

(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
2015 年 3 月 12 日(12.03.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/033893 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/44 (2006.01) *G02B 3/00* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072949
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 1 日(01.09.2014)
- (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 2013-183517 2013 年 9 月 4 日(04.09.2013) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 内ヶ崎 雅夫(UCHIGASAKI, Masao); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 酒井 大地(SAKAI Daichi); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 川上 裕(KAWAKAMI, Yutaka); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP). 黒田 敏裕(KURODA, Toshihiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号 日立化成株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 虎ノ門 E S ビル 7 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, IR, 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, SA, 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, ST, 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: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION FOR FORMING MEMBER HAVING CURVED SHAPE, PHOTSENSITIVE RESIN FILM FOR FORMING MEMBER HAVING CURVED SHAPE USING SAID COMPOSITION, AND LENS MEMBER MANUFACTURED USING SAID COMPOSITION OR SAID FILM

(54) 発明の名称: 曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物、及びこれを用いた、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム、並びにこれらを用いたレンズ部材

(57) Abstract: [Problem] To provide a photosensitive resin composition for forming a member having a curved shape, which is soluble in an aqueous alkaline solution, and on which a pattern can be formed relatively freely, and which can be used for producing a lens member having excellent heat resistance, curved shape formability and transparency. [Solution] A photosensitive resin composition for forming a member having a curved shape, which comprises (A) a polymer, (B) a polymerizable compound having a group capable of thermally reacting with the polymer, and (C) a polymerization initiator.

(57) 要約: 課題: アルカリ性水溶液に可溶で、比較的自由にパターン形成が可能であり、これらを用いて製造したレンズ部材は、耐熱性、曲面形状形成性、透明性に優れる曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を提供する。: 解決手段: (A) ポリマー、(B) 前記ポリマーと熱反応する基を有する重合性化合物、及び、(C) 重合開始剤を含有してなる曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。



WO 2015/033893 A1

明 細 書

発明の名称：

曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物、及びこれを用いた、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム、並びにこれらを用いたレンズ部材

技術分野

[0001] 本発明は、曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム、及びそれらを用いて形成するレンズ部材に関する。

背景技術

[0002] IC技術やLSI技術において、動作速度や集積度の向上のために、電気配線基板における電気配線の一部を光ファイバや光導波路等の光配線に置き換え、電気信号の代わりに光信号を利用することが行われている。

例えば、特許文献1には、表面に光学素子を備えたICチップの上方に光導波路フィルムを設置し、これらICチップと光導波路フィルムとの間で光通信を行うことが開示されている。ところが、特許文献1のように光学素子のような光通信手段を備えた基板と光導波路のような光通信手段との間で光通信を行う場合、これら光通信手段同士を高精度に位置決めして実装しないと光通信することができないという問題や、集光しないと光損失（信号強度）が減少してしまう問題がある。

[0003] この問題を解決するために、基板の表面にマイクロレンズを設けることが行われている。

例えば、特許文献2には、透明基板の表面にマイクロレンズが設置されたレンズ付き基板が開示されている。このレンズ付き基板を製造するには、透明基板の表面に感光性樹脂レジストを形成すると共に基板の裏面に開口部を有する遮光膜を形成する。次いで、遮光膜側から光を照射して、感光性樹脂レジストのうち遮光膜の開口部との対向位置に存在する部分を露光した後、現像して円柱状のレジスト構造物を形成する。その後、このレジスト構造物を加熱し、レジスト構造物の表面を熱だれさせることにより、マイクロレン

ズが製造される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2006-11210号公報

特許文献2：特開2004-361858号公報

特許文献3：特開2006-91537号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] レンズ形成用材料としては、例えば、特許文献3のように非感光性ポリマーとエチレン性不飽和基を有する化合物からなる樹脂組成物が開示されており、加熱処理によって曲面形状を発現させている。しかしながら、このような材料系であると、ポリマー成分と他成分との架橋が疎であり、リフロー等のレンズ形成後の後加熱によってレンズの形状に乱れが発生し、集光性に悪影響が出ることが懸念された。また一方で、感光性のポリマー成分を用いると、露光時に架橋が密となり、上記の形状乱れを抑制できるが、加熱処理による曲面形状が発現しにくくなることが予想され、所望のレンズ曲率を得られない。

本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、耐熱性に優れた曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム、及びそれらを用いて形成するレンズ部材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

[0006] 本発明者らは上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、ポリマー、前記ポリマーと熱反応する基を有する重合性化合物、及び、重合開始剤を含有してなる曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を用いることで、上記課題を解決することを見出した。本発明は、かかる知見にもとづいて完成したものである。

[0007] すなわち、本発明は、（Ａ）ポリマー、（Ｂ）前記ポリマーと熱反応する基を有する重合性化合物、及び、（Ｃ）重合開始剤を含有してなる曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物、該曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を用いた曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム、及び該曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物、又は曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを用いて形成した、耐熱性、曲面形状形成性、透明性に優れたレンズ部材を提供するものである。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、アルカリ性水溶液に可溶で、比較的自由にパターン形成が可能であり、これらを用いて製造したレンズ部材は、耐熱性、曲面形状形成性、透明性に優れた曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物及びこれを用いて得られる該曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物フィルムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを用いて形成するレンズ部材の製造方法を示す断面図である。

[図2]実施例及び比較例におけるレンズ部材形状を示す写真である。

[図3]実施例及び比較例における耐熱性試験後の樹脂表面形状を示す写真である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の実施の形態に係る曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物は、（Ａ）ポリマー、（Ｂ）ポリマーと熱反応する基を有する重合性化合物、及び、（Ｃ）重合開始剤を含有してなり、加熱又は活性光線の照射によって硬化する樹脂組成物であることが好ましい。

以下、本発明に用いられる各成分について説明する。

[0011] [（Ａ）成分]

（Ａ）成分のポリマーとしては、一般にアルカリ可溶性であることが好ましく、アルカリ可溶性ポリマーとは、アルカリ可溶性基（例えば、カルボキ

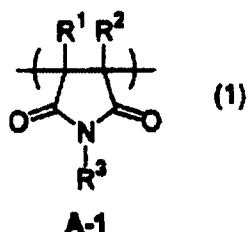
シル基、スルホン酸基、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、アミノ基等)を有するポリマーであり、アルカリ水溶液に対して溶解し得るものであればよい。このようなポリマーに特に制限は無いが、アルカリ可溶性の(メタ)アクリルポリマーが好ましい。また、アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基が好ましい。

なお、(メタ)アクリルとは、アクリル及び／又はメタクリルを意味する。

アルカリ可溶性(メタ)アクリルポリマーとしては、アルカリ性水溶液からなる現像液に溶解し、目的とする現像処理が遂行される程度に溶解性を有するものであれば特に制限はない。例えば、(メタ)アクリル酸、各種(メタ)アクリル酸エステル((メタ)アクリルアルキルエステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等)、(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリル系モノマ、これらと他の重合性不飽和基含有モノマ(スチレン、 α メチルスチレン、マレイン酸無水物、N置換若しくは未置換のマレイミドモノマ等)等の重合体が好ましいものとして挙げられる。

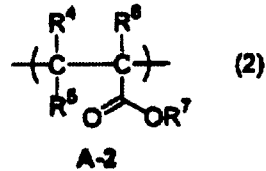
これらの中で、透明性、耐熱性、アルカリ性水溶液への溶解性の観点から、N置換マレイミドを用いるマレイミド骨格を有するものが好ましく、これと他の(メタ)アクリル系の共重合体がより好ましい。主鎖に下記一般式(1)、(2)で表される構造単位(A-1)及び(A-2)を含み、さらに下記一般式(3)、(4)で表される構造単位(A-3)及び(A-4)の少なくとも一方を含むアルカリ可溶性(メタ)アクリルポリマーを用いることがさらに好ましい。

[0012] [化1]



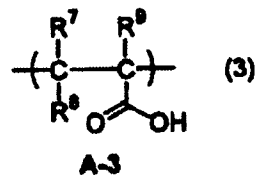
(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、各々独立に水素原子、炭素数1～20の有機基のいずれかを示す。)

[0013] [化2]



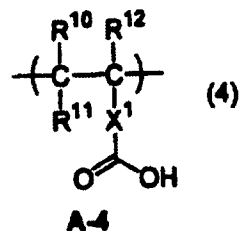
(式中、 $R^4 \sim R^7$ は、各々独立に水素原子、炭素数1～20の有機基のいずれかを示す。)

[0014] [化3]



(式中、 $R^7 \sim R^9$ は、各々独立に水素原子、炭素数1～20の有機基のいずれかを示す。)

[0015] [化4]



(式中、 $R^{10} \sim R^{12}$ 及び X^1 は、各々独立に水素原子、炭素数1～20の有機基のいずれかを示す。)

[0016] 一般式(1)～(4)における有機基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボニル基、アルコキシカ

ルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基等の1価又は2価の基が挙げられ、それらは、さらに、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アミノ基、シリル基等で置換されていてもよい。

[0017] アルカリ可溶性（メタ）アクリルポリマーにおいて、マレイミド骨格由来の構造単位（A-1）の含有率は、3質量%以上50質量%以下であることが好ましい。3質量%未満であるとマレイミドに由来する耐熱性が得られず、50質量%より多いと透明性が十分ではなく、得られる樹脂パターンが脆くなる。以上の観点から、5質量%以上40質量%以下がさらに好ましく、10質量%以上30質量%以下であることが特に好ましい。

マレイミド由来の構造単位（A-1）の構造は、一般式（1）で表されるものであれば特に制限はない。

[0018] 構造単位（A-1）の原料となるマレイミドとしては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-イソプロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-イソブチルマレイミド、N-2-メチル-2-プロピルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-2-ペンチルマレイミド、N-3-ペンチルマレイミド、N-2-メチル-1-ブチルマレイミド、N-2-メチル-2-ブチルマレイミド、N-3-メチル-1-ブチルマレイミド、N-3-メチル-2-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-2-ヘキシルマレイミド、N-3-ヘキシルマレイミド、N-2-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-2-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-3-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-3-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-3-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-4-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-4-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2,2-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-3,3-ジメチル-1-ブチル

