

(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
2016 年 12 月 29 日(29.12.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/208472 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/067824
- (22) 国際出願日: 2016 年 6 月 15 日(15.06.2016)
- (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 2015-129172 2015 年 6 月 26 日(26.06.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 大橋 拓矢(OHASHI, Takuya); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 榎本 智之(ENOMOTO, Tomoyuki); 〒9392753 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2

番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

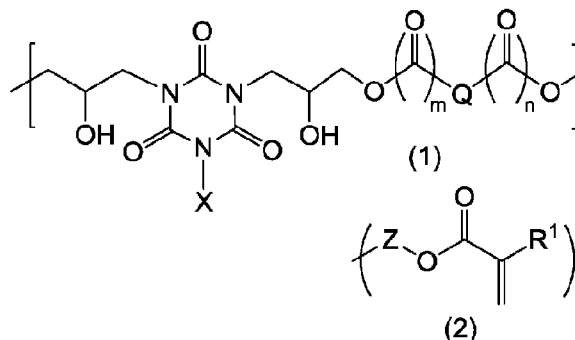
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTOCURABLE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 光硬化性樹脂組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a novel photocurable resin composition. [Solution] A photocurable resin composition which contains: a polymer which has a weight average molecular weight of from 1,000 to 50,000 and comprises a structural unit represented by formula (1), while having a structure represented by formula (2) at an end; a radical photopolymerization initiator; and a solvent. (In the formulae, X represents an alkyl group having 1-6 carbon atoms, a vinyl group, an allyl group or a glycidyl group; each of m and n independently represents 0 or 1; Q represents a divalent hydrocarbon group having 1-16 carbon atoms; Z represents a divalent linking group having 1-4 carbon atoms, and the divalent linking group is bonded to an -O- group in formula (1); and R¹ represents a hydrogen atom or a methyl group.)

(57) 要約: 【課題】 新規な光硬化性樹脂組成物を提供する。【解決手段】 下記式(1)で表される構造単位を有し、末端に下記式(2)で表される構造を有する、重量平均分子量1,000乃至50,000の重合体、ラジカル型光重合開始剤及び溶剤を含む光硬化性樹脂組成物。(式中、Xは炭素原子数1乃至6のアルキル基、ビニル基、アリル基又はグリシジル基を表し、m及びnはそれぞれ独立に0又は1を表し、Qは炭素原子数1乃至16の二価の炭化水素基を表し、Zは炭素原子数1乃至4の二価の連結基を表し、該二価の連結基は前記式(1)における-O-基と結合し、R¹は水素原子又はメチル基を表す。)

WO 2016/208472 A1

明 細 書

発明の名称：光硬化性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、ラジカル架橋可能な部位が導入された重合体を含む、光硬化性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話機、ＩＣカードなどの電子機器の高機能化及び小型化に伴い、半導体デバイスの高集積化が求められている。その手法として、半導体素子そのものの微細化、半導体素子間を縦方向に積み上げるスタック構造が検討されている。スタック構造の作製においては、半導体素子間の接合に接着剤が使用される。しかし、公知の接着剤として知られているアクリル樹脂、エポキシ樹脂及びシリコン樹脂は耐熱性が２５０℃程度しかなく、メタルバンプの電極接合、イオン拡散工程など、２５０℃以上もの高温が求められるような工程では使用できないという問題がある。

[0003] 特許文献１には、光半導体用接着剤に用いられるイソシアヌル環含有重合体、及びそれを含有する組成物が開示されている。該イソシアヌル環含有重合体は、アルカリ金属化合物の存在下でＮ－モノ置換イソシアヌル酸とジハロゲン化合物とを反応させるか、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリ置換イソシアヌル酸とシラン化合物とをヒドロシリル化反応させることにより得られることが記載されている。さらに、前記組成物は、光半導体用接着剤として、５０℃～２５０℃のオーブンで３０分～４時間加熱して接着させることができる、と記載されている。

[0004] 一方、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）、有機ＥＬ（ＯＬＥＤ）ディスプレイに代表される薄型ディスプレイ（ＦＰＤ）の市場が急速に拡大している。液晶ディスプレイは、表示パネルの基材としてガラス基板が用いられているが、さらに薄型化、軽量化、フレキシブル化、ロールトゥロール（Ｒｏｌｌ－ｔｏ－Ｒｏｌｌ）プロセスによる加工コストの低減を目指し、プラスチック

基板を用いたフレキシブルディスプレイの開発が行われている。しかし、公知のプラスチック基板に用いられる樹脂材料として知られているPET樹脂、PEN樹脂、PC樹脂は耐熱性が250℃程度しかなく、従来、薄膜トランジスタ(TFT)形成プロセスに必要とされた250℃以上の高温が求められる工程では使用できないという問題がある。

[0005] 一方、特許文献2には、可視光の透過率が高く耐熱性及び耐溶剤性に優れた硬化膜が得られる組成物が開示されている。さらに同文献には、前記組成物は接着剤として使用できることも開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2008-143954号公報

特許文献2：国際公開第2013/035787号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 特許文献1に記載の組成物から作製された硬化物は、470nmでの光線透過率が90%以上であると評価され、さらに耐熱性の評価が行われている。しかしながら、前記硬化物を150℃のオーブンに120時間放置した後の470nmでの透過率を測定した旨記載されているが、250℃以上の温度での耐熱性は不明である。そのため、特許文献1に記載の組成物を250℃以上の高温が求められるような工程で使用した場合、該組成物から得られた硬化物は高い可視光の透過率を有さない可能性がある。

[0008] 一方、特許文献2に記載の組成物を用いて、可視光の透過率が高く耐熱性及び耐溶剤性に優れた硬化膜を基板上に形成するためには、200℃又はそれ以上の温度で例えば5分間ベークすることが必要である。そのため、特許文献2に記載の組成物を公知のプラスチック基板の接着に用いた場合、該組成物のベークの際にプラスチック基板の破損を生じさせる可能性がある。

そのため、200℃又はそれ以上の温度での加熱工程が不要な、高い可視

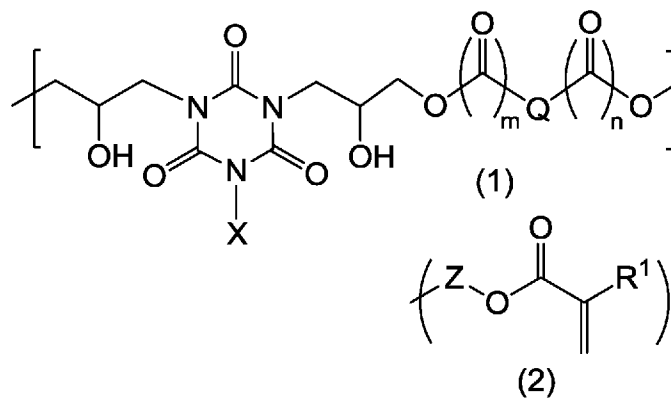
光の透過率、並びに優れた耐熱性及び耐溶剤性を備えた硬化膜を形成可能な組成物が求められている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、組成物を構成する重合体の末端構造を工夫することにより、上記温度での加熱工程を必要とせずに、所望の性質を備えた硬化膜を該組成物から形成できることを見出した。

[0010] すなわち、本発明の第一態様は、下記式（１）で表される構造単位を有し、末端に下記式（２）で表される構造を有する、重量平均分子量１，０００乃至５０，０００の重合体、ラジカル型光重合開始剤及び溶剤を含む光硬化性樹脂組成物である。

[化１]



