

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4577507号
(P4577507)

(45) 発行日 平成22年11月10日 (2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日 (2010.9.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 59/40 (2006.01)

C O 8 G 59/40

C O 8 L 33/14 (2006.01)

C O 8 L 33/14

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 2 B 5/20 1 O 1

C O 8 F 220/26 (2006.01)

C O 8 F 220/26

請求項の数 6 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2005-123104 (P2005-123104)
 (22) 出願日 平成17年4月21日 (2005.4.21)
 (65) 公開番号 特開2006-176746 (P2006-176746A)
 (43) 公開日 平成18年7月6日 (2006.7.6)
 審査請求日 平成20年2月6日 (2008.2.6)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-341411 (P2004-341411)
 (32) 優先日 平成16年11月26日 (2004.11.26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004178
 J S R株式会社
 東京都港区東新橋一丁目9番2号
 (74) 代理人 100080609
 弁理士 大島 正孝
 (72) 発明者 吉澤 純司
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J
 S R株式会社内
 (72) 発明者 梶田 徹
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J
 S R株式会社内
 (72) 発明者 加藤 嘉文
 東京都中央区築地五丁目6番10号 J
 S R株式会社内

最終頁に続く

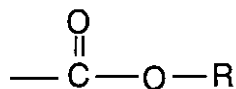
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、保護膜および保護膜の形成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

〔A - 1〕 (a 1) オキシラニル基またはオキセタニル基を有する重合性不飽和化合物に由来する重合単位ならびに (a 2) 下記式 (0 1)

【化 1】



... (0 1)

10

ここで、R は炭素数 5 以上の 3 級アルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換された炭素数 4 以上の 3 級アルキル基、表示された上記式において R と結合している酸素原子 (- O -) に 3 級炭素原子で結合している、環員炭素数 3 以上のシクロアルキル基または表示された上記式において R と結合している酸素原子 (- O -) に 3 級炭素原子で結合している、4 員環以上のラクトン環もしくはラクタム環である、
 で表わされる構造を有する重合性不飽和化合物に由来する重合単位を含有してなる共重合体、ならびに

〔B〕カチオン重合性化合物

を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項 2】

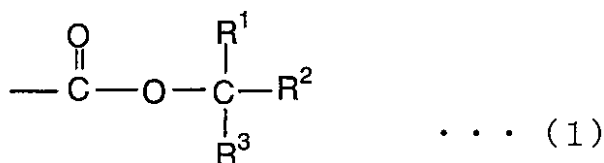
20

〔 C 〕 感熱性酸発生剤をさらに含有する請求項 1 に記載の樹脂組成物。

【請求項 3】

上記式 (0 1) で表わされる構造が下記式 (1)

【化 2】

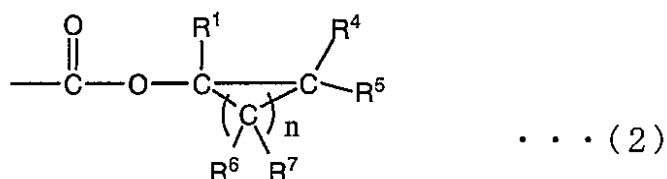


10

ここで、 R^1 および R^2 は、互に独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換された炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、そして R^3 は炭素数 2 ~ 8 のアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換された炭素数 1 ~ 8 のアルキル基である

で表わされる構造、下記式 (2)

【化 3】



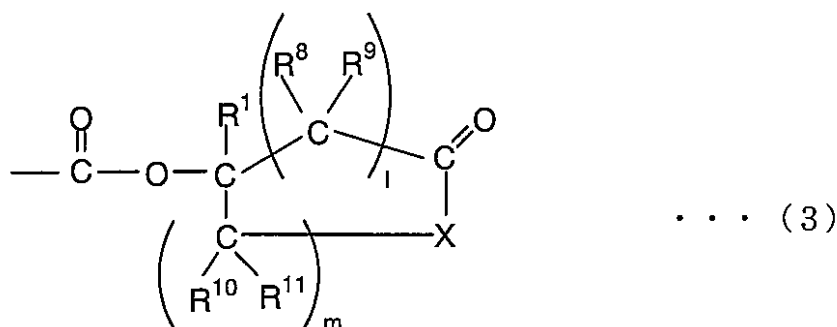
20

ここで、 R^1 の定義は上記式 (1) に同じであり、 n は 1 ~ 8 の整数であり、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、互に独立に、水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはアルキル基の末端あるいは側鎖に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を示すか、あるいは R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、少なくとも 2 つが結合してそれらが結合している炭素原子および R^1 が結合している炭素原子と一緒に、総環員炭素数 7 ~ 16 のジシクロアルカンまたはトリシクロアルカン構造を形成していてもよい。但し、 $n = 2 \sim 8$ のとき、複数の R^6 同士および R^7 同士は同一でも異なってもよい。

30

で表わされる構造または下記式 (3)

【化 4】



40

ここで、 R^1 の定義は上記式 (1) に同じであり、 l は 0、1 または 2 であり、 m は 1 ~ 4 の整数であり、 X は酸素原子または窒素原子であり、そして R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は、互に独立に、水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはアルキル基の末端あるいは側鎖に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である、但し $l = 2$ のときの 2 個の R^8 および 2 個

50

の R^9 ならびに m が 2 ~ 4 の整数のときの複数の R^{10} および複数の R^{11} は、同一であっても異なってもよい。

で表わされる構造である、請求項 1 または 2 に記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

カラーフィルタの保護膜形成用である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

基板上に、請求項 2 に記載の樹脂組成物の塗膜を形成し、次いで加熱処理することの特徴とする、カラーフィルタの保護膜の形成方法。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の樹脂組成物から形成された、カラーフィルタの保護膜。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、樹脂組成物、その組成物から保護膜を形成する方法および保護膜に関する。さらに詳しくは、液晶表示素子 (LCD) 用カラーフィルタおよび電荷結合素子 (CCD) 用カラーフィルタに用いられる保護膜を形成するための材料として好適な組成物、その組成物を使用した保護膜の形成方法ならびにその組成物から形成された保護膜に関する。

【背景技術】

20

【0002】

LCD や CCD 等の放射線デバイスは、その製造工程中に、溶剤、酸またはアルカリ溶液等による表示素子の浸漬処理が行なわれ、また、スパッタリングにより配線電極層を形成する際には、素子表面が局部的に高温に曝される。従って、このような処理によって素子が劣化あるいは損傷することを防止するために、これらの処理に対して耐性を有する薄膜からなる保護膜を素子の表面に設けることが行なわれている。

このような保護膜は、当該保護膜を形成すべき基体または下層、さらに保護膜上に形成される層に対して密着性が高いものであること、膜自体が平滑で強靱であること、透明性を有するものであること、耐熱性および耐光性が高く、長期間にわたって着色、黄変、白化等の変質を起こさないものであること、耐水性、耐溶剤性、耐酸性および耐アルカリ性に優れたものであること等の性能が要求される。これらの諸特性を満たす保護膜を形成するための材料としては、例えばグリシジル基を有する重合体を含む熱硬化性組成物が知られている (特許文献 1 および特許文献 2 参照)。

30

【0003】

また、このような保護膜をカラー液晶表示装置や電荷結合素子のカラーフィルタの保護膜として使用する場合には、一般的に下地基板上に形成されたカラーフィルタによる段差を平坦化できることが要求される。

さらに、カラー液晶表示装置、例えば STN (Super Twisted Nematic) 方式あるいは TFT (Thin Film Transistor) 方式のカラー液晶表示素子では、液晶層のセルギャップを均一に保持するためにビーズ状のスペーサーを保護膜上に散布したうえでパネルを貼り合わせることが行われている。その後にシール材を熱圧着することにより液晶セルを密封することとなるが、その際にかかる熱と圧力で、ビーズが存在する部分の保護膜が凹む現象が見られ、セルギャップが狂うことが問題となっている。

40

特に STN 方式のカラー液晶表示素子を製造する際には、カラーフィルタと対向基板との張り合わせの精度を極めて厳密に行わなければならない、保護膜には極めて高度な段差の平坦化性能および耐熱耐圧性能が要求されている。

【0004】

また、近年ではスパッタリングによりカラーフィルタの保護膜上に配線電極 (インジウムチンオキサイド: ITO、あるいはインジウム亜鉛オキサイド: IZO) を成膜し、強

50

酸や強アルカリ等でITOまたはIZOをパターンニングする方式も採られている。このため、カラーフィルタ保護膜はスパッタリング時に表面が局部的に高温に曝されたり、数々の薬品処理がなされる。したがって、これらの処理に耐えること、および薬品処理時にITOまたはIZOが保護膜上から剥がれないように配線電極との密着性も要求されている。

【0005】

このような保護膜の形成には、簡易な方法で硬度に優れる保護膜を形成できる利点のある熱硬化性組成物を使用することが便宜であるが、上記したような諸特性を発現させるための保護膜樹脂組成物は、強固な架橋を形成させる反応性のよい架橋基あるいは触媒を有しており、そのために組成物自身のシェルフライフが非常に短いという問題があり、ハンドリングが非常にやっかいであった。すなわち、組成物の塗布性能自体が経時的に悪化するばかりでなく、塗工機の頻繁なメンテナンス、洗浄等が必要になり操作上も煩雑であった。

10

透明性などの保護膜としての一般的な要求性能を満たしたうえ上記したような諸性能を満たす保護膜を簡易に形成でき、かつ組成物としての保存安定性に優れた材料は未だ知られていない。

また、特許文献3には、塗料、インク、接着剤、成形品に用いられる、潜在化カルボキシル化合物を含む熱硬化性組成物が開示されているが、カラーフィルタの保護膜については何ら開示されていない。

