

(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 12 月 23 日(23.12.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/194639 A1

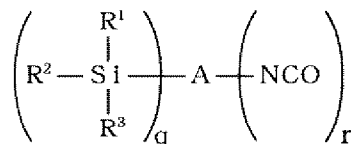
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/075 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 5/5455 (2006.01) *G03F 7/033* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/067632
- (22) 国際出願日: 2015 年 6 月 18 日(18.06.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-127285 2014 年 6 月 20 日(20.06.2014) JP
- (71) 出願人: 大阪有機化学工業株式会社(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.) [JP/JP]; 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町 1 丁目 7 番 20 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 九万田 誠(KUMANDA, Makoto); 〒5820020 大阪府柏原市片山町 1 8 番 8 号 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP). 上村 一樹(UEMURA, Kazuki); 〒5820020 大阪府柏原市片山町 1 8 番 8 号 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP). 片江 秀樹(KATAE, Hideki); 〒5820020 大阪府柏原市片山町 1 8 番 8 号 大阪有機化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人朝日奈特許事務所(ASAHI-INA & CO.); 〒5400012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目 2 番 2 2 号 NSビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, 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:

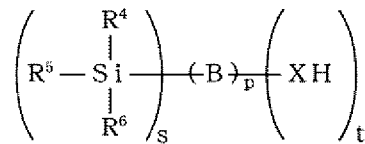
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND CURED FILM OF SAME

(54) 発明の名称: 感光性組成物およびその硬化膜



(1)



(2)

(57) Abstract: Provided are: a photosensitive composition which exhibits sufficient adhesion to a base even in cases where film formation on the base is carried out at low temperatures; and a cured film of the photosensitive composition. A photosensitive composition according to the present invention contains (A) an acrylic resin, (B) a silane coupling agent and (C) a photopolymerizable compound. The silane coupling agent (B) is a silane compound that is a reaction product of a silicon compound represented by general formula (1) and having an isocyanate group and a silicon compound represented by general formula (2).

(57) 要約: 基材への膜形成処理が低温で行われる場合であっても、基材に対する十分な密着性を有する感光性組成物およびその硬化膜を提供する。本発明の感光性組成物は、(A) アクリル樹脂、(B) シランカップリング剤、および (C) 光重合性化合物を含み、前記 (B) シランカップリング剤が、下記一般式 (1) で表されるイソシアネートを有するケイ素化合物と、下記一般式 (2) で表されるケイ素化合物との反応物であるシラン化合物である。

WO 2015/194639 A1

明 細 書

発明の名称：感光性組成物およびその硬化膜

技術分野

[0001] 本発明は、感光性組成物、より詳細には、光学・電子部品等に用いられる絶縁膜、位相差膜、光学特性膜などのパネル材料として好適な、低温処理においても基材との密着性に優れた感光性組成物、およびその硬化膜に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子・光学材料分野において、液晶や有機ＥＬ等を用いたフラットパネルディスプレイの高精細化、広視野角化、高画質化、発光ダイオード（ＬＥＤ）等の光半導体を用いた光源の高輝度化、短波長化、白色化、電子回路の高周波数化、光を用いた回路・通信等の光学・電子部品の高性能化等の改良検討が進められている。また、半導体の技術分野においては電子機器の小型軽量化、高性能化、多機能化が急速に進んでいる。また、より高速処理が可能となる光導波路等を用いた光回路も検討されている。これらに対応して、配線基板の高密度化、高配線化が求められている。

[0003] そして、液晶表示素子、有機ＥＬ表示素子、集積回路素子などの光学・電子部品には、絶縁膜、位相差膜、光学特性膜などの硬化膜が設けられている。これらの硬化膜に対しては様々な材料が開発されているが、例えば、感光性組成物を用いる場合、基板上に感光性組成物を塗布し、所定のパターンに露光・現像し、ポストバークを行うことにより形成されている。これらの硬化膜の材料についても、光学・電子部品の高性能化、配線基板の高密度化などに対応して、高い感光性、高い耐熱性、耐薬品性、高い透明性を有する材料が求められている。

[0004] また、タッチパネル式のディスプレイでは、近年静電容量式のタッチパネルの使用が増加している。静電容量式のタッチパネルは、指先と導電膜との間で静電容量の変化を捉えて位置を検索する。静電容量式のタッチパネルで

は、抵抗膜式のタッチパネルのように外部の衝撃を緩和する層を設けることができない。このため、表面保護層に高い硬度が要求される。

[0005] このように、上記要求にかなう製品を得るには、使用する材料が、硬化膜において、高い感光性、高い耐熱性、耐薬品性、硬度性、高い透明性などの性能を有することに加え、基材等との高い密着性が要求される。しかし、高い硬度と基材への良好な密着性を両立することは難しく、その改善手段として、膜材料にシランカップリング剤を添加して密着性を改善することが行われている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2011／114995号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、従来のシランカップリング剤を添加する技術では、基材としてプラスチックを使用する場合や、すでに他の部品や回路等が組み込まれた状態、いわゆるオンセルの状態に必要な膜材料を塗布し、膜形成させる場合、処理は低温にて行わなければならないが、そのような低温処理では基材に対して十分な密着性を得ることができないという問題がある。

[0008] そこで、本発明は、処理が低温で行われる場合であっても、基材に対する十分な密着性を有する感光性組成物およびその硬化膜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

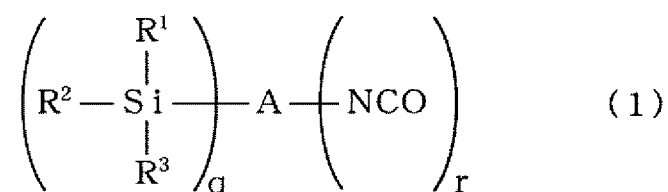
[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、アクリル樹脂をバインダーポリマーとして用い、先に新たに見出したイソシアネートを有する特定のケイ素化合物と特定のブロック基を有するケイ素化合物との反応物であるシラン化合物を含む感光性組成物が、ポストバーク等の硬化処理を200℃よりも低い温度、たとえば180℃以下の低温で行っても基材に対す

る十分な密着性を有し、その他の膜材料としての所望の性質を保持し、安定であることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、

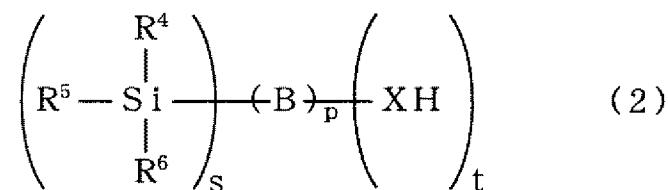
[1] (A) アクリル樹脂、(B) シランカップリング剤、および(C) 光重合性化合物を含み、(B) シランカップリング剤が、下記一般式(1)で表されるイソシアネートを有するケイ素化合物と、下記一般式(2)で表されるケイ素化合物との反応物であるシラン化合物であることを特徴とする感光性組成物

[化1]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、同一または異なっていてもよく、全部または少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基、好ましくはメトキシ基またはエトキシ基であり、他は炭素数1～5のアルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基である。Aは、置換または非置換の炭素数2～18、好ましくは炭素数2～12、さらに好ましくは炭素数2～6の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価または3価の連結基を含んでいてもよい。qは、1～3の整数であり、好ましくは1である。rは、1～3の整数であり、好ましくは1のである。)

[化2]



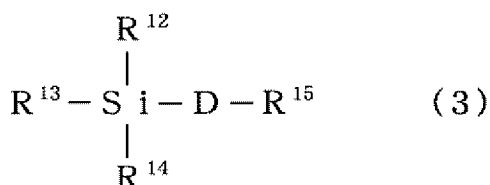
(式中、 $R^4 \sim R^6$ は、同一または異なっていてもよく、炭素数1～5のアルコキシ基、好ましくはメトキシ基またはエトキシ基、または炭素数1～5のア

ルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基である。Bは、置換または非置換の炭素数2～15、好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～6の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価の連結基を含んでもよい。pは、0または1の整数である。Xは、O、NH、NH-CO-NH、Sであり、好ましくはO、NHまたはNH-CO-NHである。sは、1～3の整数であり、好ましくは1である。tは、1～3の整数であり、好ましくは1である。ただし、p=0の場合は、s=1、t=1である。）

[2] (A) アクリル樹脂が、脂環式単位、エポキシ単位および多官能単位を有する上記[1]に記載の感光性組成物、

[3] (B) シランカップリング剤が、さらに下記一般式(3)で表されるシラン化合物、好ましくはトリメトキシシリルプロピル無水コハク酸を含む上記[1]または[2]に記載の感光性組成物

[化3]

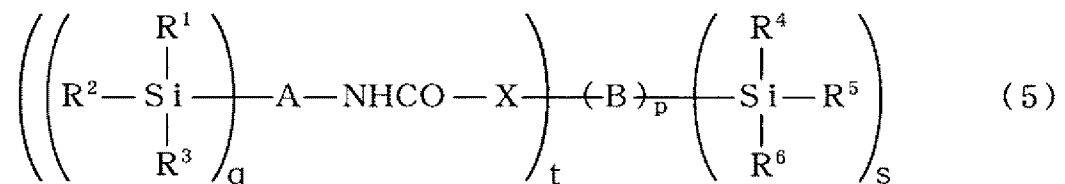
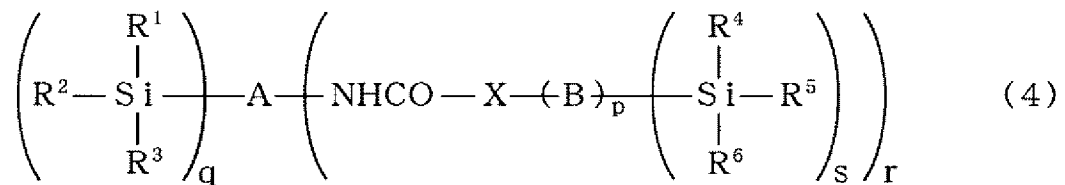


[式中、R¹²～R¹⁴は、同一または異なってもよく、ヒドロキシまたは炭素数1～5のアルコキシ基、好ましくはメトキシ基またはエトキシ基であり、R¹⁵は、無水カルボン酸基、-CHR¹⁶(CH₂)_uCOOHまたは-CH(COOH)(CH₂)_uR¹⁶(式中R¹⁶は、カルボン酸基またはカルボン酸エステル基であり、uは0～3の整数、好ましくは0または1の整数である)であり、好ましくは無水カルボン酸基であり、さらに好ましくは無水コハク酸基であり、Dは、置換または非置換の炭素数2～10、好ましくは炭素数2～5、より好ましくは炭素数2または3の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素数2～10、好ましくは炭素数2～5、より好ましくは炭素数2または3の直鎖または分岐鎖の少なくとも1つの二重結合を有

するアルキレン基である。]

[4] 上記一般式(1)で表される化合物と、上記一般式(2)で表される化合物との反応物であるシラン化合物が、下記式(4)または(5)で表される化合物、好ましくは下記式(6)～(10)のいずれかで表される化合物である上記[1]～[3]のいずれかに記載の感光性組成物、

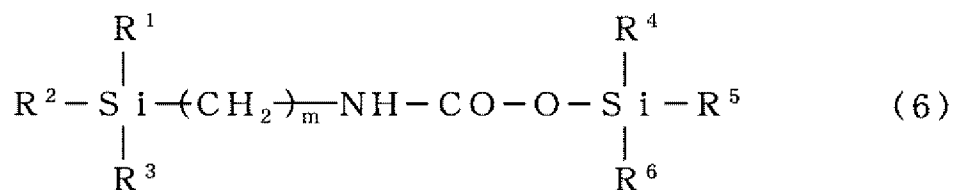
[化4]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、同一または異なってもよく、全部または少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基、好ましくはメトキシ基またはエトキシ基であり、他は炭素数1～5のアルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基である。 $R^4 \sim R^6$ は、同一または異なってもよく、炭素数1～5のアルコキシ基、好ましくはメトキシ基またはエトキシ基、または炭素数1～5のアルキル基、好ましくはメチル基またはエチル基である。Aは、置換または非置換の炭素数2～18、好ましくは炭素数2～12、より好ましくは炭素数2～6の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価または3価の連結基を含んでいてもよい。Bは、置換または非置換の炭素数2～15、好ましくは炭素数2～10、より好ましくは炭素数2～6の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価の連結基を含んでいてもよい。Xは、O、NH、NH-CO-NHまたはSであり、好ましくはO、NHまたはNH-CO-NHである。pは、0または1の整数である。qは、1～3の整数、好ましくは1である。rは、1～3の整数、好ましくは1である。sは、1～3の

