

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 17 日 (17.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/108458 A1

- (51) 国際特許分類: **C08G 59/20**, H01L 23/29, 23/31
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003076
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 18 日 (18.02.2005)
- (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2004-137105 2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 梶田 徹 (KAJITA, Toru) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 馬場 厚 (BABA, Atsushi) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 志保 浩司 (SHIHO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CURABLE RESIN COMPOSITION, OVERCOATS, AND PROCESS FOR FORMATION THEREOF

(54) 発明の名称: 硬化性樹脂組成物、保護膜およびその形成方法

(57) Abstract: A curable resin composition capable of forming an overcoat for optical devices efficient in smoothening the uneven surface of a color filter formed on a substrate, which satisfies the requirements of transparency, heat resistance, surface hardness, and tight adhesion and which exhibits excellent load resistance even under heating and little produces sublimates in baking; overcoats made from the composition; and a process for formation of the overcoats. A curable resin composition comprising (A) a polymer having two or more epoxy groups and an Mw/Mn ratio of 1.7 or below wherein Mw and Mn are a weight-average molecular weight and a number-average molecular weight, respectively, as determined by gel permeation chromatography in terms of polystyrene, and (B) a cationic polymerizable compound different from the component (A).

(57) 要約: 所要の透明性、耐熱性、表面硬度、密着性を満たすとともに、加熱下でも耐荷重性に優れ、焼成時の昇華物が少なく、また下地基板上に形成されたカラーフィルターの段差を平坦化する性能に優れた光デバイス用保護膜を形成する硬化性樹脂組成物、この組成物から形成された保護膜、並びに該保護膜の形成方法を提供すること。(A)2個以上のエポキシ基を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)とポリスチレン換算数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.7以下である重合体および(B)(A)成分とは異なるカチオン重合性化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

WO 2005/108458 A1

明 細 書

硬化性樹脂組成物、保護膜およびその形成方法

5 技術分野

本発明は、硬化性樹脂組成物、とりわけ、液晶表示素子（LCD）や電荷結合素子（CCD）やCMOSセンサー等の光デバイスに用いられる保護膜形成の材料として好適な硬化性樹脂組成物、この組成物から形成された保護膜並びに保護膜の形成方法に関する。

10

背景技術

LCDやCCD等の光デバイスを製造する工程では、表示素子が溶剤、酸やアルカリ等による浸漬処理に付され、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ので、このような処理により表示素子が劣化あるいは損傷を受けるのを防止するために、このような処理に対して耐性を有する保護膜を表示素子の表面に設けることが行なわれている。

このような保護膜には、当該保護膜を形成すべき基板または下層、さらには保護膜上に形成される層に対して、密着性が高いことが要求される。また保護膜自体には、平滑で強靱であること、透明性を有すること、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などの性能が要求される。そして、これらの諸性能を備えた保護膜を形成するための材料として、グリシジル基を有する重合体を含む熱硬化性組成物（特開平5-78453号公報参照）が知られている。

また、このような保護膜をLCD、CCDやCMOSセンサーのカラーフィルターに使用する場合には、下地基板上に形成されたカラーフィルターによる段差を平坦化できることも要求される。

カラー液晶表示素子、例えばSTN（Super Twisted Nema

tic) 方式あるいはTFT (Thin Film Transister) 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、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になるが、その際にかかる熱と圧力で、スペーサー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。

特にSTN方式のカラー液晶表示素子を製造する際には、カラーフィルターと対向基板との貼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の段差平坦化性能および耐熱耐圧性能が要求されている。

10 また近年では、カラーフィルターの保護膜上にスパッタリングにより配線電極 (ITO: インジウムチンオキサイド) を成膜し、強酸や強アルカリ等でITOをパターニングする方式も採られている。このため、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、数々の薬品処理に付される。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る。

15 LCDパネルにおいては、高輝度を目的として、ITO等の透明電極とTFT素子とを透明性の高い層間絶縁膜を介した積層構造にし、開口面積も大きくしたパネルが開発されている。また従来、カラーフィルターとTFT素子とが別の基板を用いて作製されていたが、層間絶縁膜を用いる場合、カラーフィルターをTFT素子上に形成する手法も開発されている。そして、このような技術背景のもと、耐熱性が高く、かつ下地基板上に形成されたカラーフィルターの段差を平坦化する性能 (平坦化能) に優れた保護膜の開発が望まれている。

さらに、近年のパネル基板の大型化に伴い、保護膜の形成に熱硬化性組成物が使用される際に極微量残留している未反応モノマーが昇華し、焼成炉内部で堆積し、ベーク炉を汚染し焼成条件の制御を困難にしたり、堆積した未反応モノマーおよび/またはその熱変性物がパネル基板に付着し汚染し表示不良を誘引することが問題となっていた。

カラーフィルター用保護膜の形成には、表面硬度に優れた保護膜を簡便に形成

できる利点を有する硬化性樹脂組成物を使用することが好都合であるが、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上、前述したような様々な要求に応えうる保護膜を形成でき、かつ組成物としての保存安定性にも優れた材料は未だ知られていない。

5

発明の開示

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、その課題は、所要の透明性、耐熱性、表面硬度、密着性を満たすとともに、加熱下でも耐荷重性に優れ、焼成時の昇華物が少なく、また下地基板上に形成されたカラーフィル
10 ターの段差を平坦化する性能に優れた光デバイス用保護膜を形成しうる硬化性樹脂組成物、該組成物から形成された保護膜、並びに該保護膜の形成方法を提供することにある。

本発明によると、前記課題は、第一に、

(A) 2個以上のエポキシ基を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) とポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が1.7以下である重合体 (以下、「重合体 (A)」ということがある。) および (B) (A) 成分とは異なるカチオン重合性化合物を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物 (以下、「1液型硬化性樹脂組成物 (α)」という。)、によって解決される。
15

20 本発明によると、前記課題は、第二に、

(A) 成分が (A1) (a) エポキシ基含有重合性不飽和化合物と (b1) 重合性不飽和カルボン酸および/または重合性不飽和多価カルボン酸無水物と (b2) (a) 成分および (b1) 成分以外の重合性不飽和化合物との共重合体である1液型硬化性樹脂組成物 (α) によって好ましく解決される。

25 本発明によると、前記課題は、第三に、

(A) 成分が (A2) 分子中に、2個以上のエポキシ基と、アセタール構造、ケタール構造およびt-ブトキシカルボニル構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造とを含有する重合体である1液型硬化性樹脂組成物 (α)、

によって好ましく解決される。

本発明によると、前記課題は、第四に、

- (A) 成分が (A 3) (a) エポキシ基含有重合性不飽和化合物と、(b 5) 該 (a) 成分以外の重合性不飽和化合物との共重合体であって、分子中にカルボキシル基、
5 カルボン酸無水物基、アセタール構造、ケタール構造および t -ブトキシカルボ
ニル構造をもたない共重合体である 1 液型硬化性樹脂組成物 (α)、
によって好ましく解決される。

本発明によると、前記課題は、第五に、

- (A) 成分がチオカルボニルチオ化合物を制御剤として用いたりビングラジカル
10 重合により得られる (共) 重合体である硬化性樹脂組成物によって達成される。

本発明によると、前記課題は、第六に、

- (A 3) (a) エポキシ基含有重合性不飽和化合物と、(b 5) (a) 成分以外の重
合性不飽和化合物との共重合体であって、分子中にカルボキシル基、カルボン酸
無水物基、アセタール構造、ケタール構造および t -ブトキシカルボニル構造の
15 いずれをも持たない共重合体、(B) (A 3) 成分と異なるカチオン重合性化合物
および (C) 硬化剤を含有する硬化性樹脂組成物 (以下、「1 液型硬化性樹脂組成
物 (α 1)」という。)、
によって解決される。

本発明によると、前記課題は、第七に、

- (1) 前記 (A 3) 成分、および (B) (A 3) 成分とは異なるカチオン重合性化
20 合物を含有する第一成分と、(2) 硬化剤を含有する第二成分との組み合わせから
なる 2 液型硬化性樹脂組成物 (β)、
によって好ましく解決される。

- ここでいう「2 液型硬化性樹脂組成物」とは、その第一成分と第二成分との組
25 み合わせが 1 物品単位として取り扱われるが、最終用途に供する前には第一成分
と第二成分とを混合しないでおき、最終用途に供する時点で第一成分と第二成分
とを混合して用いる組成物を意味する。

本発明によると、前記課題は、第八に、

前記（A 1）成分および前記（A 2）成分よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種、（B）（A 1）成分および（A 2）成分と異なるカチオン重合性化合物および（D）放射線の照射および／または加熱により酸を発生する化合物を含有する硬化性樹脂組成物（以下、「1 液型硬化性樹脂組成物（ α 2）」という。）、

5 によって好ましく解決される。

本発明によると、前記課題は、第九に、
本発明の硬化性樹脂組成物、好ましくは、前記各 1 液型硬化性樹脂組成物（ α ）、1 液型硬化性樹脂組成物（ α 1）、1 液型硬化性樹脂組成物（ α 2）または 2 液型硬化性樹脂組成物（ β ）から形成された保護膜、

10 によって解決される。

本発明によると、前記課題は、第十に、
本発明の硬化性樹脂組成物、好ましくは、基板上に、前記各 1 液型硬化性樹脂組成物（ α ）、1 液型硬化性樹脂組成物（ α 1）または 2 液型硬化性樹脂組成物（ β ）を用いて被膜を形成し、次いで加熱処理することを特徴とする保護膜の形成方法、

15 によって達成される。

本発明によると、前記課題は、第十一に、
基板上に、1 液型硬化性樹脂組成物（ α 2）を用いて被膜を形成し、次いで放射線の照射処理および／または加熱処理する保護膜の形成方法、によって好ましく解決される。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

硬化性樹脂組成物

－重合体（A）－

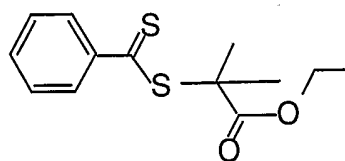
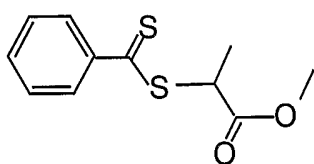
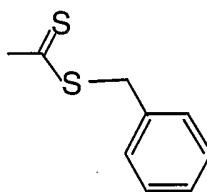
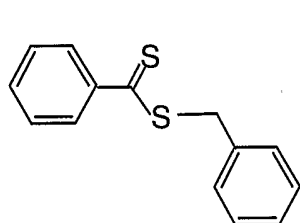
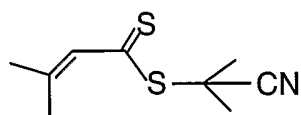
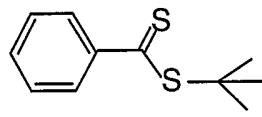
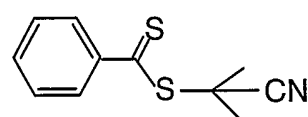
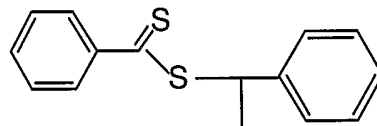
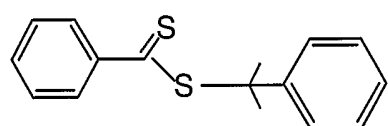
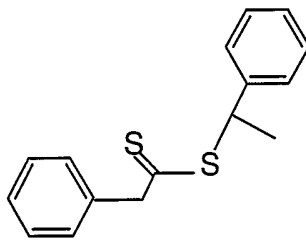
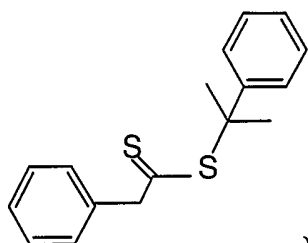
25 本発明に用いられる重合体（A）は、エポキシ基含有重合性不飽和化合物を含有する単量体混合物をリビングラジカル重合させて有利に得ることができる。

