrogen atom or a methyl group, R6 is a hydrogen atom or a methyl group, R7 is a hydrocarbon group having 2-4 carbon atoms, and R8 is a hydrogen atom or a methyl group.)

(57) Abstract: This alkali-soluble vinyl polymer contains structural units represented by general formula (1), structural units represented by general formula (2), and at least one type of structural units selected from among structural units represented by general formula (3) and structural units represented by general formula (4). The alkali-soluble vinyl polymer: has a (meth)acryloyl group in a side chain, and contains a carbon atom-carbon atom double bond at one terminal or both terminals of a molecular chain. The terminal double bond equivalent amount relating to carbon atom-carbon atom double

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

bonds is 0.01-0.80 meq/g, and the acid value is 30 mg KOH/g or more. [Chemical formula 1]

(57) 要約: 本発明のアルカリ可溶性ビニル系重合体は、一般式(1)で表される構造単位と、一般式(2)で表される構造単位と、一般式(3)で表される構造単位及び一般式(4)で表される構造単位から選ばれた少なくとも1種の構造単位とを含有し、側鎖に(メタ)アクリロイル基を有し、分子鎖の片末端又は両末端に、炭素原子-炭素原子二重結合を含み、炭素原子-炭素原子二重結合に係る末端二重結合当量が0.01~0.80 meq/gであり、酸価が30 mg KOH/g以上である。【化1】

明 細 書

発明の名称：

アルカリ可溶性ビニル系重合体及びそれを含む活性エネルギー線硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、活性エネルギー線照射により、破断強度に優れ、アルカリ現像後の基材への密着性に優れた硬化物を与え、未露光部のアルカリ溶解性に優れた活性エネルギー線硬化性組成物及び該組成物を与えるアルカリ可溶性ビニル系重合体に関する。

背景技術

[0002] 従来、紫外線、可視光線、電子線、X線等の活性エネルギー線を利用する活性エネルギー線硬化性組成物は、塗工等の作業性に優れ、硬化速度が高い等の性質を有することから、フォトリジスト、顔料分散レジスト、液晶表示装置用スペーサー、接着剤、コーティング剤、封止剤、賦形剤等として広く用いられている。このような用途の活性エネルギー線硬化性組成物の主成分として、アクリル系重合体が広く用いられている。アクリル系重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、例えば、以下の特許文献1～6に記載されている。

[0003] 特許文献1には、感光性フィルム、支持体付き感光性フィルム、プリント配線板、及び半導体装置への利用のための、(A-1)エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有し、主鎖のガラス転移温度が150℃以上である(メタ)アクリル共重合体、(A-2)エチレン性不飽和基及びカルボキシル基を含有し、主鎖のガラス転移温度が-20℃以下である(メタ)アクリル共重合体、(B)平均粒径が0.5μm以上2.5μm以下である無機充填材、(C)光重合開始剤、及び(D)エポキシ樹脂、を含有する感光性樹脂組成物であって、(A-1)成分及び(A-2)成分の重量平均分子量が、それぞれ30000以下であり、(B)成分の含有量が、感光性樹脂組成

物の固形分全体を100質量%とした場合、60質量%以上85質量%以下である感光性樹脂組成物が開示されている。

[0004] 特許文献2には、例えば、液晶表示装置用カラーフィルター基板、タッチパネル用センサー基板等における着色パターンの形成のための、少なくとも着色材、アクリル共重合体および有機溶剤を含有し、アクリル共重合体が、少なくとも、側鎖にエチレン性不飽和基を有する構造と、側鎖に3級アミノ基を有する構造および／または側鎖に4級アンモニウム塩を有する構造と、側鎖にカルボキシル基を有する構造と、芳香環を有する構造を有し、塩基価が5～70mmol/100g、かつ酸価が50～120mgKOH/g、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算重量平均分子量が、5,000～30,000であることを特徴とする着色材分散液が開示されている。

[0005] 特許文献3には、例えば、多層プリント配線板の製造に用いられる、(1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性のアクリル系重合体および／またはメタクリル系重合体、(2)C=C不飽和二重結合を1個以上有する重合性化合物、(3)前記重合性化合物(2)の紫外線重合開始剤、(4)紫外線重合の増感剤、(5)前記重合性化合物(2)の熱重合開始剤、(6)カルボキシル基を含有し粒径が1μm未満の微粒子状の架橋弾性重合体および(7)粒径が1～10μmの微粒子状物質からなる組成物であって、該組成物の硬化物は薬剤に不溶性であるが、該硬化物中の前記微粒子状物質(7)は前記薬剤に可溶性である絶縁用樹脂組成物が開示されている。

[0006] 特許文献4には、例えば、多層プリント配線板の層間絶縁材料として用いられる、(1)カルボキシル基を有するアルカリ可溶性のアクリル系重合体および／またはメタクリル系重合体、(2)C=C不飽和二重結合を1個以上有する重合性化合物、(3)平均粒径が5μm以下の微粒子状の架橋弾性重合体、並びに(4)加熱および／または活性エネルギー線の照射によって前記C=C不飽和二重結合の重合を開始させ得る重合開始剤を配合してなる絶縁材料用樹脂組成物が開示されている。

[0007] 特許文献5には、偏光子保護フィルム等として用いられる光学フィルムの形成のための、(A)成分：カルボキシル基又は水酸基と反応可能な官能基を側鎖に有する(メタ)アクリレート系重合体(a1)〔以下、「重合体(a1)」という〕と、カルボキシル基又は水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物であって数平均分子量180以上の化合物(a2)〔以下、「化合物(a2)」という〕との反応物である側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート系重合体、及び／又は、(B)成分：化合物(a2)とこれと共重合可能な単量体を共重合して得られるカルボキシル基又は水酸基を側鎖に有する(メタ)アクリレート系重合体(b1)とカルボキシル基又は水酸基と反応可能な官能基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物(b2)の反応物である側鎖に(メタ)アクリロイル基を有する(メタ)アクリレート系重合体を含む活性エネルギー線硬化型組成物が開示されている。

[0008] また、特許文献6には、例えば、接着剤、コーティング材、インキ、フィルムの成形材料等に用いられる、ガラス転移温度(T_g)が-30~-90℃の不飽和二重結合含有オリゴマー(a2)(以下、「不飽和オリゴマー(a2)」という)で変性された(メタ)アクリレート系重合体(A)(以下、「成分(A)」という)を含む活性エネルギー線硬化性組成物が開示されており、成分(A)として、反応性基を有しない(メタ)アクリレート系単量体(a1-1)に由来する構成単位と、エポキシ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基及びイソシアネート基等の反応性基を有する(メタ)アクリレート系単量体(a1-2)に由来する構成単位とを含む共重合体(a1)(以下、「共重合体(a1)」という)に、前記反応性基を介して、前記反応基に反応する基と、エチレン性不飽和基とを有する不飽和オリゴマー(a2)との反応物とすることができることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2018-165799

特許文献2：WO 13／175978

特許文献3：特開平10－182758

特許文献4：特開平10－147685

特許文献5：特開2014－115538

特許文献6：特開2021－105170

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 例えば、液晶表示素子又は有機EL素子を利用したタッチパネルディスプレイでは、基板の上に、発光素子及び封止層が、順次積層され、封止層には、必要により配線下地層を介して、コンタクトホールが設けられる。コンタクトホールのパターニングは、通常、紫外線等を用いた露光と、アルカリ現像とを含むフォトリソグラフィーにより行われている。このようなフォトリソグラフィーにおいては、封止層又は配線下地層のベースに対して優れた密着性を有し、破断強度及び残膜性に優れた硬化樹脂パターンの形成が望まれている。

[0011] 本発明の課題は、紫外線、可視光線、電子線、X線等の活性エネルギー線の照射により、破断強度に優れ、アルカリ現像後の基材への密着性及び残膜性に優れた硬化物（硬化膜）を与え、未露光部のアルカリ溶解性に優れた活性エネルギー線硬化性組成物及び該組成物を与えるアルカリ可溶性ビニル系重合体を提供することである。

課題を解決するための手段

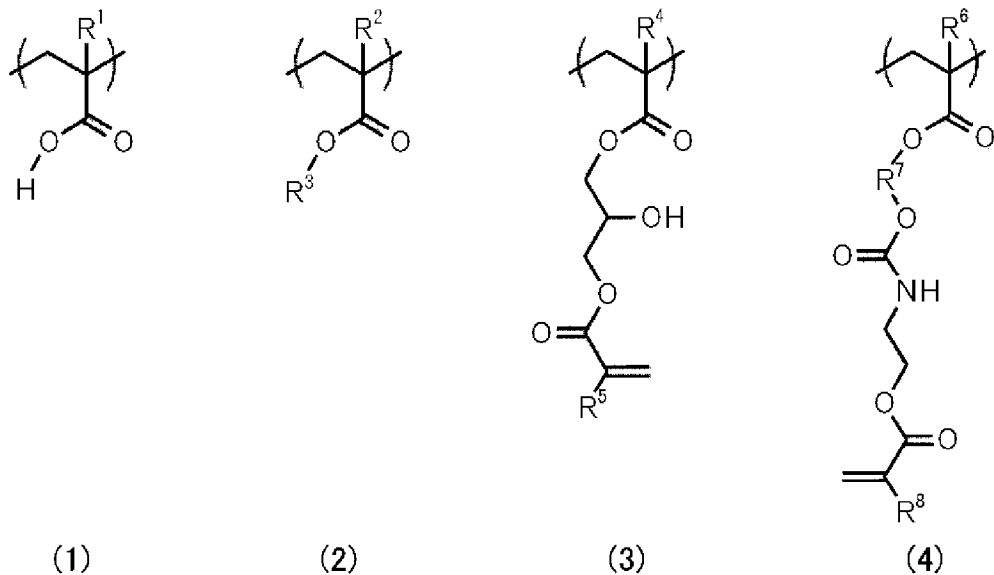
[0012] 本発明者は、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位と、（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位と、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有する構造単位とを必須構成単位として含み、分子鎖の片末端又は両末端に、炭素原子－炭素原子二重結合を含む骨格を有し、該骨格が、少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルに由来するものであり、末端二重結合当量が0.01～0.80 meq/gであり、酸価が30 mg KOH/g以上であるビニル系重合体を含有する組成物を用いると、上記課題が解決されたことを見い出

した。

[0013] 本発明は、以下に示される。

1. 下記一般式（1）で表される構造単位と、下記一般式（2）で表される構造単位と、下記一般式（3）で表される構造単位及び下記一般式（4）で表される構造単位から選ばれた少なくとも1種の構造単位とを含有し、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するアルカリ可溶性ビニル系重合体であって、

[化1]



（式中、 R^1 は、水素原子又はメチル基であり、 R^2 は、水素原子又はメチル基であり、 R^3 は、水素原子又は炭素原子数が1～40の炭化水素基であり、 R^4 は、水素原子又はメチル基であり、 R^5 は、水素原子又はメチル基であり、 R^6 は、水素原子又はメチル基であり、 R^7 は、炭素原子数が2～4の炭化水素基であり、 R^8 は、水素原子又はメチル基である。）

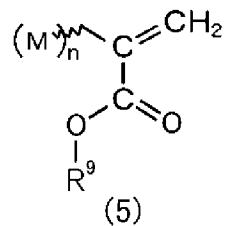
上記アルカリ可溶性ビニル系重合体は、分子鎖の片末端又は両末端に、炭素原子－炭素原子二重結合を含み、

上記炭素原子－炭素原子二重結合に係る末端二重結合当量が0.01～0.80 meq/gであり、酸価が30 mg KOH/g以上であるアルカリ可溶性ビニル系重合体。

2. 上記アルカリ可溶性ビニル系重合体が、下記一般式（5）で表される構

造を有する上記項 1 に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

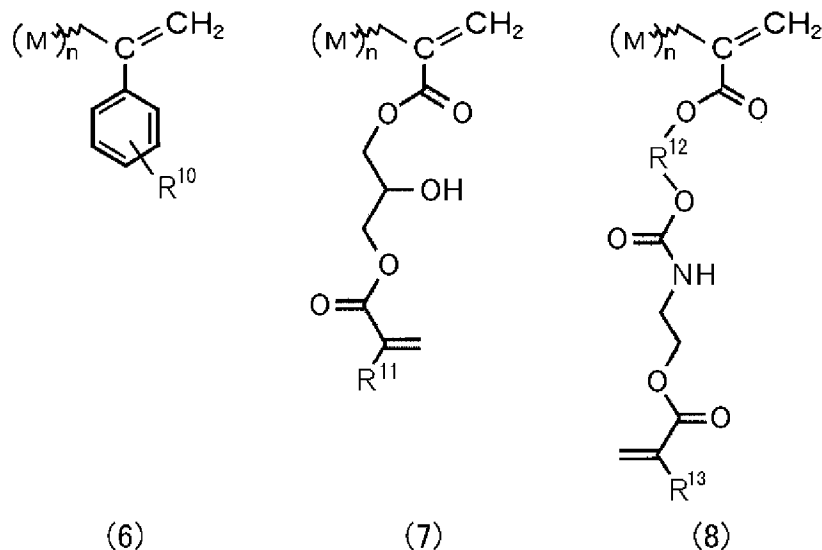
[化2]