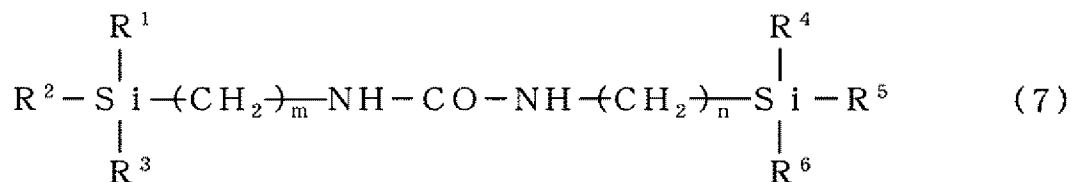
整数、好ましくは1である。tは、1～3の整数、好ましくは1である。)

[化5]



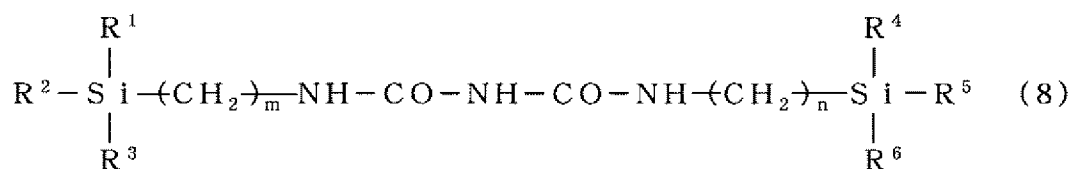
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、上記化学式(1)で示したものと同様である。 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、同一または異なってもよく、1～5のアルキル基である。炭素数1～5のアルキル基は、上記と同様である。mは、2～18の整数であり、好ましくは2～8、特に好ましくは2～4の整数である。)

[化6]



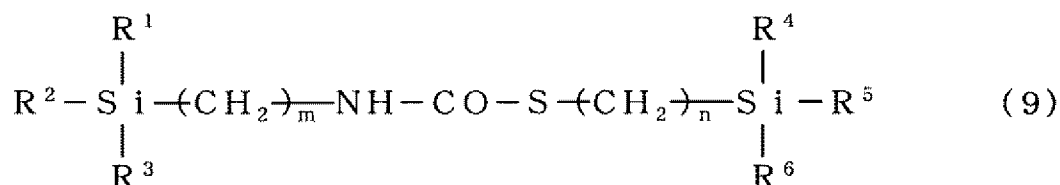
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、上記化学式(1)、(2)で示したものと同様である。mは、上記と同様である。nは、2～15の整数であり、好ましくは2～8、特に好ましくは2～4の整数である。)

[化7]



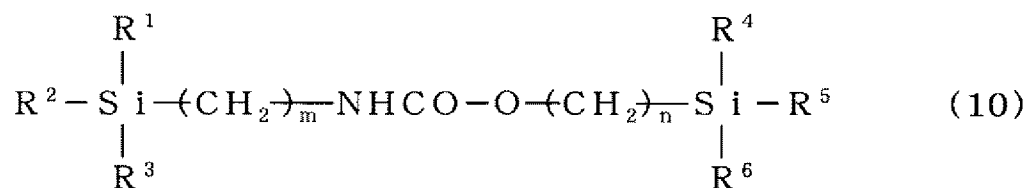
(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、m、nは、上記一般式(7)と同様である。)

[化8]



(式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^4 \sim R^6$ 、 m 、 n は、上記一般式(7)と同様である。)

[化9]



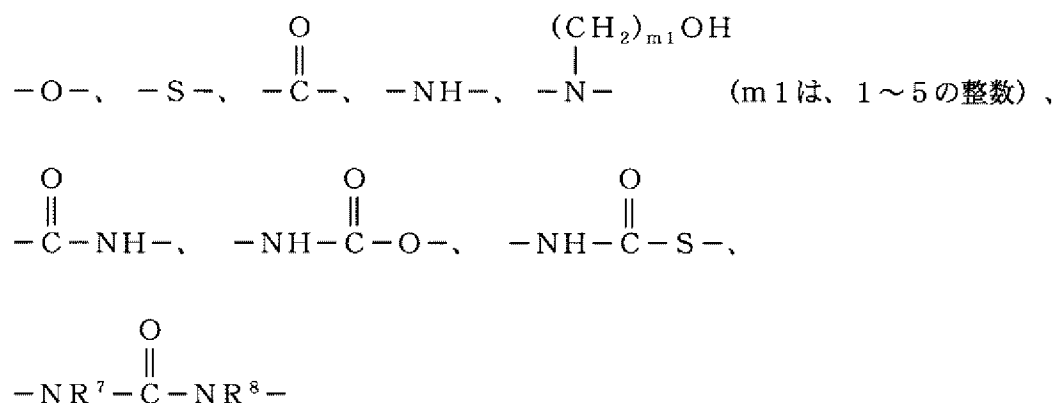
(式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^4 \sim R^6$ 、 m 、 n は、上記一般式(7)と同様である。)

、

[5] 式(4)のAで表される、連結基を有する炭素数2～18の直鎖または分岐鎖のアルキレン基において、2価または3価の連結基は、下記式[A1]からなる群より選択される少なくとも1個であり、式(5)のBで表される、連結基を有する炭素数2～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基において、2価の連結基は、下記式[B1]からなる群より選択される少なくとも1個である上記[1]～[4]のいずれかに記載の感光性組成物

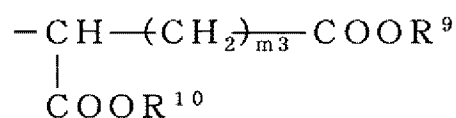
[化10]

[A1]



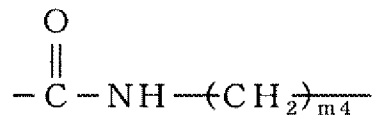
[R^7 、 R^8 は、同一または異なってもよい、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、 $-CH=$ 、

[化11]



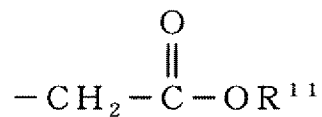
(R^9 、 R^{10} は、炭素数1～5のアルキル基、 m_3 は、1～5の整数)、

[化12]



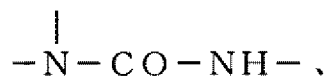
(m_4 は、1～5の整数)、

[化13]



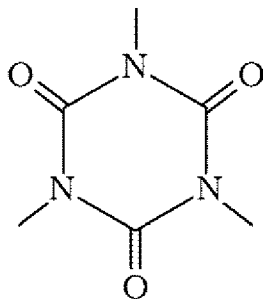
(R^{11} は、炭素数1～5のアルキル基)、または、置換基を有していてもよい炭素数3～6のシクロアルカンで表される、1価または2価の基である。 R^7 または R^8 のいずれか一方が2価の基である場合、他方は、水素原子または1価の基である。]、

[化14]



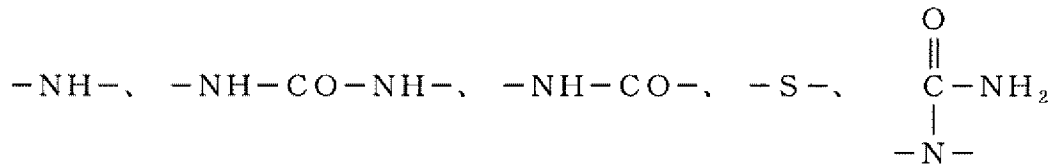
結合手を少なくとも2ヶ所有する、置換または非置換の炭素数3～6のシクロアルカン、

[化15]



[化16]

[B 1]



、および

[6] 上記 [1] ～ [5] のいずれかに記載の感光性組成物を硬化させてなる硬化膜に関する。

発明の効果

[0011] 本発明の感光性組成物は、基材に対して膜形成処理が低温で行われる場合であっても、基材に対する十分な密着性を発揮するものである。それにより、高温処理を行うことができない基材に対しても使用することができ、また部品の製造過程において、オンセルで膜形成を行うことが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、合成例1の反応の完了を確認したIRのチャート図である。

[図2]図2は、合成例1の反応物のNMRのチャート図である。

発明を実施するための形態

[0013] ((A) アクリル樹脂)

本発明の感光性組成物は、(A) アクリル樹脂を含むものであり、アクリル樹脂としては、(メタ) アクリル酸および／または(メタ) アクリル酸エステルをラジカル重合させたものを用いることができる。また、本発明におけるアクリル樹脂は、耐薬品性や透明性の見地から脂環式単位を含有することが好ましく、耐薬品性や密着性の見地からエポキシ単位を含有することが好ましく、さらにアルカリ現像性の見地からカルボン酸単位を含有することが好ましい。これらの単位を含有するアクリル樹脂は、例えば、脂環式基、エポキシ基またはカルボキシル基を有する重合性単量体とその他の単量体を

、一般的な溶剤に溶解し、一般的なラジカル重合開始剤を用いてラジカル重合させることにより製造することができる。これらの単位は全て合わせて含むことが、本発明の密着性向上効果が効果的に得られるため好ましい。また、そのような溶剤としては、後述する本発明の感光性組成物に使用するものと同じものを挙げるることができる。そのような重合開始剤としては、アゾ系開始剤として、AIBN：2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、ADVN：2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビス（4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル）（和光純薬（株）製、V-70）、ジメチル-2，2'-アゾビス（2-メチルプロピナート）（和光純薬（株）製、V-601）、2，2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）（和光純薬（株）製、V-59）、1，1'-アゾビス（シクロヘキサノ-1-カルボニトリル）（和光純薬（株）製、V-40）、4，4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）（大塚化学（株）製、ACVA）などが挙げられ、パーオキサイド系開始剤として、パーオキシネオデカン酸-*t*-ブチル（日油（株）製、パーブチルND）、*t*-ヘキシルパーオキシピバラート（日油（株）製、パーヘキシルPV）、*t*-ブチルパーオキシピバラート（日油（株）製、パーブチルPV）、パーオキシ-2-エチルヘキサン酸-*t*-ヘキシル（日油（株）製、パーヘキシルO）、パーオキシ-2-エチルヘキサン酸-*t*-ブチル（日油（株）製、パーブチルO）などが挙げられる。

[0014] 脂環式基を有する重合性単量体としては、（メタ）アクリル酸に、C₃₋₁₀の単環もしくは多環の脂環式炭化水素基が直接またはアルキル基を介してエステル結合している脂環式炭化水素を有する（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。具体的には、シクロプロピル（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、（メタ）アクリル酸ノルボルニル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニルメチル、（メタ）アクリル酸テトラ

シクロデカニル、ジ（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、ジ（メタ）アクリル酸トリシクロデカニルメチル、（メタ）アクリル酸アダマンチル、（メタ）アクリル酸アダマンチルメチル、（メタ）アクリル酸1-メチルアダマンチル、（メタ）アクリル酸アダマンチルエチル、（メタ）アクリル酸1-エチルアダマンチルなど挙げられる。これらの単量体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。なお、ジシクロペンタニルアクリレートはFA-513AS（日立化成工業（株）製、商品名）として、ジシクロペンタニルメタクリレートはFA-513M（日立化成工業（株）製、商品名）として商業的に入手可能である。メタクリル酸アダマンチル（ADMA）は、アダマンテートM-104（出光興産（株）製、商品名）として商業的に入手可能である。

[0015] アクリル樹脂における脂環式基を有する重合性単量体の配合量は、特に限定されるものではないが、全単量体を100質量部とすると、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上であり、また好ましくは80質量部以下、より好ましくは70質量部以下である。10質量部より少ないと、耐薬品性に劣る傾向があり、80質量部より多いと、形状性、現像性に劣る傾向がある。