20

【特許文献1】特開平5-78453号公報

【特許文献2】特開2001-91732号公報

【特許文献3】特開平4-218561号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、以上のような事情に基づいてなされたものであって、その目的は、表面の平坦性が低い基体であっても、当該基体上に、平坦性の高い硬化膜を形成することができ、しかも、透明性および表面硬度が高く、耐熱耐圧性、耐酸性、耐アルカリ性、耐スパッタ性、耐エッチング性などの各種の耐性に優れた光デバイス用保護膜を形成するために好適に用いられ、かつ組成物としての保存安定性に優れた組成物、その上記組成物を用いた保護膜の形成方法、および上記組成物より形成された保護膜を提供することにある。

30

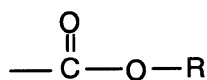
【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明によれば、本発明の上記目的は、第一に、〔A-1〕(a1)オキシラニル基またはオキシタニル基を有する重合性不飽和化合物に由来する重合単位ならびに(a2)下記式(01)

【0008】

【化1】



40

・・・(01)

【0009】

ここで、Rは炭素数5以上の3級アルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基で置換された炭素数4以上の3級アルキル基、表示された上記式においてRと結合している酸素原子(-O-)に3級炭素原子で結合している、環員炭素数3以上のシクロアルキル基または表示された上記式においてRと結合している酸素原子(-O-)に3級炭素原子で結合している、4員環以上のラクトン環もしくはラクタム環である、で表わされる構造を有する重合性不飽和化合物に由来する重合単位を含有してなる共重合

50

体、ならびに

〔 B 〕カチオン重合性化合物

を含有することを特徴とする樹脂組成物によって達成される。

【 0 0 1 3 】

本発明の上記目的は、第二に、前記各樹脂組成物を用いて塗膜を形成し、次いで加熱処理することを特徴とする、カラーフィルタの保護膜の形成方法、によって達成される。

【 0 0 1 4 】

本発明の上記目的は、第三に、上記樹脂組成物から形成された、カラーフィルタの保護膜によって達成される。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明によれば、表面の平坦性が低い基体であっても、当該基体上に、平坦性の高い硬化膜を形成することができ、しかも、透明性および表面硬度が高く、耐熱耐圧性、耐酸性、耐アルカリ性、耐スパッタ性、耐エッチング性などの各種の耐性に優れた光デバイス用保護膜を形成するために好適に用いられ、かつ組成物としての保存安定性に優れた樹脂組成物、その樹脂組成物を用いた保護膜の形成方法、および上記組成物より形成された保護膜が提供される。

【発明の実施するための最良の形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明の樹脂組成物の各成分について説明する。

共重合体〔 A - 1 〕

本発明の共重合体〔 A - 1 〕は、(a 1) オキシラニル基またはオキセタニル基を有する重合性不飽和化合物に由来する重合単位、(a 2) 上記式 (0 1) で表わされる構造を有する重合性不飽和に由来する重合性単位ならびに(a 3) 上記(a 1) および(a 2) の重合単位以外の、重合性不飽和化合物に由来する重合単位を含有してなる。

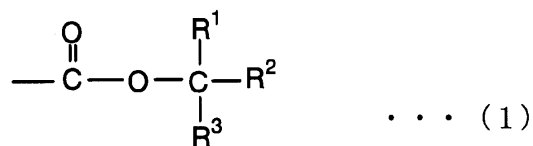
【 0 0 1 7 】

式 (0 1) 中の R は炭素数 5 以上の 3 級アルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換された炭素数 4 以上の 3 級アルキル基、表示された式 (0 1) において R と結合している酸素原子 (- O -) に 3 級炭素原子で結合されている、環員炭素数 3 以上のシクロアルキル基または表示された式 (0 1) において R と結合している酸素原子 (- O -) に 3 級炭素原子で結合している 4 員環以上のラクトン環またはラクタム環である。

R が炭素数 5 以上の 3 級アルキル基または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換された炭素数 4 以上の 3 級アルキル基であるとき、式 (0 1) は、下記式 (1)

【 0 0 1 8 】

【化 2】



【 0 0 1 9 】

ここで、R¹ および R² は、互に独立に、炭素数 1 ~ 8 のアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換された炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、そして R³ は炭素数 2 ~ 8 のアルキル基または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基で置換された炭素数 1 ~ 8 のアル

10

20

30

40

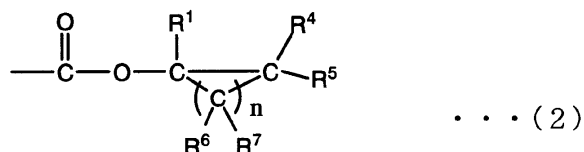
50

キル基である
で表わされる。

R が環員炭素数 3 以上のシクロアルキル基であるとき、式 (01) は、下記式 (2)

【0020】

【化3】



10

【0021】

ここで、R¹ の定義は上記式 (1) に同じであり、n は 1 ~ 8 の整数であり、R⁴、R⁵、R⁶ および R⁷ は、互に独立に、水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはアルキル基の末端あるいは側鎖に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を示すか、あるいは R⁴、R⁵、R⁶ および R⁷ は、少なくとも 2 つが結合してそれらが結合している炭素原子および R¹ が結合している炭素原子と一緒に、総環員炭素数 7 ~ 16 のジシクロアルカンまたはトリシクロアルカン構造を形成していてもよい。但し、n = 2 ~ 8 のとき、複数の R⁶ 同士および R⁷ 同士は同一でも異なってもよい。

20

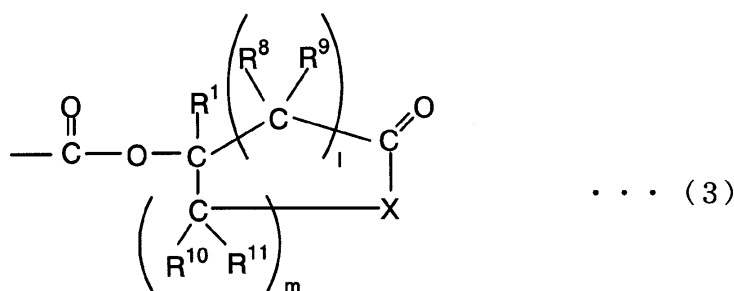
で表わされる。

【0022】

また、R が 4 員環以上のラクトン環またはラクタム環であるとき、上記式 (01) は、下記式 (3)

【0023】

【化4】



30

【0024】

ここで、R¹ の定義は上記式 (1) に同じであり、l は 0、1 または 2 であり、m は 1 ~ 4 の整数であり、X は酸素原子または窒素原子であり、そして R⁸、R⁹、R¹⁰ および R¹¹ は、互に独立に、水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはアルキル基の末端あるいは側鎖に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である、但し l = 2 のときの 2 個の R⁸ および 2 個の R⁹ ならびに m が 2 ~ 4 の整数のときの複数の R¹⁰ および複数の R¹¹ は、同一であっても異なってもよい。

40

で表わされる構造である。

【0025】

式 (1)、(2) または (3) 中の R¹、および式 (1) 中の R² は炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはアルキル基の末端あるいは側鎖に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、(イソ)プロピル、(イソ)ブチル、(イソ)ペンチル、(イソ)ヘキシル、(イソ)ヘプチル、(イソ)オクチルが挙げられる。炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基としては

50

、例えばメトキシ、エトキシ、(イソ)プロピオキシ、(イソ)ブトキシ等が挙げられる。

R^3 は炭素数 2 ~ 8 のアルキル基、またはアルキル基の末端あるいは側鎖に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基を示す。炭素数 2 ~ 8 のアルキル基としては、例えばエチル、(イソ)プロピル、(イソ)ブチル、(イソ)ペンチル、(イソ)ヘキシル、(イソ)ヘプチル、(イソ)オクチルが挙げられる。炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、(イソ)プロピオキシ、(イソ)ブトキシ等が挙げられる。

【0026】

式(2)中の環状構造は $n = 1 \sim 8$ のシクロアルカン構造を示す。シクロアルカンとしてはシクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカンが挙げられる。

$R^4 \sim R^7$ は水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはアルキル基の末端あるいは側鎖に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を示す。環状アルカン上の R^6 および R^7 は、 $n = 2$ 以上の場合、複数個有するが同一である必要はなく、水素原子、または炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、またはアルキル基の末端あるいは側鎖に炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基を有する炭素数 1 ~ 8 のアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基のいずれでも良い。炭素数 1 ~ 8 のアルキル基としては、例えばメチル、エチル、(イソ)プロピル、(イソ)ブチル、(イソ)ペンチル、(イソ)ヘキシル、(イソ)ヘプチル、(イソ)オクチル等があげられる。炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、(イソ)プロピオキシ、(イソ)ブトキシ等が挙げられる。

【0027】

また $R^4 \sim R^7$ は、そのうち少なくとも 2 つが結合してそれらが結合している炭素原子および R^1 が結合している炭素原子と一緒になって総環員炭素数 7 ~ 16 のジシクロアルカンまたはトリシクロアルカン構造を形成することもできる。かかるジシクロアルカンまたはトリシクロアルカンとしては、例えば 2 - エチルトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン - 2 - イル基、2 - メチルトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン - 2 - イル基、1 - エチルトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン - 1 - イル基、1 - エチルトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン - 1 - イル基、3 - ヒドロキシトリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカン - 1 - イル基が挙げられる。

