

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/252985 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/019539

(22) 国際出願日: 2024年5月28日(28.05.2024)

(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 2023-093177 2023年6月6日(06.06.2023) JP

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(71) 出願人: 住友化学株式会社
(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1036020 東京都中央区日本橋二丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 竹田 紘也 (TAKEDA, Hiroya);
〒5548558 大阪府大阪市此花区春日出中三丁目1番9号住友化学株式会社内 Osaka (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) **Title:** CURABLE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, DISPLAY DEVICE, AND SOLID-STATE IMAGING ELEMENT

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、硬化膜、表示装置、及び固体撮像素子

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a curable resin composition capable of forming a cured product having sufficient resistance to a developer even in long-time development. According to the present invention, a curable resin composition is disclosed. The curable resin composition contains (A) an alkali-soluble resin, (B) diamond particles, (C) a polymerizable compound, and (D) a polymerization initiator. The alkali-soluble resin (A) is a polymer including a structural unit having a carbazole ring.

(57) 要約: 本発明は、長時間での現像においても、現像液に対して十分な耐性を有する硬化物を形成することが可能な硬化性樹脂組成物を提供することを課題とする。本発明によれば、硬化性樹脂組成物が開示される。当該硬化性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(A)、ダイヤモンド粒子(B)、重合性化合物(C)、及び重合開始剤(D)を含有する。アルカリ可溶性樹脂(A)は、カルバゾール環を有する構造単位を含む重合体である。



WO 2024/252985 A1

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、硬化膜、表示装置、及び固体撮像素子

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、硬化膜、表示装置、及び固体撮像素子に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ用表示装置においては、屈折率の制御により、発光層からの光取り出し効率を上げる検討がなされている。屈折率の制御は、例えば、有機ＥＬ用表示装置に光取り出し層を設けることによって行われる。このような光取り出し層の形成に用いられる、屈折率を高めるための樹脂として、ビニルカルバゾールに由来する構造単位を含む重合体を含有する組成物が知られている（例えば、特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１８－１３５５１４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、従来の組成物の硬化物は、長時間（例えば、３００秒）での現像において、現像液に対する耐性が充分でなく、形成されたパターンが剥離してしまう場合がある。

[0005] そこで、本発明は、長時間での現像においても、現像液に対して十分な耐性を有する硬化物を形成することが可能な硬化性樹脂組成物を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、〔１〕に記載の硬化性樹脂組成物、〔２〕に記載の硬化膜、〔

３］に記載の表示装置、及び［４］に記載の固体撮像素子を提供する。

［１］ アルカリ可溶性樹脂（Ａ）、ダイヤモンド粒子（Ｂ）、重合性化合物（Ｃ）、及び重合開始剤（Ｄ）を含有し、

前記アルカリ可溶性樹脂（Ａ）が、カルバゾール環を有する構造単位を含む重合体である、

硬化性樹脂組成物。

［２］ ［１］に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物を含む、硬化膜。

［３］ ［２］に記載の硬化膜を含む、表示装置。

［４］ ［２］に記載の硬化膜を含む、固体撮像素子。

発明の効果

〔０００７〕 本発明によれば、長時間での現像においても、現像液に対して十分な耐性を有する硬化物を形成することが可能な硬化性樹脂組成物が提供される。また、本発明によれば、このような硬化性樹脂組成物の硬化物を含む硬化膜が提供される。さらに本発明によれば、このような硬化膜を用いた表示装置及び固体撮像素子が提供される。

発明を実施するための形態

〔０００８〕 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

〔０００９〕 本明細書において、「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

〔００１０〕 本明細書において、（メタ）アクリレートは、アクリレート又はそれに対応するメタアクリレートを意味する。（メタ）アクリロイル基、（メタ）アクリル酸エステル等の他の類似表現についても同様である。

[0011] 本明細書中、以下で例示する材料は、特に断らない限り、条件に該当する範囲で、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。各成分の含有量は、各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、当該複数の物質の合計量を意味する。

[0012] [硬化性樹脂組成物]

本実施形態の硬化性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（A）、ダイヤモンド粒子（B）、重合性化合物（C）、及び重合開始剤（D）を含有する。本実施形態の硬化性樹脂組成物は、溶剤（E）、重合開始助剤（F）、レベリング剤（G）、酸化防止剤（H）等をさらに含有していてもよい。

[0013] <アルカリ可溶性樹脂（A）>

アルカリ可溶性樹脂とは、酸性基を含み、アルカリ現像液に可溶性樹脂を意味する。ここで、酸性基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、フェノール性ヒドロキシ基が挙げられる。

[0014] アルカリ可溶性樹脂（A）は、カルバゾール環を有する構造単位（以下、「構造単位（A a）」という場合がある。）を含む重合体である。重合体は、炭素数2～4の環状エーテル構造を有する構造単位（以下、「構造単位（A b）」という場合がある。）をさらに含んでもよい。重合体は、構造単位（A a）及び構造単位（A b）に加えて、構造単位（A a）及び構造単位（A b）以外の構造単位（以下、「構造単位（A c）」という場合がある。）をさらに含んでもよい。アルカリ可溶性樹脂（A）は、構造単位（A c）として、後述の構造単位（A c 1）を含むことが好ましい。

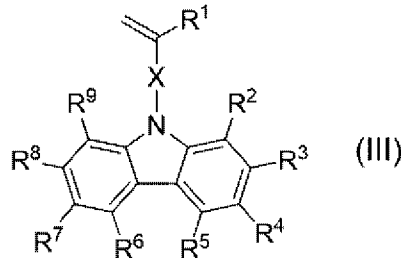
[0015] ・構造単位（A a）

構造単位（A a）は、置換基を有していてもよいカルバゾール環を有する不飽和化合物に由来する構造単位である。構造単位（A a）は、置換基を有していてもよいカルバゾール環を有する不飽和化合物を単量体として用いて重合することによって得ることができる。また、構造単位（A a）は、他の構造単位（A a'）に、置換基を有していてもよいカルバゾール環を有する化合物（A a''）を反応させることによって得ることができる。重合体

が構造単位（A a）を含むことにより、得られる硬化膜の屈折率を高めることができる。

[0016] 構造単位（A a）を与える不飽和化合物は、好ましくは式（I I I）で表される化合物である。

[0017]



[0018] 式（I I I）中、 R^1 は、水素原子、メチル基、又はヒドロキシメチル基を表す。

$R^2 \sim R^9$ は、互いに独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、又は炭素数6～20のアリール基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、アルコキシ基又はアリール基で置換されていてもよい。

Xは、単結合、炭素数1以上のアルカンジイル基、又は式（V）で表される基を表す。



[0020] 式（V）中、 l は、0以上の整数を表す。 m は、1以上の整数を表す。式（V）で表される基は、直鎖状又は分枝鎖状であってよい。

[0021] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

[0022] 炭素数1～20のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、イコシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基等の分枝鎖状アルキル基；シクロプロピル基、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、トリシクロデシル基等の環状アルキル基が挙げられる。当該アルキル基の炭素数は、アルコキシ基又はアリール基を有する場合、アルコキシ基又はアリール基の炭素も含めた数である。

[0023] 水素原子がアルコキシ基で置換されたアルキル基（アルコキシアルキル基）としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基が挙げられる。

[0024] 水素原子がアリール基で置換されたアルキル基（アラルキル基）としては、例えば、ベンジル基、（2-メチルフェニル）メチル基、（3-メチルフェニル）メチル基、（4-メチルフェニル）メチル基、（2,4-ジメチルフェニル）メチル基、（エチルフェニル）メチル基、ナフチルメチル基が挙げられる。

[0025] 炭素数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ビフェニル基、トリフェニル基（o-テルフェニル基、m-テルフェニル基、p-テルフェニル基）が挙げられる。

[0026] 炭素数1以上のアルカンジイル基としては、例えば、メタンジイル（メチレン）基、エタンジイル（エチレン）基、プロパン-1,2-ジイル基、プロパン-1,3-ジイル基、ブタン-1,4-ジイル基、ペンタン-1,5-ジイル基、ヘキサン-1,6-ジイル基が挙げられる。

[0027] 式(111)で表される化合物としては、例えば、9-ビニルカルバゾール、9-アリルカルバゾール、9-(メタ)アクリロイルカルバゾール、2-(9-カルバゾリル)エチル(メタ)アクリレート、2-(9-カルバゾリル)エトキシエチル(メタ)アクリレート、2-(9-カルバゾリル)-2-メチルエチル(メタ)アクリレート、2-(9-カルバゾリル)-1-メチルエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。これらの中でも、式(111)で表される化合物は、好ましくは、9-ビニルカルバゾール、9-アリルカルバゾール、又は2-(9-カルバゾリル)エチル(メタ)アクリレートである。

[0028] ・構造単位 (A b)

構造単位 (A b) は、炭素数 2～4 の環状エーテル構造（例えば、オキシラン環、オキセタン環、及びテトラヒドロフラン環からなる群より選ばれる少なくとも 1 種）を有する不飽和化合物に由来する構造単位である。構造単位 (A b) は、炭素数 2～4 の環状エーテル構造を有する不飽和化合物を単量体として用いて重合することによって得ることができる。また、構造単位 (A b) は、他の構造単位 (A b') に、置換基を有していてもよいカルバゾール環を有する化合物 (A b'') を反応させることによって得ることができる。

