

(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
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104218 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/027 (2006.01) C09J 4/02 (2006.01)
C08K 5/09 (2006.01) C09J 175/16 (2006.01)
C08K 5/103 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
C08L 75/16 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/084930

(22) 国際出願日: 2015年12月14日(14.12.2015)

(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 2014-258798 2014年12月22日(22.12.2014) JP

(71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 大橋 拓矢(OHASHI, Takuya); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 佐藤哲夫(SATO, Tetsuo); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町488番地6 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 田村 護(TAMURA, Mamoru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉6

35 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 榎本 智之(ENOMOTO, Tomoyuki); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉635 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所(HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台3丁目2番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

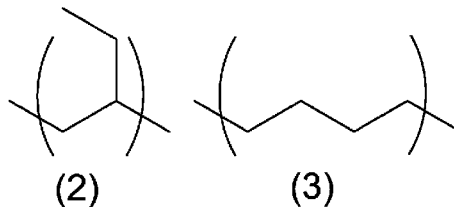
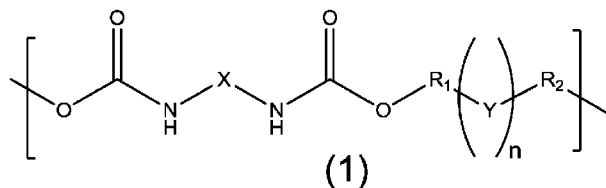
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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,

[続葉有]

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND ADHESIVE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物及び接着剤組成物



(57) Abstract: [Problem] To provide a novel photosensitive resin composition. [Solution] A photosensitive resin composition which contains: a polymer that has a repeating structural unit represented by formula (1), while having a (meth)acryloyl group at each end; a bifunctional (meth)acrylate compound, a polyfunctional thiol compound, a photoradical generator and an organic solvent. This photosensitive resin composition contains from 5% by mass to 50% by mass of the bifunctional (meth)acrylate compound and from 0.1% by mass to 10% by mass of the polyfunctional thiol compound relative to the content of the polymer. (In the formula, each of R₁ and R₂ independently represents a single bond, a methylene group or an ethylene group; Y represents an alkylene group represented by formula (2) or a combination of an alkylene group represented by formula (2) and an alkylene group represented by formula (3); n represents an integer of from 1 to 110; and X represents a divalent aliphatic hydrocarbon group, alicyclic hydrocarbon group or aromatic hydrocarbon group.)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/104218 A1



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))

【課題】 新規な感光性樹脂組成物を提供する。【解決手段】 下記式 (1) で表される繰り返しの構造単位を有し (メタ) アクリロイル基を両末端に有する重合体、二官能 (メタ) アクリレート化合物、多官能チオール化合物、光ラジカル発生剤、及び有機溶剤を含み、前記重合体の含有量に対し、前記二官能 (メタ) アクリレート化合物を 5 質量%乃至 50 質量%含有し、前記多官能チオール化合物を 0.1 質量%乃至 10 質量%含有する、感光性樹脂組成物。(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に単結合、メチレン基又はエチレン基を表し、 Y は上記式 (2) で表されるアルキレン基を表すか又は該式 (2) で表されるアルキレン基及び上記式 (3) で表されるアルキレン基の組み合わせを表し、 n は 1 乃至 110 の整数を表し、 X は二価の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。)

明 細 書

発明の名称：感光性樹脂組成物及び接着剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、例えば、CMOSイメージセンサーなどの固体撮像素子用の透湿防止膜を形成するための感光性樹脂組成物に関する。本発明はまた、露光前は粘着性を有し、露光後に硬化し粘着性が弱まる性質を備えた接着剤組成物に関する。

背景技術

[0002] ビデオカメラ、デジタルスチルカメラなどに利用される安価で小型な固体撮像素子が知られている。例えば、特許文献1の図1にその固体撮像素子の断面図が開示されている。その図1には、光透過性基板2の周囲を撥水性樹脂等の不透湿性樹脂6で封止することが描かれている。同文献には“固体撮像素子に用いられるカラーフィルターは、染料又は顔料をゼラチンやポリビニルアルコールなどに混ぜて塗布したものが多く用いられるが、湿度と温度により分光特性が劣化しやすいため、特に水分の浸入を阻止することが求められる”と記載され、さらに“透湿度が数十 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{Hr}$ 以下の不透湿性樹脂で封止することで、素子の寿命を延ばすことができる”とも記載されている。

