

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/133617 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/023 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058307
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 29 日(29.03.2012)
- (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 2011-074673 2011 年 3 月 30 日(30.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 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): 田口 和典 (TAGUCHI, Kazunori) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 2 号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: とこしえ特許業務法人 (TOKOSHIE PATENT FIRM); 〒1600023 東京都新宿区西新宿 7 丁目 2 番 2 7 号 西新宿 K N ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR ELEMENT SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 樹脂組成物および半導体素子基板

(57) Abstract: Provided is a resin composition comprising a binder resin (A), a silane-modified resin (B), and a compound (C) having an acidic group or a thermally latent acidic group, the resin composition being characterized in that the proportion of the silane-modified resin (B) and the compound (C) having an acidic group or a thermally latent acidic group, when expressed as "silane-modified resin (B)/compound (C) having an acidic group or a thermally latent acidic group," ranges from 0.5 to 20.

(57) 要約: バインダー樹脂 (A)、シラン変性樹脂 (B)、及び酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C) を含有してなる樹脂組成物であって、前記シラン変性樹脂 (B) と、前記酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C) との比率が、重量比で、「シラン変性樹脂 (B) / 酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C)」 = 0.5 ~ 20 であることを特徴とする樹脂組成物を提供する。



WO 2012/133617 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物および半導体素子基板

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物およびこの樹脂組成物からなる樹脂膜を備える半導体素子基板に係り、さらに詳しくは、優れた保存安定性を有し、かつ、現像によるパターン形成性及び透明性に優れた樹脂膜を与えることができる樹脂組成物、およびこの樹脂組成物からなる樹脂膜を備える半導体素子基板に関する。

背景技術

[0002] 有機EL素子や液晶表示素子などの各種表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、カラーフィルター、ブラックマトリックス等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を平坦化するための平坦化膜、電気絶縁性を保つための電気絶縁膜等として種々の樹脂膜が設けられている。また、有機EL素子には、発光体部を分離するために画素分離膜としての樹脂膜が設けられており、さらに、薄膜トランジスタ型液晶用の表示素子や集積回路素子等の素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜としての樹脂膜が設けられている。

[0003] 従来、これらの樹脂膜を形成するための樹脂材料としては、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂材料が汎用されていた。近年においては、配線やデバイスの高密度化に伴い、これらの樹脂材料にも、低誘電性等の電気特性に優れた新しい樹脂材料の開発が求められている。

[0004] これらの要求に対応するため、例えば、特許文献1には、樹脂(A)、エポキシ基を有する架橋剤(B)、トリアジン環構造またはグリコールウリル構造を有し、かつイミノ基、メチロール基及びアルコキシブチル基からなる群より選ばれる1種以上の官能基を有する架橋剤(C)、並びに感放射線化合物(D)を含有する感放射線性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、この特許文献1に記載の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、現像に

よるパターン形成性、特に、現像密着性（現像パターン幅を細くし、高精細化した場合における、現像パターンの密着性）が必ずしも十分でなく、そのため、現像によるパターン形成性の改善が望まれていた。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-224533号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、優れた保存安定性を有し、かつ、パターン形成性及び透明性に優れた樹脂膜を与えることができる樹脂組成物を提供することを目的とする。また、本発明は、このような樹脂組成物からなる樹脂膜を備える半導体素子基板を提供することも目的とする。

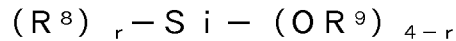
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究した結果、バインダー樹脂に、シラン変性樹脂と、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物とを所定の割合で配合してなる樹脂組成物により、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0008] すなわち、本発明によれば、バインダー樹脂（A）、シラン変性樹脂（B）、及び酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）を含有してなる樹脂組成物であって、前記シラン変性樹脂（B）と、前記酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）との比率が、重量比で、「シラン変性樹脂（B）／酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）」＝0.5～20であることを特徴とする樹脂組成物が提供される。

[0009] 好ましくは、前記シラン変性樹脂（B）が、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミック酸、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、及びフェノール樹脂から選択される少なくとも一つの高分子材料と、ケイ素化合物とを化学的に結合してなる化合物である。

好ましくは、前記ケイ素化合物が、下記式で表されるケイ素化合物及び／又は下記式で表されるケイ素化合物の部分加水分解縮合物である。



(上記式中、 r は0～3の整数であり、 R^8 は、炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数2～10の不飽和脂肪族基であり、 R^8 が複数である場合には、複数の R^8 は、それぞれ同じであっても異なってもよい。 R^9 は、水素原子、または炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基であり、 R^9 が複数である場合には、複数の R^9 は、それぞれ同じであっても異なってもよい。)

好ましくは、前記シラン変性樹脂(B)の含有割合が、前記バインダー樹脂(A)100重量部に対して、1～100重量部である。

好ましくは、前記バインダー樹脂(A)が、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体、またはアクリル樹脂である。

好ましくは、本発明の樹脂組成物は、感放射線化合物(D)をさらに含有する。

好ましくは、本発明の樹脂組成物は、架橋剤(E)をさらに含有する。

[0010] また、本発明によれば、上記いずれかの樹脂組成物からなる樹脂膜を備える半導体素子基板が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、優れた保存安定性を有し、かつ、現像によるパターン形成性及び透明性に優れた樹脂膜を与えることができる樹脂組成物、及びこのような樹脂組成物からなる樹脂膜を備える半導体素子基板を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の樹脂組成物は、バインダー樹脂(A)、シラン変性樹脂(B)、および酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物(C)を含有し、シラン変性樹脂(B)と、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物(C)との比率

が、重量比で、「シラン変性樹脂（Ｂ）／酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（Ｃ）」＝０．５～２０の範囲にあるものである。

[0013] （バインダー樹脂（Ａ））

本発明で用いるバインダー樹脂（Ａ）としては、特に限定されないが、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体（Ａ１）、アクリル樹脂（Ａ２）、カルド樹脂（Ａ３）、ポリシロキサン（Ａ４）またはポリイミド（Ａ５）であることが好ましく、これらの中でも、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体（Ａ１）が特に好ましい。

これらのバインダー樹脂（Ａ）は、それぞれ単独で用いてもよく、または２種以上を併用してもよい。

[0014] プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体（Ａ１）（以下、単に「環状オレフィン重合体（Ａ１）」とする。）としては、１または２以上の環状オレフィン単量体の重合体、または、１または２以上の環状オレフィン単量体と、これと共重合可能な単量体との共重合体が挙げられるが、本発明においては、環状オレフィン重合体（Ａ１）を形成するための単量体として、少なくともプロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体（ａ）を用いることが好ましい。

[0015] ここで、プロトン性極性基とは、周期律表第１５族又は第１６族に属する原子に水素原子が直接結合している原子を含む基をいう。周期律表第１５族または第１６族に属する原子のなかでも、周期律表第１５族または第１６族の第１または第２周期に属する原子が好ましく、より好ましくは酸素原子、窒素原子又は硫黄原子であり、特に好ましくは酸素原子である。

[0016] このようなプロトン性極性基の具体例としては、水酸基、カルボキシ基（ヒドロキシカルボニル基）、スルホン酸基、リン酸基等の酸素原子を有する極性基；第一級アミノ基、第二級アミノ基、第一級アミド基、第二級アミド基（イミド基）等の窒素原子を有する極性基；チオール基等の硫黄原子を有する極性基；等が挙げられる。これらの中でも、酸素原子を有するものが好ましく、より好ましくはカルボキシ基である。

本発明において、プロトン性極性基を有する環状オレフィン樹脂に結合しているプロトン性極性基の数に特に限定はなく、また、相異なる種類のプロトン性極性基が含まれていてもよい。

[0017] プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体 (a) (以下、適宜、「単量体 (a)」という。) の具体例としては、2-ヒドロキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-ヒドロキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-カルボキシメチル-2-ヒドロキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-メトキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-エトキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-プロポキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ブトキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ペンチルオキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ヘキシルオキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-シクロヘキシルオキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-フェノキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ナフチルオキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ビフェニルオキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-2-ベンジルオキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシエトキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2, 3-ジヒドロキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボ

ニル-3-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、
 2-ヒドロキシカルボニル-3-プロポキシカルボニルビシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ブトキシカルボニ
 ルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-
 3-ペンチルオキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、
 2-ヒドロキシカルボニル-3-ヘキシルオキシカルボニルビシクロ [2.
 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-シクロヘキシ
 ルオキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロ
 キシカルボニル-3-フェノキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト
 -5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ナフチルオキシカルボニルビ
 シクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-
 ビフェニルオキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2
 -ヒドロキシカルボニル-3-ベンジルオキシカルボニルビシクロ [2. 2
 . 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニル-3-ヒドロキシエト
 キシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシ
 カルボニル-3-ヒドロキシカルボニルメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-5-エン、3-メチル-2-ヒドロキシカルボニルビシクロ [2. 2.
 1] ヘプト-5-エン、3-ヒドロキシメチル-2-ヒドロキシカルボニル
 ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシカルボニルトリ
 シクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-3, 8-ジエン、4-ヒドロキシカルボ
 ニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メ
 チル-4-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}
] ドデカ-9-エン、4, 5-ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ [6.
 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-カルボキシメチル-4-ヒ
 ドロキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9
 -エン、N-(ヒドロキシカルボニルメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ
 ト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ヒドロキシカルボニル
 エチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシ

イミド、N-（ヒドロキシカルボニルペンチル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ジヒドロキシカルボニルエチル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ジヒドロキシカルボニルプロピル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ヒドロキシカルボニルフェネチル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（2-（4-ヒドロキシフェニル）-1-（ヒドロキシカルボニル）エチル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（ヒドロキシカルボニルフェニル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等のカルボキシ基含有環状オレフィン；2-（4-ヒドロキシフェニル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-（4-ヒドロキシフェニル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、4-（4-ヒドロキシフェニル）テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-（4-ヒドロキシフェニル）テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}, 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、2-ヒドロキシビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-ヒドロキシエチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-ヒドロキシメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2, 3-ジヒドロキシメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-（ヒドロキシエトキシカルボニル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-（ヒドロキシエトキシカルボニル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-（1-ヒドロキシ-1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-（2-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチル-3, 3, 3-トリフルオロプロピル）ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、3-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-4, 8-ジエン、3-ヒドロキシメチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-4, 8-ジエン、4-ヒ

ドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-ヒドロキシメチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4, 5-ジヒドロキシメチルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-(ヒドロキシエトキシカルボニル)テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-(ヒドロキシエトキシカルボニル)テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、N-(ヒドロキシエチル)ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ヒドロキシフェニル)ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、等の水酸基含有環状オレフィン等が挙げられる。これらのなかでも、得られる樹脂膜の密着性が高くなるという点より、カルボキシ基含有環状オレフィンが好ましく、4-ヒドロキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エンが特に好ましい。これら単量体 (a) は、それぞれ単独で用いてもよく、2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0018] 環状オレフィン重合体 (A 1) 中における、単量体 (a) の単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは 10～90 モル%である。単量体 (a) の単位の含有割合が少なすぎると、本発明の樹脂組成物に感放射線性化合物を添加した際における、感放射線性が不十分となったり、現像時に溶解残渣が発生するおそれがあり、多すぎると、環状オレフィン重合体 (A 1) の極性溶剤への溶解性が不十分となるおそれがある。

[0019] なお、単量体 (a) の単位の含有割合のより好ましい範囲は、本発明の樹脂組成物により構成する樹脂膜の種類により異なる。具体的には、該樹脂膜が、アクティブマトリックス基板の保護膜や有機 EL 素子基板の封止膜である場合など、フォトリソグラフィによるパターン化が行なわれる樹脂膜である場合には、単量体 (a) の単位の含有割合は、40～70 モル%であることがより好ましく、50～60 モル%であることが特に好ましい。一方、樹脂膜が、アクティブマトリックス基板のゲート絶縁膜や有機 EL 素子基板の画素分離膜である場合など、フォトリソグラフィによるパターン化が行なわ

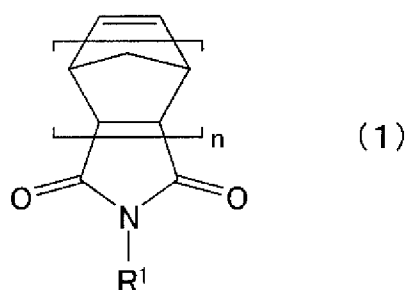
れない樹脂膜である場合には、単量体（a）の単位の含有割合は、20～80モル％であることがより好ましく、30～70モル％であることが特に好ましい。

[0020] また、本発明で用いる環状オレフィン重合体（A1）は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体（a）と、これと共重合可能な単量体（b）とを共重合して得られる共重合体であってもよい。このような共重合可能な単量体としては、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体（b1）、極性基を持たない環状オレフィン単量体（b2）、および環状オレフィン以外の単量体（b3）（以下、適宜、「単量体（b1）」、「単量体（b2）」、「単量体（b3）」という。）が挙げられる。

[0021] プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体（b1）としては、たとえば、N-置換イミド基、エステル基、シアノ基、酸無水物基またはハロゲン原子を有する環状オレフィンが挙げられる。

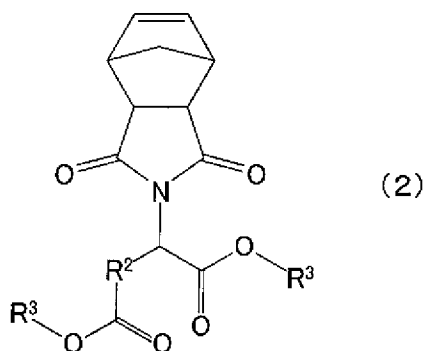
[0022] N-置換イミド基を有する環状オレフィンとしては、たとえば、下記式（1）で表される単量体、または下記式（2）で表される単量体が挙げられる。

[化1]



（上記式（1）中、R¹は水素原子もしくは炭素数1～16のアルキル基またはアリール基を表す。nは1ないし2の整数を表す。）

[化2]



(上記式(2)中、 R^2 は炭素数1～3のアルキレン基、 R^3 は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表す。)

[0023] 上記式(1)中において、 R^1 は炭素数1～16のアルキル基又はアリール基であり、アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-ドデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基等の直鎖アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロノニル基、シクロデシル基、シクロウンデシル基、シクロドデシル基、ノルボルニル基、ボルニル基、イソボルニル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基、アダマンチル基等の環状アルキル基；2-プロピル基、2-ブチル基、2-メチル-1-プロピル基、2-メチル-2-プロピル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、1-メチルペンチル基、1-エチルブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、4-メチルヘプチル基、1-メチルノニル基、1-メチルトリデシル基、1-メチルテトラデシル基などの分岐状アルキル基；などが挙げられる。

また、アリール基の具体例としては、ベンジル基などが挙げられる。これらの中でも、耐熱性および極性溶剤への溶解性により優れることから、炭素数6～14のアルキル基およびアリール基が好ましく、炭素数6～10のアル

キル基およびアリール基がより好ましい。これらの基の炭素数が小さすぎると極性溶剤への溶解性に劣るおそれがあり、炭素数が大きすぎると耐熱性に劣り、さらに樹脂膜をパターン化した場合に、熱により溶融しパターンを消失してしまうおそれがある。

[0024] 上記式(1)で表される単量体の具体例としては、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-フェニル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-エチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-プロピルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ブチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-シクロヘキシルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-アダマンチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルブチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルブチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルペンチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルペンチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルブチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルブチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルヘキシル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルヘキシル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルヘキシル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-ブチルペンチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド

、N-(2-ブチルペンチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルヘプチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルヘプチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルヘプチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルヘプチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルヘキシル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルヘキシル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルヘキシル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-プロピルペンチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-プロピルペンチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルオクチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルオクチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルオクチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルオクチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルヘプチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルヘプチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルヘプチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-エチルヘプチル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-プロピルヘキシル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-プロピルヘキシル)-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン-2,