（式中、Xは炭素原子数１乃至６のアルキル基、ビニル基、アリル基又はグリシジル基を表し、m及びnはそれぞれ独立に０又は１を表し、Qは炭素原子数１乃至１６の二価の炭化水素基を表し、Zは炭素原子数１乃至４の二価の連結基を表し、該二価の連結基は前記式（１）における－Ｏ－基と結合し、R¹は水素原子又はメチル基を表す。）

[0011] 前記式（１）においてQで表される二価の炭化水素基は、例えば、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、二重結合で結ばれた２つの炭素原子を含む基、又は置換基を少なくとも１つ有してもよい脂環式炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を主鎖に含む基を表す。

- [0012] 前記式（２）においてＺで表される二価の連結基は、例えば、置換基としてヒドロキシ基を少なくとも１つ有してもよい、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。
- [0013] 前記光硬化性樹脂組成物は、さらに二官能（メタ）アクリレート及び／又は多官能チオールを含むことができる。
- [0014] 前記光硬化性樹脂組成物は、接着剤又はレンズ材として使用できる。
- [0015] 本発明の第二態様は、本発明の第一態様の光硬化性樹脂組成物を基板上に塗布する工程、前記基板上に塗布された光硬化性樹脂組成物を５０℃乃至１６０℃の温度でプリベークする工程、前記プリベーク後の前記基板上に形成された塗膜を露光する工程、及び前記塗膜を現像する工程を有する、膜形成方法である。

発明の効果

- [0016] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、ラジカル架橋可能な部位が末端に導入された重合体及びラジカル型光重合開始剤を含むため、２００℃又はそれ以上の温度での加熱工程を必要とせず、高い可視光の透過率並びに優れた耐熱性及び耐溶剤性を備えた硬化膜を形成できる。この硬化膜はレンズ材として有用である。本発明の光硬化性樹脂組成物から形成される硬化膜は、透湿防止性にも優れている。さらに、本発明の光硬化性樹脂組成物は、高い接着力を有するため、有機ＥＬディスプレイ用及びイメージセンサ用接着剤として有用である。

発明を実施するための形態

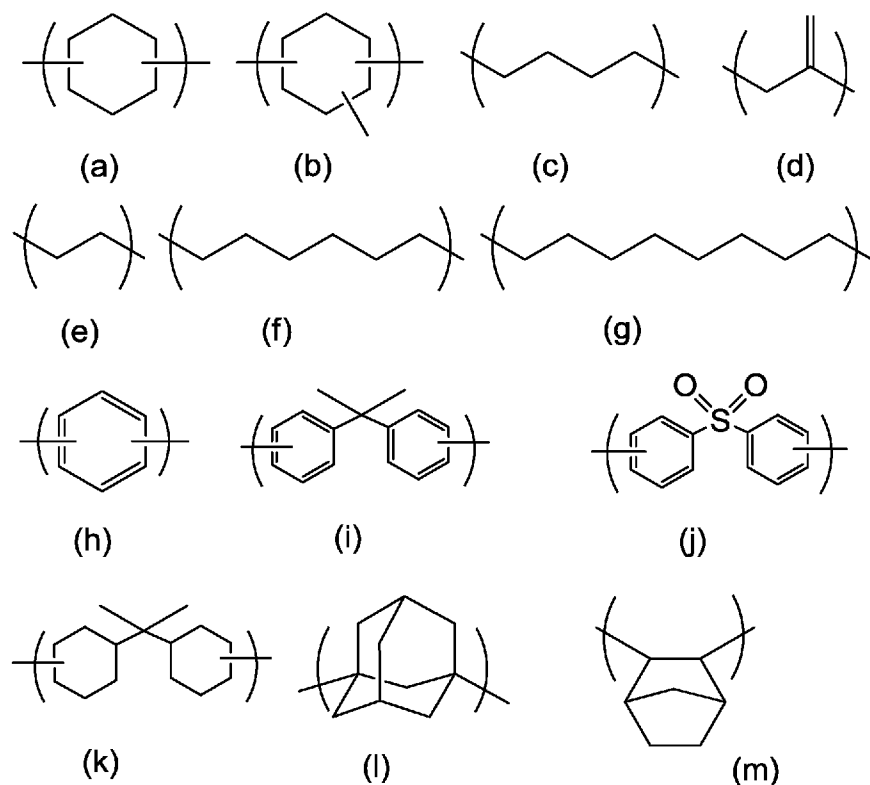
[0017] ＜重合体＞

本発明の光硬化性樹脂組成物は、前記式（１）で表される構造単位を有し、末端に前記式（２）で表される構造を有する、重量平均分子量１，０００乃至５０，０００の重合体を含む。この重量平均分子量は、後述するゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下、本明細書ではＧＰＣと略称する。）分析による、標準ポリスチレン換算値であり、好ましくは１，０００乃至２０，０００である。

[0018] 前記式（１）においてXで表される炭素原子数１乃至６のアルキル基は、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、1-メチル-n-ブチル基、2-メチル-n-ブチル基、3-メチル-n-ブチル基、1,1-ジメチル-n-プロピル基、1,2-ジメチル-n-プロピル基、2,2-ジメチル-n-プロピル基、1-エチル-n-プロピル基、n-ヘキシル基、1-メチル-n-ペンチル基、2-メチル-n-ペンチル基、3-メチル-n-ペンチル基、4-メチル-n-ペンチル基、1,1-ジメチル-n-ブチル基、1,2-ジメチル-n-ブチル基、1,3-ジメチル-n-ブチル基、2,2-ジメチル-n-ブチル基、2,3-ジメチル-n-ブチル基、3,3-ジメチル-n-ブチル基、1-エチル-n-ブチル基、2-エチル-n-ブチル基、1,1,2-トリメチル-n-プロピル基、1,2,2-トリメチル-n-プロピル基、1-エチル-1-メチル-n-プロピル基、1-エチル-2-メチル-n-プロピル基等が挙げられる。

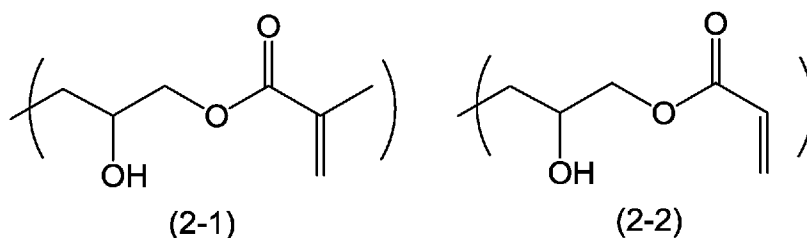
前記式（１）においてQで表される炭素原子数１乃至１６の二価の炭化水素基は、例えば、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、二重結合で結ばれた２つの炭素原子を含む基、又は置換基を少なくとも１つ有してもよい脂環式炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を主鎖を含む基である。そのような基として、下記式（a）乃至式（m）で表される基が例示される。

[化2]



[0019] 前記式(2)においてZで表される炭素原子数1乃至4の二価の連結基は、例えば、置換基としてヒドロキシ基を少なくとも1つ有してもよい、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。Zがそのようなアルキレン基を表す場合、前記式(2)で表される末端構造として、下記式(2-1)及び式(2-2)で表される構造が例示される。

[化3]



[0020] 前記重合体は、例えば、次の過程を経て合成される。トリアジントリオン構造を有するジエポキシ化合物と、末端にカルボキシル基又はヒドロキシ基を有する化合物とを反応させて、前記式(1)で表される構造単位、及び末端にカルボキシル基又はヒドロキシ基を有するポリマー中間体を得る。その