[0003] 紫外線を照射することにより、短時間で硬化する粘着剤組成物が特許文献2及び特許文献3に開示されている。特許文献2に開示されている粘着剤組成物は、ウレタン（メタ）アクリレート系樹脂〔A〕と、脂肪族又は脂環族アルキル（メタ）アクリレート〔B〕とを含み、さらに光重合開始剤が添加されている。特許文献3に開示されている粘着剤組成物は、ウレタン（メタ）アクリレート系樹脂〔A〕と、エチレン性不飽和単量体〔B〕とを含み、さらに光重合開始剤が添加されている。そして、上記粘着剤組成物から得られた粘着剤シートを、SUS研磨板に貼り付け、2kgローラーにて2往復し、30分後の180度剥離試験を行い、粘着性を評価したことが記載されて

いる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2000-323692号公報

特許文献2：特開2002-309185号公報

特許文献3：特開2004-143233号公報

発明の概要

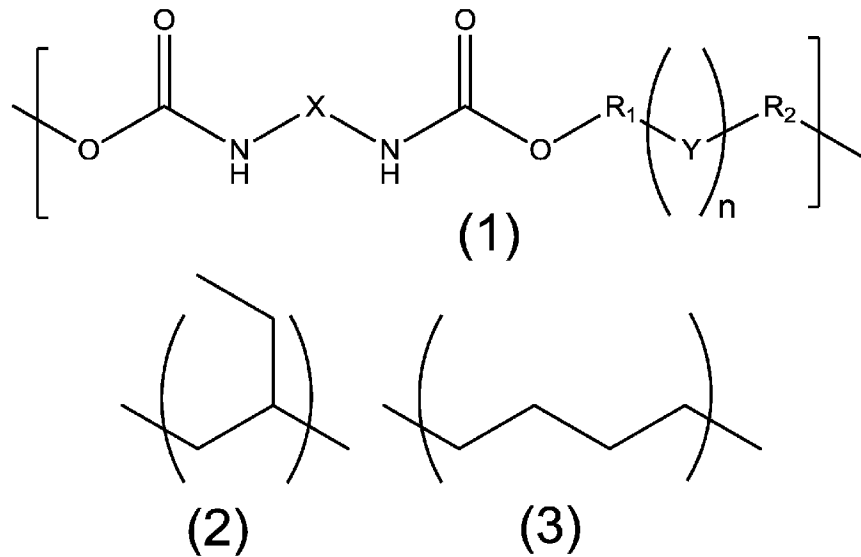
発明が解決しようとする課題

[0005] 露光後に粘着剤として使用される粘着性を有する膜は、硬化が不十分と考えられ、有機溶剤に対する耐性も不十分である。また、当該膜は現像時にその一部が溶解するため、現像後に形成されるパターン上部が丸みを帯び、矩形とならない。本発明は、硬化性を向上させることで露光後の粘着性を低下させ、有機溶剤耐性を発現する感光性樹脂組成物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

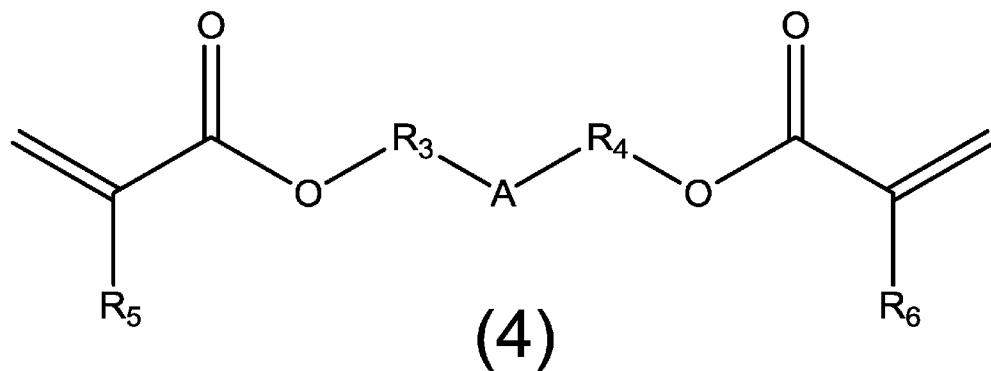
[0006] 本発明は、下記式（1）で表される繰り返しの構造単位を有し（メタ）アクリロイル基を両末端に有する重合体、下記式（4）で表される化合物、下記式（5）で表される化合物、光ラジカル発生剤、及び有機溶剤を含み、前記重合体の含有量に対し、前記式（4）で表される化合物を5質量%乃至50質量%含有し、前記式（5）で表される化合物を0.1質量%乃至10質量%含有する、感光性樹脂組成物である。