マレイミド、N-3, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-2, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-2, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-ヒドロキシメチルマレイミド、N-1-ヒドロキシエチルマレイミド、N-2-ヒドロキシエチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-プロピルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-プロピルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-1-ブチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-1-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-ブチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-2-ブチルマレイミド、N-2-メチル-3-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-2-メチル-3-ヒドロキシ-2-プロピルマレイミド、N-2-メチル-2-ヒドロキシ-1-プロピルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-5-ヒドロキシ-1-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-5-ヒドロキシ-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-3-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-4-

ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-3-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-2-メチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-プロピルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-プロピルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-1-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-5-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-6-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-1-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-5-ヘキシルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-6-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-1-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-3-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-4-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-5-ヘキシルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-6-ヘキシルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-メチル-5

ーペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-4-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-2-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-4-メチル、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-3-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-4-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-メチル-5-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ペンチルマレイミド、N-3-ヒドロキシ-3-メチル-2-ペンチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3-エチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3-エチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2-エチル-1-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-3-エチル-1-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-3-エチル-2-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-3-エチル-3-ブチルマレイミド、N-4-ヒドロキシ-3-エチル-4-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒド

ロキシ-2, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-3-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-3-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-2, 3-ジメチル-4-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-3-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-2, 2-ジメチル-4-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-4-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-1-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-2-ブチルマレイミド、N-1-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル-4-ブチルマレイミド等のアルキルマレイミド；N-シクロプロピルマレイミド、N-シクロブチルマレイミド、N-シクロペンチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-シクロヘプチルマレイミド、N-シクロオクチルマレイミド、N-2-メチルシクロヘキシルマレイミド、N-2-エチルシクロヘキシルマレイミド、N-2-クロロシクロヘキシルマレイミド等のシクロアルキルマレイミド；N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-エチルフェニルマレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド等のアリールマレイミド等が挙げられる。

[0019] これらの中で、透明性及び溶解性の観点から、シクロアルキルマレイミドを用いることが好ましく、N-シクロヘキシルマレイミド、N-2-メチルシクロヘキシルマレイミドを用いることがさらに好ましい。

これらの化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0020] (A) 成分として主鎖にマレイミド骨格を含むアルカリ可溶性(メタ)アクリルポリマーを用いる場合において、(メタ)アクリレート由来の構造単

位（A-2）の含有率は、20質量%以上90質量%以下であることが好ましい。20質量%未満であると（メタ）アクリレートに由来する透明性が得られず、90質量%より多いと耐熱性が十分に得られない。以上の観点から、25質量%以上85質量%以下がさらに好ましく、30質量%以上80質量%以下であることが特に好ましい。

（メタ）アクリレート由来の構造単位（A-2）の構造は、一般式（2）で表されるものであれば特に制限はない。

[0021] 本発明の（A）成分に用いられる（好ましい例では構造単位（A-2）の原料となる）（メタ）アクリレートとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチルヘプチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、テトラデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）スクシネートなどの脂肪族（メタ）アクリレート；シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシク

ロペンテニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）テトラヒドロフタレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）ヘキサヒドロフタレート等の脂環式（メタ）アクリレート；ベンジル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、*o*-ビフェニル（メタ）アクリレート、1-ナフチル（メタ）アクリレート、2-ナフチル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、*p*-クミルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、*o*-フェニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、1-ナフトキシエチル（メタ）アクリレート、2-ナフトキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（*o*-フェニルフェノキシ）プロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（1-ナフトキシ）プロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-（2-ナフトキシ）プロピル（メタ）アクリレート等の芳香族（メタ）アクリレート；2-テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、*N*-（メタ）アクリロイロキシエチルヘキサヒドロフタルイミド、2-（メタ）アクリロイロキシエチル-N-カルバゾール等の複素環式（メタ）アクリレート、これらのカプロラクトン変性体等が挙げられる。

これらの中でも透明性及び耐熱性の観点から、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレート；上記脂環式（メタ）アクリレート；上記芳香族（メタ）アクリレート；上記複素環式（メタ）アクリレートであることが好ましい。

これらの化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0022] アルカリ可溶性（メタ）アクリルポリマーにおいて、カルボキシル基と不

飽和エチレン性二重結合を有する化合物由来の構造単位（A-3）及び（A-4）の含有率は3質量%以上60質量%以下であることが好ましい。3質量%未満であるとアルカリ性水溶液等からなる現像液に溶解し難く、60質量%より多いと後述する現像により感光性樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する現像工程において、耐現像液性（現像により除去されずにパターンとなる部分が、現像液によって侵されない性質）が悪化する。以上の観点から、5質量%以上50質量%以下であることがさらに好ましく、10質量%以上40質量%以下であることが特に好ましい。

[0023] カルボキシル基とエチレン性不飽和基を有する化合物由来の構造単位（A-3）及び（A-4）の構造は、一般式（3）、（4）で表されるものであれば特に制限はない。

構造単位（A-3）の原料となるカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有する化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、ケイ皮酸等が挙げられ、これらの中で、透明性、アルカリ可溶性の観点から（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸であることが好ましい。

また、無水マレイン酸を原料として用いて、重合後にメタノール、エタノール、プロパノール等の適当なアルコールによって開環し、構造単位（A-3）の構造に変換してもよい。これらの化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0024] 構造単位（A-4）の原料となるカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有する化合物としては、例えば、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）スクシネート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）フタレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）イソフタレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）テレフタレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）テトラヒドロフタレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）ヘキサヒドロフタレート、モノ（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）ヘキサヒドロイソフタレート、モノ（2-（メタ）

アクリロイロキシエチル) ヘキサヒドロテレフタレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ(メタ)アクリレート、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸等が挙げられる。

これらの中で、透明性、アルカリ可溶性の観点から、モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)スクシネート、モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)テトラヒドロフタレート、モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)ヘキサヒドロフタレート、モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)ヘキサヒドロイソフタレート、モノ(2-(メタ)アクリロイロキシエチル)ヘキサヒドロテレフタレートであることが好ましい。

これらの化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0025] また、アルカリ可溶性(メタ)アクリルポリマーは、必要に応じて構造単位(A-1)~(A-4)以外の構造単位を含んでもよい。

このような構造単位の原料となるエチレン性不飽和基を有する化合物としては特に制限はなく、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等が挙げられる。これらの中で、耐熱性、透明性の観点からスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、N-ビニルカルバゾールを用いることがさらに好ましい。

これらの化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0026] アルカリ可溶性(メタ)アクリルポリマーは、その合成方法に特に制限はないが、例えば、構造単位(A-1)の原料となるマレイミド、構造単位(A-2)の原料となる(メタ)アクリレート、及び構造単位(A-3)及び/又は(A-4)の原料となるカルボキシル基とエチレン性不飽和基を有する化合物、さらには必要に応じてその他のエチレン性不飽和基を有する化合物と適切な重合開始剤(好ましくはラジカル重合開始剤)を用いて共重合さ

せることにより得ることができる。このとき、必要に応じて有機溶剤を反応溶媒として用いることができる。

[0027] 本発明において用いられる重合開始剤としては、特に制限はなく、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド；1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）シクロヘキサノール、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-2-メチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス（*t*-ブチルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサノール、1, 1-ビス（*t*-ヘキシルパーオキシ）-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール等のパーオキシケタール；*p*-メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド； α 、 α' -ビス（*t*-ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ビス（4-*t*-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシカーボネート等のパーオキシカーボネート；*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（2-エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサノール、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウリレート、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ヘキシルパーオキシ

ベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル；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'-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物等が挙げられる。

[0028] 反応溶媒として用いる有機溶剤としては、アルカリ可溶性ポリマーを溶解できるものであれば、特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、*p*-シメン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等の環状エーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル；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、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、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ジメチルエーテル、プロピ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モノブチルエーテル、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等の多価アルコールアルキルエーテル；エチ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、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アセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメ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等の多価アルコールアル

キルエーテルアセテート；N，N－ジメチルホルムアミド、N，N－ジメチルアセトアミド、N－メチルピロリドン等のアミド等が挙げられる。

これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。

[0029] さらに、アルカリ可溶性（メタ）アクリルポリマーは、必要に応じて側鎖にエチレン性不飽和基を含んでいてもよい。その組成や合成方法に特に制限はないが、例えば上記のアルカリ可溶性（メタ）アクリルポリマーに、少なくとも1つのエチレン性不飽和基とエポキシ基、オキセタニル基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、カルボキシル基等の1つの官能基を有する化合物を付加反応させて側鎖にエチレン性不飽和基を導入することができる。

[0030] これらの化合物としては特に制限はなく、グリシジル（メタ）アクリレート、 α －エチルグリシジル（メタ）アクリレート、 α －プロピルグリシジル（メタ）アクリレート、 α －ブチルグリシジル（メタ）アクリレート、2－メチルグリシジル（メタ）アクリレート、2－エチルグリシジル（メタ）アクリレート、2－プロピルグリシジル（メタ）アクリレート、3，4－エポキシブチル（メタ）アクリレート、3，4－エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、 α －エチル－6，7－エポキシヘプチル（メタ）アクリレート、3，4－エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、 α －ビニルベンジルグリシジリエーテル、 m －ビニルベンジルグリシジリエーテル、 p －ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエチレン性不飽和基とエポキシ基を有する化合物；（2－エチル－2－オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、（2－メチル－2－オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、2－（2－エチル－2－オキセタニル）エチル（メタ）アクリレート、2－（2－メチル－2－オキセタニル）エチル（メタ）アクリレート、3－（2－エチル－2－オキセタニル）プロピル（メタ）アクリレート、3－（2－メチル－2－オキセタニル）プロピル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基とオキセタニル基を有する化合物；2－（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート等のエチレン性不飽和基とイソシアネート基を有す

る化合物；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のエチレン性不飽和基とヒドロキシル基を有する化合物；（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、コハク酸（2-（メタ）アクリロイロキシエチル）、2-フタロイルエチル（メタ）アクリレート、2-テトラヒドロフタロイルエチル（メタ）アクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル（メタ）アクリレート、 ω -カルボキシーポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、3-ビニル安息香酸、4-ビニル安息香酸等のエチレン性不飽和基とカルボキシル基を有する化合物等が挙げられる。