3-ジカルボキシイミド、N-(3-プロピルヘキシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(5-メチルノニル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-エチルオクチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(2-エチルオクチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(3-エチルオクチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(4-エチルオクチル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルデシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルドデシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルウンデシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルドデシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルトリデシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルトetraデシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(1-メチルペンタデシル)-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-フェニル-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボキシイミド、N-(2, 4-ジメトキシフェニル)-テトラシクロ [6. 2. 1. 1³, 6. 0², 7] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボキシイミド等が挙げられる。なお、これら

はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] 一方、上記式(2)において、 R^2 は炭素数1～3のアルキレン基であり、炭素数1～3のアルキレン基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基およびイソプロピレン基が挙げられる。これらの中でも、重合活性が良好であるため、メチレン基およびエチレン基が好ましい。

[0026] また、上記式(2)において、 R^3 は、炭素数1～10のアルキル基または炭素数1～10のハロゲン化アルキル基である。炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ヘキシル基およびシクロヘキシル基などが挙げられる。炭素数1～10のハロゲン化アルキル基としては、例えば、フルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、ジフルオロメチル基、ジクロロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基およびパーフルオロペンチル基などが挙げられる。これらの中でも、極性溶剤への溶解性に優れるため、 R^3 としては、メチル基およびエチル基が好ましい。

[0027] なお、上記式(1)、(2)で表される単量体は、たとえば、対応するアミンと、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物とのアミド化反応により得ることができる。また、得られた単量体は、アミド化反応の反応液を公知の方法で分離・精製することにより効率よく単離できる。

[0028] エステル基を有する環状オレフィンとしては、例えば、2-アセトキシビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン、2-アセトキシメチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン、2-メトキシカルボニルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン、2-エトキシカルボニルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン、2-プロポキシカルボニルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン、2-ブトキシカルボニルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプト-5-エン、2-シクロヘキシルオキシカルボニルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプ

ト-5-エン、2-メチル-2-メトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-エトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-プロポキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メトキシカルボニルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-エン、2-エトキシカルボニルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-エン、2-プロポキシカルボニルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-8-エン、4-アセトキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-エトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-プロポキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-ブトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-メトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-エトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-プロポキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-ブトキシカルボニルテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシカルボニル) テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン等が挙げられる。

[0029] シアノ基を有する環状オレフィンとしては、例えば、4-シアノテトラシ

クロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4, 5-ジシアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、2-シアノビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-メチル-2-シアノビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2, 3-ジシアノビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、等が挙げられる。

[0030] 酸無水物基を有する環状オレフィンとしては、例えば、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン-4, 5-ジカルボン酸無水物、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボン酸無水物、2-カルボキシメチル-2-ヒドロキシカルボニルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン無水物、等が挙げられる。

[0031] ハロゲン原子を有する環状オレフィンとしては、例えば、2-クロロビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-クロロメチルビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、2-(クロロフェニル)ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン、4-クロロテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン、4-メチル-4-クロロテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-9-エン等が挙げられる。

[0032] これら単量体 (b 1) は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] 極性基を持たない環状オレフィン単量体 (b 2) としては、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン (「ノルボルネン」ともいう。)、5-エチル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカ-3, 8-ジエン (慣用名: ジシクロペンタジエン)、テトラシクロ [10. 2. 1. 0^{2, 11}. 0^{4, 9}] ペンタデカ-4, 6, 8, 13-テトラエン、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-

4-エン（「テトラシクロドデセン」ともいう。）、9-メチルーテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-エチルーテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-メチリデン-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-エチリデン-テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-ビニルーテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、9-プロペニルーテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3, 9}. 0^{2, 10}. 0^{4, 8}] ペンタデカ-5, 12-ジエン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロオクタジエン、インデン、3a, 5, 6, 7a-テトラヒドロ-4, 7-メタノー1H-インデン、9-フェニルーテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3, 6}. 0^{2, 7}] ドデカ-4-エン、テトラシクロ [9. 2. 1. 0^{2, 10}. 0^{3, 8}] テトラデカ-3, 5, 7, 12-テトラエン、ペンタシクロ [9. 2. 1. 1^{3, 9}. 0^{2, 10}. 0^{4, 8}] ペンタデカ-12-エン等が挙げられる。

これら単量体 (b 2) は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 環状オレフィン以外の単量体 (b 3) の具体例としては、エチレン；プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、3-メチルー1-ブテン、3-メチルー1-ペンテン、3-エチルー1-ペンテン、4-メチルー1-ペンテン、4-メチルー1-ヘキセン、4, 4-ジメチルー1-ヘキセン、4, 4-ジメチルー1-ペンテン、4-エチルー1-ヘキセン、3-エチルー1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素数2~20の α -オレフィン；1, 4-ヘキサジエン、4-メチルー1, 4-ヘキサジエン、5-メチルー1, 4-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン等の非共役ジエン、及びこれらの誘導体；等が挙げられる。これらの中でも、 α -オレフィン、特にエチレンが好ましい。

これら単量体（b 3）は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0035] これら単量体（b 1）～（b 3）のなかでも、本発明の効果がより一層顕著となるという観点より、プロトン性極性基以外の極性基を有する環状オレフィン単量体（b 1）が好ましく、N－置換イミド基を有する環状オレフィンが特に好ましい。

[0036] 環状オレフィン重合体（A 1）中における、共重合可能な単量体（b）の単位の含有割合は、全単量体単位に対して、好ましくは10～90モル%である。共重合可能な単量体（b）の単位の含有割合が少なすぎると、環状オレフィン重合体（A 1）の極性溶剤への溶解性が不十分となるおそれがあり、多すぎると、本発明の樹脂組成物に感放射線性化合物を添加した際における、感放射線性が不十分となったり、現像時に溶解残渣が発生するおそれがある。

[0037] なお、共重合可能な単量体（b）の単位の含有割合のより好ましい範囲は、本発明の樹脂組成物により構成する樹脂膜の種類により異なる。具体的には、該樹脂膜が、アクティブマトリックス基板の保護膜や有機EL素子基板の封止膜である場合など、フォトリソグラフィによるパターン化が行なわれる樹脂膜である場合には、共重合可能な単量体（b）の単位の含有割合は、30～60モル%であることがより好ましく、40～50モル%であることが特に好ましい。一方、樹脂膜が、アクティブマトリックス基板のゲート絶縁膜や有機EL素子基板の画素分離膜である場合など、フォトリソグラフィによるパターン化が行なわれない樹脂膜である場合には、共重合可能な単量体（b）の単位の含有割合は、20～80モル%であることがより好ましく、30～70モル%であることが特に好ましい。

[0038] なお、本発明においては、プロトン性極性基を有しない環状オレフィン系重合体に、公知の変性剤を利用してプロトン性極性基を導入することで、環状オレフィン重合体（A 1）としてもよい。

プロトン性極性基を有しない重合体は、上述した単量体（b 1）および（

b 2) のうち少なくとも一種と、必要に応じて単量体 (b 3) とを任意に組み合わせて重合することによって得ることができる。

[0039] プロトン性極性基を導入するための変性剤としては、通常、一分子内にプロトン性極性基と反応性の炭素－炭素不飽和結合とを有する化合物が用いられる。

このような化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アングリカ酸、チグリン酸、オレイン酸、エライジン酸、エルカ酸、ブラシジン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、アトロパ酸、ケイ皮酸等の不飽和カルボン酸；アリルアルコール、メチルビニルメタノール、クロチルアルコール、メタリルアルコール、1－フェニルエテン－1－オール、2－プロペン－1－オール、3－ブテン－1－オール、3－ブテン－2－オール、3－メチル－3－ブテン－1－オール、3－メチル－2－ブテン－1－オール、2－メチル－3－ブテン－2－オール、2－メチル－3－ブテン－1－オール、4－ペンテン－1－オール、4－メチル－4－ペンテン－1－オール、2－ヘキセン－1－オール等の不飽和アルコール；等が挙げられる。

これら変性剤を用いた重合体の変性反応は、常法に従えばよく、通常、ラジカル発生剤の存在下で行われる。

[0040] なお、本発明で用いる環状オレフィン重合体 (A 1) は、上述した単量体を開環重合させた開環重合体であってもよいし、あるいは、上述した単量体を付加重合させた付加重合体であってもよいが、本発明の効果がより一層顕著になるという点より、開環重合体であることが好ましい。

[0041] 開環重合体は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体 (a) および必要に応じて用いられる共重合可能な単量体 (b) を、メタセシス反応触媒の存在下に開環メタセシス重合することにより製造することができる。

[0042] メタセシス反応触媒は、周期表第3～11族遷移金属化合物であって、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体 (a) を開環メタセシス重合する触媒であればどのようなものでもよい。例えば、メタセシス反応触媒と

して、Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization (K. J. Ivin and J. C. Mol, Academic Press, San Diego 1997)に記載されているようなものを使用できる。

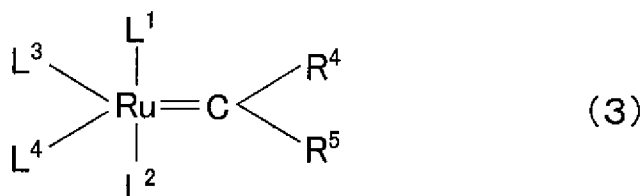
- [0043] メタセシス反応触媒としては、例えば、周期表第3～11族遷移金属－カルベン錯体触媒、が挙げられる。これらの中でも、ルテニウムカルベン錯体触媒の使用が好ましい。
- [0044] 周期表第3～11族遷移金属－カルベン錯体触媒としては、例えば、タングステンアルキリデン錯体触媒、モリブデンアルキリデン錯体触媒、レニウムアルキリデン錯体触媒、ルテニウムカルベン錯体触媒等が挙げられる。
- [0045] タングステンアルキリデン錯体触媒の具体例としては、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 等が挙げられる。
- [0046] モリブデンアルキリデン錯体触媒の具体例としては、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHBu^t)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(OCMe(CF_3)_2)_2$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(BIPHEN)$ 、 $Mo(N-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)(CHCMe_2Ph)(BINO)(THF)$ 等が挙げられる。
- [0047] レニウムアルキリデン錯体触媒の具体例としては、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)(O-2, 6-Pr^i_2C_6H_3)_2$ 、 $Re(CBu^t)(CHBu^t)($

$\text{O}-2-\text{Bu}^t\text{C}_6\text{H}_4)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2)_2$ 、 $\text{Re}(\text{CBu}^t)(\text{CHBu}^t)(\text{O}-2,6-\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)_2$ 等が挙げられる。

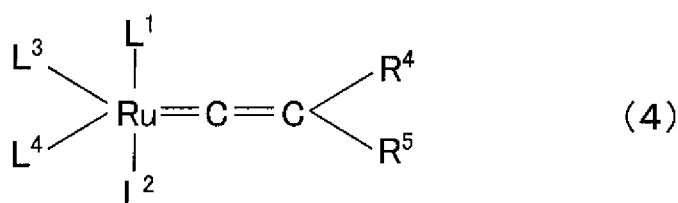
[0048] 上記式中、 Pri はイソプロピル基を、 Bu^t はtert-ブチル基を、 Me はメチル基を、 Ph はフェニル基を、 BIPHEN は、5,5',6,6'-テトラメチル-3,3'-ジ-tert-ブチル-1,1'-ビフェニル-2,2'-ジオキシ基を、 BINO は、1,1'-ジナフチル-2,2'-ジオキシ基を、 THF はテトラヒドロフランをそれぞれ表す。

[0049] また、ルテニウムカルベン錯体触媒の具体例としては、下記式(3)または(4)で表される化合物が挙げられる。

[0050] [化3]



[化4]



[0051] 上記式(3)および(4)中、 $=\text{CR}^4\text{R}^5$ 、および $=\text{C}=\text{CR}^4\text{R}^5$ は、反応中心のカルベン炭素を含むカルベン化合物である。 R^4 および R^5 は、それぞれ独立して水素原子、またはハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、リン原子もしくは珪素原子を含んでもよい炭素数1~20の炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、アミノ基、アシルアミノ基、ジアシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホニル

基、スルフィニル基、ホスフィノ基、シリル基を表し、これらのカルベン化合物はヘテロ原子を含有していてもいなくてもよい。 L^1 はヘテロ原子含有カルベン化合物を表し、 L^2 は任意の中性の電子供与性化合物を表す。

[0052] ここで、ヘテロ原子含有カルベン化合物とは、カルベン炭素及びヘテロ原子とを含有する化合物をいう。 L^1 および L^2 の両方または L^1 は、ヘテロ原子含有カルベン化合物であり、これらに含まれるカルベン炭素にはルテニウム金属原子が直接に結合しており、ヘテロ原子を含む基が結合している。

[0053] L^3 および L^4 は、それぞれ独立して任意のアニオン性配位子を示す。また、 R^4 、 R^5 、 L^1 、 L^2 、 L^3 および L^4 の2個、3個、4個、5個または6個は、互いに結合して多座キレート化配位子を形成してもよい。また、ヘテロ原子の具体例としては、N、O、P、S、As、Se原子等を挙げることができる。これらの中でも、安定なカルベン化合物が得られる観点から、N、O、P、S原子等が好ましく、N原子が特に好ましい。

[0054] 上記式(3)および(4)において、アニオン(陰イオン)性配位子 L^3 、 L^4 は、中心金属から引き離されたときに負の電荷を持つ配位子であり、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子；ジケトネート基、アルコキシ基、アリアルオキシ基やカルボキシル基等の酸素を含む炭化水素基；塩化シクロペンタジエニル基等のハロゲン原子で置換された脂環式炭化水素基等を挙げることができる。これらの中でもハロゲン原子が好ましく、塩素原子がより好ましい。

[0055] L^2 がヘテロ原子含有カルベン化合物以外の中性の電子供与性化合物の場合は、 L^2 は中心金属から引き離されたときに中性の電荷を持つ配位子であればいかなるものでもよい。その具体例としては、カルボニル類、アミン類、ピリジン類、エーテル類、ニトリル類、エステル類、ホスフィン類、チオエーテル類、芳香族化合物、オレフィン類、イソシアニド類、チオシアネート類等が挙げられる。これらの中でも、ホスフィン類やピリジン類が好ましく、トリアルキルホスフィンがより好ましい。また、 R^4 と L^2 もしくは R^5 と L^2 が互いに結合して2座キレート化配位子を形成している場合は、ピリジン類

やエーテル類が好ましい。

[0056] 上記式(3)で表されるルテニウム錯体触媒としては、例えば、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)(3-メチル-2-ブテン-1-イリデン)(トリシクロペンチルホスフィン)ルテニウムジクロリド、((2-(1-メチルエトキシ)フェニル)メチレン)(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)ビス(3-ブロモピリジン)ルテニウムジクロリド(3-(2-ピリジニル)プロピリデン)(1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-オクタヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(3-フェニルインデン-1-イリデン)(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(2-チエニルメチレン)(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(2-チエニルメチレン)(1, 3-ジメシチル-4, 5-ジメチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、(2-チエニルメチレン)(1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3-ジメシチル-2, 3-ジヒドロベンズイミダゾール-2-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(1, 3, 4-トリフェニル-4, 5-ジヒドロ-1H-1, 2, 4-トリアゾール-5-イリデン)(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウムジクロリド、ベンジリデン(4, 5-ジクロ

ロー 1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (4, 5-ジブローモ-1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(3-フェニルインデン-1-イリデン) (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(3-フェニルインデン-1-イリデン) (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、((2-(1-アセチルエトキシ)フェニル)メチレン) (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、(フェニルチオメチレン) (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(フェニルチオメチレン) (1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(エチルチオメチレン) (1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、((1-アザ-2-オキソシクロペンチル)メチレン) (1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、((カルバゾール-9-イル)メチレン) (1, 3-ジメシチル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、((2-(1-メチルエトキシ)-5-(N, N-ジメチルアミノスルホニル)フェニル)メチレン) (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、((2-(1-メチルエトキシ)-5-(トリフルオロアセトアミノ)フェニル)メチレン) (1, 3-ビス(2, 6-ジイソプロピルフェニル)イミダゾリジン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン [1, 3-ジ(1-フェニルエチル)-4-イミダゾリン-2-イリデン] (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(1, 3-ジイソプロピルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (エトキシメチレン) (トリ

シクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデン (1, 3-ジメシチルヘキサヒドロピリミジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド等のヘテロ原子含有カルベン化合物と中性の電子供与性化合物が結合したルテニウムカルベン錯体; ベンジリデンビス (1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド、ベンジリデンビス (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) ルテニウムジクロリド等の2つのヘテロ原子含有カルベン化合物が結合したルテニウムカルベン錯体; 等が挙げられる。

[0057] 上記式 (4) で表されるルテニウムカルベン錯体触媒としては、例えば、(フェニルビニリデン) (1, 3-ジメシチルイミダゾリジン-2-イリデン) (トリシクロヘキシルホスフィン) ルテニウムジクロリド、(t-ブチルビニリデン) (1, 3-ジイソプロピル-4-イミダゾリン-2-イリデン) (トリシクロペンチルホスフィン) ルテニウムジクロリド、ビス (1, 3-ジシクロヘキシル-4-イミダゾリン-2-イリデン) フェニルビニリデンルテニウムジクロリド等が挙げられる。

[0058] メタセシス反応触媒の使用量は、触媒に対する単量体のモル比で、触媒: 単量体 = 1 : 100 ~ 1 : 2,000,000、好ましくは 1 : 500 ~ 1 : 1,000,000、より好ましくは 1 : 1,000 ~ 1 : 500,000 である。触媒量が多すぎると触媒除去が困難となることがあり、少なすぎると十分な重合活性が得られないことがある。

[0059] メタセシス反応触媒を用いる開環重合は、溶剤中または無溶剤で行なうことができる。重合反応終了後、生成した重合体を単離することなく、そのまま水素化反応を行う場合は、溶剤中で重合するのが好ましい。

[0060] 溶剤は生成する重合体を溶解し、かつ重合反応を阻害しない溶剤であれば特に限定されない。用いる溶剤としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の脂肪族炭化水素; シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、トリメチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、ジエチルシクロヘキサン、デカヒドロナフタ

レン、ビシクロヘプタン、トリシクロデカン、ヘキサヒドロインデン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等の含窒素系炭化水素；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、安息香酸メチル等のエステル類；クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；等が挙げられる。これらの中でも、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、エーテル類、ケトン類又はエステル類の使用が好ましい。

[0061] 溶剤中の単量体混合物の濃度は、好ましくは1～50重量%、より好ましくは2～45重量%、さらに好ましくは5～40重量%である。単量体混合物の濃度が1重量%未満では重合体の生産性が悪くなることがあり、50重量%を超えると重合後の粘度が高すぎて、その後の水素化等が困難となることがある。

[0062] メタセシス反応触媒は溶剤に溶解して反応系に添加してもよいし、溶解させることなくそのまま添加してもよい。触媒溶液を調製する溶剤としては、前記重合反応に用いる溶剤と同様の溶剤が挙げられる。

[0063] また、重合反応においては、重合体の分子量を調整するために分子量調整剤を反応系に添加することができる。分子量調整剤としては、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン等の α -オレフィン；1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン等の α , ω -ジオレフィン；スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン等のスチレン類；エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のエーテル類；アリルクロライド等のハロゲン含有ビニル化合物；酢酸アリル、アリルアルコール、グリシジルメタクリレート等酸素含有ビニル化合物；アクリロニトリル、アクリルアミド等の窒素含有ビニル化合物等

を用いることができる。プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体（a）を含む単量体混合物に対して、分子量調整剤を0.05～50モル%使用することにより、所望の分子量を有する重合体を得ることができる。

[0064] 重合温度は特に制限はないが、通常、 -100°C ～ $+200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -50°C ～ $+180^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは -30°C ～ $+160^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは 0°C ～ $+140^{\circ}\text{C}$ である。重合時間は、通常1分から100時間であり、反応の進行状況に応じて適宜調節することができる。

[0065] 一方、付加重合体は、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体（a）および必要に応じて用いられる共重合可能な単量体（b）を、公知の付加重合触媒、例えば、チタン、ジルコニウム又はバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなる触媒を用いて重合させて得ることができる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。重合触媒の量は、重合触媒中の金属化合物：単量体のモル比で、通常、1：100～1：2,000,000の範囲である。

[0066] また、本発明で用いる環状オレフィン重合体（A1）が、開環重合体である場合には、さらに水素添加反応を行い、主鎖に含まれる炭素－炭素二重結合が水素添加された水素添加物とすることが好ましい。環状オレフィン重合体（A1）が水素添加物である場合における、水素化された炭素－炭素二重結合の割合（水素添加率）は、通常50%以上であり、耐熱性の観点から、70%以上であるのが好ましく、90%以上であるのがより好ましく、95%以上であるのがさらに好ましい。

[0067] 水素添加物の水素添加率は、例えば、開環重合体の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける炭素－炭素二重結合に由来するピーク強度と、水素添加物の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルにおける炭素－炭素二重結合に由来するピーク強度とを比較することにより求めることができる。

[0068] 水素添加反応は、例えば、水素化触媒の存在下に水素ガスを用いて、開環重合体の主鎖中の炭素－炭素二重結合を飽和単結合に変換することにより行なうことができる。

- [0069] 用いる水素化触媒は、均一系触媒、不均一系触媒等、特に限定されず、オレフィン化合物の水素化に際して一般的に用いられているものを適宜使用することができる。
- [0070] 均一系触媒としては、例えば、酢酸コバルトとトリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナートとトリイソブチルアルミニウム、チタノセンジクロリドと*n*-ブチルリチウムの組み合わせ、ジルコノセンジクロリドと*sec*-ブチルリチウム、テトラブトキシチタネートとジメチルマグネシウム等の遷移金属化合物とアルカリ金属化合物の組み合わせからなるチーグラー系触媒；前記開環メタセシス反応触媒の項で記述したルテニウムカルベン錯体触媒、クロロトリス（トリフェニルホスフィン）ロジウム、特開平7-2929号公報、特開平7-149823号公報、特開平11-109460号公報、特開平11-158256号公報、特開平11-193323号公報、特開平11-109460号公報等に記載されているルテニウム化合物からなる貴金属錯体触媒；等が挙げられる。
- [0071] 不均一系触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム等の金属を、カーボン、シリカ、ケイソウ土、アルミナ、酸化チタン等の担体に担持させた水素化触媒が挙げられる。より具体的には、例えば、ニッケル／シリカ、ニッケル／ケイソウ土、ニッケル／アルミナ、パラジウム／カーボン、パラジウム／シリカ、パラジウム／ケイソウ土、パラジウム／アルミナ等を用いることができる。これらの水素化触媒は単独、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。
- [0072] これらの中でも、開環重合体に含まれる官能基の変性等の副反応を起こすことなく、該重合体中の炭素-炭素二重結合を選択的に水素添加できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒およびパラジウム／カーボン等のパラジウム担持触媒の使用が好ましく、ルテニウムカルベン錯体触媒またはパラジウム担持触媒の使用がより好ましい。
- [0073] 上述したルテニウムカルベン錯体触媒は、開環メタセシス反応触媒および水素添加触媒として使用することができる。この場合には、開環メタセシス

反応と水素添加反応を連続的に行なうことができる。

[0074] また、ルテニウムカルベン錯体触媒を使用して開環メタセシス反応と水素添加反応を連続的に行う場合、エチルビニルエーテル等のビニル化合物や α -オレフィン等の触媒改質剤を添加して該触媒を活性化させてから、水素添加反応を開始する方法も好ましく採用される。さらに、トリエチルアミン、N, N-ジメチルアセトアミド等の塩基を添加して活性を向上させる方法を採用するのも好ましい。

[0075] 水素添加反応は、通常、有機溶剤中で行なわれる。有機溶剤としては、生成する水素化物の溶解性により適宜選択することができ、前記重合溶剤と同様の有機溶剤を使用することができる。したがって、重合反応後、溶剤を入れ替えることなく、反応液または該反応液からメタセシス反応触媒をろ別して得られるろ液に水素化触媒を添加して反応させることもできる。

[0076] 水素添加反応の条件は、使用する水素化触媒の種類に応じて適宜選択すればよい。水素化触媒の使用量は、開環重合体100重量部に対して、通常0.01～50重量部、好ましくは0.05～20重量部、より好ましくは0.1～10重量部である。反応温度は、通常-10℃～+250℃、好ましくは0℃～+240℃、より好ましくは20℃～+230℃である。この範囲より低い温度では反応速度が遅くなり、逆に高い温度では副反応が起こりやすくなる。水素の圧力は、通常0.01～10.0MPa、好ましくは0.05～8.0MPa、より好ましくは0.1～6.0MPaである。

[0077] 水素添加反応の時間は、水素添加率を制御するために適宜選択される。反応時間は、通常0.1～50時間の範囲であり、重合体中の主鎖の炭素-炭素二重結合のうち50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上、最も好ましくは95%以上を水素添加することができる。

[0078] また、本発明で使用するアクリル樹脂(A2)は、特に限定されないが、アクリル基を有するカルボン酸、アクリル基を有するカルボン酸無水物、またはエポキシ基含有アクリレート化合物およびオキセタン基含有アクリレート化合物から選ばれる少なくとも1つを必須成分とする単独重合体または共

重合体が好ましい。なお、「アクリル基」は、置換アクリル基であってもよい。

[0079] アクリル基を有するカルボン酸の具体例としては、(メタ)アクリル酸〔アクリル酸および／またはメタクリル酸の意。以下、メチル(メタ)アクリレートなども同様。〕、クロトン酸、マイレン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、フタル酸モノー(2-(メタ)アクリロイルオキシ)エチル)、N-(カルボキシフェニル)マレイミド、N-(カルボキシフェニル)(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

アクリル基を有するカルボン酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、シトラコン酸無水物等が挙げられる。

エポキシ基含有アクリレート化合物の具体例としては、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-エポキシヘプチル、メタクリル酸-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、アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル、メタクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル等が挙げられる。

オキセタン基含有アクリレート化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸(3-メチルオキセタン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-エチルオキセタン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(3-メチルオキセタン-3-イル)エチル、(メタ)アクリル酸(3-エチルオキセタン-3-イル)エチル、(メタ)アクリル酸(3-クロロメチルオキセタン-3-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(オキセタン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-メチルオキセタン-2-イル)メチル、(メタ)アクリル酸(2-エチルオキセタン-2-イル)メチル、(1-メチル-1-オキセタニル-2-フェニル)-3-(メタ)アクリレート、(1-メチル-1-オキセタニル)-2-トリフロロメチル-3-(メタ)アクリレ

ート、及び（１－メチル－１－オキセタニル）－４－トリフロロメチル－２－（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらのうち、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、（メタ）アクリル酸グリシジル、メタクリル酸－６，７－エポキシヘプチル等が好ましい。

[0080] アクリル樹脂（Ａ２）は、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物およびエポキシ基含有不飽和化合物から選ばれる少なくとも一つと、その他のアクリレート系単量体またはアクリレート以外の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。

[0081] その他のアクリレート系単量体としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、アミル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート；フェノキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等のフェノキシアルキル（メタ）アクリレート；２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、２－プロポキシエチル（メタ）アクリレート、２－ブトキシエチル（メタ）アクリレート、２－メトキシ

ブチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアシル（メタ）アクリレート
 ；ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、エトキシジエチレン
 グリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）
 アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート
 、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロ
 ピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレング
 リコール（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール（メタ）
 アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アク
 リレート等のポリアルキレングリコール（メタ）アクリレート；シクロヘキ
 シル（メタ）アクリレート、2-メチルシクロヘキシル（メタ）アクリレー
 ト、4-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（
 メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート
 、2-エチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.
 2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.
 2.1.0^{2,6}]-3-デセン-8-イル（メタ）アクリレート、トリシクロ
 [5.2.1.0^{2,6}]-3-デセン-9-イル（メタ）アクリレート、ボル
 ニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート等のシクロ
 アルキル（メタ）アクリレート；フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル
 （メタ）アクリレート、ビフェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）
 アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、5-テト
 ラヒドロフルフリルオキシカルボニルペンチル（メタ）アクリレート、（
 メタ）アクリル酸ビニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸
 2-（2-ビニルオキシエトキシ）エチル、2-[トリシクロ[5.2.1.
 0^{2,6}]デカン-8-イルオキシ]エチル（メタ）アクリレート、2-[ト
 リシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-3-デセン-8-イルオキシ]エチル（メ
 タ）アクリレート、2-[トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]-3-デセン
 -9-イルオキシ]エチル（メタ）アクリレート、 γ -ブチロラクトン（メ
 タ）アクリレート、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイ

ミド、N-ブチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-(2,6-ジエチルフェニル)マレイミド、N-(4-アセチルフェニル)マレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-(4-アセトキシフェニル)マレイミド、N-(4-ジメチルアミノ-3,5-ジニトロフェニル)マレイミド、N-(1-アニリノナフチル-4)マレイミド、N-[4-(2-ベンズオキサゾリル)フェニル]マレイミド、N-(9-アクリジニル)マレイミド等；が挙げられる。

これらのなかでも、メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル(メタ)アクリレート、N-フェニルマレイミドおよびN-シクロヘキシルマレイミド等が好ましい。

[0082] アクリレート以外の共重合可能な単量体としては、上記アクリル基を有するカルボン酸、アクリル基を有するカルボン酸無水物またはエポキシ基含有アクリレート化合物と共重合可能な化合物ならば特に制限はないが、例えば、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、インデン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、クロロスチレン、ブロモスチレン、クロロメチルスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシ- α -メチルスチレン、p-アセトキシスチレン、p-カルボキシスチレン、4-ヒドロキシフェニルビニルケトン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、(メタ)アクリルアミド、1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、イソブテン、ノルボルネン、ブタジエン、イソプレン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。

これらの化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

上記単量体の重合方法は、常法に従えばよく、例えば、懸濁重合法、乳化

重合法，溶液重合法等が採用される。

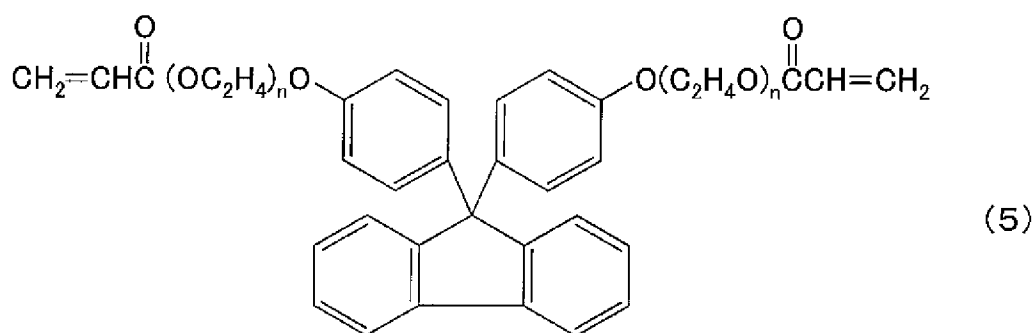
[0083] 本発明で用いるカルド樹脂（A3）は、カルド構造、すなわち、環状構造を構成している4級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造、を有する樹脂である。カルド構造の一般的なものはフルオレン環にベンゼン環が結合したものである。

環状構造を構成している4級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造の具体例としては、フルオレン骨格、ビスフェノールフルオレン骨格、ビスアミノフェニルフルオレン骨格、エポキシ基を有するフルオレン骨格、アクリル基を有するフルオレン骨格等が挙げられる。