(式中、 R^9 は、水素原子又は炭素原子数が 1 ～ 40 の炭化水素基であり、M は、単量体に由来する構造単位である。)

3. 上記アルカリ可溶性ビニル系重合体が、更に、下記一般式 (6) ～ (8) で表される構造から選ばれた少なくとも 1 種の構造を有する上記項 2 に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

[化3]



(式中、 R^{10} は、水素原子又はメチル基であり、 R^{11} は、水素原子又はメチル基であり、 R^{12} は、炭素原子数が 2 ～ 4 の炭化水素基であり、 R^{13} は、水素原子又はメチル基であり、M は、単量体に由来する構造単位である。)

4. 上記一般式 (2) で表される上記構造単位が、 R^2 が水素原子であり、 R^3 が、炭素原子数が 4 ～ 18 の炭化水素基であるアクリル酸アルキルに由来する構造単位を含む上記項 1 から 3 のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビ

ニル系重合体。

5. 更に、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する上記項1から4のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

6. ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量が1,000～10,000である上記項1から5のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

7. 上記アルカリ可溶性ビニル系重合体の膜に対して、23℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を接触させた際のアルカリ溶解速度が40nm/秒以上である上記項1から6のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

8. 上記項1から7のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

9. 更に、光重合開始剤を含有する上記項8に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

[0014] 本明細書において、「(メタ)アクリレート」は、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。また、「(メタ)アクリロイル」とは、アクリロイル及び／又はメタクリロイルを意味する。更に、「(メタ)アクリル」は、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

また、本明細書において、「重量平均分子量(Mw)」及び「数平均分子量(Mn)」は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)による標準ポリスチレン換算値である。

発明の効果

[0015] 本発明のアルカリ可溶性ビニル系重合体は、一般式(1)で表される構造単位を含み、酸価が30mg KOH/g以上であるため、アルカリ溶解性に優れる。

本発明のアルカリ可溶性ビニル系重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物を用いて形成された皮膜(未硬化膜)に、活性エネルギー線を照射すると、露光部ではアルカリ可溶性ビニル系重合体が架橋するため、破断強

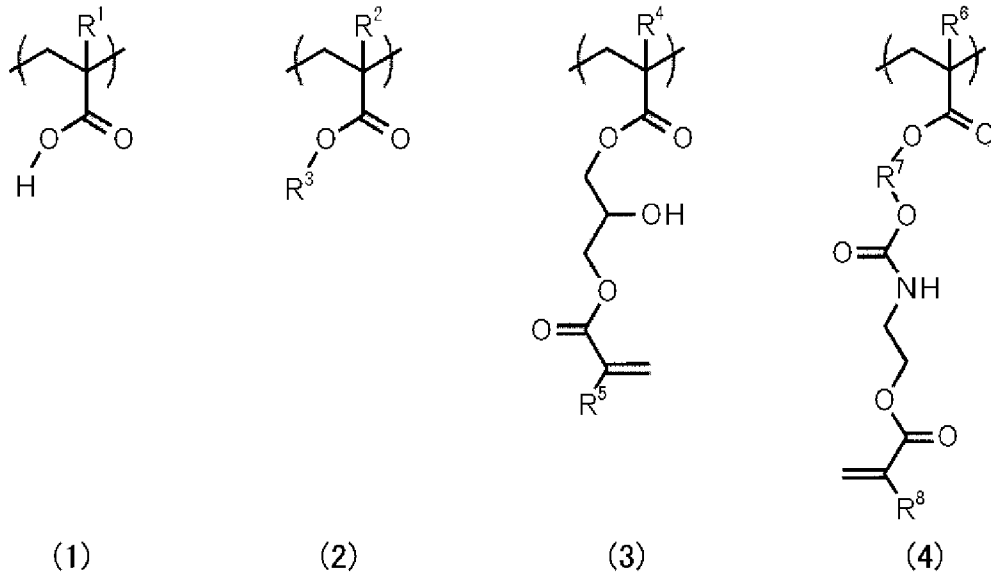
度に優れ、アルカリ現像後の基材への密着性及び残膜性に優れた硬化膜を得ることができる。また、上記皮膜（未硬化膜）における未露光部のアルカリ可溶性ビニル系重合体は架橋していないため、未露光部はアルカリ現像により効率よく除去される。従って、活性エネルギー線を利用したパターン形成を好適に行うことができる。このような特性を生かして、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、液晶、有機EL等の表示装置における、層間絶縁膜、平坦化膜、表面保護膜、スペーサー、カラーフィルターの着色層に用いられるカラーレジスト、ブラックマトリックス等の画素形成材料、タッチパネルの電極周辺に配される、コンタクトホールを有するパターン化された硬化樹脂層の形成材料；半導体におけるフレキシブルプリント基板の配線間を絶縁する材料、層間絶縁膜形成材料、平坦化膜、フォトリジスト、ソルダーレジスト、エッチングレジスト等のパターン形成材料等として好適である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明は、アルカリ可溶性ビニル系重合体（以下、単に「ビニル系重合体」ということがある）及び該ビニル系重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物である。

本発明のビニル系重合体は、下記一般式（１）で表される構造単位（以下、「構造単位（a 1）」という）と、下記一般式（２）で表される構造単位（以下、「構造単位（a 2）」という）と、下記一般式（３）で表される構造単位（以下、「構造単位（a 3-1）」という）及び下記一般式（４）で表される構造単位（以下、「構造単位（a 3-2）」という）から選ばれた少なくとも１種の構造単位（以下、「構造単位（a 3）」という）とを含有し、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有し、

[化4]



(式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、R²は、水素原子又はメチル基であり、R³は、水素原子又は炭素原子数が1～40の炭化水素基であり、R⁴は、水素原子又はメチル基であり、R⁵は、水素原子又はメチル基であり、R⁶は、水素原子又はメチル基であり、R⁷は、炭素原子数が2～4の炭化水素基であり、R⁸は、水素原子又はメチル基である。)

分子鎖の片末端又は両末端に、炭素原子－炭素原子二重結合を含み、

上記炭素原子－炭素原子二重結合に係る末端二重結合当量が0.01～0.80 meq/gであり、酸価が30 mg KOH/g以上である。

[0017] 上記構造単位 (a 1) は、アルカリ可溶性を付与する構造単位である。この構造単位 (a 1) は、上記一般式 (1) におけるR¹が水素原子又はメチル基であることから、アクリル酸又はメタクリル酸に由来する構造単位である。本発明のビニル系重合体は、アクリル酸に由来する構造単位及びメタクリル酸に由来する構造単位の両方を含んでもよいが、アクリル酸に由来する構造単位を含むことが好ましい。

また、構造単位 (a 1) を含む本発明のビニル系重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させると、得られる硬化物の耐水性及び耐アルカリ性が得られ、フォトリソグラフィーによるパターン形成が容易となる。

[0018] 本発明のビニル系重合体において、アルカリ可溶性の観点から、上記構造単位（a 1）の含有割合の下限は、本発明のビニル系重合体を構成する全ての構造単位の含有割合の合計を100質量%とした場合に、好ましくは3質量%、より好ましくは5質量%である。但し、上限は、好ましくは40質量%、より好ましくは30質量%、更に好ましくは25質量%である。

[0019] 上記構造単位（a 2）は、（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位である。本発明のビニル系重合体に含まれる構造単位（a 2）は、1種のみ又は2種以上とすることができる。

本発明のビニル系重合体が上記構造単位（a 2）を含むため、このビニル系重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の基材、配線等に対する密着性に優れ、更に、該組成物を硬化させた際に硬化物の破断強度（特に、柔軟性）に優れる。

[0020] 上記（メタ）アクリル酸アルキルは、エステル部のアルキル基の炭素原子数が1～40である（メタ）アクリル酸アルキルであり、このアルキル基は、直鎖状又は分岐状アルキル基であっても、環状アルキル基であってもよい。

直鎖状又は分岐状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルとしては、例えば、（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sec-ブチル、（メタ）アクリル酸tert-ブチル、（メタ）アクリル酸n-ペンチル、（メタ）アクリル酸n-ヘキシル、（メタ）アクリル酸n-ヘプチル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸n-ノニル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ウンデシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸トリデシル、（メタ）アクリル酸テトラデシル、（メタ）アクリル酸ペンタデシル、（メタ）アクリル酸ヘキサデシル、（メタ）アクリル酸ヘプタデシル、（メタ）アクリル酸ステ

アリル、（メタ）アクリル酸ノナデシル、（メタ）アクリル酸エイコシル、（メタ）アクリル酸ヘンイコシル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸テトラコシル、（メタ）アクリル酸ヘキサコシル、（メタ）アクリル酸オクタコシル、（メタ）アクリル酸トリアコンチル、（メタ）アクリル酸ドトリアコンチル、（メタ）アクリル酸テトラトリアコンチル、（メタ）アクリル酸ヘキサトリアコンチル、（メタ）アクリル酸オクタトリアコンチル、（メタ）アクリル酸テトラコンチル、（メタ）アクリル酸イソデシル、（メタ）アクリル酸イソウンデシル、（メタ）アクリル酸イソラウリル、（メタ）アクリル酸イソトリデシル、（メタ）アクリル酸イソテトラデシル、（メタ）アクリル酸イソペンタデシル、（メタ）アクリル酸イソヘキサデシル、（メタ）アクリル酸イソヘプタデシル、（メタ）アクリル酸イソステアリル、（メタ）アクリル酸イソノナデシル、（メタ）アクリル酸イソエイコシル、（メタ）アクリル酸イソヘンイコシル、（メタ）アクリル酸イソベヘニル、（メタ）アクリル酸イソテトラコシル、（メタ）アクリル酸イソヘキサコシル、（メタ）アクリル酸イソオクタコシル、（メタ）アクリル酸イソトリアコンチル、（メタ）アクリル酸イソドトリアコンチル、（メタ）アクリル酸イソテトラトリアコンチル、（メタ）アクリル酸イソヘキサトリアコンチル、（メタ）アクリル酸イソオクタトリアコンチル、（メタ）アクリル酸イソテトラコンチル等が挙げられる。

環状アルキル基を有する（メタ）アクリル酸アルキルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸イソボニル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル、（メタ）アクリル酸ジシクロペンタニル等が挙げられる。

[0021] 上記構造単位（a 2）は、上記一般式（2）において R^2 が水素原子であり、 R^3 が炭化水素基であるアクリル酸アルキルに由来する構造単位を含むことが好ましい。また、構造単位（a 2）における R^3 の炭素原子数は、好ましくは2～40、より好ましくは4～18である。

[0022] 本発明のビニル系重合体において、上記構造単位（a 2）の含有割合の下

限は、本発明のビニル系重合体を構成する全ての構造単位の含有割合の合計を100質量%とした場合に、好ましくは5質量%、より好ましくは10質量%である。但し、上限は、好ましくは70質量%、より好ましくは60質量%、更に好ましくは50質量%である。

[0023] 本発明のビニル系重合体において、上記構造単位(a1)及び(a2)の合計量の含有割合は、本発明のビニル系重合体を構成する全ての構造単位の含有割合の合計を100質量%とした場合に、好ましくは8~72質量%であり、より好ましくは10~65質量%、更に好ましくは15.0~60質量%である。

[0024] 上記構造単位(a3)は、上記一般式(3)で表される構造単位(a3-1)及び上記一般式(4)で表される構造単位(a3-2)から選ばれた少なくとも1種の構造単位である。本発明のビニル系重合体に含まれる構造単位(a3)は、1種のみ又は2種以上とすることができる。

