

(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
2013年9月19日(19.09.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/137227 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/24 (2006.01) C08G 65/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056738
- (22) 国際出願日: 2013年3月12日(12.03.2013)
- (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 2012-056353 2012年3月13日(13.03.2012) JP
特願 2012-276096 2012年12月18日(18.12.2012) JP
特願 2013-041259 2013年3月1日(01.03.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社ダイセル(DAICEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 孫珠姫(SON, Tamaki); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 久保隆司(KUBO, Takashi); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP). 岩浜隆裕(IWAHAMA, Takahiro); 〒6711283 兵庫県姫路市網干区新在家1239株式会社ダイセル内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 後藤幸久(GOTO, Yukihisa); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号南森町共同ビル2階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, 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, 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: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND OPTICAL COMPONENT

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物及びその硬化物、並びに光学部品

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a photosensitive resin composition capable of being coated upon an adherent surface and of being quickly cured by light irradiation, to form a cured product having excellent light-shielding properties and adhesiveness (and, ideally, also having excellent reflow heat resistance). This photosensitive resin composition includes a component (A), a component (C), and a component (D). This photosensitive resin composition ideally also includes a component (B). Component (A): a cationically polymerizable compound including at least a compound having an alicyclic epoxy group and not having an ester bond. Component (B): a hydroxyl group-containing compound having a molecular weight of at least 500. Component (C): a photocationic polymerization initiator. Component (D): a light-shielding material.

(57) 要約: 本発明の目的は、被着体表面に塗布し、光照射により速やかに硬化して、優れた遮光性、及び接着性(好ましくは、さらに優れたリフロー耐熱性)を有する硬化物を形成することができる感光性樹脂組成物を提供することにある。本発明の感光性樹脂組成物は、下記成分(A)、成分(C)、及び成分(D)を含む。本発明の感光性樹脂組成物は、更に下記成分(B)を含むことが好ましい。成分(A): 脂環式エポキシ基を有し、且つエステル結合を有しない化合物を少なくとも含むカチオン重合性化合物 成分(B): 分子量が500以上の水酸基含有化合物 成分(C): 光カチオン重合開始剤 成分(D): 遮光性材料



WO 2013/137227 A1

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物及びその硬化物、並びに光学部品 技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物及びその硬化物、並びに光学部品に関する。より詳しくは、レンズ等の光学部品に塗布して光照射することにより、リフロー処理に付しても前記光学部品に対して優れた接着力を維持することができる遮光膜又は遮光層を形成することができる感光性樹脂組成物及び硬化物、並びに前記硬化物を含む光学部品に関する。

背景技術

[0002] 現在、携帯電話、スマートフォン等の携帯型電子機器の需要が拡大している。このような電子機器には小型で薄型の撮像ユニットが搭載されており、前記撮像ユニットは、一般に、固体撮像素子（CCD型イメージセンサやCMOS型イメージセンサ等）、レンズ等の光学部品より構成されている。そして、解像度の向上を目的として複数枚のレンズが使用され、これら複数枚のレンズの間には、外部から侵入した不要な光によるゴーストやフレアの防止を目的として、遮光膜が設けられている。

[0003] 特許文献1には、遮光性材料、エポキシ（メタ）アクリレートやウレタン（メタ）アクリレート等の不飽和二重結合を有する硬化性樹脂、重合開始剤、及び熱硬化剤を含む遮光シール剤が記載されている。しかし、前記遮光シール剤は含有する遮光性材料によって硬化性樹脂内部への紫外線の照射が妨げられるため、紫外線照射のみでは硬化速度が遅く、紫外線照射に加えて長時間の加熱処理を施す必要がある等、硬化に時間がかかりすぎるのが問題であった。

[0004] 特許文献2には、遮光性材料、エポキシ樹脂、及びアミン系硬化剤を含む遮光塗料を硬化して得られる遮光膜が記載されている。しかし、前記遮光塗料も特許文献1に記載の発明と同様に紫外線照射では速やかに硬化させることができず、室温で60分間乾燥させた後、更に80℃で120分加熱する

等、硬化に時間がかかりすぎることが問題であった。また、遮光膜は接着剤層を介してレンズに貼着されるが、撮像ユニットの小型化、高性能化に伴い、これらのスリム化が求められている。

[0005] 更に、携帯型電子機器に搭載される撮像ユニットには、効率的な実装のためにリフロー耐熱性を具備することが求められる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2006-99027号公報

特許文献2：特開2011-186437号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 従って、本発明の目的は、被着体表面に塗布し、光照射により速やかに硬化して、優れた遮光性及び接着性を有する硬化物を形成することができる感光性樹脂組成物を提供することにある。

また、本発明の他の目的は、被着体表面に塗布し、光照射により速やかに硬化して、優れた遮光性、接着性、及びリフロー耐熱性を有する硬化物を形成することができる感光性樹脂組成物を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、前記感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物、及び該硬化物を含む光学部品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、カチオン重合性化合物として脂環式エポキシ基を有し、且つエステル結合を有しない化合物を使用すると、エステル結合を有するエポキシ化合物を使用する場合と比べて硬化性に優れることを見いだした。

また、硬化性化合物として前記カチオン重合性化合物と共に特定の水酸基含有化合物を使用すると、より一層硬化性を向上することができ、更に、接着性（特にガラスに対する接着性）を向上することができること、得られる

硬化物に可撓性を付与することができ、それにより被着体の表面形状に対する良好な追従性が得られ、リフロー処理に付しても被着体表面からの剥離を防止することができることを見いだした。

更に、特定の光カチオン重合開始剤を使用すると、遮光性材料を含有する場合であっても光の照射のみで速やかに硬化物を形成することができることを見いだした。本発明はこれらの知見に基づいて完成させたものである。

[0009] すなわち、本発明は、下記成分（A）、成分（C）、及び成分（D）を含む感光性樹脂組成物を提供する。

成分（A）：脂環式エポキシ基を有し、且つエステル結合を有しない化合物を少なくとも含むカチオン重合性化合物

成分（C）：光カチオン重合開始剤

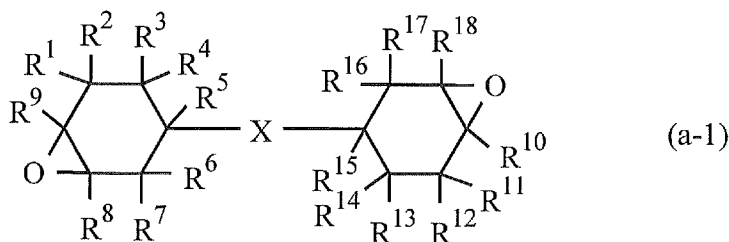
成分（D）：遮光性材料

[0010] さらに、前記の感光性樹脂組成物は、下記成分（B）を含むことが好ましい。

成分（B）：分子量が500以上の水酸基含有化合物

[0011] 前記成分（A）としては、下記式（a-1）で表される化合物を含むことが好ましい。

[化1]



[式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基を示す。Xは、単結合又は連結基（エステル結合を含む連結基を除く）を示す]

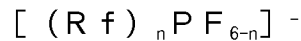
[0012] 前記成分（B）としては、ポリカーボネート骨格、ポリエステル骨格、又

はポリジエン骨格を有する水酸基含有化合物を含むことが好ましい。

[0013] 前記成分 (C) としては、ヨードニウム塩系化合物及び／又はスルホニウム塩系化合物が好ましい。

[0014] 前記成分 (C) としては、カチオン部とフッ化アルキル基を含むアニオン部からなる光カチオン重合開始剤が好ましい。

[0015] 前記成分 (C) のアニオン部としては、下記式



(式中、Rf は水素原子の 80% 以上がフッ素原子で置換された炭素数 1～4 のアルキル基を示し、n は 1～5 の整数を示す)

で表されるフッ化アルキルフルオロリン酸イオンが好ましい。

[0016] 前記成分 (D) としては、カーボンブラックが好ましい。

[0017] 本発明は、また、前記感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物を提供する。

[0018] 本発明は、更にまた、前記硬化物を含む光学部品を提供する。

発明の効果

[0019] 本発明の感光性樹脂組成物は上記構成を有するため、被着体表面に塗布して光照射すると速やかに硬化して、優れた遮光性及び接着性を有する硬化物を形成することができる。また、本発明の感光性樹脂組成物が特に分子量が 500 以上の水酸基含有化合物を含む場合には、被着体表面に塗布して光照射すると速やかに硬化して、優れた遮光性、接着性、及びリフロー耐熱性を有する硬化物を形成することができる。そのため、本発明の感光性樹脂組成物を接着剤として使用すると、電子機器の撮像ユニットを構成する複数枚のレンズの間に塗布して光を照射することによって速やかにレンズとレンズを接着・固定することができると同時に、レンズとレンズの間に遮光層を形成することができ、さらには回路基板等へハンダリフローで実装が可能である。そのため、本発明の感光性樹脂組成物を電子機器の製造に使用すると、作業工程を短縮することが可能であり、生産性を著しく向上することができる。その上、従来は遮光膜を接着剤層を介してレンズに貼り合わせていたが、

本発明の感光性樹脂組成物を使用すると遮光膜と接着剤層の機能を兼ね備えた硬化物を形成することができるので、撮影ユニットのさらなるスリム化を達成することができる。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明の感光性樹脂組成物は、下記成分（A）、成分（C）、及び成分（D）を必須の成分として含む。さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、成分（B）を含むことが好ましい。

成分（A）：脂環式エポキシ基を有し、且つエステル結合を有しない化合物を少なくとも含むカチオン重合性化合物

成分（B）：分子量が500以上の水酸基含有化合物

成分（C）：光カチオン重合開始剤

成分（D）：遮光性材料

[0021] （成分（A））

本発明の成分（A）は感光性樹脂組成物に含まれる硬化性成分（硬化性化合物）の一つであり、一分子内に脂環式エポキシ基を1個以上有し、且つエステル結合を有しない化合物（以後、「脂環式エポキシ化合物」と称する場合がある）を少なくとも含むカチオン重合性化合物である。尚、本明細書において「脂環式エポキシ基」とは、脂環を構成する隣り合う2つの炭素原子が1つの酸素原子と共に環を形成してなる基である。前記脂環式エポキシ化合物は硬化性に優れる。

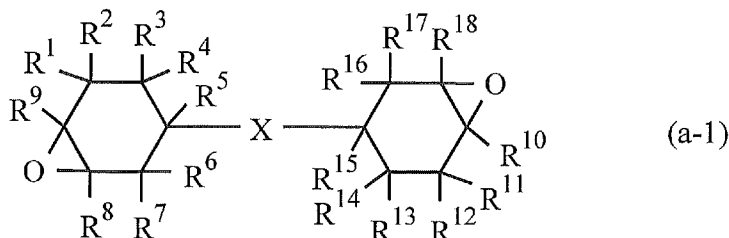
[0022] 上記脂環式エポキシ基としては、例えば、シクロヘキサン環を構成する隣接する2つの炭素原子と酸素原子とで構成されるエポキシ基等を挙げることができる。