[0029] 構造単位 (A b) を与える不飽和化合物としては、例えば、オキシラニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体（以下、「単量体 (A b 1)」という場合がある。）、オキセタニル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体（以下、「単量体 (A b 2)」という場合がある。）、テトラヒドロフリル基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体（以下、「単量体 (A b 3)」という場合がある。）

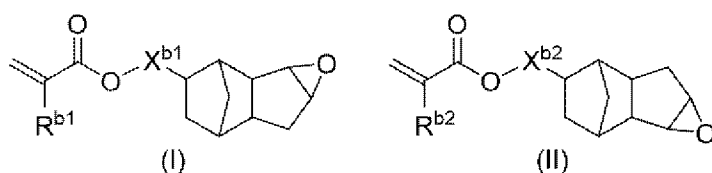
[0030] 単量体 (A b 1) は、例えば、直鎖状又は分枝鎖状の不飽和脂肪族炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体（以下、「単量体 (A b 1-1)」という場合がある。）、不飽和脂環式炭化水素がエポキシ化された構造を有する単量体（以下、「単量体 (A b 1-2)」という場合がある。）が挙げられる。構造単位 (A b) を与える単量体としては、得られる硬化膜の耐熱性、耐薬品性等の信頼性をより高くすることができる点で、好ましくは単量体 (A b 1)、硬化性樹脂組成物の保存安定性に優れる点で、より好ましくは単量体 (A b 1-2) である。

[0031] 単量体 (A b 1-1) としては、グリシジル（メタ）アクリレート、 β -メチルグリシジル（メタ）アクリレート、 β -エチルグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテル、*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、 α -メチルー*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α

ーメチルー m ービニルベンジルグリシジルエーテル、 α ーメチルー p ービニルベンジルグリシジルエーテル、2, 3ービス（グリシジルオキシメチル）スチレン、2, 4ービス（グリシジルオキシメチル）スチレン、2, 5ービス（グリシジルオキシメチル）スチレン、2, 6ービス（グリシジルオキシメチル）スチレン、2, 3, 4ートリス（グリシジルオキシメチル）スチレン、2, 3, 5ートリス（グリシジルオキシメチル）スチレン、2, 3, 6ートリス（グリシジルオキシメチル）スチレン、3, 4, 5ートリス（グリシジルオキシメチル）スチレン、2, 4, 6ートリス（グリシジルオキシメチル）スチレン等が挙げられる。

[0032] 単量体（A b 1ー2）としては、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、1, 2ーエポキシー4ービニルシクロヘキサン（例えば、セロキサイド2000（（株）ダイセル製））、3, 4ーエポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート（例えば、サイクロマーA400（（株）ダイセル製））、3, 4ーエポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート（例えば、サイクロマーM100（（株）ダイセル製））、式（I）で表される化合物、式（I I）で表される化合物等が挙げられる。

[0033]



[0034] 式（I）及び式（I I）中、 R^{b1} 及び R^{b2} は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

X^{b1} 及び X^{b2} は、単結合、 $*-R^{b3}-$ 、 $*-R^{b3}-O-$ 、 $*-R^{b3}-S-$ 、又は $*-R^{b3}-NH-$ を表す。

R^{b3} は、炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。

$*$ は、Oとの結合手を表す。

[0035] 炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n ープロピル基、イソプロピル基、 n ーブチル基、 sec ーブチル基、 $tert$ ーブチル

基等が挙げられる。

[0036] 水素原子がヒドロキシ基で置換されたアルキル基としては、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、2-ヒドロキシ-1-メチルエチル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等が挙げられる。

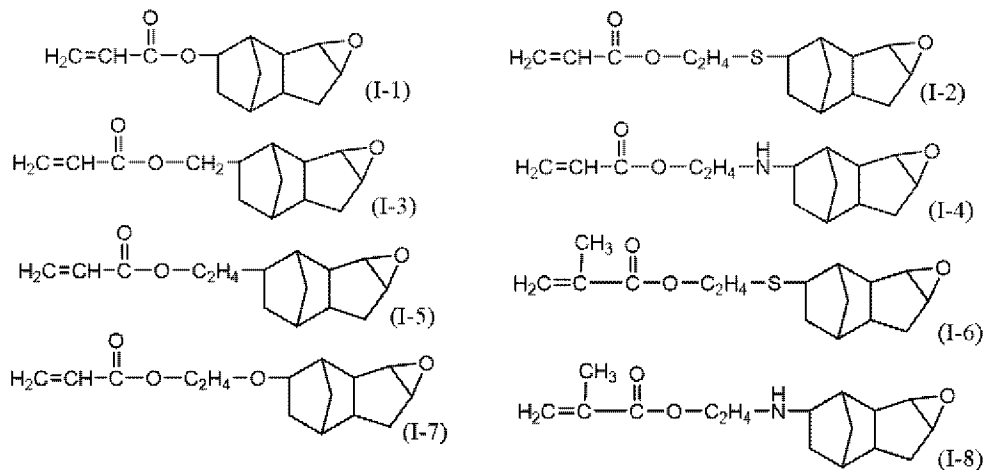
[0037] R^{b1} 及び R^{b2} は、好ましくは、水素原子、メチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、又は2-ヒドロキシエチル基、より好ましくは水素原子又はメチル基である。

[0038] 炭素数1～6のアルカンジイル基としては、メタンジイル（メチレン）基、エタンジイル（エチレン）基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基等が挙げられる。

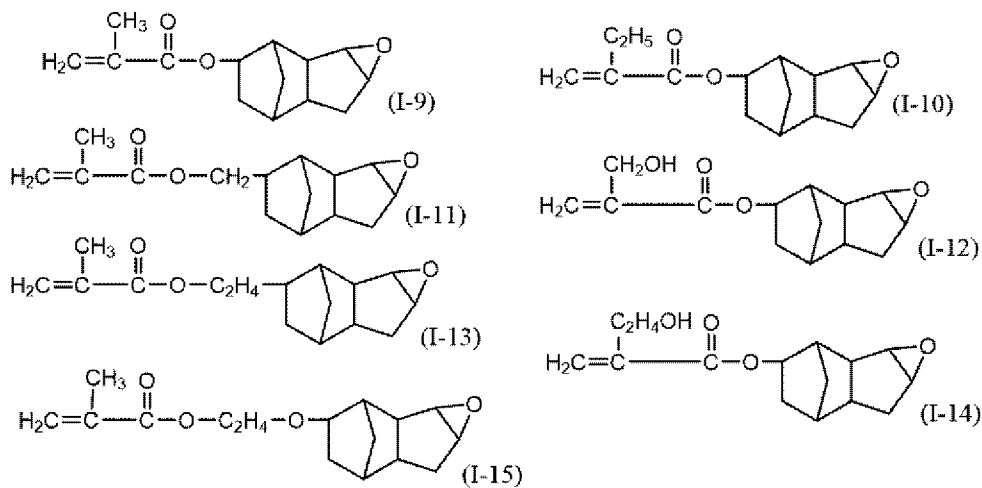
[0039] X^{b1} 及び X^{b2} は、好ましくは、単結合、メチレン基、エチレン基、 $*-CH_2-O-$ 、又は $*-CH_2CH_2-O-$ 、より好ましくは、単結合又は $*-CH_2CH_2-O-$ である。 $*$ はOとの結合手を表す。

[0040] 式(1)で表される化合物としては、式(1-1)～式(1-15)で表される化合物等が挙げられる。式(1)で表される化合物は、好ましくは、式(1-1)、式(1-3)、式(1-5)、式(1-7)、式(1-9)、又は式(1-11)～式(1-15)で表される化合物、より好ましくは、式(1-1)、式(1-7)、式(1-9)、又は式(1-15)で表される化合物である。

[0041]

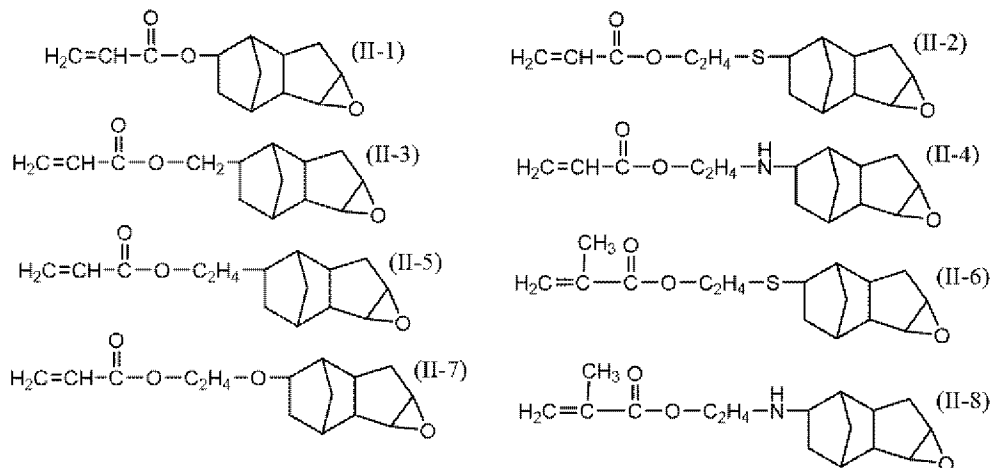


[0042]