本発明で用いるカルド樹脂（Ａ３）は、このカルド構造を有する骨格がそれに結合している官能基間の反応等により重合して形成される。カルド樹脂（Ａ３）は、主鎖と嵩高い側鎖が一つの元素で繋がれた構造（カルド構造）をもち、主鎖に対してほぼ垂直方向に環状構造を有している。

[0084] カルド構造の一例として、官能基としてアクリロイル基が結合したカルド構造の例を、下記式（５）に示す。

[化5]



(上記式 (5) 中、 n は 0 ～ 10 の整数である。)

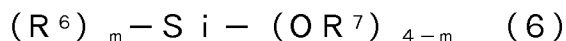
[0085] カルド構造を有する単量体は、例えば、ビス（グリシジルオキシフェニル）フルオレン型エポキシ樹脂；ビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂とアクリル酸との縮合物；9，9-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フルオレン、9，9-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）フルオレン等の

カルド構造含有ビスフェノール類； 9， 9－ビス（シアノメチル）フルオレン等の 9， 9－ビス（シアノアルキル）フルオレン類； 9， 9－ビス（3－アミノプロピル）フルオレン等の 9， 9－ビス（アミノアルキル）フルオレン類；等が挙げられる。

カルド樹脂（A 3）は、カルド構造を有する単量体を重合して得られる重合体であるが、その他の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。

上記単量体の重合方法は、単量体が有する重合性の官能基の種類に応じて選択すればよく、例えば、開環重合法や付加重合法等が採用される。

[0086] 本発明で用いるポリシロキサン（A 4）としては、特に限定されないが、好ましくは下記式（6）で表されるオルガノシランの 1 種または 2 種以上を混合、反応させることによって得られる重合体が挙げられる。



[0087] 上記式（6）中、 R^6 は水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、炭素数 2～10 のアルケニル基、または炭素数 6～15 のアリール基であり、複数の R^6 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。なお、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基はいずれも置換基を有していてもよく、また置換基を有していない無置換体であってもよく、組成物の特性に応じて選択できる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、イソプロピル基、*n*－ブチル基、*t*－ブチル基、*n*－ヘキシル基、*n*－デシル基、トリフルオロメチル基、2，2，2－トリフルオロエチル基、3，3，3－トリフルオロプロピル基、3－グリシドキシプロピル基、2－（3，4－エポキシシクロヘキシル）エチル基、3－アミノプロピル基、3－メルカプトプロピル基、3－イソシアネートプロピル基が挙げられる。アルケニル基の具体例としては、ビニル基、3－アクリロキシプロピル基、3－メタクリロキシプロピル基が挙げられる。アリール基の具体例としては、フェニル基、トリル基、*p*－ヒドロキシフェニル基、1－（*p*－ヒドロキシフェニル）エチル基、2－（*p*－ヒドロキシフェニル）エチル基、4－ヒドロキシ－5－（*p*－ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ）ペンチル基、ナフ

チル基が挙げられる。

[0088] また、上記式(6)中、 R^7 は水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアシル基、または炭素数6～15のアリール基であり、複数の R^7 はそれぞれ同じであっても異なってもよい。なお、これらのアルキル基、アシル基はいずれも置換基を有していてもよく、また置換基を有していない無置換体であってもよく、組成物の特性に応じて選択できる。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基が挙げられる。アシル基の具体例としては、アセチル基が挙げられる。アリール基の具体例としてはフェニル基が挙げられる。

[0089] さらに、上記式(6)中、 m は0～3の整数であり、 $m=0$ の場合は4官能性シラン、 $m=1$ の場合は3官能性シラン、 $m=2$ の場合は2官能性シラン、 $m=3$ の場合は1官能性シランとなる。

[0090] 上記式(6)で表されるオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラフェノキシシランなどの4官能性シラン；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ*n*-ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ*n*-ブトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、*p*-ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、1-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(*p*-ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシ-5-(*p*-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)ペンチルトリメトキシシラン。

シシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(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、3-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどの3官能性シラン；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジ n -ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどの2官能性シラン；トリメチルメトキシシラン、トリ n -ブチルエトキシシランなどの1官能性シラン；が挙げられる。

これらのオルガノシランのうち、得られる樹脂膜の耐クラック性や硬度の点から3官能性シランが好ましく用いられる。これらのオルガノシランは単独で使用しても、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0091] 本発明で用いるポリシロキサン(A4)は、上述のオルガノシランを加水分解および部分縮合させることにより得られる。加水分解および部分縮合には一般的な方法を用いることができる。例えば、混合物に溶媒、水、必要に応じて触媒を添加し、加熱攪拌する。攪拌中、必要に応じて蒸留によって加水分解副生物(メタノールなどのアルコール)や縮合副生物(水)を留去してもよい。

[0092] 本発明で用いるポリイミド(A5)は、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得たポリイミド前駆体を熱処理することで得ることができる。ポリイミドを得るための前駆体としては、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリイソイミド、ポリアミド酸スルホンアミド等が挙げられる。

ポリイミド(A5)を得るための原料として使用できる酸二無水物としては、具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,

2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス[3-[(3, 4-ジカルボキシベンゾイル) アミノ] -4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物や、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等の脂肪族のテトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。これらの酸二無水物は、単独または2種以上を組み合わせて使用できる。

[0093] ポリイミド(A5)を得るための原料として使用できるジアミンの具体的な例としては、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(

4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジ(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル；あるいはこれらの化合物の芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物；脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミン、ビス[(3-アミノプロピル)ジメチルシリル]エーテル；2,4-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノ安息香酸、4,6-ジアミノ-1,3-ベンゼンジカルボン酸、2,5-ジアミノ-1,4-ベンゼンジカルボン酸、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3,5-ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3,5-ジカルボキシフェニル)スルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシ-5,5'-ジメチルビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジカルボキシ-5,5'-ジメトキシビフェニル、1,4-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等のカルボキシル基を有するジアミン化合物；2,4-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール、4,6-ジアミノレゾルシノール、2,5-ジアミノハイドロキノン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ

フェニル) エーテル、ビス (4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) メタン、ビス (4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル) メタン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル) スルホン、イソフタル酸ビス (2-ヒドロキシ-5-アミノアニリド)、2-(4-アミノベンゾイルアミノ)-4-アミノフェノール、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノ-3, 5-ジヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、1, 4-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、1, 4-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、1, 3-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ベンゼン、ビス [4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2-ビス [4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [N-(2-ヒドロキシ-5-アミノフェニル) ベンズアミド-4-イル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [3-[(3-アミノベンゾイル) アミノ]-4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [3-[(4-アミノベンゾイル) アミノ]-4-ヒドロキシフェニル] ヘキサフルオロプロパン等のフェノール性ヒドロキシ基を有するジアミン化合物；1, 3-ジアミノ-4-メルカプトベンゼン、1, 3-ジアミノ-5-メルカプトベンゼン、1, 4-ジアミノ-2-メルカプトベン

ゼン、ビス（４－アミノ－３－メルカプトフェニル）エーテル、２，２－ビス（３－アミノ－４－メルカプトフェニル）ヘキサフルオロプロパン等のチオフェノール基を有するジアミン化合物；１，３－ジアミノベンゼン－４－スルホン酸、１，３－ジアミノベンゼン－５－スルホン酸、１，４－ジアミノベンゼン－２－スルホン酸、ビス（４－アミノベンゼン－３－スルホン酸）エーテル、４，４’－ジアミノビフェニル）３，３’－ジスルホン酸、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジメチルビフェニル－６，６’－ジスルホン酸等のスルホン酸基を有するジアミン化合物；等が挙げられる。これらのジアミンは、単独又は２種以上を組み合わせで使用できる。

[0094] 本発明で用いるポリイミド（Ａ５）は公知の方法によって合成される。すなわち、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとを選択的に組み合わせ、これらをＮ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、γ－ブチロラクトン、シクロペンタノン等の極性溶媒中で反応させる等、公知の方法によって合成される。

[0095] ジアミンを過剰に用いて重合した際、生成したポリイミド（Ａ５）の末端アミノ基にカルボン酸無水物を反応させ、末端アミノ基を保護することができる。また、テトラカルボン酸無水物を過剰に用いて重合した際、生成したポリイミド（Ａ５）の末端酸無水物基にアミン化合物を反応させ、末端酸無水物基を保護することもできる。

[0096] このようなカルボン酸無水物の例としてはフタル酸無水物、トリメリット酸無水物、無水マレイン酸、ナフタル酸無水物、水素化フタル酸無水物、メチル－５－ノルボルネン－２，３－ジカルボン酸無水物、無水イタコン酸、テトラヒドロフタル酸無水物等を、アミン化合物の例としてはアニリン、２－ヒドロキシアニリン、３－ヒドロキシアニリン、４－ヒドロキシアニリン、２－エチルアニリン、３－エチルアニリン、４－エチルアニリン等を挙げることができる。

[0097] 本発明で使用されるバインダー樹脂（Ａ）の重量平均分子量（ M_w ）は、

通常、1,000～1,000,000、好ましくは1,500～100,000、より好ましくは2,000～10,000の範囲である。

また、バインダー樹脂（A）の分子量分布は、重量平均分子量／数平均分子量（ M_w/M_n ）比で、通常、4以下、好ましくは3以下、より好ましくは2.5以下である。

バインダー樹脂（A）の重量平均分子量（ M_w ）や分子量分布（ M_w/M_n ）は、テトラヒドロフラン等の溶媒を溶離液としたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）により、ポリスチレン換算値として求められる値である。

[0098] シラン変性樹脂（B）

本発明で用いるシラン変性樹脂（B）は、樹脂部とシラン化合物部とを、これらが互いに化学的に結合された状態で有しているものである。

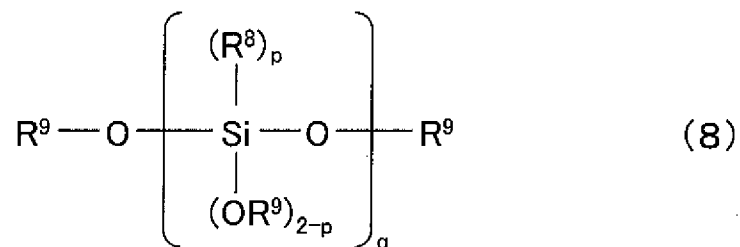
[0099] シラン変性樹脂（B）の樹脂部を構成する材料としては、特に限定されないが、シラン化合物部と化学的に結合可能な官能基を有する高分子材料が好ましい。このような高分子材料としては、特に限定されないが、たとえば、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミク酸、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂などが挙げられる。これらのなかでも、本発明の効果がより一層顕著になるという点より、ポリアミク酸、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、及びフェノール樹脂が好ましい。また、シラン化合物部と結合可能な官能基としては、特に限定されないが、たとえば、水酸基、アミノ基、チオール基、カルボン酸基、酸無水物基、エポキシ基、アミド基、イミド基などが挙げられ、シラン化合物との反応性の観点より、水酸基、カルボン酸基または酸無水物基が好ましい。

[0100] シラン変性樹脂（B）のシラン化合物部を構成するケイ素化合物としては、特に限定されないが、たとえば、下記式（7）で表されるケイ素化合物及び／又は下記式（7）で表されるケイ素化合物の部分加水分解縮合物が挙げられ、本発明の効果がより一層顕著になるという点より、特に、式（7）で表されるケイ素化合物を部分加水分解して得ることができる、下記式（8）

で表されるケイ素化合物が好ましい。



[化6]



[0101] 上記式(7)中、 r は0～3の整数である。 R^8 は、炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数2～10の不飽和脂肪族基であり、 R^8 が複数である場合には、複数の R^8 は、それぞれ同じであっても異なってもよい。また、 R^9 は、水素原子、または炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基であり、 R^9 が複数である場合には、複数の R^9 は、それぞれ同じであっても異なってもよい。また、 R^8 、 R^9 を構成する、炭素原子に直接結合した官能基としては、水酸基、エポキシ基、ハロゲン基、メルカプト基、カルボキシ基、メタクリロキシ基が挙げられる。

また、上記式(8)中、 p は0または1である。 q は、2～10の整数である。

[0102] R^8 、 R^9 を構成する、炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 n -ペンチル基、 i -ペンチル基、 sec -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 i -ヘキシル基、 sec -ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、3-クロロプロピル基、3-グリシドキシプロピル基、エポキシプロピル基、3-メタクリロキシプロ

ピル基、3-メルカプトプロピル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基などが挙げられる。

R⁸を構成する、炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基の具体例としては、フェニル基、トルイル基、p-ヒドロキシフェニル基、1-(p-ヒドロキシフェニル)エチル基、2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル基、4-ヒドロキシ-5-(p-ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)ペンチル基、ナフチル基などが挙げられる。

また、R⁸を構成する、炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数1～10の不飽和脂肪族基の具体例としては、ビニル基、3-アクリロキシプロピル基、3-メタクリロキシプロピル基などが挙げられる。

[0103] このようなケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラ*i*-プロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラ*i*-ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリ*i*-プロポキシシラン、エチルトリ*i*-プロポキシシラン、*n*-プロピルトリ*i*-プロポキシシラン、*i*-プロピルトリ*i*-プロポキシシラン、3-クロロプロピルトリ*i*-プロポキシシラン、ビニルトリ*i*-プロポキシシラン、フェニルトリ*i*-プロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリブトキシシラン、*n*-プロピルトリブトキシシラン、*i*-プロピルトリブトキシシラン、3-クロロプロピルトリブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、フェニルトリブトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリグリシドキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-

メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3，4－エポキシシクロヘキシルトリメトキシシラン、3，3，3－トリフルオロトリエトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3－メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3，4－エポキシシクロヘキシルトリエトキシシラン、3，3，3－トリフルオロトリイ－プロポキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリイ－プロポキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリイ－プロポキシシラン、3－メルカプトプロピルトリイ－プロポキシシラン、3，4－エポキシシクロヘキシルトリイ－プロポキシシラン、3，3，3－トリフルオロトリブトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリブトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、3－メルカプトプロピルトリブトキシシラン、3，4－エポキシシクロヘキシルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン等が挙げられ、これらは、部分加水分解縮合物として使用することが好ましい。これらは1種単独で、または2種以上を併用することができる。

[0104] また、シラン化合物部が、ケイ素化合物の部分加水分解縮合物である場合には、上述したケイ素化合物を部分加水分解して得られる部分縮合物をそのまま用いてもよいし、あるいは、得られた部分縮合物の一部を、エポキシ基、ハロゲン基、メルカプト基、カルボキシ基、またはメタクリロキシ基などの官能基を有するアルコールを用いて、脱アルコール反応を行わせることにより、置換したものを用いてもよい。上述したケイ素化合物を部分加水分解して得られる部分縮合物を、このような官能基を有するアルコールを用いて置換することにより、このような官能基を有する部分加水分解縮合物を簡便に得ることができる。

[0105] 上述した樹脂部とシラン化合物部とを化学的に結合させ、シラン変性樹脂（B）を得る方法としては、特に限定されないが、たとえば、樹脂部に水酸基を有する高分子材料を用い、シラン化合物部のアルコキシ基と脱アルコ

ール反応させることにより、樹脂部とシラン化合物部とを化学的に結合させる方法が挙げられる。あるいは、樹脂部にカルボン酸基または酸無水物基を有する高分子材料を用い、シラン化合物部に、グリシジルオキシ基を有する化合物を用い、これらを付加反応させる方法や、オキシラン環を開環させて、開環エステル化反応を起こさせる方法なども挙げられる。また樹脂部とシラン化合物部とを化学的に結合させた後に、樹脂部を重合させることにより、樹脂部を高分子量化する事もできる。なお、この場合には、シラン化合物部と化学的に結合させる材料として、低分子有機材料を用い、低分子有機材料とシラン化合物部とを化学的に結合させた後に、低分子有機材料を重合して、高分子量化する方法を採用することもできる。