[0023] 上記脂環式エポキシ化合物は、脂環式エポキシ基を一分子内に1個以上（例えば1～6個）有していればよく、なかでも2～5個、特に2個有していることが好ましい。

[0024] 上記脂環式エポキシ化合物としては、例えば、下記式（a-1）で表される化合物を挙げることができる。式中、 $R^1 \sim R^{18}$ は同一又は異なって、水素原子、

ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示す。Xは単結合又は連結基（エステル結合を含む連結基を除く）を示す。

[0025] [化2]



[0026] R¹～R¹⁸におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

[0027] R¹～R¹⁸における炭化水素基としては、例えば、脂肪族炭化水素基（アルキル基、アルケニル基、アルキニル基等）、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びこれらが2以上結合した基を挙げることができる。

[0028] 上記アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ヘキシル、オクチル、イソオクチル、デシル、ドデシル基等のC₁₋₂₀アルキル基（好ましくはC₁₋₁₀アルキル基、特に好ましくはC₁₋₄アルキル基）等を挙げることができる。上記アルケニル基としては、例えば、ビニル、アリル、メタリル、1-プロペニル、イソプロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、4-ペンテニル、5-ヘキセニル基等のC₂₋₂₀アルケニル基（好ましくはC₂₋₁₀アルケニル基、特に好ましくはC₂₋₄アルケニル基）等を挙げることができる。上記アルキニル基としては、例えば、エチニル、プロピニル基等のC₂₋₂₀アルキニル基（好ましくはC₂₋₁₀アルキニル基、特に好ましくはC₂₋₄アルキニル基）等を挙げることができる。

[0029] 上記脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロドデシル基等のC₃₋₁₂シクロアルキル基；シクロヘキセニル基等のC₃₋₁₂シクロアルケニル基；ビスシクロヘプタ

ニル、ビスクロヘプテニル基等の C_{4-15} 架橋環式炭化水素基等を挙げることができる。

[0030] 上記芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニル、ナフチル基等の C_{6-14} アリール基（好ましくは C_{6-10} アリール基）等を挙げることができる。

[0031] また、上述の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、及び芳香族炭化水素基から選択される基が2以上結合した基における、脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した基としては、例えば、シクロヘキシルメチル基等の C_{3-12} シクロアルキル- C_{1-20} アルキル基；メチルシクロヘキシル基等の C_{1-20} アルキル- C_{3-12} シクロアルキル基等を挙げることができる。脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基等の C_{7-18} アラルキル基（特に、 C_{7-10} アラルキル基）；シンナミル基等の C_{6-14} アリール- C_{2-20} アルケニル基；トリル基等の C_{1-20} アルキル置換 C_{6-14} アリール基；スチリル基等の C_{2-20} アルケニル置換 C_{6-14} アリール基等を挙げることができる。

[0032] $R^1 \sim R^{18}$ における酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭化水素基としては、上述の炭化水素基における少なくとも1つの水素原子が、酸素原子を有する基又はハロゲン原子を有する基で置換された基等を挙げることができる。上記酸素原子を有する基としては、例えば、ヒドロキシル基；ヒドロパーオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ基等の C_{1-10} アルコキシ基；アリルオキシ基等の C_{2-10} アルケニルオキシ基； C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、ハロゲン原子、及び C_{1-10} アルコキシ基から選択される置換基を有していてもよい C_{6-14} アリールオキシ基（例えば、トリルオキシ、ナフチルオキシ基等）；ベンジルオキシ、フェネチルオキシ基等の C_{7-18} アラルキルオキシ基；アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、（メタ）アクリロイルオキシ、ベンゾイルオキシ基等の C_{1-10} アシルオキシ基；メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル基等の C_{1-10} アルコキシカルボニル基； C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、ハロゲン原子、及び C_{1-10} アルコキ

シ基から選択される置換基を有していてもよいC₆₋₁₄アリアルオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル、トリルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル基等）；ベンジルオキシカルボニル基等のC₇₋₁₈アラルキルオキシカルボニル基；グリシジルオキシ基等のエポキシ基含有基；エチルオキシセタニルオキシ基等のオキシセタニル基含有基；アセチル、プロピオニル、ベンゾイル基等のC₁₋₁₀アシル基；イソシアナート基；スルホ基；カルバモイル基；オキソ基；これらの2以上がC₁₋₁₀アルキレン基等を介して、又は介することなく結合した基等を挙げることができる。上記ハロゲン原子を有する基としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

[0033] R¹～R¹⁸におけるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロピルオキシ、ブトキシ、イソブチルオキシ基等のC₁₋₁₀アルコキシ基を挙げることができる。

[0034] 前記アルコキシ基が有していてもよい置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、C₁₋₁₀アルコキシ基、C₂₋₁₀アルケニルオキシ基、C₆₋₁₄アリアルオキシ基、C₁₋₁₀アシルオキシ基、メルカプト基、C₁₋₁₀アルキルチオ基、C₂₋₁₀アルケニルチオ基、C₆₋₁₄アリアルチオ基、C₇₋₁₈アラルキルチオ基、カルボキシル基、C₁₋₁₀アルコキシカルボニル基、C₆₋₁₄アリアルオキシカルボニル基、C₇₋₁₈アラルキルオキシカルボニル基、アミノ基、モノ又はジC₁₋₁₀アルキルアミノ基、C₁₋₁₀アシルアミノ基、エポキシ基含有基、オキシセタニル基含有基、C₁₋₁₀アシル基、オキソ基、及びこれらの2以上がC₁₋₁₀アルキレン基等を介して、又は介することなく結合した基等を挙げることができる。

[0035] R¹～R¹⁸としては、なかでも水素原子が好ましい。

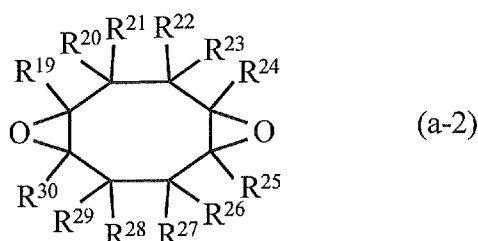
[0036] 上記式 (a-1) におけるXは、単結合又は連結基（1以上の原子を有する2価の基）を示す。但し、上記連結基からは、エステル結合を含む基が除かれる。上記連結基としては、例えば、2価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル結合、アミド基、及びこれらが複数個連結した基等を挙げることができる。上記2価の炭化水素基としては、例えば、メチレン、メチルメチレン、

ジメチルメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン基等の直鎖又は分岐鎖状のC₁₋₁₈アルキレン基；1, 2-シクロペンチレン、1, 3-シクロペンチレン、シクロペンチリデン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン、シクロヘキシリデン基等の2価のC₃₋₁₂シクロアルキレン基、及び2価のC₃₋₁₂シクロアルキリデン基等を挙げることができる。

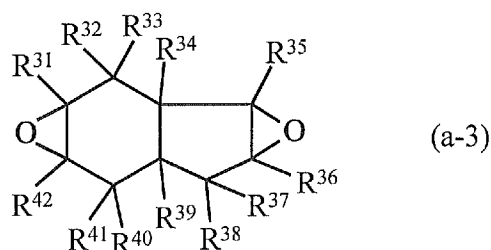
[0037] 上記式 (a-1) で表される化合物としては、なかでも、立体障害が小さく、光照射により速やかに硬化反応を進行することができる点で、(3, 3', 4, 4'-ジエポキシ) ビシクロヘキシルが好ましい。

[0038] 上記脂環式エポキシ化合物としては、その他、例えば、下記式 (a-2) で表される化合物、下記式 (a-3) で表される化合物を挙げることができる。

[0039] [化3]



[化4]



[0040] 上記式 (a-2) におけるR¹⁹~R³⁰は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、又は置換基を有してもよいアルコキシ基を示す。なお、R¹⁹~R³⁰は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。上記R¹⁹~R³⁰の具体例としては、式 (a-1) におけるR¹~R¹⁸と同様のものが例示される。なかでもR¹⁹~R³⁰としては、

水素原子が好ましく、特に $R^{19} \sim R^{30}$ の全てが水素原子であることが好ましい。

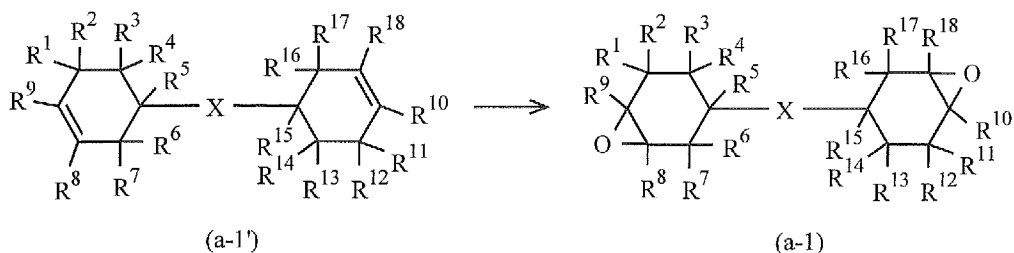
[0041] 上記式 (a-3) における $R^{31} \sim R^{42}$ は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示す。なお、 $R^{31} \sim R^{42}$ は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。上記 $R^{31} \sim R^{42}$ の具体例としては、式 (a-1) における $R^1 \sim R^{18}$ と同様のものが例示される。なかでも $R^{31} \sim R^{42}$ としては、水素原子が好ましく、特に $R^{31} \sim R^{42}$ の全てが水素原子であることが好ましい。

[0042] なかでも、上記脂環式エポキシ化合物としては、式 (a-1) で表される化合物が好ましい。

[0043] 上記脂環式エポキシ化合物は、例えば、対応するオレフィン化合物（脂環式エポキシ化合物が有する脂環式エポキシ基と同数の炭素-炭素不飽和二重結合を有するオレフィン化合物）の炭素-炭素不飽和二重結合をエポキシ化することによって製造することができる。エポキシ化反応は、公知乃至慣用の方法により実施することができる。上記脂環式エポキシ化合物としては、市販の脂環式エポキシ化合物を使用してもよい。

[0044] 例えば上記式 (a-1) で表される化合物は、式 (a-1') で表されるオレフィンをエポキシ化することによって製造することができる。なお、式 (a-1') における $R^1 \sim R^{18}$ 、Xは、式 (a-1) における $R^1 \sim R^{18}$ 、Xと同じである。