これらの中でも透明性及び反応性の観点から、グリシジル（メタ）アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、イソシアン酸エチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル（メタ）アクリレートであることが好ましい。これらの化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0031] （A）アルカリ可溶性ポリマーの重量平均分子量は、1,000以上300,000以下であることが好ましい。1,000未満であると分子量が大きいため樹脂組成物とした場合の硬化物の強度が不十分であり、3,000,000より大きい場合には、熱だれによる曲面形状の発現、またアルカリ性水溶液からなる現像液に対する溶解性や（B）重合性化合物との相溶性が不良である。以上の観点から3,000以上200,000以下とすることがさらに好ましく、5,000以上100,000以下であることが特に好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定し、標準ポリスチレン換算した値である。

[0032] アルカリ可溶性（メタ）アクリルポリマーは、後述する現像により感光性

樹脂組成物の層を選択的に除去してパターンを形成する工程において、公知の各種現像液により現像可能となるように酸価を規定することができる。例えば、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、トリエタノールアミン等のアルカリ性水溶液を用い現像する場合には、酸価が 20 mg KOH/g 以上 300 mg KOH/g 以下であることが好ましい。 20 mg KOH/g 未満であると現像が困難であり、 300 mg KOH/g より多いと耐現像液性が低下する。以上の観点から、 30 mg KOH/g 以上 250 mg KOH/g 以下であることがさらに好ましく、 40 mg KOH/g 以上 200 mg KOH/g 以下であることが特に好ましい。

水又はアルカリ性水溶液と1種以上の界面活性剤とからなるアルカリ性水溶液を用いて現像する場合には、酸価が 10 mg KOH/g 以上 260 mg KOH/g 以下であることが好ましい。酸価が 10 mg KOH/g 未満であると現像が困難であり、 260 mg KOH/g より多いと耐現像液性が低下する。以上の観点から、 20 mg KOH/g 以上 250 mg KOH/g 以下であることがさらに好ましく、 30 mg KOH/g 以上 200 mg KOH/g 以下であることが特に好ましい。

[0033] (A) 成分の配合量は、(A) 成分及び(B) 成分の総量に対して、10質量%以上85質量%以下であることが好ましい。10質量%未満であると、曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物の硬化物の強度や可撓性が不十分な場合があり、85質量%より多いと、露光時に(B) 成分によって絡め込まれて容易に硬化せず、耐現像液性が不足する場合がある。以上の観点から、15質量%以上であることがより好ましく、20質量%以上であることが特に好ましい。また、上限値としては、75質量%以下であることがより好ましく、65質量%以下であることが特に好ましい。また10質量%以上65質量%以下は特に加熱処理による曲面形状発現の面でも優れた範囲である。

[0034] [(B) 成分]

(B) 成分の熱反応する基を有する重合性化合物としては、1分子中に1つのエポキシ基と1つのエチレン性不飽和基を有する化合物を含むことが好

ましい。

これらは、例えば、1分子内にグリシジル基を有するエポキシ樹脂を（メタ）アクリル酸化合物と反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレートを示し、エポキシ基に対し（メタ）アクリル酸化合物を0.1当量以上0.9当量以下反応させたものが好ましく、0.2当量以上0.8当量以下がより好ましい。0.4当量以上0.6当量以下が特に好ましい。

[0035] 具体的にはビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAF型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAD型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェニル型エポキシ（メタ）アクリレート、ナフタレン型エポキシ（メタ）アクリレート、フルオレン型エポキシ（メタ）アクリレート等の2官能フェノールグリシジリエーテル；水添ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、水添2,2'-ビフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート、水添4,4'-ビフェノール型エポキシ（メタ）アクリレート等の水添2官能フェノールグリシジリエーテル由来のものやフェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ（メタ）アクリレート、テトラフェニロールエタン型エポキシ（メタ）アクリレート等の多官能フェノールグリシジリエーテル由来；ポリエチレングリコール型エポキシ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール型エポキシ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール型エポキシ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオール型エポキシ（メタ）アクリレート等の2官能脂肪族アルコールグリシジリエーテル由来；シクロヘキサジメタノール型エポキシ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール型エポキシ（メタ）アクリレート等の2官能脂環式アルコールグリシジリエーテル由来；トリメチロールプロパン型エポキシ（メタ）アクリレート、ソルビトール型エポキシ（メタ）アクリレ

ート、グリセリン型エポキシ（メタ）アクリレート等の多官能脂肪族アルコールグリシジルエーテル由来；フタル酸ジグリシジルエステル等の2官能芳香族グリシジルエステル由来；テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の2官能脂環式グリシジルエステル由来のエポキシアクリレート等が挙げられる。

[0036] これらの中で、透明性及び高屈折率、耐熱性の観点から、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAF型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAD型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェニル型エポキシ（メタ）アクリレート、ナフタレン型エポキシ（メタ）アクリレート、フルオレン型エポキシ（メタ）アクリレート、フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノール型エポキシ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール型エポキシ（メタ）アクリレート等の脂肪族環又は芳香族環を含むエポキシ（メタ）アクリレートが好ましい。中でもその分子中にビスフェノール骨格を有する化合物が好ましい。

[0037] （B）成分の重合性化合物としては、上記の1分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物の他に、現像性、耐熱性の観点から1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を含む化合物及び1分子中に2つ以上のエポキシ基を含む化合物の少なくともどちらかを含有していることが好ましい。

なお、本発明の組成物においては、エポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物を含まない場合もあり得る。

[0038] 上記の1分子中に2つ以上のエチレン性不飽和基を含む化合物としては、例えば、（メタ）アクリレート、ハロゲン化ビニリデン、ビニルエーテル、ビニルエステル、ビニルピリジン、ビニルアミド、アリール化ビニル等が挙げられるが、これらのうち透明性の観点から、（メタ）アクリレートやアリール化ビニルであることが好ましい。（メタ）アクリレートとしては、2官

能のもの又は多官能のものいずれも用いることができる。

[0039] 2官能(メタ)アクリレートとしては、例えばエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1, 10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、エトキシ化2-メチル-1, 3-プロパンジオールジ(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート; シクロヘキサジメタノール(メタ)アクリレート、エトキシ化シクロヘキサジメタノール(メタ)アクリレート、プロポキシ化シクロヘキサジメタノール(メタ)アクリレート、エトキシ化プロポキシ化シクロヘキサジメタノール(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、エトキシ化トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、エトキシ化プロポキシ化トリシクロデカンジメタノール(メタ)アクリレート、エトキシ化水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、プロポキシ化水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化プロポキシ化水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化水添ビスフ

エノールFジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化水添ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化水添ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリレート；エトキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化ビスフェノールAジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化ビスフェノールFジ（メタ）アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAFジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAFジ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化ビスフェノールAFジ（メタ）アクリレート、エトキシ化フルオレン型ジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化フルオレン型ジ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化フルオレン型ジ（メタ）アクリレート等の芳香族（メタ）アクリレート；エトキシ化イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、プロポキシ化イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、エトキシ化プロポキシ化イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート等の複素環式（メタ）アクリレート；これらのカプロラクトン変性体；ネオペンチルグリコール型エポキシ（メタ）アクリレート等の脂肪族エポキシ（メタ）アクリレート；シクロヘキサンジメタノール型エポキシ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、水添ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート等の脂環式エポキシ（メタ）アクリレート；レゾルシノール型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールF型エポキシ（メタ）アクリレート、ビスフェノールAF型エポキシ（メタ）アクリレート、フルオレン型エポキシ（メタ）アクリレート等の芳香族エポキシ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも透明性及び耐熱性の観点から、上記脂環式（メタ）アクリレート；上記芳香族（メタ）アクリレート；上記複素環式（メタ）アクリレート；上記脂環式エポキシ（メタ）アクリレート；上記芳香族エポキシ（メ

タ) アクリレートであることが好ましい。

[0040] 3官能以上の多官能(メタ)アクリレートとしては、例えばトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化プロポキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、エトキシ化プロポキシ化ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等の脂肪族(メタ)アクリレート；エトキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、プロポキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート、エトキシ化プロポキシ化イソシアヌル酸トリ(メタ)アクリレート等の複素環式(メタ)アクリレート；これらのカプロラクトン変性体；フェノールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート等の芳香族エポキシ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

これらの中でも透明性及び耐熱性の観点から、複素環式(メタ)アクリレート；芳香族エポキシ(メタ)アクリレートであることが好ましい。

これらの化合物は、単独または2種類以上組み合わせて使用することができ、さらにその他の重合性化合物と組み合わせて使用することもできる。

エチレン性不飽和基を有する化合物を用いる場合、その含有量は、(B)成分の重合性化合物の総量100質量部に対し、10質量部以上90質量部以下が好ましく、30質量部以上80質量部以下がより好ましい。40質量部以上70質量部以下が特に好ましい。

[0041] 1分子中に2つ以上のエポキシ基を含む化合物を含めると、(A)成分のアルカリ可溶性(メタ)アクリルポリマーに由来するカルボキシ基との間でいわゆるエポキシカルボキシレート化反応が生じ架橋され、耐熱性や強度が向上する。2官能のもの又は多官能のものいずれも用いることができる。

[0042] 具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂等の2官能フェノールグリシジルエーテル；水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添2,2'-ビフェノール型エポキシ樹脂、水添4,4'-ビフェノール型エポキシ樹脂等の水添2官能フェノール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、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂等の多官能フェノールグリシジルエーテル；ポリエチレングリコール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、ネオペンチルグリコール型エポキシ樹脂、1,6-ヘキサンジオール型エポキシ樹脂等の2官能脂肪族アルコールグリシジルエーテル；シクロヘキサンジメタノール型エポキシ樹脂、トリシクロデカンジメタノール型エポキシ樹脂等の2官能脂環式アルコールグリシジルエーテル；トリメチロールプロパン型エポキシ樹脂、ソルビトール型エポキシ樹脂、グリセリン型エポキシ樹脂等の多官能脂肪族アルコールグリシジルエーテル；フタル酸ジグリシジルエステル等の2官能芳香族グリシジルエステル；テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等の2官能脂環式グリシジルエステル；N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトリフルオロメチルアニリン等の2官能芳香族グリシジルアミン；N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,3-ビス(N,N-グリシジル

