

明 細 書

発明の名称：

透明樹脂層形成用組成物、透明樹脂層、固体撮像素子およびオプトエレクトロニクスデバイス

技術分野

[0001] 本発明は、透明樹脂層形成用組成物、透明樹脂層、固体撮像素子およびオプトエレクトロニクスデバイスに関する。

背景技術

[0002] イメージセンサ（CCD、CMOS等）に用いられるカラーフィルタでは、感度を上げる目的で複数色のカラーフィルタの1色を白（透明）にする場合がある。

例えば、特許文献1では、白（透明）画素の形成が可能な感光性樹脂組成物が開示されている。より具体的には、低い露光量（特に $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 未満）でパターン形成された際も、解像性に優れ、かつ後工程のポストベークでもパターン矩形性の劣化が抑制される感光性樹脂組成物が開示されている。

また、透明樹脂組成物はオプトエレクトロニクスデバイスの製造にも重要な役割を果たす（特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2010-078729号公報
特許文献2：特表2007-524243号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 一方、近年、イメージセンサやオプトエレクトロニクスデバイスに使用される透明樹脂層としてはより厚みのあるもの（ $25\text{ }\mu\text{m}$ 程度）が好まれている。

る。一方、透明樹脂層が厚い場合であっても、厚膜形成後の加熱処理の際に着色の発生が抑制されることが求められる。

本発明者らが特許文献1に記載のオキシム系光重合開始剤を含む感光性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィー法によるパターニングが可能な厚い透明樹脂層を形成した。この厚い透明樹脂層について、その特性評価を行ったところ、厚膜形成後の加熱処理の際に透明樹脂層の着色の発生が知見され、さらなる改良が必要であることが確認された。

また、特許文献1に記載されるような感光性樹脂組成物を用いて厚膜を製作し、そのパターニング性能についても、必ずしも昨今要求されるレベルを満たしておらず、さらなる改良が必要であった。

[0005] 本発明は、上記実情に鑑みて、フォトリソグラフィー法によるパターニング性能に優れ、加熱処理の際に着色の発生が抑制された、厚い透明樹脂層を形成可能な透明樹脂層形成用組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、この透明樹脂層形成用組成物より得られる透明樹脂層、並びに、この透明樹脂層を備える固体撮像素子およびオプトエレクトロニクスデバイスを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、従来技術の問題点について鋭意検討した結果、所定の重合開始剤を使用することにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

(1) 波長365nmにおけるモル吸光係数(ϵ)が $1000\text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下である重合開始剤と、重合性化合物と、重合体と、溶剤とを含む、透明樹脂層形成用組成物。

(2) 重合開始剤がアミノ基を含まない、(1)に記載の透明樹脂層形成用組成物。

(3) 重合開始剤が、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物およびホスフィン系化合物からなる群から選択される少なくとも1つを含む、(1)ま

たは（２）に記載の透明樹脂層形成用組成物。

（４） 重合開始剤が、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物およびホスフィン系化合物の両方を含む、（１）～（３）のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

（５） ホスフィン系化合物が、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物 100 質量部に対して、5～30 質量部含まれる、（４）に記載の透明樹脂層形成用組成物。

（６） 重合体として、後述する一般式（ＥＤ）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を含む、（１）～（５）のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

（７） 重合性化合物として、少なくとも酸基を有し、かつ、２官能以上の（メタ）アクリレート化合物を含む、（１）～（６）のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

（８） アセトフェノン系化合物が、後述する式（１）で表される化合物を含む、（３）～（７）のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

（９） ホスフィン系化合物が、アシルホスフィンオキサイドを含む、（３）～（８）のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

（１０） ホスフィン系化合物が、後述する式（２）で表される化合物および後述する式（３）で表される化合物からなる群から選択される化合物を含む、（３）～（９）のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

（１１） 重合開始剤が、２-ヒドロキシー-２-メチル-１-フェニルプロパン-１-オン、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、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サイド、１-ヒドロキシーシクロヘキシル-フェニル-ケトン、および、ジフェニル（２，４，６-トリメチルベンゾイル）-ホスフィンオキサイドからなる群から選択される少なくとも一つを含む、（４）～（１０）のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

(12) 紫外線吸収剤、密着改良剤、重合禁止剤および界面活性剤からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含む、(1)～(11)のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

(13) 溶媒の含有量が、透明樹脂層形成用組成物全質量に対して、0～45質量%である、(1)～(12)のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物。

組成物。

(14) (1)～(13)のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物を硬化してなる透明樹脂層。

(15) (1)～(13)のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物を硬化してなる透明樹脂層を有する固体撮像素子。

(16) (1)～(13)のいずれかに記載の透明樹脂層形成用組成物を硬化してなる透明樹脂層を有するオプトエレクトロニクスデバイス。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、フォトリソグラフィ法によるパターンニング性能に優れ、加熱処理の際に着色の発生が抑制された、厚い透明樹脂層を形成可能な透明樹脂層形成用組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、この透明樹脂層形成用組成物より得られる透明樹脂層、並びに、この透明樹脂層を備える固体撮像素子およびオプトエレクトロニクスデバイスを提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の透明樹脂層を用いたオプトエレクトロニクスデバイスの一態様を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に、本発明の透明樹脂層形成用組成物、透明樹脂層、固体撮像素子、およびオプトエレクトロニクスデバイスの好適態様について詳述する。

本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

なお、本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換

を記していない表記は置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

[0010] 以下では、まず、透明樹脂層形成用組成物（以後、単に「組成物」と称する場合もある）に含まれる各成分の各種成分（重合開始剤、重合性化合物および重合体など）について詳述し、その後、透明樹脂層および固体撮像素子について詳述する。

[0011] （重合開始剤）

透明樹脂層形成用組成物には、波長 365 nm におけるモル吸光係数 (ϵ) が $1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下である重合開始剤が含まれる。この重合開始剤であれば、吸収端がより短波長側にあり、透明樹脂層形成用組成物より形成される塗膜が厚い場合でも、透過率の低減が抑制される。

重合開始剤の波長 365 nm におけるモル吸光係数 (ϵ) は $1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下であり、透明性を確保できる点で、 $950 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下が好ましく、 $900 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下がより好ましい。下限は特に制限されないが、通常、 $5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の場合が多い。

波長 365 nm におけるモル吸光係数 (ϵ) が $1000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ 超の場合、吸収端が可視域まで達し、着色の原因となる。

なお、モル吸光係数 (ϵ) の測定方法は、重合開始剤を溶媒（特に、アセトニトリルが好ましい）に溶解させ、Agilent Technologies 社製 UV-Vis-NIR スペクトルメーター (Cary 5000) を用いて波長 365 nm における吸光度を測定し、(式) $A = \epsilon L c$ (A は吸光度、 ϵ はモル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)、 c は測定物の溶液中の濃度 (mol/L)、 L は光路長 (cm) を意図する) より求められる。

[0012] 重合開始剤の具体例としては、例えば、ハロゲン化炭化水素誘導体（例えば、トリアジン骨格を有するもの、オキサジアゾール骨格を有するもの、など）、アシルホスフィン化合物を含むホスフィン系化合物、ヘキサアリール

ビイミダゾール、ケトオキシムエーテル等のオキシム化合物、有機過酸化物、チオ化合物、アセトフェノン類などのケトン化合物、芳香族オニウム塩、アミノアセトフェノン化合物、ヒドロキシアセトフェノン、ケタール化合物、ベンゾイン化合物、アクリジン化合物、アゾ化合物、クマリン化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ酸化合物、ジスルホンサン化合物、アルキルアミノ化合物などが挙げられる。

なかでも、露光や熱による黄変が発生しにくく、透明樹脂層の透過率の低減が抑制される点で、重合開始剤として、アミノ基を含まない重合開始剤が好ましい。

ここで、アミノ基とは、第1級アミノ基、第2級アミノ基（ -NH- ）、第3級アミノ基（ -N< ）を含む総称である。

[0013] また、露光や熱による黄変が発生しにくく、透明樹脂層の透過率の低減が抑制される点で、重合開始剤として、アセトフェノン系化合物（アセトフェノン系重合開始剤）およびホスフィン系化合物（ホスフィン系重合開始剤）からなる群から選ばれる少なくとも1種の重合開始剤が含まれることが好ましい。