[化1]



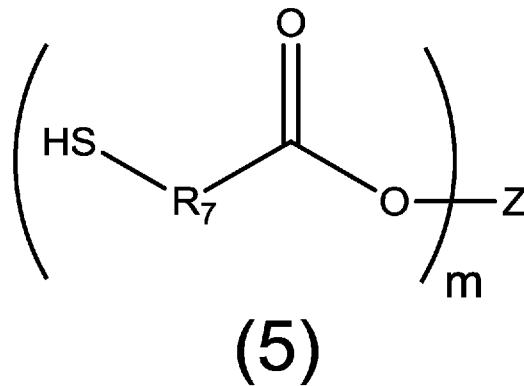
(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に単結合、メチレン基又はエチレン基を表し、 Y は上記式(2)で表されるアルキレン基を表すか又は該式(2)で表されるアルキレン基及び上記式(3)で表されるアルキレン基の組み合わせを表し、 n は1乃至110の整数を表し、 X は二価の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。)

[化2]



(式中、 A は二価の脂環式炭化水素基を表し、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立に単結合、メチレン基又はエチレン基を表し、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。)

[化3]



(式中、 R_7 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はトリメチレン基を表し、 m は2乃至4の整数を表し、 Z は炭素原子数4乃至9の有機基を表す。)

[0007] 本発明の感光性樹脂組成物は、透湿防止膜形成用の組成物又は接着剤組成物として有用である。

発明の効果

[0008] 本発明の感光性樹脂組成物から形成される膜は、固体撮像素子の透湿防止膜として満足できる透湿性を備えている。さらに前記膜は、露光前は粘着性を有し、露光後に硬化し粘着性が弱まる性質を備えている。

発明を実施するための形態

[0009] [重合体]

本発明の組成物は、式(1)で表される繰り返しの構造単位を有し(メタ)アクリロイル基を両末端に有する重合体を含む。前記重合体として、水添ポリブタジエン系ウレタンアクリレート樹脂が好ましく用いられ、例えば、UV-3630ID80、UV-3635ID80(以上、日本合成化学工業(株)製)が挙げられる。

[0010] 上記重合体は、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。上記重合体の重量平均分子量は、例えば10,000乃至100,000である。

[0011] [式(4)で表される化合物]

本発明の組成物は、式（４）で表される、二官能（メタ）アクリレート化合物を含む。その化合物として、例えば、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、トリシクロデカンジエタノールジアクリレート、トリシクロデカンジエタノールジメタクリレートが挙げられる。

[0012] 上記式（４）で表される化合物は、市販品として入手が可能であり、例えば、Ａ－ＤＣＰ、ＤＣＰ（以上、新中村化学工業（株）製）が挙げられる。

[0013] 上記式（４）で表される化合物は、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。

[0014] 本発明の組成物における式（４）で表される化合物の含有量は、上記重合体の含有量に対して、５質量％乃至５０質量％、好ましくは１０質量％乃至３０質量％である。

[0015] [式（５）で表される化合物]

本発明の組成物は、式（５）で表される、多官能チオール化合物を含む。その化合物として、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、１，４－ビス（３－メルカプトブチリルオキシ）ブタン、１，３，５－トリス（３－メルカプトブチリルオキシエチル）－１，３，５－トリアジン－２，４，６（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）－トリオン、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、トリメチロールエタントリス（３－メルカプトブチレート）が挙げられる。

[0016] 上記式（５）で表される化合物は、市販品として入手が可能であり、例えば、カレンズＭＴ（登録商標）ＰＥ１、同ＢＤ１、同ＮＲ１（以上、昭和電工（株）製）が挙げられる。