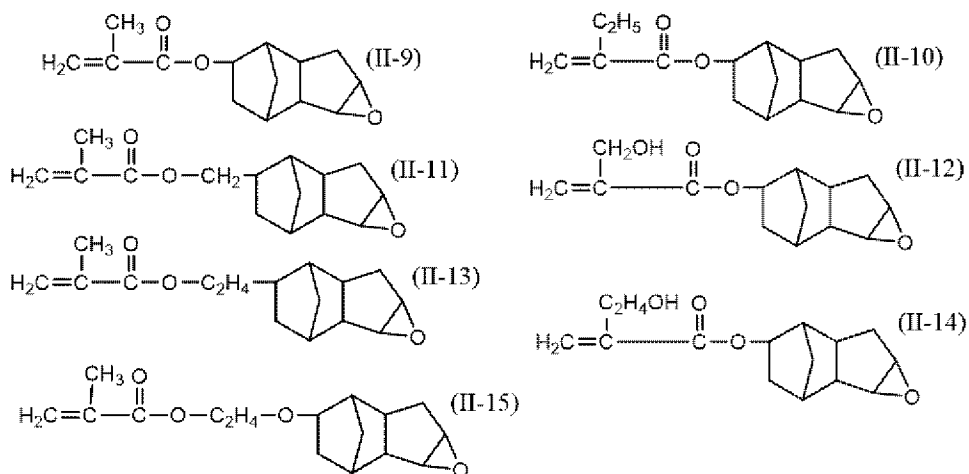


[0043] 式(ⅠⅠ)で表される化合物としては、式(ⅠⅠ-1)～式(ⅠⅠ-15)で表される化合物等が挙げられる。式(ⅠⅠ)で表される化合物は、好ましくは、式(ⅠⅠ-1)、式(ⅠⅠ-3)、式(ⅠⅠ-5)、式(ⅠⅠ-7)、式(ⅠⅠ-9)、又は式(ⅠⅠ-11)～式(ⅠⅠ-15)で表される化合物、より好ましくは、式(ⅠⅠ-1)、式(ⅠⅠ-7)、式(ⅠⅠ-9)又は式(ⅠⅠ-15)で表される化合物である。

[0044]



[0045]



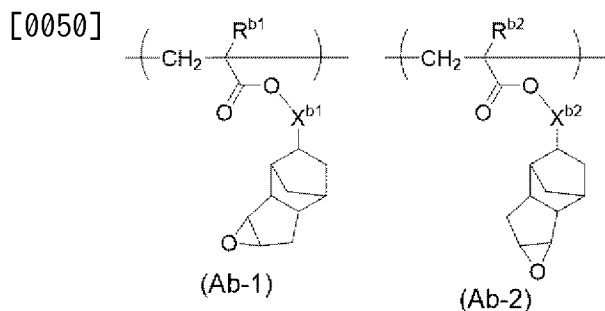
[0046] 式(Ⅰ)で表される化合物及び式(ⅠⅠ)で表される化合物は、それぞれ単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらを併用する場合、これらの含有量(式(Ⅰ)で表される化合物：式(ⅠⅠ)で表される化合物)はモル基準で、好ましくは5：95～95：5、より好ましくは20：80～80：20である。式(Ⅰ-1)で表される化合物と式(ⅠⅠ-1)で表される化合物とをモル基準で50：50で含む混合物の市販品としては、例えば、E-DCPA(商品名、(株)ダイセル製)が挙げられる。

[0047] 単量体(A b 2)は、好ましくは、オキセタニル基と(メタ)アクリロイルオキシ基とを有する単量体である。単量体(A b 2)としては、3-メチル-3-メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3-メチル-3-アクリロイルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-メタクリロイルオキシメチルオキセタン、3-エチル-3-アクリロイルオキシメチルオキセタン

、３－メチルー３－メタクリロイルオキシエチルオキシセタン、３－メチルー３－アクリロイルオキシエチルオキシセタン、３－エチルー３－メタクリロイルオキシエチルオキシセタン、３－エチルー３－アクリロイルオキシエチルオキシセタン等が挙げられる。

[0048] 単量体（Ａｂ３）は、好ましくは、テトラヒドロフルリル基と（メタ）アクリロイルオキシ基とを有する単量体である。単量体（Ａｂ３）としては、例えば、テトラヒドロフルフルリルアクリレート（例えば、ビスコートＶ＃１５０、大阪有機化学工業（株）製）、テトラヒドロフルフルリルメタクリレートが挙げられる。

[0049] 構造単位（Ａｂ）としては、硬化性樹脂組成物の保存安定性、得られる硬化膜の耐薬品性、耐熱性、及び機械強度に優れる点で、好ましくは単量体（Ａｂ１－２）に由来する構造単位、より好ましくは、式（Ａｂ－１）及び／又は式（Ａｂ－２）で表される構造単位である。式（Ａｂ－１）で表される構造単位は式（１）で表される化合物に由来し、式（Ａｂ－２）で表される構造単位は式（１１）で表される化合物に由来する。



[0051] 式（Ａｂ－１）及び式（Ａｂ－２）中、 $\text{R}^{\text{b}1}$ 及び $\text{R}^{\text{b}2}$ は、水素原子又は炭素数１～４のアルキル基を表し、該アルキル基に含まれる水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。

$\text{X}^{\text{b}1}$ 及び $\text{X}^{\text{b}2}$ は、単結合、 $* - \text{R}^{\text{b}3} -$ 、 $* - \text{R}^{\text{b}3} - \text{O} -$ 、 $* - \text{R}^{\text{b}3} - \text{S} -$ 、又は $* - \text{R}^{\text{b}3} - \text{NH} -$ を表す。

$\text{R}^{\text{b}3}$ は、炭素数１～６のアルカンジイル基を表す。

$*$ は、Ｏとの結合手を表す。

[0052] ・構造単位（Ａｃ）

構造単位（A c）としては、不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群より選ばれる化合物に由来する構造単位（以下、「構造単位（A c 1）」という場合がある。）が挙げられる。不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群より選ばれる化合物としては、例えば、

アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、*o*-、*m*-、*p*-ビニル安息香酸等の不飽和モノカルボン酸；

マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、3-ビニルフタル酸、4-ビニルフタル酸、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、1, 4-シクロヘキセンジカルボン酸等の不飽和ジカルボン酸；

メチル-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸、5-カルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジカルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン等のカルボキシ基を含有するビシクロ不飽和化合物；

無水マレイン酸、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、3-ビニルフタル酸無水物、4-ビニルフタル酸無水物、3, 4, 5, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、ジメチルテトラヒドロフタル酸無水物、5, 6-ジカルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン無水物等の不飽和ジカルボン酸無水物；こはく酸モノ[2-（メタ）アクリロイルオキシエチル]、フタル酸モノ[2-（メタ）アクリロイルオキシエチル]等の2価以上の多価カルボン酸の不飽和モノ[（メタ）アクリロイルオキシアルキル]エステル；

α -（ヒドロキシメチル）アクリル酸等の同一分子中にヒドロキシ基及びカルボキシ基を含有する不飽和アクリレートが挙げられる。

[0053] 構造単位（A c 1）以外の構造単位（A c）（以下、「構造単位（A c 2

）」という場合がある。）としては、例えば、

メチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-8-イル（メタ）アクリレート（当該技術分野では、慣用名として「ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート」と呼ぶことがある。また、「トリシクロデシル（メタ）アクリレート」と呼ぶこともある。）、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デセン-8-イル（メタ）アクリレート（当該技術分野では、慣用名として「ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート」と呼ぶことがある。）、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、プロパルギル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル；

2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ基含有（メタ）アクリル酸エステル；

マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等のジカルボン酸ジエステル；

ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(2'-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-メトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-エトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5, 6-ジヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン等のビシクロ不飽和化合物；

N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート等のジカルボニルイミド誘導体；

スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-ビニルトルエン、*m*-ビニルトルエン、*p*-ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、(メタ)アクリルアミド、酢酸ビニル、1,3-ブタジエン、イソプレン及び2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等に由来する構造単位が挙げられる。

[0054] ・各構造単位の含有量

アルカリ可溶性樹脂(A)は、例えば、以下の樹脂[K1]～[K6]が挙げられる。

樹脂[K1]：構造単位(Ac1)、構造単位(Aa)、及び構造単位(Ab)から構成される重合体；

樹脂[K2]：構造単位(Ac1)、構造単位(Aa)、構造単位(Ab)、及び構造単位(Ac2)から構成される重合体；

樹脂[K3]：構造単位(Aa)及び構造単位(Ac1)から構成される重合体；

樹脂[K4]：構造単位(Ac1)に、構造単位(Ab)を与える単量体を付加させた構造単位と、構造単位(Aa)とを含む共重合体であって、構造単位(Ab)を与える単量体が付加しない構造単位(Ac1)をさらに含む共重合体；