なお、アセトフェノン系化合物のなかでも、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物は酸素障害を受けにくく、かつ、熱により変色しにくく、好ましい。また、アセトフェノン系化合物を使用する場合、透明樹脂層に加熱処理を施した際に、クラックの発生がより抑制され、好ましい。

[0014] なかでも、熱による変色が起きにくく、パターンを形成する際のパターン形状がより優れる点で、アセトフェノン系化合物とホスフィン系化合物とを併用する態様が好ましい。

ホスフィン系化合物は、アセトフェノン系化合物（特に、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物）100質量部に対して5～30質量部含むことが好ましく、5～25質量部含むことがより好ましい。これにより厚膜を形成したときの着色が抑えられ、また上記アセトフェノン系化合物を単独で用いたときより感度が高い透明樹脂層を形成することが可能である。また、上述

した性能を損なわない範囲で、更に他の開始剤を使用してもよく、アセトフェノン系化合物とホスフィン系化合物との併用に加えて、第三の開始剤や第四の開始剤を使用できる。

以下では、アセトフェノン系化合物およびホスフィン系化合物について詳述する。

[0015] (アセトフェノン系化合物)

アセトフェノン系化合物としては、具体的には、例えば、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、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、2-トリル-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、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-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-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、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、及び、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-オンなどが挙げられる。

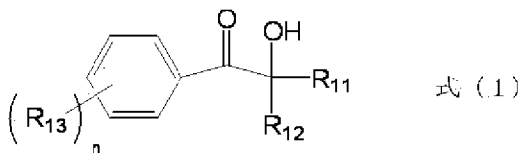
なかでも、本発明の効果がより優れる点で、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物がより好ましい。

[0016] α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物としては、上述したもの以外に、例えば、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン (DAROCUR 1173)、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 (IRGACURE 2959)、2-ヒドロキシ-1-(4-(4-(2-ヒドロキシ

ー3, 5, 2-メチルプロピオニル)ーベンジル)ーフェニル)ー2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (I R G A C U R E 184) などが挙げられる。

[0017] α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物の好適態様としては、式(1)で表される化合物が挙げられる。

[0018] [化1]



[0019] 式(1)中、 R_{11} および R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、または、

置換基を有していてもよいアルキル基を表す。なかでも、 R_{11} および R_{12} が共に、アルキル基、 R_{11} および R_{12} が互いに結合した環構造のものが好ましい。

アルコキシ基中のアルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1~30が好ましく、1~20がより好ましい。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基などが挙げられる。

[0020] アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1~30が好ましく、1~20がより好ましく、1~5がさらに好ましい。

アルキル基は、さらに置換基を有していてもよい。置換基の種類としては、特開2010-106268号公報の段落[0173] (対応する米国特許出願公開第2011/0124824号明細書の段落[0205])に記載の置換基が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0021] R_{11} および R_{12} は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。形成される環構造は特に制限されず、単環でも、多環でもよく、例えば、炭素数3~20のシクロアルキル基を挙げることができる。好ましくは、炭素数3~10の単環または多環のシクロアルキル基である。

[0022] R_{13} は、ヘテロ原子が含まれていてもよい炭化水素基を表す。

炭化水素基は、炭素原子と水素原子を含む基であり、より具体的には、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基、またはこれらを組み合わせた基が挙げられる。脂肪族炭化水素基としては、直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。

炭化水素基には、ヘテロ原子が含まれていてもよい。つまり、ヘテロ原子含有炭化水素基であってもよい。含有されるヘテロ原子の種類は特に制限されないが、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、テルル原子などが挙げられる。

[0023] R_{13} の好ましい態様としては、アルキル基、 $-S-R_d$ 、 $-N(R_d)_2$ などが挙げられる。なお、 R_d は、アルキル基を表す（炭素数1～3が好ましい）。

R_{13} が複数ある場合は、各 R_{13} は互いに同一であっても異なってもよい。なお、アルキル基の定義は、上述した R_{11} または R_{12} で表されるアルキル基と同義である。

[0024] n は、0～5の整数を表す。なかでも、0～4が好ましく、0がより好ましい。

[0025] (ホスフィン系化合物)

ホスフィン系化合物とは、リン原子(P)を含有する化合物を意図する。

ホスフィン系化合物としては、特にアシルホスフィンオキサイド系化合物が好ましい。

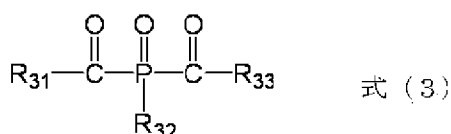
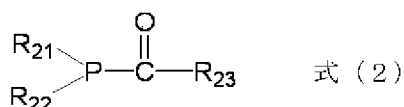
以下に、アシルホスフィンオキサイド系化合物について詳述する。

[0026] アシルホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、モノアシルホスフィンオキサイド化合物、ビスアシルホスフィンオキサイド化合物などが挙げられる。より具体的には、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルージフェニルホスフィンオキサイド（市販品としては、DAROCUR TPO）、2, 4, 6-トリエチルベンゾイルージフェニルホスフィンオキサイド、2, 4, 6-トリフェニルベンゾイルージフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ーフェニルホスフィンオキサイド（市

販品としては、IRGACURE 819)、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サイド(市販品としては、CGI 403)などが挙げられる。

[0027] アシルホスフィンオキサイド系化合物の好適態様としては、式(2)で表される化合物、または、式(3)で表される化合物が挙げられる。

[0028] [化2]



[0029] 式(2)中、 R_{21} および R_{22} は、それぞれ独立に、脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、または、複素環基を表す。 R_{23} は、脂肪族基、芳香族基、または、複素環基を表す。 $\text{R}_{21} \sim \text{R}_{23}$ は、更に置換基を有していてもよい。

なお、脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、または、複素環基は、置換基を有していてもよい。置換基の定義は、上述した式(1)で説明した置換基の定義と同義である。

[0030] 脂肪族基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、または、アラルキル基等が挙げられる。また、脂肪族基は、環状脂肪族基でも鎖状脂肪族基でもよい。鎖状脂肪族基は分岐を有していてもよい。脂肪族基中に含まれる炭素原子数としては、2~30が好ましく、2~20がより好ましい。

[0031] 芳香族基としては、例えば、アリール基、置換アリール基が挙げられる。アリール基の炭素原子数としては、6~30が好ましく、6~20がより好ましい。

脂肪族オキシ基としては、置換若しくは無置換の、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アルキニルオキシ基、または、アラルキルオキシ基等が例示

でき、炭素数 1 ～ 30 の置換または無置換のアルコキシ基が好ましい。

芳香族オキシ基としては、置換または無置換のアリールオキシ基が例示でき、炭素数 6 ～ 30 の置換または無置換のアリールオキシ基が好ましい。

複素環基としては、N、O または S 原子を含む複素環基が好ましく、例えば、ピリジル基、フリル基、チエニル基、イミダゾリル基、ピロリル基などが挙げられる。

[0032] 式 (3) 中、 R_{31} および R_{33} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、複素環基を表す。また、 R_{32} は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、または、複素環基を表す。

$R_{31} \sim R_{33}$ で表される各基の定義は、上記式 (1) および式 (2) 中の各基の定義と同義である。なお、 $R_{31} \sim R_{33}$ は、さらに置換基を有していてもよい。置換基の定義は、式 (1) において説明した置換基と同義である。

[0033] また、式 (2) または式 (3) で表されるアシルホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、特公昭 63-40799 号公報の第 7 ～ 9 頁の記載の表 1 (米国特許第 4324744 号に記載の表 1) に記載の化合物を挙げることができる。

なお、上述したアセトフェノン系化合物およびホスフィン系化合物を併用する態様としては、例えば、IRGACURE 1800 が挙げられる。

[0034] 重合開始剤の最好適態様としては、本発明の効果がより優れる点で、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、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、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サイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、および、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキサイドからなる群から選択される少なくとも一つを含むことが挙げられる。なお、これらの化合物が 2 種以上含まれていてもよい。