アミノメチル) シクロヘキサン、N, N, O-トリグリシジル-p-アミノフェノール等の多官能芳香族グリシジルアミン; アリサイクリックジエポキシアセタール、アリサイクリックジエポキシアジペート、アリサイクリックジエポキシカルボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド等の2官能脂環式エポキシ樹脂; 2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1, 2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加体等の多官能脂環式エポキシ樹脂; トリグリシジリソシアヌレート等の多官能複素環式エポキシ樹脂; オルガノポリシロキサン型エポキシ樹脂等の2官能又は多官能ケイ素含有エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0043] これらの中で、透明性及び耐熱性の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂等の2官能フェノールグリシジリエーテル; 上記水添2官能フェノールグリシジリエーテル; 上記多官能フェノールグリシジリエーテル; 上記2官能脂環式アルコールグリシジリエーテル; 上記2官能芳香族グリシジリエステル; 上記2官能脂環式グリシジリエステル; 上記2官能脂環式エポキシ樹脂; 上記多官能脂環式エポキシ樹脂; 上記多官能複素環式エポキシ樹脂; 上記2官能又は多官能ケイ素含有エポキシ樹脂であることが好ましい。

これらの化合物は、単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができ、さらにその他の重合性化合物と組み合わせで使用することもできる。

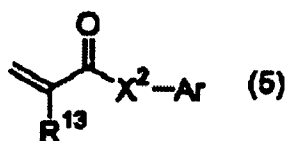
[0044] また、(B)成分の重合性化合物として、さらに、耐熱性の観点から、上記以外の、1分子中に脂環構造、アリール基、アリールオキシ基及びアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種、並びにエチレン性不飽和基を含む化合物の1種類以上を用いることが好ましい。具体的には、脂環構造、アリール基、アリールオキシ基及びアラルキル基からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む(メタ)アクリレート又はN-ビニルカルバゾール等が挙げられる。なお、アリール基とは、例えば、フェニル基、ナフチル基等

の芳香族炭素水素基、カルバゾール基等の芳香族複素環式基を表す。

なお、本発明の組成物においては、(B)成分の重合性化合物として、エポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物を含まず、上記の化合物を用いる場合もあり得る。

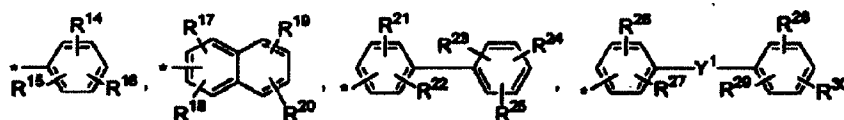
[0045] より具体的には、(B)成分の重合性化合物として、下記一般式(5)～(8)で表される化合物のうちの少なくとも1つを用いることが好ましい。あるいは、(B)成分の重合性化合物として、下記一般式(5)～(8)で表されるアリール基及びエチレン性不飽和基を含む化合物のうちの少なくとも1つを用いることも好ましい態様である。

[化5]



(式中、Arは、

[0046] [化6]

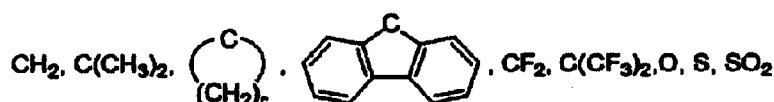


のいずれかの基を示す。

X²は、O(酸素原子)、S(硫黄原子)、OCH₂、SCH₂、O(CH₂CH₂O)_a、O[CH₂CH(CH₃)O]_b、OCH₂CH(OH)CH₂Oのいずれかの2価の基を示す。

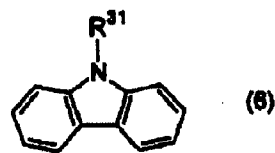
[0047] Y¹は、

[化7]



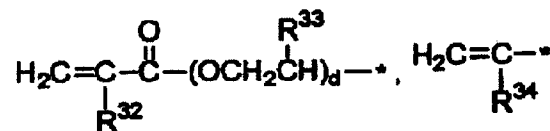
のいずれかの2価の基を示す（結合鎖は各構造の左右に位置する）。 R^{13} は水素原子、メチル基のいずれかを示す。 $R^{14} \sim R^{30}$ は、各々独立して水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の有機基、炭素数1～20の含フッ素有機基のいずれかを示す。 a 及び b は各々独立して1～20の整数、 c は2～10の整数を示す。）

[0048] [化8]



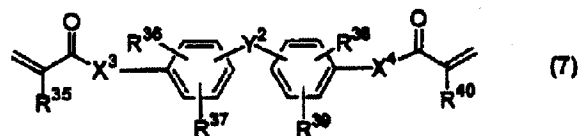
[0049] (式中、 R^{31} は、

[化9]



のいずれかの基を示す。 $R^{32} \sim R^{34}$ は、各々独立して水素原子、メチル基のいずれかを示す。 d は1～10の整数を示す。）

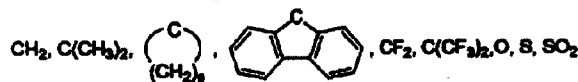
[0050] [化10]



(式中、 X^3 及び X^4 は、各々独立にO、S、 $O(CH_2CH_2O)_e$ 、 $O[CH_2CHH(CH_3)O]_f$ のいずれかの2価の基を示す。

[0051] Y_2 は、

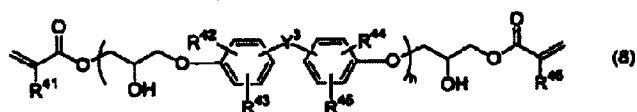
[化11]



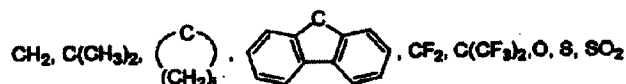
のいずれかの2価の基を示す（結合鎖は各構造の左右に位置する）。

R^{35} 及び R^{40} は、各々独立して水素原子、メチル基のいずれかを示す。 $\text{R}^{36} \sim \text{R}^{39}$ は、各々独立して水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の有機基、炭素数1～20の含フッ素有機基のいずれかを示す。 e 及び f は各々独立して1～20の整数、 g は2～10の整数を示す。）

[0052] [化12]

[0053] (式中、 Y^3 は、

[化13]



のいずれかの2価の基を示す（結合鎖は各構造の左右に位置する）。 R^{41} 及び R^{46} は、各々独立して水素原子、メチル基のいずれかを示す。 $\text{R}^{42} \sim \text{R}^{45}$ は、各々独立して水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の有機基、炭素数1～20の含フッ素有機基のいずれかを示す。 h は1～5の整数、 i は2～10の整数を示す。）

なお、一般式(5)～(8)における有機基としては、一般式(1)～(4)で説明したものと同様の例が挙げられる。

[0054] (B)成分の重合性化合物の配合量は、(A)成分及び(B)成分の総量に対して、15質量%以上90質量%以下であることが好ましい。15質量

%未満であると、(A) アルカリ可溶性 (メタ) アクリルポリマーを絡みこんで硬化することが困難であり、耐現像液性が不足する場合がある。また、90質量%より多いと、硬化フィルムのフィルム強度や可撓性が十分に得られない場合がある。以上の観点から、30質量%以上80質量%以下であることがさらに好ましい。

[0055] [(C) 成分]

(C) 成分の重合開始剤としては、加熱又は紫外線等の照射によって重合を開始させるものであれば特に制限はなく、例えば (B) 成分の重合性化合物としてエチレン性不飽和基を有する化合物を用いる場合、熱ラジカル重合開始剤、光ラジカル重合開始剤等が挙げられるが、硬化速度が速く常温硬化が可能なことから、光ラジカル重合開始剤であることが好ましい。

[0056] 熱ラジカル重合開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド等のケトンパーオキシド；1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール；p-メンタンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド； α 、 α' -ビス (t-ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート；t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、1, 1, 3

、 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、 t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 t-ブチルパーオキシイソブチレート、 t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、 t-ブチルパーオキシラウリレート、 t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、 t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、 t-ブチルパーオキシベンゾエート、 t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、 2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 t-ブチルパーオキシアセテート等のパーオキシエステル； 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'-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ化合物等が挙げられる。

これらの中で、硬化性、透明性、及び耐熱性の観点から、上記ジアシルパーオキシド；上記パーオキシエステル；上記アゾ化合物であることが好ましい。

[0057] 光ラジカル重合開始剤としては、例えば、 2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン等のベンゾインケタール； 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、 1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等の α -ヒドロキシケトン； 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、 1, 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン等の α -アミノケトン； 1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-1, 2-オクタジオン-2-(ベンゾイル)オキシム等のオキシムエステル；ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキシド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイ

ル) - 2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド; 2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-クロロフェニル)-4, 5-ジ(メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(*o*-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*o*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(*p*-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体; ベンゾフェノン、N, N'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、N, N'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン化合物; 2-エチルアントラキノン、フェナントレンキノン、2-*tert*-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ベンズアントラキノン、2-フェニルアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-メチルアントラキノン、1, 4-ナフトキノン、9, 10-フェナントラキノン、2-メチル-1, 4-ナフトキノン、2, 3-ジメチルアントラキノン等のキノン化合物; ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル; ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物; ベンジルジメチルケタール等のベンジル化合物; 9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニルヘプタン)等のアクリジン化合物; N-フェニルグリシン、クマリン等が挙げられる。

[0058] また、上記2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体において、2つのトリアリールイミダゾール部位のアリール基の置換基は、同一で対称な化合物を与えてもよく、相違して非対称な化合物を与えてもよい。また、ジエチルチオキサントンとジメチルアミノ安息香酸の組み合わせのように、チオキサントン化合物と3級アミンとを組み合わせてもよい。

[0059] これらの中で、硬化性、透明性、及び耐熱性の観点から、上記 α -ヒドロキシケトン；上記ホスフィンオキシドであることが好ましい。これらの熱及び光ラジカル重合開始剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。さらに、適切な増感剤と組み合わせで用いることもできる。

[0060] また、(B)成分の重合性化合物としてエポキシ樹脂を用いる場合、(C)成分の重合開始剤としては、熱カチオン重合開始剤や光カチオン重合開始剤等が挙げられるが、硬化速度が速く常温硬化が可能なことから、光カチオン重合開始剤であることが好ましい。

