

(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010565 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/18 (2006.01) *C08F 220/32* (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068678
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 8 日(08.07.2013)
- (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 2012-156169 2012 年 7 月 12 日(12.07.2012) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目 1 3
番 9 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 辻村 優実(TSUJIMURA, Yumi); 〒
3720833 群馬県伊勢崎市富塚町 1 0 1 9 昭和
電工株式会社 伊勢崎事業所内 Gunma (JP). 小林
将行(KOBAYASHI, Masayuki); 〒3720833 群馬県伊
勢崎市富塚町 1 0 1 9 昭和電工株式会社 伊
勢崎事業所内 Gunma (JP). 市川 貴生(ICHII-
KAWA, Takao); 〒3720833 群馬県伊勢崎市富塚町
1 0 1 9 昭和電工株式会社 伊勢崎事業所内
Gunma (JP). 遠藤 充雄(ENDO, Atsuo); 〒3720833
群馬県伊勢崎市富塚町 1 0 1 9 昭和電工株式
会社 伊勢崎事業所内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 曾我 道治, 外(SOGA, MICHIHARU et
al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目 1 番
1 号 国際ビルディング 8 階 曾我特許事務
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, 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, 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, KM, 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: COPOLYMER, MONOMER COMPOSITION, RESIN SOLUTION, AND RESIN FILM

(54) 発明の名称: 共重合体、単量体組成物、樹脂溶液及び樹脂膜

(57) Abstract: This copolymer is characterized by containing a repeating unit derived from phenyl phenyl (meth)acrylate, a repeating unit derived from an unsaturated compound containing a hydroxyphenyl group, and a repeating unit derived from an unsaturated compound containing an epoxy group. This copolymer exhibits both superb transparency and a high refractive index. A resin film formed from this copolymer is suitable for use, for example, in the formation of: a protective film or interlayer insulating film for an electronic component such as a liquid-crystal display element, an integrated-circuit element, or a solid-state imaging element; a microlens or microlens array; or an optical waveguide.

(57) 要約: 本発明の共重合体は、フェニルフェニル(メタ)アクリレート由来の繰り返し単位と、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位と、エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位とを含むことを特徴とする。本発明の共重合体は、優れた透明性と高い屈折率とを併せ持つ。本発明の共重合体から形成された樹脂膜は、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の保護膜や層間絶縁膜の形成、マイクロレンズ又はマイクロレンズアレイの形成、光導波路の形成などに好適に利用できる。

WO 2014/010565 A1

明 細 書

発明の名称： 共重合体、単量体組成物、樹脂溶液及び樹脂膜

技術分野

[0001] 本発明は、優れた透明性と高屈折率が求められる用途、詳しくは液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の保護膜や層間絶縁膜の形成、マイクロレンズ又はマイクロレンズアレイの形成、光導波路の形成などに好適な共重合体に関する。

背景技術

[0002] 高屈折率材料を得るための方法には、有機化合物に硫黄原子を導入する方法や、酸化チタンや酸化ジルコニウムなどの無機粒子を有機成分（ポリマーなど）と複合化（コンポジット化）する方法などが知られている。しかし、硫黄原子を大量に導入すると、臭気の問題が生じたり、原料中の不純物から副生するジスルフィドにより安定性が低下するといった問題が生じる場合がある。さらに、無機粒子と有機成分とのコンポジット化では粒子の凝集に伴う問題（例えば、透明性の低下）が生じる場合がある。

[0003] また、芳香族骨格の導入により高屈折率材料を得る試みもなされている。特に、芳香族骨格の中でもフルオレン骨格（9，9－ビスフェニルフルオレン骨格）は、高屈折率、高耐熱性などの特性を有するため、このようなフルオレン骨格を有する化合物を用いた高屈折率材料が検討されている。

[0004] 例えば、特許文献1には、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂（例えば、ビスフェノールフルオレンジグリシジルエーテル、9，9－ビス（グリシジルオキシC_{2~4}アルコキシフェニル）フルオレンなど）、アルコキシシラン類及び光酸発生剤で構成された光重合性樹脂組成物が開示されている。また、特許文献2には、フルオレン化合物、金属アルコキシド及び光酸発生剤を含む重合性組成物を硬化させた高屈折率材料が開示されている。

しかし、これらのフルオレン骨格を有する化合物を用いた高屈折率材料は、光酸発生剤を用いているため、これらの残存による透明性の低下が懸念さ

れる。

[0005] さらに、従来、TFT型液晶表示素子、磁気ヘッド素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の劣化や損傷を防止するための保護膜の形成、層状に配置される配線の間を絶縁するための層間絶縁膜の形成、マイクロレンズ又はマイクロレンズアレイの形成、光導波路の形成には、感光性樹脂組成物が用いられてきた。この感光性樹脂組成物には、優れた透明性や集光度の観点から高い屈折率が求められる。