後、前記末端を有するポリマー中間体とエポキシ基を有する（メタ）アクリレートとを反応させる。

[0021] <ラジカル型光重合開始剤>

本発明の光硬化性樹脂組成物は、ラジカル型光重合開始剤を含む。その光重合開始剤として、光硬化時に使用する光源に吸収をもつ化合物であれば特に限定されないが、例えば、*tert*-ブチルペルオキシ-*iso*-ブチレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス（ベンゾイルジオキシ）ヘキサン、1,4-ビス [α -(*tert*-ブチルジオキシ)-*iso*-プロポキシ] ベンゼン、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（*tert*-ブチルジオキシ）ヘキセンヒドロペルオキシド、 α -(*iso*-プロピルフェニル)-*iso*-プロピルヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、1,1-ビス（*tert*-ブチルジオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ブチル-4,4-ビス（*tert*-ブチルジオキシ）バレレート、シクロヘキサノンペルオキシド、2,2',5,5'-テトラ（*tert*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ（*tert*-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ（*tert*-アミルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ（*tert*-ヘキシルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3'-ビス（*tert*-ブチルペルオキシカルボニル）-4,4'-ジカルボキシベンゾフェノン、*tert*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-*tert*-ブチルジペルオキシイソフタレート等の有機過酸化物；9,10-アントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1,2-ベンズアントラキノ等のキノン類；ベンゾインメチル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン誘導体；2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-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-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、

1- [4- (2-ヒドロキシエトキシ) -フェニル] -2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1- [4- {4- (2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル) ベンジル} -フェニル] -2-メチル-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシリクアシッドメチルエステル、2-メチル-1- [4- (メチルチオ) フェニル] -2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルホリノフェニル) -1-ブタノン、2-ジメチルアミノ-2- (4-メチル-ベンジル) -1- (4-モルホリン-4-イル-フェニル) -ブタン-1-オン等のアルキルフェノン系化合物；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-ホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系化合物；2- (O-ベンゾイルオキシム) -1- [4- (フェニルチオ) フェニル] -1, 2-オクタジオン、1- (O-アセチルオキシム) -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] エタノン等のオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0022] 上記ラジカル型光重合開始剤は、市販品として入手が可能であり、例えば、IRGACURE [登録商標] 651、同184、同2959、同127、同907、同369、同379EG、同819、同819DW、同1800、同1870、同784、同OXE01、同OXE02、同250、同1173、同MBF、同TPO、同4265、同TPO (以上、BASF社製)、KAYACURE [登録商標] DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA (以上、日本化薬 (株) 製)、VICURE-10、同55 (以上、STAUFFER Co. LTD製)、ESACURE KIP150、同TZT、同1001、同KTO46、同KB1、同KL200、同KS300、同EB3、トリアジン-PMS、トリアジンA、トリアジンB (以上、日本シイベルヘグナー (株) 製)、アデカオプトマーN-1717、同N-1414、同N-1606 (以上、(株) ADEKA製) が挙げられる。これらのラジカル型光重合開始剤は、単独で用いてもよく、二種以上を

組み合わせて用いてもよい。

[0023] 本発明の光硬化性樹脂組成物におけるラジカル型光重合開始剤の含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば0.01 phr乃至30 phr、好ましくは0.1 phr乃至15 phrである。この含有量の割合が下限値に満たない場合には、十分な硬化性が得られない。ここで、phrとは、重合体の質量100gに対する、ラジカル型光重合開始剤の質量を表す。

[0024] <溶剤>

本発明の光硬化性樹脂組成物は溶剤を含む。その溶剤として、半導体デバイス製造工程で利用できる有機溶剤であれば特に限定されないが、例えば、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ブタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテート、並びにこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。本発明の光硬化性樹脂組成物から溶剤を除いた成分を固形分とすると、該光硬化性樹脂組成物に占める固形分の割合は、例えば1質量%乃至80質量%である。

[0025] <架橋性化合物>

本発明の光硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、二官能（メタ）アクリレート架橋性化合物として含有することができる。ここで二官能（メタ）アクリレートとは、分子の両端にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物である。その化合物として、例えば、トリシクロデカンジメタノー

ルジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、トリシクロデカンジエタノールジアクリレート、及びトリシクロデカンジエタノールジメタクリレートが挙げられる。

[0026] 上記二官能（メタ）アクリレートは、市販品として入手が可能であり、例えば、A-D C P、D C P（以上、新中村化学工業（株）製）が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] 本発明の光硬化性樹脂組成物における二官能（メタ）アクリレートの含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば5質量%乃至50質量%、好ましくは10質量%乃至30質量%である。

[0028] 本発明の光硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、更に、多官能チオールを架橋性化合物として含有することができる。ここで、多官能チオールとは、分子の末端に複数（例えば2つ、3つ又は4つ）のチオール基を有する化合物である。その化合物として、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、1,4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、1,3,5-トリス（3-メルカプトブチリルオキシエチル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、及びトリメチロールエタントリス（3-メルカプトブチレート）が挙げられる。

[0029] 上記多官能チオールは、市販品として入手が可能であり、例えば、カレンズMT〔登録商標〕PE1、同BD1、同NR1（以上、昭和電工（株）製）が挙げられる。これらの化合物は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] 本発明の光硬化性樹脂組成物における多官能チオールの含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば0.1質量%乃至15質量%、好ましくは0.5質量%乃至10質量%である。

[0031] <その他の添加剤>

本発明の光硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、エポキシ化合物、光酸発

生剤、熱酸発生剤、無機フィラー、界面活性剤などの添加剤をさらに含有することができる。

[0032] 本発明の光硬化性樹脂組成物がエポキシ化合物を含む場合、そのエポキシ化合物として、例えば、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 2-エポキシ-4-(エポキシエチル)シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2, 6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、1, 1, 3-トリス[p-(2, 3-エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸ジグリシジルエステル、4, 4'-メチレンビス(N, N-ジグリシジルアニリン)、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、トリグリシジル-p-アミノフェノール、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、ビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノール-S-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルレゾルシノールジグリシジルエーテル、フタル酸ジグリシジルエステル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラブロモビスフェノール-A-ジグリシジルエーテル、ビスフェノールヘキサフルオロアセトンジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールジグリシジルエーテル、トリス-(2, 3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、ジグリセロールポリジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、1, 4-ビス(2, 3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)シクロヘキサン、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-ターシャリーブチルフェニル

グリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテル、*o*-フタル酸ジグリシジルエーテル、ジブロモフェニルグリシジルエーテル、1, 2, 7, 8-ジエポキシオクタン、1, 6-ジメチロールパーフルオロヘキサングリシジルエーテル、4, 4'-ビス(2, 3-エポキシプロポキシパーフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 2'-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサニカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルオキシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-3', 4'-エポキシ-1, 3-ジオキサン-5-スピロシクロヘキサン、1, 2-エチレンジオキシービス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメタン)、4', 5'-エポキシ-2'-メチルシクロヘキシルメチル-4, 5-エポキシ-2-メチルシクロヘキサニカルボキシレート、エチレングリコール-ビス(3, 4-エポキシシクロヘキサニカルボキシレート)、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、及びビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテルが挙げられる。さらに、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど、エポキシ基を有する(メタ)アクリレートの共重合体も、上記エポキシ化合物として挙げられる。

[0033] 上記エポキシ化合物は、市販品として入手が可能であり、例えば、エポリード[登録商標]GT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、同PB3600、セロキサイド[登録商標]2021P、同2000、同3000、EHPE3150、EHPE3150CE、サイクロマー[登録商標]M100(以上、(株)ダイセル製)、EPICLON[登録商標]840、同840-S、同N-660、同N-673-80M(以上、DIC(株)製)が挙げられる。

[0034] 本発明の光硬化性樹脂組成物が光酸発生剤を含む場合、その光酸発生剤として、例えば、IRGACURE[登録商標]PAG103、同PAG108、同PAG121、同PAG203、同CGI725、GSID-26-1(以上、BASF社製)、WPAG-145、WPAG-170、WPA