[0061] 熱カチオン重合開始剤としては、例えば、p-アルコキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のベンジルスルホニウム塩；ベンジルーp-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、1-ナフチルメチルーo-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート、シンナミルーo-シアノピリジニウムヘキサフルオロアンチモネート等のピリジニウム塩；ベンジルジメチルフェニルアンモニウムヘキサフルオロアンチモネート等のベンジルアンモニウム塩等が挙げられる。

これらの中で、硬化性、透明性、及び耐熱性の観点から、上記ベンジルスルホニウム塩であることが好ましい。

[0062] 光カチオン重合開始剤としては、例えばp-メトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のジアリールヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルー4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルー4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルー4-チオフェノキシフェニルスルホニウムペンタフルオロヒドロキシアニチモネート等のトリアリールスルホニウム塩；トリフェニルセレノニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルセレノニウムテトラフルオロボレート、トリフェニ

ルセレノニウムヘキサフルオロアンチモネート等のトリアリールセレノニウム塩；ジメチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジエチルフェナシルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のジアルキルフェナシルスルホニウム塩；4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシフェニルベンジルメチルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のジアルキル-4-ヒドロキシ塩； α -ヒドロキシメチルベンゾインスルホン酸エステル、N-ヒドロキシイミドスルホネート、 α -スルホニロキシケトン、 β -スルホニロキシケトン等のスルホン酸エステル等が挙げられる。

これらの中で、硬化性、透明性、及び耐熱性の観点から、上記トリアリールスルホニウム塩であることが好ましい。これらの熱及び光カチオン重合開始剤は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。さらに、適切な増感剤と組み合わせて用いることもできる。

[0063] (C) 成分の重合開始剤の配合量は、(A) 成分及び(B) 成分の総量100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下であることが好ましい。0.1質量部未満であると、硬化が不十分の場合があり、10質量部より多いと十分な光透過性が得られない場合がある。以上の観点から、0.3質量部以上7質量部以下であることがさらに好ましく、0.5質量部以上5質量部以下であることが特に好ましい。

[0064] また、この他に必要に応じて、本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物中には、酸化防止剤、黄変防止剤、紫外線吸収剤、可視光吸収剤、着色剤、可塑剤、安定剤、充填剤等のいわゆる添加剤を本発明の効果に悪影響を与えない割合で添加してもよい。

[0065] [曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物]

本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物は、好適な有機溶剤を用いて希釈し、曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスとして使用してもよい。ここで用いる有機溶剤としては、該樹脂組成物を溶解しえるものであれば特に制限はなく、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、p-シメ

ン等の芳香族炭化水素；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等の環状エーテル；メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトン等のエステル；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル；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、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、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ジメチルエーテル、プロピ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モノブチルエーテル、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等の多価アルコールアルキルエーテル；エチ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、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アセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメ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等の多価アルコールアルキルエーテルアセテート；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド等が挙げられる。

これらの中で、溶解性及び沸点の観点から、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、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、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコール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、N，N－ジメチルアセトアミドであることが好ましい。

これらの有機溶剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせで使用することができる。また、樹脂ワニス中の固形分濃度は、通常20質量%以上80質量%以下であることが好ましい。

[0066] 曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスを調合する際は、攪拌により混合することが好ましい。攪拌方法には特に制限はないが、攪拌効率の観点からプロペラを用いた攪拌が好ましい。攪拌する際のプロペラの回転速度には特に制限はないが、10rpm以上1,000rpm以下であることが好ましい。10rpm未満であると、(A)～(C)成分、および有機溶剤のそれぞれの成分が十分に混合されないことがあり、1,000rpmより速くするとプロペラの回転による気泡の巻き込みが多くなる。以上の観点から50rpm以上800rpm以下であることがより好ましく、100rpm以上500rpm以下であることが特に好ましい。攪拌時間には特に制限はないが、1時間以上24時間以下であることが好ましい。1時間未満であると、(A)～(C)成分、および有機溶剤のそれぞれの成分が十分に混合されないことがあり、24時間より長くすると、ワニス調合時間を短縮することができない。

[0067] 調合した曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスは、孔径50 μ m以下のフィルタを用いて濾過するのが好ましい。孔径50 μ mより大きいと、大きな異物等が除去されないで、ワニス塗布時にはじき等を生じることがあり、またレンズ部材を伝搬する光の散乱が抑制されない。以上の観点から、孔径30 μ m以下のフィルタを用いて濾過するのがより好ましく、孔径10 μ m以下のフィルタを用いて濾過するのが特に好ましい。

[0068] 調合した曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスは、減圧下で脱泡することが好ましい。脱泡方法には、特に制限はなく、具体例としては真空ポンプと

ベルジャー、真空装置付き脱泡装置を用いることができる。減圧時の圧力には特に制限はないが、樹脂ワニスに含まれる有機溶剤が沸騰しない圧力が好ましい。減圧脱泡時間には特に制限はないが、3分以上60分以下であることが好ましい。3分未満であると、樹脂ワニス内に溶解した気泡を取り除くことができない。60分より長くすると、樹脂ワニスに含まれる有機溶剤が揮発してしまう。

[0069] 本発明の（A）ポリマー、（B）熱反応基を有する重合性化合物及び（C）重合開始剤を含有する曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を重合、硬化してなる硬化フィルムの、温度25℃における波長830～850nmの範囲での屈折率は、1.400以上1.700以下であることが好ましい。1.400以上1.700以下であれば、通常の光学樹脂との屈折率が大きく異ならないため、光学材料としての汎用性が損なわれることがない。以上の観点から、1.425以上1.675以下であることがさらに好ましく、1.450以上1.650以下であることが特に好ましい。

[0070] 本発明の（A）ポリマー、（B）熱反応基を有する重合性化合物及び（C）重合開始剤を含有する曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を重合、硬化してなる厚み50μmの硬化フィルムの波長400nmでの透過率は80%以上であることが好ましい。透過率が80%未満であると、光の透過量が不十分である。以上の観点から透過率が85%以上であることがさらに好ましい。なお、透過率の上限については特に制限されない。

[0071] [曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム]

本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムは、上記の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物からなり、（A）～（C）成分を含有する曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスを好適な基材フィルムに塗布し、溶媒を除去することにより容易に製造することができる。また、曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を直接基材フィルムに塗布して製造してもよい。

[0072] 基材フィルムとしては、特に制限はなく、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、ポリエチレンナフタレート等のポリ

エステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルフィド、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルホン、液晶ポリマー等が挙げられる。これらの中で、柔軟性及び強靱性の観点から、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、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリスルホンであることが好ましい。

[0073] 基材フィルムの厚みは、目的とする柔軟性により適宜変えてよいが、 $3\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $3\mu\text{m}$ 未満であるとフィルム強度が不十分であり、 $250\mu\text{m}$ より厚いと十分な柔軟性が得られない。以上の観点から、 $5\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $7\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

なお、樹脂層との剥離性向上の観点から、シリコーン系化合物、含フッ素化合物等により離型処理が施されたフィルムを必要に応じて用いてもよい。

[0074] 基材フィルム上に曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニス又は曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を塗布して製造した曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムは、必要に応じて保護フィルムを樹脂層上に貼り付け、基材フィルム、樹脂層及び保護フィルムからなる3層構造としてもよい。

[0075] 保護フィルムとしては、特に制限はなく、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、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン等が挙げられる。これらの中で、柔軟性及び強靱性の観点から、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンであることが好ましい。なお、樹脂層との剥離性向上の観点から、シリコーン系化合物、含フッ素化合物等により離型処理が施されたフィルムを必要に応じて用いてもよい。

保護フィルムの厚みは、目的とする柔軟性により適宜変えてよいが、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $10\text{ }\mu\text{m}$ 未満であるとフィルム強度が不十分であり、 $250\text{ }\mu\text{m}$ より厚いと十分な柔軟性が得られない。以上の観点から、 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0076] 本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムの樹脂層の厚みについては特に限定されないが、乾燥後の厚みで、通常は $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $5\text{ }\mu\text{m}$ 未満であると、厚みが不十分であるため樹脂フィルム又は該フィルムの硬化物の強度が不十分であり、 $500\text{ }\mu\text{m}$ より厚いと、乾燥が十分に行えないため樹脂フィルム中の残留溶媒量が増えることになり、該フィルムの硬化物を加熱したときに発泡することがある。感光層の厚さを上記の範囲とすることにより、露光、現像された後にレンズ部材としての性能をより確実に有することができる。塗膜の厚さの調節は、例えば、塗布液の塗布量や溶媒の量を変更することにより行うことができる。

[0077] このようにして得られた曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムは、例えばロール状に巻き取ることによって容易に保存することができる。または、ロール状のフィルムを好適なサイズに切り出して、シート状にして保存することもできる。

[0078] 本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物は、曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物として好適であり、同様に本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムは、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムとして好適である。

[0079] [曲面形状部材の形成方法]

以下、本発明の曲面形状部材（レンズ部材）の製造方法について説明する。

本発明のレンズ部材を製造する方法としては、特に制限はないが、曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスを用いてスピンコート法などにより製造する方法、又は曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを用いて積層法により製

造する方法等が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせて製造することもできる。これらの中では、生産性に優れたレンズ部材製造プロセスが提供可能という観点から、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを用いて積層法により製造する方法が好ましい。

[0080] <前工程>曲面形状部材形成用感光性樹脂層作製

まず、図1の(a)(b)に示すように、前工程として基材フィルム3を有する曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを基材1上に積層して曲面形状部材形成用感光性樹脂層2を形成する。

曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムは、基材1に接するように、圧着しながら積層する。積層方式としては、ロールラミネータ、または平板型ラミネータを用いて加熱しながら圧着することにより積層する方法が挙げられるが、密着性および追従性の観点から、平板型ラミネータを用いて減圧下で下部クラッド層形成用樹脂フィルムを積層することが好ましい。

なお、本発明において平板型ラミネータとは、積層材料を一对の平板の間に挟み、平板を加圧することにより圧着させるラミネータのことを指し、例えば、真空加圧式ラミネータを好適に用いることができる。ここでの加熱温度は、40℃以上130℃以下であることが好ましく、圧着圧力は、0.1MPa以上1.0MPa以下であることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。下部クラッド層形成用樹脂フィルムに保護フィルムが存在する場合には、保護フィルムを除去した後に積層する。