リビングラジカル重合の開始剤系としては、例えば、Georgesらによって見出されたTEMPO系、Matyjaszewskiらにより提案されてい

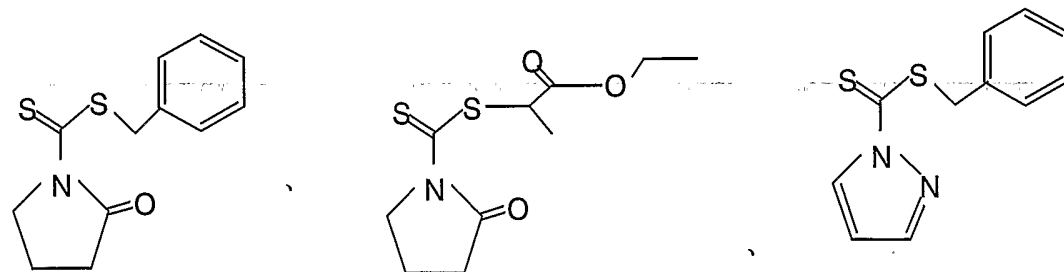
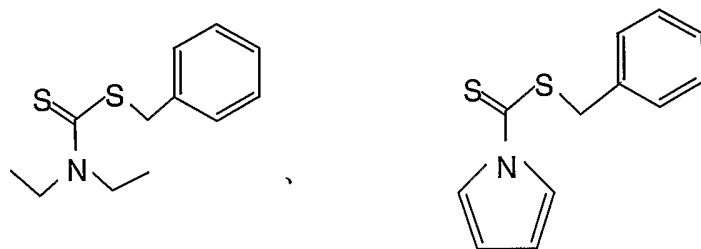
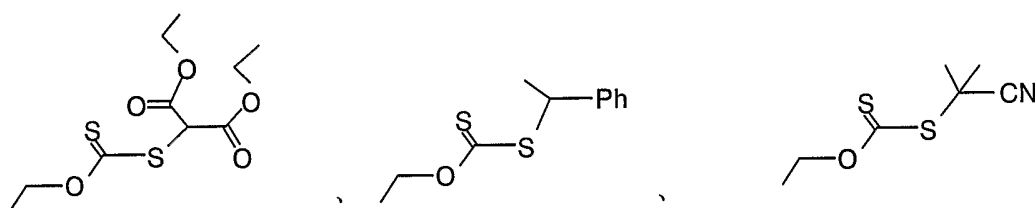
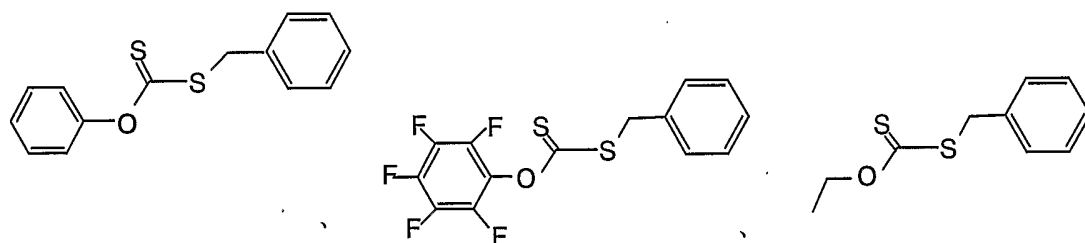
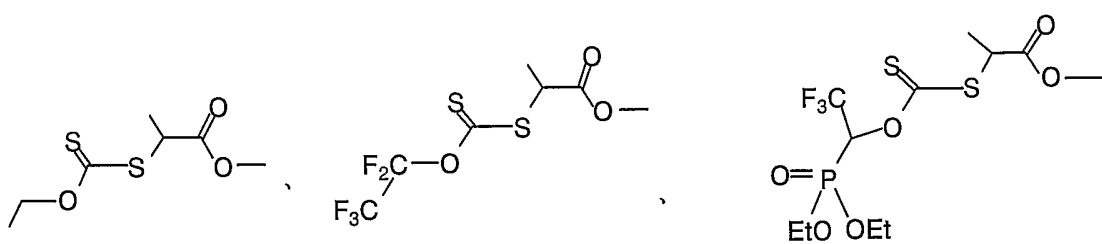
る臭化銅、臭素含有エステル化合物の組み合わせで構成される開始剤系、H i g a s h i m u r aらにより提案されている四塩化炭素とルテニウム（I I）錯体の組み合わせで構成される開始剤系、特表2000-515181号公報、特表2002-500251号公報および特表2004-518773号公報に記載
5 のチオカルボニルチオ化合物とラジカル開始剤の組み合わせなどが好適に使用される。

本発明の重合体（A）を得るための好適なリビング重合開始剤系としては、使用されるモノマー種により成長末端が失活しない系が適宜選択されるが、重合効率等から考慮すると、好ましくはチオカルボニルチオ化合物とラジカル開始剤と
10 の組み合わせである。ここで、チオカルボニルチオ化合物としては、例えばジチオエステル類、ジチオカルボネート類、トリチオカルボネート類、キサンテート類等が挙げられる。

その具体例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。

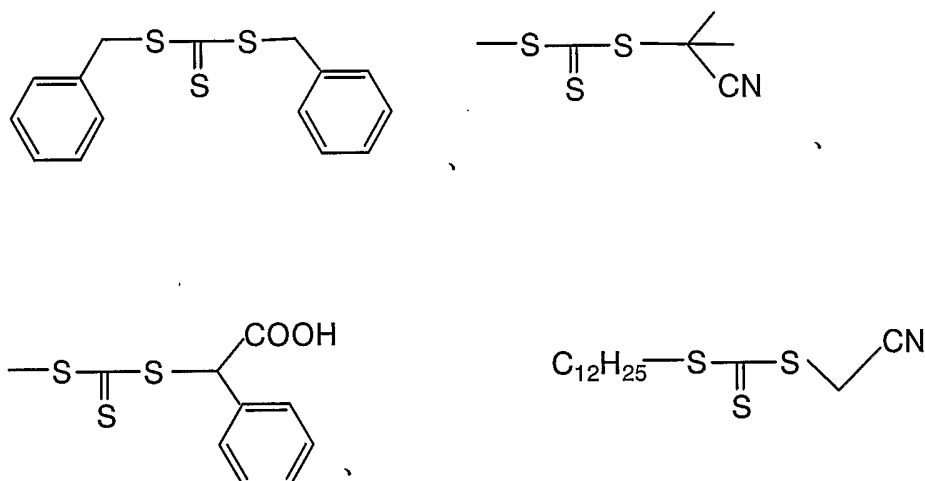


8



5

9



これらのうち、クミルジチオベンゾエート、S-シアノメチル-S-ドデシルトリチオカルボネート、ピラゾール-1-ジチオカルボン酸フェニルメチルエステル、下記合成例6で用いられるジチオエステルおよび下記合成例7で用いられるキサンテートを挙げることができる。

また、ラジカル開始剤としては、一般にラジカル重合開始剤として知られているものを用いることができ、例えば、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)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ビス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物；過酸化水素；これらの過酸化物と還元剤とからなるレドックス型開始剤等を挙げることができる。

これらの重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

上記のチオカルボニルチオ化合物の使用量は重合開始剤100重量部あたり好ましくは1~10,000重量部、更に好ましくは10~1,000重量部である。また、ラジカル重合開始剤の使用量は、エポキシ基含有重合性不飽和化合物を含有する単量体混合物100重量部あたり、好ましくは0.01~100重量部であり、さらに好ましくは0.1~10重量部である。上記リビングラジカル

重合の際の重合温度に特に制限はないが、好ましくは0℃～100℃、更に好ましくは10～85℃である。

本発明における好ましい重合体(A)としては、例えば、

- (A1) (a) エポキシ基含有重合性不飽和化合物(以下、「不飽和化合物(a)」
5 という。)と(b1) 重合性不飽和カルボン酸および/または重合性不飽和多価カルボン酸無水物(以下、これらをまとめて「不飽和化合物(b1)」という。)と
(b2) 不飽和化合物(a) および不飽和化合物(b1) 以外の重合性不飽和化合物(以下、「不飽和化合物(b2)」という。)との共重合体(以下、「共重合体(A1)」という。);

- 10 (A2) 分子中に、2個以上のエポキシ基と、アセタール構造、ケタール構造およびt-ブトキシカルボニル構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造とを含有する重合体(以下、「重合体(A2)」という。);

- (A3) 不飽和化合物(a)と、(b5) 不飽和化合物(a) 以外の重合性不飽和化合物(以下、「不飽和化合物(b5)」という。)との共重合体であって、分子
15 中にカルボキシル基、カルボン酸無水物基、アセタール構造、ケタール構造およびt-ブトキシカルボニル構造のいずれをも持たない共重合体(以下、「共重合体(A3)」という。)

等を挙げることができる。

- また、重合体(A2)としては、(A2-1) 不飽和化合物(a)と、(b3)
20 アセタール構造、ケタール構造およびt-ブトキシカルボニル構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造を含有する重合性不飽和化合物(以下、「不飽和化合物(b3)」という。)と、(b4) 不飽和化合物(a) および不飽和化合物(b3) 以外の重合性不飽和化合物(以下、「不飽和化合物(b4)」という。)との共重合体(以下、「共重合体(A2-1)」という。)がさらに好ましい。

- 25 なお、共重合体(A1)は、アセタール構造、ケタール構造あるいはt-ブトキシカルボニル構造をさらに含有することができ、重合体(A2)は、カルボキシル基あるいはカルボン酸無水物基をさらに含有することができる。

共重合体(A1)、重合体(A2)および共重合体(A3)において、不飽和化

化合物 (a) としては、例えば、(メタ) ア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、(メタ) アクリル酸 3, 4-エポキシブチル、 α -エチルアクリル酸 3, 4-エポキシブチル、(メタ) アクリル酸 6, 7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸 6, 7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジ
5 ルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルーエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルーエーテル等を挙げるることができる。

これらの不飽和化合物 (a) のうち、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸 6, 7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジルーエーテル、
10 m-ビニルベンジルグリシジルーエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルーエーテル等が好ましい。これらの好ましい不飽和化合物 (a) は、共重合反応性が高く、また得られる保護膜の耐熱性や表面硬度を高めるのに有効である。