樹脂[K5]：構造単位(Ac1)に、構造単位(Ab)を与える単量体を付加させた構造単位と、構造単位(Aa)と、前記付加した構造単位(Ab)以外の構造単位(Ab)とを含む共重合体であって、構造単位(Ab)を与える単量体が付加しない構造単位(Ac1)をさらに含む共重合体；

樹脂[K6]：構造単位(Ab)に、構造単位(Ac1)を与える単量体を付加させ、カルボン酸無水物をさらに付加させた構造単位と、構造単位(

A a) と、構造単位 (A c 2) とを含む共重合体。

[0055] アルカリ可溶性樹脂 (A) は、好ましくは樹脂 [K 1] 又は樹脂 [K 2] である。アルカリ可溶性樹脂 (A) における構造単位 (A c 1) の含有量は、アルカリ可溶性樹脂 (A) を構成する全構造単位に対して、好ましくは 1 ~ 50 モル%、より好ましくは 5 ~ 40 モル%である。

[0056] 樹脂 [K 1] において、各構造単位の含有量は、樹脂 [K 1] を構成する全構造単位に対して、

構造単位 (A a) : 5 ~ 95 モル%、

構造単位 (A b) : 3 ~ 90 モル%、

構造単位 (A c 1) : 1 ~ 50 モル%、であることが好ましく、

構造単位 (A a) : 30 ~ 90 モル%、

構造単位 (A b) : 5 ~ 65 モル%、

構造単位 (A c 1) : 5 ~ 40 モル%、であることがより好ましい。

[0057] 樹脂 [K 1] を構成する構造単位の含有量が上記の範囲内にあると、硬化性樹脂組成物の保存安定性、並びに、得られる硬化膜の耐薬品性、耐熱性、及び機械強度に優れる傾向がある。

[0058] 樹脂 [K 1] は、例えば、文献「高分子合成の実験法」(大津隆行著、発行所:(株)化学同人、第1版第1刷、1972年3月1日発行)に記載された方法及び当該文献に記載された引用文献を参考にして製造することができる。

[0059] 具体的には、構造単位 (A a) 及び構造単位 (A b) を与える化合物、重合開始剤、溶剤等を反応容器中に入れて、例えば、窒素により酸素を置換することにより、脱酸素雰囲気とし、攪拌しながら加熱及び保温する方法が挙げられる。なお、重合開始剤、溶剤等は、特に限定されず、当該分野で通常使用されているものを使用することができる。重合開始剤としては、例えば、アゾ化合物 (2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等)、有機過酸化物 (ベンゾイルペルオキシド等) が挙げられる。溶剤としては、各単量体を溶解するものであれ

ば特に制限されず、硬化性樹脂組成物に用いられる後述の溶剤等が挙げられる。

[0060] 硬化性樹脂組成物の調製において、反応により得られた樹脂溶液をそのまま使用してもよく、濃縮又は希釈した溶液を使用してもよく、さらには、再沈殿等の方法で固体（粉体）として析出したものを使用してもよい。特に、重合に用いられる溶剤として、硬化性樹脂組成物に用いられる溶剤を使用することにより、反応後の溶液を硬化性樹脂組成物の製造にそのまま使用することができるため、硬化性樹脂組成物の製造工程を簡略化することができる。

[0061] 樹脂 [K 2] において、各構造単位の含有量は、樹脂 [K 2] を構成する全構造単位に対して、

構造単位 (A a) : 5 ~ 90 モル%、

構造単位 (A b) : 1 ~ 70 モル%、

構造単位 (A c 1) : 1 ~ 50 モル%、

構造単位 (A c 2) : 1 ~ 40 モル%、であることが好ましく、

構造単位 (A a) : 10 ~ 90 モル%、

構造単位 (A b) : 3 ~ 50 モル%、

構造単位 (A c 1) : 5 ~ 35 モル%、

構造単位 (A c 2) : 1 ~ 30 モル%、であることがより好ましく、

構造単位 (A a) : 50 ~ 90 モル%、

構造単位 (A b) : 3 ~ 50 モル%、

構造単位 (A c 1) : 5 ~ 35 モル%、

構造単位 (A c 2) : 1 ~ 30 モル%、であることがより好ましい。

[0062] 樹脂 [K 2] の構造単位の含有量が上記の範囲内にあると、硬化性樹脂組成物の保存安定性、並びに、得られる硬化膜の耐薬品性、耐熱性、及び機械強度に優れる傾向がある。樹脂 [K 2] は、樹脂 [K 1] と同様の方法により製造することができる。

[0063] アルカリ可溶性樹脂 (A) のポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w)

は、好ましくは1000～100000、より好ましくは3000～70000、さらに好ましくは5000～50000、特に好ましくは7000～30000である。アルカリ可溶性樹脂（A）の重量平均分子量（M_w）が上記の範囲内にあると、硬化性樹脂組成物の塗布性が良好となる傾向がある。

[0064] アルカリ可溶性樹脂（A）の分散度〔重量平均分子量（M_w）／数平均分子量（M_n）〕は、好ましくは1.1～6.0、より好ましくは1.2～4.0である。分散度が上記の範囲内にあると、得られる硬化膜は耐薬品性に優れる傾向がある。

[0065] アルカリ可溶性樹脂（A）が構造単位（A_{c1}）を含む場合、その酸価は、好ましくは30～180mg-KOH/g、より好ましくは40～150mg-KOH/g、さらに好ましくは50～135mg-KOH/g以下である。ここで、酸価は樹脂1gを中和するために必要な水酸化カリウムの量（mg）として測定される値であり、水酸化カリウム水溶液を用いて滴定することにより求めることができる。アルカリ可溶性樹脂（A）の酸価が上記の範囲内にあると、得られる硬化膜は基板との密着性に優れる傾向がある。

[0066] アルカリ可溶性樹脂（A）の含有量は、硬化性樹脂組成物の固形分の総量を基準として、好ましくは30～99質量%、より好ましくは35～80質量%、さらに好ましくは40～60質量%である。アルカリ可溶性樹脂（A）の含有量が上記の範囲内にあると、得られる硬化膜は、耐熱性に優れ、さらには基板との密着性及び耐薬品性に優れる傾向がある。なお、本明細書において、硬化性樹脂組成物の固形分とは、硬化性樹脂組成物から溶剤を除いた成分の合計量を意味する。硬化性樹脂組成物の固形分の総量及びこれに対する各成分の含有量は、例えば、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー等の公知の分析手段により測定することができる。

[0067] <ダイヤモンド粒子（B）>

硬化性樹脂組成物は、ダイヤモンド粒子（B）を含有する。硬化性樹脂組成物がダイヤモンド粒子（B）を含有することにより、長時間での現像にお

いても、現像液に対して十分な耐性を有する硬化物を形成することが可能となる。このような効果が発現する理由は、必ずしも定かではないが、本発明者らは、ダイヤモンド粒子（B）の硬度が高く、上記のアルカリ可溶性樹脂（A）との相性もよく、現像液に対する耐性が高くなるためであると考えている。

[0068] ダイヤモンド粒子（B）の平均粒子径は、再凝集性の観点から、好ましくは1 nm以上、より好ましくは10 nm以上、さらに好ましくは50 nm以上、特に好ましくは80 nm以上であり、沈降性の観点から、好ましくは10000 nm（10 μm）以下、より好ましくは5000 nm（5 μm）以下、さらに好ましくは1000 nm（1 μm）以下、特に好ましくは500 nm以下である。

[0069] 本明細書において、ダイヤモンド粒子（B）の平均粒子径は、レーザー回折・散乱法によって求めた粒度分布における積算値50%での粒径を意味する。平均粒子径は、一次粒子及び二次粒子を含むダイヤモンド粒子（B）全体の平均粒子径である。

[0070] ダイヤモンド粒子（B）の含有量は、硬化性樹脂組成物の固形分の総量を基準として、好ましくは0.5～60質量%、より好ましくは1～50質量%、さらに好ましくは3～40質量%、特に好ましくは5～35質量%、最も好ましくは7～30質量%である。ダイヤモンド粒子（B）の含有量が、上記の範囲内にあると、本発明の効果がより充分に発現する傾向がある。

[0071] <重合性化合物（C）>

重合性化合物（C）は、熱又は重合開始剤（D）の作用により反応する化合物である。重合性化合物（C）としては、エチレン性不飽和結合を有する化合物が挙げられる。重合性化合物（C）は、好ましくは（メタ）アクリロイル基を有する化合物である。

[0072] （メタ）アクリロイル基を1つ有する化合物としては、構造単位（Ac2）を与える単量体と同様の化合物が挙げられる。

[0073] （メタ）アクリロイル基を2つ有する化合物としては、例えば、1，3－

ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3-ブタンジオール（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、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、ネオペンチルグリコールジ（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アクリレート、ビスフェノールAのビス（アクリロイロキシエチル）エーテル、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロピレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、3-メチルペンタンジオールジ（メタ）アクリレートが挙げられる。