[0035] 重合開始剤は、1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

透明樹脂層形成用組成物に含有される重合開始剤の含有量 (2 種以上の場

合は総含有量)は特に制限されないが、透明樹脂層形成用組成物の全固形分に対して、0.1～50質量%であることが好ましく、0.5～30質量%であることがより好ましく、1～20質量%であることがさらに好ましい。この範囲であれば、良好な感度とパターン形成性が得られると共に、透明樹脂層の透明性がより優れる。

なお、全固形分は、溶媒などの透明樹脂層を構成しない成分を除いた成分の合計量を意図する。

[0036] (重合性化合物)

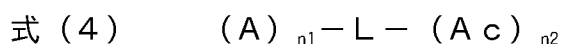
透明樹脂層形成用組成物には、重合性化合物が含まれる。

重合性化合物の種類は特に制限されず、カチオン重合性化合物やラジカル重合性化合物が挙げられるが、反応性の点で、ラジカル重合性化合物がより好ましい。なお、重合性化合物に含まれる重合性基としては、例えば、エチレン性不飽和結合(例えば、(メタ)アクリロイルオキシ基、(メタ)アクリルアミド基、スチリル基、ビニルエステルやビニルエーテル等のビニル基、アリルエーテルやアリルエステル等のアリル基など)、重合可能な環状エーテル基(例えば、エポキシ基、オキセタン基等)などが挙げられる。

なお、(メタ)アクリロイルオキシ基とはアクリロイルオキシ基またはメタクリロイルオキシ基を意味し、(メタ)アクリルアミド基とはアクリルアミド基またはメタクリルアミド基を意味する。また、本明細書において、(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸等というときの「(メタ)」も同様の意味である。

[0037] 重合性化合物の好適態様としては、少なくとも、酸基を有し、かつ、2官能以上の(メタ)アクリレート化合物(以後、酸基含有化合物とも称する)が挙げられる。

酸基含有化合物は、例えば、下記式(4)で表されることが好ましい。



式(4)中、Aは酸基を表し、Lは、酸素原子、炭素原子および水素原子から選択される2種以上の原子から構成される、 $(n1 + n2)$ 価の基であ

り、Acは(メタ)アクリロイルオキシ基を示す。n1は1～3の整数を表す。n2は2以上の整数を表す。

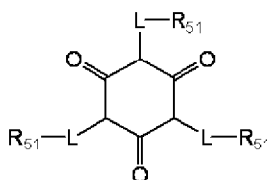
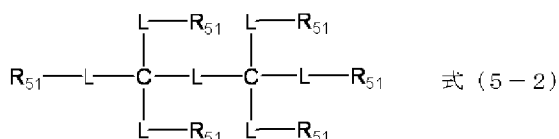
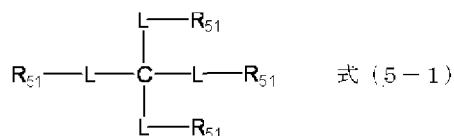
Aで表される酸基としては、例えば、カルボン酸基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、スルホン酸基が例示され、カルボン酸基が好ましい。

Lは、少なくとも炭素原子と水素原子を含む基であることが好ましい。Lを構成する炭素原子と酸素原子の合計数が、3～15であることが好ましく、6～12であることがより好ましい。

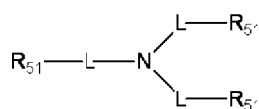
n1は、1または2が好ましく、1がより好ましい。n2は、6以下の整数が好ましく、2～5の整数がより好ましく、3または4がさらに好ましい。

[0038] 酸基含有化合物の好適態様としては、後述する式(5-1)～(5-4)で表される化合物が挙げられる。

[0039] [化3]



式(5-3)



式(5-4)

[0040] 式(5-1)～(5-4)中、R₅₁は、(メタ)アクリロイルオキシ基または酸基を表す。酸基としては、カルボン酸基、スルホンアミド基、ホスホン酸基、スルホン酸基が例示される。

なお、式(5-1)中、R₅₁のうち2～3つは(メタ)アクリロイルオキシ基を表し、R₅₁のうち1～2つは酸基を表す。

なお、式（５－２）中、 R_{51} のうち３～５つは（メタ）アクリロイルオキシ基を表し、 R_{51} のうち１～３つは酸基を表す。

なお、式（５－３）および（５－４）中、 R_{51} のうち２つは（メタ）アクリロイルオキシ基を表し、 R_{51} のうち１つは酸基を表す。

[0041] L は、２価の連結基を表す。２価の連結基としては、２価の脂肪族炭化水素基（好ましくは炭素数１～８、より好ましくは炭素数１～５）、２価の芳香族炭化水素基（好ましくは炭素数６～１２）、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-N(R)-$ （ R ：アルキル基）、 $-CO-$ 、 $-NH-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、またはこれらを組み合わせた基などが挙げられる。

２価の脂肪族炭化水素基（例えば、アルキレン基）としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、またはブチレン基などが挙げられる。

２価の芳香族炭化水素基としては、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。なお、 L としては、２価の脂肪族炭化水素基、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、またはこれらを組み合わせた基が好ましい。組み合わせた基としては、例えば、 $-(CH_2)_p-COO-(CH_2)_p-$ 、 $-(CH_2)_p-O-$ などが挙げられる。 p は、１～３の整数を表す。

[0042] 全重合性化合物のうち、酸基含有化合物の割合は、１～６０質量％であることが好ましく、１～５０質量％であることがより好ましく、１～２０質量％であることがさらに好ましく、１．５～１５質量％であることが特に好ましい。

酸基含有化合物は、１種類のみでもよく、２種類以上含んでもよい。２種類以上含む場合は、その合計量が上記範囲となる。

[0043] 透明樹脂層形成用組成物は、上記酸基含有化合物以外の重合性化合物（以下、「他の重合性化合物」ということがある）を有していてもよく、かかる重合性化合物を有することが好ましい。

[0044] 他の重合性化合物として、具体的には、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも１個、好ましくは２個以上有する化合物から選ばれる。このような化

合物群は当該産業分野において広く知られているものであり、本発明においてはこれらを特に限定なく用いることができる。これらは、例えば、モノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物並びにそれらの多量体などの化学的形態のいずれであってもよいが、好ましくはモノマーである。

[0045] より具体的には、モノマーおよびそのプレポリマーの例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）やそのエステル類、アミド類、並びにこれらの多量体が挙げられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、および、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類、並びにこれらの多量体である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類或いはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、更に、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル或いはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。

これらの具体的な化合物としては、特開2009-288705号公報の段落番号0095～段落番号0108に記載されている化合物を本発明においても好適に用いることができる。

[0046] また、重合性化合物としては、少なくとも1個の付加重合可能なエチレン基を有する、常圧下で100℃以上の沸点を持つエチレン性不飽和基を持つ

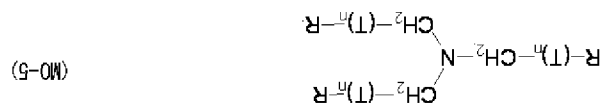
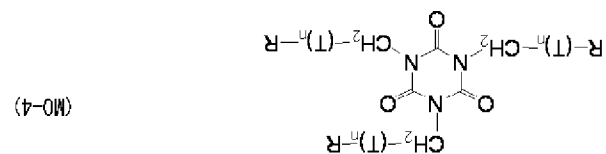
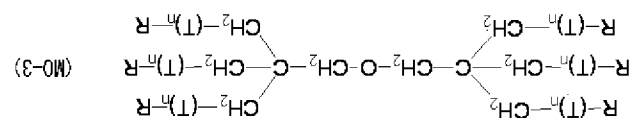
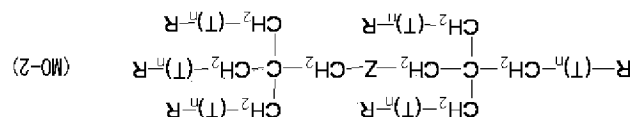
化合物も好ましい。その例としては、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、等の単官能のアクリレートやメタアクリレート；ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、グリセリンやトリメチロールエタン等の多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後（メタ）アクリレート化したもの、ウレタン（メタ）アクリレート類、ポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタアクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。

