

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年12月21日 (21.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/145264 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/20 (2006.01) G03F 7/11 (2006.01)
C08K 5/3475 (2006.01) H01L 27/14 (2006.01)
C08L 63/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/061954
- (22) 国際出願日: 2007年6月7日 (07.06.2007)
- (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2006-163292 2006年6月13日 (13.06.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR
株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒1040045
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): 吉澤 純司
(YOSHIZAWA, Junji) [JP/JP]; 〒1040045 東京都中央
区築地五丁目6番10号 JSR株式会社内 Tokyo
(JP).
- (74) 代理人: 大島 正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒1600022
東京都新宿区新宿1丁目17番11号 BN御苑ビル
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, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, 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, 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, LV, MC, MT, 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: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, METHOD FOR FORMING ANTIHALATION FILM OF SOLID-STATE IMAGING DEVICE, ANTIHALATION FILM OF SOLID-STATE IMAGING DEVICE, AND SOLID-STATE IMAGING DEVICE

(54) 発明の名称: 熱硬化性樹脂組成物、固体撮像素子のハレーション防止膜の形成方法、固体撮像素子のハレーション防止膜、ならびに固体撮像素子

(57) Abstract: Disclosed is a thermosetting resin composition containing a polymer having a methylglycidyl group and an ultraviolet absorbent. This thermosetting resin composition enables to form an antihalation film which is excellent in storage stability, and capable of effectively suppressing diffused reflection light from the foundation substrate during an exposure process for forming a color filter or microlens for solid-state imaging devices. The antihalation film has high heat resistance, and does not have a rough surface even when it is subjected to dry etching.

(57) 要約: メチルグリシジル基を有する重合体と紫外線吸収剤を含有する熱硬化性樹脂組成物。この熱硬化性樹脂組成物は、保存安定性に優れるとともに、固体撮像素子におけるカラーフィルターやマイクロレンズを形成する際の露光工程において、下地基板からの乱反射光を効果的に抑制でき、かつ高度の耐熱性を有し、ドライエッチングでも膜荒れが発生しないハレーション防止膜を形成する

WO 2007/145264 A1

明 細 書

熱硬化性樹脂組成物、固体撮像素子のハレーション防止膜の形成方法、
固体撮像素子のハレーション防止膜、ならびに固体撮像素子

5

技術分野

本発明は、熱硬化性樹脂組成物、固体撮像素子のハレーション防止膜の形成方法、固体撮像素子のハレーション防止膜、ならびに固体撮像素子に関する。

10 背景技術

固体撮像素子には、MOS (Metal Oxide Semiconductor) 型、CCD (Charge Coupled Device) 型などがあり、それぞれに一次元固体撮像素子および二次元固体撮像素子がある。前者の例としては例えばファクシミリなどを、後者の例としては例えばビデオカメラなどを挙げることができる。

このような固体撮像素子は、近年、デジタル化が進み、ユーザーの高品位指向とも相俟ってさらに高画質が求められるようになって来つつある。デジタルカメラの画素数の増加などがその一例である。

固体撮像素子には白黒用およびカラー用があるが、そのうちカラー用固体撮像素子は、固体撮像素子が形成された基板上に3色のカラーフィルターを形成して製作される。固体撮像素子は、そのままでも使用されるが、さらに各固体撮像素子に対応した表面に凸型レンズ（マイクロレンズ）を備えて、感度（集光能力）を高めることが行われている（特開平3-223702号公報参照）。

固体撮像素子にカラーフィルターおよび／またはマイクロレンズを装備するには、感光性材料を使用したリソグラフィ技術を用いて、微細パターンを形成して行われる。

マイクロレンズの形成は、固体撮像素子が形成され、必要に応じて、さらにカラーフィルターが形成された基板上に、透明樹脂を塗布して表面を平坦化した後、

感光性樹脂からなるマイクロレンズ材料を塗布し、レンズのパターンを露光し、現像、リンス処理し、残った透明樹脂ブロックを加熱して僅かに熔融し、収縮させて、各ブロックを凸レンズの形状にすることにより行われる。

上記カラーフィルターやマイクロレンズの形成工程において、感光性材料を露
5 光・パターニングする際、下地基板からの乱反射光により、露光したくない部分まで感光され、実際のパターンサイズは目的のサイズとは違ったものになる、すなわち「ハレーション」が発生するという問題があった。

マイクロレンズの場合に、このような現象が発生すると、レンズの形状が不揃いになり、フリッカなどが生じて画質に悪影響を及ぼす。これは、最近のように
10 固体撮像素子のセルサイズが小さくなるにしたがって、一層重大な問題になってきた。

この問題を解決するために、固体撮像素子基板上に、リソグラフィーに使用する放射線を吸収する反射防止膜を形成して反射を抑え、ハレーションを防止する方法が知られている。この例には、ポリグリシジルメタクリレートを主成分とし、
15 硬化剤にトリメリット酸を用いたCCD用保護膜に、染料を配合したものがある（特許第2956210号明細書参照）。しかしながら、このような反射防止膜は、塗布した材料を架橋して固めるために行うベーキング工程中に、染料の一部が反射防止膜中から昇華し、ハレーション防止効果が著しく低下したり、不揮発性の染料では、染料が保護膜上に浮き出てしまい、ハレーション防止膜上に形成
20 するマイクロレンズが所望の形状に形成されなかったりするなどの欠点があった。

また、不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物と、エポキシ基含有ラジカル重合性化合物と、モノおよび／またはジオレフィン系不飽和化合物との共重合体、ならびに放射線吸収性化合物を含有するハレーション防止膜の
25 提案がなされている（特開平06-289201号公報参照）。このハレーション防止膜は、膜形成後の温度履歴が150℃以下のプロセスを想定したものであり、150℃を超える温度における耐熱性については検証されていない。

しかしながら、カラー用固体撮像素子においては、従来、染料基質を使用したカラーフィルター用材料が使用されていたため、カラーフィルターは150℃程

度と、比較的低温で硬化することが可能であった。しかし、近年の高精度化の要請に伴い、顔料系の材料が一般に使用されるようになってきたため、その形成工程において180℃以上の硬化温度が必要となってきた（特開平11-211911号公報、特開平11-258415号公報および特開2000-111722号公報参照）。

そのため、カラー用固体撮像素子において、カラーフィルターに先立って形成されるハレーション防止膜は、従来に増して高温に晒されることとなる。従来知られているハレーション防止膜用材料では、このような高温に晒されると、ハレーション防止膜として機能しなくなることが知られている。この現象は、150℃を超える高温領域においては、ハレーション防止膜用材料中に配合された放射線吸収剤が昇華して散逸するために放射線吸収能力が著しく低下することによるものと推定される。

また、従来は、2液型のハレーション防止膜が一般的であり、ハンドリング性の観点から1液型が望まれている。さらに、例えば1液型であっても室温下で1週間程度で増粘してしまうと装置周辺で固化してしまい、メンテナンス回数が増加し、歩留まりを低下させる問題があり、室温下における保存安定性が良好なハレーション防止膜が望まれている。

発明の開示

本発明は、上記のような事情を鑑みなされたものであり、その目的は、保存安定性に優れるとともに、固体撮像素子におけるカラーフィルターやマイクロレンズを形成する際の露光工程において、下地基板からの乱反射光を効果的に抑制でき、かつ高度の耐熱性を有し、ドライエッチングでも膜荒れが発生しないハレーション防止膜を形成するのに適した熱硬化性樹脂組成物、それを用いてハレーション防止膜を形成する方法およびその方法により形成されたハレーション防止膜、ならびにそのハレーション防止膜を有する固体撮像素子を提供することにある。

本発明によれば、本発明の上記目的は、第一に、〔A〕メチルグリシジル基を有する重合体、および〔B〕紫外線吸収剤を含有することを特徴とする熱硬化性

樹脂組成物によって達成される。ここで、上記〔A〕成分は、(a 1) メチルグリシジル基を有する重合性不飽和化合物および (a 2) 上記 (a 1) 以外の重合性不飽和化合物の共重合体が好ましい。