[0074] （メタ）アクリロイル基を3つ以上有する化合物としては、例えば、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ポリ（メタ）アクリレート（例えば、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート）、トリペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート）、テトラペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、テトラペンタエリスリトールデカ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールノナ（メタ）アクリレート）、トリス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、エチレンオキサイド変性グリセリントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、エチレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ペンタエリス

リトールテトラ（メタ）アクリレート）、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート）、プロピレンオキサイド変性グリセリントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、プロピレンオキサイド変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、プロピレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、プロピレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、プロピレンオキサイド変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート）、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリ（メタ）アクリレート（例えば、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート）が挙げられる。

[0075] （メタ）アクリロイル基を有する化合物は、好ましくは（メタ）アクリロイル基を3つ以上有する（メタ）アクリル化合物、より好ましくはエチレンオキサイド変性グリセリントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、エチレングリコール変性ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、又はエチレングリコール変性ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレートである。

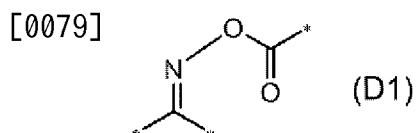
[0076] 重合性化合物（C）の含有量は、アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部

に対して、好ましくは20～200質量部、より好ましくは30～150質量部である。重合性化合物（C）の含有量が上記の範囲内にあると、得られる硬化膜の耐薬品性及び機械強度に優れる傾向がある。

[0077] <重合開始剤（D）>

重合開始剤（D）は、光又は熱の作用により活性ラジカル、酸等を発生し、重合性化合物（C）の重合を開始し得る化合物であれば特に限定されることがなく、公知の重合開始剤を用いることができる。重合開始剤（D）は、好ましくは、O-アシルオキシム化合物、アルキルフェノン化合物、トリアジン化合物、アシルホスフィンオキサイド化合物、及びビイミダゾール化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種、より好ましくはO-アシルオキシム化合物である。これらの重合開始剤を用いると、高感度で、かつ可視光領域における透過率が高くなる傾向がある。

[0078] O-アシルオキシム化合物は、式（D1）で表される部分構造を有する化合物である。以下、*は結合手を表す。



[0080] O-アシルオキシム化合物としては、例えば、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)ブタン-1-オン-2-イミン、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)オクタン-1-オン-2-イミン、N-ベンゾイルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)-3-シクロペンチルプロパン-1-オン-2-イミン、N-アセトキシ-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]エタン-1-イミン、N-アセトキシ-1-[9-エチル-6-{2-メチル-4-(3,3-ジメチル-2,4-ジオキサシクロペンタニルメチルオキシ)ベンゾイル}-9H-カルバゾール-3-イル]エタン-1-イミン、N-アセトキシ-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]-3-シク

ロペンチルプロパン-1-イミン、N-ベンゾイルオキシ-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]-3-シクロペンチルプロパン-1-オン-2-イミンが挙げられる。イルガキュアOXE01、イルガキュアOXE02、イルガキュアOXE03（以上、BASF（株）製）、PBG-327（N-アセチルオキシ-1-(4-フェニルスルファニルフェニル)-3-シクロヘキシルプロパン-1-オン-2-イミン、常州強力電子新材料（株）製）、アデカアークルズN-1919、アデカアークルズNCI-831、アデカアークルズNCI-930、アデカオプトマーN-1919（以上、（株）ADEKA製）等の市販品を用いてもよい。

[0081] アルキルフェノン化合物は、式(D2-1)で表される部分構造又は式(D2-2)で表される部分構造を有する化合物である。これらの部分構造中、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

[0082]



[0083] 式(D2-1)で表される部分構造を有する化合物としては、例えば、2-メチル-2-モルホリノ-1-(4-メチルスルファニルフェニル)プロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-2-ベンジルブタン-1-オン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]ブタン-1-オンが挙げられる。イルガキュア（登録商標）369、907及び379（以上、BASF（株）製）等の市販品を用いてもよい。また、特表2002-544205号公報に記載されている、連鎖移動可能な基を有する重合開始剤を用いてもよい。

[0084] 式(D2-2)で表される部分構造を有する化合物としては、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]プロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒド

ロキシー２－メチル－１－（４－イソプロペニルフェニル）プロパン－１－オンのオリゴマー、 α ， α －ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタールが挙げられる。アルキルフェノン化合物は、感度の点で、好ましくは式（Ｄ２－１）で表される構造を有する化合物である。

[0085] トリアジン化合物としては、例えば、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－（４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－（４－メトキシナフチル）－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－ピペロニル－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－（４－メトキシスチリル）－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－〔２－（５－メチルフラン－２－イル）エテニル〕－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－〔２－（フラン－２－イル）エテニル〕－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－〔２－（４－ジエチルアミノ－２－メチルフェニル）エテニル〕－１，３，５－トリアジン、２，４－ビス（トリクロロメチル）－６－〔２－（３，４－ジメトキシフェニル）エテニル〕－１，３，５－トリアジンが挙げられる。

[0086] アシルホスフィンオキサイド化合物としては、２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。イルガキュア ８１９（ＢＡＳＦ・ジャパン（株）製）等の市販品を用いてもよい。

[0087] ビイミダゾール化合物としては、例えば、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール、２，２’－ビス（２，３－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニルビイミダゾール（例えば、特開平６－７５３７２号公報、特開平６－７５３７３号公報等参照）、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラ（アルコキシフェニル）ビイミダゾール、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラ（ジアルコキシフェニル）ビイミダゾール、２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４

’， 5， 5’－テトラ（トリアルコキシフェニル）ビイミダゾール（例えば、特公昭48－38403号公報、特開昭62－174204号公報等参照）、4， 4’， 5， 5’－位のフェニル基がカルボアルコキシ基により置換されているビイミダゾール化合物（例えば、特開平7－10913号公報等参照）が挙げられる。

[0088] さらに重合開始剤（D）としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン化合物；ベンゾフェノン、*o*－ベンゾイル安息香酸メチル、4－フェニルベンゾフェノン、4－ベンゾイル－4’－メチルジフェニルサルファイド、3， 3’， 4， 4’－テトラ（*tert*－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、2， 4， 6－トリメチルベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物；9， 10－フェナンスレンキノン、2－エチルアントラキノン、カンファーキノン等のキノン化合物；10－ブチル－2－クロロアクリドン、ベンジル、フェニルグリオキシル酸メチル、チタノセン化合物等が挙げられる。これらは、後述の重合開始助剤（F）（特に、アミン化合物）と組み合わせて用いることができる。

[0089] 重合開始剤（D）として、酸発生剤も用いることができる。酸発生剤としては、例えば、4－ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウム *p*－トルエンスルホナート、4－ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4－アセトキシフェニルジメチルスルホニウム *p*－トルエンスルホナート、4－アセトキシフェニル・メチル・ベンジルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウム *p*－トルエンスルホナート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウム *p*－トルエンスルホナート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のオニウム塩、ニトロベンジルトシレート、ベンゾイントシレートが挙げられる。

[0090] 重合開始剤（D）の含有量は、アルカリ可溶性樹脂（A）及び重合性化合物（C）の合計含有量100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量

部、より好ましくは0.5～15質量部、さらに好ましくは1～8質量部である。重合開始剤（D）の含有量が上記の範囲内にあると、得られるパターンの可視光透過率が高い傾向がある。

[0091] <溶剤（E）>

溶剤（E）としては、特に限定されず、当該分野で通常使用される溶剤を挙げることができる。例えば、エステル溶剤（分子内に —COO— を含み、 —O— を含まない溶剤）、エーテル溶剤（分子内に —O— を含み、 —COO— を含まない溶剤）、エーテルエステル溶剤（分子内に —COO— と —O— とを含む溶剤）、ケトン溶剤（分子内に —CO— を含み、 —COO— を含まない溶剤）、アルコール溶剤（分子内に OH を含み、 —O— 、 —CO— 及び —COO— を含まない溶剤）、芳香族炭化水素溶剤、アミド溶剤、ジメチルスルホキシドが挙げられる。

[0092] エステル溶剤としては、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、2-ヒドロキシイソブタン酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、シクロヘキサノールアセテート、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。

[0093] エーテル溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メトキシ-1-ブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,4-ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコー

ルメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、アニソール、フェネトール、メチルアニソール等が挙げられる。

[0094] エーテルエステル溶剤としては、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0095] ケトン溶剤としては、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、アセトン、2-ブタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、4-メチル-2-ペンタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン等が挙げられる。

[0096] アルコール溶剤としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。

[0097] 芳香族炭化水素溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレン及びメシレンなどが挙げられる。アミド溶剤としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

[0098] これらの中でも、溶剤（F）は、塗布性及び乾燥性の点から、好ましくは、1気圧（atm）における沸点が100～200℃である溶剤である。このような溶剤は、好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、シクロヘキサノン、メトキシブタノール、又はメトキシブチルアセテート、より好ましくは、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、メトキシブタノール、又はメトキシブチルアセテートである。