[0006] そのような感光性樹脂組成物として、特許文献3には、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートとエポキシ基含有不飽和化合物とを重合成分として含む共重合体及びキノンジアジド基含有化合物を含有するものが開示されているが、これは屈折率が低く、透明性も不十分である。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2005-314692号公報

特許文献2：特開2011-190179号公報

特許文献3：特開2007-033518号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従って、本発明は、上記のような実情を考慮してなされたものであり、優れた透明性と高い屈折率とを併せ持つ共重合体を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] そこで、本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位と、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位と、エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位とを含む共重合体が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、以下の〔１〕～〔１３〕で示される。

〔１〕フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位と、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位と、エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位とを含むことを特徴とする共重合体。

〔２〕前記フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位を 5 m o l % ～ 7 0 m o l %、前記ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位を 5 m o l % ～ 8 0 m o l % 及び前記エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位を 5 m o l % ～ 6 0 m o l % 含むことを特徴とする〔１〕に記載の共重合体。

〔３〕前記ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物が、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートであることを特徴とする〔１〕又は〔２〕に記載の共重合体。

〔４〕前記エポキシ基含有不飽和化合物が、エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルであることを特徴とする〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の共重合体。

〔５〕前記エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルが、メタクリル酸グリシジル及び 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートからなる群から選択されることを特徴とする〔４〕に記載の共重合体。

〔６〕フェニルフェニル（メタ）アクリレートを 1 質量%～45 質量%、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物を 1 質量%～43 質量%、エポキシ基含有不飽和化合物を 1 質量%～40 質量%、反応溶媒を 45 質量%～90 質量%、及び重合開始剤を 0.2 質量%～20 質量%含むことを特徴とする単量体組成物。

〔７〕前記ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物が、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートであることを特徴とする〔６〕に記載の単量体組成物。

〔８〕前記エポキシ基含有不飽和化合物が、エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルであることを特徴とする〔６〕又は〔７〕に記載の単量体組

成物。

〔 9 〕 前記エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルが、メタクリル酸グリシジル及び 3，4－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートからなる群から選択されることを特徴とする〔 8 〕に記載の単量体組成物。

〔 1 0 〕 〔 6 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の単量体組成物を重合して得られることを特徴とする共重合体。

〔 1 1 〕 〔 1 〕～〔 5 〕及び〔 1 0 〕のいずれかに記載の共重合体を含むことを特徴とする樹脂溶液。

〔 1 2 〕 〔 6 〕～〔 9 〕のいずれかに記載の単量体組成物を 7 0～1 0 0℃で 5～1 0 時間反応させ、固形分濃度を 2 0～5 0 質量％に調整したことを特徴とする樹脂溶液。

〔 1 3 〕 〔 1 1 〕又は〔 1 2 〕に記載の樹脂溶液を基板上に塗布し、乾燥して得られることを特徴とする樹脂膜。

発明の効果

〔 0010 〕 本発明によれば、優れた透明性と高い屈折率とを併せ持つ共重合体を提供することができる。この共重合体から形成された樹脂膜は、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の保護膜や層間絶縁膜の形成、マイクロレンズ又はマイクロレンズアレイの形成、光導波路の形成などに好適に利用することができる。

発明を実施するための形態

〔 0011 〕 以下、本発明の共重合体について詳述する。

なお、本願の明細書及び特許請求の範囲において、（メタ）アクリレートとは、メタクリレート又はアクリレートを意味する。

本発明の共重合体は、フェニルフェニル（メタ）アクリレート〔ビフェニル（メタ）アクリレートとも呼ばれる〕と、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物と、エポキシ基含有不飽和化合物とを重合させて得られる、フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰返し単位と、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰返し単位と、エポキシ基含有不飽和化合物

由来の繰り返し単位とを含むものである。共重合体において、フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位は5 m o l % ~ 7 0 m o l %含まれることが好ましく、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位は5 m o l % ~ 8 0 m o l %含まれることが好ましく、エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位は5 m o l % ~ 6 0 m o l %含まれることが好ましい。フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位が5 m o l %未満であると、屈折率を向上させる効果が得られない場合があり、一方、7 0 m o l %を超えると、得られる共重合体の溶剤溶解性が低下し、濁りが生じたり取り扱いが困難になる場合がある。ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位が5 m o l %未満であると、エポキシ基との硬化反応が不十分になる場合があり、一方、8 0 m o l %を超えると、透明性が低下する傾向がある。エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位が5 m o l %未満であると、水酸基との硬化反応が不十分になる場合があり、一方、6 0 m o l %を超えると、屈折率が低下する傾向がある。本発明の共重合体は、より好ましくは、フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位が1 0 m o l % ~ 6 5 m o l %、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位が1 0 m o l % ~ 7 0 m o l %、エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位が1 0 m o l % ~ 5 0 m o l %含まれる。特に、感光性樹脂として用いる場合には、樹脂膜に良好なアルカリ溶解性を付与する観点から、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位は5 0 m o l % ~ 7 0 m o l %含まれることが好ましい。