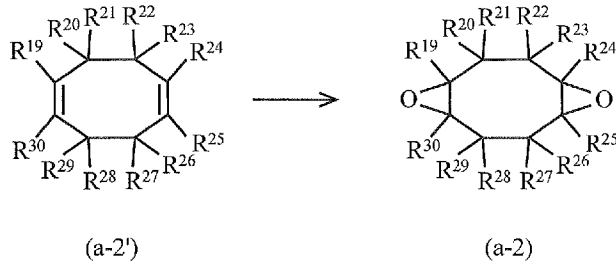
[0045] [化5]



[0046] また、上記式 (a-2) で表される化合物は、例えば、式 (a-2') で表されるオレフィン（シクロオクタジエン骨格を有する不飽和化合物）を酸化（エポ

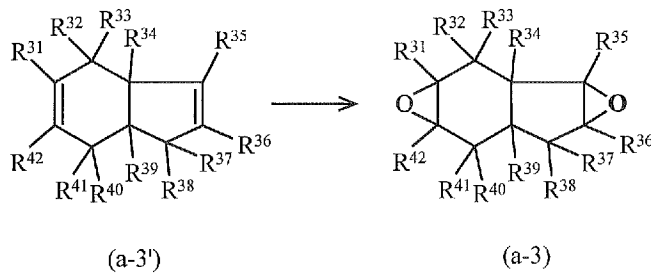
キシ化)することによって製造することができる。なお、式 (a-2') における R¹⁹~R³⁰は、式 (a-2) におけるものと同じである。

[化6]



[0047] また、上記式 (a-3) で表される化合物は、例えば、式 (a-3') で表されるオレフィン (テトラヒドロインデン骨格を有する不飽和化合物) を酸化 (エポキシ化) することによって製造することができる。なお、式 (a-3') における R³¹~R⁴²は、式 (a-3) におけるものと同じである。

[化7]



[0048] エポキシ化反応に使用されるエポキシ化剤としては、公知乃至慣用の酸化剤 (例えば、有機過カルボン酸類、ヒドロパーオキサイド類等) を使用することができる。前記有機過カルボン酸類としては、例えば、過ギ酸、過酢酸、過プロピオン酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸、過フタル酸等を挙げることができる。前記ヒドロパーオキサイド類としては、例えば、過酸化水素、ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等を挙げることができる。

[0049] 成分 (A) において、脂環式エポキシ化合物は 1 種を単独で、又は 2 種以上を組み合わせて使用することができる。

[0050] 成分 (A) には、上記脂環式エポキシ化合物以外にも他のカチオン重合性

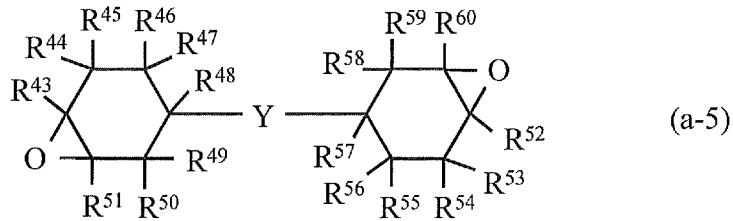
シー４－（２－オキシラニル）シクロヘキサン付加物〔例えば、商品名「EHP E 3 1 5 0」、（株）ダイセル製〕等を好適に使用することができる。

[0055] さらに、上記(ii) 芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物を水素化して得られる水素化芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物としては、例えば、芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物を水素化して得られる水素化芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物（水添芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物）などを挙げるることができる。上記水素化芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物としては、例えば、２，２－ビス〔４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパン、２，２－ビス〔３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕プロパンなどのビスフェノールA型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールA型エポキシ化合物）；ビス〔o，o－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔o，p－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔p，p－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタン、ビス〔３，５－ジメチル－４－（２，３－エポキシプロポキシ）シクロヘキシル〕メタンなどのビスフェノールF型エポキシ化合物を水素化した化合物（水素化ビスフェノールF型エポキシ化合物）；水添ビフェノール型エポキシ化合物；水添フェノールノボラック型エポキシ化合物；水添クレゾールノボラック型エポキシ化合物；ビスフェノールAの水添クレゾールノボラック型エポキシ化合物；水添ナフタレン型エポキシ化合物；トリスフェノールメタンから得られるエポキシ化合物の水添エポキシ化合物等を挙げるることができる。なかでも、ビスフェノールA型エポキシ化合物を水素化したエポキシ化合物が特に好ましい。上記水素化芳香族グリシジルエーテル系エポキシ化合物としては市販品を使用することもでき、例えば、商品名「Y X 8 0 0 0」（三菱化学（株）製）などが入手可能である。

[0056] 上記(iii) 脂環式エポキシ基及びエステル結合を有する化合物としては、具体的には、例えば、下記式（a-5）で表される化合物などを挙げることで

きる。

[化9]

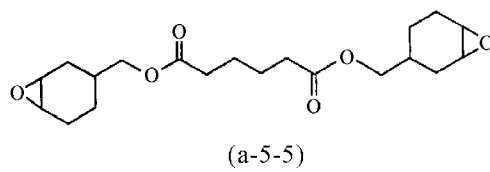
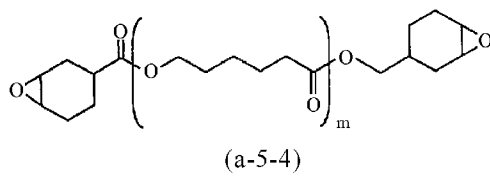
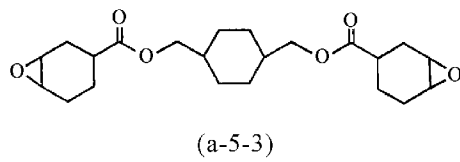
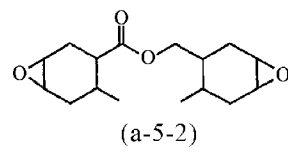
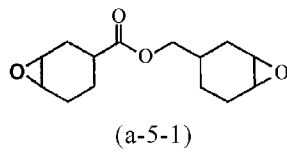


[0057] 上記式 (a-5) における $R^{43} \sim R^{60}$ は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでいてもよい炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示す。なお、 $R^{43} \sim R^{60}$ は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。上記 $R^{43} \sim R^{60}$ の具体例としては、式 (a-1) における $R^1 \sim R^{18}$ と同様のものが例示される。なかでも $R^{43} \sim R^{60}$ としては、水素原子が好ましく、特に $R^{43} \sim R^{60}$ の全てが水素原子であることが好ましい。

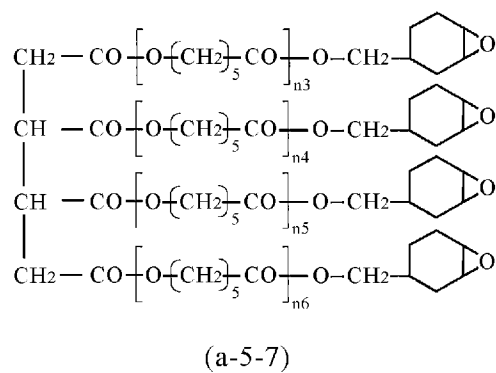
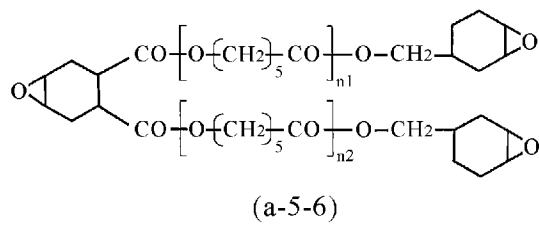
[0058] 上記式 (a-5) における Y は、エステル結合を含む連結基 (1 以上の原子を含む 2 価の基) を示す。上記エステル結合を含む連結基としては、例えば、エステル基 (エステル結合そのもの) ; 2 価の炭化水素基、カルボニル基、エーテル結合、アミド基、これらが複数個連結した基などの連結基 (1 以上の原子を有する 2 価の基) の 1 以上が、1 以上のエステル結合を介して連結した基 (エステル結合を含む 2 価の基) などが挙げられる。

[0059] 上記式 (a-5) で表される化合物としては、具体的には、例えば、下記式 (a-5-1) ~ (a-5-7) で表される化合物などを挙げることができる。なお、下記式 (a-5-4) 中の m は、1 ~ 30 の整数を表す。下記式 (a-5-6)、(a-5-7) 中の $n_1 \sim n_6$ は、それぞれ 1 ~ 30 の整数を示す。

[化10]



[化11]



[0060] 上記脂環式エポキシ化合物以外のエポキシ化合物としては、なかでも、硬

化性に優れ、優れた耐熱性、耐光性、及び耐水性を有する硬化物を得ることができる点で、分子内に脂環構造を有し、且つ芳香環構造及びエステル結合を有しないエポキシ化合物が好ましい。上記脂環式エポキシ化合物以外のエポキシ化合物として分子内にエステル結合を含むエポキシ化合物を使用する場合、分子内にエステル結合を含むエポキシ化合物の使用量は成分(A)全量(100重量%)の40重量%以下(好ましくは30重量%以下、特に好ましくは10重量%未満、最も好ましくは5重量%未満)であることが好ましい。分子内にエステル結合を含むエポキシ化合物の含有量が上記範囲を上回ると、硬化性が低下し、得られる硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。また、分子内にエステル結合を含むエポキシ化合物は加水分解されやすいため、得られる硬化物の耐水性が低下する傾向がある。

[0061] 上記(iii)脂環式エポキシ基及びエステル結合を有する化合物の含有量(配合量)は、特に限定されないが、成分(A)全量(100重量%)に対して、12重量%以下(例えば、0~12重量%)が好ましく、より好ましくは8重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下、特に好ましくは3重量%以下である。含有量が12重量%を超えると、硬化物の形状や厚み等によっては、感光性樹脂組成物の硬化性が不十分となる場合がある。

[0062] 特に、本発明の感光性樹脂組成物が上記(iii)脂環式エポキシ基及びエステル結合を有する化合物を含む場合、脂環式エポキシ化合物の含有量(重量部)と(iii)脂環式エポキシ基及びエステル結合を有する化合物の含有量(重量部)とが、下記式の関係を満たすこと(脂環式エポキシ化合物の含有量が(iii)脂環式エポキシ基及びエステル結合を有する化合物の含有量よりも多いこと)が好ましい。

$$[\text{脂環式エポキシ化合物の含有量}] > [(iii) \text{脂環式エポキシ基及びエステル結合を有する化合物の含有量}]$$

即ち、脂環式エポキシ化合物の含有量と(iii)脂環式エポキシ基及びエステル結合を有する化合物の含有量の差([脂環式エポキシ化合物の含有量(重量部)] - [(iii)脂環式エポキシ基及びエステル結合を有する化合物の

含有量（重量部）] は、0重量部より大きいことが好ましく、より好ましくは5重量部以上、さらに好ましくは10重量部以上である。上記差が0重量部以下である場合には、感光性樹脂組成物の硬化性が低下し、硬化不良が生じやすくなる場合がある。