また、本発明の上記目的は、第二に、少なくとも以下の工程を含む、固体撮像素子のハレーション防止膜の形成方法によって達成される。

〔1〕 基板上に上記の熱硬化性樹脂組成物の塗膜を形成する工程

〔2〕 該塗膜を加熱処理する工程

さらに、本発明の上記目的は、第三に、上記の方法により形成された固体撮像素子のハレーション防止膜によって、また第四に、上記ハレーション防止膜を有する固体撮像素子によって、達成される。

図面の簡単な説明

図 1 は、マイクロレンズパターンの側面形状 ((a)、(b) の 2 つ) を示す模式図である。

15

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の熱硬化性樹脂組成物の各成分について詳述する。

〔A〕 重合体

本発明における〔A〕成分の重合体は、メチルグリシジル基を有する単体重合体または重合体であり、好ましくは、(a 1) メチルグリシジル基を有する重合性不飽和化合物と、(a 2) 上記 (a 1) と異なる重合性不飽和化合物との共重合体である。

かかる〔A〕成分は、(a 1) メチルグリシジル基を有する重合性不飽和化合物に由来する繰り返し単位を有するため、本発明の熱硬化性樹脂組成物において、永久膜の必須性能である硬度および良好な保存安定性を満足させるという機能を果たすものである。

ここで、(a 1) 重合性不飽和化合物は、メチルグリシジル基および重合性不飽和基を有するものである。例えばアクリル酸メチルグリシジル (別名：アクリ

ル酸 2-メチルーオキシラニルメチル エステル)、メタクリル酸メチルグリシジル (別名: 2-メチルーアクリル酸 2-メチルーオキシラニルメチル エステル)、2-メチルー2-(4-ビニルフェノキシメチル)-オキシラン、2-メチルーアクリル酸2-(2-メチル2-メチルーオキシラニルメトキシ)-エチルエステルなどが挙げられる。

これらのうち、メタクリル酸メチルグリシジル (別名: 2-メチルーアクリル酸 2-メチルーオキシラニルメチル エステル) が共重合反応性および得られる膜の耐熱性、表面硬度を高める点から好ましく用いられる。

(a 1) 成分は、1種単独で、あるいは、2種以上を併用することができる。

10 (a 2) 重合性不飽和化合物は、上記(a 1)と異なる重合性不飽和化合物であり、例えば重合性不飽和カルボン酸、重合性不飽和多価カルボン酸無水物、アセタール構造、ケタール構造および3級炭素アルコ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、ならびにカルボン酸基、無水カルボン酸基および上記構造のいずれも持たない重合性不飽和化合物を挙げることができる。

(a 2) 重合性不飽和化合物としては、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が好ましい。

(a 2) 重合性不飽和化合物は、1種単独で、あるいは、2種以上を併用することができる。

20 本発明における好ましい〔A〕重合体としては、例えば、

(A 1) (a 1) 重合性不飽和化合物 (以下、「不飽和化合物(a 1)」という) と (a 2) 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(a 2-1)」という。) と (a 2) 不飽和化合物(a 1) および不飽和化合物(a 2-1) のいずれとも異なる重合性不飽和化合物 (以下、「不飽和化合物(a 2-2)」という。) との共重合体 (以下、「共重合体(A 1)」という。);

(A 2) 不飽和化合物(a 1) と、(a 2) 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（a 2-3）」という。）と、（a 2）不飽和化合物（a 1）および不飽和化合物（a 2-3）のいずれとも異なる重合性不飽和化合物（以下、「不飽和化合物（a 2-4）」という。）との共重合体（以下、「共重合体（A 2）」という。）；

- 5 （A 3）不飽和化合物（a 1）と、（a 2）不飽和化合物（a 1）と異なる重合性不飽和化合物（以下、「不飽和化合物（a 2-5）」という。）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（以下、「共重合体（A 3）」という。）
- 10 などを挙げることができる。

なお、共重合体（A 1）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、共重合体（A 2）は、カルボキシ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（A 1）、共重合体（A 2）および共重合体（A 3）において、不飽和化合物（a 1）としては、上記した如き化合物を例示することができる。
- 15

上記不飽和化合物（a 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。

- 共重合体（A 1）において、不飽和化合物（a 2-1）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；
- 20

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の如き不飽和多価カルボン酸無水物などを挙げることができる。

- 25 これらの不飽和化合物（a 2-1）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（a 2-1）は、共重合反応性が高く、また、得られる膜の耐熱性や表面硬度を高めるのに有

効である。

上記不飽和化合物 (a 2-1) 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 (a 2-2) としては、例えば、

5 (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-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

10 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. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル (以下、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 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-

15 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；

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
20 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-
25 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；

(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；

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類；

- 5 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化合物のほか、

塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル

などを挙げることができる。

- これらの不飽和化合物 (a 2-2) 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、
 10 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-ブタジエンなどが好ましい。これらの好ましい不飽和化合物 (a 2-2) は、共重合反応性が高く、また1, 3-ブタジエンを除き得られる膜の耐熱性や表面硬度を高めるのに
 15 有効である。

上記不飽和化合物 (a 2-2) 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。

共重合体 (A 1) の好ましい具体例としては、

- アクリル酸メチルグリシジル/アクリル酸/アクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル/スチレン共重合体、
 20 メタクリル酸メチルグリシジル/メタクリル酸/メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル/スチレン共重合体、
 メタクリル酸メチルグリシジル/メタクリル酸/メタクリル酸メチル/スチレン共重合体、
 25 メタクリル酸メチルグリシジル/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、
 アクリル酸メチルグリシジル/アクリル酸/*N*-フェニルマレイミド/スチレン共重合体、

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

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

- 5 メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル／1, 3-ブタジエン共重合体、
などを挙げることができる。

これらの共重合体 (A 1) のうち、さらに好ましいものは、

メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸トリシクロ [5.

- 10 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル／スチレン共重合体、

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

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

- 15 メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル／1, 3-ブタジエン共重合体、
メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル／スチレン／1, 3-ブタジエン共重合体
である。

- 20 共重合体 (A 1) において、不飽和化合物 (a 1) 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
25 の重合性不飽和化合物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20～50重量%である。

不飽和化合物 (a 1) に由来する繰り返し単位の含有率が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、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が5重量%未満では、膜の耐熱性、表面硬度や耐薬品性が低下する傾向があり、一方40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、他の

5 重合性不飽和化合物に由来する繰り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、膜の耐熱性や表面硬度が低下する傾向がある。

共重合体(A2)において、不飽和化合物(a2-3)としては、例えば、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

10 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t-ブチルなどを挙げることができる。

15 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、

20 ン、

- 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、

25 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、

- 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

など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
 5 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-(シクロヘキシルオキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 1-(1, 1-ジ
 10 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
 -イルなどを挙げることができる。

これらの不飽和化合物 (a 2-3) のうち、特定 (メタ) アクリル酸エステル
 化合物が好ましく、特に、メタクリル酸 1-エトキシエチル、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
 15 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-ブチルなどがとりわけ好ましい。これらの好ましい不飽和化合
 物 (a 2-3) は、共重合反応性が高く、また保存安定性および膜の平坦化能に
 優れた 1 液型硬化性樹脂組成物をもたらすとともに、得られる膜の耐熱性や表面
 硬度を高めるのに有効である。

20 上記不飽和化合物 (a 2-3) 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 (a 2-4) としては、例えば、上記不飽和化合物 (a 2
 -1) および不飽和化合物 (a 2-2) 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。

25 これらの不飽和化合物 (a 2-4) のうち、メタクリル酸メチル、アクリル酸
 シクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-
 イル、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

ンなどが好ましい。これらの好ましい不飽和化合物（a 2-4）は、共重合反応性が高く、また1, 3-ブタジエンを除き得られる膜の耐熱性や表面硬度を高めるのに有効である。

上記不飽和化合物（a 2-4）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）の好ましい具体例としては、

メタクリル酸メチルグリシジル／アクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル／スチレン共重合体、

10 メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸テトラヒドロ-2H-ピラン-2-イル／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル／スチレン共重合体、

メタクリル酸メチルグリシジル／ア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、

15 メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

20 メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／アクリル酸1-（シクロヘキシルオキシ）エチル／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル／スチレン共重合体、

25 メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸1-（シクロヘキシルオキシ）エチル／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル／スチレン共重合体、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／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／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1.