式(3)における $R^8 \sim R^{11}$ としては、 $R^4 \sim R^7$ について上記した基と同じ基を例示することができる。

【0028】

X が酸素原子であるときの式(3)中におけるラクトン環としては、例えば 2 - エチル - γ - ブチロラクトン - 2 - イル基、2 - メチル - γ - ブチロラクトン - 2 - イル基、2 - エチル - γ - ブチロラクトン - 3 - イル基、2 - メチル - γ - ブチロラクトン - 3 - イル基、2 - エチル - γ - ブチロラクトン - 4 - イル基、2 - メチル - γ - ブチロラクトン - 4 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 2 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 3 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 4 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 5 - イル基および 2 - エチル - δ - バレロラクトン - 5 - イル基等を挙げることができる。

【0029】

また、X が窒素原子であるときの式(3)中におけるラクタム環としては、2 - エチル - γ - ブチロラクタム - 2 - イル基、2 - メチル - γ - ブチロラクタム - 2 - イル基、2 - エチル - γ - ブチロラクタム - 3 - イル基、2 - メチル - γ - ブチロラクタム - 3 - イル基、2 - エチル - γ - ブチロラクタム - 4 - イル基、2 - メチル - γ - ブチロラクタム - 4 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 2 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 3 - イル基および 2 - エチル

- δ - バレロラクタム - 3 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 4 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 4 - イル基、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 5 - イル基および 2 - エチル - δ - バレロラクタム - 5 - イル基等を挙げることができる。

【0030】

共重合体〔A-1〕において、重合性不飽和化合物（a1）としては、オキシラニル基またはオキセタニル基および重合性不飽和基を有する限り特に限定はないが、例えば、オキシラニル基含有の重合性不飽和化合物としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、α - エチルアクリル酸グリシジル、α - n - プロピルアクリル酸グリシジル、α - n - ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、メタクリル酸 - 3, 4 - エポキシブチル、アクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、メタクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、α - エチルアクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、o - ビニルベンジルグリシジリエーテル、m - ビニルベンジルグリシジリエーテル、p - ビニルベンジルグリシジリエーテルなどが挙げられる。

オキセタニル基含有の重合性不飽和化合物としては、例えば 3 - メチル - 3 - (メタ) アクロイロキシメチルオキセタン、3 - エチル - 3 - (メタ) アクロイロキシメチルオキセタン等が挙げられる。

【0031】

これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 - 6, 7 - エポキシヘブチル、o - ビニルベンジルグリシジリエーテル、m - ビニルベンジルグリシジリエーテル、p - ビニルベンジルグリシジリエーテルなどが共重合反応性および得られる保護膜または絶縁膜の耐熱性、表面硬度を高める点から好ましく用いられる。

【0032】

共重合体〔A-1〕において、重合性不飽和化合物（a2）としては、上記化学式（1）または（2）の構造を有する重合性不飽和化合物で限り特に限定はないが、例えば、式（1）構造を有する重合性不飽和重合体としては、例えば 1 - ジメチル（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、1 - ジメチル（イソ）ブチル（メタ）アクリレート、1 - ジメチル（イソ）オクチル（メタ）アクリレート、1 - メチル - 1 - エチルエチル（メタ）アクリレート、1 - メチル - 1 - エチル（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、1 - メチル - 1 - エチル（イソ）ブチル（メタ）アクリレート、1 - メチル - 1 - エチル（イソ）オクチルアクリレート、1 - ジエチル（イソ）プロピル（メタ）アクリレート、1 - ジエチル（イソ）ブチル（メタ）アクリレート、1 - ジエチル（イソ）オクチル（メタ）アクリレート等をあげることができる。

【0033】

また、式（2）構造を有する重合性不飽和重合体としては、例えば 1 - メチルシクロプロパン（メタ）アクリレート、1 - メチルシクロブタン（メタ）アクリレート、1 - メチルシクロペンチル（メタ）アクリレート、1 - メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1 - メチルシクロヘブタン（メタ）アクリレート、1 - メチルシクロオクタン（メタ）アクリレート、1 - メチルシクロノナン（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロデカン（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロプロパン（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロブタン（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロペンチル（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロヘブタン（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロオクタン（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロノナン（メタ）アクリレート、1 - エチルシクロデカン（メタ）アクリレート、1 - (イソ) プロピルシクロプロパン（メタ）アクリレート、1 - (イソ) プロピルシクロブタン（メタ）アクリレート、1 - (イソ) プロピルシクロペンチル（メタ）アクリレート、1 - (イソ) プロピルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1 - (イソ) プロピルシクロヘブタン（メタ）アクリレート、1 - (イソ) プロピルシクロオクタン（メタ）アクリレート、1 - (イソ) プロピルシクロノナン（メタ）アクリレート、1 - (イソ) プロピルシクロデカン（メタ）アクリレート、1 - (イソ) ブチルシクロプロパン（メタ）アクリレート

、 1 - (イソ) ブチルシクロブタン (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ブチルシクロペンチル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ブチルシクロヘプタン (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ブチルシクロオクタン (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) - ブチルシクロノナン (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ブチルシクロデカニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ペンチルシクロプロパニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ペンチルシクロブタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ペンチルシクロペンチル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ペンチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ペンチルシクロヘプタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ペンチルシクロオクタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ペンチルシクロノナニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ペンチルシクロデカニル (メタ) アクリレート、

10

1 - (イソ) ヘキシルシクロプロパニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘキシルシクロブタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘキシルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘキシルシクロヘプタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘキシルシクロオクタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘキシルシクロノナニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘキシルシクロデカニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘプチルシクロプロパニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘプチルシクロブタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘプチルシクロヘプチル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘプチルシクロヘプタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘプチルシクロオクタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘプチルシクロノナニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ヘプチルシクロデカニル (メタ) アクリレート、

20

1 - (イソ) オクチルシクロプロパニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) オクチルシクロブタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) オクチルシクロオクチル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) オクチルシクロオクタニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) オクチルシクロノナニル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) オクチルシクロデカニル (メタ) アクリレート、

2 - エチルトリシクロ [3 . 3 . 1 . 1³ . 7] デカン - 2 - イル - (メタ) アクリレート、 2 - メチルトリシクロ [3 . 3 . 1 . 1³ . 7] デカン - 2 - イル - (メタ) アクリレート、 1 - エチルトリシクロ [3 . 3 . 1 . 1³ . 7] デカン - 1 - イル - (メタ) アクリレート、 1 - エチルトリシクロ [3 . 3 . 1 . 1³ . 7] デカン - 1 - イル - (メタ) アクリレート 3 - ヒドロキシトリシクロ [3 . 3 . 1 . 1³ . 7] デカン - 1 - イル - (メタ) アクリレート等を挙げることができる。

30

【 0 0 3 4 】

これらのうち、 1 - ジエチルプロピル (メタ) アクリレート、 1 - エチルシクロペンチル (メタ) アクリレート、 1 - エチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) プロピルシクロペンチル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) プロピルシクロヘキシル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ブチルシクロペンチル (メタ) アクリレート、 1 - (イソ) ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレートをを用いるのが好ましく、更に好ましいのは 1 - ジエチルプロピル (メタ) アクリレート、 1 - エチルシクロペンチル (メタ) アクリレート、 1 - エチルシクロヘキシル (メタ) アクリレートであり、特に好ましいのは 1 - エチルシクロペンチル (メタ) アクリレート、 1 - エチルシクロヘキシル (メタ) アクリレートである。これらは、共重合反応性および得られる保護膜または絶縁膜の耐熱性、表面硬度を高める点から好ましく用いられる。

40

【 0 0 3 5 】

また、式 (3) 構造を有する重合性不飽和化合物としては、例えば 2 - エチル - γ - ブチロラクトン - 2 - イル - (メタ) アクリレート、 2 - メチル - γ - ブチロラクトン - 2 - イル - (メタ) アクリレート、 2 - エチル - γ - ブチロラクトン - 3 - イル - (メタ) アクリレート、 2 - メチル - γ - ブチロラクトン - 3 - イル - (メタ) アクリレート、 2

50

- エチル - γ - ブチロラクトン - 4 - イル - (メタ) アクリレート、2 - メチル - γ - ブチロラクトン - 4 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 2 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 2 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 3 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 3 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 4 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 4 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 5 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクトン - 5 - イル - (メタ) アクリレートの如きラクトン類：

2 - エチル - γ - ブチロラクタム - 2 - イル - (メタ) アクリレート、2 - メチル - γ - ブチロラクタム - 2 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - γ - ブチロラクタム - 3 - イル - (メタ) アクリレート、2 - メチル - γ - ブチロラクタム - 3 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - γ - ブチロラクタム - 4 - イル - (メタ) アクリレート、2 - メチル - γ - ブチロラクタム - 4 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 2 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 2 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 3 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 3 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 4 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 4 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 5 - イル - (メタ) アクリレート、2 - エチル - δ - バレロラクタム - 5 - イル - (メタ) アクリレートの如きラクタム類を挙げることができる。

【 0 0 3 6 】

共重合体〔 A - 1 〕は (a 1) および (a 2) 以外に、さらに (a 3) (a 1) および (a 2) 以外の重合性不飽和化合物に由来する重合単位を含有することができる。重合性不飽和化合物 (a 3) は、例えば、(メタ) アクリル酸アルキルエステル、(メタ) アクリル酸環状アルキルエステル、メタクリル酸アリールエステル、アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物類、マレイミド化合物類、不飽和芳香族化合物、共役ジエン系化合物、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸無水物、その他の不飽和化合物を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

これらの具体例としては、例えば、メタクリル酸アルキルエステルとして、ヒドロキシメチルメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、3 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、2 , 3 - ジヒドロキシプロピルメタクリレート、2 - メタクリロキシエチルグリコサイド、4 - ヒドロキシフェニルメタクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n - ブチルメタクリレート、sec - ブチルメタクリレート、2 - エチルヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、n - ラウリルメタクリレート、トリデシルメタクリレート、n - ステアリルメタクリレート等；