[0017] 本発明の組成物における式（５）で表される化合物の含有量は、上記重合体の含有量に対して、０．１質量％乃至１０質量％、好ましくは１質量％乃至５質量％である。

[0018] [光ラジカル発生剤]

本発明の組成物は光ラジカル発生剤を含む。その光ラジカル発生剤として、

光硬化時に使用する光源に吸収をもつ化合物であれば特に限定されないが、例えば、*tert*-ブチルペルオキシ-*iso*-ブチレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(ベンゾイルジオキシ)ヘキサン、1, 4-ビス[α -(*tert*-ブチルジオキシ)-*iso*-プロポキシ]ベンゼン、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(*tert*-ブチルジオキシ)ヘキセンヒドロペルオキシド、 α -(*iso*-プロピルフェニル)-*iso*-プロピルヒドロペルオキシド、*tert*-ブチルヒドロペルオキシド、1, 1-ビス(*tert*-ブチルジオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、ブチル-4, 4-ビス(*tert*-ブチルジオキシ)バレレート、シクロヘキサノンペルオキシド、2, 2', 5, 5'-テトラ(*tert*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*tert*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*tert*-アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*tert*-ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ビス(*tert*-ブチルペルオキシカルボニル)-4, 4'-ジカルボキシベンゾフェノン、*tert*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-*tert*-ブチルジペルオキシイソフタレート等の有機過酸化物；9, 10-アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-クロロアントラキノン、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等のキノン類；ベンゾインメチル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン誘導体；2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、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、2-ヒドロキシ-1-[4-{4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)ベンジル}-フェニル]-2-メチル-プロパン-1-オン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、2-メチ

ルー１－〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルホリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルホリノフェニル）－１－ブタノン、２－ジメチルアミノ－２－（４－メチル－ベンジル）－１－（４－モルホリン－４－イル－フェニル）－ブタン－１－オン等のアルキルフェノン系化合物；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サイド、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－ホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系化合物；１－〔４－（フェニルチオ）フェニル〕－１，２－オクタジオン２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）、１－〔９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕エタノンＯ－アセチルオキシム等のオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0019] 上記光ラジカル発生剤は、市販品として入手が可能であり、例えば、IRGACURE（登録商標）651、同184、同500、同2959、同127、同754、同907、同369、同379、同379EG、同819、同819DW、同1800、同1870、同784、同OXE01、同OXE02、同250、同1173、同MBF、同TPO、同4265（以上、BASFジャパン（株）製）、KAYACURE（登録商標）DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA（以上、日本化薬（株）製）、VICURE-10、同55（以上、STAUFFER Co. LTD製）、ESACURE KIP150、同TZT、同1001、同KTO46、同KB1、同KL200、同KS300、同EB3、トリアジン－PMS、トリアジンA、トリアジンB（以上、日本シイベルヘグナー（株）製）、アデカオプトマーN-1717、同N-1414、同N-1606（以上、（株）ADEKA製）が挙げられる。

[0020] 上記光ラジカル発生剤は、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。

[0021] 本発明の組成物における光ラジカル発生剤の含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば0.1 phr乃至30 phr、好ましくは1 phr乃至2

0 p h rである。この含有量の割合が下限値に満たない場合には、十分な硬化性が得られない。ここで、p h rとは、重合体の質量100gに対する、光重合開始剤の質量を表す。

[0022] [有機溶剤]

本発明の組成物は有機溶剤を含む。その有機溶剤として、本発明の組成物に含まれる各成分を溶解するものであれば特に限定されないが、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ブタノン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテート、並びにこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル、モノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類； γ -ブチロラクトン等のラクトン類；及び乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル類が挙げられる。

[0023] 上記有機溶剤は、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。

[0024] 上記各成分、及び後述するその他添加剤を含む全成分から有機溶剤を除いたものとして定義される固形分は、本発明の組成物に対して、例えば0.5質量%乃至95質量%、好ましくは1質量%乃至90質量%含有することができる。

[0025] [その他の添加剤]

本発明の組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、単官能（メタ）アクリレート、界面活性剤などの添加剤を含有してもよい。