G-199、WPAG-281、WPAG-336、WPAG-367（以上、和光純薬工業（株）製）、TFEトリアジン、TMEトリアジン、MPトリアジン、ジメトキシトリアジン、TS-91、TS-01（（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0035] 本発明の光硬化性樹脂組成物が熱酸発生剤を含む場合、その熱酸発生剤として、例えば、K-PURE〔登録商標〕TAG-2689、同TAG-2690、同TAG-2700、同CXC-1612、同CXC-1614、同CXC-1615、同CXC-1821（以上、キングインダストリーズ社製）が挙げられる。

[0036] 本発明の光硬化性樹脂組成物が無機フィラーを含む場合、その無機フィラーとして、例えば、シリカ、窒化アルミニウム、窒化硼、ジルコニア、アルミナなどのゾルが挙げられる。

[0037] 本発明の光硬化性樹脂組成物が界面活性剤を含む場合、その界面活性剤として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。

[0038] 上記界面活性剤は、市販品として入手が可能であり、例えば、エフトップ

〔登録商標〕EF301、同EF303、同EF352（以上、三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック〔登録商標〕F171、同F173、同R-30、同R-30N、同R-40、同R-40-LM（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431（以上、住友スリーエム（株）製）、アサヒガード〔登録商標〕AG710、サーフロン〔登録商標〕S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（以上、旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、及びオルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）を挙げることができる。これらの界面活性剤は単独で用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

[0039] ＜膜形成方法＞

本発明の光硬化性樹脂組成物を用い、以下の工程、すなわち、本発明の光硬化性樹脂組成物を基板上に塗布する工程、前記基板上に塗布された光硬化性樹脂組成物を50℃乃至160℃の温度でプリベークする工程、前記プリベーク後の前記基板上に形成された塗膜を露光する工程、及び前記塗膜を現像する工程、を経て硬化膜を形成することができる。

[0040] 本発明の光硬化性樹脂組成物を基板に塗布する方法として、例えば、スピンコート法、ポットティング法、ディップ法、フローコート法、インクジェット法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、スリットコート法、ロールコート法、転写印刷法、刷毛塗り、ブレードコート法、及びエアナイフコート法が挙げられる。

[0041] 本発明の光硬化性樹脂組成物が塗布される基板として、例えば、酸化珪素膜、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被覆されたシリコンウェハー、窒化珪素基板、石英基板、無アルカリガラス基板、低アルカリガラス基板、結晶化ガラス基板、インジウム錫酸化物（ITO）膜又はインジウム亜鉛酸化物（IZO）膜が形成されたガラス基板、及びポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、トリアセチルセルロース（TAC）、ポリエチレン（PE）、ポリイミド（PI）、ポリアミド（PA

）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリシクロオレフィン（PCO）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリプロピレン（PP）、ポリカーボネート（PC）、ポリスチレン（PS）、ポリアクリロニトリル（PAN）、エチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレンビニルアルコール共重合体（EVOH）、エチレンメタクリル酸共重合体（EMMA）又はポリメタクリル酸（PMMA）からなる基板、を挙げることができる。

[0042] 前記プリベークは、前記基板上に塗布された光硬化性樹脂組成物から溶剤を除去するために行われ、その結果、該組成物から流動性が失われた塗膜が前記基板上に形成される。

[0043] 前記塗膜を露光する工程後、該塗膜を現像する工程前に、必要に応じて、例えば50℃乃至160℃の温度で露光後ベーク（Post Exposure Bake, PEBと略称される。）を行ってもよい。

[0044] 前記塗膜を露光する際に使用される光源として、例えば、g線、h線、i線、g h i線ブロードバンド、及びKrFエキシマレーザーが挙げられる。

[0045] 前記塗膜の現像に使用される現像液として、前記光硬化性樹脂組成物に含まれる溶剤が挙げられる。その他、フォトリソグラフィー工程に使用されるフォトレジスト溶液の溶剤として公知の有機溶剤を使用することができる。その有機溶剤として、例えば、プロペングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート、1-メトキシ-2-プロパノール、シクロヘキサノン、及び2-プロパノールが挙げられる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

実施例

[0046] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

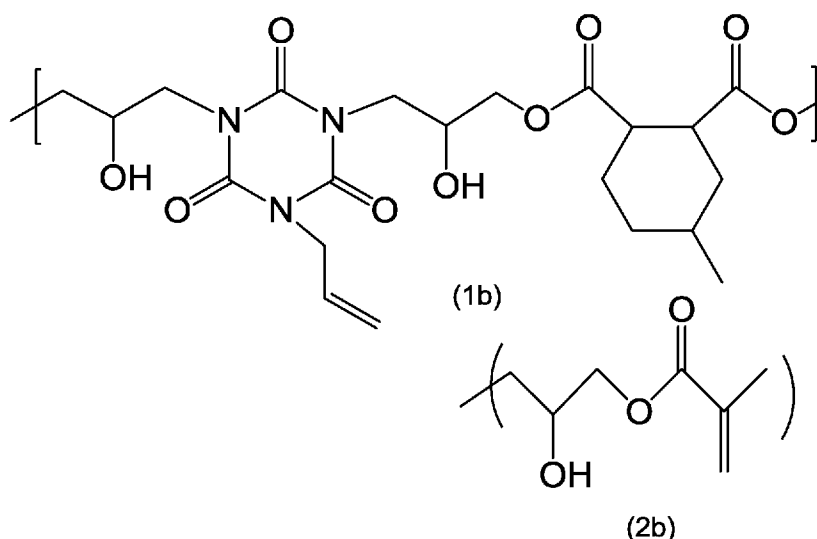
[0047] 以下に記載する合成例で得られたポリマーのGPC分析は、下記の装置を用い、測定条件は下記のとおりである。

装置：一体型高速GPCシステム HLC-8220GPC 東ソー（株）

[0049] <合成例 2>

4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物 14.29 g、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 20.00 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.82 g をシクロヘキサノン 105.33 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。室温に冷却後、メタクリル酸グリシジル 3.25 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.13 g を本溶液に溶解させた後、140℃で3時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は10,900であった。得られたポリマーは、下記式(1b)で表される構造単位及び末端に下記式(2b)で表される構造を有するポリマーであると考えられる。

[化5]

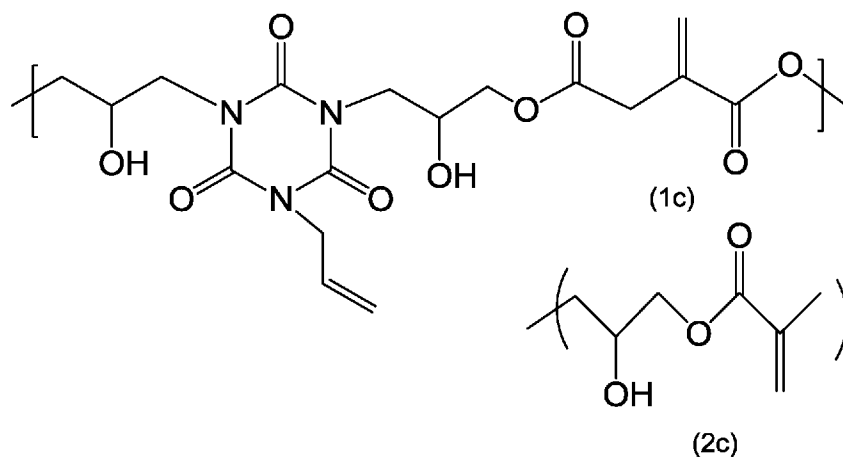


[0050] <合成例 3>

2-プロペン-1, 2-ジカルボン酸 18.24 g、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 33.00 g、及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド 2.21 g をシクロヘキサノン 124.71 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。室温に冷却後、メタクリル酸グリシジル 4.86 g 及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド 0.30 g を本溶液に溶解させた後、140℃で3時間反応させポリマーを含