アクリル酸アルキルエステルとしてメチルアクリレート、イソプロピルアクリレート等；メタクリル酸環状アルキルエステルとして、シクロヘキシルメタクリレート、2 - メチルシクロヘキシルメタクリレート、トリシクロ〔 5 . 2 . 1 . 0² . 6 〕デカン - 8 - イルメタクリレート、トリシクロ〔 5 . 2 . 1 . 0² . 6 〕デカン - 8 - イルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレート等；

アクリル酸環状アルキルエステルとして、シクロヘキシルアクリレート、2 - メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ〔 5 . 2 . 1 . 0² . 6 〕デカン - 8 - イルアクリレート、トリシクロ〔 5 . 2 . 1 . 0² . 6 〕デカン - 8 - イルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等；

メタクリル酸アリールエステルとして、フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等；

アクリル酸アリールエステルとして、フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等；

不飽和ジカルボン酸ジエステルとして、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；

ビスクロ不飽和化合物類として、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-メチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-エチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-メトキシビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-エトキシビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジメトキシビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジエトキシビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-(2'-ヒドロキシエチル)ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジヒドロキシビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジ(ヒドロキシメチル)ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5,6-ジ(2'-ヒドロキシエチル)ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-メチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-エチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチル-5-メチルビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン等；

マレイミド化合物類として、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド、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、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジニル)マレイミド等；

不飽和芳香族化合物として、スチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン等；

共役ジエン系化合物として、1,3-ブタジエン、イソプレン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等；

不飽和モノカルボン酸として、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等；

不飽和ジカルボン酸として、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等；

不飽和ジカルボン酸無水物として、上記不飽和ジカルボン酸の各無水物；

その他の不飽和化合物として、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等を挙げることができる。

【0038】

これらのうち、スチレン、トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-8-イルメタクリレート、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、1,3-ブタジエン、ビスクロ〔2.2.1〕ヘプト-2-エン、N-シクロヘキシルマレイミドなどが共重合反応性、耐熱性等の点から好ましい。

これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

【0039】

共重合体〔A-1〕は重合性不飽和化合物単量体に由来する構造単位を好ましくは(a1)5~95重量%、(a2)5~95重量%、および(a3)0~90重量%、さらに好ましくは(a1)20~80重量%、(a2)20~80重量%、および(a3)0~60重量%、最も好ましくは(a1)30~60重量%、(a2)30~60重量%、および(a3)10~40重量%含有する。この範囲の含有量において、良好な平坦化性能および耐熱性を実現することができる。

【0040】

共重合体(A-1)の好ましい具体例としては、例えば、スチレン/1-ジエチルプロピルメタクリレート/メタクリル酸トリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕デカン-8-イル/メタクリル酸グリシジル共重合体、スチレン/1-ジエチルプロピルメタクリレート/N-フェニルマレイミド/メタクリル酸グリシジル共重合体、スチレン/1-ジエチルプロピルメタクリレート/N-シクロヘキシルマレイミド/メタ

クリル酸グリシジル共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル / メタクリル酸グリシジル共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / N - フェニルマレイミド / メタクリル酸グリシジル共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド / メタクリル酸グリシジル共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル / メタクリル酸グリシジル共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / N - フェニルマレイミド / メタクリル酸グリシジル共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド / メタクリル酸グリシジル共重合体、

スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / N - フェニルマレイミド / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / N - フェニルマレイミド / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / N - フェニルマレイミド / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド / メタクリル酸グリシジル / メタクリル酸共重合体等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

(共) 重合体 [A - 2]

(共) 重合体 [A - 2] は、前記重合性不飽和化合物 (a 1) を含有する成分を重合させて得られる (共) 重合体 (前述の共重合体 [A - 1] を除く) である。

(共) 重合体 [A - 2] は重合性不飽和化合物 (a 1) 以外に、さらに前記重合性不飽和化合物 (a 3) との共重合体とすることができる。

(共) 重合体 [A - 2] は重合性不飽和化合物単量体由来する構造単位を好ましくは (a 1) 5 ~ 1 0 0 重量 %、および (a 3) 0 ~ 9 5 重量 %、さらに好ましくは (a 1) 2 0 ~ 1 0 0 重量 %、および (a 3) 0 ~ 8 0 重量 %、最も好ましくは (a 1) 3 0 ~ 9 0 重量 %、および (a 3) 1 0 ~ 7 0 重量 % 含有する。この範囲の含有量において、良好な平坦化性能および耐熱性を実現することができる。

【 0 0 4 2 】

共重合体 [A - 2] の好ましい具体例としては、例えば、

スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / N - フェニルマレイミド / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド / メタクリル酸共重合体、

スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル / メタクリル酸共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / N - フェニルマレイミド / メタクリル酸共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド / メタクリル酸共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル / メタクリル酸共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / N - フェニルマレイミド / メタクリル酸共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド / メタクリル酸共重合体、等が挙げられる。

10

【 0 0 4 3 】

(共) 重合体 [A - 3]

(共) 重合体 [A - 3] は、前記重合性不飽和化合物 (a 2) を含有する成分を重合させて得られる (共) 重合体 (前述の共重合体 [A - 1] を除く) である。

(共) 重合体 [A - 3] は重合性不飽和化合物 (a 2) 以外に、さらに前記重合性不飽和化合物 (a 3) との共重合体とすることができる。

(共) 重合体 [A - 3] は重合性不飽和化合物単量体に由来する構造単位を好ましくは (a 2) 5 ~ 1 0 0 重量 %、および (a 3) 0 ~ 9 5 重量 %、さらに好ましくは (a 2) 2 0 ~ 1 0 0 重量 %、および (a 3) 0 ~ 8 0 重量 %、最も好ましくは (a 2) 3 0 ~ 9 0 重量 %、および (a 3) 1 0 ~ 7 0 重量 % 含有する。この範囲の含有量において、良好な平坦化性能および耐熱性を実現することができる。

20

【 0 0 4 4 】

共重合体 [A - 3] の好ましい具体例としては、例えば、

スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル共重合体、
 スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / N - フェニルマレイミド共重合体、
 スチレン / 1 - ジエチルプロピルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / N - フェニルマレイミド共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロヘキシルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / メタクリル酸トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0² . 6] デカン - 8 - イル共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / N - フェニルマレイミド共重合体、
 スチレン / 1 - エチルシクロペンチルメタクリレート / N - シクロヘキシルマレイミド共重合体等が挙げられる。

30

40

【 0 0 4 5 】

共重合体 [A - 1]、[A - 2] および [A - 3] は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (溶出溶媒テトラヒドロフラン) で測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (以下、「Mw」ということがある。) が好ましくは 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 であり、さらに好ましくは 2 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 であり、特に好ましくは 3 , 0 0 0 ~ 4 0 , 0 0 0 である。この場合、Mw が 1 , 0 0 0 未満であると、組成物の塗布性が不十分となり、あるいは形成される保護膜の耐熱性が不足する場合があります。一方 Mw が 1 0 0 , 0 0 0 を超えると、平坦化性能が不十分となる場合がある。

50

さらに、共重合体〔A - 1〕、〔A - 2〕および〔A - 3〕の分子量分布 (M_w / M_n) は好ましくは 5.0 以下であり、さらに好ましくは 3.0 以下である。

【0046】

このような共重合体は、共重合体〔A - 1〕においては上記重合性不飽和化合物 (a 1)、および (a 2) を、重合体〔A - 2〕においては上記重合性不飽和化合物 (a 1) を、並びに重合体〔A - 3〕においては上記重合性不飽和化合物 (a 2) を適当な溶媒および適当な重合開始剤の存在下、公知の方法、例えばラジカル重合によって合成することができる。

【0047】

カチオン重合性化合物〔B〕

本発明に使用されるカチオン重合性化合物〔B〕は、分子内に 2 個以上のオキシラニル基またはオキセタニル基を有する化合物 (ただし前述の共重合体〔A - 1〕〔A - 2〕を除く。) である。上記分子内に 2 個以上のオキシラニル基またはオキセタニル基を有する化合物としては、例えば、分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物、あるいは 3, 4 - エポキシシクロヘキシル基を有する化合物が挙げられる。

【0048】

上記分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物としては、例えば、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 F 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、水添ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、水添ビスフェノール A D ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール A ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール F ジグリシジルエーテル、臭素化ビスフェノール S ジグリシジルエーテル等のビスフェノール化合物のジグリシジルエーテル類；

1, 4 - ブタンジオール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、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロアントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル類；

エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに 1 種または 2 種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルポリオール等のポリグリシジルエーテル類；

フェノールノボラック型エポキシ樹脂；

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；

ポリフェノール型エポキシ樹脂；

脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル類；

高級脂肪酸のグリシジルエステル類；

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等を挙げることができる。

【0049】

上記分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物の市販品としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂として、エピコート 1001、同 1002、同 1003、同 1004、同 1007、同 1009、同 1010、同 828 (以上、ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等；

ビスフェノール F 型エポキシ樹脂として、エピコート 807 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等；

フェノールノボラック型エポキシ樹脂として、エピコート 152、同 154、同 157 S 65 (以上、ジャパンエポキシレジン (株) 製)、EPPN 201、同 202 (以上、日本化薬 (株) 製) 等；

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、EOCN 102、同 103 S、同 104 S、1020、1025、1027 (以上、日本化薬 (株) 製)、エピコート 180 S 75 (ジャパンエポキシレジン (株) 製) 等；