[0063] 上記分子内に1個以上のオキセタニル基を有する化合物としては、例えば、3,3-ビス（ビニルオキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-（2-エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-（ヒドロキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-〔（フェノキシ）メチル〕オキセタン、3-エチル-3-（ヘキシロキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-（クロロメチル）オキセタン、3,3-ビス（クロロメチル）オキセタン、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、ビス〔（1-エチル（3-オキセタニル））メチル〕エーテル、4,4'-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシメチル〕ビスクロヘキシル、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシメチル〕シクロヘキサン、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニル）メトキシ〕メチル〕ベンゼン、3-エチル-3-〔（3-エチルオキセタン-3-イル）メトキシ〕メチル〕オキセタン、キシリレンビスオキセタン等を挙げることができる。本発明においては、例えば、商品名「OXT221」、「OXT121」（以上、東亜合成（株）製）等の市販品を使用することもできる。

[0064] 上記分子内に1個以上のビニルエーテル基を有する化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、2-ヒドロキシイソブチルビニルエーテル、1-メチル-3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、1-メチル-2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、1-ヒドロキシメチルプロピルビ

ニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールモノ又はジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ又はジビニルエーテル、1,3-シクロヘキサジメタノールモノ又はジビニルエーテル、1,2-シクロヘキサジメタノールモノ又はジビニルエーテル、p-キシレングリコールモノ又はジビニルエーテル、m-キシレングリコールモノ又はジビニルエーテル、o-キシレングリコールモノ又はジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノ又はジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノ又はジビニルエーテル、テトラエチレングリコールモノ又はジビニルエーテル、ペンタエチレングリコールモノ又はジビニルエーテル、オリゴエチレングリコールモノ又はジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノ又はジビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノ又はジビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノ又はジビニルエーテル、テトラプロピレングリコールモノ又はジビニルエーテル、ペンタプロピレングリコールモノ又はジビニルエーテル、オリゴプロピレングリコールモノ又はジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノ又はジビニルエーテル、及びこれらの誘導体等を挙げることができる。

[0065] 本発明の成分(A)としては、特に、上記脂環式エポキシ化合物と共に、分子内に1個以上のオキセタニル基を有する化合物を含有することが、初期接着力を向上することができる点で好ましい。

[0066] 本発明の感光性樹脂組成物全量(100重量%)における成分(A)の含有量は、特に限定されないが、20~99重量%が好ましく、より好ましくは25~98重量%である。特に、本発明の感光性樹脂組成物が成分(B)を含む場合、該感光性樹脂組成物全量(100重量%)における成分(A)の含有量は、例えば20~90重量%程度、好ましくは25~80重量%、特に好ましくは30~70重量%である。成分(A)の含有量が上記範囲を下回ると、硬化性が低下し、硬化不良を生じやすくなる傾向がある。一方、成分(A)の含有量が上記範囲を上回ると、硬化物の可撓性が乏しく、リフロー工程にて剥離が発生しやすくなる傾向がある。また、本発明の感光性樹

脂組成物が成分（B）を含まない場合、該感光性樹脂組成物全量（100重量%）における硬化性化合物の全量の含有量（配合量）は、特に限定されないが、75～99重量%が好ましく、より好ましくは80～98重量%である。含有量が75重量%未満であると、硬化物の接着性等の物性が不十分となる場合がある。一方、含有量が99重量%を超えると、成分（D）の割合が少なくなるため、硬化物が十分な遮光性を発揮できない場合がある。

[0067] また、成分（A）全量（100重量%）における上記脂環式エポキシ化合物の含有量（2種以上含有する場合はその総量）は、例えば20～90重量%程度、好ましくは25～85重量%、特に好ましくは30～80重量%、さらに好ましくは30～70重量%である。脂環式エポキシ化合物の含有量が上記範囲を下回ると、硬化性が低下し、硬化不良を生じやすくなる傾向がある。一方、脂環式エポキシ化合物の含有量が上記範囲を上回ると硬化物の可撓性が乏しく、リフロー工程にて剥離が発生し易くなる傾向がある。

[0068] 更に、成分（A）全量（100重量%）における他のカチオン重合性化合物（2種以上含有する場合はその総量）の含有量は、例えば10～80重量%程度、好ましくは15～75重量%、特に好ましくは20～70重量%、最も好ましくは30～70重量%である。他のカチオン重合性化合物（特に、分子内に1個以上のオキセタニル基を有する化合物）を上記範囲で含有すると、初期硬化速度を向上することができ、硬化性に優れた硬化物を形成することができる。一方、他のカチオン重合性化合物の含有量が過剰である場合は、硬化物の強度が弱く、耐衝撃性が低下する傾向がある。

[0069] （成分（B））

本発明の成分（B）は感光性樹脂組成物に含まれる硬化性成分の一つであり、分子量が500以上の水酸基含有化合物である（成分（A）に含まれる化合物は除く）。1分子内に含有する水酸基の数は2個以上（特に好ましくは2個）が好ましい。本発明の成分（B）は、硬化促進作用、ガラス等への接着性向上作用、及び得られる硬化物に可撓性を付与し、被着体の表面形状に対して良好に追従し、被着体との接着性を向上する作用を有する。

[0070] 成分（B）の分子量は500以上であり、好ましくは500～10000、特に好ましくは1000～80000、最も好ましくは1500～50000である。成分（B）の分子量が上記範囲を下回ると、可撓性を付与する効果が低下する傾向がある。一方、成分（B）の分子量が上記範囲を上回ると、組成物の粘度が上昇し、作業性が低下する傾向がある。また、成分（B）の数平均分子量は500以上が好ましく、より好ましくは500～100000、特に好ましくは1000～80000、最も好ましくは1500～50000である。成分（B）の数平均分子量が上記範囲を下回ると、可撓性を付与する効果が低下する傾向がある。一方、成分（B）の数平均分子量が上記範囲を上回ると、組成物の粘度が上昇し、作業性が低下する傾向がある。

[0071] 成分（B）における水酸基含有化合物としては、例えば、分子内にポリカーボネート骨格を有する水酸基含有化合物、分子内にポリエステル骨格を有する水酸基含有化合物、分子内にポリジエン骨格を有する水酸基含有化合物等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0072] 分子内にポリカーボネート骨格を有する水酸基含有化合物は、ホスゲン法、又はジアルキルカーボネート（例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等）若しくはジフェニルカーボネートとポリオールとのエステル交換反応（特開昭62-187725号、特開平2-175721号、特開平2-49025号、特開平3-220233号、特開平3-252420号公報参照）等で合成される。

[0073] 前記エステル交換反応で用いられるポリオールとしては、例えば、1, 6-ヘキサンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 12-ドデカンジオール、ポリブタジエンジオール、ネオペンチルグリコール、テト

ラメチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 3-ジヒドロキシアセトン、ヘキシレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ジトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、トリメチロールオクタン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。また、エステルグリコール（三菱瓦斯化学（株）製）やポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールを用いることも可能である。

[0074] 分子内にポリカーボネート骨格を有する水酸基含有化合物としては、例えば、商品名「プラクセルCD205」、「プラクセルCD205PL」、「プラクセルCD205HL」、「プラクセルD210」、「プラクセルCD210PL」、「プラクセルCD210HL」、「プラクセルCD220」、「プラクセルCD220PL」、「プラクセルCD220HL」、「プラクセルCD220EC」、「プラクセルCD221T」（以上、（株）ダイセル製）や商品名「UM-CARB90（1/3）」、「UM-CARB90（1/1）」、「UC-CARB100」（以上、宇部興産（株）製）等が市販品として入手可能である。

[0075] 分子内にポリエステル骨格を有する水酸基含有化合物は、ポリオールとカルボン酸（ポリカルボン酸やヒドロキシカルボン酸等）を反応させることにより合成することができる。その他、ラクトン類を開環重合することでも合成することができる。

[0076] 前記分子内にポリエステル骨格を有する水酸基含有化合物の原料となるポリオールとしては、上記エステル交換反応で用いられるポリオールと同様の例を挙げることができる。

[0077] 前記分子内にポリエステル骨格を有する水酸基含有化合物の原料となるカルボン酸としては、例えば、シュウ酸、アジピン酸、セバシン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アゼライン酸、クエン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、シトラコン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、

ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、乳酸、リンゴ酸、グリコール酸、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等を挙げるができる。

[0078] 前記ラクトン類としては、例えば、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -ブチロラクトン等を挙げるができる。

[0079] 前記分子内にポリエステル骨格を有する水酸基含有化合物としては、例えば、「プラクセル205U」、「プラクセルL205AL」、「プラクセルL208AL」、「プラクセルL212AL」、「プラクセルL220AL」、「プラクセルL230AL」、「プラクセル220ED」、「プラクセル220EC」、「プラクセル220EB」、「プラクセル303」、「プラクセル305」、「プラクセル308」、「プラクセル312」、「プラクセルL312AL」、「プラクセル320」、「プラクセルL320AL」、「プラクセル320ML」、「プラクセル410」、「プラクセル410D」、「プラクセルP3403」、「プラクセルE227」、「プラクセルDC2009」、「プラクセルDC2016」、「プラクセルDC2209」（以上、(株)ダイセル製）や、「クラレ ポリオールP-510」（クラレ(株)製）等が市販品として入手可能である。

[0080] 分子内にポリエステル骨格を有する水酸基含有化合物としては、なかでもラクトン類を開環重合して得られる水酸基含有化合物（特に、カプロラクトン骨格を有する水酸基含有化合物）を使用することが、硬化物に可撓性を付与することができる点で好ましい。

[0081] 前記分子内にポリジエン骨格を有する水酸基含有化合物としては、例えば、ポリブタジエン骨格やポリイソプレン骨格を有する分子鎖の両末端に水酸基を有する化合物や、前記ポリブタジエン骨格やポリイソプレン骨格を有する分子鎖の二重結合の一部がエポキシ化された化合物等を挙げるができる。

[0082] 前記分子内にポリジエン骨格を有する水酸基含有化合物としては、例えば

、商品名「エポリードPB3600」（（株）ダイセル製）、「Polyip」（出光興産（株）製）等が市販品として入手可能である。

[0083] 本発明における成分（B）としては、なかでも、分子内にポリカーボネート骨格を有する水酸基含有化合物と分子内にポリジエン骨格を有する水酸基含有化合物を組み合わせることで含有することが、硬化物に可撓性と強靱性を付与することができる点で好ましい。

[0084] 本発明の感光性樹脂組成物に含まれる硬化性成分全量（＝成分（A）と成分（B）の合計量）（100重量％）における成分（B）の配合量（2種以上を使用する場合はその総量）は、例えば5～80重量％程度、好ましくは10～70重量％、特に好ましくは15～60重量％である。成分（B）の配合量が上記範囲を下回ると、得られる硬化物の可撓性が低下することにより被着体表面に対する密着性が低下し、リフロー処理を施した際に剥離し易くなる傾向がある。一方、成分（B）の配合量が上記範囲を上回ると、得られる硬化物の耐衝撃性、透明性、耐熱性、耐湿性が低下する傾向がある。