[0012] 本発明におけるフェニルフェニル（メタ）アクリレートの具体例としては、*o*-フェニルフェニルアクリレート、*m*-フェニルフェニルアクリレート、*p*-フェニルフェニルアクリレート、*o*-フェニルフェニルメタクリレート、*m*-フェニルフェニルメタクリレート及び*p*-フェニルフェニルメタクリレートが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、重合反応中における立体障害が

少ないという点で、*p*-フェニルフェニル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0013] 本発明におけるヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物とは、ヒドロキシフェニル基及びエチレン性二重結合を有する化合物であり、その具体例としては、*o*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート、*o*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*m*-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレートなどのヒドロキシフェニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリルアミド、ビニルヒドロキシフェニルエーテルが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの中でも、樹脂膜にしたときの光透過率及び耐熱性という点で、*p*-ヒドロキシフェニルアクリレート及び*p*-ヒドロキシフェニルメタクリレートが好ましい。

[0014] 本発明におけるエポキシ基含有不飽和化合物とは、エポキシ基及びエチレン性二重結合を有する化合物であり、その具体例としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸-3,4-エポキシブチル、メタクリル酸-3,4-エポキシブチル、 α -エチルアクリル酸-3,4-エポキシブチル、アクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、イソプロペニルグリシジルエーテル、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテルなどの脂肪族エポキシ基含有不飽和化合物や、ビニルシクロヘキセンモノオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートなどの脂環式エポキシ基含有不飽和化合物が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。これらの

中でもエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルが好ましく、重合反応性、樹脂膜としたときの光透過率及び耐熱性の点から、メタクリル酸グリシジル及び3，4－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートから選択されるエポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルがより好ましい。

[0015] また、本発明の効果を損なわない範囲で、他の重合性モノマーを併用してもよい。そのような重合性モノマーとしては、スチレン、ベンジル（メタ）アクリレート、ビニルトルエン、ビニル安息香酸等が挙げられる。

[0016] 本発明の共重合体の重量平均分子量（M_w）は、ポリスチレン換算で好ましくは5，000～60，000であり、より好ましくは8，000～5，0000である。重量平均分子量が5，000未満であると、樹脂膜が脆くなる場合があり、一方、60，000を超えると樹脂が溶剤に溶けない場合がある。

[0017] なお、本発明における共重合体の分子量の値は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（GPC）を用いて、下記条件にて測定し、ポリスチレン換算にて算出されるものである。GPCの立ち上がり時間から15分までを計算範囲として、重量平均分子量及び分子量分布を計算する。

カラム：ショウデックス（登録商標） LF－804＋LF－804

カラム温度：40℃

展開溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：示差屈折計（ショウデックス（登録商標） RI－101）

流速：1 mL／min

[0018] 本発明の共重合体を得るための重合反応は特に制限されず、従来行われている通常のラジカル重合法を適用することができる。具体的には、反応溶媒中に、フェニルフェニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物及びエポキシ基含有不飽和化合物を所望の比率で溶解し、重合開始剤を混合して70～100℃程度で、5～10時間程度重合させることにより、共重合体を得られる。

反応溶媒を使用せずに、フェニルフェニル（メタ）アクリレート、ヒドロ

キシフェニル基含有不飽和化合物、エポキシ基含有不飽和化合物及び重合開始剤だけで塊状重合を行ってもよい。

[0019] 反応溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、ブタノール、エチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン、エチルアセテート、イソプロピルアセテート、ノルマルプロピルアセテート、ブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸3-メトキシブチル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピ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、3-メトキシブタノール、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モノブチルエーテル、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、乳酸エチルなどが挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0020] 重合開始剤の具体例としては、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(2-ブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)などのアゾ系開始剤等や、ベンゾイルパーオキサイド、ラウリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエートなどの有機過酸化物が挙げられる。