5 0^{2, 6}] デカン－8－イル／スチレン共重合体、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／アクリル酸テトラヒドロ－2H－ピラン－2
10 －イル／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン－8－イル／1，3－ブタジエン共重合体、

メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸テトラヒドロ－2H－ピラン－2－イル／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン－8－イル／1，3－ブタジエン共重合体、

15 メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／アクリル酸テトラヒドロ－2H－ピラン－2－
20 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、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

アクリル酸メチルグリシジル／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、

25 メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸 t－ブチル／N－シクロヘキシルマレイミド／スチレン共重合体、

メタクリル酸メチルグリシジル／アクリル酸 1－（シクロヘキシルオキシ）エチル／メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン－8－イル／スチレ

ン／1，3－ブタジエン共重合体、

メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸1－（シクロヘキシルオキシ）エチル／メタクリル酸トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン－8－イル／スチレン／1，3－ブタジエン共重合体

- 5 などを挙げることができる。

これらの共重合体（A2）のうち、さらに好ましいものは、

メタクリル酸メチルグリシジル／アクリル酸テトラヒドロ－2H－ピラン－2－イル／メタクリル酸トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン－8－イル／スチレン共重合体、

- 10 メタクリル酸メチルグリシジル／メタクリル酸テトラヒドロ－2H－ピラン－2－イル／メタクリル酸トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン－8－イル／スチレン共重合体、

メタクリル酸メチルグリシジル／ア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、

- 15 メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

- 20 メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

- 25 メタクリル酸メチルグリシジル／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／メタクリル酸トリシクロ〔5．2．1．0^{2,6}〕デカン－8－イル／スチレン共重合体、

メタクリル酸メチルグリシジル／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、

メタクリル酸メチルグリシジル / メタクリル酸 ϵ - ブチル / N - シクロヘキシルマレイミド / スチレン共重合体

5 である。

共重合体 (A 2) において、不飽和化合物 (a 1) 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 ~ 60 重量%である。不飽和化合物 (a 1) に由来する繰返し単位の含有率が 10 重量%未満では、膜の耐熱性や表面硬度が低下する傾向があり、一

10 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 (a 2 - 3) に由来する繰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 (a 2 - 3) に由来する繰返し単位の含有率をこの範囲内とすることにより、保護膜の良好な耐熱性および表面硬度を実現することができる。

15 また、不飽和化合物 (a 2 - 4) に由来する繰返し単位の含有率は、不飽和化合物 (a 1) および不飽和化合物 (a 2 - 3) に由来する繰返し単位の合計含有率を 100 重量%から減じた量となるが、不飽和化合物 (a 2 - 4) として不飽和カルボン酸や不飽和多価カルボン酸無水物を用いる場合は、これらに由来する繰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

20 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 (A 3) において、不飽和化合物 (a 2 - 5) としては、例えば、上記不飽和化合物 (a 2 - 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。

これらの不飽和化合物 (a 2 - 5) のうち、メタクリル酸メチル、メタクリル酸 ϵ - ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン - 8 - イル、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 - ブタジエンなどが好ましい。これらの好ましい不飽和化合物

(a 2-5) は、共重合反応性が高く、また1, 3-ブタジエンを除き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。

上記不飽和化合物 (a 2-5) 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 共重合体 (A 3) の好ましい具体例としては、
アクリル酸メチルグリシジル/スチレン共重合体、
メタクリル酸メチルグリシジル/スチレン共重合体、
アクリル酸メチルグリシジル/メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}]
デカン-8-イル共重合体、
- 10 メタクリル酸メチルグリシジル/メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}]
デカン-8-イル共重合体、
メタクリル酸メチルグリシジル/メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}]
デカン-8-イル/スチレン共重合体、
メタクリル酸メチルグリシジル/N-フェニルマレイミド/スチレン共重合体、
- 15 メタクリル酸メチルグリシジル/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体、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、
などを挙げることができる。

これらの共重合体 (A 3) のうち、さらに好ましいものは、

- 20 メタクリル酸メチルグリシジル/スチレン共重合体、
メタクリル酸メチルグリシジル/メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}]
デカン-8-イル共重合体、
メタクリル酸メチルグリシジル/メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}]
デカン-8-イル/スチレン共重合体、
- 25 メタクリル酸メチルグリシジル/N-シクロヘキシルマレイミド/スチレン共重合体
である。

共重合体 (A 3) において、不飽和化合物 (a 1) 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1～90重量%、特に好ましくは40～90重量%である。

不飽和化合物（a1）に由来する繰り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、

5 組成物の保存安定性が低下する傾向がある。

以上の本発明で用いられる〔A〕（共）重合体は、上記化合物（a1）および化合物（a2）を含有する単量体を、好ましくは溶媒中で重合開始剤の存在下にラジカル重合することにより合成することができる。

〔A〕（共）重合体の製造に用いられる溶媒としては、例えば、アルコール、
10 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、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、例えばアルコールとしてメタノール、エタノールなど；
15

エーテルとしてテトラヒドロフランなど；

グリコールエーテルとしてエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど；

エチレングリコールアルキルエーテルアセテートとして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など；
20

ジエチレングリコールとしてジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなど；

25 プロピレングリコールモノアルキルエーテルとして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；

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；

- 5 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プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなど；

芳香族炭化水素としてトルエン、キシレンなど；

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

- 15 エステル類として酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシー-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
- 20
- 25

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ことができる。

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、特に、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好ましい。

上記溶媒の使用量は、単量体成分の合計量100重量部に対し、好ましくは100～300重量部、より好ましくは150～280重量部程度である。

〔A〕（共）重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、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）などのアゾ化合物；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）シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

重合開始剤の使用量は、単量体成分の合計量100重量部に対し、好ましくは0.5～50重量部、より好ましくは1.5～40重量部程度である。

〔A〕（共）重合体の製造においては、分子量を調整するために分子量調整剤を使用することができる。その具体例としては、クロロホルム、四臭化炭素など

のハロゲン化炭化水素；*n*-ヘキシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*tert*-ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸などのメルカプタン；ジメチルキシアントゲンスルフィド、ジイソプロピルキシアントゲンスルフィドなどのキシアントゲン；ターピノーレン、 α -メチルスチレンダイマーなどが挙げられる。

ラジカル重合条件は、好ましくは重合温度が50～120℃、より好ましくは60～110℃であり、重合時間が、好ましくは1～9時間、より好ましくは3～7時間程度である。

本発明で用いられる〔A〕(共)重合体は、ポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「*M_w*」という)が、好ましくは $2 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ である。*M_w*が 2×10^3 未満であると、得られる膜は、耐熱性、表面硬度が不十分となる場合があり、一方、 5×10^5 を超えると、膜表面の平坦性が不十分となる場合がある。

〔B〕紫外線吸収剤

〔B〕紫外線吸収剤は、本発明の熱硬化性樹脂組成物を添加することで、上部に形成される着色レジストやマイクロレンズ材をパターニングする際に、下部より発生するハレーションを防止することができる。すなわち、アンチハレーション膜としての役目を果たすものであり、好ましくはベンゾトリアゾール骨格を有する化合物である。

このような〔B〕紫外線吸収剤の具体例として、2-(5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、メチル-3-[3-*t*-ブチル-5-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシフェニル]プロピオネート-ポリエチレン