[0106] たえば、上記方法のうち、脱アルコール反応によれば、樹脂部を構成する材料と、シラン化合物部を構成する材料とを仕込み、加熱し、生成するアルコールを留去しながらエステル交換反応を行うことにより、シラン変性樹脂（B）を得ることができる。反応温度は、通常、70～150℃、好ましくは80～130℃であり、全反応時間は通常2～15時間である。反応温度が低すぎると、効率的にアルコールを留去できず、また、反応温度が高すぎると、シラン化合物部を構成する材料の硬化縮合が開始されてしまう場合がある。

[0107] また、上記の脱アルコール反応に際しては、反応促進のために従来公知のエステルと水酸基のエステル交換触媒を使用することができる。エステル交換触媒としては、例えば、酢酸、パラトルエンスルホン酸、安息香酸、プロピオン酸などの有機酸やリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、砒素、セリウム、硼素、カドミウム、マンガンのような金属、これらの酸化物、有機酸塩、ハロゲン化物、アルコキシド等があげられる。これらのなかでも、金属の有機酸塩及び有機酸を用いることが好ましく、特に有機錫、有機酸錫が好ましい。具体的には、酢酸、オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート

が好ましい。

[0108] また、脱アルコール反応は、有機溶剤中でも無溶剤でも行うことができる。有機溶剤としては、樹脂部を構成する材料、及びシラン化合物部を構成する材料を溶解する有機溶剤であれば特に制限はないが、たとえば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールメチルエチルエーテルなどの沸点が75℃以上の非プロトン性極性溶媒を用いることが好ましい。

[0109]あるいは、上記方法のうち、開環エステル化反応によれば、樹脂部を構成する材料と、シラン化合物部を構成する材料とを仕込み、加熱することで、開環エステル化反応を起こさせることにより、シラン変性樹脂（B）を得ることができる。反応温度は、通常、40～130℃、好ましくは70～110℃であり、全反応時間は通常1～7時間である。反応温度が低すぎると、反応時間が長くなり、また、反応温度が高すぎると、シラン化合物部を構成する材料の硬化縮合が開始されてしまう場合がある。

[0110] 開環エステル化反応においては、反応を促進するための触媒を使用することができる。触媒としては、たとえば、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の三級アミン類；2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、ベンズイミダゾール等のイミダゾール類；トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、フェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレート等のテトラフェニルボロン塩等を挙げることができる。

[0111] また、開環エステル化反応は、有機溶剤の存在下で行うことが好ましく、

有機溶剤としては、樹脂部を構成する材料、及びシラン化合物部を構成する材料を溶解する有機溶剤であれば特に制限はないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドンやジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノンなどが使用できる。

[0112] 本発明で用いるシラン変性樹脂（B）の樹脂部とシラン化合物部との比率は、「樹脂部：シラン化合物部」の重量比で、好ましくは1：50～50：1であり、より好ましくは1：10～10：1である。樹脂部とシラン化合物部との比率を上記範囲とすることにより、本発明の効果がより一層顕著になるため好ましい。

[0113] 本発明の樹脂組成物中におけるシラン変性樹脂（B）の含有量は、後述する酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）の含有量との関係で決定すればよいが、バインダー樹脂（A）100重量部に対して、好ましくは1～100重量部、より好ましくは2～50重量部、さらに好ましくは5～40重量部である。シラン変性樹脂（B）の含有量が少なすぎると、現像によるパターン形成性が低下し、特に、現像パターン幅を細くした場合における、現像パターンの密着性が低下するおそれがある。一方、多すぎると、現像によるパターン形成性、特に、焼成時のホール形状が悪化するおそれがある。

[0114] （酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C））

本発明で用いる酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）は、酸性基または加熱により酸性基を生じる熱潜在性酸性基を有するものであればよく、特に限定されないが、好ましくは脂肪族化合物、芳香族化合物、複素環化合物であり、さらに好ましくは芳香族化合物、複素環化合物である。

これらの酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）は、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0115] 酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）の酸性基及び熱潜在性酸性基の数は、特に限定されないが、合計で2つ以上の酸性基及び／又は熱潜在性酸性基を有するものが好ましい。酸性基は、互いに同一であっても異なる

っていてもよい。

酸性基としては、酸性の官能基であればよく、その具体例としては、スルホン酸基、リン酸基等の強酸性基；カルボキシ基、チオール基およびカルボキシメチレンチオ基等の弱酸性基；が挙げられる。これらの中でも、カルボキシ基、チオール基またはカルボキシメチレンチオ基が好ましく、カルボキシ基が特に好ましい。また、これらの酸性基の中でも、酸解離定数 pK_a が 3.5 以上 5.0 以下の範囲にあるものが好ましい。なお、酸性基が 2 つ以上ある場合は第一解離定数 pK_{a1} を酸解離定数とし、第一解離定数 pK_{a1} が上記範囲にあるものが好ましい。また、 pK_a は、希薄水溶液条件下で、酸解離定数 $K_a = [H_3O^+][B^-] / [BH]$ を測定し、 $pK_a = -\log K_a$ にしたがって、求められる。ここで BH は、有機酸を表し、 B^- は有機酸の共役塩基を表す。

なお、 pK_a の測定方法は、例えば pH メータを用いて水素イオン濃度を測定し、該当物質の濃度と水素イオン濃度から算出することができる。

また、熱潜在性酸性基としては、加熱により酸性の官能基を生じる基であればよく、その具体例としては、スルホニウム塩基、ベンゾチアゾリウム塩基、アンモニウム塩基、ホスホニウム塩基、ブロックカルボン酸基等が挙げられる。これらの中でも、ブロックカルボン酸基が好ましい。なお、ブロックカルボン酸基を得るために用いられるカルボキシ基のブロック化剤は特に限定されないが、ビニルエーテル化合物であることが好ましい。

[0116] また、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C) は、酸性基及び熱潜在性酸性基以外の置換基を有していてもよい。

このような置換基としては、アルキル基、アリール基等の炭化水素基のほか、ハロゲン原子；アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、ヘテロ環オキシ基；アルキル基又はアリール基又は複素環基で置換されたアミノ基、アシルアミノ基、ウレイド基、スルファモイルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基；アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基；等のプロトンをもたない極性基、これ

らのプロトンを有しない極性基で置換された炭化水素基、等を挙げることができる。

[0117] このような酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C) のうち、酸性基有する化合物の具体例としては、メタン酸、エタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、グリコール酸、グリセリン酸、エタン二酸 (「シュウ酸」ともいう。)、プロパン二酸 (「マロン酸」ともいう。)、ブタン二酸 (「コハク酸」ともいう。)、ペンタン二酸、ヘキサン二酸 (「アジピン酸」ともいう。)、1, 2-シクロヘキサジカルボン酸、2-オキソプロパン酸、2-ヒドロキシブタン二酸、2-ヒドロキシプロパントリカルボン酸、メルカプトこはく酸、ジメルカプトこはく酸、2, 3-ジメルカプト-1-プロパノール、1, 2, 3-トリメルカプトプロパン、2, 3, 4-トリメルカプト-1-ブタノール、2, 4-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、1, 3, 4-トリメルカプト-2-ブタノール、3, 4-ジメルカプト-1, 2-ブタンジオール、1, 5-ジメルカプト-3-チアペンタン等の脂肪族化合物；

[0118] 安息香酸、p-ヒドロキシベンゼンカルボン酸、o-ヒドロキシベンゼンカルボン酸、2-ナフタレンカルボン酸、メチル安息香酸、ジメチル安息香酸、トリメチル安息香酸、3-フェニルプロパン酸、ジヒドロキシ安息香酸、ジメトキシ安息香酸、ベンゼン-1, 2-ジカルボン酸 (「フタル酸」ともいう。)、ベンゼン-1, 3-ジカルボン酸 (「イソフタル酸」ともいう。)、ベンゼン-1, 4-ジカルボン酸 (「テレフタル酸」ともいう。)、ベンゼン-1, 2, 3-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 2, 4-トリカルボン酸、ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ビフェニル-2, 2'-ジカルボン酸、2-(カルボキシメチル)安息香酸、3-(カルボキシメチル)安息香酸、4-(カルボキシメチル)安息香酸、2-(カルボキシカルボニル)安息香酸、3-(カルボキシカルボニル)安息香酸、4-(カルボキシカルボニル)安息香酸、2-メルカプト安息香酸、4-メ

ルカプト安息香酸、ジフェノール酸、2-メルカプト-6-ナフタレンカルボン酸、2-メルカプト-7-ナフタレンカルボン酸、1, 2-ジメルカプトベンゼン、1, 3-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ジメルカプトベンゼン、1, 4-ナフタレンジチオール、1, 5-ナフタレンジチオール、2, 6-ナフタレンジチオール、2, 7-ナフタレンジチオール、1, 2, 3-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 4-トリメルカプトベンゼン、1, 3, 5-トリメルカプトベンゼン、1, 2, 3-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトメチル）ベンゼン、1, 2, 3-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 2, 4-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン、1, 3, 5-トリス（メルカプトエチル）ベンゼン等の芳香族化合物；

[0119] ニコチン酸、イソニコチン酸、2-フロ酸、ピロール-2, 3-ジカルボン酸、ピロール-2, 4-ジカルボン酸、ピロール-2, 5-ジカルボン酸、ピロール-3, 4-ジカルボン酸、イミダゾール-2, 4-ジカルボン酸、イミダゾール-2, 5-ジカルボン酸、イミダゾール-4, 5-ジカルボン酸、ピラゾール-3, 4-ジカルボン酸、ピラゾール-3, 5-ジカルボン酸等の窒素原子を含む五員複素環化合物；チオフェン-2, 3-ジカルボン酸、チオフェン-2, 4-ジカルボン酸、チオフェン-2, 5-ジカルボン酸、チオフェン-3, 4-ジカルボン酸、チアゾール-2, 4-ジカルボン酸、チアゾール-2, 5-ジカルボン酸、チアゾール-4, 5-ジカルボン酸、イソチアゾール-3, 4-ジカルボン酸、イソチアゾール-3, 5-ジカルボン酸、1, 2, 4-チアジアゾール-2, 5-ジカルボン酸、1, 3, 4-チアジアゾール-2, 5-ジカルボン酸、3-アミノ-5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール、2-アミノ-5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、3-（5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルスルファニル）こはく酸、2-（5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルスルファニル）こはく酸、

ル)こはく酸、(5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ)酢酸、(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ)酢酸、3-(5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ)プロピオン酸、2-(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ)プロピオン酸、3-(5-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-3-イルチオ)コハク酸、2-(5-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-2-イルチオ)コハク酸、4-(3-メルカプト-1, 2, 4-チアジアゾール-5-イル)チオブタンスルホン酸、4-(2-メルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール-5-イル)チオブタンスルホン酸等の窒素原子と硫黄原子を含む五員複素環化合物；

[0120] ピリジン-2, 3-ジカルボン酸、ピリジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、ピリジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 4-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 5-ジカルボン酸、ピリダジン-3, 6-ジカルボン酸、ピリダジン-4, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-2, 4-ジカルボン酸、ピリミジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-4, 5-ジカルボン酸、ピリミジン-4, 6-ジカルボン酸、ピラジン-2, 3-ジカルボン酸、ピラジン-2, 5-ジカルボン酸、ピリジン-2, 6-ジカルボン酸、トリアジン-2, 4-ジカルボン酸、2-ジエチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-ジプロピルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-ジブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2-アニリノ-4, 6-ジメルカプト-s-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-s-トリアジン等の窒素原子を含む六員複素環化合物；が挙げられる。

これらの中でも、得られる樹脂膜の密着性をより高めることができるという観点から、酸性基を有する化合物における酸性基の数は、2つ以上であることが好ましく、3つが特に好ましい。

[0121] また、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物(C)のうち、熱潜在性

酸性基を有する化合物の具体例としては、前述の酸性基を有する化合物の酸性基を熱潜在性酸性基に変換した化合物を挙げられる。例えば、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸のカルボキシ基をブロックカルボン酸基に変換して得られる1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリス（1-プロポキシエチル）などを熱潜在性酸性基を有する化合物として用いることができる。得られる樹脂膜の密着性をより高めることができるという観点から、熱潜在性酸性基を有する化合物における熱潜在性酸性基の数は、2つ以上であることが好ましく、3つが特に好ましい。

[0122] 本発明の樹脂組成物においては、シラン変性樹脂（B）と、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）との比率が、「シラン変性樹脂（B）／酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）」の重量比で、0.5～2.0であり、好ましくは0.7～1.8、より好ましくは1～1.5である。本発明においては、樹脂組成物に、シラン変性樹脂（B）と、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）とを配合し、これらの比率を上記範囲とすることにより、樹脂組成物を保存安定性に優れたものとしながら、得られる樹脂膜を、パターン形成性及び透明性に優れたものとすることができるものである。シラン変性樹脂（B）の含有比率が少なすぎると、パターン形成性が低下し、特に、特に現像時の残渣が発生しやすくなったり、樹脂組成物の保存安定性が低下してしまう。一方、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）の含有比率が少なすぎると、パターン形成性、特に、焼成時のホール形状が悪化するおそれがある。

[0123] また、本発明の樹脂組成物中における酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）の含有量は、上述したようにシラン変性樹脂（B）との関係で決定すればよいが、バインダー樹脂（A）に対して、好ましくは0.05～2.00重量部、より好ましくは0.1～7.5重量部、さらに好ましくは0.3～4.0重量部である。酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）の含有量が少なすぎると、パターン形成性が低下し、特に、パターン幅を細くした場合における、パターンの密着性や焼成時のホール形状が悪化するおそ

れがある。一方、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）の含有量が多すぎると、パターン形成性が低下し、特に、特にパターン形成時の残渣が発生しやすくなったり、樹脂組成物の保存安定性が低下してしまう。

[0124] （感放射線化合物（D））

なお、本発明の樹脂組成物は、バインダー樹脂（A）、シラン変性樹脂（B）、及び酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）に加えて、感放射線化合物（D）をさらに含有するものであってもよい。感放射線化合物（D）は、紫外線や電子線等の放射線の照射により、化学反応を引き起こすことのできる化合物である。本発明において感放射線化合物（D）は、樹脂組成物から形成されてなる樹脂膜のアルカリ溶解性を制御できるものが好ましく、特に、光酸発生剤を使用することが好ましい。

[0125] このような感放射線化合物（D）としては、例えば、アセトフェノン化合物、トリアリールスルホニウム塩、キノンジアジド化合物等のアジド化合物等が挙げられるが、好ましくはアジド化合物、特に好ましくはキノンジアジド化合物である。

[0126] キノンジアジド化合物としては、例えば、キノンジアジドスルホン酸ハライドとフェノール性水酸基を有する化合物とのエステル化合物を用いることができる。キノンジアジドスルホン酸ハライドの具体例としては、1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド、1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロライド、1，2-ベンゾキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド等が挙げられる。フェノール性水酸基を有する化合物の代表例としては、1，1，3-トリス（2，5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-3-フェニルプロパン、4，4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール等が挙げられる。これら以外のフェノール性水酸基を有する化合物としては、2，3，4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2，3，4，4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1，1，1-ト

リス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）エタン、１，１，２，２－テトラキス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、ノボラック樹脂のオリゴマー、フェノール性水酸基を１つ以上有する化合物とジシクロペンタジエンとを共重合して得られるオリゴマー等が挙げられる。

[0127] また、光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物の他、オニウム塩、ハロゲン化有機化合物、 α ， α' －ビス（スルホニル）ジアゾメタン系化合物、 α －カルボニル－ α' －スルホニルジアゾメタン系化合物、スルホン化合物、有機酸エステル化合物、有機酸アミド化合物、有機酸イミド化合物等、公知のものを用いることができる。

これらの感放射線化合物は、それぞれ単独で、または２種以上を組み合わせ用いることができる。

[0128] 本発明の樹脂組成物中における感放射線化合物（Ｄ）の含有量は、バインダー樹脂（Ａ）１００重量部に対して、好ましくは１０～１００重量部、より好ましくは１５～７０重量部、さらに好ましくは２０～５０重量部の範囲である。感放射線化合物（Ｄ）の含有量がこの範囲にあれば、樹脂組成物からなる樹脂膜をパターン化する際に、放射線照射部と放射線未照射部との現像液への溶解度差が大きくなり、放射線感度も高くなり、現像によるパターン化が容易であるので好適である。