む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は3,900であった。得られたポリマーは、下記式(1c)で表される構造単位及び末端に下記式(2c)で表される構造を有するポリマーであると考えられる。

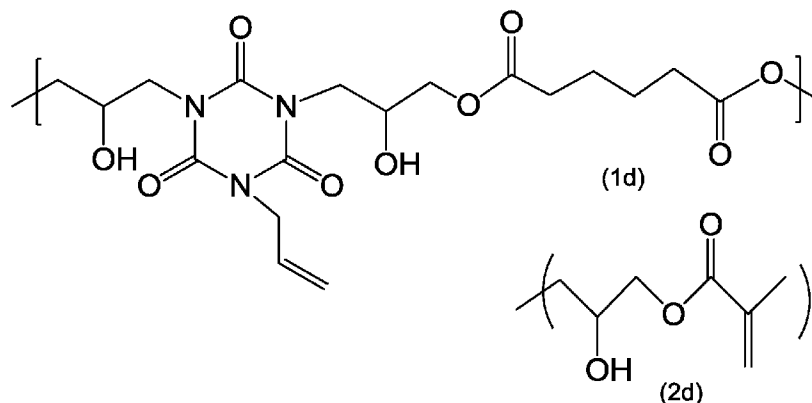
[化6]



[0051] <合成例4>

1,4-ブタンジカルボン酸20.48g、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸33.00g、及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド2.21gをシクロヘキサノン129.96gに溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。室温に冷却後、メタクリル酸グリシジル5.07g及びエチルトリフェニルホスホニウムブロミド0.30gを本溶液に溶解させた後、140℃で3時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は4,700であった。得られたポリマーは、下記式(1d)で表される構造単位及び末端に下記式(2d)で表される構造を有するポリマーであると考えられる。

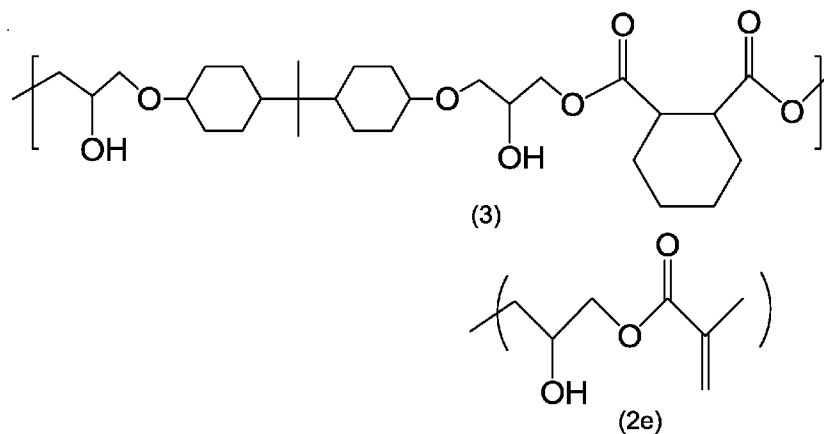
[化7]



[0052] <合成例 5>

2, 2-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン 25.0 g、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸 11.35 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.64 g をシクロヘキサノン 86.31 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。室温に冷却後、メタクリル酸グリシジル 13.78 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.55 g を本溶液に溶解させた後、140℃で3時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は3,100であった。得られたポリマーは、下記式(3)で表される構造単位及び末端に下記式(2e)で表される構造を有するポリマーであると考えられる。

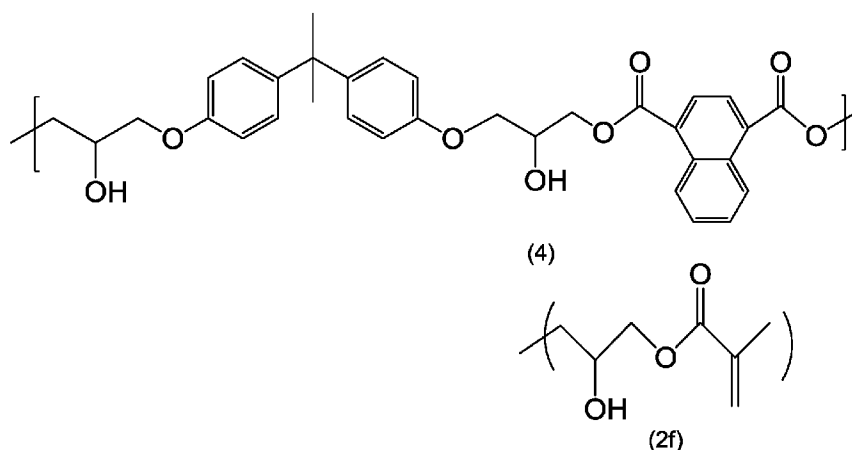
[化8]



[0053] <合成例 6>

1, 4-ナフタレンジカルボン酸 22.11 g、2, 2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン 32.00 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.99 g をプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 82.65 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。室温に冷却後、メタクリル酸グリシジル 6.41 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.26 g を本溶液に溶解させた後、140℃で3時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は4,400であった。得られたポリマーは、下記式(4)で表される構造単位及び末端に下記式(2f)で表される構造を有するポリマーであると考えられる。

[化9]

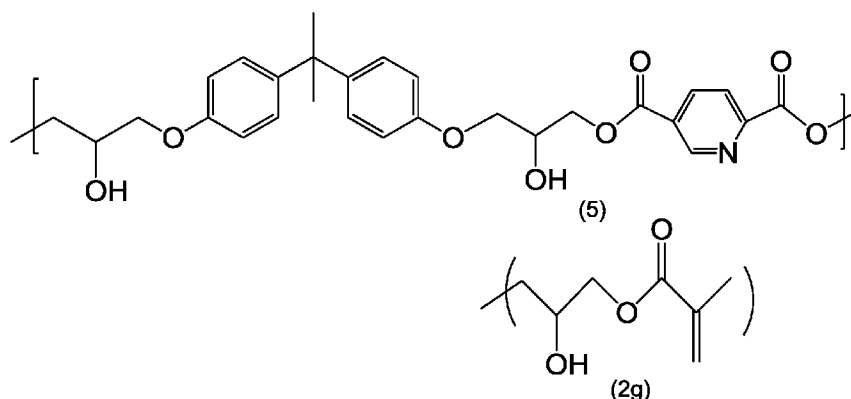


[0054] <合成例 7>

2, 5-ピリジンジカルボン酸 12.29 g、2, 2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパン 23.00 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.71 g をシクロヘキサノン 107.99 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。室温に冷却後、メタクリル酸グリシジル 3.34 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.13 g を本溶液に溶解させた後、140℃で3時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6,200であった。得られた

ポリマーは、下記式（５）で表される構造単位及び末端に下記式（２ｇ）で表される構造を有するポリマーであると考えられる。

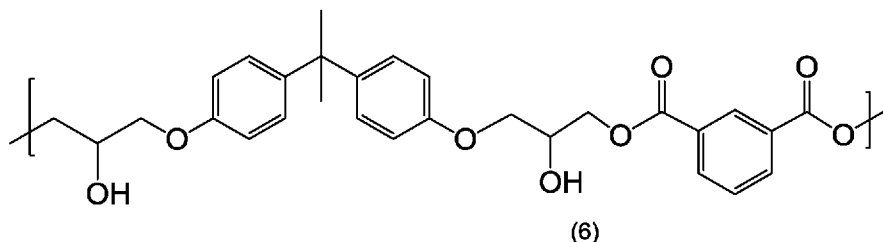
[化10]