- グリコール、ヒドロキシフェニルベンゾトリアゾール誘導体などのベンゾトリアゾール系化合物のほか、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ[{6-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル} {(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン {(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}], N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン・2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジニル)セバケート、2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロン酸ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル、2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエートなどが挙げられる。
- 15 [B] 紫外線吸収剤としては、好ましくは、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール〔市販品：TINUVIN 326〔チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製〕、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール〔市販品：TINUVIN 234(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)〕、2-ヒドロキシベンゾイックアシッドフェニルエステルなどが挙げられ、これらのうちさらに好ましくは商品名でTINUVIN 326およびTINUVIN 234である。
- 20

- [B] 紫外線吸収剤は、[A] 重合体100重量部に対し、好ましくは2~200重量部、さらに好ましくは5~100重量部、最も好ましくは10~150重量部で用いることができる。
- 25

<その他の成分>

本発明の熱硬化性樹脂組成物には、上述した[A] 重合体および[B] 成分を必須成分とするものであるが、必要に応じて、その他の成分を含有することがで

きる。このようなその他の成分としては、例えば〔C〕硬化剤、〔D〕カチオン重合性化合物、〔E〕接着助剤、〔F〕界面活性剤、〔G〕酸化防止剤・老化防止剤などを挙げることができる。

〔C〕硬化剤

- 5 〔C〕硬化剤としては、多価カルボン酸類および多価カルボン酸無水物が好ましく用いられ、本発明の組成物において、ハレーション防止膜の硬度向上の機能を果たすものである。

上記多価カルボン酸としては、例えば、脂肪族多価カルボン酸、脂環族多価カルボン酸、芳香族多価カルボン酸を挙げることができる。

- 10 これらの具体例としては、例えば、脂肪族多価カルボン酸としてコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸など；

脂環族多価カルボン酸としてヘキサヒドロフタル酸、1，2-シクロヘキサジカルボン酸、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など；

- 15 ラカルボン酸など；

芳香族多価カルボン酸としてフタル酸、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などをそれぞれ挙げることができる。

- 20 これらの中では、形成される膜の耐熱性などの観点から、芳香族多価カルボン酸が好適であり、特にトリメリット酸は耐熱性の高い膜が得られる点で好ましい。

上記多価カルボン酸無水物としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸無水物、脂環族多価カルボン酸二無水物、芳香族多価カルボン酸無水物およびエステル基含有酸無水物、ならびに不飽和多価カルボン酸無水物とオレフィン系不飽和化合物との共重合体を挙げることができる。

- 25 これらの具体例としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸無水物として無水イタコン酸、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、無水ハイミック酸など；

脂環族多価カルボン酸二無水物として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など；

芳香族多価カルボン酸無水物として無水フタル酸、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など；

- 5 エステル基含有酸無水物として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などをそれぞれ挙げるができる。

これらのうち、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は耐熱性の高い膜が得られる点で好ましい。

- 上記不飽和多価カルボン酸無水物とオレフィン系不飽和化合物との共重合体を
10 合成するために用いられる不飽和多価カルボン酸無水物としては、例えば、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水マレイン酸、シス1, 2, 3, 4-テトラヒドロフタル酸無水物などの群からなる不飽和多価カルボン酸無水物が挙げられる。これらの不飽和多価カルボン酸二無水物は単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。

- 15 また、不飽和多価カルボン酸無水物とオレフィン系不飽和化合物との共重合体を合成するために用いられる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、メチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、メタクリル酸トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカン-8-イル、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、フェニルマレイミド、
20 シクロヘキシルなどの群からなるオレフィン系不飽和化合物が挙げられる。これらのうちオレフィン系不飽和化合物は、単独であるいは2種以上一緒に用いることができる。

- 不飽和多価カルボン酸無水物とオレフィン系不飽和化合物との共重合体中に含有される不飽和多価カルボン酸無水物から誘導される構成単位の量は、好ましくは1~80重量%、さらに好ましくは10~60重量%である。
25

また、不飽和多価カルボン酸無水物とオレフィン系不飽和化合物との共重合体中のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは500~50,000、さらに好ましくは500~10,000である。

不飽和多価カルボン酸無水物とオレフィン系不飽和化合物は、上記した〔A〕重合体と同様の方法により合成することができる。

〔C〕成分の使用割合は、〔A〕重合体 100 重量部に対して、好ましくは 3
5 重量部未満である場合には、得られる膜の各種耐性が不十分となる場合がある。一方、〔C〕成分の割合が 30 重量部を超える場合には、得られる膜の基板に対する密着性が不十分となる場合がある。

〔D〕カチオン重合性化合物

〔D〕カチオン重合性化合物は、分子内に 2 個以上のオキシラニル基またはオ
10 キセタニル基を有する化合物（ただし、前述の〔A〕重合体を除く）であり、本発明の組成物において、耐湿熱性向上の機能を果たすものである。

上記分子内に 2 個以上のオキシラニル基またはオキセタニル基を有する化合物としては、例えば、分子内に 2 個以上のエポキシ基を有する化合物、あるいは 3，
4-エポキシシクロヘキシル基を有する化合物が挙げられる。

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

1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサン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
25 プロピレングリコールジグリシジルエーテルなどの多価アルコールのポリグリシジルエーテル；

エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの脂肪族多価アルコールに 1 種または 2 種以上のアルキレンオキサイドを付加することにより得ら

れるポリエーテルポリオールのパリグリシジルエーテル；

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；

5 脂肪族長鎖二塩基酸のジグリシジルエステル；

高級脂肪酸の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などを挙げることができる。

上記分子内に2個以上のエポキシ基を有する化合物の市販品としては、例えば、
ビスフェノールA型エポキシ樹脂として、エピコート1001、同1002、同
10 1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（以上、
ジャパンエポキシレジン（株）製）など；

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

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
15 157S65（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPPN201、同
202（以上、日本化薬（株）製）など；

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂として、EOCN102、同103S、同
104S、1020、1025、1027（以上、日本化薬（株）製）、エピコ
ート180S75（ジャパンエポキシレジン（株）製）など；

20 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-4
000（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）など；

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

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

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

15 耐熱性やドライエッチング耐性を向上させるために、このような〔D〕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およびポリフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

〔D〕カチオン重合性化合物の使用量は、〔A〕重合体100重量部あたり、好ましくは3～200重量部、さらに好ましくは5～100重量部、特に好ましくは10～50重量部である。〔D〕カチオン重合性化合物の使用量が200重量部より多いと、組成物の塗布性に問題が生ずる場合があり、一方、3重量部未満であると、得られる膜の硬度が不足する場合がある。

〔E〕接着助剤

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

このような〔E〕接着助剤としては、例えばカルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有する官能性シランカップリング剤が好ましく用いられる。具体的に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 -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。

- 5 〔E〕接着助剤の使用割合は、好ましくは、〔A〕重合体100重量部に対して30重量部以下、より好ましくは0.1~25重量部、特に好ましくは1~20重量部である。接着助剤の使用割合が30重量部を超えると、得られる膜の耐熱性が不十分となることがある。

〔F〕界面活性剤

- 10 上記〔F〕界面活性剤は、組成物の塗布性を向上するために添加することができる。

このような界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。

- 15 上記ノニオン系界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアリールエーテル類、ポリオキシエチレンジアルキルエステル類などが挙げられる。

- 20 これらの具体例としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類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などが挙げられ、ポリオキシエチレンアリールエーテル類としては、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルが挙げられ、ポリオキシエチレンジアルキルエステル類としては、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などが挙げられる。

- 25 このような界面活性剤の市販品としては、フッ素系界面活性剤として、BM CHIMIE社製 商品名：BM-1000、BM-1100、大日本インキ化学工業（株）製 商品名：メガファックF142D、同F172、同F173、同F183、住友スリーエム（株）製 商品名：フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431、旭硝子（株）製 商品名：サ

ーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145、同S-382、同SC-101、同SC-102、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC-106など、(株)ネオス製 商品名: DFX-16、DFX-18、DFX-20など;

- 5 シリコーン系界面活性剤として、東レシリコーン(株)製 商品名: SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032、SF-8428、DC-57、DC-190、信越化学工業(株)製 商品名: KP341、新秋田化成(株)製 商品名: エフトップEF301、同EF303、同EF352など;
- 10 ノニオン系界面活性剤としては、共栄社化学(株)製 商品名: (メタ)アクリル酸系共重合体ポリフローNo. 57、同No. 90、同No. 95などを挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

- 〔F〕界面活性剤の使用割合は、その種類や熱硬化性樹脂組成物を構成する各成分の種類や割合などによっても異なるが、好ましくは、〔A〕重合体100重量部に対して5重量部以下、より好ましくは0.0001~2重量部、さらに好ましくは0.001~0.5重量部以下である。

〔G〕酸化防止剤・老化防止剤

- 上記〔G〕酸化防止剤・老化防止剤は、組成物の耐熱性を向上するために添加
- 20 することができる。

このような酸化防止剤・老化防止剤としては、例えば、ヒンダードフェノールなどが挙げられる。

- これらの具体例としては、例えば、トリエチレングリコールービス [3-(3-
-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,
25 6-ヘキサンジオールービス [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]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-
-ヒドロキシ-3, 5-ジ-t-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、
ペンタエリスリチル-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]、2, 2-チオージエチレンビス [3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、N, N' ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジルフォス
 5 フォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、2, 4-ビス [(オクチルチオ) メチル] -O-クレゾール、イソオクチル-3- (3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、トリス- (3, 5-
 10 -ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレートなどが挙げられる。

〔G〕成分の使用割合は、〔A〕重合体100重量部に対し、好ましくは0.01~50重量部、より好ましくは0.05~30重量部、さらに好ましくは0.1~10重量部である。

15 熱硬化性樹脂組成物の調製

本発明の熱硬化性樹脂組成物は、適当な溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。例えば〔A〕重合体および〔B〕成分、ならびに必要なに応じて添加されるその他の成分を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の熱硬化性樹脂組成物を調製することができる。

20 本発明の熱硬化性樹脂組成物は、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用いられる。

このような溶媒としては、前述の〔A〕重合体を製造する際に使用される溶媒として例示したものと同様のものを使用することができる。

25 溶媒の使用量は、本発明の熱硬化性樹脂組成物中の全固形分 (〔A〕重合体および〔B〕成分、ならびに必要なに応じて添加されるその他の成分の合計量) 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。

また、上記の溶媒とともに高沸点溶媒を併用することができる。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、ベンジルエチル

5 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、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどが挙げられる。

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

上記のようにして調製された熱硬化性樹脂組成物の溶液は、好ましくは孔径0.2~3.0 μm 、より好ましくは孔径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。

15 固体撮像素子のハレーション防止膜の形成方法

次に、本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いて本発明の固体撮像素子のハレーション防止膜を形成する方法について説明する。

本発明の固体撮像素子のハレーション防止膜の形成方法は少なくとも以下の工程を含むものである。

- 20 [1] 基板上に上記の熱硬化性樹脂組成物の塗膜を形成する工程。
[2] 該塗膜を加熱処理する工程。

以下、順に説明する。

[1] 基板上に上記熱硬化性樹脂組成物の塗膜を形成する工程

- 本発明の固体撮像素子のハレーション防止膜を形成する方法においては、まず
- 25 基板上に本発明の熱硬化性樹脂組成物の塗膜を形成する工程が実施される。基板上への塗膜の形成は、基板上に本発明の熱硬化性樹脂組成物を塗布することにより行われる。

本発明において、基板として使用できるものとしては、例えばガラス、石英、

シリコン、樹脂などの基板を挙げることができる。樹脂としては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド、ならびに環状オレフィンの開環重合体およびその水素添加物の如き樹脂を挙げることができる。

- 5 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る。

その後、溶媒を除去することにより基板上に塗膜を形成することができる。

- 本発明においては、溶媒除去工程を特に独立して設ける必要はなく、プロセス中に溶媒が自然に散逸するような態様でもよく、また、溶媒除去工程を次の
- 10 「[2] 塗膜を加熱処理する工程」と一体として行ってもよい。なお、別途の溶媒除去工程を採用することを妨げるものではない。溶媒除去工程を別途に実施するときは、室温～150℃程度の温度で適宜の時間保持することにより実施することができる。

- ここで、塗膜の厚さとしては、好ましくは0.1～5 μm、さらに好ましくは
- 15 0.5～3 μmである。なお、この値は溶媒除去後の膜厚として理解されるべきである。

[2] 塗膜を加熱処理する工程

- 上記のようにして基板上に形成された塗膜は、次いで加熱処理工程を実施することにより、本発明の固体撮像素子のハレーション防止膜とすることができる。
- 20 加熱温度は、好ましくは150～220℃である。加熱時間は使用する加熱機器の種類などにより適宜に設定することができるが、加熱機器として例えばホットプレートを使用する際には3～15分間程度、クリーンオーブンを使用する場合には15～30分間程度とすることができる。

- この加熱処理工程は一段階で行ってもよく、また、2段階以上の工程の組み合わせで行うこともできる。
- 25

固体撮像素子のハレーション防止膜

上記のようにして形成された本発明の固体撮像素子のハレーション防止膜は、当該ハレーション防止膜の上にカラーフィルターやマイクロレンズを形成する際

の露光工程において、下地基板からの乱反射光を効果的に抑制でき、かつ高度の耐熱性を有する。

そのため、本発明の固体撮像素子のハレーション防止膜上に形成されたカラーフィルターやマイクロレンズは所望の形状、サイズのものとすることができる。

- 5 なお、固体撮像素子のハレーション防止膜の厚さは、好ましくは0.1～5 μm 、さらに好ましくは0.5～3 μm である。

この値が0.1 μm 未満のときは下地基板からの乱反射光を抑制する効果が不十分となる場合があり、一方、5 μm を超えて厚くする必要はない。

固体撮像素子

- 10 本発明の固体撮像素子は、上記のハレーション防止膜を有する。

上記ハレーション防止膜上に形成されたカラーフィルターやマイクロレンズは、所望の形状、サイズのものとなるため、本発明の固体撮像素子は信頼性に優れる。

以上のとおり、本発明によれば、保存安定性に優れるとともに、固体撮像素子におけるカラーフィルターやマイクロレンズを形成する際の露光工程において、

- 15 下地基板からの乱反射光を効果的に抑制でき、また可視光線の透過率が高く、かつ高度の耐熱性を有するハレーション防止膜を形成するのに適した熱硬化性樹脂組成物、それを用いてハレーション防止膜を形成する方法、およびその方法により形成されたハレーション防止膜、ならびにそのハレーション防止膜を有する固体撮像素子が提供される。

- 20 本発明のハレーション防止膜は、当該ハレーション防止膜の上にカラーフィルターやマイクロレンズを形成する際の露光工程において、下地基板からの乱反射光を効果的に抑制でき、かつ高度の耐熱性を有する。そのため、本発明の固体撮像素子のハレーション防止膜上に形成されたカラーフィルターやマイクロレンズは、所望の形状、サイズのものとすることができる。

- 25 さらに、本発明の固体撮像素子は、上記のハレーション防止膜を有するものであり、該ハレーション防止膜上に形成されたカラーフィルターやマイクロレンズは所望の形状、サイズのものであるため、本発明の固体撮像素子は信頼性に優れる。

実施例

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。

5 合成例 1

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）6重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を仕込んだ。引き続き、スチレン（ST）18重量部とメタクリル酸メチルグリシジル（M-GMA）82重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を
10 始めた。溶液の温度を95℃に上昇させ、この温度を3時間保持し、共重合体 [A-1] を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は33.7重量%であり、共重合体 [A-1] のポリスチレン換算重量平均分子量は8,600であった。