[0025] 上記一般式(3)において、 R^4 は、水素原子又はメチル基であり、 R^5 は、水素原子又はメチル基である。

また、上記一般式(4)において、 R^6 は、水素原子又はメチル基であり、 R^7 は、炭素原子数が2~4の炭化水素基であり、 R^8 は、水素原子又はメチル基である。 R^7 は、エチレン基が好ましい。

[0026] 本発明のビニル系重合体において、上記構造単位(a3)の含有割合は、このビニル系重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物の基材、配線等に対する密着性に優れ、活性エネルギー線による組成物の硬化性に優れることから、本発明のビニル系重合体を構成する全ての構造単位の含有割合の合計を100質量%とした場合に、好ましくは3~65質量%であり、より好ましくは5~50質量%、更に好ましくは10~45質量%である。

[0027] 本発明のビニル系重合体は、上記の構造単位(a1)、(a2)及び(a3)に加えて、更に、他の構造単位(以下、「構造単位(a4)」という)を含有することができる。この構造単位(a4)は、例えば、芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、(メタ)アクリル酸を除くカルボキシ基含

有ビニル化合物、脂環式炭化水素基を含むエステル部分を有する（メタ）アクリル酸アルキル、芳香族炭化水素基を含むエステル部分を有する（メタ）アクリル酸芳香族エステル、ヒドロキシ基含有ビニル化合物、アミノ基含有ビニル化合物、不飽和酸無水物、マレイミド系化合物、アルコキシアルキル基を含むエステル部分を有する（メタ）アクリル酸アルキル、ハロゲン含有ビニル化合物、ビニルシラン化合物、ビニルエステル化合物、ビニルエーテル化合物等から選ばれた少なくとも1種の単量体に由来するものとすることができる。

[0028] 芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、エチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン、ビニルトルエン、ビニルキシレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

[0029] カルボキシ基含有ビニル化合物としては、エタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、マレイン酸モノエステル、フマル酸モノエステル、イタコン酸モノエステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、（メタ）アクリル酸、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノアクリレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルサクシネート、（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレート、（メタ）アクリロイルオキシエチルー2-ヒドロキシエチルフタレート、 β -カルボキシエチルアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートの無水フタル酸付加物、ペンタエリスリトールトリアクリレートの無水コハク酸付加物、ジペンタエリスリトールトリアクリレートの無水コハク酸付加物、ジペンタエリスリトールトリアクリレートの無水フタル酸付加物、（メタ）アクリル酸の ϵ -カプロラクトン変性物、（メタ）アクリル酸カルボキシエチル等が挙げられる。

[0030] ハロゲン含有ビニル化合物としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ

化ビニル、フッ化ビニリデン等が挙げられる。

ビニルシラン化合物としては、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、メチルジメトキシビニルシラン、メチルジエトキシビニルシラン、ジメチルメトキシシラン等が挙げられる。

ビニルエステル化合物としては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

ビニルエーテル化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等が挙げられる。

[0031] 上記構造単位 (a 4) は、活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させた際に硬化物の耐水性及び耐アルカリ性が得られることから、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位 (以下、「構造単位 (a 4-1)」という) を含むことが好ましく、この構造単位 (a 4-1) は、スチレン又は α -メチルスチレンに由来する構造単位であることが好ましい。また、上記構造単位 (a 4) は、基材との接着性をより高める観点から、シアン化ビニル化合物に由来する構造単位を含むことが好ましく、この構造単位は、アクリロニトリルに由来する構造単位とすることができる。

[0032] 本発明のビニル系重合体が上記構造単位 (a 4) を含有する場合、この構造単位 (a 4) の含有割合の上限は、本発明のビニル系重合体を構成する全ての構造単位の含有割合の合計を 100 質量%とした場合に、好ましくは 82 質量%であり、より好ましくは 75 質量%、更に好ましくは 70 質量%である。また、下限は、特に限定されないが、好ましくは 20 質量%であり、より好ましくは 25 質量%、更に好ましくは 35 質量%である。

上記構造単位 (a 4-1) の含有割合は、活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させた際に硬化物の耐水性及び耐アルカリ性が得られることから、本発明のビニル系重合体を構成する全ての構造単位の含有割合の合計を 100 質量%とした場合に、好ましくは 3~65 質量%であり、より好ましくは 5~50 質量%、更に好ましくは 10~45 質量%である。尚、上記構造単位

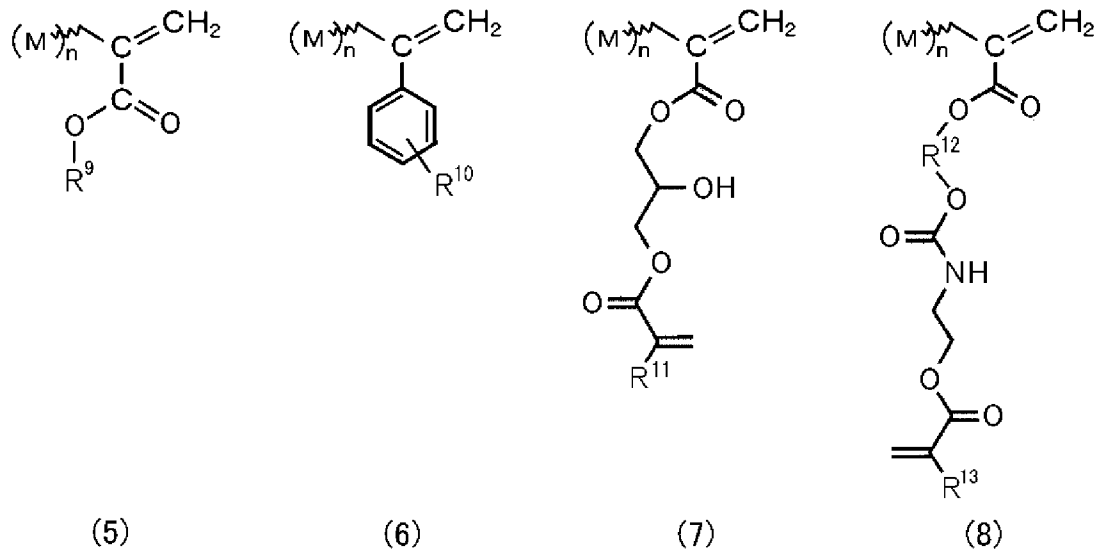
(a 4)のうち、構造単位(a 4-1)以外の構造単位(以下、「構造単位(a 4-2)」という)の含有割合の上限は、本発明のビニル系重合体を構成する全ての構造単位の含有割合の合計を100質量%とした場合に、好ましくは30質量%であり、より好ましくは15質量%、更に好ましくは5質量%である。

[0033] 本発明のビニル系重合体は、上記のように、分子鎖の片末端又は両末端に、炭素原子-炭素原子二重結合を含む構造を有する。

炭素原子-炭素原子二重結合を含むビニル系重合体の構造は、下記一般式(5)～(8)で表されるが、これらのうち、一般式(5)で表されるビニル系重合体が好ましい。また、本発明のビニル系重合体は、一般式(5)における「(M)_n-」部分を除く炭素原子-炭素原子二重結合(>C=CH₂)を含む骨格(R⁹は互いに同一でも異なってもよい)を、片末端又は両末端に有するものが好ましい。

尚、一般式(6)～(8)は、片末端に炭素原子-炭素原子二重結合を含む骨格を有するビニル系重合体を示すが、これらの場合の本発明のビニル系重合体は、片末端に、一般式(5)における「(M)_n-」部分を除く炭素原子-炭素原子二重結合を含む骨格を有し、他端に、一般式(6)、(7)又は(8)における「(M)_n-」部分を除く炭素原子-炭素原子二重結合を含む骨格を有するビニル系重合体である。

[化6]



(式中、 R^9 は、水素原子又は炭素原子数が1～40の炭化水素基であり、 R^{10} は、水素原子又はメチル基であり、 R^{11} は、水素原子又はメチル基であり、 R^{12} は、炭素原子数が2～4の炭化水素基であり、 R^{13} は、水素原子又はメチル基であり、Mは、単量体に由来する構造単位である。)

[0034] 本発明において、好ましいビニル系重合体としては、以下の構成を有するものが挙げられる。

(A1) 片末端のみに、一般式(5)における「 $(M)_n-$ 」部分を除く炭素原子—炭素原子二重結合を含む骨格を有するビニル系重合体

(A2) 両端に、一般式(5)における「 $(M)_n-$ 」部分を除く炭素原子—炭素原子二重結合を含む骨格(R^9 は互いに同一でも異なってもよい)を有するビニル系重合体

(A3) 片末端に、一般式(5)における「 $(M)_n-$ 」部分を除く炭素原子—炭素原子二重結合を含む骨格を有し、他端に、一般式(6)における「 $(M)_n-$ 」部分を除く炭素原子—炭素原子二重結合を含む骨格を有するビニル系重合体

(A4) 片末端に、一般式(5)における「 $(M)_n-$ 」部分を除く炭素原子—炭素原子二重結合を含む骨格を有し、他端に、一般式(7)における「 $(M)_n-$ 」部分を除く炭素原子—炭素原子二重結合を含む骨格を有するビニル

系重合体

(A5) 片末端に、一般式(5)で表される、「(M)_n」部分を除く炭素原子-炭素原子二重結合を含む骨格を有し、他端に、一般式(8)で表される、「(M)_n」部分を除く炭素原子-炭素原子二重結合を含む骨格を有するビニル系重合体

[0035] 本発明において、ビニル系重合体の片末端又は両末端に有する、炭素原子-炭素原子二重結合に係る末端二重結合当量は、1分子当たり、0.01～0.80 meq/gであり、好ましくは0.10～0.50 meq/gである。

[0036] 本発明のビニル系重合体の酸価は、フォトリソグラフィーによるパターン形成を容易に行うために、30 mg KOH/g以上であり、好ましくは35 mg KOH/g以上、より好ましくは40 mg KOH/g以上である。尚、上限は、通常、300 mg KOH/gであり、好ましくは150 mg KOH/gである。酸価を30 mg KOH/g以上とすることにより、現像液浸透性が高くなり、現像ラチチュード（現像液のpH及び温度並びに現像時間に対する許容性）が向上する傾向にあり、酸価を300 mg KOH/g以下とすることにより、残膜性に優れたより適切なパターンを得ることが可能になる。

[0037] 本発明において、ビニル系重合体の側鎖に含まれる（メタ）アクリロイル基の数は、活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させた際に硬化物の柔軟性、基材への密着性、引張物性及び残膜性が得られることから、1分子当たり、好ましくは1～20、より好ましくは2～10である。尚、本発明のビニル系重合体1分子当たりの（メタ）アクリロイル基の平均個数は、好ましくは1.0～2.0、より好ましくは2.0～1.0である。この（メタ）アクリロイル基の平均個数が少なすぎると硬化性が不良となり、アルカリ現像時の残膜性が悪くなって所望のパターンを得ることができない。

[0038] 本発明のビニル系重合体の数平均分子量（M_n）は、フォトリソグラフィーによるパターン形成が容易であることから、好ましくは1,000～10

、 000 であり、より好ましくは 2, 000 ~ 8, 500、特に好ましくは 2, 500 ~ 6, 000 である。ビニル系重合体の数平均分子量が 1, 000 以上であると、露光後の硬化物中の未硬化成分に起因するアウトガスを低減でき、また、形成されたパターン形状においてアンダーカットが生じにくくなる。一方、数平均分子量が 10, 000 を超えると、多官能（メタ）アクリレートや光重合開始剤との相溶性が低下しやすくなる。尚、本発明のビニル系重合体の重量平均分子量（ M_w ）は、特に限定されないが、好ましくは 3, 000 ~ 100, 000、より好ましくは 4, 000 ~ 20, 000 である。ビニル系重合体の重量平均分子量が 4, 000 以上であると、形成されるパターンの直線性が良好となる。一方、ビニル系重合体の重量平均分子量が 20, 000 を超えると、アルカリ現像時に現像残渣が発生しやすくなる。

[0039] 本発明のビニル系重合体の（メタ）アクリロイル当量は、活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させた際に硬化物の柔軟性、基材への密着性、引張物性及び残膜性が得られることから、好ましくは 300 ~ 4, 000 g / eq、より好ましくは 600 ~ 2, 000 g / eq である。

[0040] 本発明のビニル系重合体のガラス転移点は、活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させた際に硬化物の柔軟性、及び、基材への密着性が得られることから、好ましくは 0℃ ~ 100℃、より好ましくは 0℃ ~ 70℃ であり、更に好ましくは 20℃ ~ 60℃ である。