前記不飽和化合物 (a) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

15 共重合体 (A 1) において、不飽和化合物 (b 1) としては、例えば、(メタ) アクリル酸、クロトン酸、 α -エチルアクリル酸、 α -n-プロピルアクリル酸、 α -n-ブチルアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸の如き不飽和カルボン酸；
無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、シス-1, 2, 3, 4-
20 テトラヒドロフタル酸無水物の如き不飽和多価カルボン酸無水物
等を挙げるることができる。

これらの不飽和化合物 (b 1) のうち、不飽和カルボン酸としては、特に、アクリル酸、メタクリル酸が好ましく、不飽和多価カルボン酸無水物としては、特に、無水マレイン酸が好ましい。これらの好ましい不飽和化合物 (b 1) は、共
25 重合反応性が高く、また得られる保護膜の耐熱性や表面硬度を高めるのに有効である。

前記不飽和化合物 (b 1) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

また、不飽和化合物 (b 2) としては、例えば、

(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸 2-ヒドロキシプロピルの如き (メタ) アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；

(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-
5 プロピル、(メタ) アクリル酸 i-プロピル、(メタ) アクリル酸 n-ブチル、(メタ) アクリル酸 i-ブチル、(メタ) アクリル酸 s e c-ブチル、(メタ) アクリル酸 t-ブチルの如き (メタ) アクリル酸アルキルエステル；

(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸 2-メチルシクロヘキシル、(メタ) アクリル酸トリシクロ [5. 2.
10 1. 0² · 6] デカン-8-イル (以下、トリシクロ [5. 2. 1. 0² · 6] デカン-8-イルを「ジシクロペンタニル」という。)、(メタ) アクリル酸 2-ジシクロペンタニルオキシエチル、(メタ) アクリル酸イソボロニルの如き (メタ) アクリル酸脂環式エステル；

(メタ) アクリル酸フェニル、(メタ) アクリル酸ベンジルの如き (メタ) アクリル酸アリールエステル；
15

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の如き不飽和ジカルボン酸ジエステル；

N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、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-
20 アクリジル) マレイミドの如き不飽和ジカルボニルイミド誘導体；

(メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデンの如きシアン化ビニル化合物；

(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミドの如き不飽和アミド化合物；
25

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-メトキシスチレンの如き芳香族ビニル化合物；

インデン、1-メチルインデンの如きインデン誘導体；

1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエンの如き共役ジエン系化合物のほか、

塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル

5 等を挙げることができる。

これらの不飽和化合物 (b 2) のうち、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 t-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸 2-メチルシクロヘキシル、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、スチレン、p-メトキシスチレン、1, 3-ブタジエン等が好ましい。これらの好ましい不飽和化合物 (b 2) は、共重合反応性が高く、また得られる保護膜の耐熱性 (但し、1, 3-ブタジエンの場合を除く。) や表面硬度 (但し、1, 3-ブタジエンの場合を除く。) を高めるのに有効である。

前記不飽和化合物 (b 2) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

15 共重合体 (A 1) の好ましい具体例としては、

アクリル酸グリシジル／アクリル酸／アクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン共重合体、

20 メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸メチル／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／アクリル酸シクロヘキシル／p-メトキシスチレン共重合体、

アクリル酸グリシジル／アクリル酸／N-フェニルマレイミド／スチレン共重合体、

25 メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／N-フェニルマレイミド／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／N-シクロヘキシルマレイミド／スチ

レン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸ジシクロペンタニル／1，
3－ブタジエン共重合体、

メタクリル酸6，7－エポキシヘプチル／メタクリル酸／メタクリル酸ジシクロ
5 ペンタニル／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸ジシクロペンタニル／ス
チレン／1，3－ブタジエン共重合体、

メタクリル酸6，7－エポキシヘプチル／アクリル酸／無水マレイン酸／スチレ
ン共重合体、

10 メタクリル酸6，7－エポキシヘプチル／アクリル酸／無水マレイン酸／メタク
リル酸t－ブチル共重合体

等を挙げることができる。

これらの共重合体（A1）のうち、さらに好ましくは、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸ジシクロペンタニル／ス
15 チレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／N－フェニルマレイミド／スチレン共
重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／N－シクロヘキシルマレイミド／スチ
レン共重合体、

20 メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸ジシクロペンタニル／1，
3－ブタジエン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸ジシクロペンタニル／ス
チレン／1，3－ブタジエン共重合体

等である。

25 共重合体（A1）において、不飽和化合物（a）に由来する繰り返し単位の含
有率は、全繰り返し単位に対して、好ましくは10～70重量%、特に好ましく
は20～60重量%である。重合性不飽和カルボン酸および重合性不飽和多価カ
ルボン酸無水物に由来する繰り返し単位の合計含有率は、全繰り返し単位に対し

て、好ましくは5～40重量%、特に好ましくは10～30重量%である。他の重合性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは20～50重量%である。

- 不飽和化合物(a)に由来する繰返し単位の含有率が10重量%未満では、
- 5 保護膜の耐熱性や表面硬度が低下する傾向があり、一方70重量%を超えると、組成物の保存安定性が低下する傾向がある。また、重合性不飽和カルボン酸および重合性不飽和多価カルボン酸無水物に由来する繰返し単位の合計含有率が5重量%未満では、保護膜の耐熱性、表面硬度や耐薬品性が低下する傾向があり、
- 10 他の重合性不飽和化合物に由来する繰返し単位の含有率が10重量%未満では、組成物の保存安定性が低下する傾向があり、一方70重量%を超えると、保護膜の耐熱性や表面硬度が低下する傾向がある。

次に、重合体(A2)は、前記要件を満たす限り特に限定されるものではなく、付加重合体、重付加重合体、重縮合重合体等の何れでもよい。

- 15 重合体(A2)におけるアセタール構造あるいはケタール構造は、下記するようなアセタール形成性官能基あるいはケタール形成性官能基を、直接またはカルボニル基等の結合手を介して、重合体(A2)中の炭素原子に結合させることにより導入することができる。

- アセタール構造を形成することができる官能基(以下、「アセタール形成性官能基」という。)としては、例えば、
- 20

- 1-メトキシエトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-i-プロポキシエトキシ基、1-n-ブトキシエトキシ基、1-i-ブトキシエトキシ基、1-sec-ブトキシエトキシ基、1-t-ブトキシエトキシ基、1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-ボルニルオキシエトキシ基、
- 25 1-フェノキシエトキシ基、1-(1-ナフチルオキシ)エトキシ基、1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェネチルオキシエトキシ基、

(シクロヘキシル)(メトキシ)メトキシ基、(シクロヘキシル)(エトキシ)メ

トキシ基、(シクロヘキシル) (n-プロポキシ) メトキシ基、(シクロヘキシル) (i-プロポキシ) メトキシ基、(シクロヘキシル) (シクロヘキシルオキシ) メトキシ基、(シクロヘキシル) (フェノキシ) メトキシ基、(シクロヘキシル) (ベンジルオキシ) メトキシ基、(フェニル) (メトキシ) メトキシ基、(フェニル) (エトキシ) メトキシ基、(フェニル) (n-プロポキシ) メトキシ基、(フェニル) (i-プロポキシ) メトキシ基、(フェニル) (シクロヘキシルオキシ) メトキシ基、(フェニル) (フェノキシ) メトキシ基、(フェニル) (ベンジルオキシ) メトキシ基、(ベンジル) (メトキシ) メトキシ基、(ベンジル) (エトキシ) メトキシ基、(ベンジル) (n-プロポキシ) メトキシ基、(ベンジル) (i-プロポキシ) メトキシ基、(ベンジル) (シクロヘキシルオキシ) メトキシ基、(ベンジル) (フェノキシ) メトキシ基、(ベンジル) (ベンジルオキシ) メトキシ基、2-テトラヒドロフラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等を挙げることができる。

これらのアセタール形成性官能基のうち、1-エトキシエトキシ基、1-n-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等が好ましい。

また、ケタール構造を形成することができる官能基（以下、「ケタール形成性官能基」という。）としては、例えば、1-メチル-1-メトキシエトキシ基、1-メチル-1-エトキシエトキシ基、1-メチル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-メチル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-メチル-1-n-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-i-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-sec-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-t-ブトキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロペンチルオキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ノルボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-ボルニルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェノキシエトキシ基、1-メチル-1-(1-ナフチルオキシ) エトキシ基、1-メチル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-メチル-1-フェネチルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-メトキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-エトキシエトキシ

- 基、1-シクロヘキシル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-フェノキシエトキシ基、1-シクロヘキシル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-メトキシエトキシ基、1-フェニル-1-エトキシエトキシ基、1-フェニル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-フェニル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-フェニル-1-フェノキシエトキシ基、1-フェニル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-メトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-エトキシエトキシ基、1-ベンジル-1-n-プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-i-プロポキシエトキシ基、1-ベンジル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、1-ベンジル-1-フェノキシエトキシ基、1-ベンジル-1-ベンジルオキシエトキシ基、1-メトキシシクロペンチルオキシ基、1-メトキシシクロヘキシルオキシ基、2-(2-メチルテトラヒドロフラニル)オキシ基、2-(2-メチルテトラヒドロピラニル)オキシ基等を挙げることができる。

これらのケタール形成性官能基のうち、1-メチル-1-メトキシエトキシ基、1-メチル-1-シクロヘキシルオキシエトキシ基等が好ましい。

- 重合体(A2)は、共重合体(A1)を用いる場合に比べて、保存安定性が良好で、かつ得られる保護膜の平坦化能にも優れた1液型硬化性樹脂組成物(α)をもたらすことができる。

- 共重合体(A2-1)において、不飽和化合物(b3)としては、例えば、アセタール構造、ケタール構造および α -ブトキシカルボニル構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造を有するノルボルネン系化合物(以下、「特定ノルボルネン系化合物」という。);アセタール構造および/またはケタール構造を有する(メタ)アクリル酸エステル化合物(以下、「特定(メタ)アクリル酸エステル化合物」という。)や、(メタ)アクリル酸 α -ブチル等を挙げることができる。

特定ノルボルネン系化合物の具体例としては、

2,3-ジ(1-メトキシエトキシカルボニル)-5-ノルボルネン、

- 2, 3-ジ (1-*t*-ブトキシエトキシカルボニル) - 5-ノルボルネン、
 2, 3-ジ (1-ベンジルオキシエトキシカルボニル) - 5-ノルボルネン、
 2, 3-ジ (1-メチル-1-メトキシエトキシカルボニル) - 5-ノルボルネン、
 5 2, 3-ジ (1-メチル-1-*i*-ブトキシエトキシカルボニル) - 5-ノルボルネン、
 2, 3-ジ [(シクロヘキシル) (エトキシ) メトキシカルボニル] - 5-ノルボルネン、
 2, 3-ジ [(ベンジル) (エトキシ) メトキシカルボニル] - 5-ノルボルネン、
 10 2, 3-ジ (テトラヒドロフラン-2-イルオキシカルボニル) - 5-ノルボルネン、
 2, 3-ジ (テトラヒドロピラン-2-イルオキシカルボニル) - 5-ノルボルネン、
 2, 3-ジ (*t*-ブトキシカルボニル) - 5-ノルボルネン
 15 等を挙げることができる。