[0021] また、本発明の単量体組成物は、反応溶媒を含む場合、フェニルフェニル(メタ)アクリレートを1質量%~45質量%、ヒドロキシフェニル基含有

不飽和化合物を 1 質量%～43 質量%、エポキシ基含有不飽和化合物を 1 質量%～40 質量%、反応溶媒を 45 質量%～90 質量%、及び重合開始剤を 0.2 質量%～20 質量%含むものである。好ましくは、フェニルフェニル（メタ）アクリレート、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物、エポキシ基含有不飽和化合物の比が本発明の共重合体中の前記繰り返し単位の比に対応するものであり、これらの化合物の合計を 100 質量部とした場合、反応溶媒が 500～700 質量部、重合開始剤が 5～15 質量部である。この単量体組成物には、上述した他の重合性モノマーが含まれてもよい。

[0022] 本発明の単量体組成物は、上述した共重合体の原料として使用することができる。この単量体組成物を重合して得られる共重合体は、優れた透明性と高い屈折率とを併せ持つ。この共重合体から形成された樹脂膜は、液晶表示素子、集積回路素子、固体撮像素子などの電子部品の保護膜や層間絶縁膜の形成、マイクロレンズ又はマイクロレンズアレイの形成、光導波路の形成などに好適に利用することができる。

樹脂膜は、本発明の共重合体を含む樹脂溶液を塗布して乾燥させるなど、通常用いられる方法により得ることができる。本発明の樹脂溶液は、例えば、本発明の単量体組成物を 70～100℃で 5～10 時間反応させ、蒸留等により固形分濃度を 20～50 質量%に調整することにより得ることができる。樹脂溶液の固形分濃度は好ましくは 25～45 質量%である。

実施例

[0023] 以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

<実施例 1>

還流冷却器及び攪拌機を備えたフラスコに、フェニルフェニルメタクリレート 69 質量部、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート 17 質量部、メタクリル酸グリシジル 14 質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 600 質量部及びジメチル 2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオネート）10 質量部を仕込み、窒素置換した後、攪拌しながら液温を 8

0℃まで上昇させ、80℃で6時間反応させた。ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーによりモノマーの消失を確認し、100℃まで昇温して30分間エージングを行った。100℃、減圧下でプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを蒸留により取り除き、固形分濃度を30質量％に調整して樹脂溶液を得た。

樹脂溶液中に含まれる共重合体の重量平均分子量 (M_w) は8,800、分子量分布 (M_w/M_n) は3.6であった。

[0024] <実施例2>

還流冷却器及び攪拌機を備えたフラスコに、フェニルフェニルメタクリレート38質量部、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート47質量部、メタクリル酸グリシジル15質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート600質量部及びジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)10質量部を仕込み、実施例1と同様に反応を行って樹脂溶液を得た。

樹脂溶液中に含まれる共重合体の重量平均分子量 (M_w) は8,400、分子量分布 (M_w/M_n) は3.5であった。

[0025] <実施例3>

還流冷却器及び攪拌機を備えたフラスコに、フェニルフェニルメタクリレート13質量部、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート70質量部、メタクリル酸グリシジル16質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート600質量部及びジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)10質量部を仕込み、実施例1と同様に反応を行って樹脂溶液を得た。

樹脂溶液中に含まれる共重合体の重量平均分子量 (M_w) は8,000、分子量分布 (M_w/M_n) は3.2であった。

[0026] <比較例1>

還流冷却器及び攪拌機を備えたフラスコに、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート56質量部、メタクリル酸グリシジル44質量部及びプロピレン

グリコールモノメチルエーテルアセテート 600 質量部及びジメチル 2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート) 8 質量部を仕込み、実施例 1 と同様に反応を行って樹脂溶液を得た。

樹脂溶液中に含まれる共重合体の重量平均分子量 (M_w) は 8,800、分子量分布 (M_w/M_n) は 2.8 であった。

[0027] (1) 透過率の測定

実施例 1～3 及び比較例 1 で得られた樹脂溶液を、ガラス上に厚さ $3\ \mu\text{m}$ になるよう塗布し、オープンにて 80°C で 30 分乾燥した後、 250°C で 3 時間加熱した。得られた樹脂膜付きガラスについて、分光光度計を使用して波長 $400\ \text{nm}$ での透過率を測定した。結果を表 1 に示した。

[0028] (2) 屈折率の測定

実施例 1～3 及び比較例 1 で得られた樹脂溶液を、シリコンウエハー上に厚さ $1\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、オープンにて 80°C で 30 分乾燥した。得られた樹脂膜付きシリコンウエハーについて、卓上エリプソメーター FE-5000S を使用して波長 $589\ \text{nm}$ での屈折率を測定した。結果を表 1 に示した。