[0041] 本発明のビニル系重合体を製造する方法は、特に限定されず、所定の構造単位を与える単量体を、懸濁重合、乳化重合、溶液重合又は塊状重合させる等の方法を適用することができる。これらのうち、製造が容易であり、重合体溶液に乳化剤等の不純物を含まない点で、塊状重合及び溶液重合が好ましい。

[0042] 本発明において、上記一般式（3）で表される構造単位（a3-1）と、構造単位（a1）と、構造単位（a2）とを含むビニル系重合体（以下、「ビニル系重合体（P1）」という）を製造する場合、（メタ）アクリル酸と

、（メタ）アクリル酸アルキルと、必要に応じて、他の単量体とを含む単量体混合物を重合させて共重合体（以下、「前駆重合体X」という）とし、次いで、この前駆重合体Xと、エポキシ基を含む（メタ）アクリレート（以下、「エポキシ基含有（メタ）アクリレート」という）とを反応させ、即ち、前駆重合体Xを構成する、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位の一部の構造単位におけるカルボキシ基と、エポキシ基含有（メタ）アクリレートのエポキシ基とを反応させて、構造単位（a 3 - 1）を形成させる、2段階反応を含む製造方法を適用することができる。

[0043] ビニル系重合体（P 1）は、例えば、特開昭57-502171号公報、特開昭59-6207号公報、特開昭60-215007号公報等に記載された塊状重合法を適用して前駆重合体Xを製造し、次いで、触媒の存在下、この前駆重合体Xと、エポキシ基含有（メタ）アクリレートとを反応させて製造することができる。

[0044] 前駆重合体X用の塊状重合は、具体的には、加圧可能な反応器を溶媒で満たし、加圧下で所定温度に設定した後、各単量体、又は、必要に応じて重合溶媒若しくは重合開始剤とからなる単量体混合物を一定の供給速度で反応器へ供給し、単量体混合物の供給量に見合う量の重合体溶液を抜き出す方法とすることができる。

[0045] 前駆重合体Xは、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位、（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位、及び、他の単量体に由来する構造単位を、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは8～70質量%、10～72質量%及び15～97質量%、より好ましくは13～63質量%、12～60質量%及び20～82質量%の割合で含有する共重合体である。尚、他の単量体は、芳香族ビニル化合物を含むことが好ましく、この場合の前駆重合体Xは、（メタ）アクリル酸に由来する構造単位、（メタ）アクリル酸アルキルに由来する構造単位、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位、及び、芳香族ビニル化合物以外の他の単量体に由来する構造単位を、それぞれ、好ましくは8～70質量%、10～72質量%、20

～82質量%及び0～30質量%、更に好ましくは13～63質量%、12～60質量%、25～75質量%及び0～15質量%の割合で含有する共重合体である。

[0046] その後、前駆重合体X及びエポキシ基含有（メタ）アクリレートの反応は、触媒の存在下、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン等の有機溶媒中において行うことができるが、エポキシ基含有（メタ）アクリレートが液状である場合には、無溶媒で反応を行うこともできる。反応温度は、通常、60℃～120℃の範囲から選択される。

[0047] エポキシ基含有（メタ）アクリレートとしては、グリシジル（メタ）アクリレート、メチルグリシジル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジリエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

前駆重合体X及びエポキシ基含有（メタ）アクリレートの使用量の割合は、前駆重合体Xのカルボキシ基1モルに対して、エポキシ基含有（メタ）アクリレートのエポキシ基が、好ましくは0.1～0.9モル、更に好ましくは0.4～0.75モルとなるように設定される。

[0048] 触媒としては、テトラブチルアンモニウムブロミド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムブロミド、テトラメチルアンモニウムクロリド、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン等が挙げられる。

触媒の使用量は、前駆重合体X及びエポキシ基含有（メタ）アクリレートの反応性の観点から、これらの合計量に対して、通常、0.5～5質量%程度である。

[0049] 前駆重合体X及びエポキシ基含有（メタ）アクリレートを反応させる際には、エポキシ基含有（メタ）アクリレートにおける重合性不飽和結合の反応を抑制するために、反応系に、メトキシフェノール、ハイドロキノン、ジブチルヒドロキソトルエン、フェノチアジン等の重合禁止剤を添加することが

好ましい。

[0050] 本発明において、上記一般式(4)で表される構造単位(a3-2)と、構造単位(a1)と、構造単位(a2)とを含むビニル系重合体(以下、「ビニル系重合体(P2)」という)を製造する場合、(メタ)アクリル酸と、(メタ)アクリル酸アルキルと、ヒドロキシ基含有ビニル化合物と、必要に応じて、他の単量体とを含む単量体混合物を重合させて共重合体(以下、「前駆重合体Y」という)とし、次いで、この前駆重合体Yと、イソシアネート基を含む(メタ)アクリレート(以下、「イソシアネート基含有(メタ)アクリレート」という)とを反応させ、即ち、前駆重合体Yにおける、上記ヒドロキシ基含有ビニル化合物に由来する構造単位の水酸基と、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートのイソシアネート基とを反応させて、構造単位(a3-2)を形成させる、2段階反応を含む製造方法を適用することができる。

[0051] ビニル系重合体(P2)は、上記前駆重合体Xと同様にして前駆重合体Yを製造した後、必要に応じてウレタン結合形成用の触媒の存在下、この前駆重合体Yと、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとを反応させて製造することができる。反応温度は、通常、60℃～100℃の範囲から選択される。

[0052] 上記前駆重合体Yの形成に用いるヒドロキシ基含有ビニル化合物としては、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-プロピレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリ(エチレングリコール-テトラメチレングリコール)モノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0053] 前駆重合体Yの製造原料は、(メタ)アクリル酸を含むことを必須とし、この場合に得られる前駆重合体Yは、(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位、ヒドロキシ基含有ビニル化合物に由来する構造単位、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位、及び、他の単量体に由来する構造単位を、これらの合計を100質量%とした場合に、それぞれ、好ましくは10～72質量%、5～40質量%、3～30質量%及び15～97質量%、より好ましくは12～60質量%、9～35質量%、4～25質量%及び20～82質量%の割合で含有する共重合体である。尚、他の単量体は、芳香族ビニル化合物を含むことが好ましく、この場合の前駆重合体Yは、(メタ)アクリル酸アルキルに由来する構造単位、ヒドロキシ基含有ビニル化合物に由来する構造単位、(メタ)アクリル酸に由来する構造単位、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位、及び、芳香族ビニル化合物以外の他の単量体に由来する構造単位を、それぞれ、好ましくは10～72質量%、5～40質量%、3～30質量%、20～82質量%及び0～30質量%、更に好ましくは12～60質量%、4～25質量%、4～25質量%、25～75質量%及び0～15質量%の割合で含有する共重合体である。

[0054] その後、前駆重合体Y及びイソシアネート基含有(メタ)アクリレートの反応は、触媒の存在下、炭化水素、ケトン、エステル、エーテル等の有機溶媒中において行うことができる。

[0055] イソシアネート基含有(メタ)アクリレートとしては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、等が挙げられる。

前駆重合体Y及びイソシアネート基含有(メタ)アクリレートの使用量の割合は、イソシアネート基含有(メタ)アクリレートのイソシアネート基1モルに対して、前駆重合体Yのヒドロキシ基が、好ましくは0.9～1.1モルとなるように設定される。

[0056] ウレタン結合形成用の触媒としては、ジブチル錫ジクロライド等の有機錫

化合物；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ（２－エチルヘキサノエート）、ジブチル錫ジアセテート、ジヘキシル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート等の有機錫化合物の脂肪酸塩；ジメチル錫ビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）塩、ジメチル錫ビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）塩、ジオクチル錫ビス（イソオクチルチオグリコール酸エステル）塩等の有機錫化合物のチオグリコール酸エステル塩；オクチル酸錫、デカン酸錫等のカルボン酸錫；カルボン酸ビスマス；チタン錯体；ジルコニウム錯体等が挙げられる。

触媒の使用量は、前駆重合体 Y 及びイソシアネート基含有（メタ）アクリレートの反応性の観点から、これらの合計量に対して、通常、0.01～0.1 質量％程度である。

[0057] 前駆重合体 Y 及びイソシアネート基含有（メタ）アクリレートを反応させる際には、イソシアネート基含有（メタ）アクリレートにおける重合性不飽和結合の反応を抑制するために、反応系に、メトキシフェノール、ハイドロキノン、ジブチルヒドロキシトルエン、フェノチアジン等の重合禁止剤を添加することが好ましい。

[0058] 本発明のビニル系重合体は、紫外線、可視光線、電子線、X線等の活性エネルギー線により硬化させることができる。本発明のビニル系重合体は、後述するように、それと、活性エネルギー線の種類に応じて用いられる光重合開始剤、他の多官能性重合体等と併含する活性エネルギー線硬化性組成物を用いて形成された膜に対して露光及びアルカリ現像を含むフォトリソグラフィーを利用する、電子材料用のパターン形成に好適である。本発明において、例えば、ビニル系重合体及び光重合開始剤が共存する膜の一部に紫外線を照射すると、照射部（露光部）のビニル系重合体は架橋樹脂（硬化樹脂）となる一方、未照射部（未露光部）のビニル系重合体は変性することがない。本発明のビニル系重合体はアルカリ溶解性に優れるため、例えば、架橋樹脂（硬化樹脂）の部分を残存させてパターン形成する場合には、アルカリ現像を効率よく行うことができる。本発明のビニル系重合体からなる皮膜（未硬

化膜)に、23℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を接触させた際のアルカリ溶解速度を、好ましくは40nm/秒以上、より好ましくは60nm/秒以上とすることができる。アルカリ溶解速度を40nm/秒以上とすることにより、活性エネルギー線硬化性組成物として問題なく使用でき、アルカリ現像後に所望のパターンを得ることができる。

[0059] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、上記本発明のアルカリ可溶性ビニル系重合体（以下、「ビニル系重合体（A）」という）を含有する組成物である。その他、光重合開始剤、他の多官能性重合体、界面活性剤、重合禁止剤、耐光性向上剤、微粒子や、基材、配線等に対する塗工性等の観点で液状媒体等を含有することができる。

[0060] 上記光重合開始剤は、紫外線、可視光線、近赤外線等のエネルギーで励起されてラジカルを発生させ、少なくとも上記本発明のビニル系重合体のラジカル重合を促進するものであれば、特に限定されない。

光重合開始剤としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、オリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-1-(メチルビニル)フェニル]プロパノン、2-ヒドロキシ-1-[4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]-フェニル]-2-メチルプロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)]フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリノ-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン)、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、エチルアントラキノン、フェナントレ

ンキノン等の芳香族ケトン化合物；ベンゾフェノン、2-メチルベンゾフェノン、3-メチルベンゾフェノン、4-メチルベンゾフェノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、4-(メチルフェニルチオ)フェニルフェニルメタン、メチル-2-ベンゾフェノン、1-[4-(4-ベンゾイルフェニルスルファニル)フェニル]-2-メチル-2-(4-メチルフェニルスルフォニル)プロパン-1-オン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド、エチル-(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィネート、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド化合物；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロピルチオキサントン、3-[3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イル]オキシ]-2-ヒドロキシプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロライド、フロロチオキサントン等のチオキサントン系化合物；アクリドン、10-ブチル-2-クロロアクリドン等のアクリドン系化合物；1, 2-オクタンジオン1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)等のオキシムエステル類；2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4,

5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体、2,4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2,4-ジメトキシフェニル)-4,5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体；9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体等が挙げられる。

[0061] 上記光重合開始剤の含有割合は、ビニル系重合体(A)の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは1~6質量部である。

[0062] 上記多官能性重合体としては、多官能(メタ)アクリレート、芳香族ポリビニル化合物、ジアリル化合物、(メタ)アクリル酸アリル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニル等が挙げられる。これらのうち、多官能(メタ)アクリレートが好ましい。

[0063] 多官能(メタ)アクリレートとしては、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールのトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリのトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリンのトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールのトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオールポリ(メタ)アクリレート；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、及びポリ(