[0055] ＜合成例 8＞

イソフタル酸 14.34 g、2,2-ビス（4-グリシジルオキシフェニル）プロパン 27.00 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.84 g をプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 63.26 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は10,200であった。得られたポリマーは、下記式（6）で表される構造単位を有し、末端がアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する構造で封止されていないポリマーであると考えられる。

[化11]

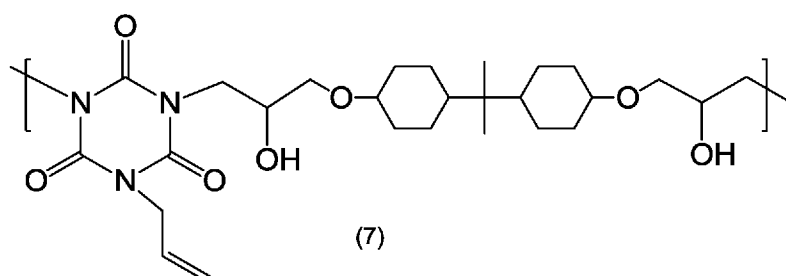


[0056] ＜合成例 9＞

2,2-ビス（4-グリシジルオキシシクロヘキシル）プロパン 28.00 g、モノアリルイソシアヌル酸 12.49 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.71 g をプロピレングリコール 1-モノメチルエー

テル２－アセタート 61.81 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は4,100であった。得られたポリマーは、下記式(7)で表される構造単位有するポリマーであると考えられる。

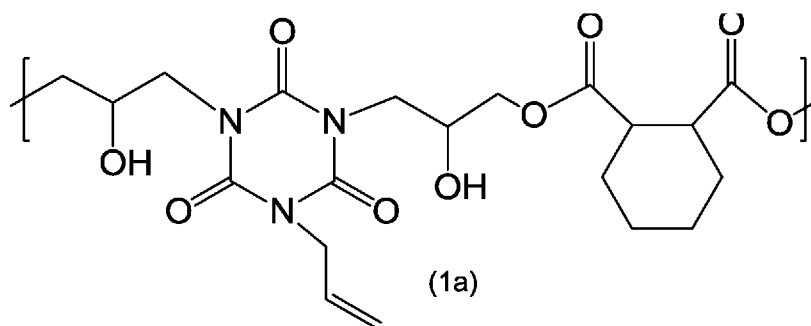
[化12]



[0057] <合成例 10>

1,2-シクロヘキサジカルボン酸 103.61 g、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸 150.00 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 3.08 g をプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 256.69 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は3,300であった。得られたポリマーは、下記式(1a)で表される構造単位を有するポリマーであると考えられる。

[化13]

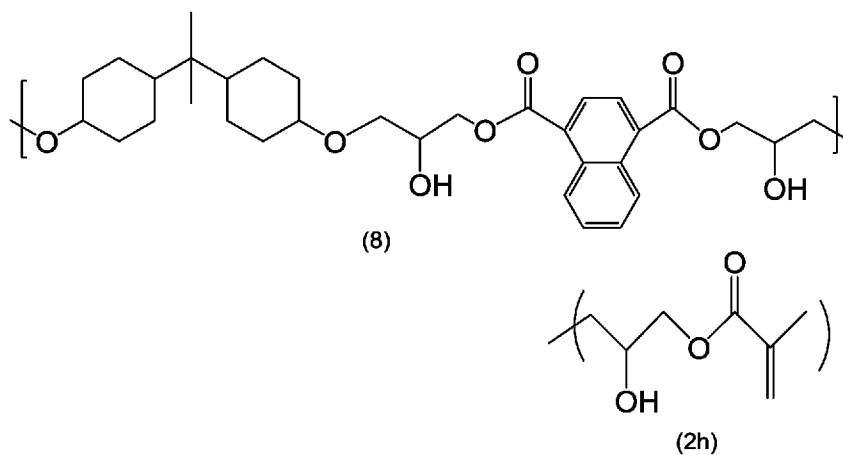


[0058] <合成例 11>

2,2-ビス(4-グリシジルオキシシクロヘキシル)プロパン 24.0

0 g、1, 4-ナフタレンジカルボン酸 13. 68 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 1. 23 g をプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 90. 78 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。室温に冷却後、メタクリル酸グリシジル 3. 57 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0. 14 g を本溶液に溶解させた後、140℃で3時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6, 400であった。得られたポリマーは、下記式(8)で表される構造単位及び末端に下記式(2h)で表される構造を有するポリマーであると考えられる。

[化14]

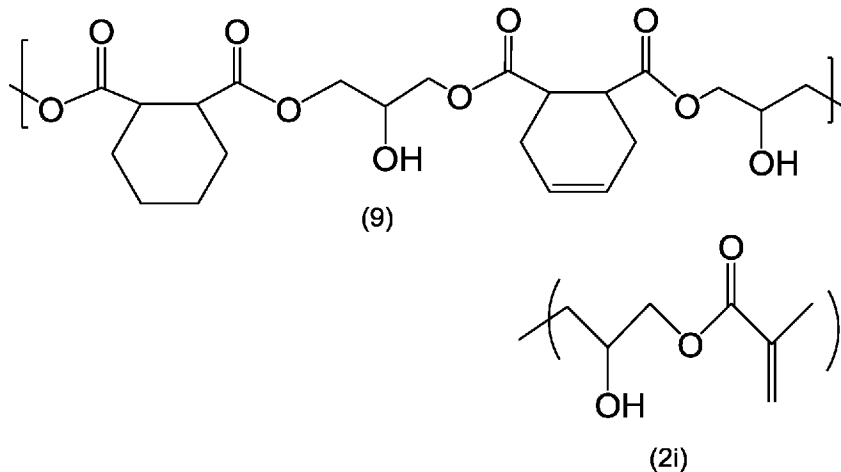


[0059] <合成例 12>

ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル 15. 00 g、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸 9. 86 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 1. 12 g をプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 103. 93 g に溶解させた後、140℃で4時間反応させポリマーを含む溶液を得た。室温に冷却後、メタクリル酸グリシジル 2. 36 g 及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0. 09 g を本溶液に溶解させた後、140℃で3時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平

均分子量は2,300であった。得られたポリマーは、下記式(9)で表される構造単位及び末端に下記式(2i)で表される構造を有するポリマーであると考えられる。

[化15]



[0060] <実施例1>

合成例1で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂(15JWE T、オルガノ(株))及び陰イオン交換樹脂(モノスフィアー550A、ムロマチテクノス(株))が充填されたボトル中に注入し、4時間攪拌させた。攪拌後の溶液20gにIRGACURE〔登録商標〕184(BASF社製)0.68g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート(新中村化学工業(株)製)4.08g、及びペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)(昭和電工(株)製)0.34gを、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート8.90gに溶解させ組成物を調製した。その後、孔径3 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0061] <実施例2>

合成例2で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂(15JWE T、オルガノ(株))及び陰イオン交換樹脂(モノスフィアー〔登録商標〕550A、ムロマチテクノス(株))が充填されたボトル中に注入し、4時間攪拌させた。攪拌後の溶液22gにIRGACURE 184(BASF

社製) 0.60 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製) 3.62 g、及びペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) (昭和電工 (株) 製) 0.30 g を、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 3.62 g に溶解させ組成物を調製した。その後、孔径 3 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0062] <実施例 3>