ここで、ポリスチレン換算の重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した。以下も、同様である。
15

合成例 2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）1重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート200重量部を仕込んだ。引き続き、スチレン35重量部、メタクリル酸トリシクロ [5, 2, 1, 0^{2, 6}] デカン-8-イル（DCM）35重量部およびメタクリル酸メチルグリシジル30重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。
20 溶液の温度を95℃に上昇させ、この温度を3時間保持し、共重合体 [A-2] を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は32.8重量%であり、共重合体 [A-2] のポリスチレン換算重量平均分子量は20,000であった。
25

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）7重量部、 α -メチレンスチレンダイマー2重量部およびプロ

ピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続き、スチレン 19 重量部、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル (DCM) 38 重量部、メタクリル酸 (MA) 13 重量部およびメタクリル酸メチルグリシジル 30 重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに
5 攪拌を始めた。溶液の温度を 95℃ に上昇させ、この温度を 3 時間保持し、共重合体 [A-3] を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 32.9 重量% であり、共重合体 [A-3] のポリスチレン換算重量平均分子量は 6,000 であった。

合成例 4

10 冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 6 重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続き、スチレン 34 重量部、シクロヘキシルマレイミド (CHMI) 16 重量部、メタクリル酸 (MA) 10 重量部およびメタクリル酸メチルグリシジル 40 重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶
15 液の温度を 95℃ に上昇させ、この温度を 3 時間保持し、共重合体 [A-4] を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 32.8 重量% であり、共重合体 [A-4] のポリスチレン換算重量平均分子量は 8,000 であった。

比較合成例 1

20 冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス (イソブチロニトリル) 6 重量部とプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 200 重量部を仕込んだ。引き続き、スチレン (ST) 18 重量部とメタクリル酸グリシジル (GMA) 82 重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を 95℃ に上昇させ、この温度を 3 時間保持し、共重合体 [a-1] を
25 含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 33.8 重量% であり、共重合体 [a-1] のポリスチレン換算重量平均分子量は 8,600 であった。

比較合成例 2

冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(イソブチロニトリル) 1重量部とジエチレングリコールメチルエチルエーテル200重量部を仕込んだ。引き続き、スチレン35重量部とメタクリル酸トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカン-8-イル(DCM) 15重量部、メタクリル酸(MA) 10重量部およびメタクリル酸グリシジル(GMA) 40重量部を仕込み窒素置換した後、ゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温度を95℃に上昇させ、この温度を3時間保持し、共重合体[a-2]を含む重合体溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は32.9重量%であり、共重合体[a-2]のポリスチレン換算重量平均分子量は20,000であった。

10 実施例1

上記合成例1で合成した共重合体[A-1]を含む重合体溶液の共重合体[A-1] 100重量部(固形分)に相当する量に対し、[B]成分としてTINU VIN 234(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製) 30重量部と界面活性剤としてSH28PA(シリコーン系界面活性剤、トーレシリコーン(株)製) 0.05重量部添加し、溶剤として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-1]を添加し、固形分濃度が20重量%となるように調整した。

ハレーション防止膜の形成

ガラス基板上に、上記で調製した熱硬化性樹脂組成物を、スピコートを用いて塗布し、ホットプレートにより180℃、3分間の加熱処理し、膜厚1.62 μmのハレーション防止膜を形成した。

ハレーション防止膜の評価

(1) 光線透過率

上記のようにして形成したハレーション防止膜を有する基板について、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365nmおよび400nmの透過率を測定した。次いで、ホットプレートにて185℃、20分間の追加加熱を行った後、同様に365nmおよび400nmの透過率を測定した。これらの値を表1に示した。365nmの透過率が95%未満のとき、ハレーション防止性能、すなわちカラーフィルターやマイクロレンズを形成する

際の露光工程における下地基板からの乱反射光を抑制する効果が優れているといえる。また、400 nmの透過率が95%以上のとき、可視光線の透過率が良好であるといえる。

- 実施例1で形成したハレーション防止膜についてみると、追加加熱前および追加加熱後の双方において、ハレーション防止性能および可視光線透過率に優れていることが分かる。

(2) 耐湿熱性

- 上記のようにして形成したハレーション防止膜を有する基板について、恒温恒湿槽にて85℃-85%RHで7日間処理した前後の膜厚の変化を測定した。下記式にしたがって算出した耐湿熱性を表1に示した。

$$\text{耐湿熱性} = \left[(\text{処理後の膜厚} - \text{処理前の膜厚}) / (\text{処理前の膜厚}) \right] \times 100 (\%)$$

(3) マイクロレンズ材料のパターニング

- 上記のようにして形成したハレーション防止膜を有する基板上に、スピナーを用いて、マイクロレンズ材料（JSR（株）製、商品名「MFR-380」）を塗布した後、100℃にて90秒間ホットプレート上でプレバークして膜厚2.5 μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に4.0 μmドット・2.0 μmスペースパターンを有するパターンマスクを介してニコン（株）製、NSR1755i 7A縮小投影露光機（NA=0.50、λ=365 nm）で2,200 J/m²の露光量にて露光を行い、1重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて23℃、1分間揺動浸漬法にて現像した。次いで、23℃にて超純水で30秒間流水リンスし、乾燥して基板上のハレーション防止膜上にパターンを形成した。

- ここで形成されたマイクロレンズパターンを走査型電子顕微鏡（（株）日立計測器サービス製、形式「S-4200」）を使用して観察した。パターンの形状を表1に示した。

このとき、ハレーション防止膜のハレーション防止性能（下地基板からの乱反射光を抑制する性能）が十分であれば、図1（a）のようにパターン側面が平面

上に形成される。しかし、ハレーション防止性能が不十分であれば、露光時にハレーションによる定在波が影響し、パターン側面は図1（b）のように波状に形成される。

また、上記のようにして形成したハレーション防止膜を有する基板を、さらに
5 ホットプレートにて185℃、20分間の追加加熱を行った後、当該追加加熱処理したハレーション防止膜上に、上記と同様にしてマイクロレンズパターンを形成した。同様に電子顕微鏡によるパターン形状の観察結果を表1に示した。

（4）表面硬度の測定

上記のようにして形成したハレーション防止膜を有する基板について、JIS
10 K-5400-1990の8.4.1鉛筆引っかき試験により保護膜の表面硬度を測定した。この値を表1に示す。この値はHB以上が必要であり。さらに好ましくは、H以上である。

（5）保存安定性の評価

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

実施例2～26および比較例1～3

20 表1～2に記載した各成分を用いて、実施例1と同様にして組成物を調製し、且つ評価を行った。評価結果は、表1～2に示した。

なお、表中の添加物は以下のとおりである。

B-1：TINUVIN326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）

B-2：TINUVIN234（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）

25 B-3：2-ヒドロキシベンゾイックアシッドフェニルエステル

C-1：トリメリット酸無水物

D-1：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828（ジャパンエポキシレジン（株）製）

D-2 : ノボラック型エポキシ樹脂、エピコート154 (ジャパンエポキシレジン (株) 製)

E-1 : γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

F-1 : SH-28PA (東レダウコーニング・シリコン社製)

5 G-1 : Irganox 1035 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)

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 : プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート

S-3 : ジエチレングリコールメチルエチルエーテル

表 1

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	
共重合体 [A] 成分	A-1	100	100	100	100	100	100	-	-	
	A-2	-	-	-	-	-	-	100	100	
	A-3	-	-	-	-	-	-	-	-	
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	-	
	a-1	-	-	-	-	-	-	-	-	
[B] 成分	a-2	-	-	-	-	-	-	-	-	
	B-1	30	-	-	6	30	-	30	-	
	B-2	-	50	100	-	-	-	-	12	
[C] 成分	B-3	-	-	-	-	-	3	-	-	
	C-1	-	5	5	3	-	-	10	3	
[D] 成分	D-1	-	-	-	-	10	-	-	-	
	D-2	-	-	-	-	-	-	-	-	
[E] 成分	E-1	-	5	5	5	-	5	5	5	
[F] 成分	F-1	0.05	0.02	0.02	0.1	0.05	0.02	0.01	0.005	
[G] 成分	G-1	-	-	-	-	-	0.05	-	-	