[0016] エポキシ基を有する重合性単量体としては、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸 α -エチルグリシジル、（メタ）アクリル酸 α -n-プロピルグリシジル、（メタ）アクリル酸 α -n-ブチルグリシジル、（メタ）アクリル酸3,4-エポキシブチル、（メタ）アクリル酸3,4-エポキシヘプチル、（メタ）アクリル酸 α -エチル-6,7-エポキシヘプチル、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジリエーテル（4-HBAGE）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（商品名：サイクロマーM-100、（株）ダイセル製）、エポキシ化シクロヘキシルポリラクトンメタクリレート（商品名：サイクロマーM-101、（株）ダイセル製）、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート（商品名：サイクロマーA-200、（株）ダイセル製）、などが挙げられる。これら

の単量体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0017] アクリル樹脂におけるエポキシ基を有する重合性単量体の配合量は、特に限定されるものではないが、全単量体を100質量部とすると、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、また好ましくは70質量部以下、より好ましくは50質量部以下である。5質量部より少ないと、耐薬品性に劣る傾向があり、70質量部より多いと、形状性に劣る傾向がある。

[0018] カルボン酸基を有する重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸のカプロラクトン付加物、(メタ)アクリロイルエチルモノフタレート、(メタ)アクリロイルエチルモノヘキサヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルエチルモノテトラヒドロフタレートなどが好ましく、中でもメタクリル酸がより好ましい。これらの単量体は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0019] アクリル樹脂におけるカルボン酸基を有する重合性単量体の配合量は、特に限定されるものではないが、全単量体を100質量部とすると、好ましくは5質量部以上、より好ましくは10質量部以上、また50質量部以下、より好ましくは25質量部以下である。5質量部より少ないと、耐薬品性や現像性に劣る傾向があり、50質量部より多いと、形状性に劣る傾向がある。

[0020] その他の単量体としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、*N*, *N*-ジメチルアクリルアミドなどの(メタ)アクリルモノマー；スチレン、 α -メチルスチレン、エチルビニルエーテル、*N*-ビニルイミダゾール、ビニルアセテート、ビニルピリジン、2-ビニルナフタレン、塩化ビニル、フッ化ビニル、*N*-ビニルカルバゾール、ビニルアミン、ビニルフェノール、*N*-ビニル-2-ピロリドンなどのビニル系モノマー；4-アリル-1, 2-ジメトキシベンゼン、4-アリルフェノール、4-メトキシアリルベンゼンなどのアリル系モノマー；フェニルマレ

イミド、シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド類などを使用することができる。これらは単独でまたは２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0021] また、本発明におけるアクリル樹脂は、パターンニング性の見地から、水酸基を含有させることができる。水酸基を含有するアクリル樹脂は、例えば、水酸基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体をラジカル重合させることにより製造することができる。水酸基を有する重合性単量体としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどが好ましく、中でも２－ヒドロキシエチルメタクリレートがより好ましい。

[0022] これらのアクリル樹脂は、単独でまたは２種類以上を組み合わせる使用される。２種類以上を組み合わせる使用する場合のアクリル樹脂としては、例えば、異なる共重合成分からなる２種類以上のアクリル樹脂、異なる重量平均分子量の２種類以上のアクリル樹脂、異なる分散度の２種類以上のアクリル樹脂などが挙げられる。

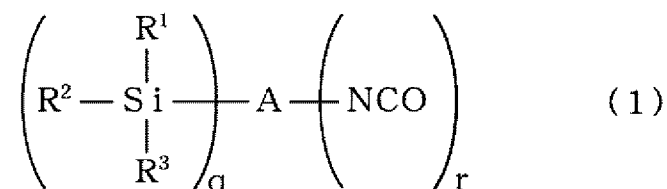
[0023] （Ａ）アクリル樹脂の重合平均分子量（ M_w ）は特に制限されるものではないが、ポリスチレン換算で、好ましくは２，０００以上、より好ましくは３，０００以上であり、好ましくは１００，０００以下、より好ましくは２０，０００以下である。重合平均分子量（ M_w ）が２，０００より小さいと、形成したパターンの剥離が生じる傾向があり、１００，０００より大きいと、現像性が悪化する可能性があり、これにより解像度の低下につながる傾向がある。

[0024] （Ａ）アクリル樹脂の酸価は特に制限されるものではないが、好ましくは２０以上、より好ましくは３０以上であり、好ましくは２００以下、より好ましくは１５０以下である。酸価が２０より小さいと、現像性が悪化する可能性があり、これにより解像度の低下につながる傾向があり、２００より大きいと、形成したパターンの剥離が生じる傾向がある。

[0025] （（Ｂ）シランカップリング剤）

本発明の感光性組成物は、(B) シランカップリング剤として、下記一般式(1)で表されるイソシアネートを有するケイ素化合物と、下記一般式(2)で表されるケイ素化合物との反応物であるシラン化合物を含有する。

[化17]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、同一または異なっていてもよく、全部または少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基であり、他は炭素数1～5のアルキル基である。Aは、置換または非置換の炭素数2～18の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価または3価の連結基を含んでいてもよい。qは、1～3の整数である。rは、1～3の整数である。)

[0026] 炭素数1～5のアルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、1-プロポキシ基、2-プロポキシ基、1-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、2-ブトキシ基、1, 1-ジメチルエトキシ基、1-ペントキシ基、3-メチルブトキシ基、2, 2-ジメチルプロポキシ基、1, 1-ジメチルプロポキシ基などが好ましく用いられ、メトキシ基またはエトキシ基がより好ましい。

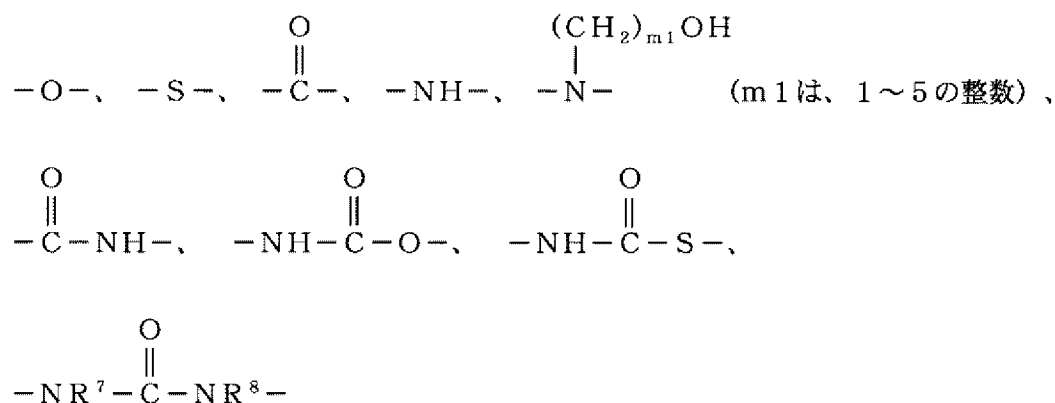
[0027] 炭素数1～5のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、1-プロピル基、2-プロピル基、1-ブチル基、2-メチルプロピル基、2-ブチル基、1, 1-ジメチルエチル基、1-ペンチル基、3-メチルブチル基、2, 2-ジメチルプロピル基、1, 1-ジメチルプロピル基などが好ましく用いられ、メチル基またはエチル基がより好ましい。

[0028] Aは、置換または非置換の炭素数2～18の直鎖または分岐鎖のアルキレン基である。直鎖または分岐鎖のアルキレン基の炭素数は、好ましくは2～12、さらに好ましくは2～6である。炭素数2～18の直鎖または分岐鎖のアルキレン基の置換基としては、炭素数1～5のアルキル基が結合したエ

ステル基などが挙げられる。Aは、2価または3価の連結基を少なくとも1個含んでいてもよい。2価または3価の連結基としては、下記式[A1]に示すものが挙げられる。置換または非置換の炭素数2～18の直鎖または分岐鎖のアルキレン基が3価の連結基を含むことで、(1)式中で、q、rが1より大きい整数である化合物が得られる。

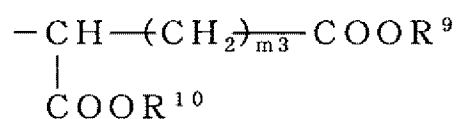
[化18]

[A1]



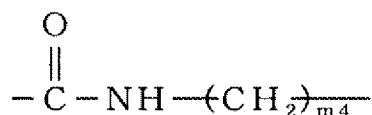
[R⁷、R⁸は、同一または異なってもよい、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数6～12のアリール基、-CH=、

[化19]



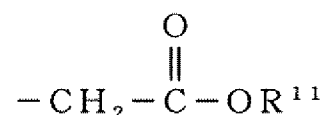
(R⁹、R¹⁰は、炭素数1～5のアルキル基、m3は、1～5の整数)、

[化20]



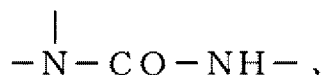
(m4は、1～5の整数)、

[化21]



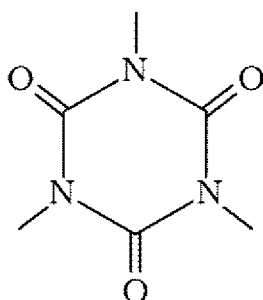
(R^{11} は、炭素数1～5のアルキル基)、または、置換基を有していてもよい炭素数3～6のシクロアルカンで表される、1価または2価の基である。 R^7 または R^8 のいずれか一方が2価の基である場合、他方は、水素原子または1価の基である。]、

[化22]



結合手を少なくとも2ヶ所有する、置換または非置換の炭素数3～6のシクロアルカン、

[化23]



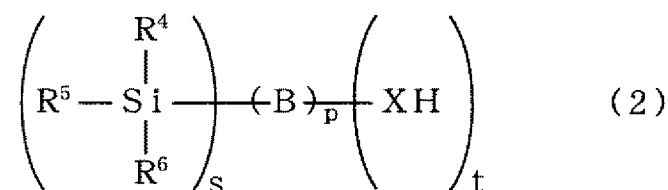
[0029] 上記[A1]において、炭素数1～5のアルキル基は、上記一般式(1)で例示したものと同様である。また、炭素数6～12のアリール基としては、フェニル基、ベンジル基、トリル基などが挙げられる。炭素数3～6のシクロアルカンとしては、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンが挙げられる。

[0030] イソシアネート基またはケイ素原子は、Aに結合している。Aが、3価の連結基[A1]を1以上含むことにより、分子内にイソシアネート基を複数個有する化合物や分子内にケイ素原子を複数個含む化合物とすることができる。また、3価の連結基が含まれる場合であっても、その一つの結合基の末端に、メチル基、シアノ基などの反応に関与しない基が結合することで、2価の連結基となる場合もある。

[0031] q は、1～3の整数であり、好ましくは1である。 r は、1～3の整数で

あり、好ましくは1である。

[0032] [化24]



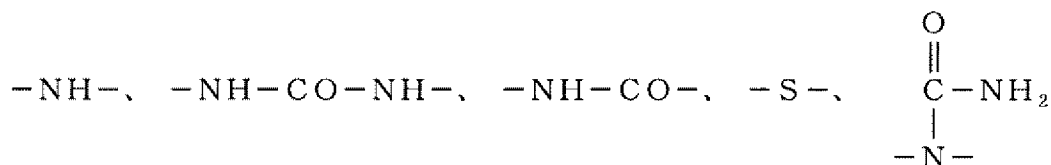
(式中、 $R^4 \sim R^6$ は、同一または異なっていてもよく、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数1～5のアルキル基である。Bは、置換または非置換の炭素数2～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価の連結基を含んでいてもよい。pは、0または1の整数である。Xは、O、NH、NH-CO-NH、Sである。sは、1～3の整数である。tは、1～3の整数である。ただし、 $p=0$ の場合は、 $s=1$ 、 $t=1$ である。)

[0033] $R^4 \sim R^6$ は、同一または異なっていてもよく、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数1～5のアルキル基である。炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数1～5のアルキル基は、上記 $R^1 \sim R^3$ で例示したものと同様のものが例示できる。