ポリフェノール型エポキシ樹脂として、エピコート 1032 H 60、同 XY - 4000 (

10

20

30

40

50

以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）等；

環状脂肪族エポキシ樹脂として、CY-175、同177、同179、アラルダイトCY-182、同192、184（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）、ERL-4234、4299、4221、4206（以上、U.C.C社製）、ショードイン509（昭和電工（株）製）、エピクロン200、同400（以上、大日本インキ（株）製）、エピコート871、同872（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、ED-5661、同5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）等；

脂肪族ポリグリシジルエーテルとしてエポライト100MF（共栄社化学（株）製）、エピオールTMP（日本油脂（株）製）等が挙げられる。

【0050】

上記分子内に2個以上の3，4-エポキシシクロヘキシル基を有する化合物としては、例えば、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3'，4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-（3，4-エポキシシクロヘキシル-5，5-スピロ-3，4-エポキシ）シクロヘキサン-メタ-ジオキサン、ビス（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート、3，4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3'，4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス（3，4-エポキシシクロヘキサン）、ジシクロペンタジエンジエポキサイド、エチレングリコールのジ（3，4-エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、エチレンビス（3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、ラクトン変性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等を挙げることができる。

このようなカチオン重合性化合物〔B〕のうち、フェノールノボラック型エポキシ樹脂およびポリフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

【0051】

本発明の樹脂組成物中におけるカチオン重合性化合物〔B〕の使用量は、重合体〔A-1〕、〔A-2〕および〔A-3〕の合計量100重量部あたり、好ましくは3～200重量部、さらに好ましくは5～100重量部、特に10～50重量部である。カチオン重合性化合物〔B〕の使用量が200重量部より多いと、組成物の塗布性に問題が生ずる場合があり、一方、3重量部未満であると、得られる保護膜の硬度が不足する場合がある。

【0052】

感熱性酸発生剤〔C〕

感熱酸発生剤としては、スルホニウム塩類、ベンゾチアゾニウム塩類、アンモニウム塩類、ホスホニウム塩類等が挙げられ、これらのうちでもスルホニウム塩類、ベンゾチアゾニウム塩類が好ましく用いられる。

【0053】

上記スルホニウム塩類の具体例としては、4-アセト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ヘキサフルオロアルセネート、ジメチル-4-（ベンジルオキシカルボニルオキシ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-4-（ベンゾイルオキシ）フェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジメチル-3-クロロ-4-アセトキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネートなどのアルキルスルホニウム塩；

ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-アセトキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-4-メトキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-2-メチル-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル-3-クロロ-4-ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4-メトキシベンジル-4-ヒドロキシフェニルメチルス

10

20

30

40

50

ルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのベンジルスルホニウム塩；

ジベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4 - アセトキシフェニルジベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル - 4 - メトキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル - 3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ジベンジル - 3 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - *tert* - ブチルフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ベンジル - 4 - メトキシベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェートなどのジベンジルスルホニウム塩；

p - クロロベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p - ニトロベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、p - クロロベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、p - ニトロベンジル - 3 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3, 5 - ジクロロベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、o - クロロベンジル - 3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどの置換ベンジルスルホニウム塩等が挙げられる。

【0054】

これらのうちでも4 - アセトキシフェニルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアルセネート、ベンジル - 4 - ヒドロキシフェニル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ベンジルメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ジベンジル - 4 - ヒドロキシフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4 - アセトキシフェニルベンジルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート等が好ましく用いられる。

【0055】

上記ベンゾチアゾニウム塩類としては3 - ベンジルベンゾチアゾニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3 - ベンジルベンゾチアゾニウム ヘキサフルオロホスフェート、3 - ベンジルベンゾチアゾニウム テトラフルオロボレート、3 - (p - メトキシベンジル) ベンゾチアゾニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3 - ベンジル - 2 - メチルチオベンゾチアゾニウム ヘキサフルオロアンチモネート、3 - ベンジル - 5 - クロロベンゾチアゾニウム ヘキサフルオロアンチモネートなどのベンジルベンゾチアゾニウム塩が挙げられる。

これらのうち、3 - ベンジルベンゾチアゾニウム ヘキサフルオロアンチモネート等が好ましく用いられる。

【0056】

感熱酸発生剤として好適に用いられる酸発生剤の市販品としては、アルキルスルホニウム塩として、旭電化工業（株）製 商品名：アデカオプトンCP - 66、CP - 77を挙げることができる。

また、ベンジルスルホニウム塩として、三新化学工業（株）製 商品名：SI - 60、SI - 80、SI - 100、SI - 110、SI - 145、SI - 150、SI - 80L、SI - 100L、SI - 110Lを挙げることができる。

これらのうち、SI - 80、SI - 100、SI - 110が、得られる保護膜が高い表面硬度を有することから好ましい。

【0057】

本発明の樹脂組成物が〔C〕感熱酸発生剤を含有するものである場合、その使用量は重合体〔A - 1〕、〔A - 2〕および〔A - 3〕の合計量100重量部に対して、好ましくは0.05 ~ 20重量部、さらに好ましくは0.1 ~ 10重量部である。この範囲の使用量とすることにより、十分な硬度を有する保護膜を得ることができる。

また、〔C〕感熱酸発生剤は感放射線酸発生剤に置き換えることができる。感放射線性酸発生剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の照射に

10

20

30

40

50

より酸を発生することができる化合物である。

このような感放射線性酸発生剤としては、ジアリールヨードニウム塩類、トリアリールスルホニウム塩類、ジアリールホスホニウム塩類等が挙げられ、これらを好ましく使用できる。

【 0 0 5 8 】

上記ジアリールヨードニウム塩類としては、例えばジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム - p - トルエンスルホナート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウム - p - トルエンスルホナート、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス(4 - tert - ブチルフェニル)ヨードニウム - p - トルエンスルホナート等が挙げられる。これらのうちでも、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネートが好適に用いられる。

【 0 0 5 9 】

上記トリアリールスルホニウム塩類としては、例えばトリフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルスルホニウム - p - トルエンスルホナート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムテトラフルオロボレート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロアセテート、4 - メトキシフェニルジフェニルスルホニウム - p - トルエンスルホナート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4 - フェニルチオフェニルジフェニル - p - トルエンスルホナート等が挙げられる。これらのうちでも、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートが好適に用いられる。

上記ジアリールホスホニウム塩類としては、(1 - 6 - η - クメン)(η - シクロペンタジエニル)鉄ヘキサフルオロホスホネート等を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

感放射線性酸発生剤として好適に用いられる酸発生剤の市販品としては、ジアリールヨードニウム塩類として、ユニオンカーバイド社製 商品名：UVI - 6950、UVI - 6970、UVI - 6974、UVI - 6990、みどり化学(株)製 商品名：MPI - 103、BBI - 103等を挙げることができる。

また、トリアリールスルホニウム塩類として、旭電化工業(株)製 商品名：アデカオプトマーSP - 150、SP - 151、SP - 170、SP - 171、日本曹達(株)製 商品名：CI - 2481、CI - 2624、CI - 2639、CI - 2064、みどり化学(株)製 商品名：DTS - 102、DTS - 103、NAT - 103、NDS - 103、TPS - 103、MDS - 103、サートマー社製 商品名：CD - 1010、C

10

20

30

40

50

D - 1 0 1 1、C D - 1 0 1 2等を挙げることができる。

【 0 0 6 1 】

また、ジアリールホスホニウム塩類としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製
商品名：イルガキュアー261、日本化薬(株)製 商品名：P C I - 0 6 1 T、P C
I - 0 6 2 T、P C I - 0 2 0 T、P C I - 0 2 2 T等を挙げることができる。

これらのうち、ユニオンカーバイド社製 商品名：U V I - 6 9 7 0、U V I - 6 9 7
4、U V I - 6 9 9 0、旭電化工業(株)製 商品名：アデカオプトマーS P - 1 7 0、
S P - 1 7 1、サートマー社製 商品名：C D - 1 0 1 2、みどり化学(株)製 商品名
：M P I - 1 0 3が、得られる保護膜が高い表面硬度を有することから好ましい。

【 0 0 6 2 】

本発明の樹脂組成物が感放射線性酸発生剤を含有するものである場合、その使用量は重
合体〔A - 1〕、〔A - 2〕および〔A - 3〕の合計量100重量部に対して、好ましく
は0.05～20重量部、さらに好ましくは0.1～10重量部である。この範囲の使用
量とすることにより、十分な硬度を有する保護膜を得ることができる。

【 0 0 6 3 】

〔D〕接着助剤

上記〔D〕接着助剤は、形成される保護膜と基板との密着性を向上させるために添加す
ることができる。

このような〔D〕接着助剤としては、例えば、反応性置換基を有する官能性シランカップ
リング剤を使用することができる。上記反応性置換基としては、例えば、カルボキシル
基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等を挙げることができる。

〔D〕接着助剤の具体例としては、例えば、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタク
リロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキ
シシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピル
トリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -(3,4-エ
ポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

このような〔D〕接着助剤は、共重合体〔A - 1〕、〔A - 2〕および〔A - 3〕の合
計量100重量部当たり、好ましくは30重量部以下、より好ましくは25重量部以下の
量で用いられる。〔D〕接着助剤の量が30重量部を超えると、得られる保護膜の耐熱性
が不十分となる場合がある。

【 0 0 6 4 】

〔E〕界面活性剤

上記界面活性剤は、本発明の樹脂組成物の塗布性能を向上させるために添加することが
できる。

このような界面活性剤としては例えば、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤
、ノニオン系界面活性剤、その他の界面活性剤を挙げることができる。