1-メチルブチレングリコール)ジ(メタ)アクリレート等の(ポリ)アルキレングリコールジ(メタ)アクリレート; 1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の脂肪族ジオールのジ(メタ)アクリレート; グリセリンアルキレンオキサイド付加物のトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールアルキレンオキサイド付加物のトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンアルキレンオキサイド付加物のトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリンアルキレンオキサイド付加物のトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールアルキレンオキサイド付加物のトリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレート等のポリオールアルキレンオキサイド付加物のポリ(メタ)アクリレート; ビスフェノールAのエチレンオキサイド変性ジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジ(メタ)アクリレート等のビスフェノール骨格を有するジ(メタ)アクリレート; トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート等の脂環式骨格を有するジ(メタ)アクリレート; イソシアヌル酸のエチレンオキサイド変性ジアクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性トリス((メタ)アクロキシエチル)イソシアヌレート等のイソシアヌレート骨格を有する(メタ)アクリレート; ポリエステル骨格を有するウレタン(メタ)アクリレート; ポリカーボネート骨格を有するウレタン(メタ)アクリレート; エポキシ(メタ)アクリレート; ポリエーテル(メタ)アクリレート; ペンタエリスリトールの多塩基酸変性トリ又はテトラ(メタ)アクリレート; ジペンタエリスリトールの多塩基酸変性テトラ、ペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

芳香族ポリビニル化合物としては、ジビニルベンゼン、1, 3, 5-トリビニルベンゼン等が挙げられる。

[0064] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物が多官能性重合体を含有する場合、その含有割合は、ビニル系重合体(A)の含有量を100質量部とした場合に、好ましくは10~200質量部、より好ましくは50~150質量部

である。

[0065] 上記界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シリコン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用でき、塗布性をより向上できるという理由からフッ素系界面活性剤が好ましい。フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、F172、F173、F176、F177、F141、F142、F143、F144、R30、R41、R40LM、F437、F475、F479、F482、F554、F-557、F568、F780（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、FC431、FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、S-386、S-242、S-243、S-420、S-431、S-611、S-47、S-651、S-656（以上、AGC（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002、PF-151N（以上、OMNOVA社製）、ユニダインDSN-403N、DS-101、DS-202、DS-401、DS-403、DSN-403N、NS-1602、NS-1603、NS-1605、NS-9013（以上、ダイキン工業（株）製）等が挙げられる。

[0066] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物が界面活性剤を含有する場合、その含有割合は、組成物の全固形分に対して、0.001～0.2質量%が好ましく、0.0015～0.1質量%がより好ましく、0.002～0.05質量%が更に好ましい。

界面活性剤の含有量が上記範囲であれば、活性エネルギー線硬化性組成物の塗布性が良好であり、塗布ムラやストリーションの発生をより効果的に抑制できる。

[0067] 上記重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチルー-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチルー6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチルー6-tert-ブチルフェノール）、

フェノチアジン、2-メルカプトベンゾイミダゾール等が挙げられる。

[0068] 上記耐光性向上剤としては、紫外線吸収剤又は光安定剤を用いることができる。

紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール化合物；2, 4-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-イソオクチルオキシフェニル)-s-トリアジン等のトリアジン化合物；2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4'-メチルベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物等が挙げられる。

また、光安定剤としては、N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-N, N'-ジホルミルヘキサメチレンジアミン、ビス(1, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-2-(3, 5-ジターシャリーブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-n-ブチルマロネート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート等の低分子量ヒンダードアミン化合物；N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)-N, N'-ジホルミルヘキサメチレンジアミン、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート等の高分子量ヒンダードアミン化合物等が挙げられる。

[0069] 上記微粒子としては、金属、無機化合物、ゴム又は樹脂からなる、粒子径1~100 μ m程度の微粒子を用いることができる。無機化合物としては、

ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、亜鉛、鉛、ゲルマニウム、インジウム、スズ、アンチモン、セリウム、リチウム等の酸化物又はこれらの複合酸化物、炭酸カルシウム、ベントナイト等が挙げられる。ゴム又は樹脂は、架橋重合体からなるものであってもよい。

[0070] 上記液状媒体は、通常、有機溶剤であり、例えば、*n*-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、シクロヘキサン等の炭化水素；メタノール、エタノール、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、イソブチルアルコール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-(メトキシメトキシ)エタノール、2-イソプロポキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-イソペンチルオキシエタノール、2-ヘキシルオキシエタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール系溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、ビス(2-エトキシエチル)エーテル、ビス(2-ブトキシエチル)エーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、ジエチルケトン、ブチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、ジ-*n*-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、ホロン、イソホロン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、メチルグリコールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸セロソルブ等のエステル系溶媒；*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチル-2-ピロリ

ドン、 γ -ブチロラクトン等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。これらの有機溶剤は、単独であるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。活性エネルギー線硬化性組成物を溶解する際に適切な液状媒体を選択することにより、活性エネルギー線硬化性組成物を塗布した際の塗布ムラやストリーションの発生及び活性エネルギー線硬化性組成物中の特定成分の経時変化による析出を効果的に抑制することができる。

[0071] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物が液状媒体を含有する場合、その含有割合は、用途により、適宜、選択され、特に限定されない。本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を、電子材料用のパターン形成に用いる場合、ビニル系重合体（A）を100質量部、又は、ビニル系重合体（A）及び多官能性重合体の合計量を100質量部とした場合に、好ましくは20～400質量部、より好ましくは40～200質量部である。

[0072] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、上記のビニル系重合体（A）等の原料成分を、各種の混合機、分散機を用いて混合することにより製造することができる。

[0073] 本発明において、活性エネルギー線硬化性組成物を用いて形成された、ビニル系重合体を含む皮膜（未硬化膜）に、活性エネルギー線を照射すると、破断強度に優れ、アルカリ現像後の基材（無機材料、樹脂等からなる基材）への密着性に優れた硬化膜を得ることができる。このような特性を生かして、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、基材、配線等の上に、パターン化された硬化樹脂層を有する電子部品の製造に特に好適である。電子部品用の基材としては、液晶表示素子等に用いられるソーダガラス、無アルカリガラス、パイレックス（登録商標）ガラス、石英ガラス等からなる板状基板、これらの基板の表面に（透明）導電膜を配設したもの、固体撮像素子等に用いられる光電変換素子基板（シリコン基板等）、カラーフィルター基板等が挙げられる。

[0074] パターン化された硬化樹脂層を作製する場合、活性エネルギー線硬化性組成物を用いて基材の表面に皮膜（未硬化膜）を形成する工程（以下、「皮膜

形成工程」という）、皮膜に、活性エネルギー線を、マスクを介して照射するかあるいはマスクを用いずに走査露光する工程（以下、「露光工程」という）、アルカリ性の水溶液（以下、「現像液」ともいう）を用いて、露光皮膜を現像する工程（以下、「現像工程」という）を、順次、備える方法を適用することができる。露光工程において電子線又はX線を用いる場合には、皮膜形成工程において光重合開始剤を含有しない活性エネルギー線硬化性組成物を用いることができる。また、露光工程において紫外線又は可視光線を用いる場合には、皮膜形成工程において光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物を用いる。

[0075] 上記皮膜形成工程においては、バーコーター、アプリケーション、ドクターブレード、ナイフコーター、コンマコーター、リバーロールコーター、ダイコーター、リップコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター等を用いた、従来、公知の塗布方法により、液状の活性エネルギー線硬化性組成物を塗布して塗膜を形成した後、必要により、減圧乾燥又は加熱を行って組成物中の有機溶剤を除去し、皮膜（未硬化膜）を形成する。尚、膜厚は、用途により、適宜、選択される。

[0076] 上記露光工程において、皮膜の所定部分が露光されて、露光部が硬化樹脂からなり、他方、未露光部が未硬化樹脂のまま残存する。硬化樹脂は、活性エネルギー線硬化性組成物に含まれたビニル系重合体（A）の構造単位（a3）が側鎖に有する（メタ）アクリロイル基に基づいて形成された架橋樹脂である。

上記露光工程で用いる活性エネルギー線は、紫外線、可視光線、電子線又はX線である。紫外線は、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、紫外線（UV）無電極ランプ、発光ダイオード（LED）、紫外レーザー等を光源とした照射装置を用いて照射することができる。電子線は、エレクトロカレントン型や、ブロードビーム型の線状フィラメントタイプや走査型の電子線加速装置を用いて照射することができる。

上記活性エネルギー線としては、短時間で、且つ、低エネルギー照射で硬

化樹脂を形成できることから、紫外線が好ましい。尚、紫外線の線量、照射量、照射強度等は、用途により、適宜、選択される。

[0077] 上記現像工程において、現像液（アルカリ性の水溶液）を露光皮膜に接触させると、未露光部が溶解除去され、露光部（アルカリ性水溶液に不溶となった硬化樹脂部）が残存する。

上記現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、ジエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、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、コリン、ピロール、ピペリジン、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-ノネン等の水溶液を用いることができる。この現像液は、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒、消泡剤、界面活性剤等を含含有してもよい。尚、現像条件は、特に限定されない。

上記現像工程では、シャワー現像法、スプレー現像法、ディップ（浸漬）現像法、パドル（液盛り）現像法等を適用することができる。

[0078] 上記現像工程の後、通常、水洗、乾燥等が行われ、必要に応じて、熱処理することができる。

[0079] 本発明において、基板の表面に形成した、活性エネルギー線硬化性組成物の塗膜を乾燥させた後、得られた皮膜（未硬化膜、平均膜厚：4. 0 μm ）に対して、活性エネルギー線を照射して形成された硬化膜に、後述の〔実施例〕に記載される条件で2. 38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（23℃）を0. 15 MPaでスプレー噴霧した場合、膜厚保持率を、好ましくは86%以上、より好ましくは91%以上、更に好ましくは94%以上とすることができる。

実施例

[0080] 以下、実施例により、本発明の実施形態を更に具体的に説明するが、本発

明は、これらの実施例に限定されるものではない。尚、下記において、「部」及び「%」は、特に断らない限り、質量基準である。

[0081] 1. 重合体の物性測定方法

ビニル系重合体又は（メタ）アクリレート重合体（前駆重合体）の分子量（ M_w 及び M_n ）、ビニル系重合体の酸価、ビニル系重合体に含まれる、（メタ）アクリロイル基の当量及び1分子あたりの（メタ）アクリロイル基の数（平均値）、末端二重結合当量、1分子あたりの末端二重結合の数（平均値）、ビニル系重合体及び（メタ）アクリレート重合体のガラス転移温度の測定方法、並びに、ビニル系重合体のアルカリ溶解性の評価方法を以下に示す。

[0082] (1) 分子量

東ソー社製カラム「TSK gel Super Multipore HZ-M」（製品名）を4本連結させ、これらを東ソー社製ゲル浸透クロマトグラフ装置「HLC-8320」（型式名）に配設して用い、下記の測定条件でポリスチレン換算による数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）を測定した。

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

検出器：RI

[0083] (2) 酸価

JIS K 0070（酸価測定）に準じ、平沼産業社製自動滴定装置「COM1600ST」（型式名）を用いて測定した。即ち、ビニル系重合体を、滴定量が約10mLとなるように秤量し、約50mLのテトラヒドロフランに希釈した後、0.1N-KOH／エタノール溶液を用いて滴定を行った。

[0084] (3) （メタ）アクリロイル当量（g／eq）

ビニル系重合体の製造に用いた単量体、変性剤の仕込み量、ビニル系重合体の酸価又は赤外線吸収スペクトルから算出される反応率を用いて算出した

。

[0085] (4) 1分子あたりの(メタ)アクリロイル基の数(平均値)

(メタ)アクリロイル当量及び数平均分子量より算出した。

[0086] (5) 末端二重結合当量 (meq/g)

前駆重合体Xの末端二重結合当量に関しては、 ^1H NMRにより、5.5 ppm付近の、二重結合を構成する炭素原子に結合した水素原子に由来するシグナルと、3.0~4.5 ppmにある、エステルに隣接した炭素原子に結合した水素原子に由来するシグナルの積分値の比及び重合体の組成から算出した。

ビニル系重合体の末端二重結合当量については、前駆重合体Xの末端二重結合当量及び変性反応の仕込み比から算出した。

[0087] (6) 1分子あたりの末端二重結合の数(平均値)

ビニル系重合体の1分子あたりの末端二重結合の数に関しては、ビニル系重合体の末端二重結合当量及び数平均分子量より算出した。尚、前駆重合体Xの1分子あたりの末端二重結合の数は、ビニル系重合体のそれと同一である。

[0088] (7) ガラス転移温度 (T_g)