[0034] Bは、置換または非置換の炭素数2～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基である。直鎖または分岐鎖のアルキレン基の炭素数は、好ましくは2～10、さらに好ましくは2～6である。Bは、2価の連結基を少なくとも1個含んでいてもよい。2価の連結基として、下記式[B1]に示すものが挙げられる。

[0035] [化25]

[B1]



[0036] Xは、O、NH、NH-CO-NH、Sである。Xは、O、NHまたはNH-CO-NHであることが好ましい。

- [0037] X基またはケイ素原子は、Bに結合しているか、X基とケイ素原子とが直接結合している。分子内にX基を複数個有するものは、2個目以上のX基は、上記[B 1]に結合している、あるいは置換基[B 1]自体がNH-CO-NH基である。また、分子内にケイ素原子を複数個有するものは、2個目以上のケイ素原子は、上記[B 1]に結合しているか、直鎖または分岐鎖のアルキレン基の置換基である。
- [0038] pは、0または1の整数である。sは、1～3の整数であり、好ましくは1である。tは、1～3の整数であり、好ましくは1である。
- [0039] 上記一般式(1)で表される化合物と、上記一般式(2)で表される化合物との反応は、上記一般式(1)で表される化合物のイソシアネート基に対する上記一般式(2)で表される化合物のX基の求核付加反応である。本発明では、反応物は、イソシアネート基が全てX基でブロックされていればよい。すなわち、複数個のイソシアネート基を有するケイ素化合物と複数個のX基を有するケイ素化合物との反応物であってもよい。
- [0040] この反応は、無触媒で行うことができる。溶媒は、使用しても、使用しなくてもよく、特に限定されない。溶媒を使用する場合は、例えば、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素、ジメチルホルムアミド等のアミド類、酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸ブチル等のエステル類、N-メチルピロリドン等を使用することができる。
- [0041] 一般式(1)で表される化合物と、一般式(2)で表される化合物との使用割合は、一般式(1)の化合物のイソシアネート基が一般式(2)で表される化合物のXと完全に反応できれば、特に制限はない。イソシアネート1モルに対して、Xの使用量が多くても、少なくてもよい。イソシアネート1モルに対して、Xの使用量が多い場合は、式(4)または(5)で表される化合物が得られる。イソシアネート1モルに対して、Xの使用量が少ない場合は、一般式(4)または(5)で表されるケイ素化合物中の活性水素が反応系に残存しているため、さらにこれがイソシアネート基と反応して、イソ

シアネート基が消滅した構造の化合物が得られる。

[0042] 一般式（１）で表される化合物と、一般式（２）で表される化合物との使用割合は、イソシアネートがケイ素化合物のXと完全に反応するのであれば、特に制限はない。例えば、イソシアネート１モルに対して、Xが１．００～６．００モル、好ましくは１．００～１．５０モル、より好ましくは１．００～１．２０モルである。イソシアネート１モルに対して、Xが１．００モル未満であれば、イソシアネートとXとの反応を完全に行うことができないので好ましくない。イソシアネート１モルに対して、Xが６．００モルより多いと、未反応の一般式（２）で表されるケイ素化合物が残存するので好ましくない。

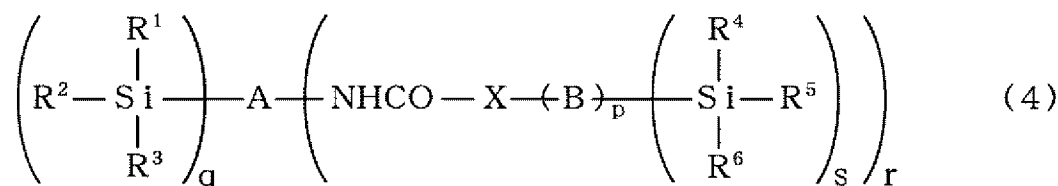
[0043] 反応温度は、３０～９０℃、好ましくは４０～８０℃、より好ましくは５０～７０℃である。反応時間は、通常１分～２日間、特に３０分～３時間である。

[0044] なお、反応の完了は、赤外分光法（infrared spectroscopy、以下「IR」という）などを用いて、イソシアネートピーク（２２００～２３００cm⁻¹）の消滅を確認して行う。

[0045] 上記一般式（１）で表される化合物と、上記一般式（２）で表される化合物との反応物であるシラン化合物は、例えば下記式（４）または（５）で表される化合物であると好ましい。

[0046] 下記一般式（４）で表されるシラン化合物は、上記一般式（１）で表されるイソシアネートを有するケイ素化合物において、イソシアネートをr個（r＝１～３の整数）有し、上記一般式（２）で表されるケイ素化合物においてXを１個有する、すなわちt＝１の場合の反応物である。

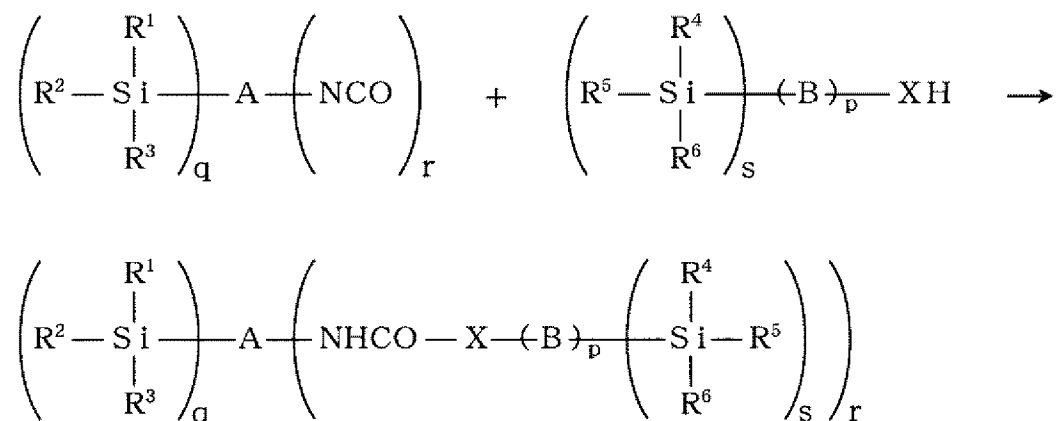
[化26]



[0047] 式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^4 \sim R^6$ 、A、B、X、p、q、r、sは、上記一般式（1）、（2）で示したものと、同じである。

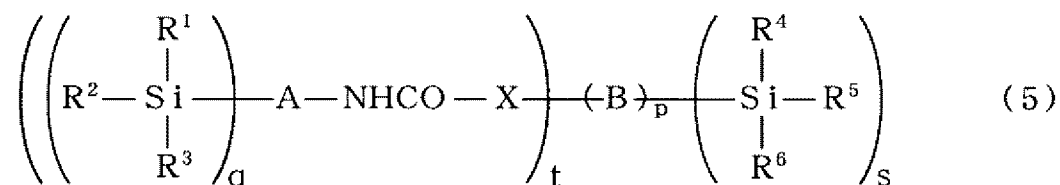
[0048] 上記一般式（4）で表されるシラン化合物は、以下の反応式により得られる。

[化27]



[0049] 下記一般式（5）で表されるシラン化合物は、上記一般式（1）で表されるイソシアネートを有するケイ素化合物において、イソシアネートを1個（ $r = 1$ ）有し、上記一般式（2）で表されるケイ素化合物においてXをt個（ $t = 1 \sim 3$ の整数）有する場合の反応物である。

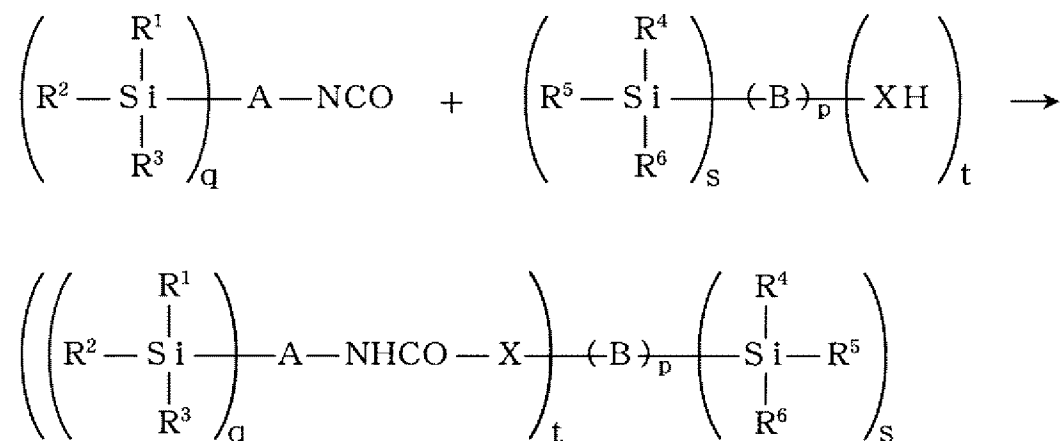
[化28]



式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^4 \sim R^6$ 、A、B、X、p、q、s、tは、上記一般式（1）、（2）で示したものと、同じである。

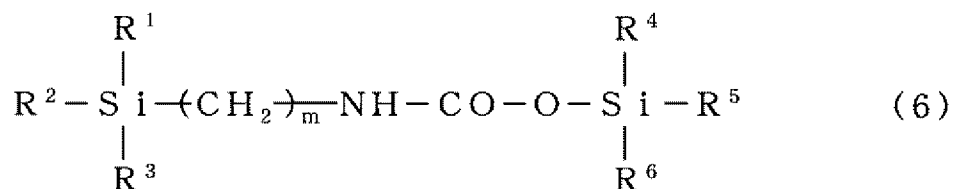
[0050] 上記一般式（5）で表されるシラン化合物は、以下の反応式により得られる。

[化29]



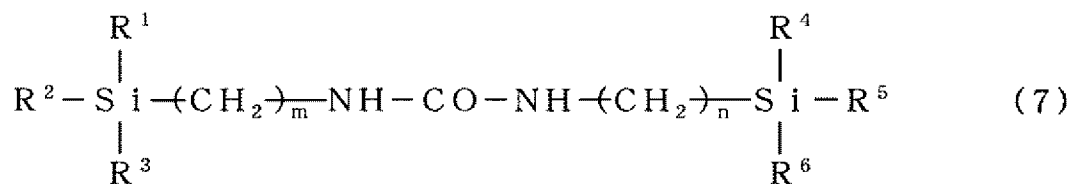
[0051] 上記シラン化合物が、下記式(6)～(10)のいずれかの式で表されるシラン化合物であるとさらに好ましい。

[化30]



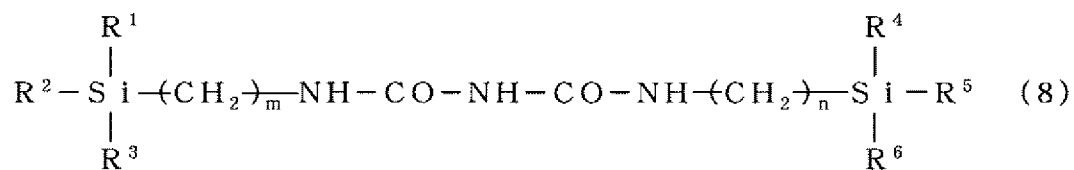
式中、 $R^1 \sim R^3$ は、上記化学式(1)で示したものと同様である。 $R^4 \sim R^6$ は、同一または異なってもよく、1～5のアルキル基である。炭素数1～5のアルキル基は、上記と同様である。 m は、2～18の整数であり、好ましくは2～8、特に好ましくは2～4の整数である。

[0052] [化31]



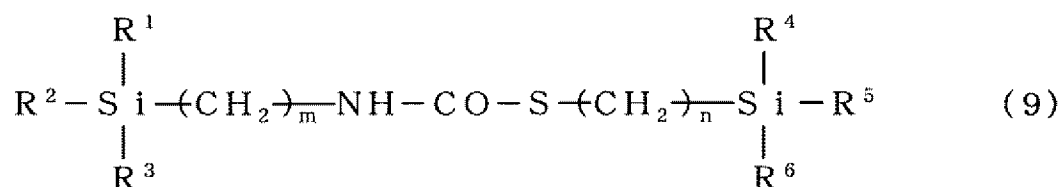
式中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^4 \sim R^6$ は、上記化学式(1)、(2)で示したものと同様である。 m は、上記と同様である。 n は、2～15の整数であり、好ましくは2～8、特に好ましくは2～4の整数である。