上記フッ素系界面活性剤としては、例えば、B M C H I M I E社製 商品名：B M -
1 0 0 0、B M - 1 1 0 0、大日本インキ化学工業(株)社製 商品名：メガファックF
1 4 2 D、同F 1 7 2、同F 1 7 3、同F 1 8 3、住友スリーエム(株)社製 商品名：
フロラードF C - 1 3 5、同F C - 1 7 0 C、同F C - 4 3 0、同F C - 4 3 1、旭硝子
(株)社製 商品名：サーフロンS - 1 1 2、同S - 1 1 3、同S - 1 3 1、同S - 1 4
1、同S - 1 4 5、同S - 3 8 2、同S C - 1 0 1、同S C - 1 0 2、同S C - 1 0 3、
同S C - 1 0 4、同S C - 1 0 5、同S C - 1 0 6等の市販品を挙げることができる。

【 0 0 6 5 】

上記シリコーン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)
社製 商品名：S H - 2 8 P A、S H - 1 9 0、S H - 1 9 3、S Z - 6 0 3 2、S
F - 8 4 2 8、D C - 5 7、D C - 1 9 0、信越化学工業(株)社製 商品名：K P 3 4
1、新秋田化成(株)社製 商品名：エフトップE F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5
2等の市販品を挙げることができる。

上記ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類

10

20

30

40

50

、ポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンジアルキルエステル類などが挙げられる。

上記ポリオキシエチレンアルキルエーテル類としては、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オレイルエーテル等が挙げられ、ポリオキシエチレンアリールエーテル類としては、例えば、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が挙げられ、ポリオキシエチレンジアルキルエステル類としては、例えば、ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレート等が挙げられる。

【0066】

上記その他の界面活性剤として、共栄社化学（株）社製 商品名：（メタ）アクリル酸系共重合体ポリフロー No. 57、同 No. 90 等を挙げることができる。

これらの〔E〕界面活性剤の添加量は、重合体〔A-1〕、〔A-2〕および〔A-3〕の合計量100重量部当たり、好ましくは5重量部以下、より好ましくは2重量部以下で使用される。界面活性剤の量が5重量部を越える場合は、塗布工程において塗膜の膜荒れが生じやすくなる場合がある。

【0067】

樹脂組成物の実施の形態

本発明の樹脂組成物の好ましい実施の形態としては、下記（イ）～（ハ）のもののうちの（イ）を挙げることができる。

（イ）共重合体〔A-1〕と、カチオン性重合性化合物〔B〕、感熱性酸発生剤〔C〕を含有する樹脂組成物。

（ロ）重合体〔A-2〕および重合体〔A-3〕と場合により、カチオン性重合性化合物〔B〕、感熱性酸発生剤〔C〕を含有する樹脂組成物。組成物（ロ）において、重合体〔A-3〕の使用量は、重合体〔A-2〕、〔A-3〕の合計量100重量部当たり、10重量部～90重量部であり、好ましくは20重量部～80重量部である。共重合体〔A-3〕の量が10重量部未満の場合は、硬化不足となる場合があり、90重量部を越える場合は耐熱性が悪化する場合がある。

（ハ）共重合体〔A-3〕およびカチオン性重合性化合物〔B〕と場合により、感熱性酸発生剤〔C〕を含有する樹脂組成物。

【0068】

本発明の樹脂組成物は、上記の各成分を、好ましくは適当な溶媒中に均一に溶解または分散することにより調製される。使用される溶媒としては、組成物の各成分を溶解または分散し、各成分と反応しないものが好ましく用いられる。

このような溶媒としては、アルコール類、エーテル類、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセレート類、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールアルキルエーテルアセレート類、プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類、芳香族炭化水素類、ケトン類、エステル類等を挙げることができる。

【0069】

これらの具体例としては、例えば、アルコール類として、メタノール、エタノール、ベンジルアルコールなど；

エーテル類として、テトラヒドロフランなど；

グリコールエーテル類として、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など；

エチレングリコールアルキルエーテルアセレート類として、メチルセロソルブアセレート、エチルセロソルブアセレート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセレートなど；

ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類として、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など；

ジエチレングリコールジアルキルエーテル類として、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エチルメチルエーテルなど；

プロピレングリコールモノアルキルエーテル類として、プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなど；

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類として、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなど；

10

プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類として、プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなど；

芳香族炭化水素類として、トルエン、キシレンなど；

ケトン類として、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、メチルイソアミルケトンなど；

エステル類として、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸メチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、3 - ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3 - ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、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、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、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 - メトキシプロピオン酸ブチル、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 - エトキシプロピオン酸プロピル、2 - エトキシプロピオン酸ブチル、2 - ブトキシプロピオン酸メチル、2 - ブトキシプロピオン酸エチル、2 - ブトキシプロピオン酸プロピル、2 - ブトキシプロピオン酸ブチル、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 - メトキシプロピオン酸プロピル、3 - メトキシプロピオン酸ブチル、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、3 - エトキシプロピオン酸プロピル、3 - エトキシプロピオン酸ブチル、3 - プロポキシプロピオン酸メチル、3 - プロポキシプロピオン酸エチル、3 - プロポキシプロピオン酸プロピル、3 - プロポキシプロピオン酸ブチル、3 - ブトキシプロピオン酸メチル、3 - ブトキシプロピオン酸エチル、3 - ブトキシプロピオン酸プロピル、3 - ブトキシプロピオン酸ブチルなどが、それぞれ挙げられる。

20

30

40

【 0 0 7 0 】

これらのうち、アルコール類、ジエチレングリコール類、プロピレングリコールアルキルアセテート類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールジアルキルエーテル類が好ましく、特に、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジ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モノブ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ジエチルエーテルが好ましい。

溶媒の使用量としては、本発明の組成物中の全固形分（溶媒を含む組成物の総量から溶

50

媒の量を除いた量)の含有量が好ましくは1～50重量%、より好ましくは5～40重量%となるような範囲である。

【0071】

前記の溶媒とともに高沸点溶媒を併用することができる。ここで併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

10

高沸点溶媒を併用する際の使用量としては、全溶媒量に対して好ましくは90重量%以下、さらに好ましくは80重量%以下である。

上記のようにして調製された組成物は、孔径0.2～3.0 μm 、好ましくは孔径0.2～0.5 μm 程度のミリポアフィルタなどを用いて濾別した後、使用に供することもできる。

【0072】

カラーフィルタの保護膜の形成

次に、本発明の組成物を用いてカラーフィルタの保護膜を形成する方法について説明する。

20

本発明の樹脂組成物溶液を基板表面に塗布し、ブレベークして溶媒を除去することにより塗膜を形成したのち、加熱処理をすることにより目的とするカラーフィルタの保護膜を形成することができる。

【0073】

上記基板として使用できるものとしては、例えばガラス、石英、シリコン、樹脂等の基板が使用することができる。樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド、ならびに環状オレフィンの開環重合体およびその水素添加物の如き樹脂を挙げることができる。

【0074】

塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法、インクジェット法などの適宜の方法を採用することができ、特にスピンコーター、スピンレスコーター、スリットダイコーターを用いた塗布が好適に使用できる。

30

【0075】

上記ブレベークの条件としては、各成分の種類や配合割合などによっても異なるが、通常70～90℃で1～15分間程度の条件を採用できる。塗膜の厚さとしては好ましくは0.15～8.5 μm 、より好ましくは0.15～6.5 μm 、さらに好ましくは0.15～4.5 μm とすることができる。なお、ここでいう塗膜の厚さは、溶媒除去後の厚さとして理解されるべきである。

【0076】

塗膜形成後の加熱処理は、ホットプレートやクリーンオープンなどの適宜の加熱装置により実施することができる。処理温度としては、150～250℃程度が好ましく、加熱時間は、ホットプレート使用の場合は5～30分間、オープン使用の場合は、30～90分間の処理時間を採用することができる。

40

また、樹脂組成物に感放射線性酸発生剤を用いた場合には、当該樹脂組成物を基板表面に塗布し、ブレベークにより溶媒を除去して塗膜とした後、放射線照射処理(露光処理)を施すことにより目的とする保護膜を形成することができる。必要に応じて、露光処理後にさらに加熱処理を行っても良い。

【0077】

上記放射線の照射処理において使用できる放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を挙げることができるが、190～450nmの波長の光を含む紫外

50

線が好ましい。

露光量としては、通常 $100 \sim 20,000 \text{ J/m}^2$ 、好ましくは $150 \sim 10,000 \text{ J/m}^2$ である。

放射線照射後さらに任意的に加熱処理を行ってもよい。このときの加熱温度としては、 $150 \sim 250$ 程度が好ましく、加熱装置として例えばホットプレート、クリーンオープン等の適宜の装置を使用することができる。加熱時間は、ホットプレート使用の場合は $5 \sim 30$ 分間、オープン使用の場合は、 $30 \sim 90$ 分間の処理時間を採用することができる。

【0078】

カラーフィルタの保護膜

このように形成された保護膜は、その膜厚が好ましくは $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ である。なお、本発明の保護膜がカラーフィルタの段差を有する基板上に形成される場合には、上記の膜厚は、カラーフィルタの最上部からの厚さとして理解されるべきである。

本発明の保護膜は、下記する実施例から明らかなように、密着性、表面硬度、透明性、耐熱性、耐光性、耐溶剤性などを満たすと共に、熱のかかった状態での荷重によっても凹まず、また下地基板上に形成されたカラーフィルタの段差を平坦化する性能に優れた光デバイス用保護膜として好適である。

特に、本発明の保護膜が、パネル製造工程において 250 を超える加熱に曝されることがあるので、その場合にも十分に耐えられる耐熱性を持つことが、 270 で十分な寸法安定性を持つことによって保証される。