特定 (メタ) アクリル酸エステル化合物の具体例としては、(メタ) アクリル酸 1-エトキシエチル、(メタ) アクリル酸 1-*n*-プロポキシエチル、(メタ) アクリル酸 1-*n*-ブトキシエチル、(メタ) アクリル酸 1-*i*-ブトキシエチル、
 (メタ) アクリル酸 1-(シクロペンチルオキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 1-
 20 -(シクロヘキシルオキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 1-(1, 1-ジメチルエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル等
 を挙げることができる。

これらの不飽和化合物 (b 3) のうち、特定 (メタ) アクリル酸エステル化合物、(メタ) アクリル酸 *t*-ブチルが好ましく、特に、メタクリル酸 1-エトキシ
 25 エチル、メタクリル酸 1-*i*-ブトキシエチル、メタクリル酸 1-(シクロペンチルオキシ) エチル、メタクリル酸 1-(シクロヘキシルオキシ) エチル、メタクリル酸 1-(1, 1-ジメチルエトキシ) エチル、メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル、メタクリル酸 *t*-ブチル等がとりわけ好ましい。こ

これらの好ましい不飽和化合物 (b 3) は、共重合反応性が高く、また保存安定性および保護膜の平坦化能に優れた 1 液型硬化性樹脂組成物 (α) および 1 液型硬化性樹脂組成物 (α 2) をもたらすとともに、得られる保護膜の耐熱性や表面硬度を高めるのに有効である。

- 5 前記不飽和化合物 (b 3) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

また、不飽和化合物 (b 4) としては、例えば、前記不飽和化合物 (b 1) および不飽和化合物 (b 2) について例示した化合物と同様のものを挙げることができる。

- 10 これらの不飽和化合物 (b 4) のうち、メタクリル酸メチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸 2-メチルシクロヘキシル、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、スチレン、p-メトキシスチレン、1, 3-ブタジエン等が好ましい。これらの好ましい不飽和化合物 (b 4) は、共重合反応性が高く、また得られる保護膜の耐熱性 (但し、1, 3-ブタジエンの場合を除く。) や表面硬度 (但し、1, 3-ブタジエンの場合を除く。) を高めるのに有効である。
- 15

前記不飽和化合物 (b 4) は、単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

共重合体 (A 2-1) の好ましい具体例としては、

- 20 メタクリル酸グリシジル/アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル/
メタクリル酸ジシクロペンタニル/スチレン共重合体、
メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル/
メタクリル酸ジシクロペンタニル/スチレン共重合体、
メタクリル酸グリシジル/アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル/
25 N-フェニルマレイミド/スチレン共重合体、
メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル/
N-フェニルマレイミド/スチレン共重合体、
メタクリル酸グリシジル/アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル/

N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル
/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、

- 5 メタクリル酸グリシジル/アクリル酸1-(シクロヘキシルオキシ)エチル/
メタクリル酸ジシクロペンタニル/スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸1-(シクロヘキシルオキシ)エチル/
メタクリル酸ジシクロペンタニル/スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル/アクリル酸1-(シクロヘキシルオキシ)エチル/N-
シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、

- 10 メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸1-(シクロヘキシルオキシ)エチル/
N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル/2,3-ジ(テトラヒドロピラン-2-イルオキシカル
ボニル)-5-ノルボルネン/メタクリル酸ジシクロペンタニル/スチレン共
重合体、

- 15 メタクリル酸グリシジル/2,3-ジ(テトラヒドロピラン-2-イルオキシカル
ボニル)-5-ノルボルネン/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重
合体、

メタクリル酸グリシジル/アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル
/メタクリル酸ジシクロペンタニル/1,3-ブタジエン共重合体、

- 20 メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル
/メタクリル酸ジシクロペンタニル/1,3-ブタジエン共重合体、

メタクリル酸グリシジル/アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル/
メタクリル酸メチル/スチレン共重合体、

- 25 メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル
/メタクリル酸メチル/スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル/アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル/
アクリル酸シクロヘキシル/p-メトキシスチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル

／アクリル酸シクロヘキシル／p-メトキシスチレン共重合体、

アクリル酸グリシジル／メタクリル酸t-ブチル／N-フェニルマレイミド／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸t-ブチル／N-シクロヘキシルマレイ

5 ミド／スチレン共重合体、

メタクリル酸6, 7-エポキシヘプチル／アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／メタクリル酸t-ブチル／無水マレイン酸共重合体、

メタクリル酸6, 7-エポキシヘプチル／メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／メタクリル酸t-ブチル／無水マレイン酸共重合体、

10 メタクリル酸6, 7-エポキシヘプチル／メタクリル酸t-ブチル／メタクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン共重合体、

メタクリル酸6, 7-エポキシヘプチル／メタクリル酸t-ブチル／無水マレイン酸／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／アクリル酸1-(シクロヘキシルオキシ)エチル／メ

15 タクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン／1, 3-ブタジエン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸1-(シクロヘキシルオキシ)エチル／メタクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン／1, 3-ブタジエン共重合体

等を挙げることができる。

これらの共重合体(A2-1)のうち、さらに好ましくは、

20 メタクリル酸グリシジル／アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／メタクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／メタクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／

25 N-フェニルマレイミド／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／N-フェニルマレイミド／スチレン共重合体、

メタクリル酸グリシジル／アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／

- N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、
 メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル
 /N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、
 メタクリル酸グリシジル/アクリル酸1-(シクロヘキシルオキシ)エチル/N
 5 -シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、
 メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸1-(シクロヘキシルオキシ)エチル/
 N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、
 メタクリル酸グリシジル/2,3-ジ(テトラヒドロピラン-2-イルオキシカ
 ルボニル)-5-ノルボルネン/メタクリル酸ジシクロペンタニル/スチレン共
 10 重合体、
 メタクリル酸グリシジル/2,3-ジ(テトラヒドロピラン-2-イルオキシカ
 ルボニル)-5-ノルボルネン/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重
 合体、
 メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸t-ブチル/N-シクロヘキシルマレイ
 15 ミド/スチレン共重合体
 等である。

- 共重合体(A2-1)において、不飽和化合物(a)に由来する繰り返し単位
 の含有率は、全繰り返し単位に対して、好ましくは10~70重量%、特に好ま
 しくは20~60重量%である。不飽和化合物(a)に由来する繰り返し単位の
 20 含有率が10重量%未満では、保護膜の耐熱性や表面硬度が低下する傾向があり、
 一方70重量%を超えると、組成物の保存安定性が低下する傾向がある。

- また、不飽和化合物(b3)に由来する繰り返し単位の含有率は、好ましくは
 5~60重量%、特に好ましくは10~50重量%である。不飽和化合物(b3)
 に由来する繰り返し単位の含有率をこの範囲内とすることにより、保護膜の良好
 25 な耐熱性および表面硬度を実現することができる。

また、不飽和化合物(b4)に由来する繰り返し単位の含有率は、不飽和化合
 物(a)および不飽和化合物(b3)に由来する繰り返し単位の合計含有率を1
 00重量%から減じた量となるが、不飽和化合物(b4)として不飽和カルボン

酸類や不飽和多価カルボン酸無水物類を用いる場合は、これらに由来する繰り返し単位の合計含有率が40重量%を超えると、組成物の保存安定性が損なわれるおそれがあるため、この値を超えないことが好ましい。

- 次に、共重合体（A3）において、不飽和化合物（b5）としては、例えば、
- 5 前記不飽和化合物（b2）について例示した化合物と同様のものを挙げることができる。

- これらの不飽和化合物（b5）のうち、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ｔ-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ジシクロペンタニル、アクリル酸2-メチルシクロヘキシル、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、スチレン、p-メトキシスチレン、1,3-ブタジエン等が好ましい。これらの好ましい不飽和化合物（b5）は、共重合反応性が高く、また得られる保護膜の耐熱性（但し、1,3-ブタジエンの場合を除く。）や表面硬度（但し、1,3-ブタジエンの場合を除く。）を高めるのに有効である。
- 10

- 前記不飽和化合物（b5）は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。
- 15

- 共重合体（A3）の好ましい具体例としては、
- アクリル酸グリシジル／スチレン共重合体、
- メタクリル酸グリシジル／スチレン共重合体、
- アクリル酸グリシジル／メタクリル酸ジシクロペンタニル共重合体、
- 20 メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸ジシクロペンタニル共重合体、
- メタクリル酸6,7-エポキシヘプチル／スチレン共重合体、
- メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン共重合体、
- メタクリル酸グリシジル／N-フェニルマレイミド／スチレン共重合体、
- メタクリル酸グリシジル／N-シクロヘキシルマレイミド／スチレン共重合体、
- 25 メタクリル酸6,7-エポキシヘプチル／メタクリル酸ジシクロペンタニル共重合体、
- メタクリル酸6,7-エポキシヘプチル／N-シクロヘキシルマレイミド／スチレン共重合体

等を挙げることができる。

- これらの共重合体 (A 3) のうち、さらに好ましくは、メタクリル酸グリシジル／スチレン共重合体、メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸ジシクロペンタニル共重合体、メタクリル酸グリシジル／メタクリル酸ジシクロペンタニル／スチレン共重合体、メタクリル酸グリシジル／N-シクロヘキシルマレイミド／スチレン共重合体等である。

共重合体 (A 3) において、不飽和化合物 (a) に由来する繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、好ましくは 1～90 重量%、特に好ましくは 40～90 重量%である。

- 10 不飽和化合物 (a) に由来する繰返し単位の含有率が 1 重量%未満では、保護膜の耐熱性や表面硬度が低下する傾向があり、一方 90 重量%を超えると、組成物の保存安定性が低下する傾向がある。

共重合体 (A 1)、共重合体 (A 2-1) および共重合体 (A 3) は、各不飽和化合物を、適当な溶媒および重合開始剤の存在下リビングラジカル重合によって

- 15 合成することができる。

前記重合に使用される溶媒としては、例えば、アルコール、エーテル、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオ

- 20 ネート、芳香族炭化水素、ケトン、エステルなどを挙げることができる。

これらの具体例としては、アルコールとして、例えばメタノール、エタノール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニル-1-プロパノールなど；

エーテル類として、例えばテトラヒドロフランなど；

- 25 グリコールエーテルとして、例えば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テートとして、例えばメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、エチレングリコールモノブチルエ

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など；
ジエチレングリコールとして、例えば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

5 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として、例えば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として、例えばプロピレ
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；

プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、例えばプロピレング
15 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；

芳香族炭化水素として、例えばトルエン、キシレンなど；

ケトンとして、例えばメチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ
20 -4-メチル-2-ペンタノンなど；

エステルとして、例えば酢酸メチル、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、
25 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のエステルをそれぞれ挙げるができる。

これらのうち、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートが好ましく、就中、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、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートが特に好ましい。

前記溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

本発明で用いられる重合体(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「 M_w 」という)とポリスチレン換算数平均分子量(以下、「 M_n 」という)の比(M_w/M_n)が1.7以下であり、好ましくは1.5以下である。 M_w/M_n が1.7を越えると、耐熱