多官能カルボン酸にグリシジル（メタ）アクリレート等の環状エーテル基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させ得られる多官能（メタ）アクリレートなども挙げることができる。

また、その他の好ましい重合性化合物として、フルオレン環を有し、エチレン性重合性基を2官能以上有する化合物、カルド樹脂も使用することが可能である。

[0047] また、常圧下で100℃以上の沸点を有し、少なくとも一つの付加重合可能なエチレン性不飽和基を持つ化合物としては、特開2008-292970号公報の段落番号[0254]～[0257]（対応する米国特許出願公開第2008/8076044号の[0272]～[0276]）に記載の化合物も好適に挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

20

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-(\text{T})^n-\text{R} \\ | \\ \text{R}-(\text{T})^n-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-(\text{T})^n-\text{R} \\ | \\ \text{CH}_2-(\text{T})^n-\text{R} \end{array} \quad (\text{MO-1})$$
[illegible]

一般式において、 n は $0 \sim 14$ であり、 m は $1 \sim 8$ である。一分子内に複

上記一般式 (MO-1) ~ (MO-5) で表されるラジカル重合性モノマ

一のそれぞれにおいて、複数のRの内の少なくとも1つは、 $-OC(=O)CH=CH_2$ 、または、 $-OC(=O)C(CH_3)=CH_2$ で表される基を表す。

なお、式(MO-1)～(MO-5)において、Rのうち少なくとも一つが、 $-OCO-(CH_2)_m-COOH$ 、または、 $-OCONH-(CH_2)_m-COOH$ である場合、上述した酸基含有化合物に該当し、酸基含有化合物としても好ましく使用される。

上記一般式(MO-1)～(MO-5)で表されるラジカル重合性モノマーの具体例としては、特開2007-269779号公報の段落番号0248～段落番号0251に記載されている化合物を好適に用いることができる。

また、特開平10-62986号公報において一般式(1)および(2)としてその具体例と共に記載の、多官能アルコールにエチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを付加させた後に(メタ)アクリレート化した化合物も、重合性化合物として用いることができる。

[0052] 重合性化合物としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレート(市販品としては KAYARAD D-330; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート(市販品としては KAYARAD D-320; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD D-310; 日本化薬株式会社製)、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート(市販品としては KAYARAD DPHA; 日本化薬株式会社製)、および、これらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール、プロピレングリコール残基を介している構造も好ましい。これらのオリゴマータイプも使用できる。

[0053] また、重合性化合物としては、多官能モノマー(多官能重合性化合物)であって、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の酸基を有していてもよい(酸基を有するモノマー)。従って、エチレン性化合物が、上記のように混合物である場合のように未反応のカルボキシル基を有するものであれば

、これをそのまま利用することができるが、必要において、上述のエチレン性化合物のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を導入してもよい。この場合、使用される非芳香族カルボン酸無水物の具体例としては、無水テトラヒドロフタル酸、アルキル化無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、アルキル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸が挙げられる。

[0054] 酸基を有するモノマーとしては、脂肪族ポリヒドロキシ化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであり、脂肪族ポリヒドロキシ化合物の未反応のヒドロキシル基に非芳香族カルボン酸無水物を反応させて酸基を持たせた多官能モノマーが好ましく、特に好ましくは、このエステルにおいて、脂肪族ポリヒドロキシ化合物がペンタエリスリトールおよび／またはジペンタエリスリトールであるものである。市販品としては、例えば、東亜合成株式会社製の多塩基酸変性アクリルオリゴマーとして、M-510、M-520などが挙げられる。

[0055] 酸基を有する多官能モノマーの好ましい酸価としては、0.1～40mg-KOH/gであり、特に好ましくは5～30mg-KOH/gである。多官能モノマーの酸価が低すぎると現像溶解特性が落ち、高すぎると製造や取扱いが困難になり光重合性能が落ち、画素の表面平滑性等の硬化性が劣るものとなる。従って、異なる酸基の多官能モノマーを2種以上併用する場合、または、酸基を有しない多官能モノマーを併用する場合、全体の多官能モノマーとしての酸基が上記範囲に入るように調整することが好ましい。

[0056] 重合性化合物の他の例としては、例えば、特開2012-208494号の段落[0481]～[0490]（対応する米国特許出願公開第2012/235099号明細書の[0589]～[0600]）に記載の重合性化合物が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

重合性化合物の他の例としては、カプロラクトン構造を有する多官能性単量体（例えば、日本化薬（株）からKAYARAD DPCAシリーズとして市販されており、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DP

CA-120)、ウレタンオリゴマー(UAS-10、UAB-140(山陽国策パルプ社製)、UA-7200)(新中村化学社製)、DPHA-40H(日本化薬社製)、UA-306H、UA-306T、UA-306I、AH-600、T-600、AI-600(共栄社製))を挙げることができる。

[0057] これらの重合性化合物について、その構造、単独使用か併用か、添加量等の使用方法の詳細は、透明樹脂層形成用組成物の最終的な性能設計にあわせて任意に設定できる。例えば、感度の観点では、1分子あたりの不飽和基含量が多い構造が好ましく、多くの場合は2官能以上が好ましい。また、硬化膜の強度を高める観点では、3官能以上のものがよく、更に、異なる官能数・異なる重合性基(例えばアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン系化合物、ビニルエーテル系化合物)のものを併用することで、感度と強度の両方を調節する方法も有効である。さらに、3官能以上のものでエチレンオキサイド鎖長の異なる重合性化合物を併用することが、透明樹脂層形成用組成物の現像性を調節することができ、優れたパターン形成能が得られるという点で好ましい。また、組成物に含有される他の成分(例えば、光重合開始剤、着色剤(顔料)、バインダーポリマー等)との相溶性、分散性に対しても、重合性化合物の選択・使用法は重要な要因であり、例えば、低純度化合物の使用や2種以上の併用により相溶性を向上させうることがある。また、基板などの硬質表面との密着性を向上させる観点で特定の構造を選択することもあり得る。

[0058] 透明樹脂層形成用組成物における重合性化合物の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、透明樹脂層形成用組成物の全固形分に対して、10～80質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましい。

[0059] (重合体)

透明樹脂層形成用組成物には、重合体が含まれる。

重合体の種類は特に制限さないが、現像性の点から、アルカリ可溶性樹脂

であることが好ましい。

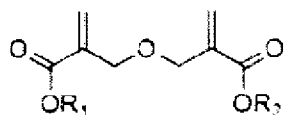
アルカリ可溶性樹脂としては、線状有機高分子重合体であって、分子（好ましくは、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体を主鎖とする分子）中に少なくとも1つのアルカリ可溶性を促進する基を有するアルカリ可溶性樹脂の中から適宜選択することができる。耐熱性の観点からは、ポリヒドロキシスチレン系樹脂、ポリシロキサン系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましく、現像性制御の観点からは、アクリル系樹脂、アクリルアミド系樹脂、アクリル／アクリルアミド共重合体樹脂が好ましい。

アルカリ可溶性を促進する基（以下、酸基ともいう）としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、スルホン酸基、フェノール性水酸基などが挙げられるが、有機溶剤に可溶で弱アルカリ水溶液により現像可能なものが好ましく、（メタ）アクリル酸が特に好ましいものとして挙げられる。これら酸基は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

重合後に酸基を付与しうるモノマーとしては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基を有するモノマー、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するモノマー、2-イソシアナートエチル（メタ）アクリレート等のイソシアネート基を有するモノマー等が挙げられる。これら酸基を導入するための単量体は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。アルカリ可溶性バインダーに酸基を導入するには、例えば、酸基を有するモノマーおよび／または重合後に酸基を付与しうるモノマー（以下「酸基を導入するための単量体」と称することもある。）を、単量体成分として重合するようにすればよい。

[0060] 重合体の好適態様の一つとして、下記一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が挙げられる。一般式（ED）で示される化合物（以下「エーテルダイマー」と称することもある。）を含む単量体成分を重合してなる重合体を配合することにより、本発明の組成物は、耐熱性ととともに透明性にも極めて優れた硬化塗膜を形成しうる。

[0061] [化6]



一般式 (ED)

[0062] 一般式 (ED) 中、 R_1 および R_2 は、それぞれ、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基を表す。