合成例 3 で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂 (15 JWE T、オルガノ (株)) 及び陰イオン交換樹脂 (モノスフィアー 550 A、ムロマチテクノス (株)) が充填されたボトル中に注入し、4 時間攪拌させた。攪拌後の溶液 24 g に IRGACURE 184 (BASF 社製) 0.72 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製) 4.30 g、及びペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) (昭和電工 (株) 製) 0.36 g を、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 6.48 g に溶解させ組成物を調製した。その後、孔径 3 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0063] <実施例 4>

合成例 4 で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂 (15 JWE T、オルガノ (株)) 及び陰イオン交換樹脂 (モノスフィアー 550 A、ムロマチテクノス (株)) が充填されたボトル中に注入し、4 時間攪拌させた。攪拌後の溶液 23 g に IRGACURE 184 (BASF 社製) 0.72 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製) 4.35 g、及びペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) (昭和電工 (株) 製) 0.36 g を、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 7.78 g に溶解させ組成物を調製した。その後、孔径 3 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0064] <比較例 1>

合成例 5 で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂（15 JWE T、オルガノ（株））及び陰イオン交換樹脂（モノスフィアー 550 A、ムロマチテクノス（株））が充填されたボトル中に注入し、4 時間攪拌させた。攪拌後の溶液 33 g に I R G A C U R E 1 8 4（B A S F 社製）0.93 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）2.78 g、及びペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（昭和電工（株）製）0.46 g を、シクロヘキサノン 0.69 g に溶解させ組成物を調製した。その後、孔径 3 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0065] <比較例 2>

合成例 6 で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂（15 JWE T、オルガノ（株））及び陰イオン交換樹脂（モノスフィアー 550 A、ムロマチテクノス（株））が充填されたボトル中に注入し、4 時間攪拌させた。攪拌後の溶液 21 g に I R G A C U R E 1 8 4（B A S F 社製）0.65 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）3.91 g、及びペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（昭和電工（株）製）0.33 g を、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 6.67 g に溶解させ組成物を調製した。その後、孔径 3 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0066] <比較例 3>

合成例 7 で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂（15 JWE T、オルガノ（株））及び陰イオン交換樹脂（モノスフィアー 550 A、ムロマチテクノス（株））が充填されたボトル中に注入し、4 時間攪拌させた。攪拌後の溶液 21 g に I R G A C U R E 1 8 4（B A S F 社製）0.57 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）3.44 g、及びペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプト

ブチレート) (昭和電工 (株) 製) 0.29 g を、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 4.99 g に溶解させ組成物を調製した。その後、孔径 3 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0067] <比較例 4>

合成例 8 で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂 (15 JWE T、オルガノ (株)) 及び陰イオン交換樹脂 (モノスフィアー 550 A、ムロマチテクノス (株)) が充填されたボトル中に注入し、4 時間攪拌させた。攪拌後の溶液 22 g に I R G A C U R E 184 (B A S F 社製) 0.71 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製) 4.26 g、及びペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) (昭和電工 (株) 製) 0.35 g を、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 8.16 g に溶解させ組成物を調製した。その後、孔径 3 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0068] <比較例 5>

合成例 9 で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂 (15 JWE T、オルガノ (株)) 及び陰イオン交換樹脂 (モノスフィアー 550 A、ムロマチテクノス (株)) が充填されたボトル中に注入し、4 時間攪拌させた。攪拌後の溶液 22 g に I R G A C U R E 184 (B A S F 社製) 0.67 g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製) 4.03 g、及びペンタエリスリトールテトラキス (3-メルカプトブチレート) (昭和電工 (株) 製) 0.34 g を、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート 6.58 g に溶解させ組成物を調製した。その後、孔径 3 μ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0069] <比較例 6>

合成例 10 で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂 (15 J

WE T、オルガノ（株））及び陰イオン交換樹脂（モノスフィアー５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））が充填されたボトル中に注入し、４時間撹拌させた。撹拌後の溶液２２ｇにＩＲＧＡＣＵＲＥ１８４（ＢＡＳＦ社製）０．７２ｇ、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）４．２９ｇ、及びペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）（昭和電工（株）製）０．３６ｇを、プロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタート８．４２ｇに溶解させ組成物を調製した。その後、孔径３μｍのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0070] ＜比較例 ７＞

合成例 １１ で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂（１５ＪWE T、オルガノ（株））及び陰イオン交換樹脂（モノスフィアー５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））が充填されたボトル中に注入し、４時間撹拌させた。撹拌後の溶液２０ｇにＩＲＧＡＣＵＲＥ１８４（ＢＡＳＦ社製）０．６０ｇ、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）３．５８ｇ、及びペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）（昭和電工（株）製）０．３０ｇを、プロピレングリコール１－モノメチルエーテル２－アセタート５．３６ｇに溶解させ組成物を調製した。その後、孔径３μｍのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0071] ＜比較例 ８＞

合成例 １２ で得られたポリマーを含む溶液を、陽イオン交換樹脂（１５ＪWE T、オルガノ（株））及び陰イオン交換樹脂（モノスフィアー５５０Ａ、ムロマチテクノス（株））が充填されたボトル中に注入し、４時間撹拌させた。撹拌後の溶液１８ｇにＩＲＧＡＣＵＲＥ１８４（ＢＡＳＦ社製）０．６０ｇ、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）３．６２ｇ、及びペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）（昭和電工（株）製）０．３０ｇを、プロピレングリコール

1-モノメチルエーテル2-アセタート7.67gに溶解させ組成物を調製した。その後、孔径3 μ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いてろ過して、光硬化性樹脂組成物を調製した。

[0072] [透過率測定]

実施例1乃至実施例4、比較例2、3、7及び8で調製した光硬化性樹脂組成物を、石英基板上にスピンコーターを用いて塗布し、100℃でプリベーク、アライナー（PLA-501、キャノン（株）製）を用い露光し（i線、露光量：3000mJ/cm²）、さらに100℃でベーク後、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート及び1-メトキシ2-プロパノール混合溶液にて現像し、膜厚10 μ mの膜を形成した。この膜を紫外線可視分光光度計UV-2550（（株）島津製作所製）を用いて波長400nmの透過率を測定した。その結果を表1に示す。表1において、透過率が95%以上を○で表し、95%未満を×で表した。さらに、前記実施例1乃至実施例4、比較例2、3、7及び8で調製した光硬化性樹脂組成物から形成した膜を265℃で3分間ベークした後、波長400nmの透過率を測定した。その結果を表1において、前記265℃で3分間ベークする前の透過率に対する該ベークした後の透過率が1%以下低下するものを○で表し、1%を超えて低下するものを×で表した。下記表1の結果は、実施例1乃至実施例4で調製した光硬化性樹脂組成物から形成した膜は、比較例2及び比較例3で調製した光硬化性樹脂組成物から形成した膜よりも高い透過率を示し、且つ比較例2、3、7及び8で調製した光硬化性樹脂組成物から形成した膜よりも265℃での高い耐熱性を有することを示唆している。

[表1]

[表 1]

	透過率（波長 400 nm）	
	初期	265℃
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	○
実施例 4	○	○
比較例 2	×	×
比較例 3	×	×
比較例 7	○	×
比較例 8	○	×

[0073] [溶剤への溶出試験]

実施例 1 乃至実施例 4 及び比較例 4 乃至比較例 6 で調製した光硬化性樹脂組成物を、シリコンウェハー上にスピンコーターを用いて塗布し、100℃でプリベークし、アライナー（PLA-501、キャノン（株）製）を用い露光し（i 線、露光量：3000 mJ/cm²）、さらに100℃でベーク後、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート及び 1-メトキシ-2-プロパノール混合溶液にて現像し、膜厚 10 μm の膜を形成した。この膜を N-メチル 2-ピロリドンに、23℃にて 1 分間浸漬した。末端にメタクリル基を有するポリマーを含む実施例 1 乃至実施例 4 で調製した光硬化性樹脂組成物から形成された膜は浸漬前後での膜厚変化が 5% 以下であることを確認したが、末端がアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する構造で封止されていないポリマーを含む比較例 4 乃至比較例 6 で調製した光硬化性樹脂組成物から形成された膜は N-メチルピロリドン浸漬後、浸漬前の膜厚の 20% 以上が溶解してしまった。