[0085] また、成分（B）として分子内にポリカーボネート骨格を有する水酸基含有化合物と分子内にポリジエン骨格を有する水酸基含有化合物を組み合わせる場合、その使用割合〔前者／後者（重量比）〕としては、例えば1／99～99／1程度である。

[0086] （成分（C））

本発明の成分（C）における光カチオン重合開始剤は、光の照射によってカチオン種を発生して、感光性樹脂組成物に含まれるカチオン重合性化合物の硬化反応を開始させる化合物であり、光を吸収するカチオン部と酸の発生源となるアニオン部からなる。

[0087] 成分（C）である光カチオン重合開始剤としては、ヨードニウム塩系化合物及び／又はスルホニウム塩系化合物（ヨードニウム塩系化合物及びスルホニウム塩系化合物のいずれか一方又は両方）を使用することが、光の照射のみによってカチオン重合性化合物の硬化を促進することができ、硬化性に優れた感光性樹脂組成物が得られる点で好ましい。これらは1種を単独で、又

は2種以上を組み合わせて使用することができる。

[0088] 前記ヨードニウム塩系化合物としては、なかでもアリールヨードニウム塩系化合物が好ましく、特にビスアリールヨードニウム塩系化合物が好ましい。また、前記スルホニウム塩系化合物としては、なかでもアリールスルホニウム塩系化合物が好ましく、特にトリアリールスルホニウム塩系化合物が好ましい。

[0089] 従って、光カチオン重合開始剤のカチオン部としては、ヨードニウムイオン及び／又はスルホニウムイオンが好ましい。

[0090] 前記ヨードニウムイオンとしては、例えば、ジフェニルヨードニウム、ジ-p-トリルヨードニウム、ビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウム、ビス(4-メトキシフェニル)ヨードニウム、(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウム、ビス(4-デシルオキシ)フェニルヨードニウム、4-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシフェニル)フェニルヨードニウム、4-イソプロピルフェニル(p-トリル)ヨードニウムおよび4-イソブチルフェニル(p-トリル)ヨードニウム等のアリールヨードニウムイオン(特に、ビスアリールヨードニウムイオン)を挙げることができる。

[0091] 前記スルホニウムイオンとしては、例えば、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル[4-(フェニルチオ)フェニル]スルホニウム、トリ-p-トリルスルホニウム等のアリールスルホニウムイオン(特に、トリアリールスルホニウムイオン)を挙げることができる。

[0092] 光カチオン重合開始剤のアニオン部としては、例えば、 BF_4^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 PF_6^- 、 $[(\text{Rf})_n\text{PF}_{6-n}]^-$ (Rf:水素原子の80%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基(好ましくは、水素原子の80%以上がフッ素原子で置換された炭素数1~4のアルキル基)、n:1~5の整数)、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、ペンタフルオロヒドロキシアンチモネート等を挙げることができる。本発明においては、なかでも安全性及びカチオン重合活性に優れる点で、フッ化アルキル基(アルキル基の少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された基)を含むアニオン部が好ましく、前記 $[(\text{Rf})_n\text{PF}_{6-n}]^-$ で

表されるフッ化アルキルフルオロリン酸イオンがより好ましい。

[0093] 前記 $[(Rf)_nPF_{6-n}]^-$ 中、Rfは水素原子の80%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基であり、なかでも、 CF_3 、 C_2F_5 、 $(CF_3)_2CF$ 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CFCF_2$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)CF$ 、 $(CF_3)_3C$ 等の、水素原子の100%がフッ素原子で置換された直鎖状又は分岐鎖状の C_{1-4} アルキル基が好ましい。

[0094] 従って、光カチオン重合開始剤のアニオン部としては、特に、 $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$ 、 $[(C_3F_7)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_3PF_3]^-$ 、 $[(CF_3)_2CF)_2PF_4]^-$ 、 $[(CF_3)_2CFCF_2)_3PF_3]^-$ 、及び $[(CF_3)_2CFCF_2)_2PF_4]^-$ 等が好ましい。

[0095] 本発明の光カチオン重合開始剤としては、4-イソプロピルフェニル(p-トリル)ヨードニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、 $[1, 1'-ビフェニル]-4-イル[4-(1, 1'-ビフェニル)-4-イルチオフェニル]$ フェニル トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート等を好適に使用することができる。

[0096] 成分(C)の含有量としては、成分(A)100重量部に対して、例えば0.1~30重量部程度、好ましくは0.5重量部以上、より好ましくは1~25重量部、さらに好ましくは3~20重量部、特に好ましくは3~15重量部、最も好ましくは3~10重量部である。成分(C)の含有量が上記範囲を下回ると、硬化性が低下する傾向がある。一方、成分(C)の含有量が上記範囲を上回ると、組成物の保存安定性が低下する傾向がある。

[0097] 本発明の感光性樹脂組成物には、一般的な光カチオン重合開始剤の感度を上げるための増感剤(光増感剤)を添加してもよい。上記増感剤としては、公知乃至慣用の増感剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、アミン系化合物(トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミンなど)、チオキサントン、チオキサントンの誘導體(2-クロロチオキサントンなど)、アントラキノン、アントラキノンの誘導體、アントラセン、アントラセンの誘導體、ペリレン、ペリレン

の誘導体、ピレン、ピレンの誘導体、アクリジン、アクリジンの誘導体（アクリジンオレンジなど）、ベンゾフェノン、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフラビンなどが挙げられる。なお、上記増感剤は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を組み合わせることもできる。上記増感剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物に含まれる成分（A）全量100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、より好ましくは3重量部以下である。

[0098] （成分（D））

本発明の成分（D）は遮光性材料であり、感光性樹脂組成物及びその硬化物中に分散して遮光性を付与する材料である。本発明においては顔料や染料等を好適に使用することができる。

[0099] 上記顔料としては、例えば、無機顔料〔カーボンブラック、酸化クロム、酸化鉄、チタンブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、ボーンブラック、黒鉛、鉄黒、銅クロム系ブラック、銅鉄マンガン系ブラック、コバルト鉄クロム系ブラック、酸化ルテニウム、グラファイト、金属微粒子、金属酸化物微粒子、複合酸化物微粒子、金属硫化物微粒子、金属窒化物微粒子等の黒色無機顔料〕、有機顔料〔ペリレンブラック、シアニンブラック、アニリンブラック等の黒色有機顔料；赤、青、緑、紫、黄色、シアン、又はマゼンタ等を呈色する顔料（例えば、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ベンズイミダゾロン系顔料、イソインドリノン系顔料、ジオキサジン系顔料、インダンスレン系顔料、ペリレン系顔料等）を2種以上混色して得られる疑似黒色化された混色有機顔料等〕；カーボンブラックやチタンブラック等の無機顔料の表面が樹脂等の有機材料によって被覆された顔料等を挙げることができる。これらは1種を単独で、又は2種以上を組み合わせることもできる。

[0100] 上記染料としては、例えば、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、キノイミン系染料、キノリン系染料、ニトロ系染料、カルボニル系染料、メチン系染料等を挙げることができる。これらは1種を単

独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0101] 本発明においては、なかでも、分散性、遮光性、耐久性に優れる点で顔料（特に好ましくはカーボンブラック）が好ましい。

[0102] 遮光性材料の平均粒子径（動的光散乱測定法による）としては、例えば5～500nm程度が好ましい。平均粒子径が上記範囲を上回ると、遮光性が低下する傾向がある。一方、平均粒子径が上記範囲を下回ると、凝集しやすくなり、高分散することが困難となる傾向がある。

[0103] 成分（D）の含有量は、硬化性成分（＝成分（A）と成分（B）の合計量）100重量部に対して、例えば0.5～50重量部程度、好ましくは1～30重量部、特に好ましくは3～20重量部である。なお、本発明の感光性樹脂組成物における成分（D）の含有量（配合量）は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物の総量（100重量%）に対して、0.5～20重量%が好ましく、より好ましくは1.0～15重量%、さらに好ましくは1.5～10重量%である。成分（D）の含有量が上記範囲を下回ると、十分な遮光性が得難くなる傾向がある。一方、成分（D）の含有量が上記範囲を上回ると、組成物の粘度が上昇し作業性が低下する傾向がある。

[0104] [熱重合開始剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、重合開始剤として成分（C）（光カチオン重合開始剤）以外にも、さらに熱重合開始剤を含んでいてもよい。上記熱重合開始剤としては、公知乃至慣用の熱重合開始剤（加熱によりカチオン重合性化合物の重合反応を開始させることができる化合物）を使用することができるが、例えば、加熱によりカチオン種を発生して、これにより重合を開始させる熱カチオン重合開始剤などが挙げられる。なお、熱重合開始剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0105] 上記熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、アリールヨードニウム塩、アリールスルホニウム塩、アレンーイオン錯体などを挙げるることができる。また、上記熱カチオン重合開始剤としては、例えば、アルミニウムやチタンなどの金属とアセト酢酸若しくはジケトン類との

キレート化合物とトリフェニルシラノール等のシラノールとの化合物、又は、アルミニウムやチタンなどの金属とアセト酢酸若しくはジケトン類とのキレート化合物とビスフェノールS等のフェノール類との化合物なども使用できる。上記熱カチオン重合開始剤としては、例えば、商品名「PP-33」、商品名「CP-66」、商品名「CP-77」（（株）ADEKA製）；商品名「FC-509」（スリーエム製）；商品名「UVE1014」（G.E.製）；商品名「サンエイド SI-60L」、商品名「サンエイド SI-80L」、商品名「サンエイド SI-100L」、商品名「サンエイド SI-110L」、商品名「サンエイド SI-150L」（三新化学工業（株）製）；商品名「CG-24-61」（チバ・ジャパン製）等の市販品を使用することもできる。

[0106] 上記熱重合開始剤の使用（成分（C）との併用）は、例えば、光の照射のみでは十分に硬化反応を進行させることが難しい場合、特に、比較的厚い硬化物を形成する場合（即ち、感光性樹脂組成物の全領域に効率的に光を照射することが困難な場合）などにおいて、加熱処理（アニール）により硬化反応をさらに進行させることができるため、有効である。加熱処理の好ましい条件については、後述する。

[0107] 本発明の感光性樹脂組成物における熱重合開始剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物に含まれる成分（A）全量100重量部に対して、0.001～10重量部が好ましく、より好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.1～3重量部である。含有量が0.001重量部未満であると、特に比較的厚い硬化物を形成するような場合などにおいて、硬化不良が生じやすくなる場合がある。一方、含有量が10重量部を超えると、硬化物の耐熱性等の物性が低下したり、コスト面で不利となる場合がある。なお、2種以上の熱重合開始剤が併用される場合には、該熱重合開始剤の総量が上記範囲に制御されることが好ましい。