[0053] [化32]



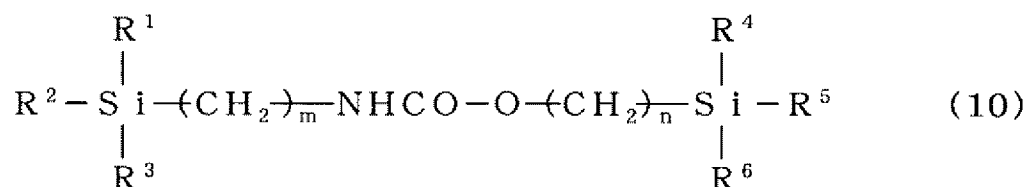
式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 m 、 n は、上記一般式（7）と同様である。

[0054] [化33]



式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 m 、 n は、上記一般式（7）と同様である。

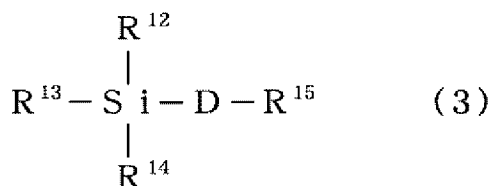
[0055] [化34]



式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ 、 m 、 n は、上記一般式（7）と同様である。

[0056] 本発明の感光性組成物における（B）シランカップリング剤としては、上記一般式（1）で表される化合物と、上記一般式（2）で表される化合物との反応物であるシラン化合物、好ましくは上記式（4）または（5）のシラン化合物、より好ましくは上記式（6）～（10）のシラン化合物を単独または2種以上組み合わせて使用することができ、さらに、それらシラン化合物に下記一般式（3）で表されるシラン化合物を少なくとも1種併用して（B）成分とすることが、さらなる密着性の改善効果、とりわけ低温処理での各種基板への密着性改善効果が効果的に得られることから好ましい。

[化35]



[式中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、同一または異なってもよく、ヒドロキシまたは炭素数1～5のアルコキシ基であり、 R^{15} は、無水カルボン酸基、 $-\text{CH} \text{R}^{16} (\text{CH}_2)_u \text{COOH}$ または $-\text{CH} (\text{COOH}) (\text{CH}_2)_u \text{R}^{16}$ （式中 R^{16} は、カルボン酸基またはカルボン酸エステル基であり、 u は0～3の整数である）であり、 D は、置換または非置換の炭素数2～10の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素数2～10の直鎖または分岐鎖の少なくとも1つの二重結合を有するアルキレン基である。]

[0057] 上記式(3)において、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、同一または異なっているとしてもよく、ヒドロキシまたは炭素数1～5のアルコキシ基である。

[0058] 上記式(3)において、炭素数1～5のアルコキシ基は、上記式(1)で示したものと同一であり、メトキシ基またはエトキシ基が好ましい。

[0059] 上記式(3)において、 R^{15} は、無水カルボン酸基、 $-\text{CH} \text{R}^{16} (\text{CH}_2)_u \text{COOH}$ または $-\text{CH} (\text{COOH}) (\text{CH}_2)_u \text{R}^{16}$ （式中 R^{16} は、カルボン酸基またはカルボン酸エステル基であり、 u は0～3、好ましくは0または1の整数である）であり、無水カルボン酸基が好ましい。

[0060] 上記式(3)における無水カルボン酸基を構成する無水カルボン酸としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水グルタル酸などが挙げられ、無水コハク酸が好ましい。

[0061] R^{16} のカルボン酸エステル基としては、特に限定されるものではないが、直鎖または分岐鎖の炭素数1～5のアルコールとのエステル基や、ポリエチレン鎖、ポリプロピレン鎖を有するエステル基などが挙げられ、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基などの反応基を有するものでもよい。

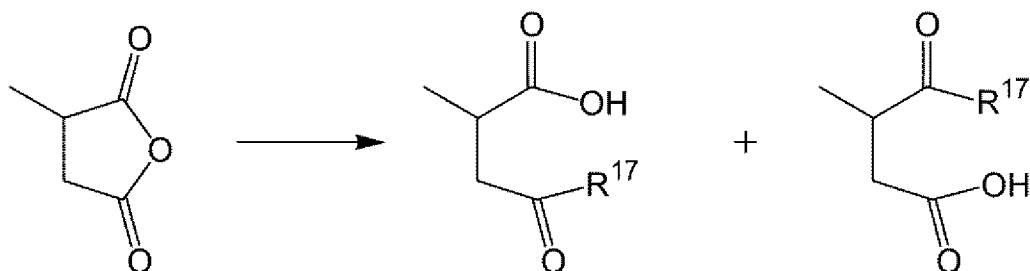
[0062] 上記式(3)において、Dは、置換または非置換の炭素数2～10の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素数2～10の直鎖または分岐鎖の少なくとも1つの二重結合を有するアルキレン基であり、アルキレン鎖の炭素数は、好ましくは2～5であり、2または3がより好ましい。例示としては、 $-(CH_2)_{2-7}-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-$ 、 $-CH_2-CH=CH-(CH_2)_{3-7}-$ などが挙げられる。これらの置換基としては、メチル基、エチル基、カルボキシル基などが挙げられる。

[0063] 一般式(3)の具体例としては、トリメトキシシリルプロピル無水コハク酸、トリエトキシシリルプロピル無水コハク酸、トリメトキシシリルブチル無水コハク酸、トリエトキシシリルブチル無水コハク酸、3-[6-(トリメトキシシリル)-2-ヘキセン-1-イル]無水コハク酸などのトリメトキシシリルヘキシニル無水コハク酸、2-メチル-3-(トリエトキシシリル)プロピル無水コハク酸、3-[10-(トリメトキシシリル)-2-デセン-1-イル]無水コハク酸、テトラヒドロ-2,5-ジオキソ- α -[2-(トリエトキシシリル)エチル]-3-フラン酢酸、3-トリメトキシシリルプロピル無水グルタル酸、3-トリエトキシシリルプロピル無水グルタル酸、およびこれらの加水分解物などがあげられ、トリメトキシシリルプロピル無水コハク酸が好ましい。

[0064] 一般式(3)の化合物が酸無水物基を有する場合、系内の水分等により開環し、カルボキシル基を生成する。以下に酸無水物基が無水コハク酸の場合のスキーム1を示すが、他の酸無水物基についても同様である。式中の、 R^{17} 基は、加水分解により生成したカルボキシル基由来の水酸基、あるいは加水分解によって反応系内に生成したアルコール、たとえば炭素数1～5のアルコール、とのアルコリシスにより生成したアルコキシ基を示す。このように開環した生成物も一般式(3)の化合物に包含され、反応による混合物をそのまま本発明のシランカップリング剤として使用することができる。

[化36]

スキーム 1



(式中、 R^{17} は、ヒドロキシル基または炭素数1～5のアルコキシ基を示し、炭素数1～5のアルコキシ基は、上記式(1)で示したものと同一である。

)

[0065] 本発明の感光性組成物において、(B)シランカップリング剤の含有量は特に限定されるものではないが、(A)アクリル樹脂100質量部に対して、好ましくは2質量部以上、より好ましくは5質量部以上であり、特に好ましくは8質量部以上であり、好ましくは50質量部以下、より好ましくは30質量部以下である。2質量部より少ないと、密着性の改善効果が十分に得られない傾向があり、50質量部より多いと、硬化性が低下する傾向があり、固まりにくくなる可能性がある。

[0066] ((C) 重合性化合物)

本発明の感光性組成物は、重合性化合物として、エチレン性不飽和結合を少なくとも2つ有する多官能重合性化合物(モノマーまたはオリゴマー)を少なくとも1種含む。このエチレン性不飽和結合を少なくとも2つ有する多官能重合性化合物としては、ラジカル重合可能なものであれば特に制限はなく、例えば、分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物、分子内にエチレン性不飽和結合を3つ以上有する化合物のいずれであってもよく、それらを複数組み合わせ使用することもできる。

[0067] 上記分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物として、具体的には、ビスフェノールA系ジ(メタ)アクリレート化合物、水添ビスフェノールA系ジ(メタ)アクリレート化合物、フルオレン骨格を有するジ(メタ)ア

クリレート、分子内にウレタン結合を有するジ（メタ）アクリレート化合物、ポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート化合物、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオ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）アクリレートなどの分子内に脂環式炭化水素基を有するジ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。

[0068] 分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物である2，2-ビス（4-（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパンは、BPE-500（新中村化学工業（株）製、商品名）またはFA-321M（日立化成工業（株）製、商品名）として、2，2-ビス（4-（メタクリロキシペンタデカエトキシ）フェニル）プロパンは、BPE-1300（新中村化学工業（株）製、商品名）として、2，2-ビス（4-（メタクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパンは、ビスコート#700（大阪有機化学工業（株）製、商品名）として、9，9-ビス〔4-（2-アクリロイルオキシエトキシ）フェニル〕フルオレンは、A-BP（新中村化学工業（株）製、商品名）として、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートは、A-DCP（新中村化学工業（株）製、商品名）またはカヤラッドR-684（日本化学（株）製、商品名）として、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレートはDCP（新中村化学工業（株）製、商品名）として商業的に入手可能である。

[0069] 上記分子内にエチレン性不飽和結合を2つ有する化合物は、1種単独または2種類以上を任意に組み合わせて使用される。

[0070] 前記分子内にエチレン性不飽和結合を3つ以上有する化合物としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート（オキシエチレン基の繰り返し総数が1～5のもの）、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EOおよびPO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタ

ンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）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、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、トリス（2-アクリルオキシエチル）イソシアヌレートなどのトリアクリルシアヌレート等が挙げられる。これらは単独で、または2種類以上を組み合わせる用いることができる。

[0071] 本発明の感光性組成物における（C）重合性化合物の含有量は特に制限されないが、（A）アクリル樹脂100質量部に対して、好ましくは10質量部以上、より好ましくは20質量部以上、特に好ましくは30質量部以上であり、好ましくは300質量部以下、より好ましくは200質量部以下、特に好ましくは150質量部以下である。この含有量が10質量部以上であると、十分な感度および解像度が得られる傾向があり、300質量部以下であるとフィルムの形成性が良好になる傾向があり、また良好な膜形状が得られ易くなる傾向がある。

[0072] （光重合開始剤）

光重合開始剤とは、各種の活性光線、例えば紫外線等により活性化され、重合を開始する化合物である。特に限定されるものではないが、例えば、以下のものを用いることができる。すなわち、2-メチルー4'-メチルチオ-2-モルホリノプロピオフェノン（イルガキュア907：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、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）-ブタノン-1（イルガキュア369：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、1-〔4-（フェニルチオ）-2-（O-ベンゾイルオキシム）〕（イルガキュアOXE-01：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、1-〔9-エチルー6-（2-メチルベンゾイル）-9H-カルバゾール-3-イル〕-1-（O-アセチルオキシム）（イルガキュアOXE-02：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）などを用いることができる。

[0073] 他の光重合開始剤としては、キノン類、例えば、2-エチルアントラキノ

ン、2-tert-ブチルアントラキノン、芳香族ケトン類、例えば、ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、例えば、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、アクリジン化合物、例えば、9-フェニルアクリジン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジエチルケタール、2,4-トリクロロメチル-(4"-メトキシフェニル)-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(4'-メトキシナフチル)-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(ピペロニル)-6-トリアジン、2,4-トリクロロメチル-(4'-メトキシスチリル)-6-トリアジン等のトリアジン類、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、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、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)-ブタノン-1、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、1,2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]等がある。

[0074] また、例えば、チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン等のチオキサントン類と、三級アミン化合物、例えば、ジメチルアミノ安息香酸アルキルエステル化合物との組み合わせもある。また、オキシムエステル類、例えば、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-O-ベンゾイルオキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシムがある。

[0075] これらの光重合開始剤は、2種以上を併用して用いることができる。特に、2-メチル-4'-メチルチオ-2-モルホリノプロピオフェノン（イルガキュア907：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、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)-ブタノン-1（イルガキュア369：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]（イルガキュアOX