TA Instrument社製示差走査熱量計「Q-100」(型式名)を用いて、下記の条件でE型粘度を測定した。

昇温速度: 10°C/分

雰囲気: 窒素ガス

[0089] (8) 固形分

所定量の重合体溶液を、通風乾燥機に入れ、150°Cで1時間乾燥し、重量減少分から固形分を求めた。

[0090] (9) アルカリ溶解性

エンジニアリングテストサービス社製銅板「C1020」(商品名)の表面に、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が4.0 μm となるようにビニル系重合体の溶液を塗布した。次いで、通風乾燥機を用いて、塗膜を乾燥

(90℃、10分間)させ、皮膜(未硬化膜)を有する積層板を得た。

その後、この積層板の皮膜に、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(23℃)を、0.15MPaでスプレー噴霧し、皮膜が完全に溶解するまでの時間を計測し、アルカリ溶解速度(nm/秒)を算出した。

[0091] 2. ビニル系重合体の合成

以下の実施例1-1~1-15及び比較例1-1~1-3において、各種重合体を合成した。

[0092] 実施例1-1

オイルジャケットを備えた加圧式攪拌槽型反応器の温度を221℃に保持し、反応器の内圧を加圧状態として一定に保ちながら、スチレン(以下、「St」という)を53部、アクリル酸n-ブチル(以下、「BA」という)を22部、アクリル酸(以下、「AA」という)を25部、有機溶媒としてメチルエチルケトン(以下、「MEK」という)を20部、及び、重合開始剤として日油社製ジ-tert-ブチルパーオキサイド「パーヘキシルD」(商品名、以下、「DTBP」という)を0.1部からなる単量体混合物を、一定の供給速度(48g/分)で原料タンクから反応器に連続供給を開始し、滞留時間を12分間として重合反応を進めた(表1参照)。そして、単量体混合物の供給量に相当する反応液を反応器の出口から連続的に抜き出し回収した。反応開始直後には、一旦反応温度が低下したものの、重合熱による温度上昇が認められた。そこで、オイルジャケットの温度を制御することにより、反応温度を226℃~228℃(表1には227℃と記載)に保持した。

単量体混合物の供給開始から反応器内の液温が安定した時点を、反応液の採取開始点とし、これから37分間反応を行った。その結果、単量体混合物の供給量は1.78kgであり、反応液の回収量は1.78kgであった。

その後、反応液を薄膜蒸発器に導入して、未反応モノマー等の揮発成分を分離して、前駆重合体である、カルボキシ基を有する(メタ)アクリレート

重合体（以下、「共重合体 p-1」という）1.36kgを得た。そして、得られた共重合体 p-1 の物性を測定した（表1参照）。

[0093] 次に、100部の共重合体 p-1 と、0.06部のジブチルヒドロキシトルエン（重合禁止剤、以下、「BHT」という）と、24.7部（共重合体 p-1 のカルボキシ基の0.5当量のエポキシ基数に相当する量）のメタクリル酸グリシジル（以下、「GMA」という）と、有機溶媒として64.2部の酢酸ブチルとを反応容器に入れ、5%の酸素と95%の窒素とからなる混合ガスによりバブリングさせながら、液温を95℃とし、共重合体 p-1 を溶解させた。その後、この溶液に、0.62部のトリフェニルホスフィン（反応触媒、以下、「TPP」という）を添加し、内温95℃を保ちながら6時間攪拌し、変性反応させ、共重合体 p-1 のアクリル酸付加物であるビニル系重合体 A-1 を含有する重合体溶液を得た。そして、得られたビニル系重合体 A-1 の固形分、数平均分子量（Mn）及び重量平均分子量（Mw）、酸価、（メタ）アクリロイル当量、1分子あたりの（メタ）アクリロイル基の平均値、末端二重結合当量、並びに、ガラス転移温度（Tg）を測定した（表1参照）。尚、ガラス転移温度（Tg）の測定に用いる重合体サンプルとして、上記重合体溶液に、ビニル系重合体 A-1 に対して1000ppmに相当する量の4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを添加して、溶解させた後、減圧条件下、80℃で、有機溶媒を除去して得られたものを用いた。

[0094] 実施例1-2～1-13並びに比較例1-1及び1-3

製造原料の種類及び使用量を、表1、表2、表3及び表4に記載のようにした以外は、実施例1-1と同様の操作を行って、前駆重合体 p-2～p-10並びに pp-1 及び pp-3 並びにビニル系重合体 A-2～A-13並びに AA-1 及び AA-3 を得た（表1～表4参照）。尚、表1における「AMS」は α -メチルスチレンであり、表2における「AN」はアクリロニトリルであり、表3における「HA」はアクリル酸ヘキシルであり、「TDA」はアクリル酸テトラデシルであり、「MAA」はメタクリル酸であり、

表4における「MMA」はメタクリル酸メチルである。

[0095] 実施例1-14

オイルジャケットを備えた加圧式攪拌槽型反応器の温度を221℃に保持し、反応器の内圧を加圧状態として一定に保ちながら、53部のSt、22部のBA、25部のAA、13部の2-ヒドロキシエチルメタクリレート（以下、「HEMA」という）、20部のMEK、及び、0.1部のDTBPからなる単量体混合物を、一定の供給速度（48g/分）で原料タンクから反応器に連続供給を開始し、滞留時間を12分間として重合反応を進めた（表3参照）。そして、単量体混合物の供給量に相当する反応液を反応器の出口から連続的に抜き出し回収した。反応開始直後には、一旦反応温度が低下したものの、重合熱による温度上昇が認められた。そこで、オイルジャケットの温度を制御することにより、反応温度を226℃～228℃（表3には227℃と記載）に保持した。

単量体混合物の供給開始から反応器内の液温が安定した時点を、反応液の採取開始点とし、これから37分間反応を行った。その結果、単量体混合物の供給量は1.78kgであり、反応液の回収量は1.78kgであった。

その後、反応液を薄膜蒸発器に導入して、未反応モノマー等の揮発成分を分離して、前駆重合体である、ヒドロキシ基及びカルボキシ基を有する（メタ）アクリレート重合体（以下、「共重合体p-11」という）1.34kgを得た。そして、得られた共重合体p-11の物性を測定した（表3参照）。

[0096] 次に、100部の共重合体p-11と、0.06部のBHTと、16.5部（共重合体p-11のヒドロキシ基の1.0当量のイソシアネート基数に相当する量）の昭和電工マテリアルズ社製2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート「カレンズMOI」（商品名）と、触媒として0.012部のジブチルスズジラウレート（以下、「DBTDL」という）と、有機溶媒として60.0部の酢酸ブチルとを反応容器に入れ、5%酸素と95%の窒素とからなる混合ガスによりバブリングさせながら、液温を80℃とし、共

重合体 p-11 を溶解させた。その後、内温 80℃を保ちながら、攪拌を継続し、Perkin Elmer 社製赤外分光光度計「Spectrum 100」（型式名）を用いて、ATR法により、 2200 cm^{-1} におけるイソシアネート基による吸収ピークが消失していることを確認し、6時間後、変性反応を終了した。これにより、共重合体 p-11 における、HEMA に由来する構造単位におけるヒドロキシ基と、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートにおけるイソシアネート基とが反応し、側鎖にメタクリロイル基を有する構造単位を含むビニル系重合体 A-14 を含有する重合体溶液を得た。そして、実施例 1-1 と同様にして、得られたビニル系重合体 A-14 の固形分、数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w)、酸価、メタクリロイル当量、1 分子あたりのメタクリロイル基の平均値、末端二重結合当量、並びに、ガラス転移温度 (T_g) を測定した（表 3 参照）。

[0097] 実施例 1-15

実施例 1-14 で用いた 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートに代えて、昭和電工マテリアルズ社製 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート「カレンズ A O I」（商品名）14.1 部を用い、更に、触媒の使用量を 0.011 部に変更した以外は、実施例 1-14 と同様の操作を行い、側鎖にアクリロイル基を有する構造単位を含むビニル系重合体 A-15 を含有する重合体溶液を得た。そして、実施例 1-1 と同様にして、得られたビニル系重合体 A-15 の固形分、数平均分子量 (M_n) 及び重量平均分子量 (M_w)、酸価、アクリロイル当量、1 分子あたりのアクリロイル基の平均値、末端二重結合当量、並びに、ガラス転移温度 (T_g) を測定した（表 3 参照）。

[0098] 比較例 1-2

還流冷却器を備えるフラスコに、40 部の酢酸ブチルを入れ、オイルバスで内温を 92℃に保持した。これを攪拌しながら、滴下ロートにて、53 部の St と、22 部のアクリル酸ブチルと、25 部のアクリル酸とからなる単量体混合物を、3 時間かけて、また、同時に、8.0 部の富士フィルム和光

純薬社製アゾ系重合開始剤「V-65」（商品名）及び60部酢酸ブチルの混合液を4時間かけて、それぞれ、滴下した。重合開始剤の滴下を完了した後、反応液を92℃に保ちながら、更に、2時間攪拌を行い、カルボキシ基を有する（メタ）アクリレート重合体（以下、「共重合体pp-2」という）を得た（表4参照）。

[0099] 次に、100部の共重合体pp-2と、0.06部のBHTと、24.7部（共重合体pp-2のカルボキシ基の0.5当量のエポキシ基数に相当する量）のGMAと、有機溶媒として64.2部の酢酸ブチルとを反応容器に入れ、5%の酸素と95%の窒素とからなる混合ガスによりバブリングさせながら、液温を95℃とし、共重合体pp-2を溶解させた。その後、この溶液に、0.62部のTPPを添加し、内温95℃を保ちながら6時間攪拌し、変性反応させ、共重合体pp-2のアクリル酸付加物であるビニル系重合体AA-2を含有する重合体溶液を得た。そして、得られたビニル系重合体AA-2の固形分、数平均分子量（ M_n ）及び重量平均分子量（ M_w ）、酸価、（メタ）アクリロイル当量、1分子あたりの（メタ）アクリロイル基の平均値、末端二重結合当量、並びに、ガラス転移温度（ T_g ）を測定した（表4参照）。

[0100] ビニル系重合体A-1～A-13並びにビニル系重合体AA-1及びAA-3は、上記一般式（5）、（6）又は（7）で表される、末端二重結合を有する構造単位を含む共重合体であり、ビニル系重合体A-14及びA-15は、上記一般式（5）、（6）又は（8）で表される、末端二重結合を有する構造単位を含む共重合体である。

[0101]

[表1]

表1

				実施例 1-1	実施例 1-2	実施例 1-3	実施例 1-4	実施例 1-5	
前駆重合体	種類			p-1	p-2	p-3	p-1	p-1	
	原料	(a2)用単量体	BA (部)	22	12	58	22	22	
		(a1)又は(a3-1)用単量体	AA (部)	25	10	15	25	25	
		(a4)用他の単量体	St (部)	53	48	27	53	53	
			AMS (部)		30				
		溶媒	MEK (部)	20	20	20	20	20	
		開始剤	DTBP (部)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
	重合温度(℃)			227	227	213	227	227	
	物性	重量平均分子量			8800	8900	8500	8800	8800
		ガラス転移温度(℃)			71	89	23	71	71
末端二重結合当量(meq/g)			0.21	0.27	0.22	0.21	0.21		
1分子当たり末端二重結合の平均数			0.64	0.84	0.66	0.64	0.64		
ビニル系重合体(A)	種類			A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	
	原料	前駆重合体((メタ)アクリレート重合体)		p-1	p-2	p-3	p-1	p-1	
		(部)		100	100	100	100	100	
		不飽和化合物	GMA (部)	24.7	7.9	11.8	7.4	34.5	
		反応触媒	TPP (部)	0.62	0.54	0.56	0.54	0.67	
		重合禁止剤	BHT (部)	0.06	0.05	0.06	0.05	0.07	
		溶媒	酢酸ブチル (部)	64.2	71.9	43.5	55.3	69.3	
		不飽和化合物/重合体官能基モル比		0.5	0.4	0.4	0.15	0.7	
	組成	構造単位(a1) (%)		10.0	5.6	8.0	19.8	5.6	
		構造単位(a2) (%)		17.6	11.1	51.9	20.5	16.4	
		構造単位(a3-1) (%)		29.8	11.0	15.9	10.4	38.7	
		他の構造単位(a4)	(a4-1) (%)	42.6	72.3	24.2	49.3	39.3	
			(上記以外) (%)	0	0	0	0	0	
	物性	固形分(%)			66	60	72	66	66
		数平均分子量			4700	4700	4600	4300	4800
		重量平均分子量			12700	13100	12500	11400	13000
		酸価(mgKOH/g)			78.1	43.3	62.7	154.2	43.4
		(メタ)アクリロイル当量(g/eq)			718	1942	1342	2062	553
		1分子当たり(メタ)アクリロイル基の平均数			6.5	2.4	3.4	2.1	8.7
		末端二重結合当量(meq/g)			0.17	0.25	0.20	0.20	0.16
		1分子あたりの末端二重結合の数(平均値)			0.64	0.84	0.66	0.64	0.64
		側鎖の官能基			メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル
		ガラス転移温度(℃)			51	73	7	65	43
アルカリ溶解速度(nm/秒)			100	40	110	133	73		