R_1 および R_2 で表される置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 25 の炭化水素基としては、特に制限はないが、例えば、直鎖状または分岐状のアルキル基；アリール基；脂環式炭化水素基；アルコキシで置換されたアルキル基；アリール基で置換されたアルキル基；等が挙げられる。これらの中でも特に、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基等のような酸や熱で脱離しにくい 1 級または 2 級炭素の置換基が耐熱性の点で好ましい。

[0063] エーテルダイマーの具体例としては、特開 2012-208494 号の段落 [0565]（対応する米国特許出願公開第 2012/235099 号明細書の [0694]）に記載のエーテルダイマーの具体例が挙げられ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。好ましいエーテルダイマーとしては、ジメチルー 2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジエチルー 2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジシクロヘキシルー 2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエート、ジベンジルー 2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス-2-プロペノエートが好ましい。これらエーテルダイマーは、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよい。一般式 (ED) で示される化合物由来の構造体は、その他の単量体を共重合させてもよい。

[0064] 本発明では、エーテルダイマー由来の構成単位が全体の 1 ～ 50 モル%であることが好ましく、1 ～ 20 モル%であることがより好ましい。

エーテルダイマーと共に、その他の単量体を共重合させてもよい。

エーテルダイマーと共に共重合しうるその他の単量体としては、例えば、

酸基を導入するための単量体、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体、エポキシ基を導入するための単量体、及び、これら以外の他の共重合可能な単量体が挙げられる。このような単量体は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。

[0065] 酸基を導入するための単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー、N-ヒドロキシフェニルマレイミド等のフェノール性水酸基を有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー等が挙げられる。これらの中でも特に、(メタ)アクリル酸が好ましい。

また、酸基を導入するための単量体は、重合後に酸基を付与しうる単量体であってもよく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有する単量体、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有する単量体、2-イソシアナートエチル(メタ)アクリレート等のイソシアネート基を有する単量体等が挙げられる。重合後に酸基を付与しうる単量体を用いる場合、重合後に酸基を付与する処理を行う必要がある。

重合後に酸基を付与する処理は、単量体の種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。水酸基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。エポキシ基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、N-メチルアミノ安息香酸、N-メチルアミノフェノール等のアミノ基と酸基を有する化合物を付加させか、又は、例えば(メタ)アクリル酸のような酸を付加させた後に生じた水酸基に、例えば、コハク酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物等の酸無水物を付加させる処理が挙げられる。イソシアネート基を有する単量体を用いる場合であれば、例えば、2-ヒドロキシ酪酸等の水酸基と酸基を有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

[0066] 一般式(E D)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、酸基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限さ

れないが、全単量体成分中、5～70質量%が好ましく、より好ましくは10～60質量%である。

[0067] ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー；無水マレイン酸、無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマー；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、*o*- (または*m*-、または*p*-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有するモノマー；等が挙げられる。ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を用いる場合、重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理を行う必要がある。重合後にラジカル重合性二重結合を付与するための処理は、用いるラジカル重合性二重結合を付与しうるモノマーの種類によって異なり、例えば、次の処理が挙げられる。

(メタ)アクリル酸やイタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマーを用いる場合であれば、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、*o*- (または*m*-、または*p*-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。無水マレイン酸や無水イタコン酸等のカルボン酸無水物基を有するモノマーを用いる場合であれば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。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、*o*- (または*m*-、または*p*-) ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエポキシ基を有するモノマーを用いる場合であれば、(メタ)アクリル酸等の酸基とラジカル重合性二重結合とを有する化合物を付加させる処理が挙げられる。

[0068] 一般式(ED)で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、ラジカル重合性二重結合を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は、特に制限されないが、全単量体成分中、5～70質量%が好ましく

、 10～60質量%がより好ましい。

[0069] エポキシ基を導入するための単量体としては、例えば、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、o-（またはm-、またはp-）ビニルベンジルグリシジリエーテル等が挙げられる。

一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、エポキシ基を導入するための単量体を含む場合、その含有割合は特に制限されないが、全単量体成分中、5～70質量%が好ましく、10～60質量%がより好ましい。

[0070] 他の共重合可能な単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸n-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸t-ブチル、（メタ）アクリル酸メチル2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の（メタ）アクリル酸エステル類；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物；N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド類；ブタジエン、イソプレン等のブタジエンまたは置換ブタジエン化合物；エチレン、プロピレン、塩化ビニル、アクリロニトリル等のエチレンまたは置換エチレン化合物；酢酸ビニル等のビニルエステル類；等が挙げられる。これらの中でも、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸ベンジル、スチレンが、透明性が良好で、耐熱性を損ないにくい点で好ましい。

[0071] 一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が、他の共重合可能な単量体を含む場合、その含有割合は特に制限されないが、95質量%以下が好ましく、85質量%以下がより好ましい。

[0072] 一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の重量平均分子量は、特に制限されないが、組成物の粘度、および該組成物

により形成される塗膜の耐熱性の観点から、好ましくは2000～200000、より好ましくは5000～100000であり、更に好ましくは5000～20000である。

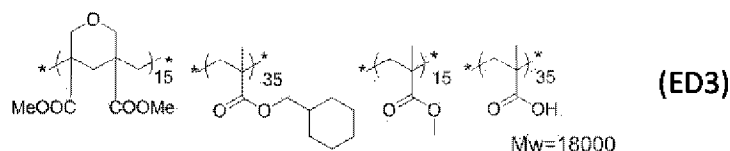
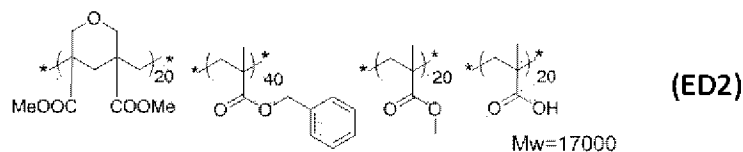
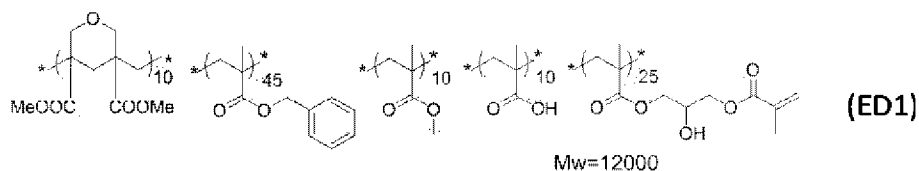
また、一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体が酸基を有する場合には、酸価が、好ましくは30～500mg KOH/g、より好ましくは50～400mg KOH/gであるのがよい。

[0073] 一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体は、少なくとも、エーテルダイマーを必須とする単量体を重合することにより、容易に得ることができる。このとき、重合と同時にエーテルダイマーの環化反応が進行してテトラヒドロピラン環構造が形成される。

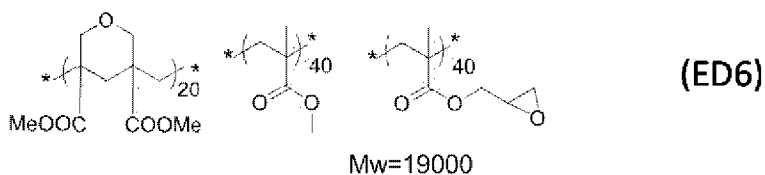
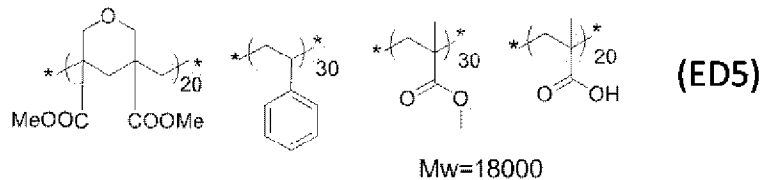
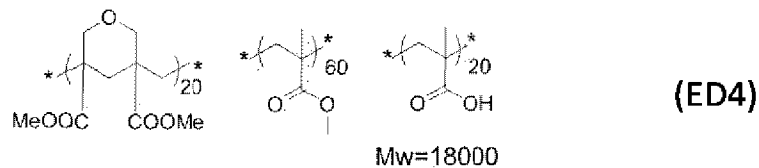
一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の合成に適用される重合方法としては、特に制限はなく、従来公知の各種重合方法を採用することができるが、特に、溶液重合法によることが好ましい。詳細には、例えば、特開2004-300204号公報に記載されるポリマー（a）の合成方法に準じて、一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を合成することができる。