【実施例】

【0079】

以下に合成例、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0080】

(共)重合体の製造

合成例 1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、 $2,2'$ -アゾビス($2,4$ -ジメチルバレロニトリル) 5 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル 50 重量部、 1 -エチルシクロペンチルメタクリレート 50 重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに攪拌を始めた。溶液温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持し共重合体(A1-1)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、 32.9% であった。

【0081】

合成例 2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、 $2,2'$ -アゾビス($2,4$ -ジメチルバレロニトリル) 5 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル 40 重量部、 1 -ジエチルプロピルメタクリレート 40 重量部、スチレン 10 重量部、およびメタクリル酸トリシクロ[$5.2.1$ 、 $0^2.6$]デカン- 8 -イル 10 重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持し共重合体(A1-2)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、 33.0% であった。

【0082】

合成例 3

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、 $2,2'$ -アゾビス($2,4$ -ジメチルバレロニトリル) 5 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル 40 重量部、 1 -エチルシクロヘキシルメタクリレート 40 重量部、スチレン 10 重量部、およびシクロヘキシルマレイミド 10 重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに攪拌を始めた。溶液温度を 70 に上昇させ、こ

の温度を5時間保持し共重合体(A1-3)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、33.0%であった。

【0083】

合成例4

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル40重量部、1-エチルシクロペンチルメタアクリレート40重量部、スチレン10重量部、およびN-シクロヘキシルマレイミド10重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに攪拌を始めた。溶液温度を70に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(A1-4)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、32.7%であった。

10

【0084】

合成例5

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル40重量部、1-エチルシクロペンチルメタアクリレート40重量部、メタクリル酸10重量部、スチレン5重量部、およびN-シクロヘキシルマレイミド5重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに攪拌を始めた。溶液温度を70に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(A1-5)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、32.8%であった。

20

【0085】

合成例6

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル40重量部、2-メチル-γ-ラクトン-4-イル-メタアクリレート40重量部、スチレン10重量部、およびN-シクロヘキシルマレイミド10重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに攪拌を始めた。溶液温度を70に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(A1-6)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、31.9%であった。

30

【0086】

以下の合成例7~10は参考合成例である。

合成例7

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル100重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに攪拌を始めた。溶液温度を70に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(A2-1)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、33.2%であった。

【0087】

40

合成例8

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)5重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル80重量部、スチレン20重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに攪拌を始めた。溶液温度を70に上昇させ、この温度を5時間保持し共重合体(A2-2)を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、33.3%であった。

【0088】

合成例9

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニ

50

トリル) 5 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続き 1 - エチルシクロヘキシルメタアクリレート 100 重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに撹拌を始めた。溶液温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持し共重合体 (A3 - 1) を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、33.0%であった。

【0089】

合成例 10

冷却管、撹拌機を備えたフラスコに、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 5 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続き 1 - エチルシクロヘキシルメタアクリレート 80 重量部、スチレン 10 重量部、およびメタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 8 - イル 10 重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに撹拌を始めた。溶液温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持し共重合体 (A3 - 2) を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、33.3%であった。

【0090】

比較合成例 1

冷却管、撹拌機を備えたフラスコに、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 5 重量部、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル 200 重量部を仕込んだ。引き続きスチレン 25 重量部、メタクリル酸 20 重量部、メタクリル酸グリシジル 45 重量部およびメタクリル酸トリシクロ [5.2.1.0^{2,6}] デカン - 8 - イル 10 重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに撹拌を始めた。溶液の温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持し共重合体 (a - 1) を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、33.0%であった。

【0091】

比較合成例 2

冷却管、撹拌機を備えたフラスコに、2, 2' - アゾビス (2, 4 - ジメチルバレロニトリル) 5 重量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル 40 重量部、スチレン 10 重量部、t - ブチルメタクリレート 40 重量部、およびシクロヘキシルマレイミド 10 重量部を仕込み窒素置換した後ゆるやかに撹拌を始めた。溶液温度を 70 に上昇させ、この温度を 5 時間保持し共重合体 (a - 2) を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は、33.0%であった。

【0092】

樹脂組成物の調製および評価

実施例 1 (参考例)

上記合成例 1 で得られた共重合体 (A1 - 1) を含む溶液 (共重合体 (A1 - 1) 100 重量部 (固形分) に相当する量) と (E) 界面活性剤として SH - 28PA (東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製) 0.1 重量部を加え、さらに固形分濃度が 20% になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを添加した後、孔径 0.5 μm のミリポアフィルタで濾過して樹脂組成物を調製した。

スピナーを用いて上記組成物を、SiO₂ ディップガラス基板上に塗布した後、ホットプレート上で 80、5 分間プレバークして塗膜を形成し、さらにオープン中で 230 にて 60 分間加熱処理して膜厚 2.0 μm の保護膜を形成した。

【0093】

スピナーを用いて上記組成物を、SiO₂ ディップガラス基板上に塗布した後、ホットプレート上で 80、5 分間プレバークして塗膜を形成し、さらにオープン中で 230 にて 60 分間加熱処理して膜厚 2.0 μm の保護膜を形成した。

【0094】

保護膜の評価

(1) 透明性の評価

上記のようにして形成した保護膜を有する基板について、分光光度計 (1 5 0 - 2 0 型ダブルビーム (日立製作所 (株) 製)) を用いて 4 0 0 ~ 8 0 0 n m の透過率を測定した。4 0 0 ~ 8 0 0 n m の透過率の最小値を表 1 に示した。この値が 9 5 % 以上のとき、保護膜の透明性は良好といえる。

【 0 0 9 5 】

(2) 耐熱寸法安定性の評価

上記のようにして形成した保護膜を有する基板について、オープン中 2 5 0 で 1 時間の条件で加熱し、加熱前後の膜厚を測定した。下記式にしたがって算出した耐熱寸法安定性を表 1 に示した。この値が 9 5 % 以上のとき、耐熱寸法安定性は良好といえる。

$$\text{耐熱寸法安定性} = (\text{加熱後の膜厚}) / (\text{加熱前の膜厚}) \times 100 (\%)$$

【 0 0 9 6 】

(3) 耐熱変色性の評価

上記のようにして形成した保護膜を有する基板について、オープン中 2 5 0 で 1 時間加熱し、加熱前後の透明性を、上記 (1) と同様にして測定した。下記式にしたがって算出した耐熱変色性を表 1 に示した。この値が 5 % 以下のとき、耐熱変色性は良好といえる。

$$\text{耐熱変色性} = \text{加熱前の透過率} - \text{加熱後の透過率} (\%)$$

【 0 0 9 7 】

(4) 表面硬度の測定

上記のようにして形成した保護膜を有する基板について、J I S K - 5 4 0 0 - 1 9 9 0 の 8 . 4 . 1 鉛筆引っかき試験により保護膜の表面硬度を測定した。この値を表 1 に示す。この値が 4 H またはそれより硬いとき、表面硬度は良好といえる。

【 0 0 9 8 】

(5) ダイナミック微小硬度の測定

上記のようにして形成した保護膜を有する基板について、島津ダイナミック微小硬度計 D U H - 2 0 1 ((株) 島津製作所製) を用い、稜角 1 1 5 ° 三角圧子 (ヘルコピッチ型) の押し込み試験により、保護膜のダイナミック微小硬度を、荷重 : 0 . 1 g f 、速度 : 0 . 0 1 4 5 g f / s e c . 、保持時間 : 5 s e c . 、温度は 2 3 および 1 4 0 の測定条件で測定した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 9 】

(6) 密着性の評価

上記のようにして形成した保護膜を有する基板について、プレッシャークッカー試験 (1 2 0 、湿度 1 0 0 % 、4 時間) を行った後、J I S K - 5 4 0 0 - 1 9 9 0 の 8 . 5 . 3 付着性碁盤目テープ法により保護膜の密着性 (S i O ₂ に対する密着性) を評価した。碁盤目 1 0 0 個中、残った碁盤目の数を表 2 に示した。

また、C r に対する密着性の評価として、S i O ₂ ディップガラス基板の代わりに C r 基板を用いた他は上記と同様にして膜厚 2 . 0 μ m の保護膜を形成し、上記の碁盤目テープ法により同様に評価した。結果は表 1 に示した。

【 0 1 0 0 】

(7) I T O エッチング耐性の評価

上記のようにして形成した保護膜を有する基板について、日本真空技術社製 H i g h r a t e S p u t t e r i n g 装置 S H - 5 5 0 - C 1 2 にて、I T O ターゲット (I T O 充填率 9 5 % 以上、I n ₂ O ₃ / S n O ₂ = 9 0 / 1 0 重量比) を用いて、6 0 にて I T O スパッタを実施した。このときの雰囲気は減圧度 1 . 0 × 1 0 - 5 P a 、A r ガス流量 3 . 1 2 × 1 0 - 3 m ³ / h 、O ₂ ガス流量 1 . 2 × 1 0 - 5 m ³ / h) であった。スパッタ後の基板を上記のクリーンオープンにて 2 4 0 × 6 0 m i n 加温し、アニーリングを実施した。次に基板をスピナーにセットし、J S R 製 G 線用ポジレジスト P F R 3 6 5 0 - 2 1 c p を基板上に滴下、3 5 0 0 r p m × 3 0 s e c にて塗工した。基板をホットプレートにて 9 0 × 2 m i n 加温して溶剤を除去した。その後、1 0 μ m / 1