[0129] （架橋剤（Ｅ））

また、本発明の樹脂組成物は、さらに架橋剤（Ｅ）を含有していてもよい。本発明で用いる架橋剤（Ｅ）は、加熱により架橋剤分子間に架橋構造を形成するものや、バインダー樹脂（Ａ）と反応して樹脂分子間に架橋構造を形成するものであり、具体的には、２以上の反応性基を有する化合物が挙げられる。このような反応性基としては、例えば、アミノ基、カルボキシ基、水酸基、エポキシ基、イソシアネート基が挙げられ、より好ましくはアミノ基、エポキシ基及びイソシアネート基であり、アミノ基及びエポキシ基が特に好ましい。

[0130] 架橋剤（Ｅ）の分子量は、特に限定されないが、通常、１００～１００，

000、好ましくは300～500、000、より好ましくは500～1000、000である。架橋剤は、それぞれ単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0131] 架橋剤(E)の具体例としては、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族ポリアミン類；4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン類；2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、4,4'-ジアジドジフェニルスルホン等のアジド類；ナイロン、ポリヘキサメチレンジアミンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド等のポリアミド類；N,N,N',N',N'',N''-(ヘキサアルコキシアールキル)メラミン等のメチロール基やイミノ基等を有していてもよいメラミン類(商品名「サイメル303、サイメル325、サイメル370、サイメル232、サイメル235、サイメル272、サイメル212、マイコート506」{以上、サイテックインダストリーズ社製}等のサイメルシリーズ、マイコートシリーズ)；N,N',N'',N''-(テトラアルコキシアールキル)グリコールウリル等のメチロール基やイミノ基等を有していてもよいグリコールウリル類(商品名「サイメル1170」{以上、サイテックインダストリーズ社製}等のサイメルシリーズ)；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート等のアクリレート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート系ポリイソシアネート、トリレンジイソシアネート系ポリイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；1,4-ジ(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノン、1,4-ジ(ヒドロキシメチル)ノルボルナン；1,3,4-トリヒドロキシシクロヘキサノン；ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、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、脂肪族グリシジルエーテル、エポキシアクリレート重合体等のエポキシ化合物；を挙げることができる。

- [0132] エポキシ化合物の具体例としては、ジシクロペンタジエンを骨格とする3官能性のエポキシ化合物（商品名「XD-1000」、日本化薬社製）、2, 2-ビス（ヒドロキシメチル）1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-（2-オキシラニル）シクロヘキサン付加物（シクロヘキサン骨格及び末端エポキシ基を有する15官能性の脂環式エポキシ樹脂、商品名「EHPE3150」、ダイセル化学工業社製）、エポキシ化3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸ビス（3-シクロヘキセニルメチル）修飾ε-カプロラク톤（脂肪族環状3官能性のエポキシ樹脂、商品名「エポリードGT301」、ダイセル化学工業社製）、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（3-シクロヘキセニルメチル）修飾ε-カプロラク톤（脂肪族環状4官能性のエポキシ樹脂、商品名「エポリードGT401」、ダイセル化学工業社製）、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート（商品名「セロキサイド2021」、ダイセル化学工業社製）、1, 2: 8, 9-ジエポキシリモネン（商品名「セロキサイド3000」、ダイセル化学工業社製）、2-（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（商品名「Z-6043」、東レ・ダウコーニング社製）等の脂環構造を有するエポキシ化合物；
- [0133] 芳香族アミン型多官能エポキシ化合物（商品名「H-434」、東都化成工業社製）、イソシアヌル酸トリス（2, 3-エポキシプロピル）（トリアジン骨格を有する多官能エポキシ化合物、商品名「TEPIC」、日産化学工業社製）、クレゾールノボラック型多官能エポキシ化合物（商品名「EON-1020」、日本化薬社製）、フェノールノボラック型多官能エポキシ化合物（エピコート152、154、ジャパンエポキシレジン社製）、ナフタレン骨格を有する多官能エポキシ化合物（商品名EXA-4700、DIC株式会社製）、鎖状アルキル多官能エポキシ化合物（商品名「SR-TMP」、阪本薬品工業株式会社製）、多官能エポキシポリブタジエン（商品名「エポリードPB3600」、ダイセル化学工業社製）、グリセリンのグリシジルポリエーテル化合物（商品名「SR-GLG」、阪本薬品工業株式

会社製)、ジグリセリンポリグリシジルエーテル化合物(商品名「SR-DGE」、阪本薬品工業株式会社製、ポリグリセリンポリグリシジルエーテル化合物(商品名「SR-4GL」、阪本薬品工業株式会社製)、グリシドキシプロピルトリメチルシラン(商品名「Z-6040」、東レ・ダウコーニング社製)等の脂環構造を有さないエポキシ化合物;を挙げることができる。

[0134] 本発明の樹脂組成物中における架橋剤(E)の含有量は、格別制限されず、本発明の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜に求められる耐熱性の程度を考慮して任意に設定すればよいが、バインダー樹脂(A)100重量部に対して、通常、5~80重量部、好ましくは7~75重量部、より好ましくは10~70重量部である。架橋剤(E)が多すぎても少なすぎても耐熱性が低下する傾向がある。

[0135] (その他の配合剤)

本発明の樹脂組成物には、さらに、溶剤が含有されていてもよい。溶剤としては、特に限定されず、樹脂組成物の溶剤として公知のもの、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-オクタノン、3-オクタノン、4-オクタノンなどの直鎖のケトン類; n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、シクロヘキサノールなどのアルコール類; エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類; 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のアルコールエーテル類; ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類; セロソルブアセテート、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、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテートなどのセロソルブエステル類; プロピレングリコール、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、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコール類；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メチルエチルエーテルなどのジエチレングリコール類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 γ -カプリロラクトンなどの飽和 γ -ラクトン類；トリクロロエチレンなどのハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミドなどの極性溶媒などが挙げられる。これらの溶剤は、単独でも2種以上を組み合わせ用いてもよい。溶剤の含有量は、バインダー樹脂（A）100重量部に対して、好ましくは10～10000重量部、より好ましくは50～5000重量部、さらに好ましくは100～1000重量部の範囲である。なお、樹脂組成物に溶剤を含有させる場合には、溶剤は、通常、樹脂膜形成後に除去されることとなる。

[0136] また、本発明の樹脂組成物は、本発明の効果が阻害されない範囲であれば、所望により、界面活性剤、酸性化合物、カップリング剤またはその誘導体、増感剤、潜在的酸発生剤、酸化防止剤、光安定剤、消泡剤、顔料、染料、フィラー等のその他の配合剤；等を含含有していてもよい。

[0137] 界面活性剤は、ストリエーション（塗布筋あと）の防止、現像性の向上等の目的で使用される。界面活性剤の具体例としては、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のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類；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のポリオキシエチレンジアルキルエステル類等のノニオン系界面活性剤；フッ素系界面活性剤；シリコン系界面活性剤；メタクリル酸共重合体系界面活性剤；アクリル酸

共重合体系界面活性剤；等が挙げられる。

[0138] カップリング剤またはその誘導体は、樹脂組成物からなる樹脂膜と、半導体素子基板を構成する半導体層を含む各層との密着性をより高める効果を有する。カップリング剤またはその誘導体としては、ケイ素原子、チタン原子、アルミニウム原子、ジルコニウム原子から選ばれる1つの原子を有し、該原子に結合したヒドロカルビルオキシ基またはヒドロキシ基を有する化合物等が使用できる。

[0139] カップリング剤またはその誘導体としては、例えば、

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類、

メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン、*n*-プロピルトリエトキシシラン、*i*-プロピルトリメトキシシラン、*i*-プロピルトリエトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリエトキシシラン、*n*-ペンチルトリメトキシシラン、*n*-ヘキシルトリメトキシシラン、*n*-ヘプチルトリメトキシシラン、*n*-オクチルトリメトキシシラン、*n*-デシルトリメトキシシラン、*p*-スチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、*N*-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、*N*-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキ

シプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシラン、3-エチル(トリメトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン、3-エチル(トリエトキシシリルプロポキシメチル)オキセタン、3-トリエトキシシリル-N-(1,3-ジメチル-ブチリデン)プロピルアミン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィドなどのトリアルコキシシラン類、

ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ-n-プロピルジメトキシシラン、ジ-n-プロピルジエトキシシラン、ジ-i-プロピルジメトキシシラン、ジ-i-プロピルジエトキシシラン、ジ-n-ブチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジメトキシシラン、ジ-n-ペンチルジエトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-ヘキシルジエトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジメトキシシラン、ジ-n-ヘプチルジエトキシシラン、ジ-n-オクチルジメトキシシラン、ジ-n-オクチルジエトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ-n-シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、

3-アクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン類の他、

メチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシラン等のケイ素原子含有化合物；

[0140] (テトラ-*i*-プロポキシチタン、テトラ-*n*-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキシルオキシ)チタン、チタニウム-*i*-プロポキシオクチレングリコレート、ジ-*i*-プロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、プロパンジオキシチタンビス(エチルアセトアセテート)、トリ-*n*-ブトキシチタンモノステアレート、ジ-*i*-プロポキシチタンジステアレート、チタニウムステアレート、ジ-*i*-プロポキシチタンジイソステアレート、(2-*n*-ブトキシカルボニルベンゾイルオキシ)トリブトキシチタン、ジ-*n*-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタンの他、プレニアクトシリーズ(味の素ファインテクノ株式会社製))等のチタン原子含有化合物；

(アセトアルコキシアリウムジイソプロピレート)等のアルミニウム原子含有化合物；

(テトラノルマルプロポキシジルコニウム、テトラノルマルブトキシジルコニウム、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムジブトキシビス(エチルアセトアセテート)、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシステアレート)等のジルコニウム原子含有化合物；が挙げられる。

[0141] 増感剤の具体例としては、2H-ピリド-(3,2-*b*)-1,4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ピリド-(3,2-*b*)-1,4-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マ

レイミド類等が挙げられる。

[0142] 酸化防止剤としては、通常の重合体に使用されている、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤、ラクトン系酸化防止剤等が使用できる。例えば、フェノール類として、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*p*-メトキシフェノール、スチレン化フェノール、*n*-オクタデシル-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオービス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、アルキル化ビスフェノール等を挙げることができる。リン系酸化防止剤としては、亜リン酸トリフェニル、亜リン酸トリス(ノニルフェニル)、イオウ系としては、チオジプロピオン酸ジラウリル等が挙げられる。

[0143] 光安定剤としては、ベンゾフェノン系、サリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、金属錯塩系等の紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系(HALS)等、光により発生するラジカルを捕捉するもの等のいずれでもよい。これらのなかでも、HALSはピペリジン構造を有する化合物で、樹脂組成物に対し着色が少なく、安定性がよいため好ましい。具体的な化合物としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル/トリデシル1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1-オクチロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等が挙げられる。

[0144] 本発明の樹脂組成物の調製方法は、特に限定されず、樹脂組成物を構成する各成分を公知の方法により混合すればよい。

混合の方法は特に限定されないが、樹脂組成物を構成する各成分を溶剤に溶解または分散して得られる溶液または分散液を混合するのが好ましい。これにより、樹脂組成物は、溶液または分散液の形態で得られる。

[0145] 樹脂組成物を構成する各成分を溶剤に溶解または分散する方法は、常法に従えばよい。具体的には、攪拌子とマグネティックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパー、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロール等を使用して行なうことができる。また、各成分を溶剤に溶解または分散した後に、例えば、孔径が $0.5\mu\text{m}$ 程度のフィルター等を用いて濾過してもよい。

[0146] 本発明の樹脂組成物の固形分濃度は、通常、 $1\sim 70$ 重量%、好ましくは $5\sim 60$ 重量%、より好ましくは $10\sim 50$ 重量%である。固形分濃度がこの範囲にあれば、溶解安定性、塗布性や形成される樹脂膜の膜厚均一性、平坦性等が高度にバランスされ得る。

[0147] (半導体素子基板)

次いで、本発明の半導体素子基板について、説明する。本発明の半導体素子基板は、上述した本発明の樹脂組成物からなる樹脂膜を有する。

[0148] 本発明の半導体素子基板としては、基板上に半導体素子が実装された構成を有するものであればよく、特に限定されないが、アクティブマトリックス基板、有機EL素子基板、集積回路素子基板、および固体撮像素子基板などが挙げられ、上述した本発明の樹脂組成物からなる樹脂膜を形成することによる特性向上効果が特に顕著であるという観点より、アクティブマトリックス基板、および有機EL素子基板が好ましい。

[0149] 本発明の半導体素子基板の一例としてのアクティブマトリックス基板としては、特に限定されないが、基板上に、薄膜トランジスタ(TFT)などのスイッチング素子がマトリックス状に配置されると共に、該スイッチング素子を駆動するためのゲート信号を供給するゲート信号線、および該スイッチング素子に表示信号を供給するためのソース信号線が互いに交差するよう設けられている構成を有するものなどが例示される。また、スイッチング素子

の一例としての薄膜トランジスタとしては、基板上に、ゲート電極、ゲート絶縁層、半導体層、ソース電極、およびドレイン電極を有する構成などが例示される。

[0150] さらに、本発明の半導体素子基板の一例としての有機EL素子基板としては、たとえば、基板上に、陽極、正孔注入輸送層、半導体層としての有機発光層、電子注入層、および陰極などから構成される発光体部と、該発光体部を分離するために画素分離膜とを有する構成を有するものなどが例示される。

[0151] そして、本発明の半導体素子基板を構成する樹脂膜としては、上述した樹脂組成物からなり、半導体素子基板に実装されている半導体素子表面、または半導体素子に含まれる半導体層と接触して形成される樹脂膜であることが好ましく、特に限定されないが、本発明の半導体素子基板が、アクティブマトリックス基板、または有機EL素子基板である場合には、次のように構成することができる。すなわち、たとえば、本発明の半導体素子基板が、アクティブマトリックス基板である場合には、上述した本発明の樹脂組成物からなる樹脂膜は、アクティブマトリックス基板の表面に形成される保護膜や、アクティブマトリックス基板を構成する薄膜トランジスタの半導体層（たとえば、アモルファスシリコン層）と接触して形成されるゲート絶縁膜とすることができる。あるいは、本発明の半導体素子基板が、有機EL素子基板である場合には、有機EL素子基板の表面に形成される封止膜や、有機EL素子基板に含まれる発光体部（通常、陽極、正孔注入輸送層、半導体層としての有機発光層、電子注入層、および陰極から構成される。）を分離するための画素分離膜とすることができる。

[0152] 本発明の半導体素子基板において、樹脂膜を形成する方法としては、特に限定されず、例えば、塗布法やフィルム積層法等の方法を用いることができる。

[0153] 塗布法は、例えば、樹脂組成物を、塗布した後、加熱乾燥して溶剤を除去する方法である。樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スプレー法

、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、回転塗布法、バー塗布法、スクリーン印刷法等の各種の方法を採用することができる。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて異なるが、通常、30～150℃、好ましくは60～120℃で、通常、0.5～90分間、好ましくは1～60分間、より好ましくは1～30分間で行なえばよい。

[0154] フィルム積層法は、樹脂組成物を、樹脂フィルムや金属フィルム等のBステージフィルム形成用基材上に塗布した後に加熱乾燥により溶剤を除去してBステージフィルムを得、次いで、このBステージフィルムを、積層する方法である。加熱乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて適宜選択することができるが、加熱温度は、通常、30～150℃であり、加熱時間は、通常、0.5～90分間である。フィルム積層は、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の圧着機を用いて行なうことができる。