性に劣ることがある。また、Mwは、好ましくは、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ である。Mwが 2×10^3 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る。一方、Mwが 1×10^5 を超えると、平坦化性能が不十分となる場合がある。また、Mnは、好ましくは、 $1.2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であり、より好ましくは $2.9 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ である。

さらに、本発明で用いられる重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した残留モノマー量は、好ましくは5.0%未満、より好ましくは3.0%未満、特に好ましくは2.0%未満である。このような残留モノマー含有量の共重合体を用いることにより、焼成時の昇華物が低減された塗膜を得ることができる。

本発明において、重合体(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また1液型硬化性樹脂組成物($\alpha 2$)においては、共重合体(A1)および重合体(A2)の群の少なくとも1種を使用することができる。

15 ー (B) カチオン重合性化合物ー

本発明における(B)成分は、重合体(A)と異なるカチオン重合性化合物からなる。

カチオン重合性化合物としては、酸性条件下で重合しうる限り特に限定されるものではないが、例えば、オキセタン環骨格、3,4-エポキシシクロヘキサン骨格およびエポキシ基よりなる群から選ばれる少なくとも1種を分子内に2個以上有する化合物等の、重合体(A)中のエポキシ基と付加反応しうる基を有する化合物を挙げることができる。

カチオン重合性化合物の具体例としては、以下のようなものを挙げることができる。

25 オキセタン環骨格を分子内に2個以上有する化合物として、例えば、3,7-ビス(3-オキセタニル)-5-オキサノナン、3,3'-〔1,3-(2-メチレニル)プロパンジイルビス(オキシメチレン)〕ビス(3-エチルオキセタン)、1,4-ビス〔(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル〕

ベンゼン、1, 2-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エタン、1, 3-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] プロパン、

- エチレングリコールビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
- 5 ジシクロペンテニルビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 トリエチレングリコールビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 テトラエチレングリコールビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 トリシクロデカンジイルジメチレンビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 トリメチロールプロパントリス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
- 10 1, 4-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 1, 6-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] ヘキサン、
 ペンタエリスリトールトリス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 ペンタエリスリトールテトラキス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 ポリエチレングリコールビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
- 15 ジペンタエリスリトールヘキサキス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 ジペンタエリスリトールペンタキス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 ジペンタエリスリトールテトラキス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、

- ジペンタエリスリトールヘキサキス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテルとカプロラクトンとの反応生成物、
 20 ジペンタエリスリトールペンタキス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテルとカプロラクトンとの反応生成物、
 ジトリメチロールプロパンテトラキス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテル、
 ビスフェノールAビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテルとエチレンオキサイドとの反応生成物、
 ビスフェノールAビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテルとプロピレンオキサイドとの反応生成物、
 25 水添ビスフェノールAビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテルとエチレンオキサイドとの反応生成物、
 水添ビスフェノールAビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エーテルとプロピレンオキサイドとの反

応生成物、ビスフェノールFビス〔(3-エチル-3-オキセタニル)メチル〕エーテルとエチレンオキサイドとの反応生成物等を挙げることができる。

- 3, 4-エポキシシクロヘキサン骨格を分子内に2個以上有する化合物として、
- 5 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シサイド、エチレングリコールビス(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
- 10 等を挙げることができる。

- エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物として、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AD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の如きビスフェノール化合物のジグリシジルエーテル；
- 20 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パントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテルの如き多価アルコールのポリグリ
- 25

シジルエーテル；

エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンの如き脂肪族多価アルコールと1種または2種以上のアルキレンオキサイドとの反応により得られるポリエーテルポリオールのパリグリシジルエーテル；

- 5 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、環状脂肪族エポキシ樹脂の如きエポキシ樹脂；
脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル；

高級多価脂肪酸のパリグリシジルエステル；

エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油

- 10 等を挙げることができる。

エポキシ基を分子内に2個以上有する化合物の市販品としては、例えば、多価アルコールのパ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）；

- ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エピコート828、同1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010（以上、
15 油化シェルエポキシ（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（油化シェルエポキシ（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157S65（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、DPPN201、同202
20 （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、DOCN102、同103S、同104S、1020、1025、1027（以上、日本化薬（株）製）、エピコート180S75（油化シェルエポキシ（株）製）等；

- 25 ポリフェノール型エポキシ樹脂として、エピコート1032H60、同XY-4000（以上、油化シェルエポキシ（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、同184（以上、チバ・スペシャルティ・ケミ

カルズ（株）製）、DRL-4221、同4206、同4234、同4299（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、油化シェルエポキシ（株）製）、DD-5661、同5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）等

5 等を挙げることができる。

これらのカチオン重合性化合物のうち、フェノ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等が好ましい。

本発明において、カチオン重合性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して

10 使用することができる。

－（C）硬化剤－

1 液型硬化性樹脂組成物（ α 1）および2液型硬化性樹脂組成物（ β ）における硬化剤は、共重合体（A3）中のエポキシ基と反応しうる官能基を1種以上有する化合物からなる。

15 このような硬化剤としては、例えば、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物、不飽和多価カルボン酸無水物と他のオレフィン系不飽和化合物との共重合体（但し、2個以上のエポキシ基を有する共重合体を除く。）（以下、「カルボン酸無水物基含有共重合体」という。）等を挙げることができる。

前記多価カルボン酸としては、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、

20 1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸の如き脂肪族多価カルボン酸；ヘキサヒドロフタル酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸の如き脂環族多価カルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、1, 2, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸

25 の如き芳香族多価カルボン酸等を挙げることができる。

これらの多価カルボン酸のうち、硬化性樹脂組成物の反応性、形成される保護膜の耐熱性等の観点から、芳香族多価カルボン酸類が好ましい。

前記多価カルボン酸無水物としては、例えば、無水イタコン酸、無水コハク酸、

無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸の如き脂肪族ジカルボン酸無水物；1，2，3，4－ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物の如き脂環族多価カルボン酸二無水物；無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸の如き芳香族多価カルボン酸無水物；エチレングリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテート等のエステル基含有酸無水物類等を挙げることができる。

これらの多価カルボン酸無水物のうち、芳香族多価カルボン酸無水物が好ましく、特に、無水トリメリット酸が耐熱性の高い保護膜が得られる点で好ましい。

カルボン酸無水物基含有共重合体において、不飽和多価カルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、シス－1，2，3，4－テトラヒドロフタル酸無水物等を挙げることができる。これらの不飽和多価カルボン酸無水物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、他のオレフィン系不飽和化合物としては、例えば、スチレン、p－メチルスチレン、p－メトキシスチレン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n－プロピル、(メタ)アクリル酸i－プロピル、(メタ)アクリル酸n－ブチル、(メタ)アクリル酸t－ブチル、(メタ)アクリル酸2－メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、N－フェニルマレイミド、N－シクロヘキシルマレイミド等を挙げることができる。これらの他のオレフィン系不飽和化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

カルボン酸無水物基含有共重合体の好ましい具体例としては、無水マレイン酸／スチレン共重合体、無水シトラコン酸／メタクリル酸ジシクロペンタニル共重合体等を挙げることができる。

カルボン酸無水物基含有共重合体中の不飽和多価カルボン酸無水物の共重合割合は、好ましくは1～80重量部、より好ましくは10～60重量部である。こ

のような共重合割合の共重合体を使用することにより、平坦化能に優れた保護膜を得ることができる。

カルボン酸無水物基含有共重合体のMwは、好ましくは500～50,000、より好ましくは500～10,000である。このような分子量範囲の共重合体

- 5 を使用することにより、平坦化能に優れた保護膜を得ることができる。

前記硬化剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

さらに、本発明においては、(A)成分が共重合体(A3)である1液型硬化性樹脂組成物(α)からなる第一成分と、硬化剤を含有する第二成分とを組み合わせ、2液型硬化性樹脂組成物(β)とすることができる。

10 －(D)酸発生剤－

1液型硬化性樹脂組成物(α 2)における放射線の照射および／または加熱により酸を発生する化合物(以下、「酸発生剤」という。)のうち、放射線の照射により酸を発生するものを「感放射線酸発生剤」といい、加熱により酸を発生するものを「感熱酸発生剤」という。

- 15 感放射線酸発生剤としては、例えば、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールホスホニウム塩等を挙げることができ、これらは何れも好ましく使用することができる。

- また、感熱酸発生剤としては、例えば、スルホニウム塩(但し、前記トリアリールスルホニウム塩類を除く。)、ベンゾチアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホス
20 ホニウム塩(但し、前記ジアリールホスホニウム塩を除く。)等を挙げることができ、これらのうち、スルホニウム塩、ベンゾチアゾニウム塩が好ましい。

- 感放射線酸発生剤のうち、前記ジアリールヨードニウム塩としては、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、
25 ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、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-トルエンスルホネート、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-トルエンスルホネート、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-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

10 これらのジアリールヨードニウム塩のうち、特に、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロボスホネートが好ましい。

また、前記トリアリールスルホニウム塩としては、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ボスホネート、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ネート、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-トルエンスルホネート、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ボスホネート、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-トルエンスルホネート、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ボスホネート、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-トルエンスルホネート等を挙げることができる。

これらのトリアリールスルホニウム塩のうち、特に、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートが好ましい。

また、前記ジアリールホスホニウム塩としては、例えば、(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。

感放射線酸発生剤の市販品のうち、ジアリールヨードニウム塩としては、例えば、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990（以上、ユニオンカーバイド社製）；MPI-103、BBI-103（以上、みどり化学（株）製）等を挙げることができる。

10 また、トリアリールスルホニウム塩としては、例えば、アデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-151、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-171（以上、旭電化工業（株）製）；CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064（以上、日本曹達（株）製）；DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103（以上、みどり化学（株）製）；CD-1010、CD-1011、CD-1012（以上、サートマー社製）等を挙げることができる。

また、ジアリールホスホニウム塩としては、例えば、イルガキュアー261（チバススペシャルティケミカルズ（株）製）；PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T（以上、日本化薬（株）製）等を挙げることができる。

これらの市販品のうち、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-171、CD-1012、MPI-103等が、得られる保護膜が高い表面硬度を有する点で好ましい。

25 前記感放射線酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

次に、感熱酸発生剤のうち、スルホニウム塩としては、例えば、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
 ルー 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、ジメチルルー 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、ジメチルルー 4-（ベンゾイルオキシ）フェニ
 5 ルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、ジメチルルー 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等のアルキルスルホ
 ニウム塩；

ベンジルルー 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、ベンジルルー 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
 10 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、ベンジルルー 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、ベンジルルー 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、ベンジルルー 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
 15 キシベンジルルー 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
 フェート等のベンジルスルホニウム塩；

ジベンジルルー 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、ジベンジルルー 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、ジベンジルルー 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
 20 チモネート、ジベンジルルー 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、ジベンジルルー 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、ジベンジルルー 3-メチル-4-ヒドロキシ-5-
 t-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、ベンジルルー 4-
 メトキシベンジルルー 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
 25 フェート等のジベンジルスルホニウム塩；

4-クロロベンジルルー 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-ニトロベンジルルー 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-クロロベンジルルー 4-ヒドロキシフ