[0074] 以下、一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体の例示化合物（ED1）～（ED6）を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記に示す例示化合物の組成比はモル％である。

[0075] [化7]



[0076] [化8]



[0077] 本発明では特に、ジメチルー 2, 2' - [オキシビス (メチレン)] ビス - 2 - プロペノエート (以下「DM」と称する)、ベンジルメタクリレート (以下「BzMA」と称する)、メタクリル酸メチル (以下「MMA」と称する)、メタクリル酸 (以下「MAA」と称する)、グリシジルメタクリレート (以下「GMA」と称する) を共重合させた重合体が好ましい。特に、DM : BzMA : MMA : MAA : GMA のモル比が 5 ~ 15 : 40 ~ 50 : 5 ~ 15 : 5 ~ 15 : 20 ~ 30 であることが好ましい。本発明で用いる共重合体を構成する成分の 95 質量%以上がこれらの成分であることが好ましい。また、かかる重合体の重量平均分子量は 9000 ~ 20000 であることが好ましい。

本発明で用いる重合体は、重量平均分子量 (GPC 法で測定されたポリスチレン換算値) が $1000 \sim 2 \times 10^5$ であることが好ましく、 $2000 \sim 1 \times 10^5$ であることがより好ましく、 $5000 \sim 5 \times 10^4$ であることがさらに好ましい。

[0078] 透明樹脂層形成用組成物における重合体の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、透明樹脂層形成用組成物の全固形分に対して、10 ~ 70 質量%が好ましく、15 ~ 60 質量%がより好ましい。

また、本発明の組成物は、一般式（E D）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を、全重合体成分の50質量%以上の割合で含むことが好ましく、80質量%以上の割合で含むことが好ましく、95質量%以上の割合で含むことがさらに好ましい。本発明の組成物は、特に、実質的にすべての重合体が一般式（E D）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体であることが好ましい。

本発明の組成物は、上記重合体を1種類のみ含んでいてもよく、2種類以上含んでいてもよい。2種類以上含む場合は、合計量が上記範囲であることが好ましい。

[0079] （その他成分）

透明樹脂層形成用組成物には、上述した重合開始剤、重合性化合物、重合体以外の他の成分が含まれていてもよい。例えば、紫外線吸収剤、溶剤、密着改良剤、重合禁止剤、界面活性剤などが挙げられる。以下に、それぞれについて詳述する。

[0080] （紫外線吸収剤）

透明樹脂層形成用組成物には、紫外線吸収剤が含まれていてもよい。紫外線吸収剤としては、サリシレート系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、置換アクリロニトリル系、トリアジン系の紫外線吸収剤を使用することができる。なかでも、ベンゾトリアゾール系およびトリアジン系が好ましい。

ベンゾトリアゾール系有機化合物としては2-（5-メチル-2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-（5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-（5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル）フェニル]プロピオネートの混合物、2-[2-ヒドロキシ-

3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、5%の2-メトキシ-1-メチルエチルアセテートと95%のベンゼンプロパン酸、3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-(1,1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシ、C7-9側鎖及び直鎖アルキルエステルの化合物、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4,6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(1-メチル-1-フェニルエチル)-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノールが挙げられる。

[0081] さらに具体的には、BASF社製「TINUVIN P」、「TINUVIN PS」、「TINUVIN 109」、「TINUVIN 234」、「TINUVIN 326」、「TINUVIN 328」、「TINUVIN 329」、「TINUVIN 384-2」、「TINUVIN 900」、「TINUVIN 928」、「TINUVIN 99-2」、「TINUVIN 1130」等が挙げられる。

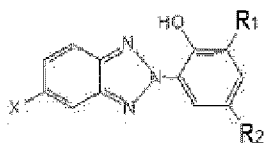
[0082] 着色性および解像性の観点で、下記式(10)で表されるベンゾトリアゾール系有機化合物が好ましい(特に、式(11)で表される化合物が好ましい)。

なお、式(10)中、 R_1 、 R_2 は互いに独立して、水素原子または、ベンゼン環を含んでも良い炭素数1~20のアルキル基、 X は、水素原子または、塩素原子を表すが、 X は水素原子であるものがより好ましい。

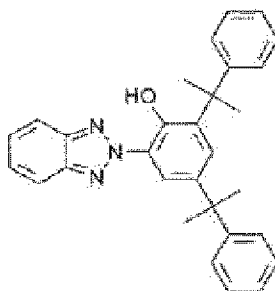
[0083]

[化9]

式 (10)



式 (11)



[0084] トリアジン系有機化合物としては、2-[4,6-ジ(2,4-キシリル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-オクチルオキシフェノール、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-[3-(ドデシルオキシ)-2-ヒドロキシプロポキシ]フェノール、2-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジンと2-エチルヘキシル-グリシド酸エステルの反応生成物、2,4-ビス(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-6-(2,4-ジブトキシフェニル)-1,3,5-トリアジン等が挙げられる。

さらに具体的には、ケミプロ化成社製「KEMISORB 102」、BASF社製「TINUVIN 400」、「TINUVIN 405」、「TINUVIN 460」、

「TINUVIN 477-DW」、「TINUVIN 479」等が挙げられる。

また、他の紫外線吸収剤としては、例えば、特開2009-265642号の段落[0

022]～[0037](対応する米国特許出願公開第2011/0039195号の[0040]～[0061])に記載のジエン系化合物が挙げられ、これらの記載は本願明細書に組み込まれる。市販品としては、例えば、ジエチルアミノ-フェニルスルホニル-ペンタジエノイト系紫外線吸収剤(富士フイルムファインケミカル製、商品名:DP0)などが挙げられる。

本発明においては、各種の紫外線吸収剤は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0085] 以上で説明した紫外線吸収剤の含有量は特に制限されないが、該紫外線吸収剤が透明樹脂層形成用組成物に含まれる場合、透明樹脂層形成用組成物の全固形分に対して、0～3.0質量%が好ましい。

[0086] <溶剤>

本発明の透明樹脂層形成用組成物は、一般には、溶剤（通常は、有機溶媒）を用いて構成することができる。

溶剤は、各成分の溶解性や透明樹脂層形成用組成物の塗布性を満足すれば特に制限はないが、特に紫外線吸収剤、バインダーの溶解性、塗布性、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。

溶剤としては、エステル類、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸イソブチル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、アルキルエステル類、乳酸メチル、乳酸エチル、オキシ酢酸メチル、オキシ酢酸エチル、オキシ酢酸ブチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、等；3-オキシプロピオン酸メチル、3-オキシプロピオン酸エチル等の3-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、等；2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル等の2-オキシプロピオン酸アルキルエステル類、例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-オキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、等；ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピル

ビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、等；エーテル類、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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、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、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、等；ケトン類、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、等；芳香族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、等が好ましい。

[0087] 上述の通り、これらの溶剤は、紫外線吸収剤およびアルカリ可溶性樹脂の溶解性、塗布面状の改良などの観点から、2種以上を混合してもよい。

特に、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノールおよびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される溶剤が好適に用いられる。

[0088] 溶剤の透明樹脂層形成用組成物中における含有量は、塗布性の観点から、透明樹脂層形成物全質量に対して、1～60質量%が好ましく、1～50質量%がより好ましく、5～50質量%がさらに好ましく、10～50質量%が特に好ましく、10～45質量%が最も好ましい。

[0089] (密着改良剤)

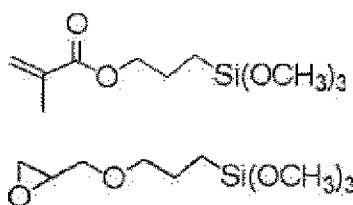
透明樹脂層の基板に対する密着性を向上させるために、公知のいわゆる密着改良剤を用いることができる。