[0155] 樹脂膜の厚さとしては、特に限定されず、用途に応じて適宜設定すればよいが、樹脂膜が、アクティブマトリックス基板用の保護膜、または有機EL素子基板用の封止膜である場合には、樹脂膜の厚さは、好ましくは0.1～100μm、より好ましくは0.5～50μm、さらに好ましくは0.5～30μmである。

[0156] また、本発明の樹脂組成物が、架橋剤（E）を含むものである場合には、上記した塗布法またはフィルム積層法により形成した樹脂膜について、架橋反応を行なうことができる。このような架橋は、架橋剤（E）の種類に応じて適宜方法を選択すればよいが、通常、加熱により行なう。加熱方法は、例えば、ホットプレート、オーブン等を用いて行なうことができる。加熱温度は、通常、180～250℃であり、加熱時間は、樹脂膜の面積や厚さ、使用機器等により適宜選択され、例えばホットプレートを用いる場合は、通常、5～60分間、オーブンを用いる場合は、通常、30～90分間の範囲である。加熱は、必要に応じて不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。不活性ガ

スとしては、酸素を含まず、かつ、樹脂膜を酸化させないものであればよく、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、ネオン、キセノン、クリプトン等が挙げられる。これらの中でも窒素とアルゴンが好ましく、特に窒素が好ましい。特に、酸素含有量が0.1体積%以下、好ましくは0.01体積%以下の不活性ガス、特に窒素が好適である。これらの不活性ガスは、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0157] また、上述した樹脂組成物からなる樹脂膜が、アクティブマトリックス基板用の保護膜、または有機EL素子基板用の封止膜など、所定のパターンで形成されるものである場合には、パターン化してもよい。樹脂膜をパターン化する方法としては、たとえば、樹脂組成物に感放射線化合物(D)を含有させ、感放射線化合物(D)を含有する樹脂組成物を用いて、パターン化前の樹脂膜を形成し、パターン化前の樹脂膜に活性放射線を照射して潜像パターンを形成し、次いで潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させることによりパターンを顕在化させる方法などが挙げられる。

[0158] 活性放射線としては、樹脂組成物に含有させる感放射線化合物(D)を活性化させ、感放射線化合物(D)を含む樹脂組成物のアルカリ可溶性を変化させることができるものであれば特に限定されない。具体的には、紫外線、g線やi線等の単一波長の紫外線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線；電子線のような粒子線；等を用いることができる。これらの活性放射線を選択的にパターン状に照射して潜像パターンを形成する方法としては、常法に従えばよく、例えば、縮小投影露光装置等により、紫外線、g線、i線、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光等の光線を所望のマスクパターンを介して照射する方法、または電子線等の粒子線により描画する方法等を用いることができる。活性放射線として光線を用いる場合は、単一波長光であっても、混合波長光であってもよい。照射条件は、使用する活性放射線に応じて適宜選択されるが、例えば、波長200～450nmの光線を使用する場合、照射量は、通常10～1,000mJ/cm²、好ましくは50～500mJ/cm²の範囲であり、照射時

間と照度に応じて決まる。このようにして活性放射線を照射した後、必要に応じ、樹脂膜を60～130℃程度の温度で1～2分間程度加熱処理する。

[0159] 次に、パターン化前の樹脂膜に形成された潜像パターンを現像して顕在化させる。現像液としては、通常、アルカリ性化合物の水性溶液が用いられる。アルカリ性化合物としては、例えば、アルカリ金属塩、アミン、アンモニウム塩を使用することができる。アルカリ性化合物は、無機化合物であっても有機化合物であってもよい。これらの化合物の具体例としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア水；エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一級アミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第二級アミン；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン；ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナー5-エン、*N*-メチルピロリドン等の環状アミン類；等が挙げられる。これらアルカリ性化合物は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせる用いことができる。

[0160] アルカリ水性溶液の水性媒体としては、水；メタノール、エタノール等の水溶性有機溶剤を使用することができる。アルカリ水性溶液は、界面活性剤等を適当量添加したものであってもよい。

潜像パターンを有する樹脂膜に現像液を接触させる方法としては、例えば、パドル法、スプレー法、ディッピング法等の方法が用いられる。現像は、通常、0～100℃、好ましくは5～55℃、より好ましくは10～30℃の範囲で、通常、30～180秒間の範囲で適宜選択される。

[0161] このようにして目的とするパターンが形成された樹脂膜は、必要に応じて、現像残渣を除去するために、リンス液でリンスすることができる。リンス

処理の後、残存しているリンス液を圧縮空気や圧縮窒素により除去する。

さらに、必要に応じて、樹脂組成物に含有させた感放射線化合物（D）を失活させるために、半導体素子基板全面に、活性放射線を照射することもできる。活性放射線の照射には、上記潜像パターンの形成に例示した方法を利用できる。照射と同時に、または照射後に樹脂膜を加熱してもよい。加熱方法としては、例えば、半導体素子基板をホットプレートやオーブン内で加熱する方法が挙げられる。温度は、通常、100～300℃、好ましくは120～200℃の範囲である。

[0162] 本発明において、樹脂膜は、パターン化した後に、架橋反応を行なうことができる。架橋は、上述した方法にしたがって行なえばよい。

[0163] 本発明の樹脂組成物は、バインダー樹脂（A）に、シラン変性樹脂（B）と、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）とを特定の比率で配合してなるものであるため、本発明の樹脂組成物は、保存安定性に優れ、また、本発明の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、現像によるパターン形成性及び透明性に優れたものである。そして、本発明によれば、このような樹脂膜を、半導体素子基板に適用することにより、半導体素子基板に含まれる樹脂膜を高精度にパターン化することが可能となるため、これにより、高性能化が可能な半導体素子基板を提供することができる。また、本発明の樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、透明性に優れることから、透明性の要求される用途に好適に用いることができる。

実施例

[0164] 以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各例中の「部」は、特に断りのない限り、重量基準である。

なお、各特性の定義および評価方法は、以下のとおりである。

[0165] <重合転化率>

重合反応終了後、ガスクロマトグラフィーを用いて反応液中の単量体の残存量を測定し、その値より算出した。

[0166] <水素添加率>

$^1\text{H-NMR}$ スペクトルにより、水素添加された炭素－炭素二重結合モル数を水素添加前の炭素－炭素二重結合モル数に対する割合として求めた。水素添加前を基準として、水素添加された炭素－炭素二重結合の割合をモル％として求めた。

[0167] <重量平均分子量・数平均分子量>

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（略称GPC、東ソー社製、型版「HLC-8020」、TSK gel SuperH2000、TSK gel SuperH4000、TSK gel SuperH5000の3種類のカラムを組み合わせて使用）を用い、ポリスチレン換算の分子量として算出した。なお、展開溶剤としては、テトラヒドロフランを用いた。

[0168] <現像密着性>

樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコートした後、ホットプレートを用いて 100°C で2分間プリベークして、 $2.5\mu\text{m}$ 厚の樹脂膜を形成した。次いで、樹脂膜をパターンニングするために、光が透過可能な短冊状のスリット（スペースに相当）を平行して10本有し、互いに隣り合うスリット間（ラインに相当）の幅がスリット幅と同じとなっているマスク（すなわち、同じ幅のラインアンドスペースパターンを形成可能なマスク）を介して、 365nm における光強度が $5\text{mW}/\text{cm}^2$ である紫外線を、所望の時間にて照射した。なお、マスクとしては、スリット幅及び隣り合うスリット間の幅が、それぞれ $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 及び $50\mu\text{m}$ のものの合計8種類を使用した。

[0169] 次いで、 0.4 重量％テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を現像液として用いて、 23°C で120秒間、パドル法により現像処理を行ったのち、超純水で30秒間リンスした。なお、パドル法とは、樹脂膜上に現像液を盛り静置する方法である。以上により、ガラス基板上にマスクが転写されたパターン（ラインアンドスペースのパターン）を有する樹脂膜（すなわち、 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 及び $50\mu\text{m}$ のライン幅及びスペース幅を有する8種類の樹脂膜）を作製した。本

実施例においては、ポジ型の感放射線能を有する樹脂組成物を用いて樹脂膜を作製しているため、該樹脂膜において、マスクのスリット部にあたる部分は樹脂膜が除去された部分にあたり、これをスペース部と呼び、マスクの隣り合うスリット間にあたる部分は樹脂膜が残っている部分にあたり、これをライン部と呼ぶ。そして、このようなパターンを有する樹脂膜が形成されたガラス基板を密着性測定試料とし、以下の方法により密着性を評価した。

[0170] すなわち、上記にて得られた密着性測定用試料を、光学顕微鏡を用いて観察することにより、密着性の評価を行った。具体的には、まず、基板から剥がれたライン部の有無を確認した。剥がれたライン部が無ければ密着性が高いと言える。剥がれたライン部があった場合には、最大で何 μm 幅のライン部にまで剥がれがあるかを確認し、以下の基準で評価した。ライン部は幅が小さいほど基板から剥がれやすい。従って、基板から剥がれたライン部の幅で最大の幅が小さいほど密着性が高いといえる。

○：剥がれたライン部が存在しない。あるいは、剥がれたライン部が存在していても、剥がれたライン部の最大ライン幅が $3\mu\text{m}$ 以下

△：剥がれたライン部の最大ライン幅が $4\sim 5\mu\text{m}$

×：剥がれたライン部の最大ライン幅が $10\mu\text{m}$ 以上

[0171] <現像時残渣>

感放射線性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコートした後、ホットプレートを用いて 100°C で2分間プリベークして、 $2.5\mu\text{m}$ 厚の樹脂膜を形成した。次いで、この樹脂膜に、 $8\mu\text{m}\times 8\mu\text{m}$ のホールパターンのマスクを介して、 365nm における光強度が $5\text{mW}/\text{cm}^2$ である紫外線を、60秒間、空气中で照射した。次いで、 0.4 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、 23°C 、120秒間現像処理を行った後、超純水で30秒間リンスしてコンタクトホールのパターンを形成した。

そして、このようにして得られたコンタクトホールのパターンを有する樹脂膜について、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、コンタクトホール内における、溶解残渣の有無を確認し、以下の基準で評価した。溶解残渣が観

測されない方が、現像によるパターン形成性に優れるため、好ましい。

○：現像残渣が観測されなかった。

×：現像残渣が観測された。

[0172] <焼成時ホール状態>

上述した現像時残渣の評価と同様にして得られたコンタクトホールのパターンを有する樹脂膜に、 365 nm における光強度が $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ である紫外線を、 100 秒間、空气中で照射した。そして、得られたパターンの断面を電子顕微鏡で観察して、パターンの下端幅を測定し、これを「ポストベーク前のパターンの下端幅 a 」とした。次いで、得られたパターンを有する樹脂膜について、オーブンを用いて 230°C 、 1 時間ポストベークを行ない、得られたポストベーク後の樹脂膜について、パターンの断面を電子顕微鏡で観察して、パターンの上端の形状を評価するとともに、パターンの下端幅を測定し、これを「ポストベーク後のパターンの下端幅 b 」とした。そして、ポストベーク前のパターンの下端幅 a に対するポストベーク後のパターンの下端幅 b の比率(b/a)を求めて、下記の基準で評価を行った。

○： b/a が 0.8 以上であった。

△： b/a が 0.5 以上かつ 0.8 未満であった。

×： b/a が 0.5 未満、またはコンタクトホールの形状が歪んでいた。

[0173] <透明性>

ガラス基板（コーニング社製、「コーニング 1737 （製品名）」）上に、樹脂組成物をスピコートしたのち、ホットプレートを用いて 100°C で 2 分間プリベークして、膜厚 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ の樹脂膜を形成した。次いで、この樹脂膜について、 0.4 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて、 23°C で 120 秒間浸漬処理を行ったのち、超純水で 30 秒間洗浄を行い、次いで、 365 nm における光強度が $5\text{ mW}/\text{cm}^2$ である紫外線を、 100 秒間、空气中で照射した。そして、紫外線を照射した樹脂膜について、オーブンを用いて、 230°C で 60 分間加熱するポストベークを行うことで、樹脂膜が形成されたガラス基板からなる試験用試料を得た。そし

て、得られた試験用試料について、分光光度計（日本分光株式会社製、「紫外可視分光光度計V-560（製品名）」を用いて、波長400nmでの透過率の測定を行い、樹脂膜の透明性を、下記の基準で評価した。なお、樹脂膜の透過率は、樹脂膜が付いていないガラス基板をブランクとし、樹脂膜厚が2μmであるとしたときの換算値を算出することにより、求めた。

○：光線透過率が90%以上

△：光線透過率が80%以上かつ90%未満

×：光線透過率が80%未満

[0174] <保存安定性>

樹脂組成物を調製した後、23℃、湿度50%の環境で7日間放置し、その後、上述した現像時残渣の評価と同様にして得られたコンタクトホールのパターンを有する樹脂膜に、365nmにおける光強度が5mW/cm²である紫外線を、100秒間、空气中で照射した。そして、得られたパターンの断面を電子顕微鏡で観察して、パターンの下端幅を測定し、これを「7日間放置後の樹脂組成物のポストベーク前のパターンの下端幅a'」とした。そして、上述した焼成時ホール状態の評価にて得られたポストベーク前のパターンの下端幅aに対する7日間放置後の樹脂組成物のポストベーク前のパターンの下端幅a'の比率（a' / a）を求めて、下記の基準で評価を行った。

○：a' / aが0.95以上であり、かつ1.05以下であった。

×：a' / aが0.95未満、あるいは1.05超であった。

[0175] 《合成例1》

<環状オレフィン重合体（A-1）の調製>

N-（2-エチルヘキシル）-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド40モル%、および4-ヒドロキシカルボニルテトラクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカ-9-エン60モル%からなる単量体混合物100部、1,5-ヘキサジエン2部、（1,3-ジメシチルイミダゾリン-2-イリデン）（トリクロヘキシルホスフィン）

ベンジリデンルテニウムジクロリド (Org. Lett., 第1巻, 953頁, 1999年に記載された方法で合成した) 0.02部、及びジエチレングリコールエチルメチルエーテル200部を、窒素置換したガラス製耐圧反応器に仕込み、攪拌しつつ80℃にて4時間反応させて重合反応液を得た。

[0176] そして、得られた重合反応液をオートクレーブに入れて、150℃、水素圧4MPaで、5時間攪拌して水素化反応を行い、環状オレフィン重合体を含む重合体(A-1)溶液を得た。得られた重合体の重合転化率は99.7重量%、ポリスチレン換算重量平均分子量は7,150、数平均分子量は4,690、分子量分布は1.52、水素添加率は99.7%であった。また、得られた環状オレフィン重合体溶液の固形分濃度は34.4重量%であった。

[0177] 《合成例2》

＜アクリル重合体(A-2)の調製＞

冷却管及び攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビスー(2,4-ジメチルバレロニトリル)7部とジエチレングリコールエチルメチルエーテル200部とを仕込んだ。引き続き、メタクリル酸16部、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート16部、2-メチルシクロヘキシルアクリレート20部、メタクリル酸グリシジル40部、スチレン10部及び α -メチルスチレンダイマー3部を仕込んで窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。次いで、溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を4時間保持することによってアクリル重合体(A-2)を含む重合体溶液を得た。アクリル重合体(A-2)のポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)は8,000、分子量分布(M_w/M_n)は2.3であった。また、得られたアクリル重合体(A-2)溶液の固形分濃度は34.4重量%であった。

[0178] 《合成例3》

＜ポリ(メチルトリメトキシシラン)の調製＞

攪拌装置、還流冷却管、及び温度計を取り付けたフラスコにメチルトリメトキシシランを136部、及びメタノール32部を仕込んだ。次いで、これらを常温で攪拌をしながら、イオン交換水13.5部（メチルトリメトキシシランに対して、0.75モル当量）に濃塩酸0.1部を溶かした水溶液を5分間かけて滴下し、4時間反応を続けた。そして、4時間の反応後、還流冷却管を分留管に取り替え、引き続いて、温度80℃、常圧下で30分間低沸点成分の留去を行い、その後、温度100℃、圧力0.3KPaになるまで留去を行うことで、ポリ（メチルトリメトキシシラン）を得た。得られたポリ（メチルトリメトキシシラン）を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により分析したところ、得られたポリ（メチルトリメトキシシラン）は、重量平均分子量490（ポリスチレン換算）であった。