[0099] 溶剤（E）の含有量は、硬化性樹脂組成物の総量を基準として、好ましくは50～95質量%、より好ましくは60～90質量%である。言い換えると、硬化性樹脂組成物の固形分の含有量は、硬化性樹脂組成物の総量を基準として、好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～40質量%である。

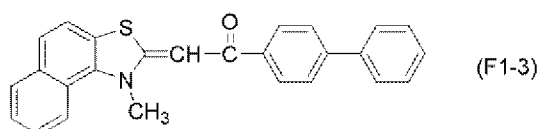
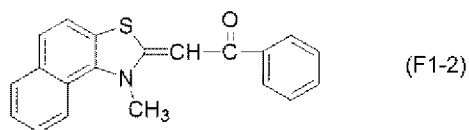
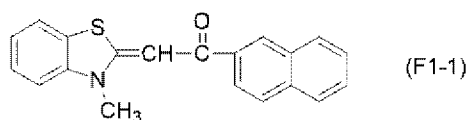
[0100] <重合開始助剤（F）>

重合開始助剤（F）は、重合開始剤（D）とともに、重合開始剤（D）によって重合が開始された重合性化合物（C）の重合を促進するために用いられる化合物、又は増感剤である。

[0101] 重合開始助剤（F）としては、チアゾリン化合物、アミン化合物、アルコキシアントラセン化合物、チオキサントン化合物、カルボン酸化合物等が挙げられる。

[0102] チアゾリン化合物としては、式（F1-1）～式（F1-3）で表される化合物、特開2008-65319号公報記載の化合物等が挙げられる。

[0103]



[0104] アミン化合物としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、N,N-ジメチルパラトルイジン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン（通称ミヒラズケトン）、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（エチルメチルアミノ）ベンゾフェノン等が挙げられ、中でも4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンが好ましい。E A B - F（保土谷化学工業（株）製）等の市販品を用いてもよい。

[0105] アルコキシアントラセン化合物としては、9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジオキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジブトキシアントラセン等が挙げられる。

[0106] チオキサントン化合物としては、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられる。

[0107] カルボン酸化合物としては、フェニルスルファニル酢酸、メチルフェニルスルファニル酢酸、エチルフェニルスルファニル酢酸、メチルエチルフェニ

ルスルファニル酢酸、ジメチルフェニルスルファニル酢酸、メトキシフェニルスルファニル酢酸、ジメトキシフェニルスルファニル酢酸、クロロフェニルスルファニル酢酸、ジクロロフェニルスルファニル酢酸、N-フェニルグリシン、フェノキシ酢酸、ナフチルチオ酢酸、N-ナフチルグリシン、ナフトキシ酢酸等が挙げられる。

[0108] 重合開始助剤（F）の含有量は、アルカリ可溶性樹脂（A）及び重合性化合物（C）の合計含有量100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.2～10質量部である。重合開始助剤（F）の量が上記の範囲内にあると、パターンの形成においてさらに高感度になる傾向がある。

[0109] <レベリング剤（G）>

レベリング剤（G）としては、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、フッ素原子を有するシリコン系界面活性剤等が挙げられる。これらは、側鎖に重合性基を有していてもよい。

[0110] シリコン系界面活性剤としては、分子内にシロキサン結合を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、トーレシリコンDC3PA、同SH7PA、同DC11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29PA、同SH30PA、同SH8400（商品名：東レ・ダウコーニング（株）製）、KP321、KP322、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341（信越化学工業（株）製）、TSF400、TSF401、TSF410、TSF4300、TSF4440、TSF4445、TSF4446、TSF4452、TSF4460（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）等が挙げられる。

[0111] フッ素系界面活性剤としては、分子内にフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、フロラード（登録商標）FC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、メガファック（登録商標）F142D、同F171、同F172、同F173、同F177、同F183、同F554、同R30、同RS-718-K（DIC（株）製）、エフトッ

プ（登録商標）E F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 1、同E F 3 5 2（三菱マテリアル電子化成（株）製）、サーフロン（登録商標）S 3 8 1、同S 3 8 2、同S C 1 0 1、同S C 1 0 5（旭硝子（株）製）、E 5 8 4 4（株）ダイキンファインケミカル研究所製）等が挙げられる。

[0112] フッ素原子を有するシリコン系界面活性剤としては、分子内にシロキサン結合及びフルオロカーボン鎖を有する界面活性剤等が挙げられる。具体的には、メガファック（登録商標）R 0 8、同B L 2 0、同F 4 7 5、同F 4 7 7、同F 4 4 3（D I C（株）製）等が挙げられる。

[0113] レベリング剤（G）を含有量は、硬化性樹脂組成物の固形分の総量を基準として、好ましくは0.001～0.07質量%、より好ましくは0.002～0.1質量%、さらに好ましくは0.005～0.2質量%である。

[0114] <酸化防止剤（H）>

酸化防止剤（H）としては、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤が挙げられる。これらの中でも、酸化防止剤（H）は、得られる硬化膜の着色が少ないという点で、好ましくはフェノール系酸化防止剤である。

[0115] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、3,9-ビス[2-{3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン、2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、4,4'-チオビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)、2,2'-チオビス(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロ

キシベンジル) - 1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1H, 3H, 5H) - トリオン、3, 3', 3'' , 5, 5', 5'' -ヘキサ-tert-ブチル-a, a', a'' - (メシチレン-2, 4, 6-トリイル) トリ-
p-クレゾール、ペンタエリスリトールテトラキス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール及び6- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] - 2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンズ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサホスフェピンが挙げられる。フェノール系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよく、例えば、スミライザー (登録商標) BHT、GM、GS、GP (住友化学 (株) 製)、イルガノックス (登録商標) 1010、1076、1330、3114 (BASF (株) 製) が挙げられる。

[0116] 硫黄系酸化防止剤としては、例えば、3, 3'-チオジプロピオン酸ジラウリル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジミリスチル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジステアリル、ペンタエリスリチルテトラキス (3-ラウリルチオプロピオネート) が挙げられる。硫黄系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されている硫黄系酸化防止剤としては、例えば、スミライザー (登録商標) TPL-R、TP-D (住友化学 (株) 製) が挙げられる。

[0117] リン系酸化防止剤としては、例えば、トリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ (トリデシル) - 1, 1, 3-トリス (2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) ブタンジホスファイトが挙げられる。リン系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているリン系酸化防止剤としては、例えば、イルガフォス (登録商標) 168、12、38 (BASF (株) 製)、アデカスタブ329K、アデカスタブPEP36 ((株) ADEKA製) が挙げられる。

[0118] アミン系酸化防止剤としては、例えば、N, N' -ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジ-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジシクロヘキシル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N' -ビス(2-ナフチル)-p-フェニレンジアミンが挙げられる。アミン系酸化防止剤としては、市販品を使用してもよい。市販されているアミン系酸化防止剤としては、例えば、スミライザー（登録商標）BPA、BPA-M1、4ML（住友化学（株）製）が挙げられる。

[0119] 酸化防止剤（H）の含有量は、アルカリ可溶性樹脂（A）及び重合性化合物（C）の合計含有量100質量部に対して、好ましくは0.1～5質量部、より好ましくは0.5～3質量部である。酸化防止剤（H）の含有量が上記の範囲内にあると、得られる硬化膜は耐熱性及び鉛筆硬度に優れる傾向がある。

[0120] <その他の成分>

硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、着色剤、充填剤、その他の高分子化合物、紫外線吸収剤、連鎖移動剤、密着促進剤等、当該技術分野において公知の添加剤を含有していてもよい。

[0121] 着色剤としては、例えば、染料、顔料が挙げられる。

[0122] 染料は、特に限定されず公知の染料を使用することができる。染料としては、例えば、溶剤染料、酸性染料、直接染料、媒染染料が挙げられる。染料としては、例えば、カラーインデックス（The Society of Dyers and Colourists出版）においてピグメント以外で色相を有するものに分類されている化合物、染色ノート（（株）色染社）に記載されている公知の染料が挙げられる。また、化学構造による分類によれば、例えば、アゾ染料、シアニン染料、トリフェニルメタン染料、キサントン染料、フタロシアニン染料、アントラキノンを染料、ナフトキノンを染料、キノンイミン染料、メチン染料、アゾメチン染料、スクアリリウム染料、アクリジン染料、スチリル染料、クマリン染料、キノリン染料、ニトロ染料等

の染料を例示することができる。これらの中でも、染料は、好ましくは有機溶剤可溶性染料である。

[0123] 顔料は、特に限定されず公知の顔料を使用することができる。顔料としては、例えば、カラーインデックス (The Society of Dyers and Colourists 出版) でピグメントに分類されている顔料が挙げられる。

[0124] 顔料としては、例えば、

C. I. ピグメントイエロー 1、3、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、83、86、93、94、109、110、117、125、128、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173、194、214 等の黄色顔料；