密着改良剤としては、例えば、ベンズイミダゾール、ベンズオキサゾール、ベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、3-モルホリノメチル-1-フェニル-トリアゾール-2-チオン、3-モルホリノメチル-5-フェニル-オキサジアゾール-2-チオン、5-アミノ-3-モルホリノメチル-チアジアゾール-2-チオン、2-メルカプト-5-メチルチオ-チアジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンゾトリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、アミノ基含有ベンゾトリアゾール、シランカップリング剤などが挙げられる。密着改良剤としては、シランカップリング剤が好ましい。

[0090] シランカップリング剤は、無機材料と化学結合可能な加水分解性基としてアルコキシシリル基を有するものが好ましい。また有機樹脂との間で相互作用または結合形成して親和性を示す基を有することが好ましく、そのような基としては（メタ）アクリロイル基、フェニル基、メルカプト基、グリシジル基、または、オキセタニル基を有するものが好ましく、その中でも（メタ）アクリロイル基またはグリシジル基を有するものが好ましい。

即ち、本発明に用いるシランカップリング剤としては、アルコキシシリル基と、（メタ）アクリロイル基またはエポキシ基と、を有する化合物であることが好ましく、具体的には下記構造の（メタ）アクリロイル-トリメトキシシラン化合物、グリシジル-トリメトキシシラン化合物等が挙げられる。

[0091] [化10]



[0092] また、シランカップリング剤は、一分子中に少なくとも2種の反応性の異なる官能基を有するシラン化合物も好ましく、特に、官能基としてアミノ基とアルコキシ基とを有するものが好ましい。このようなシランカップリング剤としては、例えば、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチル

ジメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-メチルジメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-602）、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-603）、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピル-トリエトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBE-602）、γ-アミノプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-903）、γ-アミノプロピル-トリエトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBE-903）、3-メタクリロキシプロピル-トリメトキシシラン（信越化学工業社製商品名 KBM-503）等がある。

[0093] 密着改良剤の含有量は、透明樹脂層形成用組成物の溶剤を除く全成分に対して、0.0

01～20質量%が好ましく、0.001～10質量%がより好ましく、0.001～5質量%が特に好ましい。

[0094]（重合禁止剤）

透明樹脂層形成用組成物においては、該組成物の製造中または保存中にあって、重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために、少量の重合禁止剤を添加することが望ましい。

本発明に用いる重合禁止剤としては、ハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等が挙げられる。

重合禁止剤の含有量は、透明樹脂層形成用組成物の全質量に対して、0.001～5質量%が好ましく、0.01～3質量%がより好ましい。

[0095]（界面活性剤）

透明樹脂層形成用組成物には、塗布性をより向上させる観点から、各種の界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、シ

リコーン系界面活性剤などの各種界面活性剤を使用できる。

[0096] 特に、透明樹脂層形成用組成物は、フッ素系界面活性剤を含有することで、塗布液として調製したときの液特性（特に、流動性）がより向上することから、塗布厚の均一性や省液性をより改善することができる。

即ち、フッ素系界面活性剤を含有する組成物を適用した塗布液を用いて膜形成する場合においては、被塗布面と塗布液との界面張力を低下させることにより、被塗布面への濡れ性が改善され、被塗布面への塗布性が向上する。このため、少量の液量で数 μm 程度の薄膜を形成した場合であっても、厚みムラの小さい均一厚の膜形成をより好適に行える点で有効である。

[0097] フッ素系界面活性剤中のフッ素含有率は、3～40質量%が好適であり、より好ましくは5～30質量%であり、特に好ましくは7～25質量%である。フッ素含有率がこの範囲内であるフッ素系界面活性剤は、塗布膜の厚さの均一性や省液性の点で効果的であり、組成物中における溶解性も良好である。

[0098] フッ素系界面活性剤としては、例えば、メガファックF171、同F172、同F173、同F176、同F177、同F141、同F142、同F143、同F144、同R30、同F437、同F475、同F479、同F482、同F554、同F780、同F781（以上、DIC（株）製）、フロラードFC430、同FC431、同FC171（以上、住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC-101、同SC-103、同SC-104、同SC-105、同SC1068、同SC-381、同SC-383、同S393、同KH-40（以上、旭硝子（株）製）、PF636、PF656、PF6320、PF6520、PF7002（OMNIVA社製）等が挙げられる。

[0099] ノニオン系界面活性剤として具体的には、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン並びにそれらのエトキシレート及びプロポキシレート（例えば、グリセロールプロポキシレート、グリセリンエトキシレート等）、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オレイルエーテル、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、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ソルビタン脂肪酸エステル（BASF社製のプルロニックL10、L31、L61、L62、10R5、17R2、25R2、テトロニック304、701、704、901、904、150R1、ソルスパス20000（日本ルーブリゾール（株）製）等が挙げられる。

[0100] カチオン系界面活性剤として具体的には、フタロシアニン誘導体（商品名：EFKA-745、森下産業（株）製）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロノ. 75、No. 90、No. 95（共栄社化学（株）製）、W001（裕商（株）製）等が挙げられる。

[0101] アニオン系界面活性剤として具体的には、W004、W005、W017（裕商（株）社製）等が挙げられる。

[0102] シリコン系界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）製「トーレシリコンDC3PA」、「トーレシリコンSH7PA」、「トーレシリコンDC11PA」、「トーレシリコンSH21PA」、「トーレシリコンSH28PA」、「トーレシリコンSH29PA」、「トーレシリコンSH30PA」、「トーレシリコンSH8400」、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ社製「TSF-4440」、「TSF-4300」、「TSF-4445」、「TSF-4460」、「TSF-4452」、信越シリコン株式会社製「KP341」、「KF6001」、「KF6002」、ビックケミー社製「BYK307」、「BYK323」、「BYK330」等が挙げられる。

界面活性剤は、1種のみを用いてもよいし、2種類以上を組み合わせてもよい。

界面活性剤の含有量は、透明樹脂層形成用組成物の全質量に対して、0.001～5.0質量%が好ましく、0.001～3.0質量%がより好まし

い。

[0103] (その他)

本発明の透明樹脂層形成用組成物には、必要に応じて、各種添加物、例えば、重合禁止剤、界面活性剤、充填剤、上記以外的高分子化合物、連鎖移動剤（特開2012-150468号の段落[0216]～[0220]）、酸化防止剤、凝集防止剤等を配合することができる。

[0104] これらの添加物の具体例としては、ガラス、アルミナ等の充填剤；2, 2-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール等の酸化防止剤；及びポリアクリル酸ナトリウム等の凝集防止剤を挙げることができる。

[0105] また、本発明の透明樹脂層形成用組成物は、透明樹脂層形成用組成物の紫外線未照射部におけるアルカリ溶解性を促進し、現像性の更なる向上を図る場合には、有機カルボン酸、好ましくは分子量1000以下の低分子量の有機カルボン酸を含有することができる。

有機カルボン酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、ジエチル酢酸、エナント酸、カプリル酸等の脂肪族モノカルボン酸；シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ブラシル酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、テトラメチルコハク酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸；トリカルバリル酸、アコニット酸、カンホロン酸等の脂肪族トリカルボン酸；安息香酸、トルイル酸、クミン酸、ヘメリト酸、メシチレン酸等の芳香族モノカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリト酸、トリメシン酸、メロファン酸、ピロメリト酸等の芳香族ポリカルボン酸；フェニル酢酸、ヒドロアトロパ酸、ヒドロケイ皮酸、マンデル酸、フェニルコハク酸、アトロパ酸、ケイ皮酸、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸ベンジル、シンナミリデン酢酸、クマル酸、ウンベル酸等のその他のカルボン酸が挙げられる。

[0106] (フィルターろ過)

透明樹脂層形成用組成物は、異物の除去や欠陥の低減などの目的で、フィルターで濾過することが好ましい。従来からろ過用途等に用いられているものであれば特に限定されることなく用いることができる。