なお、真空加圧式ラミネータによる積層の前に、ロールラミネータを用いて、あらかじめ曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを基材1上に仮貼りしておいてもよい。ここで、密着性および追従性向上の観点から、圧着しながら仮貼りすることが好ましく、圧着する際、ヒートロールを有するラミネータを用いて加熱しながら行ってもよい。ラミネート温度は、20℃以上130℃以下であることが好ましい。20℃未満であると曲面形状部材形成用感光性樹脂層2と基材1との密着性が悪化し、130℃より高いと樹脂層がロールラミネート時に流動しすぎて、必要とする膜厚が得られない。以上の

観点から、 40°C 以上 100°C 以下であることがより好ましい。圧力は 0.2MPa 以上 0.9MPa 以下であることが好ましく、ラミネート速度は $0.1\text{m}/\text{min}$ 以上 $3\text{m}/\text{min}$ 以下であることが好ましいが、これらの条件には特に制限はない。

[0081] 基材1としては、特に制限はなく、例えば、ガラスエポキシ樹脂基板、セラミック基板、ガラス基板、シリコン基板、プラスチック基板、金属基板、樹脂層付き基板、金属層付き基板、プラスチックフィルム、樹脂層付きプラスチックフィルム、金属層付きプラスチックフィルム、電気配線板等が挙げられ、特に、後述する柱状部材形成用樹脂やレンズ部材形成用樹脂を光硬化するための活性光線に対して遮光効果があることが好ましい。

例えば、柱状部材形成用樹脂を光硬化するための活性光線が紫外光であれば、金属基板、紫外光を透過しないプラスチック基板やガラスエポキシ樹脂基板等が好適に挙げられる。

基板の厚みには特に制限はないが、強度の確保及び光路の短縮による光ロスの低減の観点から、基板の厚みは $5\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であることが好ましく、 $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0082] <工程1>光硬化及びパターンニング工程

次に、図1の(c)に示すように、工程1としてフォトマスク4を用いて感光層を露光し、柱状部5を形成する。具体的には、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを有するフォトマスクを通して活性光線が画像状に照射される。また、レーザ直接描画を用いてフォトマスクを通さずに直接活性光線を画像上に照射してもよい。活性光線の光源としては、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射する公知の光源が挙げられる。また、他にも写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものが挙げられる。

ここでの活性光線の照射量は、 $0.01\text{J}/\text{cm}^2$ 以上 $10\text{J}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。 $0.01\text{J}/\text{cm}^2$ 未満であると、硬化反応が十分に進

行せずに、現像工程によってレンズパターン（柱状部）が流失してしまうことがあり、 $10\text{ J}/\text{cm}^2$ より多くすると露光量過多によって、熱処理時の熱だれによる曲面形状の発現が起こりにくくなる。以上の観点から、 $0.05\text{ J}/\text{cm}^2$ 以上 $5\text{ J}/\text{cm}^2$ 以下であることがより好ましく、 $0.1\text{ J}/\text{cm}^2$ 以上 $3\text{ J}/\text{cm}^2$ 以下であることが特に好ましい。

なお、露光後に、柱状部5の解像度及び密着性向上の観点から、露光後加熱を行ってもよい。紫外線照射から露光後加熱までの時間は、10分以内であることが好ましい。10分以内であると紫外線照射により発生した活性種が失活することがない。露光後加熱の温度は 40°C 以上 160°C 以下であることが好ましく、時間は30秒以上10分以下であることが好ましい。

[0083] <工程2>現像工程

工程2として、露光後、図1の(d)に示すように、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム2の基材フィルム3を除去し、アルカリ性水溶液、水系現像液等の現像液を用いて、例えば、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング、ディップ及びパドル等の公知の方法により現像する。また、必要に応じて2種類以上の現像方法を併用してもよい。

[0084] 上記アルカリ性水溶液の塩基としては、特に制限はないが、例えば、リチウム、ナトリウム又はカリウムの水酸化物等の水酸化アルカリ；リチウム、ナトリウム、カリウム若しくはアンモニウムの炭酸塩又は重炭酸塩等の炭酸アルカリ；リン酸カリウム、リン酸ナトリウム等のアルカリ金属リン酸塩；ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等のアルカリ金属ピロリン酸塩；ホウ砂、メタケイ酸ナトリウム等のナトリウム塩；水酸化テトラメチルアンモニウム、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノプロパノール-2-モルホリン等の有機塩基等が挙げられる。現像に用いるアルカリ性水溶液のpHは9~11であることが好ましく、その温度はコア部形成用樹脂組成物層の現像性に合わせて調節される。また、アルカリ性水溶液中には、表面活性剤、消泡剤、現像を促進させるための

少量の有機溶剤等を混入させてもよい。

[0085] 水系現像液としては、水又はアルカリ性水溶液と1種類以上の有機溶剤からなるものであれば特に制限はない。水系現像液のpHは、コア部形成用樹脂フィルムの特許の現像が十分にできる範囲でできるだけ小さくすることが好ましく、pH8～12であることが好ましく、pH9～10であることが特に好ましい。

上記有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール；アセトン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン；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、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、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モノブチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル等が挙げられる。

これらは、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。有機溶剤の濃度は、通常、2～90質量%であることが好ましく、その温度はコア部形成用樹脂組成物の現像性に合わせて調節される。また、水系現像液中には、界面活性剤、消泡剤等を少量混入させてもよい。

[0086] 現像後の処理として、必要に応じて水と上記有機溶剤からなる洗浄液を用いて光導波路の柱状部5を洗浄してもよい。有機溶剤は単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。有機溶剤の濃度は通常、2～90質量%とすることが好ましく、その温度はコア部形成用樹脂組成物の現像性に合わせて調節される。

[0087] 現像又は洗浄後の処理として、必要に応じて、60℃以上250℃以下程度の加熱又は0.1mJ/cm²以上1000mJ/cm²以下程度の露光を行うことにより柱状部5さらに硬化して用いてもよい。

[0088] <工程3>熱処理（熱だれ）工程

続いて、工程3として基材1上に形成された柱状部5を加熱し、熱だれ、

熱硬化工程を同時に行うことで耐熱性に優れたレンズ部材6を得ることができる。加熱する方法としては、熱風放射、赤外線照射加熱等の公知の方法が挙げられ、基板上に形成されたレンズパターンが有効に加熱される方法であれば特に制限されない。

[0089] 加熱時の温度は、60℃以上200℃以下とすることが好ましく、80℃以上180℃以下とすることがより好ましく、100℃以上160℃以下とすることが特に好ましい。この加熱温度が、60℃未満では、熱だれ効果が不十分となる傾向があり、200℃を超えると、感光性樹脂組成物層の構成成分が熱分解する傾向がある。

実施例

[0090] 以下、本発明の実施例をさらに具体的に説明する。

[0091] (実施例1)

[ベースポリマー；(メタ)アクリルポリマー(P-1)の作製]

攪拌機、冷却管、ガス導入管、滴下ろうと、及び温度計を備えたフラスコに、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート42質量部及び乳酸メチル21質量部を秤量し、窒素ガスを導入しながら攪拌を行った。液温を65℃に上昇させ、N-シクロヘキシルマレイミド14.5質量部、ベンジルアクリレート20質量部、0-フェニルフェノール1.5EOアクリレート39質量部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート14質量部、メタクリル酸12.5質量部、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)4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37質量部、及び乳酸メチル21質量部の混合物を3時間かけて滴下後、65℃で3時間攪拌し、さらに95℃で1時間攪拌を続けて、(メタ)アクリルポリマー(P-1)溶液(固形分45質量%)を得た。

[0092] [酸価の測定]

P-1の酸価を測定した結果、79mg KOH/gであった。なお、酸価はP-1溶液を中和するのに要した0.1mol/L水酸化カリウム水溶液量から算出した。このとき、指示薬として添加したフェノールフタレインが

無色からピンク色に変色した点を中和点とした。

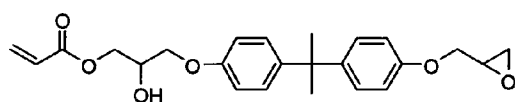
[0093] [重量平均分子量の測定]

P-1の重量平均分子量（標準ポリスチレン換算）をGPC（東ソー株式会社製「SD-8022」、「DP-8020」、「RI-8020」）を用いて測定した結果、 2.5×10^4 であった。なお、カラムは日立化成株式会社製「Gel pack GL-A150-S」及び「Gel pack GL-A160-S」を使用した。溶離液としてはテトラヒドロフランを用い、サンプル濃度 0.5 mg/ml とし、溶出速度を 1 ml/分 として測定した。

[0094] [曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスLEV-1の調合]

(A) アルカリ可溶性（メタ）アクリルポリマーとして、P-2溶液（固形分45質量%）60質量部、(B) 重合性化合物として、ビスフェノールA型エポキシアクリレート（新中村化学工業株式会社製「EA-1010N」）（エポキシ当量 518 g/eq ）40質量部

[化14]



EA-1010N (EEW: 518g/eq)

(C) 重合開始剤として、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン（BASFジャパン株式会社製「イルガキュア2959」）1質量部、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（BASFジャパン株式会社製「イルガキュア819」）1質量部を広口のポリ瓶に秤量し、攪拌機を用いて、温度 25°C 、回転数 400 rpm の条件で、6時間攪拌して、コア部形成用樹脂ワニスを調合した。その後、孔径 $2 \mu\text{m}$ のポリフロンフィルタ（アドバンテック東洋株式会社製「PF020」）及び孔径 $0.5 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルタ（アドバンテック東洋株式会社製「J050A」）を

用いて、温度25℃、圧力0.4MPaの条件で加圧濾過した。続いて、真空ポンプ及びベルジャーを用いて減圧度50mmHgの条件で15分間減圧脱泡し、曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスLEV-1を得た。

[0095] [曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムLEF-1の作製]