E-01：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）、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〕-1-（O-アセチルオキシム）（イルガキュアOXE-02：チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製）を単独または他の光重合開始剤と併用することが特に好ましい。

[0076] 本発明の感光性組成物中に含有される光重合開始剤の割合は、（A）アクリル樹脂100質量部に対して、好ましくは2質量部以上、より好ましくは3質量部以上であり、好ましくは40質量部以下、より好ましくは30質量部以下、特に好ましくは20質量部以下である。この含有量が2質量部未満であると十分な感度を得にくい傾向がある。また、この割合が40質量部を超えると、露光時にフォトマスクを通した光の回折によるかぶりが発生しやすくなる傾向があり、その結果として解像性が悪化する可能性がある。

[0077] （その他の添加物）

本発明の感光性組成物は、各種の添加剤をさらに含むことができる。添加剤としては、染料、光発色剤、熱発色防止剤、可塑剤、水素供与体、発色剤、顔料、充填剤、消泡剤、難燃剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料、イメージング剤、熱架橋剤などを挙げることができる。

[0078] （溶剤）

本発明の感光性組成物は、必要に応じて溶剤を含むことができる。溶剤としては特に制限されず、通常用いられる溶剤から適宜選択することができる。具体的には例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のグリコールアセテート類、トルエン等の炭化水素類、N，N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテル2-アセテート、メトキシプロピオン酸メチル等のエーテルアセテート類、シクロヘキサンノンなどの環状ケトン類などを挙げることができる。

[0079] これらの溶剤は、単独でまたは２種類以上を組み合わせた混合溶剤として使用される。溶剤の含有量は目的に応じて適宜選択されるが、例えば固形分として３０～６０質量％程度の溶液とすることができる。なお、固形分は感光性組成物の不揮発性成分の総量である。

[0080] 本発明の感光性組成物は、例えば支持フィルム、ＩＴＯや金属配線などの処理基材、金属板、ガラスなどの基材の表面に塗布し、硬化させることにより、硬化膜を形成させることができる。もちろん、フォトリソグラフィなどを用いて、露光－現像によりパターン形成することも一般的な方法として可能である。

[0081] 支持フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、およびポリエステル等の耐熱性および耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。金属板としては、例えば、銀、アルミニウム、モリブデン、銅、銅系合金、ニッケル、クロム、鉄、ステンレス等の鉄系合金などが挙げられる。

[0082] 本発明の感光性組成物は、上述したように、通常基材に塗布し、必要に応じてプリベークを行い乾燥させ、露光して硬化、場合によってはパターン形成し、必要に応じて現像し、ポストベークにより硬化を完成させ基材上により密着させた硬化膜を形成することができる。このような膜形成過程では、従来基材への密着に際し、ポストベークを通常２００℃以上で行う必要があり、２００℃未満では、例えば基盤目剥離試験においては、基材からの剥離が観察されるなど、基材との密着性が十分でない結果となっていた。しかし、本発明の感光性組成物は、ポストベークを１８０℃以下、たとえば１５０℃以下でもおこなうことができ、１２０℃以上であれば、十分に基材との密着性が得られるものである。

[0083] 例えば、基材に耐熱性の低い重合体フィルムを使用する場合や、オンセルにて膜形成処理を行う場合には、１８０℃以下でポストベークを行うことが好ましく、１５０℃以下がより好ましい。

[0084] 形成される硬化膜の厚みは、その用途により異なるが、乾燥後の厚みで０

． 1 μm～100 μm程度であることが好ましい。硬化膜の支持体に対向する面とは反対側の面（表面）は保護フィルムで被覆されていてもよい。保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどが挙げられる。

実施例

[0085] 以下、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

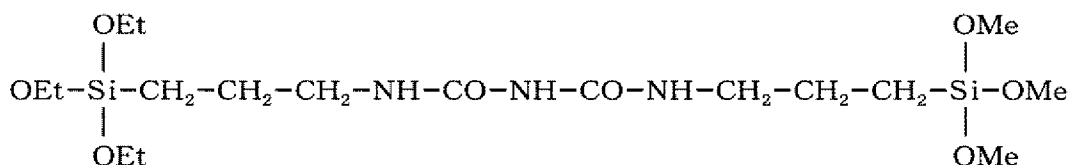
[0086] 合成例 1：シラン化合物 B-1 の合成

攪拌装置、還流冷却管、滴下ロート、温度計を備えた反応容器に、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（KBM9007、信越化学工業（株）製）100質量部とN-メチルピロリドン（NMP）485質量部を入れた混合液に、ウレイドプロピルトリメトキシシラン（T1915、東京化成工業（株）製）108質量部を攪拌しながら滴下した。その後、混合液を65℃に上昇させて、この温度を保ちながら、2日間反応させた。反応の完了は、IRを用いて、イソシアネートピークの消滅を確認した。

得られた溶液の固形分濃度は、30.0質量%であった。

[0087] 上記反応により、下記式で表される化合物 B-1 が得られた。図1は、合成例1の反応の完了を確認したIRのチャート図である。これにより、イソシアネート基が消滅したことを確認した。図2は、合成例1の反応物のNMRのチャート図である。

[化37]



[0088] 合成例 2：シラン化合物 B-2 の合成

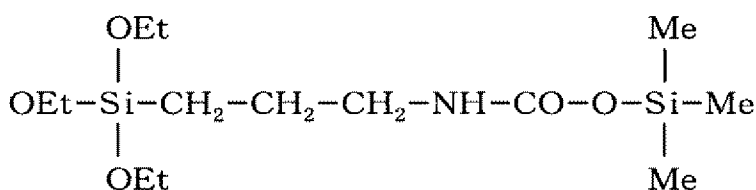
攪拌装置、還流冷却管、滴下ロート、温度計を備えた反応容器に、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（KBM9007、信越化学工業（株）製）100質量部とN-メチルピロリドン（NMP）336質量部を入れ

た混合液に、トリメチルシラノール（LS-310、信越化学工業（株）製）44質量部を攪拌しながら滴下した。その後、混合液を65℃に上昇させて、この温度を保ちながら、2時間反応させた。反応の完了は、IRを用いて、イソシアネートピークの消滅を確認した。

得られた溶液の固形分濃度は、30質量%であった。

[0089] 上記反応により、下記式で表される化合物B-2が得られた。

[化38]



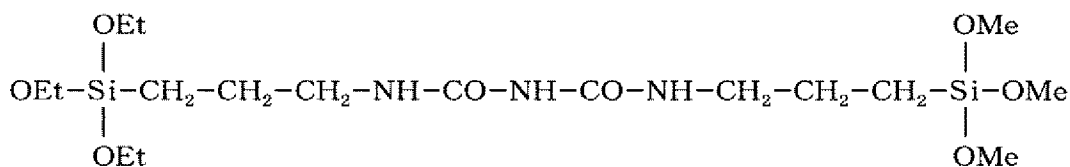
[0090] 合成例3：シラン化合物B-3の合成

攪拌装置、還流冷却管、滴下ロート、温度計を備えた反応容器に、イソシアネートプロピルトリエトキシシラン（KBM9007、信越化学工業（株）製）100質量部とN-メチルピロリドン（NMP）445質量部を入れた混合液に、ウレイドプロピルトリメトキシシラン（T1915、東京化学工業（株）製）91質量部を攪拌しながら滴下した。その後、混合液を65℃に上昇させて、この温度を保ちながら、2日間反応させた。反応の完了は、IRを用いて、イソシアネートピークの消滅を確認した。

得られた溶液の固形分濃度は、30質量%であった。

[0091] 上記反応により、下記式で表される化合物B-3が得られた。

[化39]



[0092] 合成例4：アクリル樹脂A-1の合成

攪拌装置、還流冷却管、窒素吹き込み管、温度計を備えた反応容器に、メタクリル酸アダマンチル（ADMA）（アダマンテートM-104、出光興

産（株）製）30質量部、グリシジルメタクリレート50質量部、メタクリル酸20質量部、シクロヘキサノン300質量部を仕込み、窒素を吹き込みながら溶解させた。65℃まで加熱した後、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）（ADVN）5質量部を加え、8時間65℃に保ち、重合させた。得られた共重合体（アクリル樹脂A-1）はゲルパーミュエーションクロマトグラフィーにて測定したところ、重量平均分子量がポリスチレン換算で12,000、その固形分酸価は82であった。

[0093] 合成例5：アクリル樹脂A-2の合成

グリシジルメタクリレートを3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート（サイクロマーM-100、（株）ダイセル製）に変更した以外は、合成例4と同様にして共重合体（アクリル樹脂A-2）を得た。得られたアクリル樹脂A-2のゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによる重合平均分子量は、ポリスチレン換算で12,000、固形分酸価は80であった。

[0094] 合成例6：アクリル樹脂A-3の合成

ADMAをジシクロペンタニルメタクリレート（FA-513M、日立化成工業（株）製）に変更した以外は、合成例4と同様にして共重合体（アクリル樹脂A-3）を得た。得られたアクリル樹脂A-3のゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによる重合平均分子量は、ポリスチレン換算で10,000、固形分酸価は83であった。

[0095] 合成例7：アクリル樹脂A-4の合成

ADMAをFA-513Mに変更し、グリシジルメタクリレートを40質量部に変更し、2-ヒドロキシエチルメタクリレート10質量部を追加した以外は、合成例4と同様にして共重合体（アクリル樹脂A-4）を得た。得られたアクリル樹脂A-4のゲルパーミュエーションクロマトグラフィーによる重合平均分子量は、ポリスチレン換算で12,000、固形分酸価は81であった。

[0096] 実施例1～9ならびに比較例1

表 1 に記載した組成で、溶剤としてシクロヘキサノンを用い、アクリル樹脂、シランカップリング剤、重合性化合物、光重合開始剤、表面調整剤を混合し、感光性組成物を得た。

[0097] 使用した各成分の詳細はつぎのとおりである。

< (A) アクリル樹脂 >

- ・ A-1 ~ A-4 は、それぞれ合成例 4 ~ 7 にて得られたものである。

< (B) シランカップリング剤 >

- ・ B-1 : 合成例 1 で得られた化合物
- ・ B-4 : トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物 (商品名 : X-12967C、信越化学工業 (株) 製)

< (C) 重合性化合物 >

- ・ DPHA : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (商品名 : アロニクス M-402、東亜合成 (株) 製)
- ・ V#700 : ビスコート #700 (大阪有機化学工業 (株) 製、商品名)
- ・ V#802 : ビスコート #802 (大阪有機化学工業 (株) 製、商品名)
- ・ A9300 : A9300 (新中村化学工業 (株) 製、商品名) : エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート

< 光重合開始剤 >

- ・ OXE-01 : 1- [4- (フェニルチオ) -2- (O-ベンゾイルオキシム)] (イルガキュア OXE-01 : チバ・スペシャルティ・ケミカルズ 製)

< 表面調整剤 >

- ・ FZ-2122 (東レ・ダウコーニング社製、商品名) : シリコーンオイル
- ・ KF-351A (信越化学工業 (株) 製、商品名) : 変性シリコーンオイル

[0098]

[表1]

表 1

質量部	実施例								比較例
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
(A) アクリル樹脂 A-1 A-2 A-3 A-4	100	100	100	100	100	100	100	100	100
(B) シランカップリング剤 B-1 B-4	2 3	3 5	8	3 5	3 5	3 5	8	3 5	3 5
(C) 重合性化合物 DPHA V#700 V#802 A9300	70	70	35 35	35 35	35 35	35 35	35 35	35 35	35 35
光重合開始剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4
表面調整剤 S-1 S-2	0.1 0.05	0.1 0.05	0.1 0.05	0.1 0.05	0.1 0.05	0.1 0.05	0.1 0.05	0.1 0.05	0.1 0.05