[0108] [酸化防止剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、上述の成分以外にも、さらに酸化防止剤を

含んでいてもよい。上記酸化防止剤としては、公知乃至慣用の酸化防止剤を使用することができ、特に限定されないが、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤などを挙げることができる。なお、酸化防止剤は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。

[0109] 上記フェノール系酸化防止剤としては、例えば、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニソール、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-エチルフェノール、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のモノフェノール類；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-{ β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等のビスフェノール類；1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチレン-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]メタン、ビス[3, 3'-ビス-(4'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*s*-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、トコフェノール等の高分子型フェノール類などを挙げることができる。

[0110] 上記リン系酸化防止剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトール

ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（2，4-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ホスファイト、ビス〔2-tert-ブチル-6-メチル-4-〔2-（オクタデシルオキシカルボニル）エチル〕フェニル〕ヒドロゲンホスファイト等のホスファイト類；9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド、10-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のオキサホスファフェナントレンオキサイド類などを挙げるができる。

[0111] 上記硫黄系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル-3，3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3，3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3，3'-チオジプロピオネートなどを挙げるができる。

[0112] 本発明の感光性樹脂組成物における酸化防止剤の含有量（配合量）は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物に含まれる成分（A）全量100重量部に対して、0.001～15重量部が好ましく、より好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.1～5重量部である。含有量が0.001重量部未満であると、用途によっては酸化等の劣化の抑制が不十分となる場合がある。一方、含有量が15重量部を超えると、硬化物の耐熱性等の物性が低下したり、コスト面で不利となる場合がある。なお、2種以上の酸化防止剤が併用される場合には、該酸化防止剤の総量が上記範囲に制御されることが好ましい。

[0113] 本発明の感光性樹脂組成物には、上述の成分以外にも、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分を含有していてもよい。他の成分としては、例えば、分子量が500未満の水酸基含有化合物（例えば、ジエチレングリコール等）、消泡剤、レベリング剤、カップリング剤（例えば、シランカップリング剤等）、界面活性剤、無機充填剤、難燃剤、紫外線吸収剤、イオン吸着体

、蛍光体、離型剤、顔料分散剤、分散助剤等の慣用の添加剤を使用することができる。

[0114] 他の成分の含有量（２種以上を含有する場合はその総量）は、感光性樹脂組成物全量（１００重量％）の１０重量％以下程度である。

[0115] 本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、上記成分（Ａ）、成分（Ｃ）、及び成分（Ｄ）（より好ましくは成分（Ａ）～（Ｄ））、及び必要に応じて他の成分を所定の割合で攪拌・混合して、必要に応じて真空下で脱泡することにより調製することができる。成分（Ｄ）（特に、顔料）の分散性を向上させるため、周知の方法（例えば、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、３本ロール、ペイントシェーカー、超音波、バブルホモジナイザー等を使用して分散させる方法）による分散処理を行ってもよい。

[0116] 本発明の感光性樹脂組成物の２５℃における粘度は、特に限定されないが、１００～１０００００ｍPa・sが好ましく、より好ましくは５００～１００００ｍPa・s、さらに好ましくは１０００～８０００ｍPa・sである。粘度が上記範囲を外れると、取り扱いが困難となり、硬化物（遮光膜等）の生産性が低下する場合がある。なお、２５℃における粘度は、例えば、レオメーター（商品名「Physica UDS-200」、Anton Paar社製）とコーンプレート（円錐直径：１６mm、テーパ角度＝０度）を用いて、温度：２５℃、回転数：２０rpmの条件で測定することができる。

[0117] （硬化物）

本発明の感光性樹脂組成物は、光を照射して該感光性樹脂組成物中の成分（Ａ）のカチオン重合反応（さらに、成分（Ｂ）を含む場合には成分（Ａ）と成分（Ｂ）との反応）を進行させることによって硬化物を形成することができる。当該重合反応を進行させるための光（活性エネルギー線）としては、特に限定されず、例えば、赤外線、可視光線、紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等のいずれを使用することもできる。なかでも、取り扱い性に優れる点で、紫外線が好ましい。

- [0118] 硬化物を形成する際の光の照射条件は、照射する光の種類やエネルギー、形成する硬化物の形状や大きさ等によって適宜調整することができ、例えば、紫外線を照射する場合には、その照射強度を例えば $0.1 \sim 1000 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 程度（より好ましくは $1 \sim 500 \text{ mW} / \text{cm}^2$ ）とするのが好ましく、照射時間は、例えば $1 \sim 120$ 秒程度、好ましくは $3 \sim 60$ 秒である。なお、光の照射には、例えば、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光、LEDランプ、レーザー等を使用することができる。
- [0119] 本発明の感光性樹脂組成物は上記構成を有するため、十分な遮光性を付与できる量の成分（D）を含有していても硬化速度が非常に速く、光を照射することにより速やかに硬化することができ硬化性に優れ、遮光性及び接着性に優れた硬化物を形成することができる。そのため、優れた初期接着力を有し、紫外線を $200 \text{ mW} / \text{cm}^2$ で 15 秒間照射した時点における接着力（対ガラス板）は、例えば 1 MPa 以上、好ましくは 5 MPa 以上である。
- [0120] 本発明の感光性樹脂組成物が、例えば、上述の熱重合開始剤を含む場合には、加熱処理（アニール）を施すことによって硬化反応をさらに促進させることができる。上記加熱処理はいつでも実施でき、例えば、光を照射した後に実施することもできるし、光の照射と同時に実施することもできる。加熱処理の条件は、例えば、形成する硬化物の形状や大きさ等によって適宜調整することができ、特に限定されないが、 $40 \sim 250^\circ\text{C}$ （より好ましくは $60 \sim 200^\circ\text{C}$ ）の加熱温度、 $1 \sim 480$ 分（より好ましくは $3 \sim 120$ 分）の加熱時間とする条件を好ましく採用できる。なお、上記加熱処理において加熱温度は一定であってもよいし、連続的又は段階的に変化させるものであってもよい。
- [0121] また、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物は高い遮光性を有し、厚み $20 \mu\text{m}$ の成形体（硬化物）の遮光率が、例えば 85% 以上であることが好ましく、更に好ましくは 90% 以上、特に好ましくは 95% 以上、最も好ましくは 96% 以上である。尚、遮光率は、厚み $20 \mu\text{m}$ の硬化

物を試験片とし、当該試験片の全光線透過率を、光源としてD65光源を使用した以外はJIS K7105（1981年）に準じて測定し、下記式から算出することができる。

$$\text{遮光率} [\%] = 100 [\%] - \text{全光線透過率} [\%]$$

[0122] 上記硬化物は、例えば、厚み10 μm の成形体（硬化物）の全光線透過率が1.5%以下（例えば、0~1.5%）であることが好ましく、より好ましくは1.0%以下、さらに好ましくは0.5%以下である。なお、上記全光線透過率は、例えば、ガラス板上に厚み10 μm の層状の硬化物（遮光膜）を形成してこれを試験片とし、当該試験片の全光線透過率を、光源としてD65光源を使用した以外はJIS K7105（1981年）に準じて測定することにより、求めることができる。

[0123] 上記硬化物のガラス転移温度（T_g）は、特に限定されないが、70℃以上（例えば、70~250℃）が好ましく、より好ましくは80℃以上、さらに好ましくは90℃以上、特に100℃よりも高いことが好ましく、用途によっては130℃以上であってもよい。ガラス転移温度が70℃未満であると、用途によっては耐久性（耐熱性）が不足する場合がある。なお、硬化物のガラス転移温度は、例えば、JIS K7244-1~7に準じ、動的粘弾性測定（DMA）〔例えば、昇温速度5℃/分〕におけるtan δ のピークトップ温度として測定することができる。なお、硬化物のガラス転移温度は、例えば、硬化性成分（成分（A）や成分（B））の組成などにより制御できる。

[0124] 上記硬化物の25℃における貯蔵弾性率は、特に限定されないが、0.1~10GPaが好ましく、より好ましくは1~5GPa、特に1.5GPaよりも大きい（高い）ことが好ましい。25℃における貯蔵弾性率が0.1GPa未満であると、用途によっては耐久性が不足する場合がある。一方、25℃における貯蔵弾性率が10GPaを超えると、用途によっては柔軟性が不足する場合がある。なお、硬化物の貯蔵弾性率は、例えば、JIS K7244-1~7に準じ、動的粘弾性測定（DMA）〔例えば、昇温速度5

℃/分]により測定することができる。なお、硬化物の貯蔵弾性率は、例えば、硬化性成分（成分（A）や成分（B））の組成などにより制御できる。

[0125] 例えば、本発明の感光性樹脂組成物を光学部品の所定の位置に塗布し、その後、光を照射すると速やかに硬化して遮光膜又は遮光層を形成することができる。感光性樹脂組成物の塗布は、ディスペンス、転写印刷（グラビア印刷）等の公知乃至慣用の手法により実施することができる。上記遮光膜又は遮光層の形状は適宜選択可能であり、特に限定されない。

[0126] 本発明の感光性樹脂組成物は、上記遮光膜又は遮光層を形成する用途以外にも、例えば、印刷インク、インクジェットインク、フォトマスク作製材料、印刷用プルーフ作製用材料、エッチングレジスト、ソルダーレジスト、プラズマディスプレイパネルの隔壁、誘電体パターン、電極（導体回路）パターン、電子部品の配線パターン、導電ペースト、導電フィルム、カメラの筐体と基板（インターポザー等）との貼り合わせ等の各種用途にも使用することが可能である。

[0127] 本発明の感光性樹脂組成物は光の照射によって、高い遮光性を有する硬化物を速やかに、安価に、且つ簡便に形成することができる。そのため、本発明の感光性樹脂組成物を使用して遮光膜を形成し、得られた遮光膜を撮像ユニットを構成する複数枚のレンズの間に接着剤を使用して貼り合わせてもよいが、本発明の感光性樹脂組成物を接着剤として使用すると、電子機器の撮像ユニットを構成する複数枚のレンズの間に塗布して光を照射することによって速やかにレンズとレンズを接着・固定することができると同時に、レンズとレンズの間に遮光層を形成することができる。更にまた、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物（例えば、遮光膜、遮光層）はリフロー耐熱性を有するため、回路基板等へハンダリフローで実装が可能である。そのため、作業工程を短縮し生産性を飛躍的に向上することができる。更に、撮影ユニットのさらなるスリム化も達成することができる。