上記曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスLEV-1を、PETフィルム（東洋紡績株式会社製「A1517」、厚み16μm）の非処理面上に塗工機（株式会社ヒラノテクシード製「マルチコーターTM-MC」）を用いて塗布し、100℃で20分乾燥し、次いで保護フィルムとして離型PETフィルム（帝人デュポンフィルム株式会社製「A31」、厚み25μm）を貼付け、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムLEF-1を得た。このとき樹脂層の厚みは、塗工機のギャップを調節することで任意に調整可能であるが、本実施例では硬化後の膜厚が、50μmとなるように調節した。

[0096] （実施例2、3及び比較例1～3）

表1に示す配合比に従って、曲面形状部材形成用感光性樹脂ワニスLEV-2～6を調合し、実施例1と同様な方法で、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムLEF-2～6を作製した。

[0097] [波長850nmにおける光線透過率の測定]

保護フィルム（ピューレックスA31）を除去した前記曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを、スライドガラス（サイズ：76mm×26mm、厚さ：1mm）上に前記真空ラミネータを用いて、圧力0.4MPa、温度50℃及び加圧時間30秒の条件で積層した。次いで、紫外線露光機にて紫外線（波長365nm）を1000mJ/cm²照射し、さらに160℃で1時間加熱し、光線透過率測定用のサンプルを作製した。このサンプルの波長850nmにおける光線透過率を、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジー製「U-3310」）を用いて測定した。

[0098] [屈折率の測定]

シリコン基板（サイズ：60×20mm、厚さ：0.6mm）上に光線透過率測定用のサンプルと同様にして曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム

を積層、硬化し、屈折率測定用のサンプルを作製した。このサンプルの波長 830 nm における屈折率を、プリズム結合式屈折率計 (Metricon 社製「Model 2020」) を用いて測定した。

[0099] [レンズ部材の作製法]

真空加圧式ラミネータ (株式会社名機製作所製「MVLP-500/600」) を用い、圧力 0.4 MPa、温度 80℃ 及び加圧時間 30 秒の条件で、保護フィルム (ピューレックス A31) を除去した曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム LEF-1 を、ガラスエポキシ樹脂基板 (日立化成株式会社製「MCL-E-679FB」、板厚 0.6 mm、銅箔はエッチングにより除去) 上に積層した。次いで、レンズパターンを有するネガ型フォトマスク 4 を介し、紫外線露光機で紫外線 (波長 365 nm) を 2500 mJ/cm² 照射して、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム (レンズパターン 4) を露光した。支持フィルム (東洋紡績株式会社製「コスモシャイン A1517」) を除去した後、スプレー式現像装置 (株式会社山縣機械製「RX-40D」) を用い、1 質量%炭酸ナトリウム水溶液にて温度 30℃、スプレー圧 0.15 MPa、現像時間 105 秒の条件で現像し、柱状部 5 を得た。続いて、純水にて洗浄し、160℃ で 1 時間熱硬化及び熱だれさせた。

[0100] [レンズ部材断面の評価]

ダイシングソー (株式会社ディスコ製「DAD-341」) を用いてレンズ部材を基材方向に対し垂直方向にカットし、得られた断面を観察することで、曲面形状が得られているか評価を行った。

○ : 柱状部断面が曲面形状

× : 柱状部断面が矩形形状

[0101] [耐熱性の評価]

本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を用いて作製したレンズ部材において、リフロー等の熱履歴によるレンズ形状の変化を確認するために、下記のようにして曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物の評価を行った。

[0102] [耐熱性評価 (1) : 樹脂表面形状]

[サンプルの作製法]

シリコン基板（サイズ：60×20mm、厚さ：0.6mm）上に光線透過率測定用のサンプルと同様にして曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを積層、紫外線露光機にて紫外線（波長365nm）を2500mJ/cm²照射し、160℃にて1時間加熱した。さらに熱履歴後の表面状態の観察を容易にするため、蒸着装置（ファースト技研製「RE-0025」）を用いてAuを0.5μm蒸着した。

[0103] [評価法]

200℃にて1時間加熱し、熱履歴後の形状を観察した。

○：Au蒸着面が平滑

×：Au蒸着面にしわ、突起発生。

[0104] [耐熱性評価（2）：光損失]

[サンプルの作製法]

150mm×150mmのポリイミドフィルム（宇部日東化成株式会社製「ユープレックスRN」、厚み；25μm）基板に、ドリル加工にて直径210μmのスルーホールを形成し、スルーホール付き基板を得た。次いで、得られた前記基板に50μm厚みの曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを、カバーフィルムを剥離後、真空加圧式ラミネータ（株式会社名機製作所製「MVL P-500」）を用い、500Pa以下に真空引きした後、圧力0.4MPa、温度110℃、加圧時間30秒の条件にて加熱圧着して、ラミネートすることにより、スルーホール内を曲面形状部材形成用感光性樹脂で埋め込むと同時に前記基板上に曲面形状部材形成用感光性樹脂層を形成した。

次に、スルーホール開口部から、紫外線露光機を用いて、紫外線（波長365nm）を2500J/cm²照射し、曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム（レンズパターン4）を露光した。支持フィルム（東洋紡績株式会社製「コスモシャインA1517」）を除去した後、スプレー式現像装置（株式会社山縣機械製「RX-40D」）を用い、1質量%炭酸ナトリウム水溶液

にて温度30℃、スプレー圧0.15MPa、現像時間105秒の条件で現像し、柱状部を得た。続いて、純水にて洗浄し、160℃で1時間熱硬化及び熱だれさせ、スルーホール基板上にレンズ部材を得た。

[0105] [評価法]

得られた基板下面のスルーホールからG150マルチモード用光ファイバを用いて850nmの光信号を入射し、レンズ部材内へ伝搬、集光させ、レンズ部材垂直延長線上に設置したG162.5のマルチモード光ファイバにて受光し、光損失を測定した。光ファイバ先端とレンズ部材間距離は100μmとした。このときの値を光損失(A)とし、次いで200℃、1時間の熱履歴後に測定した値を光損失(B)とした。

以上より、熱履歴による光損失増加量(C)を以下の式に従って算出した。

$$(式) \quad (C) = (B) - (A)$$

[0106] 実施例1～3及び比較例1～3の評価結果を表1、実施例2、比較例2のレンズ部材形状を図2(a)(b)、実施例2、比較例1の耐熱性試験後の樹脂表面形状を図3(a)(b)に示す。

[0107]

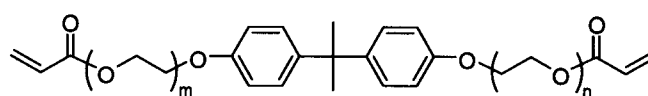
[表1]

表 1

項目	配合成分 (質量部)	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3
(A)成分	ベースポリマー(P-1) ¹⁾	LEV-1 (LEF-1)	LEV-2 (LEF-2)	LEV-3 (LEF-3)	LEV-4 (LEF-4)	LEV-5 (LEF-5)	LEV-6 (LEF-6)
	EA-1010N ²⁾	40	35	30	-	-	-
	HOA-MPEH ³⁾	-	-	-	35	-	-
(B)成分	FA-324A ⁴⁾	-	-	-	-	20	15
	FA-321A ⁵⁾	-	-	-	5	20	15
	NC-3000 ⁶⁾	-	-	-	-	-	10
(C)成分	2959 ⁷⁾	1	1	1	1	1	1
	819 ⁸⁾	1	1	1	1	1	1
	フィルム屈折率	1.557	1.556	1.555	1.548	1.554	1.554
	フィルム透過率(850nm)	99.3	99.4	99.3	99.3	99.2	99.3
	レンズ形成性	○	○	○	○	×	×
評価	樹脂表面形状	○	○	○	×	×	×
	耐熱性	0.05	0.04	0.02	0.30	-	-
	光損失増加量 C(dB)						

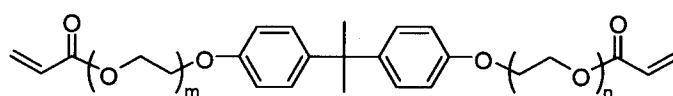
- 1) 実施例 1 で作製した (メタ) アクリルポリマー溶液 (重量平均分子量 : 2.5×10^4 、酸価 : 80 mg KOH/g)
- 2) ビスフェノール A 型エポキシアクリレート (新中村化学株式会社製「E A - 1010N」、エポキシ当量 518 g/eq)
- 3) ヒドロキシエチルアクリロイルオキシエチルフタル酸 (共栄社化学株式会社製「HOA-MPEH」、 β -ヒドロキシエチル- β' -アクリロイルオキシル-*o*-フタレート)
- 4) エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート (日立化成株式会社製「ファンクリル FA-324A」)

[化15]

**FA-324A** ($m+n = 4$)

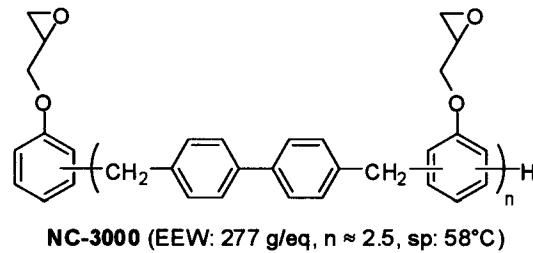
- 5) エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート (日立化成株式会社製「ファンクリル FA-321A」)

[化16]

**FA-321A** ($m+n = 10$)

- 6) フェノールビフェニレン型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製「NC-3000」、エポキシ当量 275 g/eq)

[化17]



7) 1 - [4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル] - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - プロパン - 1 - オン (BASF ジャパン株式会社製「イルガキュア 2959」)

8) ビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシド (BASF ジャパン株式会社製「イルガキュア 819」)

[0108] 実施例 1 ～ 3 に示したように、本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物は、レンズ形成性、透明性に優れており、従来のレンズ材において課題と考えられる耐熱性においても非常に優れている。

[0109] 図 3 (a) に示したように、実施例 1 のフィルムは、200℃、1時間の熱履歴後も樹脂表面が平滑であることがわかる。それに対して、図 3 (b) に示す比較例 1 のフィルムは、熱処理後、樹脂の流動と考えられるしわが生じ、耐熱性に劣ることが確認された。この結果、本発明のベースポリマーと架橋を有する樹脂組成は耐熱性に優れ、レンズ形状の維持に有効であることが考えられる。