[0099] 実施例10～18および比較例2

実施例10～18および比較例2として、各基板上に実施例1～9および比較例1の感光性組成物をそれぞれスピコートにより、仕上がり膜厚がお

およそ $2\mu\text{m}$ となるように塗布し、これをホットプレート上で 90°C 、120秒間プリベークした。この試験基板を紫外線で全面露光した。露光量は $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 程度とした。つぎに、0.1質量%の水酸化カリウム水溶液の現像液を用い、60秒間現像した。さらに、ホットプレート上で 150°C 、30分間ポストベークを行い基板上に密着した硬化膜を得た。得られた硬化膜の硬度はいずれも鉛筆硬度がH～3Hで良好であった。

[0100] 試験例 1

上記実施例10～18および比較例2で得られた硬化膜が密着した基板を試験基板として、透明性、基板密着性および高温高湿密着性を測定した。透明性、基板密着性および高温高湿密着性は、以下の条件で測定した。

[0101] (a) 透明性の評価

得られた被膜の $380\sim780\text{nm}$ の透過率を紫外線可視分光光度計（V-660、日本分光（株）製）を用いて測定した。透明性の評価は以下のよう

○：透過率98%以上

△：透過率95～97%

×：透過率94%以下

結果を表2に示す。

[0102] (b) 基板密着性の評価

基板密着性の評価試験は、JIS K5600-5-6に準じて行なった。具体的には、得られた基板の塗膜表面に1mm間隔で碁盤目にカッターで切れ目を入れ、この面にセロハンテープを貼り、爪で強くこすって密着させた後、一気にセロハンテープを剥がし顕微鏡で密着性を観察した。密着性の評価は以下のように判定した。

◎：テープ剥がれ無し（密着率100%）。

○：ごく一部にテープ剥がれ有り（密着率90～99%）

△：部分的にテープ剥がれ有り（密着率30～89%）。

×：大部分にテープ剥がれ有り（密着率0～29%）。

結果を表 2 に示す。

[0103] (c) 高温高湿密着性の評価（プレッシャー・クッカー（PCT）試験）

得られた試験基板を硬化膜面が上を向くようにプレッシャー・クッカー試験機に入れ、2 a t m、120℃を30分間保持した。その後、前記（b）基板密着性の評価と同様に、J I S K 5 6 0 0－5－6 に準じて基板密着性試験を行なった。

◎：テープ剥がれ無し（密着率100％）。

○：ごく一部にテープ剥がれ有り（密着率90～99％）

△：部分的にテープ剥がれ有り（密着率30～89％）。

×：大部分にテープ剥がれ有り（密着率0～29％）。

結果を表 2 に示す。

[0104]

[表2]

	実施例									比較例
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2
透過率	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
400nm										
基板密着性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
SG	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
ITO	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
MAM	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
高温高湿密着性	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	×
SG	○	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
ITO	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
MAM	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0105] 試験した実施例および比較例ではすべてにおいて透明性の高い硬化膜が得られ、基板に対する密着性も良好なものであった。一方、高温高湿処理後の密着性については、実施例では各種基材に対して十分な密着性が得られたが

、比較例 2 ではガラス基板に対して非常に不良な結果となった。これにより、本発明の感光性組成物は、基材に対して膜形成処理が低温で行われる場合であっても、高温高湿処理後の種々の基材に対する十分な密着性が得られるが、シランカップリング剤として本願発明において必須のものをを用いない場合、高温高湿処理後の基材に対する十分な密着性が得られないことがわかる。

[0106] 試験例 2

実施例 10～18 および比較例 2 で得られた硬化膜が密着した基板を試験基板として、耐薬試験後の密着性を評価した。5.0% KOH 水溶液 (KOH)、30% 有機アミン溶液 (有機アミン)、ならびにリン酸および硝酸の混合液 (酸液) を薬品溶液として使用し、この薬品溶液に試験基板を KOH については 45℃ で 3 分間、有機アミンについては 75℃ で 3 分間、酸液については 40℃ で 100 秒間浸漬した後、処理後の基板を顕微鏡で観察して、膜剥がれなどを観察した。耐薬試験後の密着性の評価は以下のように判定した。

◎：剥がれ無し (密着率 100%)。

○：ごく一部に剥がれ有り (密着率 90～99%)

△：部分的に剥がれ有り (密着率 30～89%)。

×：大部分に剥がれ有り (密着率 0～29%)。

結果を表 3 に示す。

[0107]

[表3]

	実施例									比較例
	10	11	12	13	14	15	16	17	18	2
KOH処理後 SG ITO MAM	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎
有機アミン処理後 SG ITO MAM	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ○ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ×
酸液処理後 SG ITO MAM	◎ ○ ○	◎ ○ ◎	◎ ○ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ○ ◎	◎ ◎ ◎	◎ ◎ ◎	◎ × ◎

[0108] 表3から、実施例10～18の本願発明の感光性組成物は、比較例2と比べて耐薬試験後の密着性が各種基板についていずれも良好であった。また、単独のシラン化合物を用いた実施例12よりも、シラン化合物を併用した実

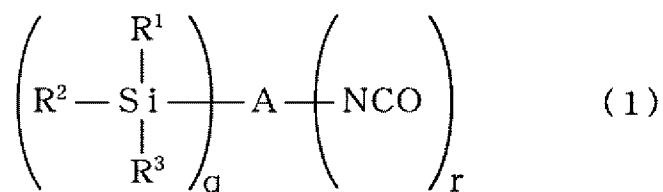
施例 13 では、有機アミン処理後の ITO および酸液処理後の ITO について基板密着性がさらに改善された。

[0109] これらの結果から、本願発明の感光性組成物は、耐薬試験後の密着性にも非常に優れていることがわかる。また、実施例 12 と比較して、実施例 13 では、(B) 成分のシランカップリング剤として、一般式 (1) で表されるイソシアネートを有するケイ素化合物と、下記一般式 (2) で表されるケイ素化合物との反応物であるシラン化合物に、一般式 (3) で表されるシラン化合物を併用することにより、ITO への基板密着性がより改善されることがわかる。

請求の範囲

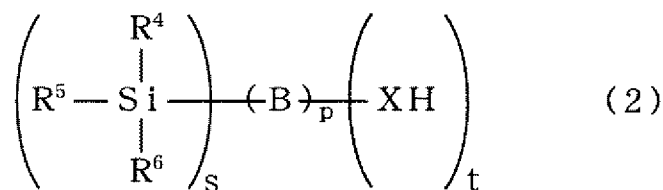
[請求項1] (A) アクリル樹脂、(B) シランカップリング剤、および(C) 重合性化合物を含む感光性組成物であって、前記(B) シランカップリング剤が、下記一般式(1)で表されるイソシアネートを有するケイ素化合物と、下記一般式(2)で表されるケイ素化合物との反応物であるシラン化合物である感光性組成物。

[化1]



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、同一または異なってもよく、全部または少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基であり、他は炭素数1～5のアルキル基である。Aは、置換または非置換の炭素数2～18の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価または3価の連結基を含んでいてもよい。qは、1～3の整数である。rは、1～3の整数である。)

[化2]



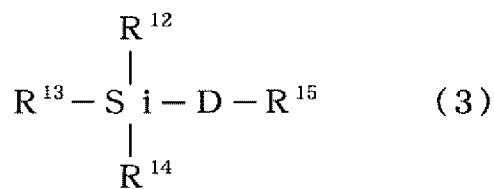
(式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^6$ は、同一または異なってもよく、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数1～5のアルキル基である。Bは、置換または非置換の炭素数2～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価の連結基を含んでいてもよい。pは、0または1の整数である。Xは、O、NH、NH-CO-NH、Sである。sは、1～3の整数である。tは、1～3の整数である。ただし、 $p=0$ の場合は

、 $s = 1$ 、 $t = 1$ である。）

[請求項2] 前記（A）アクリル樹脂が、脂環式単位、エポキシ単位および多官能単位を有する請求項1記載の感光性組成物。

[請求項3] （B）シランカップリング剤が、さらに下記一般式（3）で表されるシラン化合物を含む請求項1または2のいずれか1項に記載の感光性組成物。

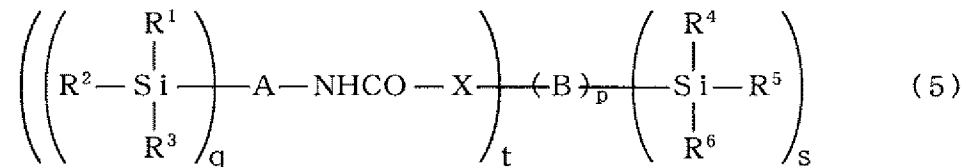
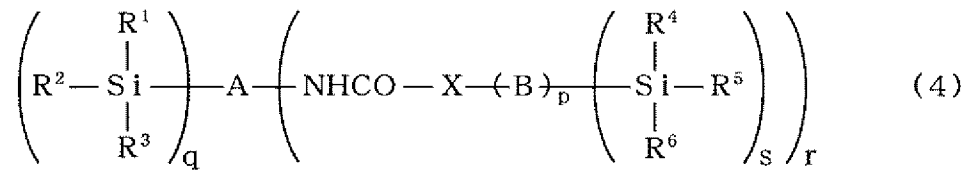
[化3]



[式中、 $\text{R}^{12} \sim \text{R}^{14}$ は、同一または異なってもよく、ヒドロキシまたは炭素数1～5のアルコキシ基であり、 R^{15} は、無水カルボン酸基、 $-\text{CHR}^{16}(\text{CH}_2)_u\text{COOH}$ または $-\text{CH}(\text{COOH})(\text{CH}_2)_u\text{R}^{16}$ （式中 R^{16} は、カルボン酸基またはカルボン酸エステル基であり、 u は0～3の整数である）であり、 D は、置換または非置換の炭素数2～10の直鎖または分岐鎖のアルキレン基、または置換または非置換の炭素数2～10の直鎖または分岐鎖の少なくとも1つの二重結合を有するアルキレン基である。]

[請求項4] 前記一般式（1）で表される化合物と、前記一般式（2）で表される化合物との反応物であるシラン化合物が、下記式（4）または（5）で表される化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性組成物。

[化4]



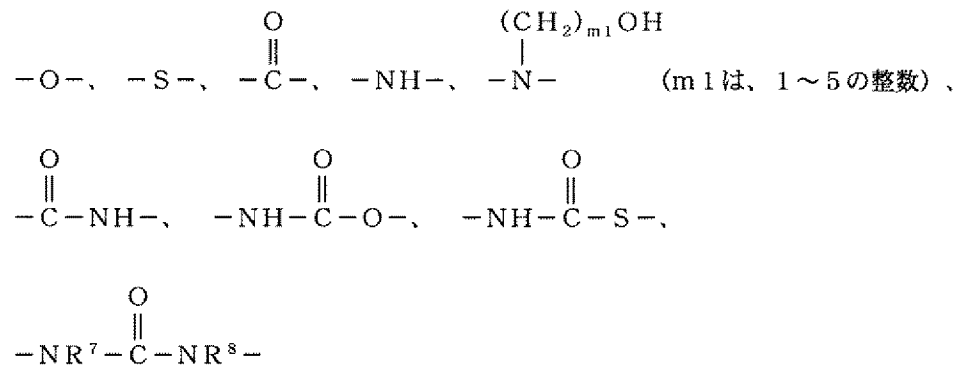
(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、同一または異なってもよく、全部または少なくとも1つは炭素数1～5のアルコキシ基であり、他は炭素数1～5のアルキル基である。 $R^4 \sim R^6$ は、同一または異なってもよく、炭素数1～5のアルコキシ基または炭素数1～5のアルキル基である。 A は、置換または非置換の炭素数2～18の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価または3価の連結基を含んでいてもよい。 B は、置換または非置換の炭素数2～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基であり、2価の連結基を含んでいてもよい。 X は、 O 、 NH 、 $NH-CO-NH$ または S である。 p は、0または1の整数である。 q は、1～3の整数である。 r は、1～3の整数である。 s は、1～3の整数である。 t は、1～3の整数である。)

[請求項5]

前記Aで表される、連結基を有する炭素数2～18の直鎖または分岐鎖のアルキレン基において、2価または3価の連結基は、下記式[A1]からなる群より選択される少なくとも1個であり、
前記Bで表される、連結基を有する炭素数2～15の直鎖または分岐鎖のアルキレン基において、2価の連結基は、下記式[B1]からなる群より選択される少なくとも1個である請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性組成物。