[0128] （光学部品）

本発明の光学部品は、本発明の感光性樹脂組成物によって形成された高い

遮光性を有する硬化物を含むため（例えば遮光膜若しくは遮光層として含むため）、優れた品質を発揮できる。

[0129] 上記光学部品における硬化物の厚み（例えば、遮光膜若しくは遮光層の厚み）は、光学部品の種類、サイズ、形状等に応じて適宜選択でき、例えば50 μm 以下程度である。本発明の硬化物は上記感光性樹脂組成物を用いて形成されるため、比較的厚くても（例えば、100 μm よりも大きな厚み、より詳しくは300 μm 以上（特に500 μm 以上）の厚みを有する場合でも）、感光性樹脂組成物の硬化不良に起因する不具合（例えば、接着力の低下、耐熱性の低下、表面タックの発生等）が生じることがない。

[0130] 上記光学部品としては公知乃至慣用の光学部品が挙げられ、例えば、携帯電話、スマートフォン等の携帯型電子機器等の分野におけるレンズ、固体撮像素子（CCDイメージセンサやCMOSイメージセンサ等）、タッチパネル、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイパネル、LEDパッケージ、各種電子部品等を挙げることができる。上記光学部品において本発明の硬化物を遮光膜若しくは遮光層として含む場合、該遮光膜若しくは遮光層は、例えば、レンズ間（レンズ以外の部分）やレンズの一部の遮光領域、カラーフィルターの着色パターンの間隔部や周辺部分の遮光領域、LEDパッケージにおける遮光領域等として形成される。

実施例

[0131] 以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0132] 実施例1～10、比較例1、2

表1に示す配合組成（単位：重量部）に従って、各成分（カチオン重合性化合物、遮光性材料、光カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤、酸化防止剤）を配合し、自転公転型ミキサーで攪拌・混合することにより、均一な感光性樹脂組成物（遮光材組成液）を得た。得られた感光性樹脂組成物について、以下の方法で測定及び評価を行った。得られた測定結果及び評価結果は、表1の「評価結果」の欄に示した。

[0133] (1-1) 遮光性の評価

上記（実施例1～10、比較例1、2）で得られた感光性樹脂組成物を、アプリケーションを用いてガラス上に10 μ mの厚みで塗布した。次いで、塗布した感光性樹脂組成物に対して、紫外線照射装置（UVもしくはUV-LED照射装置）を用いて紫外線を照射し〔照射強度：10～50mW/cm²、積算照射量（積算光量）：表1に記載の通り〕、硬化物（硬化樹脂）を作製した。なお、実施例7、8の場合には、紫外線を照射した後さらに表1に記載の条件でアニールを行うことによって硬化物を作製した。

上記により得たガラスと硬化物の積層体を遮光性評価用サンプルとして使用し、当該遮光性評価用サンプルの全光線透過率を測定して、下記の式から遮光率を算出した。

$$\text{遮光率} [\%] = 100 [\%] - \text{全光線透過率} [\%]$$

なお、全光線透過率は、濁度計（日本電色工業（株）製、商品名「NDH2000」）を用いて測定した。

[0134] (1-2) 接着性の評価

まず、縦45mm×横55mmの外形寸法のテフロン（登録商標）製のシート（シート厚み：100 μ m又は500 μ m；表1に記載の接着性評価サンプルの厚みに対応）を、上記縦の部分が開口となるようにコの字型に切り抜き、内寸が縦40mm×横50mmのスペーサ（テフロン（登録商標）製のシートスペーサ）を形成した。次に、2枚のガラス板（外形寸法：縦45mm×横55mm、厚み：1mm）で上記スペーサを上下から挟み、2枚のガラス板同士の間隙に、上記（実施例1～10、比較例1、2）で得られた感光性樹脂組成物を流し込んで充填した。その後、当該感光性樹脂組成物に対して、紫外線照射装置（UVもしくはUV-LED照射装置）を用いて紫外線を照射し〔照射強度：10～50mW/cm²、積算照射量（積算光量）：表1に記載の通り〕、感光性樹脂組成物を硬化させ、接着性評価用サンプルを作製した。なお、実施例7、8の場合には、紫外線を照射した後さらに表1に記載の条件でアニールを行うことによって接着性評価用サンプルを作

製した。

上記接着性評価用サンプルについて、テンシロンRTF-1350（エー・アンド・ディ社製）を用いて、感光性樹脂組成物の硬化物（厚み：100 μm 又は500 μm ；表1に記載の通り）によるガラス板のせん断方向の接着強度（接着力）（MPa）を測定した。

なお、接着力が強く、測定時にガラス板の破断が起こった場合には、表1において「>15」（即ち、15MPaを超える値）と記載した。

[0135] (1-3) ガラス転移温度及び貯蔵弾性率の測定

上記（実施例1～10、比較例1、2）で得られた感光性樹脂組成物を、予め離型剤を塗布し蒸着させたガラス製の型（厚さ500 μm の成形体を形成できる型）に注型した。次いで、注型した感光性樹脂組成物に対して、紫外線照射装置（UVもしくはUV-LED照射装置）を用いて紫外線を照射し〔照射強度：10～50 mW/cm^2 、積算照射量（積算光量）：表1に記載の通り〕、硬化物を作製した。なお、実施例7、8の場合には、紫外線を照射した後さらに表1に記載の条件でアニールを行うことによって硬化物を作製した。得られた硬化物は、簡単にガラス製の型より離型できた。

上記硬化物のうち、実施例6～8で得られた感光性樹脂組成物の硬化物の25℃における貯蔵弾性率を、JIS K7244-4 第4部 引張振動-非共振法に準拠した動的粘弾性測定法により、下記の測定条件で測定した。

<測定条件>

測定装置：固体粘弾性測定装置（RSA-III/TA Instruments社製）

雰囲気：窒素

温度範囲：-30～250℃

昇温速度：5℃/分

また、動的粘弾性測定（DMA）における $\tan\delta$ のピークトップ温度を硬化物のガラス転移温度（ T_g ）として求めた。

[0136] (1-4) 表面タック性の評価

上記（実施例1～10、比較例1、2）で得られた感光性樹脂組成物を、アプリケーションナーを用いてガラス上に10 μ mの厚みで塗布した。次いで、塗布した感光性樹脂組成物に対して、紫外線照射装置（UVもしくはUV-LED照射装置）を用いて紫外線を照射し〔照射強度：10～50mW/cm²、積算照射量（積算光量）：表1に記載の通り〕、硬化物を作製した。

上記により得たガラスと硬化物の積層体における表面タック（硬化物側の表面タック）の有無を、該表面にガラスを貼り合わせて剥がした時に感じられるタック感により、定性的に評価した。

[0137]

[表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2
感光性樹脂組成物	カチオン重合性化合物	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
		EHPE3150											
		YX8000	20	20	20	20	20	20	20	20	20	65	20
		(3,3',4,4'-ジエチルキノリン)ジプロピルケトン	40	40	40	40	40	40	40	30	40	-	-
		CEL2021P	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	40
		OXT221	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15	20
	遮光性材料	2.5	5	7.5	10	10	10	10	10	2.5	10	10	10
	光カチオン重合開始剤	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		LW-S1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		LY-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	c-2	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	-	
熱めカチオン重合開始剤	SI-60L	-	-	-	-	-	-	0.5	0.5	-	-	-	
酸化防止剤	IRGANOX1010	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	HP-10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
硬化方式	紫外線の積算光量 (mJ/cm ²)	2500-3000	3500-4000	4500-5000	5500-6000	8000-8500	5500-6000	5500-6000	2500-3000	8000-8500	5500-6000	5500-6000	
	アニールの有無 (アニールの条件)	無	無	無	無	無	無	有 (80°C×30分)	有 (150°C×5分)	無	無	無	
評価結果	接着性評価値(μmの厚み)	100	100	100	100	100	500	500	500	100	100	100	100
	表面タック性評価(表面タックの有無)	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有
	遮光率(%)	99.3	99.6	99.8	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	>99.9	99.3	>99.9	>99.9	>99.9
	接着力(MPa)	>15	>15	12.5	12.8	7.5	2.5	>15	>15	>15	>15	12.5	1.5
	Tg(°C) [DMA]	-	-	-	-	-	100	140	180	-	-	-	-
	貯蔵弾性率(GPa) [25°C]	-	-	-	-	-	1.5	2.1	2.2	-	-	-	-

(表 1)

[0138] 以上のように、本発明の規定を満たす感光性樹脂組成物（実施例 1～10 で得られた感光性樹脂組成物）を用いると、所望の遮光性を有しつつ、且つ紫外線を照射した際には優れた硬化性を示し（速やかに硬化して）、表面タックのない硬化物（遮光膜）が得られた。また、上記硬化物は、十分な接着性を発現した。

また、500 μ m程度の膜厚の硬化物を作製するにあたっては、重合開始剤として熱カチオン重合開始剤を併用することで、接着性が向上する効果が見られた（実施例 7、8）。

[0139] 実施例 11～16

表 2 に示す配合組成（単位：重量部）に従って各成分を配合し、自転公転型ミキサーで攪拌・混合することにより均一な感光性樹脂組成物を得た。

得られた感光性樹脂組成物について、以下の方法で遮光性、初期接着性、及びリフロー耐熱性を評価した。評価結果は下記表 2 にまとめて示す。

[0140] （2-1）遮光性の評価

実施例 11～16 で得られた感光性樹脂組成物を、アプリケーションナーを用いてガラス上に塗布し、その上にガラスを被せた。次いで、塗布した感光性樹脂組成物に対して、紫外線照射装置（UVもしくはUV-LED照射装置）を用いて紫外線を照射し（照射強度：200mW/cm²、照射時間：15秒）、ガラス/硬化物（厚み：20 μ m）/ガラス積層体を作製した。

得られたガラス/硬化物/ガラス積層体をサンプルとして使用し、当該サンプルの全光線透過率を測定して、下記の式から遮光率を算出した。

$$\text{遮光率} [\%] = 100 [\%] - \text{全光線透過率} [\%]$$

なお、全光線透過率は、濁度計（商品名「NDH2000」、光源：D65光源、日本電色工業（株）製）を用いて測定した。

[0141] （2-2）初期接着性の評価

まず、縦45mm×横55mmの外形寸法のテフロン（登録商標）製のシート（シート厚み：20 μ m）を、上記縦の部分が開口となるようにコの字型に切り抜き、内寸が縦40mm×横50mmのスペーサ（テフロン（登録

商標)製のシートスペーサ)を形成した。

次に、2枚のガラス板(外形寸法:縦45mm×横55mm、厚み:1mm)で上記スペーサを上下から挟み、2枚のガラス板同士の隙間に、実施例11~16で得られた感光性樹脂組成物を流し込んで充填した。その後、当該感光性樹脂組成物に対して、紫外線照射装置(UV-LED照射装置)を用いて紫外線を照射し(照射強度:200mW/cm²、照射時間:15秒)、感光性樹脂組成物を硬化させ、得られたガラス板/硬化物(厚み:20μm)/ガラス板積層体をサンプルとした。