[0179] 《合成例4》

＜シラン変性エポキシ樹脂（B-1）溶液の調製＞

攪拌機、冷却管、及び温度計を備えた反応装置に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂（エポキシ当量480g/eq）800.0部、及びジエチレングリコールジメチルエーテル960.0部を加え、80℃で溶解した。そして、ここに、合成例3で得られたポリ（メチルトリメトキシシラン）605.0部、及び触媒としてのジブチル錫ラウレート2.3部を加え、80℃で5時間、脱メタノール反応させて、シラン変性エポキシ樹脂（B-1）溶液を得た。なお、得られたシラン変性エポキシ樹脂は、有効成分（硬化後）が50重量%、シリカ換算の重量/ビスフェノール型エポキシ樹脂の重量（重量比）が0.51であり、エポキシ当量が1400g/eqであった。また、ポリ（メチルトリメトキシシラン）の、部分縮合物成分のメトキシ基の87モル%が保持されていることが、¹H-NMRで確認された。

[0180] 《合成例5》

＜シラン変性フェノール樹脂（B-2）の調製＞

攪拌機、分水器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた反応装置に、ノボラック型フェノール樹脂（荒川化学工業（株）製、商品名タマノル759）8

00部、合成例3で得られたポリ（メチルトリメトキシシラン）590.3部を加え100℃で溶融混合した。ここに触媒としてのジブチル錫ジラウレート3部を加え、110℃で7時間、脱メタノール反応させ、また、これによりメタノール80部を留去することで、シラン変性フェノール樹脂（B-2）を得た。

[0181] 《合成例6》

＜エポキシ基含有メトキシシラン部分縮合物の製造＞

攪拌機、分水器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた反応装置に、グリシドール1400部及び合成例3で得られたポリ（メチルトリメトキシシラン）9140部を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら90℃に昇温した後、ジブチル錫ジラウレート2.2部を加え反応させた。反応中、分水器を使って生成したメタノールを留去し、その量が約630部に達した時点で冷却した。昇温後冷却までに要した時間は6時間であった。次いで、13kPaで約10分間、系内に残存するメタノール約30部を減圧除去することで、エポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物を得た。

[0182] 《合成例7》

＜シラン変性ポリアミック酸（B-3）の調製＞

攪拌機、冷却管、温度計及び窒素ガス導入管を備えた2Lの3ツ口フラスコに、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル112部及びN-メチルピロリドン1170部を加え、室温でよく混合した後、60℃以下に冷却しながら、ピロメリット酸二無水物118部を加え30分攪拌し、ポリアミック酸を合成した。得られたポリアミック酸のポリイミド換算固形残分は15重量％であった。次いで、N-メチルピロリドン500部を加え、80℃まで昇温し、合成例6で得られたエポキシ基含有アルコキシシラン部分縮合物40.2部、及び触媒としての2-メチルイミダゾール0.24部を加え、80℃で4時間反応した。そして、4時間の反応後、室温まで冷却し、硬化残分12重量％のシラン変性ポリアミック酸（B-3）を得た。

[0183] 《合成例8》

＜グリシジルエーテル基含有テトラメトキシシラン部分縮合物の製造＞

攪拌機、分水器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた反応装置に、グリシドール 1, 400 部およびテトラメトキシシラン部分縮合物（多摩化学（株）製、商品名「メチルシリケート 51」、1 分子中の Si の平均個数が 4、数平均分子量 480）8, 957.9 部を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら、90℃に昇温した後、触媒としてのジブチル錫ジラウレート 2.0 部を加え、反応させた。反応中、分水器を使って生成したメタノールを留去し、その量が約 550 部に達した時点で冷却した。昇温後冷却までに要した時間は 5 時間であった。次いで、13 kPa で約 10 分間、系内に残存するメタノール約 68 部を減圧除去することで、グリシジルエーテル基含有テトラメトキシシラン部分縮合物を得た。

[0184] 《合成例 9》

＜シラン変性アクリル樹脂（B-4）の製造＞

攪拌機、冷却管、温度計及びガス導入管を備えた反応装置に、ジエチレングリコールジメチルエーテル 1461 部を仕込み、窒素気流下で 100℃に昇温した後、ブチルメタクリレート 417 部及びヒドロキシエチルアクリレート 83.3 部からなる混合モノマー、及びジターシャリーブチルパーオキサイド 25 部をそれぞれ 1 時間掛けて滴下し、さらにメチルメタクリレート 250 部及びメタクリル酸 83.3 部からなる混合モノマー、及びジターシャリーブチルパーオキサイド 10 部をそれぞれ 1 時間で滴下し、更に 120℃で 3 時間反応させて、固形分 37 重量%のカルボキシル基含有アクリル系ポリマー溶液を得た。得られたカルボキシル基含有アクリル系ポリマーの数平均分子量は 50,000、酸価（固形分当り）は 65 mg KOH/g であった。

[0185] そして、上記方法で調製したカルボキシル基含有アクリル系ポリマー溶液 700 部、合成例 8 で得られたグリシジルエーテル基含有テトラメトキシシラン部分縮合物 152 部、及びメタノール 30 部を同様の反応装置に仕込み、窒素気流下に 80℃で 6 時間反応させることで、硬化残分 38.3 重量%

のシラン変性アクリル樹脂（B-4）を得た。

[0186] 《実施例1》

＜樹脂組成物の調製＞

バインダー樹脂（A）として、合成例1で得られた環状オレフィン重合体（A-1）溶液291部（環状オレフィン重合体（A-1）として100部）、溶剤として、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル359部、シラン変性樹脂（B）として、合成例4で得られたシラン変性エポキシ樹脂（B-1）溶液20部（シラン変性エポキシ樹脂（B-1）として10部）、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）として、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸3部、感放射線化合物（D）として、1, 1, 3-トリス（2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-3-フェニルプロパン（1モル）と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロライド（2モル）との縮合物30部、及び、架橋剤（E）として、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート30部を混合し、溶解させた後、孔径0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過して樹脂組成物を調製した。

[0187] そして、上記にて得られた樹脂組成物を用いて、現像密着性、現像時残渣、焼成時ホール状態、透明性及び保存安定性の各評価を行った。結果を表1に示す。

[0188] 《実施例2》

酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）としての1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸の配合量を3部から10部に変更した以外は、実施例1と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表1に示す。

[0189] 《実施例3》

シラン変性樹脂（B）としてのシラン変性エポキシ樹脂（B-1）溶液の配合量を20部から60部（シラン変性エポキシ樹脂（B-1）として30部）に変更するとともに、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）

としての 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸の配合量を 3 部から 2 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0190] 《実施例 4》

架橋剤 (E) として、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートに代えて、N, N, N', N', N' ', N' ' - (ヘキサメトキシメチル) メラミン系架橋剤 10 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0191] 《実施例 5》

架橋剤 (E) として、3, 4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートに代えて、イソシアヌル酸トリス (2, 3-エポキシプロピル) 5 部を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0192] 《実施例 6》

シラン変性樹脂 (B) として、シラン変性エポキシ樹脂 (B-1) の代わりに、合成例 5 で得られたシラン変性フェノール樹脂 (B-2) 10 部を用いた以外は、実施例 5 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0193] 《実施例 7》

架橋剤 (E) として、イソシアヌル酸トリス (2, 3-エポキシプロピル) に代えて、2- (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 20 部を使用した以外は、実施例 6 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0194] 《実施例 8》

酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C) として、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸に代えて、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸トリス (1-プロポキシエチル) のプロピレングリコールモノメチルエーテルア

セテート溶液 5 部（1，2，4－ベンゼントリカルボン酸トリス（1－プロポキシエチル）として 3 部）を使用したこと以外は、実施例 7 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0195] 《実施例 9》

シラン変性樹脂（B）として、シラン変性エポキシ樹脂（B－1）溶液に代えて、合成例 7 で得られたシラン変性ポリアミク酸（B－3）溶液 83 部（シラン変性ポリアミク酸（B－3）として 10 部）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0196] 《実施例 10》

シラン変性樹脂（B）として、シラン変性エポキシ樹脂（B－1）溶液に代えて、合成例 9 で得られたシラン変性アクリル樹脂（B－4）溶液 26 部（シラン変性アクリル樹脂（B－4）として 10 部）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0197] 《実施例 11》

バインダー樹脂（A）として、合成例 2 で得られたアクリル重合体（A－2）溶液 291 部（アクリル重合体（A－2）として 100 部）、溶剤として、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル 359 部、シラン変性樹脂（B）として、合成例 4 で得られたシラン変性エポキシ樹脂（B－1）溶液 20 部（シラン変性エポキシ樹脂（B－1）として 10 部）、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）として、1，2，4－ベンゼントリカルボン酸トリス（1－プロポキシエチル）のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液を 5 部（1，2，4－ベンゼントリカルボン酸トリス（1－プロポキシエチル）として 3 部）、感放射線化合物（D）として、1，1，3－トリス（2，5－ジメチルー4－ヒドロキシフェニル）－3－フェニルプロパン（1 モル）と 1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸クロライド（2 モル）との縮合物 30 部、及び、架橋剤（E）として、

2- (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 10部を混合し、溶解させた後、孔径 0.45 μm のポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過して樹脂組成物を調製した。そして、得られた樹脂組成物について、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0198] 《実施例 1 2》

シラン変性樹脂 (B) として、シラン変性エポキシ樹脂 (B-1) の代わりに、合成例 5 で得られたシラン変性フェノール樹脂 (B-2) 10部を用いた以外は、実施例 11 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0199] 《比較例 1》

酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C) としての 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0200] 《比較例 2》

酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C) としての 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸の配合量を 3部から 0.3部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0201] 《比較例 3》

酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物 (C) としての 1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸の配合量を 3部から 30部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0202] 《比較例 4》

シラン変性樹脂 (B) としてのシラン変性エポキシ樹脂 (B-1) 溶液を配合しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0203] 《比較例 5》

バインダー樹脂（Ａ）としてのアクリル重合体（Ａ－２）を配合せず、シラン変性樹脂（Ｂ）としてのシラン変性フェノール樹脂（Ｂ－２）の配合量を１００部とした以外は、実施例１２と同様にして、樹脂組成物を得て、同様に評価を行った。結果を表１に示す。

[0204]

[表1]

[illegible]

[0205] 表1に示すように、バインダー樹脂（A）に、シラン変性樹脂（B）と、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）とを特定の比率で配合してなる樹脂組成物は保存安定性に優れるものであり、しかも、該樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜は、現像によるパターン形成性に優れるとともに、高い透明性を有するものであった（実施例1～12）。

[0206] 一方、酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）を配合しなかった場合や、「シラン変性樹脂（B）／酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）」の重量比が、33.3と高すぎる場合には、得られる樹脂膜は、現像密着性及び焼成時ホール状態に劣るものであった（比較例1, 2）。

「シラン変性樹脂（B）／酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（C）」の重量比が、0.3と低すぎる場合には、得られる樹脂組成物は、保存安定性に劣り、さらに、樹脂膜とした場合には、現像残渣が発生する結果となった（比較例3）。

また、シラン変性樹脂（B）を配合しなかった場合には、現像密着性に劣り、現像パターン幅を細くした場合における、現像パターンの密着性が不十分であった（比較例4）。

さらに、バインダー樹脂（A）を配合しなかった場合には、得られる樹脂組成物は、保存安定性に劣り、さらに、樹脂膜とした場合には、現像残渣、焼成時ホール状態、及び透明性に劣る結果となった（比較例5）。

請求の範囲

- [請求項1] バインダー樹脂（Ａ）、シラン変性樹脂（Ｂ）、及び酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（Ｃ）を含有してなる樹脂組成物であって、前記シラン変性樹脂（Ｂ）と、前記酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（Ｃ）との比率が、重量比で、「シラン変性樹脂（Ｂ）／酸性基又は熱潜在性酸性基を有する化合物（Ｃ）」＝０．５～２０であることを特徴とする樹脂組成物。
- [請求項2] 前記シラン変性樹脂（Ｂ）が、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミック酸、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、及びフェノール樹脂から選択される少なくとも一つの高分子材料と、ケイ素化合物とを化学的に結合してなる化合物であることを特徴とする請求項１に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ケイ素化合物が、下記式で表されるケイ素化合物及び／又は下記式で表されるケイ素化合物の部分加水分解縮合物であることを特徴とする請求項２に記載の樹脂組成物。
- $$(R^{\circ})_r-Si-(OR^{\circ})_{4-r}$$
- （上記式中、 r は０～３の整数であり、 R° は、炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、または炭素数２～１０の不飽和脂肪族基であり、 R° が複数である場合には、複数の R° は、それぞれ同じであっても異なってもよい。 R° は、水素原子、または炭素原子に直接結合した官能基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基であり、 R° が複数である場合には、複数の R° は、それぞれ同じであっても異なってもよい。）
- [請求項4] 前記シラン変性樹脂（Ｂ）の含有割合が、前記バインダー樹脂（Ａ）１００重量部に対して、１～１００重量部であることを特徴とする請求項１～３のいずれかに記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記バインダー樹脂（Ａ）が、プロトン性極性基を有する環状オレ

フィン重合体、またはアクリル樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項6] 感放射線化合物（D）をさらに含有する請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項7] 架橋剤（E）をさらに含有する請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項8] 請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の樹脂組成物からなる樹脂膜を備える半導体素子基板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058307

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/023(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/023, G03F7/004, G03F7/075

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 A	JP 2004-051876 A (JSR Corp.), 19 February 2004 (19.02.2004), claims 1 to 3; paragraphs [0044], [0078] to [0091] & CN 1458209 A & CN 1683461 A & TW 286563 B	1-5, 7-8 6
Y	JP 2008-242438 A (Chisso Corp.), 09 October 2008 (09.10.2008), claims; paragraphs [0029], [0043], [0062] to [0063]; examples & US 2008/0207807 A1 & KR 10-2008-0079986 A & TW 200836012 A	1-8

☒ 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
27 April, 2012 (27.04.12)

Date of mailing of the international search report
15 May, 2012 (15.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058307

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-199606 A (Fujifilm Corp.), 09 August 2007 (09.08.2007), claims; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 2000-338664 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 08 December 2000 (08.12.2000), claims; paragraphs [0044] to [0046]; examples (Family: none)	1-8
Y	JP 49-123323 A (International Business Machines Corp.), 23 November 1974 (23.11.1974), entire text & US 4036644 A & DE 2410880 A & DE 2410880 A1 & FR 2221754 A	1-8
P,X	JP 2011-068731 A (Fujifilm Corp.), 07 April 2011 (07.04.2011), paragraphs [0179] to [0181] & US 2011/0070407 A1	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/023 (2006.01)i, G03F7/004 (2006.01)i, G03F7/075 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/023, G03F7/004, G03F7/075

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2004-051876 A (J S R株式会社) 2004.02.19, 請求項 1-3, [0044], [0078]-[0091] & CN 1458209 A & CN 1683461 A & TW 286563 B	1-5, 7-8 6
Y	JP 2008-242438 A (チッソ株式会社) 2008.10.09, 請求 項, [0029], [0043], [0062]-[0063], 実施例 & US 2008/0207807 A1 & KR 10-2008-0079986 A & TW 200836012 A	1-8

☒ 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

2 7 . 0 4 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 5 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

大瀧 真理

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

9 8 1 2

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2007-199606 A (富士フイルム株式会社) 2007. 08. 09, 請求項, 実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2000-338664 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2000. 12. 08, 請求項, [0044]-[0046], 実施例 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 49-123323 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 1974. 11. 23, 全文 & US 4036644 A & DE 2410880 A & DE 2410880 A1 & FR 2221754 A	1-8
P, X	JP 2011-068731 A (富士フイルム株式会社) 2011. 04. 07, [0179]-[0181] & US 2011/0070407 A1	1-4