- [0026] 上記単官能（メタ）アクリレートは、（メタ）アクリロイル基を1つ有する単量体であり、例えば、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソステアリルアクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、2-アクリロイルオキシエチルサクシネート、イソステアリルメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、2-メタクリロイルオキシエチルサクシネートが挙げられる。
- [0027] 上記単官能（メタ）アクリレートは、市販品として入手が可能であり、例えばNKエステルAM-90G、同A-SA、同S-1800A、同M-90G、同S、同SA（以上、新中村化学工業（株）製）が挙げられる。
- [0028] 上記界面活性剤として、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。
- [0029] 上記界面活性剤は、市販品として入手が可能であり、例えば、エフトップ（登録商標）EF301、同EF303、同EF352（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック（登録商標）F-553、同F-554、同F-556、同F-477、同F171、同F173、同R-08、同R-30、同R-30N、同R-40、同R-40-LM（DIC（株）製）、

フロラードFC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガード（登録商標）AG710、サーフロン（登録商標）S-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤；及びオルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

[0030] 本発明の組成物は、例えば、式（１）で表される繰り返しの構造単位を有し、（メタ）アクリロイル基を両末端に有する重合体、式（４）で表される二官能（メタ）アクリレート化合物、式（５）で表される多官能チオール化合物、及びラジカル発生剤を、有機溶剤に溶解させて調製することができる。

実施例

[0031] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、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。

[0032] 以下に記載する合成例で得られたポリマーのGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）分析は、下記の装置を用い、測定条件は下記のとおりである。

装置：一体型高速GPCシステム HLC-8220GPC 東ソー（株）製

カラム：KF-G，KF804L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

流量：1.0 mL／分

標準試料：ポリスチレン

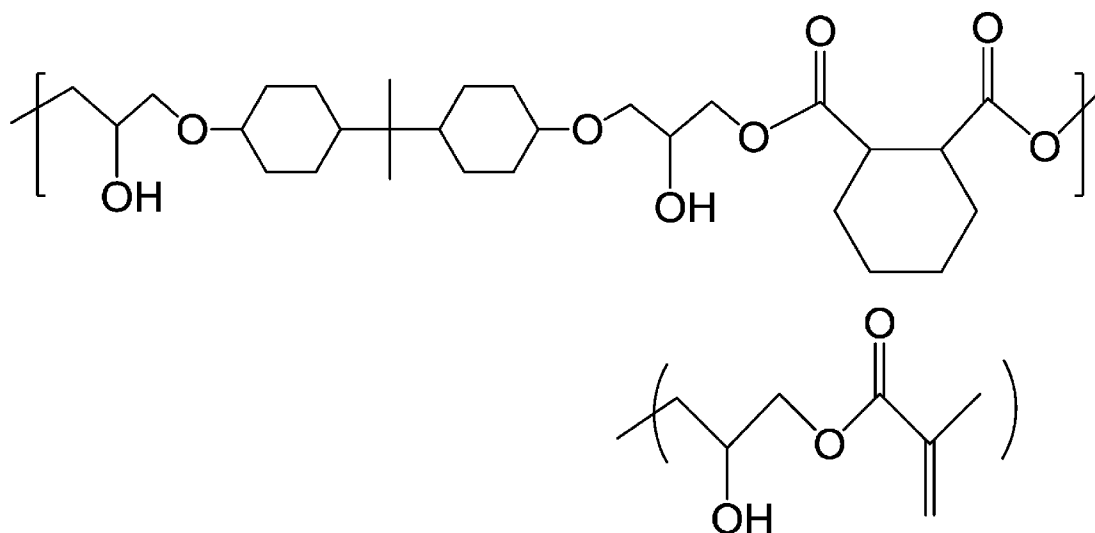
ディテクター：RI

[0033] ＜比較合成例１＞

2，2－ビス（4－グリシジルオキシシクロヘキサン）プロパン55.00 g、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸24.97 g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド1.40 gをシクロヘキサノン189.88 g

に溶解させた後、160℃で4時間反応させ、室温に冷却後、追加でメタクリル酸グリシジル30.32g、及びベンジルトリエチルアンモニウムクロリド1.21gを溶解させ、160℃で3時間反応させポリマーを含む溶液を得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は4,100であった。なお、得られたポリマーは、下記式で表される構造単位を有し且つポリマー末端にメタクリル基を有するポリマーであると考えられる。

[化4]