C. I. ピグメントオレンジ 13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71、73 等のオレンジ色の顔料；

C. I. ピグメントレッド 9、97、105、122、123、144、149、166、168、176、177、180、192、209、215、216、224、242、254、255、264、265 等の赤色顔料；

C. I. ピグメントブルー 15、15 : 3、15 : 4、15 : 6、60 等の青色顔料； C. I. ピグメントバイオレット 1、19、23、29、32、36、38 等のバイオレット色顔料；

C. I. ピグメントグリーン 7、36、58、59、62、63 等の緑色顔料；

C. I. ピグメントブラウン 23、25 等のブラウン色顔料；

C. I. ピグメントブラック 1、7 等の黒色顔料；

が挙げられる。

[0125] 顔料は、必要に応じて、ロジン処理；酸性基又は塩基性基が導入された顔料誘導体等を用いた表面処理；高分子化合物等による顔料表面へのグラフト

処理；硫酸微粒化法等による微粒化処理；不純物を除去するための有機溶剤、水等による洗浄処理；イオン性不純物のイオン交換法等による除去処理などが施されていてもよい。

[0126] 顔料は、粒径が均一であることが好ましい。顔料分散剤を含有させて分散処理を行うことで、顔料が溶液中で均一に分散した状態の顔料分散液を得ることができる。

[0127] 顔料分散剤としては、例えば、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、ポリエステル系、ポリアミン系、アクリル系等の界面活性剤などが挙げられる。これらの顔料分散剤は、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。顔料分散剤としては、商品名でK P（信越化学工業（株）製）、フローレン（共栄社化学（株）製）、ソルスパース（ゼネカ（株）製）、E F K A（C I B A社製）、アジスパー（味の素ファインテクノ（株）製）、D i s p e r b y k（ビックケミー社製）が挙げられる。

[0128] 顔料分散剤を用いる場合、その使用量は、顔料の総量100質量部に対して、好ましくは1～100質量部、より好ましくは5～50質量部である。顔料分散剤の使用量が前記の範囲にあると、均一な分散状態の顔料分散液が得られ易い傾向がある。

[0129] [硬化性樹脂組成物の製造方法]

硬化性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（A）、ダイヤモンド粒子（B）、重合性化合物（C）、及び重合開始剤（D）、並びに、必要に応じて用いられる、溶剤（E）、重合開始助剤（F）、レベリング剤（G）、酸化防止剤（H）、及びその他の成分を、公知の方法で混合することにより製造することができる。硬化性樹脂組成物は、各成分を混合した後に、孔径0.01～10 μ m程度のフィルタでろ過することが好ましい。

[0130] [硬化膜（パターン硬化膜）及びその製造方法]

本実施形態の硬化性樹脂組成物から硬化膜又はパターン化された硬化膜（パターン硬化膜）を製造する方法としては、フォトリソグラフィ法、インクジェット法、印刷法等が挙げられる。これらの中でも、パターン硬化膜を製造

する方法は、好ましくはフォトリソグラフ法である。フォトリソグラフ法は、硬化性樹脂組成物を基板に塗布し、乾燥させて塗膜を形成し、フォトリソマスクを介して該塗膜を露光して現像する方法である。フォトリソグラフ法において、露光の際にフォトリソマスクを用いないこと、及び／又は、現像しないことにより、塗膜の硬化物である硬化膜（硬化性樹脂組成物の硬化物を含む硬化膜）を形成することができる。

[0131] 硬化膜の膜厚は、特に限定されず、目的及び用途等に応じて適宜調整することができる。硬化膜の膜厚は、例えば、 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ であってよく、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 6 \mu\text{m}$ である。

[0132] 基板としては、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミナケイ酸塩ガラス、表面をシリカコートしたソーダライムガラス等のガラス板；ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンテレフタレート等の樹脂板；シリコン基板；これら基板上にアルミニウム、銀、銀／銅／パラジウム合金等の薄膜を形成した基板などが挙げられる。これらの基板上には、別の硬化膜、樹脂膜、トランジスタ、回路等が形成されていてもよい。

[0133] フォトリソグラフ法による各色画素の形成は、公知又は慣用の装置、条件等で行うことができる。フォトリソグラフ法による各色画素の形成は、例えば、下記のようにして作製することができる。

[0134] まず、硬化性樹脂組成物を基板上に塗布し、加熱乾燥（プリベーク）及び／又は減圧乾燥することにより溶剤等の揮発成分を除去して乾燥させ、平滑な塗膜を得る。

[0135] 塗布方法としては、スピンコート法、スリットコート法、スリットアンドスピンコート法等が挙げられる。加熱乾燥を行う場合の温度は、好ましくは $30 \sim 120^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $50 \sim 110^\circ\text{C}$ である。また、加熱時間は、好ましくは $10 \text{ 秒} \sim 60 \text{ 分}$ 、より好ましくは $30 \text{ 秒} \sim 30 \text{ 分}$ である。減圧乾燥を行う場合は、 $50 \sim 150 \text{ Pa}$ の圧力下、 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ の温度範囲で行うことが好ましい。

[0136] 塗膜の膜厚は、特に限定されず、目的とする硬化膜の膜厚に応じて適宜選

択することができる。

[0137] 次に、塗膜は、目的のパターン硬化膜を形成するためのフォトマスクを介して露光される。フォトマスクによるパターンは、特に限定されず、目的とする用途に応じたパターンを用いることができる。

[0138] 露光に用いられる光源は、250～450 nmの波長の光を発生する光源であることが好ましい。露光に用いられる光源は、例えば、350 nm未満の光を、この波長域をカットするフィルタを用いてカットするものであってもよく、436 nm付近、408 nm付近、365 nm付近の光を、これらの波長域を取り出すバンドパスフィルタを用いて選択的に取り出すものであってもよい。露光に用いられる光源の具体例としては、水銀灯、発光ダイオード、メタルハライドランプ、ハロゲンランプ等が挙げられる。

[0139] 露光においては、露光面全体に均一に平行光線を照射することができ、フォトマスクと塗膜が形成された基板との正確な位置合わせを行うことができるため、マスクアライナ、ステッパ等の露光装置を使用することが好ましい。

[0140] 露光後の塗膜を現像液に接触させて現像することにより、基板上にパターン硬化膜が形成される。現像により、硬化膜の未露光部が現像液に溶解して除去され、硬化膜の露光部が残存する。現像液としては、例えば、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ性化合物を含む水溶液（水系現像液）が挙げられる。これらの水系現像液中のアルカリ性化合物の濃度は、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.03～5質量%である。現像液は、界面活性剤をさらに含んでもよい。

[0141] 現像方法としては、パドル法、ディッピング法、スプレー法等が挙げられる。現像時においては、基板を任意の角度に傾けながら行ってもよい。また、現像後においては、得られたパターン硬化膜を水洗することが好ましい。

[0142] 得られたパターン硬化膜においては、ポストベークを行うことが好ましい。ポストベーク温度は、好ましくは150～250℃、より好ましくは16

0～235℃である。ポストバーク時間は、好ましく1～120分、より好ましくは10～60分である。

[0143] [表示装置及び固体撮像素子]

本実施形態の表示装置は、硬化膜、パターン硬化膜等を含む。本実施形態の固体撮像素子は、硬化膜、パターン硬化膜等を含む。

[0144] 表示装置としては、液晶表示装置、エレクトロルミネッセンス表示装置、プラズマディスプレイ等が挙げられる。固体撮像素子としては、CCD、CMOSセンサ等が挙げられる。

実施例

[0145] 以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はもとより下記実施例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。なお、以下においては、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「%」は「質量%」を意味する。また、以下の実施例において、「室温」は18～24℃を意味する。

[0146] (合成例1)

<樹脂(A-1)の合成>

還流冷却器、滴下ロート及び攪拌機を備えた1Lのフラスコ内に窒素を適量流し窒素雰囲気置換し、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート297部及びシクロペンタノン9部を入れ、攪拌しながら85℃まで加熱した。次いで、3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルアクリレート及び3,4-エポキシトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-9-イルアクリレートの混合物(含有比はモル比で1:1)28.5部、アクリル酸38.5部、9-ビニルカルバゾール233部、シクロペンタノン200部の混合溶液を5時間かけて滴下した。続いて、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート190部に溶解した混合溶液を85℃で5時間かけて滴下した。滴下終了後、3時間同温度で保持した後、室温まで

冷却して、固形分 33.7 質量%の重合体（樹脂（A-1））溶液を得た。
B 型粘度計（23℃）で粘度を測定したところ、粘度は 100 mPa・s であった。生成した共重合体の重量平均分子量（Mw）は 15000 であり、分散度は 2.76 であった。

[0147] 得られた樹脂の重量平均分子量（Mw）及び数平均分子量（Mn）の測定は、GPC 法を用いて、以下の条件で行った。

装置：HLC-8120GPC（東ソー（株）製）

カラム：TSK-GEL G2000HXL

カラム温度：40℃

溶媒：THF（テトラヒドロフラン）

流速：1.0 mL/min

被検液固形分濃度：0.001～0.01 質量%

注入量：50 μL

検出器：RI

較正用標準物質：TSK STANDARD POLYSTYRENE
F-40、F-4、F-288、A-2500、A-500（東ソー（株）製）

上記で得られたポリスチレン換算の重量平均分子量及び数平均分子量の比（Mw/Mn）を分散度とした。

[0148]（実施例 1 及び比較例 1）

<硬化性樹脂組成物の調製>

アルカリ可溶性樹脂（A）、ダイヤモンド粒子（B）、重合性化合物（C）、重合開始剤（D）、溶剤（E）、及びレベリング剤（G）を表 1 に示す割合で混合し、4.5 μm の PS（ポリスルホン）フィルタを用いてろ過し、実施例 1 及び比較例 1 の硬化性樹脂組成物を得た。表 1 において、各成分の部数は、固形分換算の質量部を表す。