10

20

30

40

50

0 μm のパターンマスクを介して、露光機 Canon PLA501F (キャノン (株) 製) を用いて ghi 線 (波長 436 nm、405 nm、365 nm の強度比 = 2.7 : 2.5 : 4.8) を i 線換算で照度 23 mW/m²、25 mJ/m² の露光量で照射し、室温下、2.4% TMAH 水溶液を用いて 60 秒間浸漬現像し、超純水にて 60 秒間リンスした後、風乾した。その後クリーンオープンにて 150 × 60 min でポストバークした。エッチャントは硝酸 / 塩酸を 1 / 3 の重量比で混合して供した。基板をエッチャントに浸漬し、10 秒ごとに基板を取り出し、10 μm の ITO ラインを形成するジャストエッチング時間を決定し、ジャストエッチング時間の 1.2 倍時の ITO ライン幅を光学顕微鏡にて計測し、結果を表 1 に示した。10 μm の ITO ラインの保持率が高ければ高いほど、ITO エッチング耐性が優れているとした。

10

【0101】

(8) 平坦化性の評価

SiO₂ ディップガラス基板上に、顔料系カラーレジスト (商品名「JCR RED 689」、「JCR GREEN 706」、「CR 8200B」、以上、JSR (株) 製) をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で 90、150 秒間プレバークして塗膜を形成した。その後、所定のパターンマスクを介して、露光機 Canon PLA501F (キャノン (株) 製) を用いて ghi 線 (波長 436 nm、405 nm、365 nm の強度比 = 2.7 : 2.5 : 4.8) を i 線換算で 2,000 J/m² の露光量で照射し、0.05% 水酸化カリウム水溶液を用いて現像し、超純水にて 60 秒間リンスした後、さらにオープン中で 230 にて 30 分間加熱処理して、赤、緑、および青の 3 色のストライプ状カラーフィルタ (ストライプ幅 100 μm) を形成した。

20

【0102】

このカラーフィルタが形成された基板表面の凹凸を、表面粗さ計「 α -ステップ」(商品名: テンコール社製) で測定したところ、1.0 μm であった。ただし、測定長 2,000 μm 、測定範囲 2,000 μm 角、測定点数 $n = 5$ で測定した。すなわち、測定方向を赤、緑、青方向のストライプライン短軸方向および赤・赤、緑・緑、青・青の同一色のストライプライン長軸方向の 2 方向とし、各方向につき $n = 5$ で測定した (合計の n 数は 10)。

この上に、上記保護膜形成用組成物をスピナーにて塗布した後、ホットプレート上で 90、5 分間プレバークして塗膜を形成し、さらにオープン中で 230 にて 60 分間加熱処理し、カラーフィルタの上面からの膜厚が 2.0 μm の保護膜を形成した。ただし、ここで言う膜厚は、基板上に形成されたカラーフィルタの最上面からの厚さを意味する。

30

【0103】

上記のようにして形成した、カラーフィルタ上に保護膜を有する基板について、接触式膜厚測定装置 α -ステップ (テンコールジャパン (株) 製) にて保護膜の表面の凹凸を測定した。ただし、測定長 2,000 μm 、測定範囲 2,000 μm 角、測定点数 $n = 5$ で測定した。すなわち、測定方向を赤、緑、青方向のストライプライン短軸方向および赤・赤、緑・緑、青・青の同一色のストライプライン長軸方向の 2 方向とし、各方向につき $n = 5$ で測定した (合計の n 数は 10)。各測定ごとの最高部と最底部の高低差 (nm) の 10 回の平均値を表 1 に示した。この値が 300 nm 以下のとき、平坦化性は良好といえる。

40

【0104】

(9) 保存安定性の評価

実施例 1 で調製した保護膜形成用の樹脂組成物における粘度を、東京計器 (株) 製 ELD 型粘度計を用いて測定した。その後、該組成物を 25 にて静置しつつ、25 における溶液粘度を毎日測定した。調製直後の粘度を基準に 5% 増粘するのに要した日数を求め、この日数を表 1 に示した。この日数が 20 日以上るとき、保存安定性は良好といえる。

【0105】

50

実施例 2 ~ 28 および比較例 1、2

組成物の各成分の種類および量を表 1 および表 2 に記載の通りとし、表 1 および表 2 に記載の溶媒を使用して表 1 および表 2 に記載の固形分濃度に合わせた他は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を調製した。

上記のように調製した保護膜形成用の樹脂組成物を使用し、実施例 1 と同様に保護膜を形成し、評価した。結果を表 1 および表 2 に示した。

なお、実施例 2 ~ 7、14 ~ 19、27 および 28 は参考例である。

【0106】

実施例 29 ~ 32

組成物の各成分の種類および量を表 2 に記載の通りとし、表 2 に記載の溶媒を使用して 10
表 2 に記載の固形分濃度に合わせた他は、実施例 1 と同様にして樹脂組成物を調製した。

スピンコーターの代わりに、スリットダイコーターを用いて塗布した以外は、実施例 1 と同様に樹脂組成物を調整し、保護膜を形成し、評価した。結果を表 2 に示した。

【0107】

【表 1】

		実施例																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
共重合体 (A)	A1-1	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A1-2	—	100	—	—	—	—	—	100	—	—	100	—	—	100	—	—	100
	A1-3	—	—	100	—	—	—	—	—	100	—	—	100	—	—	100	—	—
	A1-4	—	—	—	100	—	—	—	—	—	100	—	100	—	—	—	100	—
	A1-5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A1-6	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A2-1	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A2-2	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A3-1	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A3-2	—	—	—	—	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	a-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	a-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(B)成分	B-1	—	—	—	—	—	—	—	10	10	10	10	10	10	—	—	—	—
(C)成分	C-1	—	—	—	—	—	—	—	5	5	5	—	—	—	5	5	—	—
(D)成分	D-1	—	—	—	—	—	—	—	10	10	10	—	—	—	—	—	—	10
	D-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
(E)成分	E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
溶解		S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1
固形分濃度(%)		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
透明性(%)		99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99
耐熱性(%)		95	97	97	98	97	95	98	98	99	99	98	99	99	97	97	98	97
耐熱変色性		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
鉛筆硬度		3~4H	3~4H	4H	4H	3~4H	4H	4H	4~5H	4~5H	4~5H	4H	4~5H	4~5H	4H	4H	4H	3~4H
ダイミツク	23℃	29	29	34	32	29	32	32	31	31	31	30	30	32	30	30	32	30
微小硬度	140℃	25	25	29	27	26	27	27	27	27	27	27	27	27	27	25	26	27
密着性	SiO ₂	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Cr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ITO エッチング耐性(μm)		9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.1
平坦化能(nm)		170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170	170
保存安定性(日)@25℃		60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上

10

20

30

40

50

【 0 1 0 8 】

【表 2】

		実施例																比較例	
		18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	1	2	
共重合体 (A)	A1-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A1-2	—	—	100	—	—	100	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	
	A1-3	100	—	—	100	—	100	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	
	A1-4	—	100	—	—	100	—	100	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	
	A1-5	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	100	—	—	
	A1-6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A2-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	A2-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
A3-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—		
A3-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—		
a-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100	—		
a-2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
(B)成分	B-1	—	—	10	10	10	10	10	10	10	50	50	10	10	10	10	—	100	
(C)成分	C-1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
(D)成分	D-1	10	10	10	10	10	5	5	5	5	—	—	10	10	10	5	—	—	
D-2	—	—	—	—	—	5	5	5	5	5	—	—	—	—	—	5	—	—	
(E)成分	E-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
溶媒	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-1	S-1	S-1	S-1	S-1	S-2	S-2	S-1	
固形分濃度 (%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	13	13	13	20	20	20	
透明度 (%)	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	
耐熱性 (%)	98	98	98	99	99	99	99	99	99	99	95	96	99	99	99	99	99	90	
耐熱変色性	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	4	
鉛筆硬度	4H	4H	4H	4~5H	4~5H	4~5H	4~5H	4~5H	5H	4H	4H	4H	4H	4~5H	4~5H	5H	4H	2H	
ダイミック	31	32	30	32	33	32	33	32	36	36	34	33	31	33	33	36	32	25	
微小硬度	25	26	25	26	27	26	27	26	30	30	29	30	27	28	29	30	27	21	
密着性	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Cr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
ITO エッチング耐性 (μm)	9.1	9.1	9.3	9.3	9.3	9.3	9.5	9.5	9.7	9.7	9.0	9.0	9.3	9.3	9.3	9.7	9.0	8.0	
平坦化能 (nm)	170	170	170	170	170	170	170	170	200	200	180	180	170	170	170	200	450	180	
保存安定性 (日) @25℃	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	20日	20日	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	60日以上	20日	7日	60日以上	

10

20

30

40

50

【 0 1 0 9 】

なお、表 1 および表 2 において、カチオン重合性化合物（ B ） 、感熱性酸発生剤（ C ） 、接着助剤（ D ）および溶媒（ S ）の略称は、それぞれ以下のものを表す。

B - 1 : ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製 商品名：エピコート 1 5 7 S 6 5 ）

C - 1 : トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナート

D - 1 : γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

D - 2 : γ - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン

E - 1 : シリコーン系界面活性剤（東レ・ダウコーニング・シリコーン（株）製 商品名：SH - 2 8 P A ）

S - 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

S - 2 : ジエチレングリコールジメチルエーテル

フロントページの続き

- (72)発明者 山内 英樹
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内
- (72)発明者 上田 二郎
東京都中央区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内

審査官 久保田 英樹

- (56)参考文献 特開2003-222999(JP,A)
特開平08-027348(JP,A)
特開2001-323045(JP,A)
特開2001-064357(JP,A)
特開平11-005816(JP,A)
特開2004-309776(JP,A)
特開平09-230593(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|----------|---------------|
| C08G | 59/00 - 59/72 |
| C08F | 20/00 - 20/70 |
| C08L | 1/00 - 101/14 |
| CAplus | (STN) |
| REGISTRY | (STN) |