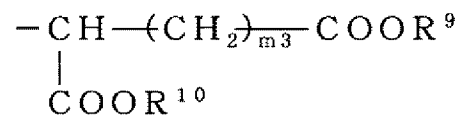
[化5]

[A1]



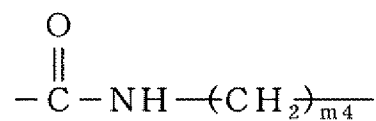
[R⁷、R⁸は、同一または異なってもよい、水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 6 ～ 12 のアリール基、-CH=、

[化6]



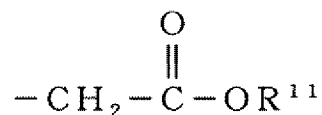
(R⁹、R¹⁰は、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、m3 は、1 ～ 5 の整数)

[化7]



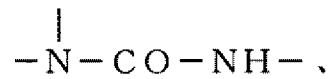
(m4 は、1 ～ 5 の整数)、

[化8]



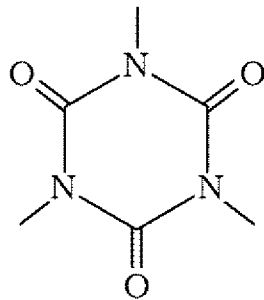
(R¹¹は、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基)、または、置換基を有していてもよい炭素数 3 ～ 6 のシクロアルカンで表される、1 価または 2 価の基である。R⁷または R⁸のいずれか一方が 2 価の基である場合、他方は、水素原子または 1 価の基である。]、

[化9]



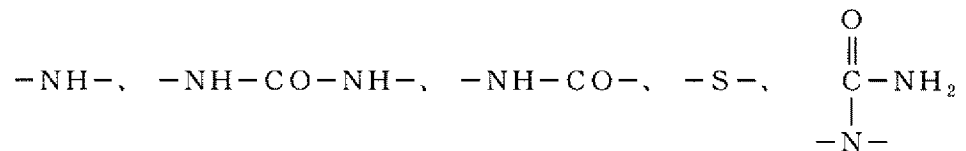
結合手を少なくとも2ヶ所有する、置換または非置換の炭素数3～6のシクロアルカン、

[化10]



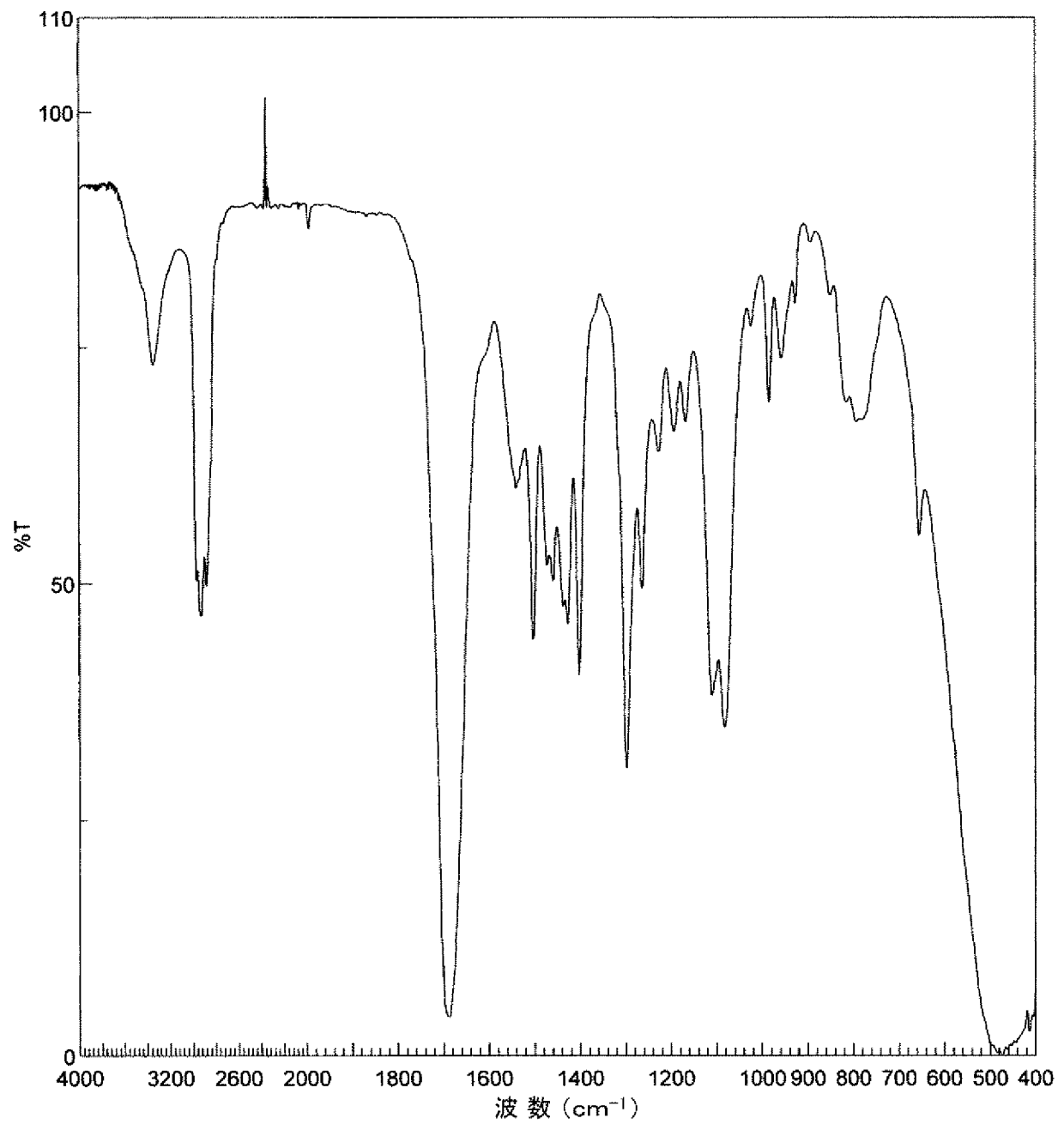
[化11]

[B1]

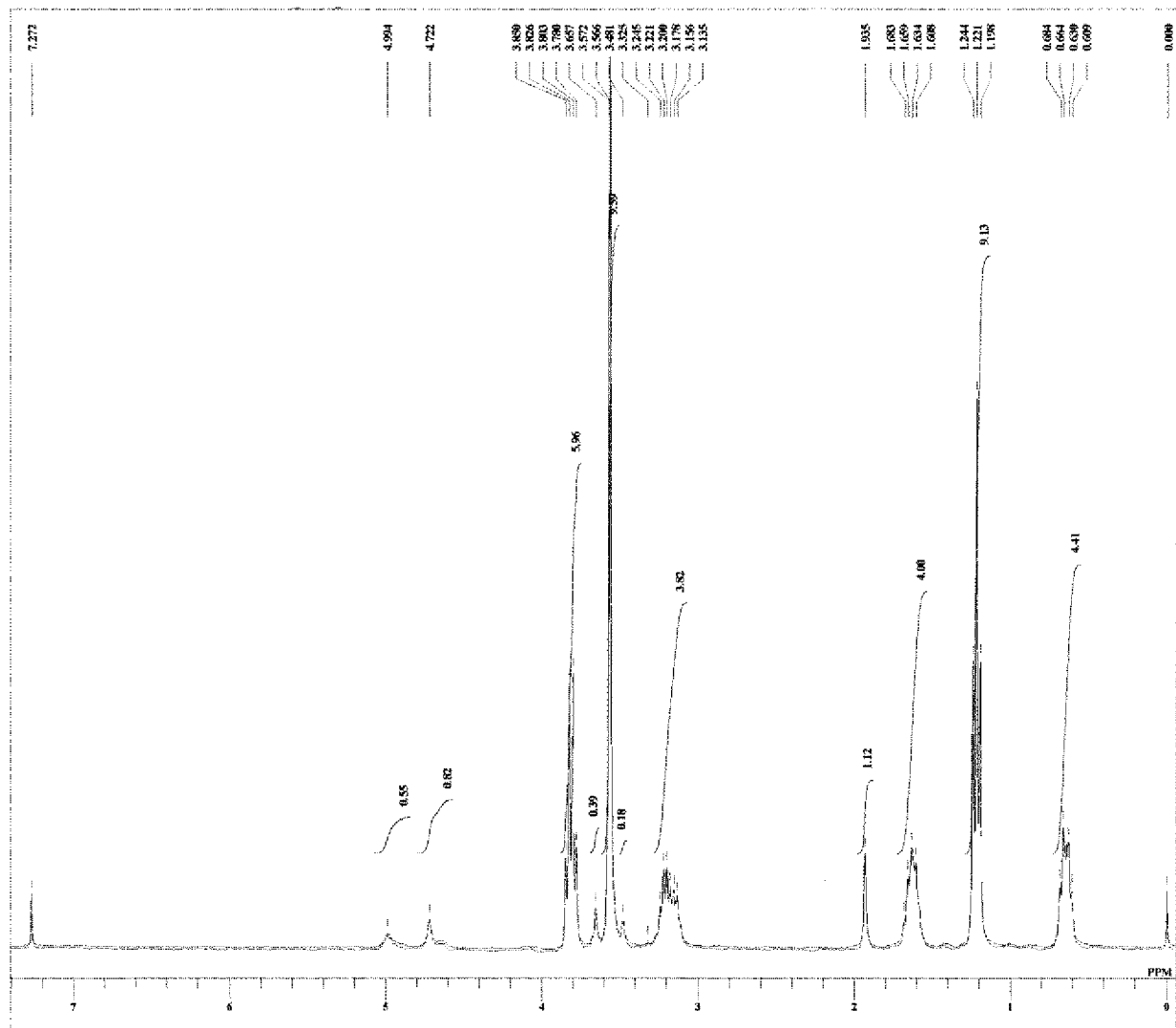


[請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性組成物を硬化させてなる硬化膜。

[図1]



[2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/067632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/075(2006.01)i, C08K5/5455(2006.01)i, C08L63/00(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)

G03F7/004-7/18

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2014/104195 A1 (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 03 July 2014 (03.07.2014), claims & TW 201441239 A	1, 4-6
A	WO 2011/114995 A1 (Toray Industries, Inc.), 22 September 2011 (22.09.2011), claims & JP 5459315 B & CN 102803274 A & SG 184100 A & KR 10-2013-0061124 A & TW 201142504 A	1-6
A	JP 2002-179688 A (Asahi Kasei Corp.), 26 June 2002 (26.06.2002), claims; paragraphs [0001] to [0006] (Family: none)	1-6

☒ 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
31 July 2015 (31.07.15)

Date of mailing of the international search report
11 August 2015 (11.08.15)

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/JP2015/067632

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 2004-010697 A (Asahi Kasei Corp.), 15 January 2004 (15.01.2004), claims; paragraphs [0001] to [0005] (Family: none)	1-6
A	JP 2002-212192 A (Asahi Kasei Corp.), 31 July 2002 (31.07.2002), claims; paragraphs [0001] to [0008] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/075(2006.01)i, C08K5/5455(2006.01)i, C08L63/00(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. G03F7/004-7/18

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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）

CAplus/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
P, X	WO 2014/104195 A1（大阪有機化学工業株式会社）2014.07.03, 請求の範囲 & TW 201441239 A	1, 4-6
A	WO 2011/114995 A1（東レ株式会社）2011.09.22, 請求の範囲 & JP 5459315 B & CN 102803274 A & SG 184100 A & KR 10-2013-0061124 A & TW 201142504 A	1-6
A	JP 2002-179688 A（旭化成株式会社）2002.06.26, 特許請求の範囲, [0001] ~ [0006]（ファミリーなし）	1-6

☒ 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

3 1 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 2 0 1 5

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

2 H

4 0 0 6

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

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 2004-010697 A (旭化成株式会社) 2004. 01. 15, 特許請求の範囲, [0 0 0 1] ~ [0 0 0 5] (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2002-212192 A (旭化成株式会社) 2002. 07. 31, 特許請求の範囲, [0 0 0 1] ~ [0 0 0 8] (ファミリーなし)	1-6