- エ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-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、2-クロロベンジル-3-クロロ-4-ヒ
5 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等の置換ベ
ンジルスルホニウム塩
等を挙げることができる。

- これらのスルホニウム塩のうち、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
10 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、ジベンジル-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等が好ましい。

- また、前記ベンゾチアゾニウム塩としては、例えば、3-ベンジルベンゾチア
15 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-(4-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
20 ンチモネート等のベンジルベンゾチアゾニウム塩等を挙げることができる。これ
らのベンゾチアゾニウム塩のうち、特に、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が好ましい。

- 感熱酸発生剤の市販品のうち、アルキルスルホニウム塩としては、例えば、ア
デカオプトンCP-66、アデカオプトンCP-77（以上、旭電化工業（株）
25 製）等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は、例えば、SI-60、SI-80、
SI-100、SI-110、SI-145、SI-150、SI-80L、S
I-100L、SI-110L（以上、三新化学工業（株）製）等を挙げるこ

ができる。

これらの市販品のうち、S I - 8 0、S I - 1 0 0、S I - 1 1 0 等が、得られる保護膜が高い表面硬度を有する点で好ましい。

前記感熱酸発生剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

5 ー硬化性樹脂組成物の実施の形態ー

本発明の各硬化性樹脂組成物の好ましい実施の形態をより具体的に示すと、下記(I)～(IV)のものを挙げることができる。

- (I) 重合体(A)(好ましくは共重合体(A 1)、共重合体(A 2)および共重合体(A 3)の群の少なくとも1種)と、(B)カチオン重合性化合物を含有し、
10 場合により下記する任意添加成分をさらに含有し、重合体(A) 1 0 0 重量部に対して、カチオン重合性化合物の使用量が、3～1 0 0 重量部、さらに好ましくは5～5 0 重量部である1液型硬化性樹脂組成物(α)。

- この1液型硬化性樹脂組成物(α)においては、カチオン重合性化合物の使用量を前記範囲とすることにより、十分な表面硬度を有する保護膜を得ることが
15 できる。この1液型硬化性樹脂組成物(α)は、特に長期保存安定性に優れている。

- (II) 共重合体(A 3)と、(B)カチオン重合性化合物と、(C)硬化剤とを含有し、場合により下記する任意添加成分をさらに含有し、(A)重合体1 0 0 重量部に対して、カチオン重合性化合物の使用量が、3～1 0 0 重量部、さらに好ましくは5～5 0 重量部であり、硬化剤の使用量が、2 0～6 0 重量部、さら
20 に好ましくは2 0～5 0 重量部である(1液型硬化性樹脂組成物(α 1)という。))。

この1液型硬化性樹脂組成物(α 1)においては、硬化剤の使用量を前記範囲とすることにより、良好な硬化特性を示すとともに、保護膜の諸特性を損なうことがない。

- 25 なお、この1液型硬化性樹脂組成物(α 1)は、好ましくは調製後2 4時間以内に使用に供される。

(III) (1)共重合体(A 3)と、(B)カチオン重合性化合物等とを含有する第一成分と、(2)硬化剤を含有する第二成分との組み合わせからなり、第一成

分および／または第二成分が場合により、下記する任意添加成分をさらに含有し、
(A) 重合体 100 重量部に対して、カチオン重合性化合物の使用量が、3～100 重量部、さらに好ましくは5～50 重量部であり、硬化剤の使用量が、20～60 重量部、さらに好ましくは20～50 重量部である2液型硬化性樹脂組成物 (β)

この2液型硬化性樹脂組成物 (β) において、硬化剤の使用量を前記範囲とすることにより、良好な硬化特性を示すとともに、保護膜の諸特性を損なうことがない。

なお、この2液型硬化性樹脂組成物 (β) は、好ましくは、第一成分と第二成分との混合後24時間以内に使用に供される。

(II) の1液型硬化性樹脂組成物 (α1) および (III) の2液型硬化性樹脂組成物 (β) を調製する際、硬化剤は通常、適当な溶媒に溶解した溶液として使用される。該溶液中の硬化剤の濃度は、好ましくは5～50 重量%、より好ましくは10～40 重量%である。ここで使用される溶媒としては、共重合体 (A1)、共重合体 (A2-1) および共重合体 (A3) の合成に使用される溶媒として例示したものと同様の溶媒を使用できる。

(IV) 共重合体 (A1) および重合体 (A2) (好ましくは共重合体 (A2-1)) の群の少なくとも1種と、(B) カチオン重合性化合物と、(D) 酸発生剤とを含有し、場合により下記する任意添加成分をさらに含有し、共重合体 (A1) および重合体 (A2) の合計100 重量部に対して、カチオン重合性化合物の使用量が、3～100 重量部、さらに好ましくは5～50 重量部であり、酸発生剤の使用量が、20 重量部以下、さらに好ましくは0.05～20 重量部、特に好ましくは0.1～10 重量部である1液型硬化性樹脂組成物 (α2)。

この1液型硬化性樹脂組成物 (α2) において、酸発生剤を前記範囲で使用するにより、良好な硬化特性を示すとともに、保護膜の諸特性を損なうことがない。

これらの1液型硬化性樹脂組成物 (α)、1液型硬化性樹脂組成物 (α1)、1液型硬化性樹脂組成物 (α2) および2液型硬化性樹脂組成物 (β) は、それら

から形成される保護膜が、所要の透明性、耐熱性、表面硬度、密着性を満たすとともに、加熱下でも耐荷重性に優れ、また下地基板上に形成されたカラーフィルターの段差を平坦化する性能に優れている。

ー任意添加成分ー

- 5 本発明の各硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で、前記以外の任意添加成分、例えば、界面活性剤、接着助剤等を配合することができる。

前記界面活性剤は、組成物の塗布性を向上するために添加される。

- 10 このような界面活性剤としては、好ましくは、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤や、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリールエーテル、ポリオキシエチレンジアルキルエステル等のノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。

- 15 前記ポリオキシエチレンアルキルエーテルとしては、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を挙げることができ、前記ポリオキシエチレンアリールエーテルとしては、例えば、ポリオキシエチレンn-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンn-ノニルフェニルエーテル等を挙げることができる。
前記ポリオキシエチレンジアルキルエステルとしては、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を挙げることができる。

- 20 界面活性剤の市販品のうち、フッ素系界面活性剤としては、例えば、BM-1000、BM-1100（以上、BM CHIMID社製）；メガファックF142D、メガファックF172、メガファックF173、メガファックF183（以上、大日本インキ化学工業（株）製）；フロラードFC-135、フロラードFC-170C、フロラードFC-430、フロラードFC-431（以上、住友スリーエム（株）製）；サーフロンS-112、サーフロンS-113、サーフロンS-131、サーフロンS-141、サーフロンS-145、サーフロンS-382、サーフロンSC-101、サーフロンSC-102、サーフロンSC-103、サーフロンSC-104、サーフロンSC-105、サーフロンSC-1

06 (以上、旭硝子(株)製)等を挙げることができる。

また、シリコーン系界面活性剤としては、例えば、SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190 (以上、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製); KP341 (信越化学工業(株)製); エフトップDF301、エフトップDF303、エフトップDF352 (以上、新秋田化成(株)製)等を挙げることができる。

さらに、界面活性剤の他の市販品としては、(メタ)アクリル酸系共重合体であるポリフローNo. 57やポリフローNo. 90 (以上、共栄社化学(株)製)等を挙げることができる。

10 界面活性剤の配合量は、重合体(A) 100重量部に対して、好ましくは5重量部以下、さらに好ましくは2重量部以下である。界面活性剤の配合量が5重量部を越えると、塗膜の膜荒れが生じやすくなる傾向がある。

また、前記接着助剤は、形成される保護膜と基板等との密着性を向上させるために添加される。

15 このような接着助剤としては、例えば、カルボキシル基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性基を有するシランカップリング剤が好ましい。

接着助剤の具体例としては、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 -イソシアネ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、 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等を挙げることができる。

接着助剤の配合量は、(A)重合体100重量部に対して、好ましくは30重量部以下、さらに好ましくは25重量部以下である。接着助剤の配合量が30重量部を越えると、得られる保護膜の耐熱性が不十分となるおそれがある。

硬化性樹脂組成物の調製

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、前記共重合体（A 1）、共重合体（A 2）および共重合体（A 3）を製造するために使用できる溶媒として例示したものと同様のものを挙げることができる。

- 5 このような溶媒のうち、各成分の溶解性、各成分との反応性、塗膜形成のし易さ等の点から、例えばアルコール、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、エステルおよびジエチレングリコールが好ましく用いられる。これらのうち、例えばベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニル-1-プロパノール、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、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、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メチルエーテルアセテート、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が特に好ましく使用できる。
- 10 さらに前記溶媒とともに膜厚の面内均一性を高めるため、高沸点溶媒を併用することもできる。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、ベンジリエチルエーテル、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。これらのうち、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミドが好ましい。
- 20 本発明の感放射性樹脂組成物の溶媒として、高沸点溶媒を併用する場合、その使用量は、溶媒全量に対して、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下とすることができる。高沸点溶媒の使用量がこの使用量を越えると、塗膜の膜厚均一性、感度および残膜率が低下
- 25

する場合がある。

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。

- 5 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。

保護膜の形成方法

- 次に、本発明の各硬化性樹脂組成物を用いて本発明の保護膜を形成する方法について説明する。

- 1 1液型硬化性樹脂組成物（ α ）、1液型硬化性樹脂組成物（ $\alpha 1$ ）および（D）酸発生剤として感熱酸発生剤を用いた1液型硬化性樹脂組成物（ $\alpha 2$ ）の場合、組成物溶液を基板上に塗布し、プレバークして溶媒を除去することにより被膜を形成したのち、加熱処理をすることにより、目的とする保護膜を形成することが
- 15 できる。

- また、2液型硬化性樹脂組成物（ β ）は、その使用に際して、第一成分および第二成分を混合して組成物溶液を調製したのち、好ましくは調製後24時間以内に、該組成物溶液を基板上に塗布し、プレバークして溶媒を除去することにより被膜を形成したのち、加熱処理をすることにより、目的とする保護膜を形成することが
- 20 できる。

保護膜を形成する基板としては、例えば、ガラス、石英、シリコン、透明樹脂等からなるものを使用することができる。

- 前記透明樹脂としては、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、環状
- 25 オレフィンの開環重合体やその水素添加物等を挙げることができる。

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、特にスピスコーター、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。

前記プレバークの条件は、各成分の種類や配合割合などによっても異なるが、好ましくは70～90℃で1～15分間程度である。

- 被膜形成後の加熱処理は、ホットプレートや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。

加熱処理時の処理温度は、150～250℃程度が好ましく、また処理時間は、加熱装置としてホットプレートを使用する場合5～30分間程度、オープンを使用する場合30～90分間程度が好ましい。

- また、(D) 酸発生剤として感放射線酸発生剤を用いた1液型硬化性樹脂組成物
- 10 (α2) の場合、組成物溶液を基板上に塗布し、プレバークして溶媒を除去することにより被膜を形成したのち、放射線照射処理（露光処理）を行い、その後必要に応じて加熱処理することにより、目的とする保護膜を形成することができる。