表 1 つづき

実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	
溶媒	S-1 =100	S-1/S-2 =50/50	S-1/S-2 =50/50	S-1/S-2 =80/20	S-1 =100	S-1/S-2 =70/30	S-1 =100	S-1/S-2 =50/50	
固形分濃度 (%)	20	20	20	20	20	20	20	20	
ハレーション防止膜厚 (μm)	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
光線透過率 (%)	365nm	追加加熱前	20	87	45	89	40	62	
		追加加熱後	30	90	50	93	50	79	
	400nm	追加加熱前	99	99	99	99	99	99	
		追加加熱後	99	99	99	99	99	99	
耐湿熱性 (%)	9	5	5	5	2	2	3	5	
マイクロレンズ	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
パターン形状	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
鉛筆硬度	HB	H	F	2H	HB	HB	2H	H	
保存安定性 (日)	60	60	60	60	60	60	60	60	

表1 つづき

			実施例											
			9	10	11	12	13	14	15					
共重 体 [A] 成分	A-1	ST/M-GMA	-	-	-	-	-	-	-					
	A-2	ST/DCM/M-GMA	100	100	100	-	-	-	-					
	A-3	ST/DCM/MA/M-GMA	-	-	-	100	100	100	100					
	A-4	ST/CHMI/MA/M-GMA	-	-	-	-	-	-	-					
	a-1	ST/GMA	-	-	-	-	-	-	-					
	a-2	ST/DCM/MA/GMA	-	-	-	-	-	-	-					
	B-1	TINUVIN326	1	6	-	-	-	-	12					
	B-2	TINUVIN234	-	-	-	50	30	18	-					
[C] 成分	B-3	2-Hydroxy-benzoic acid phenyl ester	-	-	3	-	-	-	-					
	C-1	トリメリット酸無水物	-	-	-	-	-	-	-					
[D] 成分	D-1	ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	-	-					
	D-2	ノボラック型エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	10	-					
[E] 成分	E-1	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	5	5	5	5	5	5	5					
[F] 成分	F-1	シリコーン系界面活性剤 (東レ・ダウコーニングシリコーン(株)製 商品名:SH-28PA)	0.02	0.02	0.02	0.1	0.1	0.1	0.02					
[G] 成分	G-1	Irganox1035	0.05	0.05	-	-	-	-	0.05					

表1 つづき

		実施例							
		9	10	11	12	13	14	15	
溶媒		S-1/S-2 =80/20	S-1/S-2 =80/20	S-1/S-2 =70/30	S-1/S-2 =80/20	S-1/S-2 =80/20	S-1/S-2 =80/20	S-1/S-2 =80/20	
固形分濃度 (%)		20	20	20	20	20	20	20	
ハレーション防止膜厚 (μm)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
光線透過率 (%)	365nm	91	87	89	33	43	60	63	
	追加工熱前								
	追加工熱後	94	90	93	36	50	73	78	
	400nm	99	99	99	99	99	99	99	
耐湿熱性 (%)	追加工熱前	99	99	99	99	99	99	99	
	追加工熱後	9	9	9	3	2	2	2	
	マイクロレンズ	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
	パターン形状	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
鉛筆硬度		HB	HB	HB	H	2H	2H	2H	
保存安定性 (日)		60	60	60	60	60	60	60	

表 2

		実施例									
		16	17	18	19	20	21	22			
共重合体 [A] 成分	A-1	ST/M-GMA	-	-	-	-	-	-			
	A-2	ST/DCM/M-GMA	-	-	-	-	-	-			
	A-3	ST/DCM/MA/M-GMA	100	100	-	-	-	-			
	A-4	ST/CHMI/MA/M-GMA	-	-	100	100	100	100			
[B] 成分	a-1	ST/GMA	-	-	-	-	-	-			
	a-2	ST/DCM/MA/GMA	-	-	-	-	-	-			
	B-1	TINUVIN326	-	-	-	-	12	-			
	B-2	TINUVIN234	6	3	100	30	50	8			
[C] 成分	B-3	2-Hydroxy-benzoic acid phenyl ester	-	-	-	-	-	-			
	C-1	トリメリット酸無水物	-	-	-	-	-	-			
[D] 成分	D-1	ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	-			
	D-2	ノボラック型エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	-			
[E] 成分	E-1	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	5	5	-	5	5	-			
[F] 成分	F-1	シリコーン系界面活性剤 (東レ・ダウコーニングシリコーン(株)製 商品名:SH-28PA)	0.02	0.005	0.25	0.2	0.02	0.02			
[G] 成分	G-1	Irganox1035	0.05	-	-	-	0.05	-			

表 2 つづき

		実施例							
		16	17	18	19	20	21	22	
溶媒		S-1/S-2 =80/20	S-1 =100	S-1/S-2 =50/50	S-1/S-2 =50/50	S-1/S-2 =50/50	S-1/S-2 =80/20	S-1/S-2 =80/20	
固形分濃度 (%)		20	20	20	20	20	20	20	
ハレーション防止膜厚 (μm)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
光線透過率 (%)	365nm	87	89	20	42	35	62	85	
		90	93	33	50	36	77	89	
	400nm	99	99	99	99	99	99	99	
		99	99	99	99	99	99	99	
耐湿熱性 (%)		2	2	9	2	5	2	2	
マイクローレンズ パターン形状	追加加熱前	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
	追加加熱後	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
鉛筆硬度		2H	2H	F	2H	H	2H	2H	
保存安定性 (日)		60	60	60	60	60	60	60	

表 2 つづき

			実施例				比較例		
			23	24	25	26	1	2	3
共重合体 [A] 成分	A-1	ST/M-GMA	-	-	-	-	-	-	100
	A-2	ST/DCM/M-GMA	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	ST/DCM/MA/M-GMA	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	ST/CHMI/MA/M-GMA	100	100	100	100	-	-	-
[B] 成分	a-1	ST/GMA	-	-	-	-	100	-	-
	a-2	ST/DCM/MA/GMA	-	-	-	-	-	100	-
	B-1	TINUVIN326	-	1	-	3	12	12	-
	B-2	TINUVIN234	12	-	6	-	-	-	-
[C] 成分	B-3	2-Hydroxy-benzoic acid phenyl ester	-	-	-	-	-	-	-
	C-1	トリメリット酸無水物	-	-	-	-	10	-	-
[D] 成分	D-1	ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂	10	-	-	-	-	-	-
	D-2	ノボラック型エポキシ樹脂	-	-	-	-	-	-	-
[E] 成分	E-1	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	-	5	5	5	5	5	5
[F] 成分	F-1	シリコーン系界面活性剤 (東レ・ダウコーニングダシリコーン株式会社製 商品名:SH-28PA)	0.02	0.005	0.25	0.005	0.01	0.02	0.005
[G] 成分	G-1	Irganox1035	-	-	-	-	-	-	-

表2つづき

		実施例					比較例		
		23	24	25	26	1	2	3	
溶媒		S-1/S-2 =80/20	S-1 =100	S-1/S-2 =70/30	S-1 =100	S-1/S-2 =50/50	S-3/S-2 =80/20	S-1/S-2 =70/30	
固形分濃度 (%)		20	20	20	20	20	20	20	
ハレーション防止膜厚 (μm)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
光線透過率 (%)	365nm	64	93	87	88	63	64	99	
		79	94	90	92	77	79	99	
	400nm	99	99	99	99	99	99	99	
		99	99	99	99	99	99	99	
耐湿熱性 (%)		2	2	2	2	5	3	15	
マイクローレンズ パターン形状	追加加熱前	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	
	追加加熱後	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(b)	
鉛筆硬度		2H	2H	2H	2H	H	2H	HB	
保存安定性 (日)		60	60	60	60	7	7	60	