[0149]

[表1]

		実施例1	比較例1
アルカリ可溶性樹脂(A)	(A-1)	3000	3000
ダイヤモンド粒子(B)	(B-1)	2000	—
重合性化合物(C)	(C-1)	2000	2000
重合開始剤(D)	(D-1)	225	225
溶剤(E)	(E-1)	15068	10399
	(E-2)	1795	1795
レベリング剤(G)	(G-1)	1	1

[0150] 表1に示す各成分は、以下のとおりである。

アルカリ可溶性樹脂(A) : (A-1) 合成例1により得られた樹脂(A-1)

ダイヤモンド粒子(B) : (B-1) ダイヤモンドパウダー(型番W0.5、目数20000目、平均粒子径200~300nm、株式会社ペパレス製作所製)

重合性化合物(C) : (C-1) A-GLY-3E(エトキシ化(エチレンオキサイド変性)グリセリントリアクリレート、新中村化学工業(株)製)

重合開始剤(D) : (D-1) アデカアークルズNCI-930(N-アセチルオキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル)スルファニル)フェニル)プロパン-1-オン-2-イミン)、(株)ADEKA製)

溶剤(E) : (E-1) プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

(E-2) シクロペンタノン

レベリング剤(G) : (G-1) ポリエーテル変性シリコーンオイル(トーレシリコーンSH8400、東レダウコーニング(株)製)

[0151] <パターン硬化膜の作製>

2インチのガラス基板上に、各硬化性樹脂組成物をポストベーク後の膜厚が2.0μmになるようにスピンコート法で塗布した後、60℃で1分の条

件でプリベークして塗膜を得た。冷却後、塗膜を形成した基板を露光機（TME-150RSK、トプコン（株）製、光源：超高圧水銀灯）を用いて、大気雰囲気下、 $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の露光量（365 nm基準）で光照射した。なお、光照射は、超高圧水銀灯からの放射光を、光学フィルタ（UV-31、旭テクノグラス（株）製）を通過させてから行った。フォトマスクとしては、ライン：スペース＝ $100\text{ }\mu\text{m}$ ： $100\text{ }\mu\text{m}$ のフォトマスクを用いた。光照射後の塗膜を、水酸化テトラメチルアンモニウム2.38%水溶液で、23℃で150又は300秒間の浸漬条件で現像し、水洗後、ホットプレート上、85℃で10分の条件でポストベークを行うことにより、実施例1及び比較例1の各パターン硬化膜を得た。

[0152] ＜パターン耐久性の評価＞

得られた各パターン硬化膜を、顕微鏡（倍率500倍、VF-7510、（株）キーエンス製）を用いて観察した。パターン硬化膜において、パターンの存在が観察された場合を「A」、パターンの存在が観察されなかった場合を「B」と評価した。結果を表2及び表3に示す。

[0153] ＜膜厚の測定＞

パターン耐久性の評価において、「A」評価であったパターン硬化膜について、パターンの膜厚を測定した。膜厚の測定には、接触式膜厚測定装置（DEKTAK 6M、（株）アルバック製）を用いた。結果を表2及び表3に示す。

[0154] [表2]

	実施例1	
浸漬条件	150秒	300秒
パターン耐久性	A	A
膜厚（ μm ）	1.73	1.55

[0155] [表3]

	比較例1	
浸漬条件	150秒	300秒
パターン耐久性	A	B
膜厚（ μm ）	1.30	－

[0156] 表2及び表3に示すとおり、比較例1の硬化性樹脂組成物を用いて形成されたパターン硬化膜は、長時間の現像においてパターンの剥離が発生したのに対して、実施例1の硬化性樹脂組成物を用いて形成されたパターン硬化膜は、長時間の現像においてもパターンの剥離が発生しなかった。また、浸漬条件150秒における実施例1と比較例1との対比から、実施例1の硬化性樹脂組成物を用いて形成されたパターン硬化膜は、比較例1の硬化性樹脂組成物を用いて形成されたパターン硬化膜に比べて、膜厚の減少が抑制されることが判明した。

[0157] また、ダイヤモンド粒子(B)の代わりに、シリカ粒子又はジルコニア粒子を用いた以外は実施例1と同様にして、硬化性樹脂組成物を得た。得られた硬化性樹脂組成物を用いて、上記のパターン硬化膜の作製及びパターン耐久性の評価を検討したところ、150秒間の浸漬条件での現像により、いずれもパターンの剥離が発生することを確認した。

[0158] これらの結果から、本発明の硬化性樹脂組成物が、長時間での現像においても、現像液に対して十分な耐性を有する硬化物を形成することが可能であることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] アルカリ可溶性樹脂（A）、ダイヤモンド粒子（B）、重合性化合物（C）、及び重合開始剤（D）を含有し、
 前記アルカリ可溶性樹脂（A）が、カルバゾール環を有する構造単位を含む重合体である、
 硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物を含む、硬化膜。
- [請求項3] 請求項 2 に記載の硬化膜を含む、表示装置。
- [請求項4] 請求項 2 に記載の硬化膜を含む、固体撮像素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/019539

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08F 2/44</i> (2006.01)i FI: C08F2/44 Z 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) C08F2/44 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 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.
Y	WO 2021/145283 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 22 July 2021 (2021-07-22) claims, paragraphs [0002], [0007], [0019], [0095], [0128]-[0133]	1-4
Y	WO 2022/210268 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, paragraphs [0071], [0130]-[0140]	1-4
Y	JP 2022-022578 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 07 February 2022 (2022-02-07) claims, paragraphs [0001]-[0009]	1-4
Y	WO 2018/186382 A1 (DAICEL CORP.) 11 October 2018 (2018-10-11) paragraphs [0002], [0052], [0058]	1-4
Y	US 2012/0304545 A1 (NEOENBIZ) 06 December 2012 (2012-12-06) paragraphs [0003], [0029], [0085]	1-4
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
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

International application No.

PCT/JP2024/019539

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-234019 A (KRI INC.) 02 September 2005 (2005-09-02) entire text	1-4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/019539

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2021/145283	A1	22 July 2021	CN	114902136	A	
				KR	10-2022-0128471	A	
WO	2022/210268	A1	06 October 2022	CN	117098788	A	
				KR	10-2023-0161421	A	
JP	2022-022578	A	07 February 2022	(Family: none)			
WO	2018/186382	A1	11 October 2018	US	2020/0017661	A1	
				paragraphs [0002], [0060], [0066]			
				EP	3608290	A1	
				CN	110446682	A	
				KR	10-2019-0136056	A	
US	2012/0304545	A1	06 December 2012	EP	2535312	A2	
				KR	10-2011-0093700	A	
				CN	102858683	A	
JP	2005-234019	A	02 September 2005	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C08F 2/44(2006.01)i
FI: C08F2/44 Z

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））
C08F2/44

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 - 2024年

日本国実用新案登録公報

1996 - 2024年

日本国登録実用新案公報

1994 - 2024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
Y	WO 2021/145283 A1（住友化学株式会社）22.07.2021（2021 - 07 - 22） 請求の範囲、[0002][0007][0019][0095][0128]-[0133]	1-4
Y	WO 2022/210268 A1（住友化学株式会社）06.10.2022（2022 - 10 - 06） 請求の範囲、[0071][0130]-[0140]	1-4
Y	JP 2022-022578 A（東レ株式会社）07.02.2022（2022 - 02 - 07） 【特許請求の範囲】 【0001】 - 【0009】	1-4
Y	WO 2018/186382 A1（株式会社ダイセル）11.10.2018（2018 - 10 - 11） [0002][0052][0058]	1-4
Y	US 2012/0304545 A1（NEOENBIZ）06.12.2012（2012 - 12 - 06） [0003][0029][0085]	1-4
A	JP 2005-234019 A（株式会社KR I）02.09.2005（2005 - 09 - 02） 全文	1-4

☐ 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

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“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

05.08.2024

国際調査報告の発送日

20.08.2024

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）

菅原 愛 4J 5372

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/JP2024/019539

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2021/145283	A1	22.07.2021	CN	114902136	A	
				KR	10-2022-0128471	A	
WO	2022/210268	A1	06.10.2022	CN	117098788	A	
				KR	10-2023-0161421	A	
JP	2022-022578	A	07.02.2022	(ファミリーなし)			
WO	2018/186382	A1	11.10.2018	US	2020/0017661	A1	
				[0002][0060][0066]			
				EP	3608290	A1	
				CN	110446682	A	
				KR	10-2019-0136056	A	
US	2012/0304545	A1	06.12.2012	EP	2535312	A2	
				KR	10-2011-0093700	A	
				CN	102858683	A	
JP	2005-234019	A	02.09.2005	(ファミリーなし)			