この場合、基板としては前記と同様のものを用いることができ、また塗膜の形成方法は前記と同様にして実施することができる。

- 15 露光処理に使用される放射線としては、例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を採用することができるが、波長190～450 nmの光を含む紫外線が好ましい。

露光量は、好ましくは100～20,000 J/m²、より好ましくは150～10,000 J/m² である。

- 20 露光処理後の加熱処理時の処理温度は、150～250℃程度が好ましく、また処理時間は、加熱装置としてホットプレートを使用する場合5～30分間程度、オープンを使用する場合30～90分間程度が好ましい。

- このようにして形成された保護膜の膜厚は、好ましくは0.1～8 μm、より好ましくは0.1～6 μm、さらに好ましくは0.1～4 μmである。但し、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、前記膜厚は、
- 25 カラーフィルタの最上部からの厚さを意味する。

本発明の保護膜は、所要の透明性、耐熱性、表面硬度、密着性などを満たすとともに、加熱下でも耐荷重性に優れ、焼成時の昇華物発生が低減されており、ま

た下地基板上に形成されたカラーフィルターの段差を平坦化する性能に優れており、特に、光デバイス用保護膜として好適である。

実施例

- 5 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。

＜ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる共重合体の分子量の測定＞

装置：GPC-101（昭和電工（株）製）

カラム：GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803

- 10 およびGPC-KF-804を結合

移動相：リン酸0.5重量%を含むテトラヒドロフラン。

共重合体（A）の合成

合成例1

- 15 冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、アゾイソブチロニトリル1重量部、クミルジチオベンゾエート4重量部、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル50重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル80重量部およびスチレン20重量部を仕込んで窒素置換したのち、ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を60℃に上昇させ、この温度を24時間保持したのち、アゾイソブチロニトリル3重量部を追加し60℃でさらに4時間攪拌を実施、ジエチレングリ
- 20 コールエチルメチルエーテル200重量部を追加し共重合体（A-1）の溶液を得た。共重合体（A-1）のポリスチレン換算重量平均分子量（ M_w ）は10,000、分子量分布（ M_w/M_n ）は1.3、残留モノマーは1.7重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、29.7重量%であった。

合成例2

- 25 冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、アゾイソブチロニトリル1重量部、クミルジチオベンゾエート4重量部、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル50重量部を仕込んだ。引き続きメタクリル酸グリシジル50重量部およびトリシクロデカニルメタクリレート20重量部、メタクリル酸30重量部を仕込

み窒素置換したのち、ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を60℃に上昇させ、この温度を24時間保持したのち、アゾイソブチロニトリル3重量部を追加し60℃でさらに4時間攪拌を実施、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を追加し共重合体(A-2)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-2)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は11,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.4、残留モノマーは1.3重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、29.0重量%であった。

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)1重量部、クミルジチオベンゾエート4重量部、およびジエチレングリコールエチルメチルエーテル50重量部を仕込んだ。引き続きスチレン30重量部、テトラヒドロピラニルメタクリレート20重量部、およびメタクリル酸グリシジル50部を仕込んで窒素置換したのち、ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温度を60℃に上昇させ、この温度を24時間保持したのち、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)3重量部を追加し60℃でさらに4時間攪拌を実施、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を追加し共重合体(A-3)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-3)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は12,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.4、残留モノマーは1.8重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、29.8重量%であった。

合成例4

合成例1において、クミルジチオベンゾエートに代わってS-シアノメチル-S-ドデシルトリチオカルボネートを使用した以外は合成例1に従い共重合体(A-4)の溶液を得た。共重合体(A-4)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は8,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.2、残留モノマーは1.5重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、30.1重量%であった。

合成例5

合成例2において、クミルジチオベンゾエートに代わってピラゾール-1-ジ

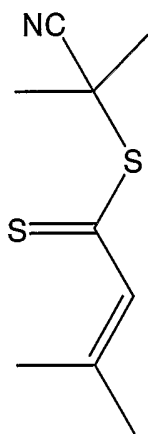
チオカルボン酸フェニルーメチルエステルを使用した以外は合成例 2 に従い、共重合体 (A-5) を含む重合体溶液を得た。共重合体 (A-5) のポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) は 12,000、分子量分布 (M_w/M_n) は 1.3、残留モノマーは 1.4 重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、29.

5 2 重量%であった。

合成例 6

合成例 1 において、クミルジチオベンゾエートに代わって下記ジチオエステルを使用した以外は合成例 1 に従い、共重合体 (A-6) を含む重合体溶液を得た。

共重合体 (A-6) のポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) は 12,000、
 10 分子量分布 (M_w/M_n) は 1.3、残留モノマーは 1.4 重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、29.2 重量%であった。

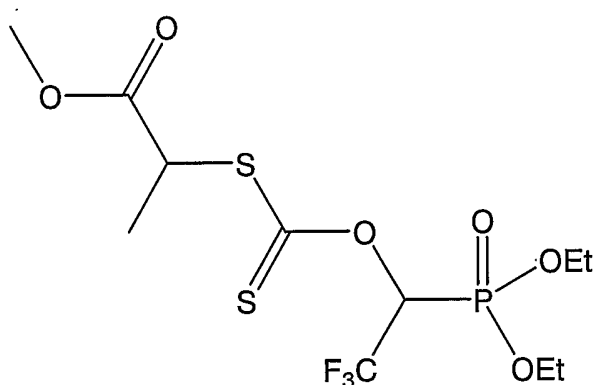


15 合成例 7

合成例 2 において、クミルジチオベンゾエートに代わって下記キサンテートを
 使用した以外は合成例 2 に従い、共重合体 (A-7) を含む重合体溶液を得た。

共重合体 (A-7) のポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) は 10,500、
 分子量分布 (M_w/M_n) は 1.2、残留モノマーは 1.3 重量%であった。重

20 合体溶液の固形分濃度は、29.5 重量%であった。



比較合成例 1

- 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 重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル 2
0 0 重量部を仕込み、引き続きスチレン 5 0 重量部およびメタクリル酸グリシジ
ル 5 0 重量部を仕込んで窒素置換したのち、ゆるやかに攪拌して、反応溶液の温
度を 7 0℃に上昇させ、この温度を保持して 5 時間重合することにより、共重合
10 体 (a-1) を含む重合体溶液を得た。共重合体 (a-1) のポリスチレン換算
重量平均分子量 (Mw) は 2 0, 0 0 0、分子量分布 (Mw/Mn) は 2. 4、
残留モノマーは 7. 1 重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、3 2. 9 重
量%であった。

以下の実施例および比較例において「部」は「重量部」を意味する。

15 実施例 1 (2 液型硬化性樹脂組成物 (β) の評価)

- (A) 成分として合成例 1 で得た共重合体 (A-1) を含む溶液 (共重合体 (A-1) 1 0 0 部に相当する量) と、(B) 成分としてビスフェノール A ノボラック
型エポキシ樹脂「エピコート 1 5 7 S 6 5」(商品名、油化シェルエポキシ (株)
製) 1 0 部、接着助剤として γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1 5
20 部、および界面活性剤として SH-2 8 P A (東レ・ダウコーニング・シリコー
ン (株) 製) 0. 1 部を混合し、さらに固形分濃度が 2 0 重量%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のち、孔径 0. 5
μm のミリポアフィルタでろ過して、第一成分の溶液を調製した。

次いで、この第一成分の溶液に、(C)成分として無水トリメリット酸35部をジエチレングリコールメチルエチルエーテル65部に溶解した第二成分を加えて、組成物溶液を調製した。

得られた組成物溶液について、下記の要領で基板上に保護膜を形成して評価した。評価結果を表1に示す。

－保護膜の形成－

組成物溶液をスピナーを用いて、SiO₂ディップガラス基板上に塗布したのち、ホットプレート上で80℃にて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、基板上に膜厚2.0μmの保護膜を形成した。

－保護膜の評価－

透明性の評価：

保護膜を形成した基板について、分光光度計150-20型ダブルビーム（日立製作所（株）製）を用いて、波長範囲400～800nmにおける透過率（％）を測定し、その最小値により評価した。この値が95％以上のとき、保護膜の透明性は良好といえる。

耐熱寸法安定性の評価：

保護膜を形成した基板について、オープン中で250℃にて1時間加熱し、加熱前後の膜厚を測定して、下記式により算出した値により評価した。この値が95％以上のとき、耐熱寸法安定性は良好といえる。

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

耐熱変色性の評価：

保護膜を形成した基板について、オープン中で250℃にて1時間加熱し、加熱前後の波長範囲400～800nmにおける透過率を測定し、その最小値を用いて下記式により算出した値により評価した。この値が5％以下のとき、耐熱変色性は良好といえる。

耐熱変色性（％）

$$= (\text{加熱前の透過率の最小値}) - (\text{加熱後の透過率の最小値})$$

表面硬度の評価：

保護膜を形成した基板について、J I S K-5400-1990の8.4.1鉛筆引っかき試験を行って評価した。この値が4Hまたはそれより硬いとき、表面硬度は良好といえる。

5 ダイナミック微小硬度の評価：

保護膜を形成した基板について、島津ダイナミック微小硬度計DUH-201（（株）島津製作所製）を用い、稜角115°三角圧子（ヘルコビッチ型）の押し込み試験により、荷重0.1gf、速度0.0145gf/秒、保持時間5秒の条件で、温度を23℃および140℃として評価した。

10 密着性の評価：

保護膜を形成した基板について、プレッシャークッカー試験（温度120℃、湿度100%、測定24時間）を行ったのち、J I S K-5400-1990の8.5.3付着性基盤目テープ法により、SiO₂ディップガラス基板に対する密着性（表1では、「SiO₂」と表記）を評価した。

15 また、SiO₂ディップガラス基板の代わりにCr基板を用いた以外は、前記と同様にして、膜厚2.0μmの保護膜を形成し、Cr基板に対する密着性（表1では、「Cr」と表記）を評価した。

表1中の数値は、基盤目100個中残った基盤目の数である。

平坦化能の評価：

20 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」あるいは「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℃にて150秒間プレバークして、塗膜を形成した。その後、露光機Canon PLA501F（キヤノン（株）製）を用いて、所定のパターンマスクを介し、g
25 /h/i線（波長436nm、405nmおよび365nmの強度比=2.7：2.5：4.8）を、i線換算で2,000J/m²の露光量にて露光したのち、0.05%水酸化カリウム水溶液を用いて現像して、超純水で60秒間洗浄し、さらにオープン中で230℃にて30分間加熱処理することにより、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 $100\mu\text{m}$ ）を形成した。

次いで、このカラーフィルタを形成した基板の表面凹凸を、表面粗さ計 α -ステップ（テンコールジャパン（株）製）を用い、測定長 $2,000\mu\text{m}$ 、測定
5 範囲 $2,000\mu\text{m}$ 角、測定点数 $n=5$ とし、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 $n=5$ （合計の n 数 $=10$ ）で測定したところ、 $1.0\mu\text{m}$ であった。

また、前記と同様にしてカラーフィルタを形成した基板上に、前記と同様に
10 して調製した組成物溶液をスピナーを用いて塗布したのち、ホットプレート上で 80°C にて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°C にて60分間加熱処理することにより、カラーフィルタ上に、カラーフィルタの上面からの膜厚が $2.0\mu\text{m}$ の保護膜を形成した。