[0102]

[表2]

表2

			実施例 1-6	実施例 1-7	実施例 1-8	実施例 1-9	実施例 1-10	
前駆重合体	種類		p-4	p-4	p-5	p-6	p-7	
	原料	(a2)用単量体	BA (部)	25	25	22	22	22
		(a1)又は(a3-1)用単量体	AA (部)	40	40	25	25	25
		(a4)用他の単量体	St (部)	35	35	53	53	52
			AN (部)					1
		溶媒	MEK (部)	20	20	20	20	20
		開始剤	DTBP (部)	0.1	0.1	1.0	0.1	0.1
	重合温度(℃)		220	220	245	195	227	
	物性	重量平均分子量		8700	8700	3100	18600	8800
		ガラス転移温度(℃)		67	67	49	75	71
末端二重結合当量(meq/g)		0.21	0.21	0.88	0.08	0.21		
1分子当たり末端二重結合の平均数		0.64	0.64	0.97	0.45	0.63		
ビニル系重合体(A)	種類		A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	
	原料	前駆重合体((メタ)アクリレート重合体)		p-4	p-4	p-5	p-6	p-7
		(部)		100	100	100	100	100
		不飽和化合物	GMA (部)	3.9	59.2	24.7	24.7	24.7
		反応触媒	TPP (部)	0.52	0.80	0.62	0.62	0.62
		重合禁止剤	BHT (部)	0.05	0.08	0.06	0.06	0.06
		溶媒	酢酸ブチル (部)	53.5	82.0	48.5	90.3	64.2
		不飽和化合物/重合体官能基モル比		0.05	0.75	0.5	0.5	0.5
	組成	構造単位(a1) (%)		36.5	6.3	10.0	10.0	10.0
		構造単位(a2) (%)		24.1	15.7	17.6	17.6	17.6
		構造単位(a3-1) (%)		5.7	56.0	29.8	29.8	29.8
		他の構造単位(a4)	(a4-1) (%)	33.7	22.0	42.6	42.6	41.8
			(上記以外) (%)	0	0	0	0	0.8
	物性	固形分(%)		66	66	72	58	66
		数平均分子量		4000	5000	3100	8100	4700
		重量平均分子量		10200	13900	7100	28200	12500
		酸価(mgKOH/g)		284.8	49.0	78.1	78.1	78.1
		(メタ)アクリロイル当量(g/eq)		3742	382	718	718	718
		1分子当たり(メタ)アクリロイル基の平均数		1.1	13.1	4.3	11.3	6.5
		末端二重結合当量(meq/g)		0.20	0.13	0.55	0.06	0.17
		1分子あたりの末端二重結合の数(平均値)		0.64	0.64	0.97	0.45	0.63
側鎖の官能基		メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル		
ガラス転移温度(℃)		65	37	29	55	51		
アルカリ溶解速度(nm/秒)		390	90	133	80	101		

[0103]

[表3]

表3

			実施例 1-11	実施例 1-12	実施例 1-13	実施例 1-14	実施例 1-15
前駆重 合体	種類		p-8	p-9	p-10	p-11	p-11
	原料	(a2)用単量体	BA (部)		22	22	22
			HA (部)	18			
			TDA (部)	15			
		(a1)又は(a3-1)用単量体	AA (部)	25	25	12	12
			MAA (部)		30		
		(a3-2)用単量体	HEMA (部)			13	13
		(a4)用他の単量体	St (部)	57	60	48	53
		溶媒	MEK (部)	20	20	20	20
		開始剤	DTBP (部)	0.1	0.1	0.1	0.1
	重合温度(°C)		227	227	227	227	227
	物性	重量平均分子量	8300	9000	8700	8700	8700
		ガラス転移温度(°C)	68	68	73	60	60
		末端二重結合当量(meq/g)	0.19	0.19	0.29	0.24	0.24
		1分子当たり末端二重結合の平均数	0.56	0.57	0.89	0.73	0.73
ビニル系重 合体 (A)	種類		A-11	A-12	A-13	A-14	A-15
	原料	前駆重合体((メタ)アクリレート重合体)		p-8	p-9	p-10	p-11
		(部)		100	100	100	100
		不飽和化合物	GMA (部)	24.7	24.7	24.8	
			AOI (部)				14.1
			MOI (部)			16.5	
		反応触媒	TPP (部)	0.62	0.62	0.62	
			DBTDL (部)			0.012	0.011
		重合禁止剤	BHT (部)	0.06	0.06	0.06	0.06
		溶媒	酢酸ブチル (部)	64.2	64.2	64.3	60.0
		不飽和化合物/重合体官能基モル比		0.5	0.5	0.5	1
	組成	構造単位(a1) (%)		10.0	10.0	12.0	10.3
		構造単位(a2) (%)		14.4	12.0	17.6	18.9
		構造単位(a3-1) (%)		29.8	29.8	31.9	
		構造単位(a3-2) (%)					25.3
		他の構造単位(a4)	(a4-1) (%)	45.8	48.2	38.5	45.5
			(上記以外) (%)	0	0	0	0
	物性	固形分(%)		66	66	66	66
		数平均分子量		4500	4700	4700	4500
		重量平均分子量		12200	13500	12600	12300
		酸価(mgKOH/g)		78.1	78.1	78.4	80.3
		(メタ)アクリロイル当量(g/eq)		718	718	715	1165
		1分子当たり(メタ)アクリロイル基の平均数		6.3	6.5	6.6	3.9
		末端二重結合当量(meq/g)		0.15	0.15	0.23	0.21
		1分子あたりの末端二重結合の数(平均値)		0.56	0.57	0.89	0.73
		側鎖の官能基		メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル
		ガラス転移温度(°C)		48	48	53	20
		アルカリ溶解速度(nm/秒)		90	65	110	104
							105

[0104]

[表4]

表4

			比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	
前駆重合体	種類		pp-1	pp-2	pp-3	
	原料	(a2)用単量体	BA (部)	22	22	22
			MMA (部)			16
		(a1)又は(a3-1)用単量体	AA (部)	25	25	9
		(a4)用他の単量体	St (部)	53	53	53
		溶媒	MEK (部)	20		20
			酢酸ブチル (部)		60	
		開始剤	DTBP (部)	2.0		0.1
			V-65 (部)		8.0	
	重合温度(°C)		260	227	227	
	物性	重量平均分子量		1900	8600	8800
		ガラス転移温度(°C)		45	92	69
		末端二重結合当量(meq/g)		1.10	検出下限 未満 <0.01	0.27
		1分子当たり末端二重結合の平均数		0.98	-	0.82
ビニル系重合体 (A)	種類		AA-1	AA-2	AA-3	
	原料	前駆重合体((メタ)アクリレート重合体) (部)		pp-1 100	pp-2 100	pp-3 100
		不飽和化合物	GMA (部)	24.7	24.7	10.7
		反応触媒	TPP (部)	0.62	0.62	0.55
		重合禁止剤	BHT (部)	0.06	0.06	0.06
		溶媒	酢酸ブチル (部)	48.5	64.2	57.0
		不飽和化合物/重合体官能基モル比		0.5	0.5	0.6
	組成	構造単位(a1) (%)		10.0	10.0	3.3
		構造単位(a2) (%)		17.6	17.6	19.9
		構造単位(a3-1) (%)		29.8	29.8	14.5
		他の構造単位(a4)	(a4-1) (%)	42.6	42.6	47.8
			(上記以外) (%)	0	0	14.5
	物性	固形分(%)		72	66	66
		数平均分子量		2400	4900	4700
		重量平均分子量		5300	14000	12800
		酸価(mgKOH/g)		78.1	78.1	25.4
		(メタ)アクリロイル当量(g/eq)		718	718	1475
		1分子当たり(メタ)アクリロイル基の平均数		3.3	6.8	3.2
		末端二重結合当量(meq/g)		0.88	検出下限 未満 <0.01	0.24
		1分子あたりの末端二重結合の数(平均値)		0.98	-	0.82
		側鎖の官能基		メタクリロイル	メタクリロイル	メタクリロイル
		ガラス転移温度(°C)		25	54	45
		アルカリ溶解速度(nm/秒)		155	120	<40

[0105] 3. 活性エネルギー線硬化性組成物の製造及び評価

上記の実施例1-1～1-15又は比較例1-1～1-3で得られた、ビニル系重合体(A)又は(AA)を含む溶液(酢酸ブチルを溶媒とした重合

体溶液)と、以下の原料とを用いて、活性エネルギー線硬化性組成物を調製し、各種評価を行った。

(i) 多官能アクリレート

東亜合成社製ペンタエリスリトールのペンタ及びヘキサアクリレート「アロニックス M-402」(商品名)を用いた。

(ii) 光重合開始剤

三洋貿易社製1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン「OmniRad 184」(商品名)を用いた。

(iii) 溶媒

酢酸ブチルを用いた。

[0106] 実施例2-1

実施例1-1で得られた、ビニル系重合体A-1の溶液75.6部(ビニル系重合体50部及び酢酸ブチル25.6部からなる重合体溶液75.6部)と、多官能アクリレート50部と、光重合開始剤5部と、酢酸ブチル30部とを混合して、活性エネルギー線硬化性組成物を調製した(表5参照)。

その後、この活性エネルギー線硬化性組成物を用いて硬化物を作製し、引張物性、基材密着性、残膜性及びアルカリ溶解性(未硬化膜)の評価を行った。これらの結果を表5に併記した。

[0107] (1) 引張物性

ベースフィルムとして、東レ社製PETフィルム「ルミラーT-60」(商品名、フィルム膜厚:100 μ m)を用意し、その表面に、バーコーター#0を用いて、乾燥後の膜厚が30~40 μ mとなるように活性エネルギー線硬化性組成物を塗布した。次いで、通風乾燥機を用いて、塗膜を乾燥(90 $^{\circ}$ C、10分間)させ、皮膜(未硬化膜)を有する積層フィルムを得た。

その後、アイグラフィックス社製高圧水銀ランプを用いて、大気雰囲気下、集光式で、UVA照度が500mW/cm²、及び、1回あたりの照射量が800mJ/cm²となるように調節し、この光照射下に上記積層フィルムをコンベアで2回通過させて皮膜に紫外線照射を行い、硬化膜を形成させた。

次に、硬化膜を有するフィルムを、1 cm幅の短冊状に切り出し、硬化膜をベースフィルムから剥離した。そして、島津製作所社製引張試験機「オートグラフAGS-J」（商品名）を用いて、引張速度5 mm/分における破断伸び率及び破断強度を測定した。

[0108] (2) 基材密着性

エンジニアリングテストサービス社製銅板「C1020」（商品名）の表面に、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が4.0 μm となるように活性エネルギー線硬化性組成物を塗布した。次いで、通風乾燥機を用いて、塗膜を乾燥（90℃、10分間）させ、皮膜（未硬化膜）を有する積層板を得た。

その後、アイグラフィックス社製高圧水銀ランプを用いて、大気雰囲気下、集光式で、UVA照度が500 mW/cm^2 、及び、1回あたりの照射量が800 mJ/cm^2 となるように調節し、この光照射下に上記積層板をコンベアで2回通過させて皮膜に紫外線照射を行い、硬化膜を形成させた。

次に、硬化膜付き銅板を、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（23℃）に、5分間浸漬させ、その後、1分間、超純水を流水させながら洗浄し、窒素ブローを行って乾燥した。

このアルカリ処理後の硬化膜について、JIS K 5600-5-6に従って、基盤目剥離試験を行い、基材密着性を評価した。

基盤目100目のうち、すべて密着していた場合を100/100とした。

[0109] (3) 残膜性

上記(2)で作製した硬化膜付き銅板の硬化膜に、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液（23℃）を、0.15 MPaで、1分間、スプレー噴霧し、その後、1分間、超純水を流水させながら洗浄し、窒素ブローを行って乾燥した。