産業上の利用可能性

[0110] 本発明の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物は、レンズ形成性、透明性及び耐熱性に優れ、これらを用いて製造したレンズ部材は光集光性に非常に優れたものである。

符号の説明

[0111] 1 … 基材

2 … 曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム

3…基材フィルム

4…フォトマスク(レンズパターン)

5…柱状部

6…レンズ部材

請求の範囲

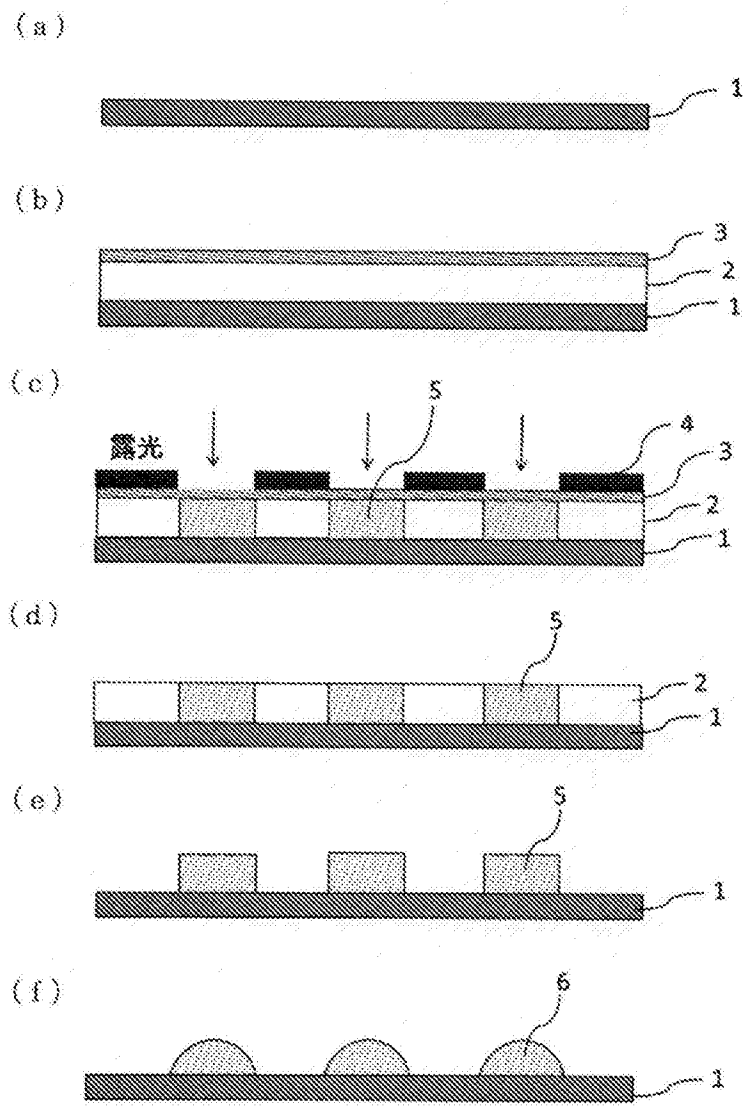
- [請求項1] (A) ポリマー、(B) 前記ポリマーと熱反応する基を有する重合性化合物、及び、(C) 重合開始剤を含有してなる曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項2] (A) ポリマーが、カルボキシル基を有する請求項1に記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項3] (A) ポリマーが、重量平均分子量1,000以上300,000以下である請求項1又は2に記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項4] (A) ポリマーが、主鎖にマレイミド骨格を有する請求項1～3のいずれかに記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項5] (B) 重合性化合物が、その分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物を含むものである請求項1～4のいずれかに記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物が、その分子中に脂環又は芳香環を含むものである請求項5に記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物が、分子中に1つのエポキシ基と1つのエチレン性不飽和基を有するものである請求項5又は6に記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物が、その分子中にビスフェノール骨格を有するものである請求項5～7のいずれかに記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項9] (B) 成分として、分子中にエポキシ基とエチレン性不飽和基を含む化合物以外に、分子中に2以上のエチレン性不飽和基を含む化合物を含有し、さらに、その他の成分として、分子中に2以上のエポキシ基を含む化合物を含有する請求項5～8のいずれかに記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。

- [請求項10] (A) 成分の配合量が (A) 成分及び (B) 成分の総量に対して 10 質量%以上 85 質量%以下であり、(B) 成分の配合量が (A) 成分及び (B) 成分の総量に対して 15 質量%以上 90 質量%以下であり、(C) 成分の配合量が (A) 成分及び (B) 成分の総量 100 質量部に対して、0.1 質量部以上 10 質量部以下である請求項 1～9 のいずれかに記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項11] (A) 成分の配合量が (A) 成分及び (B) 成分の総量に対して 10 質量%以上 65 質量%以下であり、(B) 成分の配合量が (A) 成分及び (B) 成分の総量に対して 35 質量%以上 90 質量%以下である請求項 10 に記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物。
- [請求項12] 工程 1：曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物の層を形成し、露光により所望のパターン形状に前記曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を光硬化する工程、
工程 2：前記曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物の未硬化部分を現像除去し、曲面形状部材形成用柱状部材を形成する工程、
工程 3：前記曲面形状部材形成用柱状部材を加熱し、熱だれさせて凸状の曲面形状を形成する工程を有する曲面形状の製造方法に使用される請求項 1～11 のいずれかに記載の曲面形状部材形成用樹脂組成物。
- [請求項13] 請求項 1～12 のいずれかに記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物を用いて得られる樹脂層を含む曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム。
- [請求項14] 基材フィルム、樹脂層、及び保護フィルムからなる 3 層構造の請求項 13 に記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルム。
- [請求項15] 請求項 1～12 のいずれかに記載の曲面形状部材形成用樹脂組成物又は請求項 13 若しくは請求項 14 に記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを使用する曲面形状部材の製造方法であって、請求項 12 に記載の工程 1、工程 2 及び工程 3 の各工程を有する曲面形状部

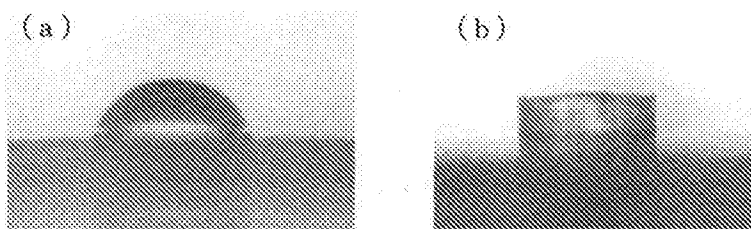
材の製造方法。

- [請求項16] 請求項1～12のいずれかに記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂組成物又は請求項13若しくは請求項14に記載の曲面形状部材形成用感光性樹脂フィルムを使用して得られるか、或いは、請求項15に記載の製造方法により得られるレンズ。

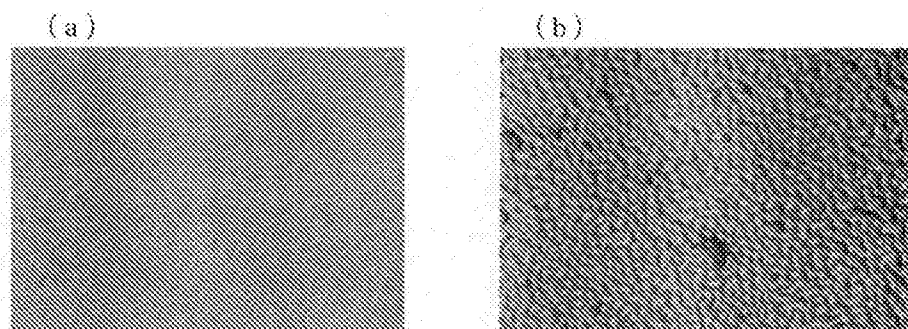
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072949

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/44(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/033(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)

C08F2/00-2/60, G02B1/00-1/12, G02B3/00-3/14, G03F7/00-7/42

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-2912 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 07 January 2010 (07.01.2010), claims 1 to 14; paragraphs [0001], [0006], [0011], [0032], [0064], [0066], [0071], [0096], [0133] to [0154], [0192]; examples; tables 1 to 5 & JP 2010-20328 A & JP 4466794 B & US 2010/0027950 A1 & EP 2182410 A1 & WO 2009/066638 A1 & CN 101583908 A & KR 10-2010-0087246 A	1-16
A	JP 2012-63786 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 20 March 2012 (20.03.2012), entire text & JP 2005-99647 A & JP 2010-55125 A	1-16

☒ 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
12 September, 2014 (12.09.14)

Date of mailing of the international search report
22 September, 2014 (22.09.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072949

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-117988 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2011-116798 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2011-123312 A (The University of Tokyo), 23 June 2011 (23.06.2011), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2003-181856 A (The Circle for the Promotion of Science and Engineering), 02 July 2003 (02.07.2003), entire text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/44(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/033(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. C08F2/00-2/60, G02B1/00-1/12, G02B3/00-3/14, G03F7/00-7/42

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Thomson Innovation

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	JP 2010-2912 A（日立化成工業株式会社）2010.01.07, 請求項 1 ～ 請求項 1 4, 段落【0001】, 【0006】, 【0011】, 【0032】, 【0064】, 【0066】, 【0071】, 【0096】, 【0133】～【0154】, 【0192】, 実施例, 表 1 - 表 5 & JP 2010-20328 A & JP 4466794 B & US 2010/0027950 A1 & EP 2182410 A1 & WO 2009/066638 A1 & CN 101583908 A & KR 10-2010-0087246 A	1-16
A	JP 2012-63786 A（日立化成工業株式会社）2012.03.20, 文献全体 & JP 2005-99647 A & JP 2010-55125 A	1-16

☒ 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

1 2 . 0 9 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 9 . 2 0 1 4

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）

岡▲崎▼ 忠

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

4 J

4 5 1 5

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
A	JP 2011-117988 A (日立化成工業株式会社) 2011.06.16, 文献全体 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2011-116798 A (日立化成工業株式会社) 2011.06.16, 文献全体 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2011-123312 A (国立大学法人東京大学) 2011.06.23, 文献全体 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2003-181856 A (財団法人理工学振興会) 2003.07.02, 文献全体 (ファミリーなし)	1-16