得られたサンプルについて、硬化物とガラス板のせん断方向の接着強度(接着力)(MPa)を引張・圧縮試験機(商品名「テンシロンRTF-1350」、(株)エー・アンド・ディ製)を用いて測定し、これを「初期接着力」とした。

尚、接着力が強く、測定時にガラス板の破断が起こった場合には、表において「>15」(即ち、15MPaを超える値)と記載した。

[0142] (2-3) リフロー耐熱性の評価

実施例11~16で得られた感光性樹脂組成物を、アプリケーションを用いてガラス上に20μmの厚みで塗布し、その上にガラスを被せた。次いで、塗布した感光性樹脂組成物に対して、紫外線照射装置(UV-LED照射装置)を用いて紫外線を照射し(照射強度:200mW/cm²、照射時間:15秒)、ガラス/硬化物(厚み:20μm)/ガラス積層体を作製した。

得られたガラス/硬化物/ガラス積層体をサンプルとして使用し(サンプル数:20)、当該サンプルを予め270℃に加熱したオーブンに、大気雰囲気下で1分間保持する耐熱試験を連続して3回行い、ガラスと硬化物の間に剥離が生じたか否かを目視で観察し、下記基準でリフロー耐熱性を評価した。尚、硬化物とガラスが一部でも剥離している状態をもって剥離ありとした。

評価基準

◎(リフロー耐熱性が極めて良好):剥離の発生が全サンプル中の2未満

○ (リフロー耐熱性が良好) : 剥離の発生が全サンプル中の2以上、4未満

△ (リフロー耐熱性が不良) : 剥離の発生が全サンプル中の4以上、7未満

× (リフロー耐熱性が極めて不良) : 剥離の発生が全サンプル中の7以上

[0143] [表2]

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16
硬化性樹脂組成物	硬化性成分	EHPE3150 (3,3,4,4-ジエポキシ ビスフェノール)	45	45	45	45	45
	硬化性成分	YX8000	-	-	-	-	20
硬化物	硬化性成分	OXT21	15	15	15	15	15
	硬化性成分	CD220PL	20	20	20	-	-
	硬化性成分	PB3600	-	20	20	20	-
	硬化性成分	c-1	10	10	10	10	10
評価結果	硬化性成分	c-2	-	-	10	-	-
	硬化性成分	カーボンブラック	5	5	10	10	5
	UV照射時間(秒)	15	15	15	15	15	15
	厚み(μm)	20	20	20	20	20	20
評価結果	遮光率(%)	95.2	96.1	99.6	99.7	99.5	95.5
	初期接着力(MPa)	>15	>15	>15	7.7	8.0	>15
	リフロー耐熱性	○	◎	◎	◎	○	×

[0144] 尚、実施例及び比較例で使用した成分は、以下の通りである。

<硬化性成分 (硬化性化合物)>

(カチオン重合性化合物)

EHPE3150 : 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)シクロヘキセン付加物、(株)ダイセル製

(3, 3', 4, 4'-ジエポキシ)ビスシクロヘキシル

YX8000:水素化グリシジルエーテル系エポキシ化合物、三菱化学(株)製

CEL2021P:3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシ)シクロヘキサノールカルボキシレート、(株)ダイセル製

OX221:3-エチル-3-([3-エチルオキサタン-3-イル)メトキシ]メチル)オキサタン、東亜合成(株)製

(水酸基含有化合物)

CD220PL:ポリカーボネートジオール、数平均分子量:2000、商品名「プラクセル CD220PL」、(株)ダイセル製

PB3600:エポキシ化ポリブタジエン、数平均分子量:5900、商品名「エポリード PB3600」、(株)ダイセル製

<光カチオン重合開始剤>

LW-S1:サンアプロ(株)製

LY-1:サンアプロ(株)製

c-1:4-イソプロピルフェニル(p-トリル)ヨードニウムトリリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート

c-2:[1, 1'-ビフェニル]-4-イル[4-(1, 1'-ビフェニル)-4-イルチオフェニル]フェニル トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート

<熱カチオン重合開始剤>

SI-60L(サンエイドSI-60L):芳香族スルホニウム塩、三新化学工業(株)製

<酸化防止剤>

IRGANOX1010:ヒンダードフェノール系酸化防止剤、BASFS社製

HP-10 (アデカスタブHP-10) : リン系酸化防止剤、(株)
ADEKA製

<遮光性材料>

カーボンブラック : 平均粒子径24nm、商品名「MA100R」、
三菱化学(株)製

産業上の利用可能性

[0145] 本発明の感光性樹脂組成物は、光学部品における遮光膜又は遮光層を形成する用途に特に好ましく使用される。また、本発明の感光性樹脂組成物は、例えば、印刷インク、インクジェットインク、フォトマスク作製材料、印刷用ブルーフ作製用材料、エッチングレジスト、ソルダーレジスト、プラズマディスプレイパネルの隔壁、誘電体パターン、電極(導体回路)パターン、電子部品の配線パターン、導電ペースト、導電フィルム、カメラの筐体と基板(インターポザー等)との貼り合わせ等の各種用途に使用することも可能である。

請求の範囲

[請求項1] 下記成分（A）、成分（C）、及び成分（D）を含む感光性樹脂組成物。

成分（A）：脂環式エポキシ基を有し、且つエステル結合を有しない化合物を少なくとも含むカチオン重合性化合物

成分（C）：光カチオン重合開始剤

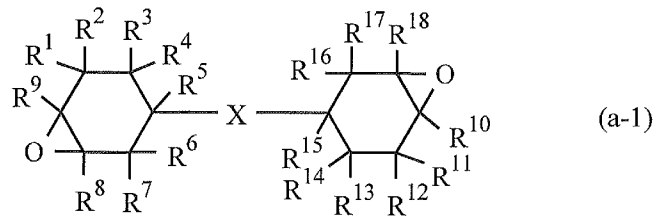
成分（D）：遮光性材料

[請求項2] さらに、下記成分（B）を含む請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

成分（B）：分子量が500以上の水酸基含有化合物

[請求項3] 前記成分（A）が、下記式（a-1）で表される化合物を含む請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



[式中、R¹～R¹⁸は同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子若しくはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、又は置換基を有していてもよいアルコキシ基を示す。Xは、単結合又は連結基（エステル結合を含む連結基を除く）を示す]

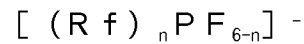
[請求項4] 成分（B）が、ポリカーボネート骨格、ポリエステル骨格、又はポリジエン骨格を有する水酸基含有化合物を含む請求項2又は3に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項5] 成分（C）がヨードニウム塩系化合物及び／又はスルホニウム塩系化合物である請求項1～4の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 成分（C）がカチオン部とフッ化アルキル基を含むアニオン部からなる光カチオン重合開始剤である請求項1～5の何れか1項に記載の

感光性樹脂組成物。

[請求項7] 成分 (C) のアニオン部が下記式



(式中、Rfは水素原子の80%以上がフッ素原子で置換された炭素数1～4のアルキル基を示し、nは1～5の整数を示す)

で表されるフッ化アルキルフルオロリン酸イオンである請求項6に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 成分 (D) がカーボンブラックである請求項1～7の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 請求項1～8の何れか1項に記載の感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物。

[請求項10] 請求項9に記載の硬化物を含む光学部品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G59/24(2006.01) i, C08G65/08(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)

C08G59/00-59/72, C08G65/00-65/48, G02B5/00-5/136, G03F7/004-7/04, G03F7/06, G03F7/075-7/115

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2007-238894 A (Daicel Chemical Industries, Ltd.), 20 September 2007 (20.09.2007), claims; paragraphs [0019] to [0024], [0037] to [0050], [0064] to [0071], [0089] (Family: none)	1-5, 8-10 6-7
X Y	JP 2003-73457 A (Asahi Denka Co., Ltd.), 12 March 2003 (12.03.2003), claims; paragraphs [0014] to [0017], [0022] to [0041], [0067] to [0071] (Family: none)	1-3, 5, 8-10 6-7

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 June, 2013 (05.06.13)

Date of mailing of the international search report
18 June, 2013 (18.06.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056738

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	JP 2003-238770 A (Ricoh Co., Ltd.), 27 August 2003 (27.08.2003), claims; paragraphs [0031] to [0032], [0042] to [0043], [0051], [0067] (Family: none)	1-2, 4-5, 9 6-7
Y	JP 2007-262401 A (San-Apro Ltd.), 11 October 2007 (11.10.2007), claims; paragraphs [0005], [0043] to [0053], [0061] to [0062], [0058] to [0069], [0076] to [0077], [0080] to [0081] (Family: none)	6-7
A	JP 11-327127 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 26 November 1999 (26.11.1999), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2011-221476 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims; paragraphs [0005], [0106] to [0109], [0114] to [0119] & US 2012/0142806 A1 & EP 2441778 A1 & WO 2010/143560 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G59/24(2006.01)i, C08G65/08(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08G59/00-59/72, C08G65/00-65/48, G02B5/00-5/136, G03F7/004-7/04, G03F7/06, G03F7/075-7/115

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 1971-2013年
 日本国実用新案登録公報 1996-2013年
 日本国登録実用新案公報 1994-2013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 Y	JP 2007-238894 A (ダイセル化学工業株式会社) 2007. 09. 20, 特許請求の範囲, 【0019】 - 【0024】, 【0037】 - 【0050】, 【0064】 - 【0071】, 【0089】 (ファミリーなし)	1-5, 8-10 6-7
X Y	JP 2003-73457 A (旭電化工業株式会社) 2003. 03. 12, 特許請求の範囲, 【0014】 - 【0017】, 【0022】 - 【0041】, 【0067】 - 【0071】 (ファミリーなし)	1-3, 5, 8-10 6-7

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. 06. 2013	国際調査報告の発送日 18. 06. 2013
----------------------------	----------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 のぞみ	4 J	4 5 1 3
	電話番号 03-3581-1101 内線 3457		

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
X Y	JP 2003-238770 A (株式会社リコー) 2003. 08. 27, 特許請求の範囲, 【0031】 - 【0032】 , 【0042】 - 【0043】 , 【0051】 , 【0067】 (ファミリーなし)	1-2, 4-5, 9 6-7
Y	JP 2007-262401 A (サンアプロ株式会社) 2007. 10. 11, 特許請求の範囲, 【0005】 , 【0043】 - 【0053】 , 【0061】 - 【0062】 , 【0058】 - 【0069】 , 【0076】 - 【0077】 , 【0080】 - 【0081】 (ファミリーなし)	6-7
A	JP 11-327127 A (三菱化学株式会社) 1999. 11. 26, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2011-221476 A (三洋化成工業株式会社) 2011. 11. 04, 特許請求の範囲, 【0005】 , 【0106】 - 【0109】 , 【0114】 - 【0119】 & US 2012/0142806 A1 & EP 2441778 A1 & WO 2010/143560 A1	1-10