[0034] <実施例1>

水添ポリブタジエン系ウレタンアクリレート樹脂であるUV-3630ID80（日本合成化学工業（株）製）38.00g、水添ポリブタジエン系ウレタンアクリレート樹脂であるUV-3635ID80（日本合成化学工業（株）製）38.00g、IRGACURE184（BASF社製）3.80g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）11.40g、及びペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（昭和電工（株）製）0.76gを、シクロヘキサノン15.16gに溶解させ組成物を調製した。

[0035] <実施例2>

水添ポリブタジエン系ウレタンアクリレート樹脂であるUV-3635ID

80（日本合成化学工業（株）製）23.00g、IRGACURE184（BASF社製）1.15g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）2.30g、及びペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（昭和電工（株）製）0.46gを、シクロヘキサノン6.44gに溶解させ組成物を調製した。

[0036] <比較例1>

比較合成例1で得られたポリマー溶液（固形分65.91質量%）50.00g、IRGACURE184（BASF社製）1.65g、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業（株）製）4.94g、及びペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）（昭和電工（株）製）0.82gを、シクロヘキサノン0.26gに溶解させ組成物を調製した。

[0037] <比較例2>

水添ポリブタジエン系ウレタンアクリレート樹脂であるUV-3630ID80（日本合成化学工業（株）製）90.00g、IRGACURE184（BASF社製）1.65g、シクロヘキサノン16.12gに溶解させ組成物を調製した。

[0038] [透湿度試験]

JIS Z 0208（カップ法）

実施例1及び比較例1で調製した組成物をそれぞれカプトンフィルム（東レデュポン社製）上に成膜し、120℃でプリベーク、アライナー（PLA-501、キャノン（株）製）を用い露光（ghi線ブロードバンド、露光量：3000mJ/cm²）、さらに150℃でベーク後、シクロヘキサノン及び2-プロパノール混合溶液にて現像し、目的の膜を得た。前記露光の際は、透湿度測定カップに塩化カルシウムを入れ、フィルム径が6cmとなるように得られた膜を設置した。初期の全体質量を測定し、40℃/60%の恒温恒湿槽に設置し、24時間後の全体質量を測定し水の質量増加量を算出して、膜の透湿度を評価した。実施例1の組成物から得られた膜の透湿度は3

5. $2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 、比較例 1 の組成物から得られた膜の透湿度は 59. $4 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ であり、前者の膜の方が透湿防止性に優れることを示している。

[0039] [タック性試験 1]

J I S Z 0 2 3 7 (プローブタック法)

実施例 1 及び比較例 2 で調製した組成物をそれぞれシリコンウェハ上に成膜し、 120°C でプリベークして目的の膜を得た。そのプリベークした膜を、ライナー (PLA-501、キャノン (株) 製) を用い露光 (ghi 線ブロードバンド、露光量: 3000 mJ/cm^2)、さらに 150°C でベーク後、シクロヘキサノン及び 2-プロパノール混合溶液にて現像し、目的の膜を得た。得られた 4 種の膜に円筒形状の圧子を押し付け、引き剥がす際の粘着応力を測定する、タック性試験を実施した。試験条件は試験温度 23°C 、圧子形状直径 2 mm 、試験速度 50 mm/min 、初期圧力 1 MPa とした。試験に用いた装置は、デジタル材料試験機 (55R-5867、INSTRON 社製) である。実施例 1 の組成物から得られた膜の粘着応力は、未露光の膜が 3.5 MPa で、露光及び現像後の膜が 1.0 MPa であった。一方、比較例 2 の組成物から得られた膜の粘着応力は、未露光の膜が 4.2 MPa で、露光及び現像後の膜が 2.4 MPa であった。この結果は、実施例 1 の組成物から得られた膜と比較例 2 の組成物から得られた膜の粘着応力は、いずれも露光及び現像後に低下したが、前者の膜の方が露光及び現像による粘着応力の低下率が高く、最も粘着性が弱くなったことを示している。

[0040] [タック性試験 2]

J I S Z 0 2 3 7 (180° 剥離試験)