[0029] [表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
モノマー含有率 (mol%)	フェニルフェニルメタクリレート	60	30	10	0
	p-ヒドロキシフェニルメタクリレート	20	50	70	50
	メタクリル酸グリシジル	20	20	20	50
評価結果	透過率(%)	94	94	92	80
	屈折率	1.59	1.58	1.57	1.54

[0030] なお、実施例 2 及び 3 で得られた樹脂溶液を、シリコンウエハー上に厚さ $1\ \mu\text{m}$ になるように塗布し、オープンにて 80°C で 30 分乾燥させた後、これらを 2.38 重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に 90 秒浸漬してアルカリ溶解性を評価したところ、実施例 3 の樹脂膜は完全に溶解したが、実施例 2 の樹脂膜にはやや溶け残りが見られた。

[0031] 以上より、実施例 1～3 で得られた共重合体から形成された樹脂膜は、優れた透明性と高い屈折率とを併せ持っていることが分かった。それに対し、

比較例 1 で得られた共重合体から形成された樹脂膜は、屈折率が低く、さらに透明性も劣ることが分かった。また、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート由来の繰り返し単位を多く含む樹脂膜は、アルカリ溶解性が良好であることも分かった。このようにアルカリ溶解性が良好な共重合体は、感光性樹脂組成物の樹脂成分として好適に利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位と、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位と、エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位とを含むことを特徴とする共重合体。
- [請求項2] 前記フェニルフェニル（メタ）アクリレート由来の繰り返し単位を5 mol %～70 mol %、前記ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位を5 mol %～80 mol %及び前記エポキシ基含有不飽和化合物由来の繰り返し単位を5 mol %～60 mol %含むことを特徴とする請求項1に記載の共重合体。
- [請求項3] 前記ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物が、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項1又は2に記載の共重合体。
- [請求項4] 前記エポキシ基含有不飽和化合物が、エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の共重合体。
- [請求項5] 前記エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルが、メタクリル酸グリシジル及び3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートからなる群から選択されることを特徴とする請求項4に記載の共重合体。
- [請求項6] フェニルフェニル（メタ）アクリレートを1質量%～45質量%、ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物を1質量%～43質量%、エポキシ基含有不飽和化合物を1質量%～40質量%、反応溶媒を45質量%～90質量%、及び重合開始剤を0.2質量%～20質量%含むことを特徴とする単量体組成物。
- [請求項7] 前記ヒドロキシフェニル基含有不飽和化合物が、ヒドロキシフェニル（メタ）アクリレートであることを特徴とする請求項6に記載の単量体組成物。

- [請求項8] 前記エポキシ基含有不飽和化合物が、エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項6又は7に記載の単量体組成物。
- [請求項9] 前記エポキシ基含有（メタ）アクリル酸エステルが、メタクリル酸グリシジル及び3，4－エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレートからなる群から選択されることを特徴とする請求項8に記載の単量体組成物。
- [請求項10] 請求項6～9のいずれか一項に記載の単量体組成物を重合して得られることを特徴とする共重合体。
- [請求項11] 請求項1～5及び10のいずれか一項に記載の共重合体を含むことを特徴とする樹脂溶液。
- [請求項12] 請求項6～9のいずれか一項に記載の単量体組成物を70～100℃で5～10時間反応させ、固形分濃度を20～50質量％に調整したことを特徴とする樹脂溶液。
- [請求項13] 請求項11又は12に記載の樹脂溶液を基板上に塗布し、乾燥して得られることを特徴とする樹脂膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068678

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/18(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, C08F220/32(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)

C08F220/18, C08F220/30, C08F220/32

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)

CA/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-272773 A (Toagosei Co., Ltd.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2010-250271 A (Fujifilm Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; examples & US 2012/0003586 A1 & EP 2411873 A1 & WO 2010/110472 A1 & TW 201042375 A & KR 10-2011-0137782 A	1-13
A	JP 2011-162624 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 25 August 2011 (25.08.2011), claims; examples (Family: none)	1-13

☐ 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
09 September, 2013 (09.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F220/18 (2006.01) i, C08F220/30 (2006.01) i, C08F220/32 (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. C08F220/18, C08F220/30, C08F220/32

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

CA/REGISTRY (STN)

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
A	JP 2005-272773 A (東亜合成株式会社) 2005. 10. 06, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2010-250271 A (富士フイルム株式会社) 2010. 11. 04, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2012/0003586 A1 & EP 2411873 A1 & WO 2010/110472 A1 & TW 201042375 A & KR 10-2011-0137782 A	1-13
A	JP 2011-162624 A (三菱レイヨン株式会社) 2011. 08. 25, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-13

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 9 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7