次いで、このカラーフィルタ上に保護膜を有する基板について、保護膜表面
15 の凹凸を、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）を用い、測定長 $2,000\mu\text{m}$ 、測定範囲 $2,000\mu\text{m}$ 角、測定点数 $n=5$ とし、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 $n=5$ （合計の n 数は 10 ）で測定し、各測定毎の最高部と最底部の高低差（ nm ）を
20 10 回測定して、その平均値により評価した。この値が 300nm 以下のとき、平坦化能は良好といえる。

昇華物の評価：

シリコン基板上に、スピナーを用いて、前記組成物溶液を塗布した後、 90°C にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚 $3.0\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。
25 このシリコン基板をクリーンオープン内にて 220°C で1時間加熱して硬化膜を得た。得られた硬化膜の上方に1センチ間隔を空けて冷却用ベアシリコンウエハを装着して、ホットプレート上にて 230°C で1時間加温処理を行った。冷却用ベアシリコンウエハを交換せずに、上記硬化膜を別途形成したシリコン基板を2

0枚連続で処理したのち、ベアシリコンに付着している昇華物の有無を目視で検証した。昇華物が確認されなかったとき昇華物評価は良好といえる。評価結果を表1に示す。

実施例2～4（2液型硬化性樹脂組成物（ β ）の評価）

- 5 表1に示す各成分を用いた以外は実施例1と同様にして、第一成分の溶液および第二成分の溶液を調製して、組成物溶液を調製した。

得られた各組成物溶液について、実施例1と同様にして基板上に保護膜を形成して評価した。評価結果を表1に示す。

比較例1

- 10 表1に示す各成分を用いた以外は実施例1と同様にして、組成物溶液を調製した。

得られた各組成物溶液について、実施例1と同様にして基板上に保護膜を形成して評価した。評価結果を表2に示す。

表 1

		実施例				比較例	
		1	2	3	4	1	
共重合体(部)	A-1	100	100	—	—	—	
	A-2	—	—	100	100	—	
	a-1	—	—	—	—	100	
(B)成分(部)	B-1	10	10	—	—	10	
	B-2	—	—	15	15	—	
溶媒		S-1	S-2	S-1	S-2	S-1	
固形分濃度(重量%)		20	20	20	20	20	
(C)成分(部)	C-1	35	35	35	35	35	
組成物の外観		無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	
評価結果	透明性(%)		99	99	99	99	97
	耐熱性寸法安定性(%)		99	99	99	99	98
	耐熱変色性(%)		3	3	3	3	3
	鉛筆硬度		6H	6H	6H	6H	5H
	ダイナミック微小硬度	23℃	29	29	29	29	28
		140℃	25	25	25	25	24
	密着性	SiO ₂	100	100	100	100	100
		Cr	100	100	100	100	100
	平坦化能(nm)		200	200	200	200	200
昇華物		無し	無し	無し	無し	有り	

実施例 5 (1 液型硬化性樹脂組成物 (α) の評価)

- (A) 成分として前記合成例 1 で得た共重合体 (A-1) を含む溶液 (共重合体 (A-1) 100 部に相当する量) と、(B) 成分としてビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂 (商品名: エピコート 157S65、油化シェルエポキシ (株) 製) 10 部、(D) 成分としてベンジルー 2-メチルー 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 1 部、接着助剤として γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 15 部、および界面活性剤として SH-28PA (東レ・ダウコーニング・シリコーン (株) 製) 0.1 部を混合し、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のち、孔径 0.5 μm のミリポアフィルタでろ過して、

組成物溶液を調製した。この組成物溶液の外観は、無色透明であった。

得られた組成物溶液について、下記の要領で基板上に保護膜を形成して、実施例 1 と同様にして評価した。評価結果を表 2 に示す。

－保護膜の形成－

- 5 前記組成物溶液をスピナーを用いて、 SiO_2 ディップガラス基板上に塗布したのち、ホットプレート上で 80°C にて 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°C にて 60 分間加熱処理して、基板上に膜厚 $2.0\ \mu\text{m}$ の保護膜を形成した。

- また、実施例 1 に記載の方法と同様にしてカラーフィルターを形成した基板上
10 に、前記と同様にして保護膜を形成した。

実施例 6 ～ 12（1 液型硬化性樹脂組成物（ α ）の評価）

表 2 に示す各成分を用いた以外は、実施例 5 と同様にして組成物溶液を調製した。

- 得られた各組成物溶液について、実施例 5 と同様にして基板上に保護膜を形成
15 して、実施例 1 と同様にして評価した。評価結果を表 2 に示す。

表1、2 中の(B)成分、(C)成分、(D)成分および溶媒は、それぞれ下記のとおりである。

B-1 : ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂 (商品名 : エピコート157S65、油化シェルエポキシ (株) 製)

- 5 B-2 : ビスフェノールA型エポキシ樹脂 (商品名 : エピコート828、油化シェルエポキシ (株) 製)

C-1 : 無水トリメリット酸

D-1 : 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

- 10 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

- 15 本発明によると、保護膜として従来から要求される諸特性、具体的には、透明性、耐熱性、表面硬度、密着性を満たすとともに、加熱下でも耐荷重性に優れかつ昇華物が少なく、また下地基板上に形成されたカラーフィルターの段差を平坦化する性能に優れた光デバイス用保護膜を形成しうる硬化性樹脂組成物を得ることができる。

請 求 の 範 囲

1. (A) 2個以上のエポキシ基を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) とポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が1.7以下である重合体および (B) (A) 成分とは異なるカチオン重合性化合物を含有することを特徴とする硬化性樹脂組成物。
- 5
- 10 2. (A) 成分が (A1) (a) エポキシ基含有重合性不飽和化合物と (b1) 重合性不飽和カルボン酸および/または重合性不飽和多価カルボン酸無水物と (b2) (a) 成分および (b1) 成分以外の重合性不飽和化合物との共重合体である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- 15 3. (A) 成分が (A2) 分子中に、2個以上のエポキシ基と、アセタール構造、ケタール構造および α -ブトキシカルボニル構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造とを含有する重合体である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- 20 4. (A2) 成分が (A2-1) (a) エポキシ基含有重合性不飽和化合物と、(b3) アセタール構造、ケタール構造および α -ブトキシカルボニル構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造を含有する重合性不飽和化合物と、(b4) (a) 成分および (b3) 成分以外の重合性不飽和化合物との共重合体である請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。
- 25 5. (A) 成分がチオカルボニルチオ化合物を制御剤として用いたりビングラジカル重合により得られた (共) 重合体である、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

6. (A)成分が(A3)(a)エポキシ基含有重合性不飽和化合物と、(b5)該(a)成分以外の重合性不飽和化合物との共重合体であって、分子中にカルボキシ基、カルボン酸無水物基、アセタール構造、ケタール構造およびt-ブトキシカルボニル構造のいずれをも持たない共重合体である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。

7. (C)硬化剤をさらに含有する、請求項6に記載の硬化性樹脂組成物。

10 8. (1)請求項6に記載の硬化性樹脂組成物からなる第一成分と、(2)硬化剤を含有する第二成分との組み合わせからなる2液型硬化性樹脂組成物。

9. 請求項2に記載の(A1)成分および請求項3に記載の(A2)成分よりなる群から選ばれる少なくとも1種、(B)(A1)成分および(A2)成分と異なるカチオン重合性化合物および(D)放射線の照射および/または加熱により酸を発生する化合物を含有する硬化性樹脂組成物。

10. 請求項1～7および請求項9のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物または請求項8に記載の2液型硬化性樹脂組成物から形成された保護膜。

20

11. 基板上に、請求項1～7のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物または請求項8に記載の2液型硬化性樹脂組成物を用いて被膜を形成し、次いで加熱処理することを特徴とする保護膜の形成方法。

25 12. 基板上に、請求項9に記載の硬化性樹脂組成物を用いて被膜を形成し、次いで放射線の照射処理および/または加熱処理することを特徴とする保護膜の形成方法。

補正書の請求の範囲

[2005年8月9日 (09. 08. 05) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1は補正された；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) (A) 2個以上のエポキシ基を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) とポリスチレン換算数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が1.7以下である重合体
5 および (B) (A) 成分とは異なるカチオン重合性化合物を含有しそして保護膜形成用であることを特徴とする硬化性樹脂組成物。
2. (A) 成分が (A1) (a) エポキシ基含有重合性不飽和化合物と (b1)
10 重合性不飽和カルボン酸および／または重合性不飽和多価カルボン酸無水物と (b2) (a) 成分および (b1) 成分以外の重合性不飽和化合物との共重合体である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
3. (A) 成分が (A2) 分子中に、2個以上のエポキシ基と、アセタール構
15 造、ケタール構造およびｔ-ブトキシカルボニル構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造とを含有する重合体である請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
4. (A2) 成分が (A2-1) (a) エポキシ基含有重合性不飽和化合物と、
20 (b3) アセタール構造、ケタール構造およびｔ-ブトキシカルボニル構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種の構造を含有する重合性不飽和化合物と、(b4) (a) 成分および (b3) 成分以外の重合性不飽和化合物との共重合体である請求項3に記載の硬化性樹脂組成物。
- 25 5. (A) 成分がチオカルボニルチオ化合物を制御剤として用いたりビングラジカル重合により得られた (共) 重合体である、請求項1～4のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003076

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G59/20, H01L23/29, 23/31

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)

Int.Cl.⁷ C08G59/00-59/72, H01L23/29, 23/31

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-302532 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 18 October, 2002 (18.10.02), Full text (Family: none)	1-5, 9-12
Y	JP 2000-290348 A (Toa Gosei Co., Ltd.), 17 October, 2000 (17.10.00), Full text (Family: none)	1, 3-12
Y	WO 2003/037945 A1 (Kaneka Corp.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1, 3-12

☒ 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

24 May, 2005 (24.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003076

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 2004-107447 A (Kaneka Corp.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 7-33855 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 03 February, 1995 (03.02.95), Full text (Family: none)	1-12
A	JP 8-262709 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 11 October, 1996 (11.10.96), Full text (Family: none)	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G59/20, H01L23/29, 23/31

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.⁷ C08G59/00-59/72, H01L23/29, 23/31

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X	J P 2002-302532 A (日本合成化学工業株式会社) 2002. 10. 18, 全文 (ファミリー無し)	1-5, 9-12
Y	J P 2000-290348 A (東亜合成株式会社) 2000. 10. 17, 全文 (ファミリー無し)	1, 3-12
Y	WO 2003/037945 A1 (株式会社カネカ) 2003. 05. 08, 全文 (ファミリー無し)	1, 3-12

☒ 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

24. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

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)

加賀 直人

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9843

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-107447 A (鐘淵化学工業株式会社) 2004.04.08, 全文 (ファミリー無し)	1-12
A	JP 7-33855 A (日本合成ゴム株式会社) 1995.02.03, 全文 (ファミリー無し)	1-12
A	JP 8-262709 A (日本合成ゴム株式会社) 1996.10.11, 全文 (ファミリー無し)	1-12