実施例 1 及び比較例 2 で調製した組成物をそれぞれシリコンウェハ上に成膜し、 120°C でプリベークした膜を、ライナー (PLA-501、キャノン (株) 製) を用い露光 (ghi 線ブロードバンド、露光量: 3000 mJ/cm^2)、さらに 150°C でベーク後、シクロヘキサノン及び 2-プロパノール混合溶液にて現像し、目的の膜を得た。得られた 2 種の膜を、幅 10 m

m及び長さ10cmのテープ状に加工し、試料とした。表面が研磨されたステンレス板に、前記テープ状に加工した試料を、圧着ローラーを用いて1kg荷重にて貼り付けた後、当該試料を180°方向に引き剥がすのに要する力を測定した。実施例1の組成物から得られた膜をテープ状に加工した試料の粘着応力は、0.12N/10cmであった。一方、比較例2の組成物から得られた膜をテープ状に加工した試料の粘着応力は、0.44N/10cmであった。この結果は、実施例1の組成物から得られた露光及び現像後の膜をテープ状に加工した試料の粘着性は、比較例2の組成物から得られた露光及び現像後の膜をテープ状に加工した試料の粘着性よりも弱いことを示している。

産業上の利用可能性

[0041] 本発明の感光性樹脂組成物から形成される膜は、例えばCMOSイメージセンサーなどの固体撮像素子の透湿防止膜において満足される高い透湿性を備えており、従って、本発明の感光性樹脂組成物は固体撮像素子の透湿防止膜を形成するための組成物として有用である。また本発明の感光性樹脂組成物は露光後の粘着性がより低いものとなるため、この点ですぐれた接着剤組成物としても有用である。

請求の範囲

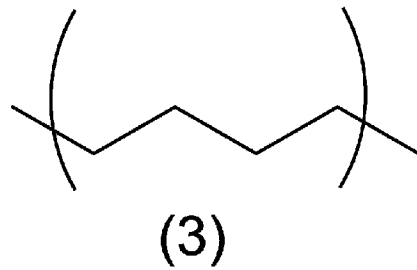
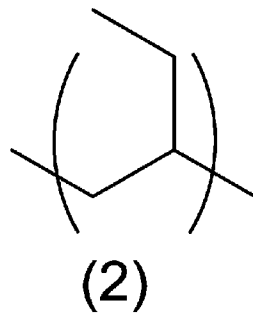
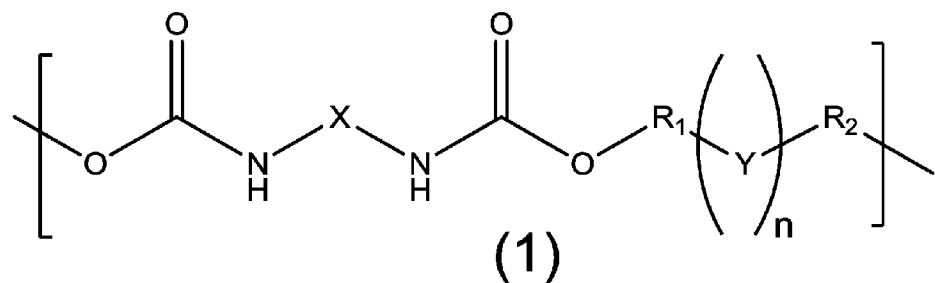
[請求項1]

下記式（１）で表される繰り返しの構造単位を有し（メタ）アクリロイル基を両末端に有する重合体、下記式（４）で表される化合物、下記式（５）で表される化合物、光ラジカル発生剤、及び有機溶剤を含み、

前記重合体の含有量に対し、前記式（４）で表される化合物を５質量％乃至５０質量％含有し、前記式（５）で表される化合物を０．１質量％乃至１０質量％含有する、

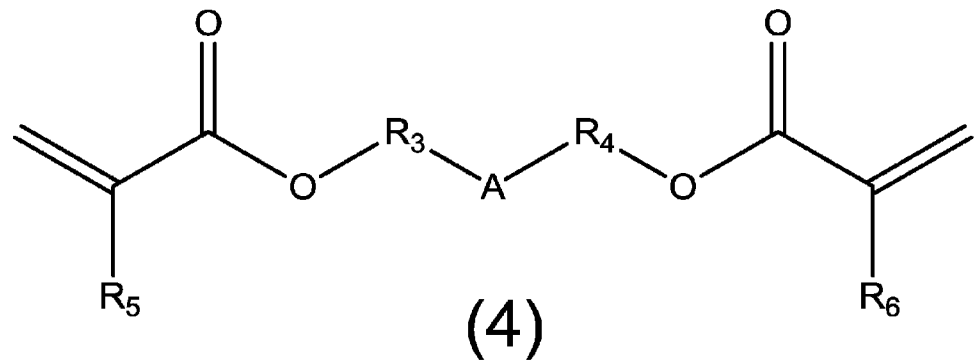
感光性樹脂組成物。

[化1]