このスプレー噴霧の前後で、キーエンス社製レーザー顕微鏡「VK-9700」（型式名）を用いて膜厚測定を行い、下記式を用いて、膜厚保持率を

求めた。

$$\text{膜厚保持率 (\%)} = (\text{スプレー噴霧後膜厚} / \text{スプレー噴霧前膜厚}) \times 100$$

[0110] (4) アルカリ溶解性 (未硬化膜)

エンジニアリングテストサービス社製銅板「C1020」(商品名)の表面に、スピンコーターを用いて、乾燥後の膜厚が $4.0\mu\text{m}$ となるように、ビニル系重合体(A)並びに(AA)を含む酢酸ブチル溶液又は前駆活性エネルギー線硬化性組成物を塗布した。次いで、通風乾燥機を用いて、塗膜を乾燥(90°C 、10分間)させ、皮膜(未硬化膜)を有する積層板を得た。

その後、この積層板の皮膜に、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(23°C)を、 0.15MPa でスプレー噴霧し、皮膜が完全に溶解するまでの時間(秒数)を計測し、アルカリ溶解速度($\text{nm}/\text{秒}$)を算出した。

[0111] 実施例2-2~2-15及び比較例2-1~2-3

使用するビニル系重合体を含む重合体溶液を、表5及び表6に記載のようにした以外は、実施例2-1と同様にして、活性エネルギー線硬化性組成物の調製、硬化物の作製及び評価を行った(表5及び表6参照)。

[0112]

[0113] [表6]

表6

組成物		実施例 2-11	実施例 2-12	実施例 2-13	実施例 2-14	実施例 2-15	比較例 2-1	比較例 2-2	比較例 2-3
		A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	AA-1	AA-2	AA-3
組成物	ビニル系重合体(A) 又は(AA)を含む 重合体溶液	ビニル系重合体(A)又は(AA) の種類							
		重合体溶液 (部)							
		(ビニル系重合体(A)又は(AA)) (溶媒)							
	多官能アクリレート	M-402 (部)							
	光重合開始剤	Omnirad184 (部)							
評価	溶媒	酢酸ブチル (部)							
	合計	(部)							
	引張物性	破断強度(MPa)							
	基材密着性	伸び率(%)							
	残膜性	基盤目剥離試験 膜厚保持率(%)							
評価	アルカリ溶解性	アルカリ溶解速度(nm/秒)							
		20.3	21.1	20.0	21.9	28.8	17.5	20.3	18.4
評価		2.1	2.5	2.0	2.4	3.0	3.3	2.2	2.2
		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	10/100	95/100
評価		97	97	96	95	95	86	測定不可 ^{*1}	96 ^{*2}
		133	120	140	133	133	267	150	<20

*1: 現像液に浸漬中に、硬化膜の浮き上がりが生じ、膜厚が正確に測定できなかった。

*2: 現像後、パターンが得られなかった。

[0114] 表 5 及び表 6 から以下のことが明らかである。

実施例 2-1 ～ 2-15 では、優れた基材密着性を示したのに対して、比較例 2-2 では、密着性が不十分であった。

実施例 2-1 ～ 2-15 では、アルカリ現像後の残膜性が優れていたのに対して、比較例 2-1 では、それより劣る結果となった。また、比較例 2-2 では、現像液に浸漬中に、硬化膜の浮き上がりが生じたため、膜厚を正確に測定できず、残膜性の評価を行うことができなかった。

実施例 2-1 ～ 2-5 では、1 分間という所定の時間内での現像が可能であったのに対して、比較例 2-3 では、所定の時間内での現像ができず、アルカリ溶解性が不十分であった。

産業上の利用可能性

[0115] 本発明のアルカリ可溶性ビニル系重合体は、液晶、有機 EL 等の表示装置における、層間絶縁膜、平坦化膜、表面保護膜、スペーサー、カラーフィルターの着色層に用いられるカラーレジスト、ブラックマトリックス等の画素形成材料、タッチパネルの電極周辺に配される、コンタクトホールを有するパターン化された硬化樹脂層の形成材料；半導体におけるフレキシブルプリント基板の配線間を絶縁する材料、層間絶縁膜形成材料、平坦化膜、フォトリソレジスト、ソルダーレジスト、エッチングレジスト等のパターン形成材料等として有用な活性エネルギー線硬化性組成物の原料成分として好適である。本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、コーティング剤等として用いることもできる。

請求の範囲

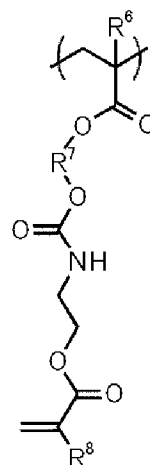
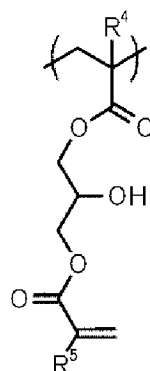
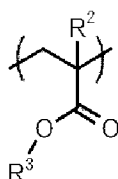
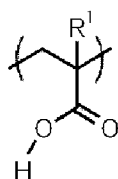
[請求項1]

下記一般式（１）で表される構造単位と、

下記一般式（２）で表される構造単位と、

下記一般式（３）で表される構造単位及び下記一般式（４）で表される構造単位から選ばれた少なくとも１種の構造単位と、
を含有し、側鎖に（メタ）アクリロイル基を有するアルカリ可溶性ビニル系重合体であって、

[化1]



(1)

(2)

(3)

(4)

(式中、R¹は、水素原子又はメチル基であり、R²は、水素原子又はメチル基であり、R³は、水素原子又は炭素原子数が1～40の炭化水素基であり、R⁴は、水素原子又はメチル基であり、R⁵は、水素原子又はメチル基であり、R⁶は、水素原子又はメチル基であり、R⁷は、炭素原子数が2～4の炭化水素基であり、R⁸は、水素原子又はメチル基である。)

前記アルカリ可溶性ビニル系重合体は、分子鎖の片末端又は両末端に、炭素原子-炭素原子二重結合を含み、

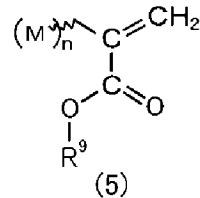
前記炭素原子－炭素原子二重結合に係る末端二重結合当量が0.01～0.80 meq/gであり、

酸価が30mg KOH/g以上であるアルカリ可溶性ビニル系重合

体。

[請求項2] 前記アルカリ可溶性ビニル系重合体が、下記一般式（５）で表される構造を有する請求項１に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

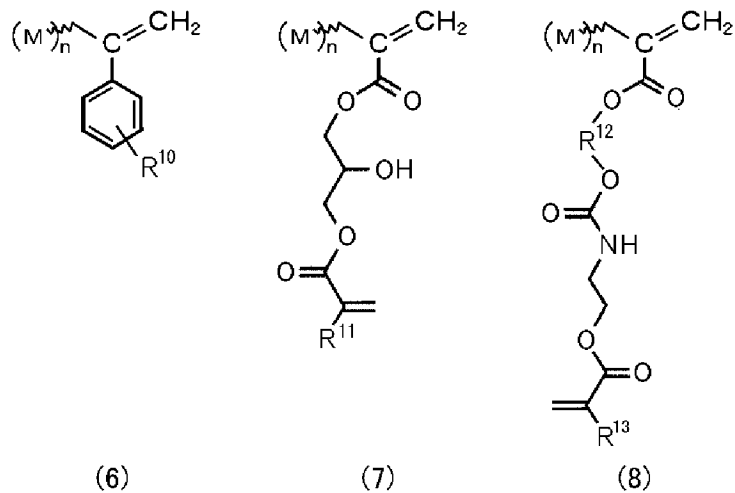
[化2]



（式中、 R^9 は、水素原子又は炭素原子数が１～４０の炭化水素基であり、 M は、単量体に由来する構造単位である。）

[請求項3] 前記アルカリ可溶性ビニル系重合体が、更に、下記一般式（６）～（８）で表される構造から選ばれた少なくとも１種の構造を有する請求項２に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

[化3]



（式中、 R^{10} は、水素原子又はメチル基であり、 R^{11} は、水素原子又はメチル基であり、 R^{12} は、炭素原子数が２～４の炭化水素基であり、 R^{13} は、水素原子又はメチル基であり、 M は、単量体に由来する構造単位である。）

[請求項4] 前記一般式（２）で表される前記構造単位は、 R^2 が水素原子であり、 R^3 が、炭素原子数が４～１８の炭化水素基であるアクリル酸ア

ルキルに由来する構造単位を含む請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

[請求項5] 更に、芳香族ビニル化合物に由来する構造単位を含有する請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

[請求項6] ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量が 1, 000～10, 000である請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

[請求項7] 前記アルカリ可溶性ビニル系重合体の膜に対して、23℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を接触させた際のアルカリ溶解速度が40nm/秒以上である請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体。

[請求項8] 請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のアルカリ可溶性ビニル系重合体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項9] 更に、光重合開始剤を含有する請求項 8 に記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/046419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*C08F 8/14*(2006.01)i; *C08F 212/06*(2006.01)i; *C08F 290/12*(2006.01)i

FI: C08F8/14; C08F212/06; C08F290/12

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)

C08F8/14; C08F212/06; C08F290/12

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-228606 A (TAMURA KAKEN CO LTD) 24 August 2001 (2001-08-24)	1-9
Y	claims, examples	1-9
X	JP 49-34041 B1 (ASAHI KASEI INDUSTRY CO., LTD.) 11 September 1974 (1974-09-11)	1-9
Y	claims, examples	1-9
X	JP 2011-33951 A (TOYO INK MFG CO LTD) 17 February 2011 (2011-02-17)	1-9
Y	claims, examples	1-9
X	JP 2011-33952 A (TOYO INK MFG CO LTD) 17 February 2011 (2011-02-17)	1-9
Y	claims, examples	1-9
Y	JP 2021-105170 A (TOAGOSEI CO LTD) 26 July 2021 (2021-07-26)	1-9
	claims, paragraph [0036]	

☐ 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

08 February 2023

Date of mailing of the international search report

14 March 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/046419

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2001-228606	A	24 August 2001	US 2002/0115739 A1 claims, examples	
JP	49-34041	B1	11 September 1974	US 3796578 A claims, examples DE 2164518 A1	
JP	2011-33951	A	17 February 2011	(Family: none)	
JP	2011-33952	A	17 February 2011	(Family: none)	
JP	2021-105170	A	26 July 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 8/14(2006.01)i; C08F 212/06(2006.01)i; C08F 290/12(2006.01)i FI: C08F8/14; C08F212/06; C08F290/12										
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）） C08F8/14; C08F212/06; C08F290/12										
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										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2023年	日本国実用新案登録公報	1996-2023年	日本国登録実用新案公報	1994-2023年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2023年									
日本国実用新案登録公報	1996-2023年									
日本国登録実用新案公報	1994-2023年									
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								
X	JP 2001-228606 A（タムラ化研株式会社）24.08.2001（2001-08-24） 特許請求の範囲、実施例	1-9								
Y		1-9								
X	JP 49-34041 B1（旭化成工業株式会社）11.09.1974（1974-09-11） 特許請求の範囲、実施例	1-9								
Y		1-9								
X	JP 2011-33951 A（東洋インキ製造株式会社）17.02.2011（2011-02-17） 特許請求の範囲、実施例	1-9								
Y		1-9								
X	JP 2011-33952 A（東洋インキ製造株式会社）17.02.2011（2011-02-17） 特許請求の範囲、実施例	1-9								
Y		1-9								
Y	JP 2021-105170 A（東亜合成株式会社）26.07.2021（2021-07-26） 特許請求の範囲、[0036]	1-9								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 </td> </tr> </table>			* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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						
* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 08.02.2023	国際調査報告の発送日 14.03.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 堀内 建吾 4J 7885 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/046419

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2001-228606	A	24.08.2001	US 2002/0115739 A1 Claims, Examples	
JP	49-34041	B1	11.09.1974	US 3796578 A Claims, Examples DE 2164518 A1	
JP	2011-33951	A	17.02.2011	(ファミリーなし)	
JP	2011-33952	A	17.02.2011	(ファミリーなし)	
JP	2021-105170	A	26.07.2021	(ファミリーなし)	