- 以上のとおり、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、固体撮像素子におけるカラーフィルターやマイクロレンズを形成する際の露光工程において、下地基板からの乱反射光を効果的に抑制でき、また可視光線の透過率が高く、かつ高度の耐熱性を有するハレーション防止膜を形成するのに適しており、これを用いたハレーション防止膜、ならびにそのハレーション防止膜を有する固体撮像素子に有用である。
- 5

請 求 の 範 囲

1. [A] メチルグリシジル基を有する重合体、および [B] 紫外線吸収剤を含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

5

2. [A] 成分が、(a 1) メチルグリシジル基を有する重合性不飽和化合物および (a 2) 上記 (a 1) と異なる重合性不飽和化合物の共重合体である請求項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。

10 3. [A] 成分を構成する重合性不飽和化合物 (a 2) が 1 種または複数種からなり、そのうちの少なくとも 1 種が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である請求項 2 記載の熱硬化性樹脂組成物。

15 4. [B] 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール骨格を有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

5. さらに、[C] 硬化剤を含有する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。

20 6. さらに、[D] カチオン重合性化合物を含有する、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

7. 固体撮像素子のハレーション防止膜の形成用である請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

25

8. 少なくとも以下の工程 [1] および [2] を含むことを特徴とする、固体撮像素子のハレーション防止膜の形成方法。

[1] 基板上に請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の塗膜を形成する工程

[2] 該塗膜を加熱処理する工程

9. 請求項8に記載の方法により形成された固体撮像素子のハレーション防止膜。

5

10. 請求項9に記載のハレーション防止膜を有する固体撮像素子。

補正書の請求の範囲
[2007年10月17日(17.10.2007)国際事務局受理]

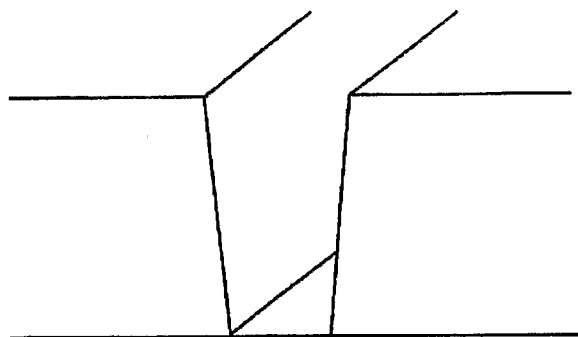
請 求 の 範 囲

1. (補正後) [A] メチルグリシジル基を有する重合体、および [B] 紫外線吸収剤を含有しそして固体撮像素子のハレーション防止膜の形成用であること
5 を特徴とする熱硬化性樹脂組成物。
2. [A] 成分が、(a 1) メチルグリシジル基を有する重合性不飽和化合物および (a 2) 上記 (a 1) と異なる重合性不飽和化合物の共重合体である請求
10 項 1 記載の熱硬化性樹脂組成物。
3. [A] 成分を構成する重合性不飽和化合物 (a 2) が 1 種または複数種からなり、そのうちの少なくとも 1 種が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である請求項 2 記載の熱硬化性樹脂組成物。
- 15 4. [B] 紫外線吸収剤がベンゾトリアゾール骨格を有する請求項 1～3 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。
5. さらに、[C] 硬化剤を含有する、請求項 1～4 のいずれかに記載の硬化性樹脂組成物。
- 20 6. さらに、[D] カチオン重合性化合物を含有する、請求項 1～5 のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。
7. (削除)
- 25 8. 少なくとも以下の工程 [1] および [2] を含むことを特徴とする、固体撮像素子のハレーション防止膜の形成方法。

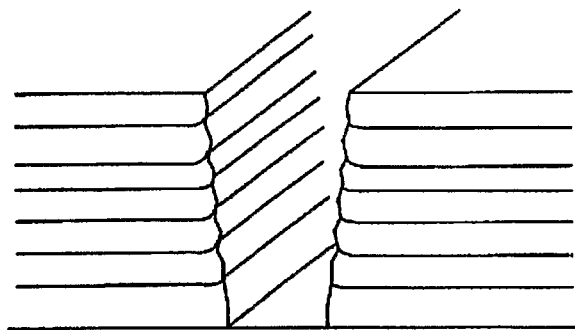
[1] 基板上に請求項 1 に記載の熱硬化性樹脂組成物の塗膜を形成する工程

1 / 1

図 1



(a)



(b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/20(2006.01)i, C08K5/3475(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H01L27/14(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)

C08G, C08K, C08L, G03F7/11, H01L27/14

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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 Y A	JP 2001-323045 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 20 November, 2001 (20.11.01), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10
X Y A	JP 2002-069151 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 08 March, 2002 (08.03.02), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10
X Y A	JP 10-130368 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 19 May, 1998 (19.05.98)	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10



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
05 September, 2007 (05.09.07)

Date of mailing of the international search report
18 September, 2007 (18.09.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/061954

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 10-120762 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 12 May, 1998 (12.05.98)	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10
X Y A	JP 10-186652 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 14 July, 1998 (14.07.98), Full descriptions (Family: none)	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10
Y	JP 2004-341354 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 02 December, 2004 (02.12.04), Full descriptions (Family: none)	3, 4
Y	JP 7-011056 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 13 January, 1995 (13.01.95), Full descriptions (Family: none)	4
Y	JP 11-231102 A (Asahi Optical Co., Ltd.), 27 August, 1999 (27.08.99), Full descriptions	4
Y	JP 2003-026668 A (Konica Corp.), 29 January, 2003 (29.01.03), Full descriptions (Family: none)	4
A	JP 2004-190006 A (JSR Corp.), 08 July, 2004 (08.07.04), Full descriptions	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2007/061954

JP 10-130368 A	1998.05.19	JP 3369414 B2	2003.01.20
JP 10-120762 A	1998.05.12	JP 3360546 B2	2002.12.24
JP 11-231102 A	1999.08.27	JP 3538310 B2	2004.06.14
JP 2004-190006 A	2004.07.08	KR 2004047714 A	2004.06.05
		TW 200420657 A	2004.10.16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G59/20(2006.01)i, C08K5/3475(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, G03F7/11(2006.01)i, H01L27/14(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. C08G, C08K, C08L, G03F7/11, H01L27/14			
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 Y A	JP 2001-323045 A(大日本インキ化学工業株式会社)2001.11.20, 全明細書(ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10	
X Y A	JP 2002-069151 A(大日本インキ化学工業株式会社)2002.03.08, 全明細書(ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10	
☒ 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 05.09.2007		国際調査報告の発送日 18.09.2007	
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） 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9362

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
X Y A	JP 10-130368 A(大日本インキ化学工業株式会社)1998. 05. 19	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10
X Y A	JP 10-120762 A(大日本インキ化学工業株式会社)1998. 05. 12	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10
X Y A	JP 10-186652 A(日立化成工業株式会社)1998. 07. 14, 全明細書(ファミリーなし)	1, 2, 5, 6 3, 4 7-10
Y	JP 2004-341354 A(日立化成工業株式会社)2004. 12. 02, 全明細書(ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 7-011056 A(富士写真フイルム株式会社)1995. 01. 13, 全明細書(ファミリーなし)	4
Y	JP 11-231102 A(旭光学工業株式会社)1999. 08. 27, 全明細書	4
Y	JP 2003-026668 A(コニカ株式会社)2003. 01. 29, 全明細書(ファミリーなし)	4
A	JP 2004-190006 A(J S R 株式会社)2004. 07. 08, 全明細書	1-10

国際出願番号 PCT/JP2007/061954

JP 10-130368 A	1998.05.19	JP 3369414 B2	2003.01.20
JP 10-120762 A	1998.05.12	JP 3360546 B2	2002.12.24
JP 11-231102 A	1999.08.27	JP 3538310 B2	2004.06.14
JP 2004-190006 A	2004.07.08	KR 2004047714 A	2004.06.05
		TW 200420657 A	2004.10.16