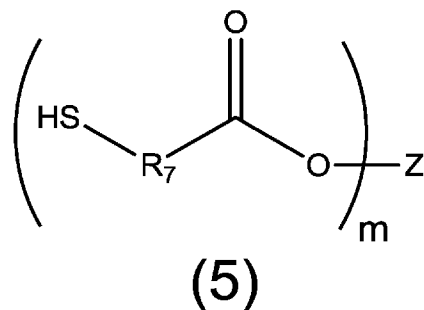
（式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ独立に単結合、メチレン基又はエチレン基を表し、 Y は上記式（２）で表されるアルキレン基を表すか又は該式（２）で表されるアルキレン基及び上記式（３）で表されるアルキレン基の組み合わせを表し、 n は１乃至１１０の整数を表し、 X は二価の、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基又は芳香族炭化水素基を表す。）

[化2]



(式中、Aは二価の脂環式炭化水素基を表し、 R_3 及び R_4 はそれぞれ独立に単結合、メチレン基又はエチレン基を表し、 R_5 及び R_6 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を表す。)

[化3]



(式中、 R_7 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基又はトリメチレン基を表し、 m は2乃至4の整数を表し、Zは炭素原子数4乃至9の有機基を表す。)

- [請求項2] 前記重合体の重量平均分子量は10,000乃至100,000である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記重合体を少なくとも2種含み、前記2種の重合体は重量平均分子量が互いに異なるものである、請求項2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記式(4)で表される化合物はトリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレートである、請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記重合体の含有量に対し前記式(4)で表される化合物を10質量

%乃至30質量%含有する、請求項1乃至請求項4のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記式(5)で表される化合物はペンタエリスリトールテトラキス(3-メルカプトブチレート)である、請求項1乃至請求項5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項7] (メタ)アクリロイル基を1つ有する単量体をさらに含む請求項1乃至請求項6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記単量体はイソデシル(メタ)アクリレートである、請求項7に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 透湿防止膜形成用である請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 接着剤組成物である請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084930

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08L75/16(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J175/16(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004-7/18, C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14, C09J1/00-5/10; 9/00-201/10

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2013/031678 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 07 March 2013 (07.03.2013), claims; examples & CN 103764701 A & KR 10-2014-0051929 A & TW 201317315 A	1-10
A	JP 2014-080497 A (Bridgestone Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), claims; each example & WO 2014/061267 A1	1-10
A	JP 2014-237734 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 December 2014 (18.12.2014), claims; each example (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 February 2016 (24.02.16)

Date of mailing of the international search report
08 March 2016 (08.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/084930

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2014/196415 A1 (The Yokohama Rubber Co., Ltd.), 11 December 2014 (11.12.2014), claims; each example & CN 105164177 A & TW 201510153 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/027(2006.01)i, C08K5/09(2006.01)i, C08K5/103(2006.01)i, C08L75/16(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J175/16(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/004-7/18
C08K3/00-13/08; C08L1/00-101/14
C09J1/00-5/10; 9/00-201/10

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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
A	WO 2013/031678 A1（電気化学工業株式会社）2013.03.07, 請求の範囲, 実施例 & CN 103764701 A & KR 10-2014-0051929 A & TW 201317315 A	1-10
A	JP 2014-080497 A（株式会社ブリヂストン）2014.05.08, 特許請求の範囲, 各実施例 & WO 2014/061267 A1	1-10
A	JP 2014-237734 A（昭和電工株式会社）2014.12.18, 特許請求の範囲, 各実施例（ファミリーなし）	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

2 4 . 0 2 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 3 . 2 0 1 6

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）

石附 直弥

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

2 H

4 0 0 6

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	WO 2014/196415 A1 (横浜ゴム株式会社) 2014.12.11, 請求の範囲, 各実施例 & CN 105164177 A & TW 201510153 A	1-10