[0074] [透湿度試験]

J I S Z 0208（カップ法）

実施例 1、3 及び比較例 1 で調製した組成物をそれぞれカプトンフィルム（東レデュポン社製）上に成膜し、100℃でプリベークし、アライナー（

PLA-501、キャノン（株）製）を用い露光し（i線、露光量：3000 mJ/cm²）、さらに100℃でベーク後、プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタート及び1-メトキシ-2-プロパノール混合溶液にて現像し、目的の膜を得た。透湿度測定は、透湿度測定カップに塩化カルシウムを入れ、フィルム径が6 cmとなるように得られた膜を設置した。初期の全体質量を測定し、40℃/90%の恒温恒湿槽に設置し、24時間後の全体質量を測定し水の質量増加量を算出して、膜の透湿度を評価した。実施例1の組成物から得られた膜の透湿度は28 g/m²・day、実施例3の組成物から得られた膜の透湿度は35 g/m²・day、比較例1の組成物から得られた膜の透湿度は77 g/m²・dayであった。この結果は、実施例1の組成物から得られた膜及び実施例3の組成物から得られた膜の方が、比較例1の組成物から得られた膜よりも透湿防止性に優れることを示している。

[0075] [接着力評価]

実施例1乃至実施例4で調製した光硬化性樹脂組成物を、4インチシリコンウェハー上にスピncerを用いて塗布し、80℃で3分間ベークを行って、膜厚10 μmの膜を形成した後、貼り合せ装置（アユミ工業（株）製、VJ-300）を使用して、真空度10 Pa以下、温度80℃、貼り合せ圧力175 kgの条件下で4インチガラスウェハーと接着させ、そのウェハーをダイシング装置（ディスコ（株）製、DAD321）で1 cm角に切断し、接着力評価サンプルを作製した。得られた接着力評価サンプルの両面にアラルダイト〔登録商標〕2014（ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ社製）を塗布し、接着力（せん断）測定用専用冶具に両面を接着後、オートグラフ（（株）島津製作所製、オートグラフAGS-100NX）で接着力（せん断）を評価した。接着力は5 mm/分の引っ張り速度で測定した。その結果を下記表2に示す。表2中、接着力の値が2000 N以上とは、サンプルの破断がアラルダイト2014塗布部で発生しており、実施例1乃至実施例4で調製した光硬化性樹脂組成物塗布部分で破断していないため、

本光硬化性樹脂組成物の接着力は表中の値以上の接着力を有することを示す。実施例 1 乃至実施例 4 で調製した光硬化性樹脂組成物を用いて得られたサンプルは、十分な接着性を有することが確認された。

[表2]

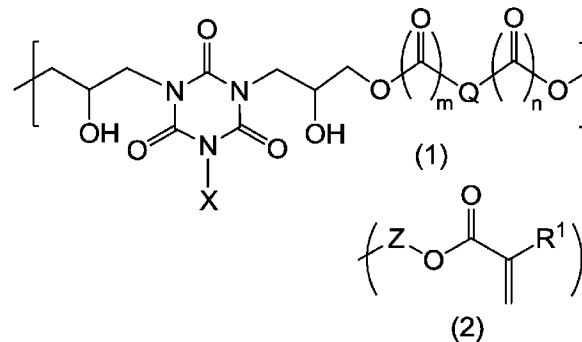
[表 2]

接着力 (せん断)	
実施例 1	2 0 0 0 N 以上
実施例 2	2 0 0 0 N 以上
実施例 3	2 0 0 0 N 以上
実施例 4	2 0 0 0 N 以上

請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で表される構造単位を有し、末端に下記式（２）で表される構造を有する、重量平均分子量 1,000 乃至 50,000 の重合体、ラジカル型光重合開始剤及び溶剤を含む光硬化性樹脂組成物。

[化1]



（式中、Xは炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基、ビニル基、アリル基又はグリシジル基を表し、m及びnはそれぞれ独立に 0 又は 1 を表し、Qは炭素原子数 1 乃至 16 の二価の炭化水素基を表し、Zは炭素原子数 1 乃至 4 の二価の連結基を表し、該二価の連結基は前記式（１）における－O－基と結合し、R¹は水素原子又はメチル基を表す。）

[請求項2] 前記式（１）においてQで表される二価の炭化水素基は、直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキレン基、二重結合で結ばれた 2 つの炭素原子を含む基、又は置換基を少なくとも 1 つ有してもよい脂環式炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基を主鎖に含む基を表す、請求項 1 に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項3] 前記式（２）においてZで表される二価の連結基は、置換基としてヒドロキシ基を少なくとも 1 つ有してもよい、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す、請求項 1 又は請求項 2 に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項4] さらに二官能（メタ）アクリレート及び／又は多官能チオールを含む請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項5] 接着剤用又はレンズ材用である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項

に記載の光硬化性樹脂組成物。

[請求項6] 請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の光硬化性樹脂組成物を基板上に塗布する工程、前記基板上に塗布された光硬化性樹脂組成物を 5 0℃乃至 1 6 0℃の温度でプリベークする工程、前記プリベーク後の前記基板上に形成された塗膜を露光する工程、及び前記塗膜を現像する工程を有する、膜形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F290/06(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290/06, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/038, C08G63/46, C09J155/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/148627 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), entire text & US 2009/0317740 A1 entire text & EP 2042927 A1 & KR 10-2009-0023353 A & CN 101473270 A & TW 200815925 A	1-6
A	JP 2008-143954 A (JSR Corp.), 26 June 2008 (26.06.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-6

☒ 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
22 July 2016 (22.07.16)

Date of mailing of the international search report
02 August 2016 (02.08.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/067824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-93162 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 30 April 2009 (30.04.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-6
A	JP 4705311 B2 (Goo Chemical Co., Ltd.), 22 June 2011 (22.06.2011), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2013/35787 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 14 March 2013 (14.03.2013), entire text & US 2014/0228488 A1 entire text & EP 2754681 A1 & CN 103781821 A & KR 10-2014-0060331 A & TW 201323486 A	1-6
A	JP 2013-541524 A (3M Innovative Properties Co.), 14 November 2013 (14.11.2013), entire text & US 2013/0164709 A1 entire text & WO 2012/036838 A2 & EP 2616476 A2 & CN 103119050 A2	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F290/06, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/038, C08G63/46, C09J155/00

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/148627 A1 (日産化学工業株式会社) 2007.12.27, 全文 & US 2009/0317740 A1, 全文 & EP 2042927 A1 & KR 10-2009-0023353 A & CN 101473270 A & TW 200815925 A	1-6
A	JP 2008-143954 A (JSR株式会社) 2008.06.26, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2009-93162 A (日産化学工業株式会社) 2009.04.30, 全文全図 (ファミリーなし)	1-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.07.2016

国際調査報告の発送日

02.08.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤井 勲

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9 1 2 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 4705311 B2 (互応化学工業株式会社) 2011.06.22, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2013/35787 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.03.14, 全文 & US 2014/0228488 A1, 全文 & EP 2754681 A1 & CN 103781821 A & KR 10-2014-0060331 A & TW 201323486 A	1-6
A	JP 2013-541524 A (スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー) 2013.11.14, 全文 & US 2013/0164709 A1, 全文 & WO 2012/036838 A2 & EP 2616476 A2 & CN 103119050 A2	1-6