フィルターろ過に用いるフィルターとしては、従来からろ過用途等に用いられているフィルターであれば特に限定されることなく用いることができる。

フィルターの材質の例としては、P T F E（ポリテトラフルオロエチレン）等のフッ素樹脂；ナイロンー6、ナイロンー6，6等のポリアミド系樹脂；ポリエチレン、ポリプロピレン（P P）等のポリオレフィン樹脂（高密度、超高分子量を含む）；等が挙げられる。これら素材の中でもポリプロピレン（高密度ポリプロピレンを含む）が好ましい。

[0107] フィルターの孔径には特に限定はないが、例えば、0.01～20.0 μ m程度であり、好ましくは0.1～15.0 μ m程度であり、さらに好ましくは1～10.0 μ m程度である。

フィルターの孔径を上記範囲とすることにより、微細な粒子をより効果的に取り除くことができ、濁度をより低減することができる。

ここで、フィルターの孔径は、フィルタメーカーの公称値を参照することができる。市販のフィルターとしては、例えば、日本ポール株式会社、アドバンテック東洋株式会社、日本インテグリス株式会社（旧日本マイクロリス株式会社）又は株式会社キッツマイクロフィルタ等が提供する各種フィルターの中から選択することができる。

[0108] フィルターろ過では、2種以上のフィルターを組み合わせ用いてもよい。

例えば、まず第1のフィルターを用いてろ過を行い、次に、第1のフィルターとは孔径が異なる第2のフィルターを用いてろ過を行うことができる。

その際、第1のフィルターでのフィルタリング及び第2のフィルターでのフィルタリングは、それぞれ、1回のみでもよいし、2回以上行ってもよい。

第2のフィルターは、上述した第1のフィルターと同様の材料等で形成されたものを使用することができる。

[0109] <透明樹脂層の製造方法>

上述した、透明樹脂層形成用組成物より、加熱処理の際にも着色の発生しにくい透明樹脂層を形成することができる。

透明樹脂層の製造方法は、特に制限されず、公知の方法を採用できる。より具体的には、透明樹脂層形成用組成物を所定の基板上に塗布して、塗膜を形成し、加熱処理および／または光照射処理などの硬化処理を施して硬化させ、必要に応じて、ポストバークした後、透明樹脂層（硬化膜）を得る方法が挙げられる。

また、透明樹脂層をパターン状に形成する際には、以下の工程を備える方法が好ましい。

- (1) 透明樹脂層形成用組成物を基板上に塗布する工程、
 - (2) 塗布された透明樹脂層形成用組成物を露光する工程、および
 - (3) 露光した透明樹脂層形成用組成物を現像する工程、および、
 - (4) 現像した後の透明樹脂層形成用組成物を熱硬化するポストバーク工程
- 以下に、各工程の手順について詳述する。

[0110] (工程(1))

工程(1)は、透明樹脂層形成用組成物を基板上に塗布する工程である。より具体的には、基板上に透明樹脂層形成用組成物の層を形成する工程である。

使用される基板の種類は特に制限されず、ガラスウェハー、シリコンウェハーやシリコンウェハー上に他の層を設けたものを用いることが好ましい。

また、透明樹脂層形成用組成物の適用方法としては塗布が好ましく、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法等の各種の方法を用いることができる。

さらに、塗布された透明樹脂層形成組成物を十分に乾燥させるため、次工程の前にプリバークすることが好ましい。プリバークの方法は、該組成物が

熱硬化しパターニングに悪影響を与えない範囲であれば特に制限されず、ホットプレート、オーブン等の加熱装置にて、所定温度、例えば80～120℃で、所定時間、例えばホットプレート上では1～3分間、オーブン中では1～30分間、プリベークを行う方法が挙げられる。

[0111] (工程(2))

工程(2)は、塗布された透明樹脂層形成用組成物を露光する工程である。露光された領域では、重合性化合物の重合が進行し、不溶性の硬化膜が得られる。

露光の方法は特に制限されず、例えば、フォトマスクを介して光（好ましくは紫外線）を照射してパターン露光する方法が挙げられる。

露光において少なくとも使用される紫外線としては、g線、h線およびi線の少なくとも1種が好ましく、i線がより好ましい。

露光機としては、例えば、ステッパーを好適に用いることができる。

[0112] (工程(3))

工程(3)は、露光した透明樹脂層形成用組成物を現像する工程である。より具体的には、露光が施されていない未露光領域を除去する工程である。

現像の方法は特に制限されないが、例えば、露光された透明樹脂層形成用組成物をアルカリ現像液で現像処理することにより行う。

アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミン等の一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の二級アミン類；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミン等の三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；ピロール、ピペリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン等の環状三級アミン類；ピリジン、コリジン、ルチジン、キノリ

ン等の芳香族三級アミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の四級アンモニウム塩等の水溶液を使用することができる。

また、アルカリ現像液には、メタノール、エタノール等の水溶性溶剤および／または界面活性剤を適当量添加することもできる。

現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、シャワー法等の何れでもよく、現像時間は、通常、30～180秒間である。

アルカリ現像後、例えば流水洗浄を30～90秒間行って、例えば圧縮空気や圧縮窒素で乾燥することにより、パターンを形成する。

[0113] (工程(4))

工程(4)は、現像した後の透明樹脂層形成用組成物を熱硬化するポストバーク工程である。

ポストバークの方法は特に制限されず、ホットプレート、オーブン等の加熱装置にて、所定温度、例えば130～250℃で、所定時間、例えばホットプレート上では5～30分間、オーブン中では30～180分間、ポストバークを行う方法が挙げられる。

[0114] 透明樹脂層の厚さは特に限定されないが、本発明の透明樹脂層形成用組成物を使用すれば厚い透明樹脂層を形成することができる。より具体的には、2 μ m以上、好ましくは4 μ m以上、より好ましくは10 μ m以上の透明樹脂層を形成できる。なお、固体撮像素子などに使用する点を考慮すれば、透明樹脂層の厚みは、2～50 μ mが好ましく、4～50 μ mがより好ましく、10～50 μ mがさらに好ましい。

また、透明樹脂層は、複数層からなるものでもよく、透明樹脂層(2～25 μ mが好ましく、4～20 μ mがさらに好ましく、8～20 μ mが特に好ましい)を2層、3層または4層と積層したものでもよい。

本発明の透明樹脂層形成組成物によれば、上記のような厚膜であっても、また多層膜であっても、面状に優れ、均一な膜厚の透明樹脂層を形成することができる。

[0115] また、本発明の透明樹脂層形成組成物を用いて透明樹脂層を形成する場合、組成物を多数回塗布して所望の膜厚の透明樹脂層を形成してもよい。

具体的には、組成物を塗布して乾燥し、この膜厚でパターンニングしたい位置を露光する。このパターンを第一のパターンとする。さらにこの塗布基板上に組成物をさらに塗布して乾燥し、この膜厚でパターンニングしたい位置（第二のパターン）を露光する。同様にして第三、第四のパターンが形成できるよう、塗布、乾燥、露光を繰り返す。最後にこれを現像し、ポストベイクすることで、同一基板上に複数の膜厚を有するパターンを形成することが可能である。

例えば、塗布膜厚を $10\ \mu\text{m}$ とし、上記の方法を三回繰り返して三種類のパターンを形成した場合、膜厚 $10\ \mu\text{m}$ の第一のパターン、膜厚 $20\ \mu\text{m}$ の第二のパターン、膜厚 $30\ \mu\text{m}$ の第三のパターンを同一基板上に形成することができる。塗布膜厚は、 $2\ \mu\text{m}$ を3回塗布して $6\ \mu\text{m}$ としてもよいし、 $5\ \mu\text{m}$ を3回塗布して $15\ \mu\text{m}$ としてもよい。

[0116] 本発明の透明樹脂層は、液晶表示装置、固体撮像素子（例えば、CMOSセンサ、有機CMOSセンサ）、有機EL素子に用いることができ、特に固体撮像用途に好適である。

また、本発明の透明樹脂層形成用組成物は、上述した特許文献2（対応する米国特許出願公開第2007/0009223号の[0073]～[0118]）に記載の集積光学システムの製造工程に好適に使用することができる。なお、本願明細書においては、上記特許文献2の記載が組み込まれる。

より具体的には、能動光学部品を有するウエハーを提供する段階で、各能動光学部品は光学能動表面を有する段階と、光学能動表面によって放射される電磁放射、および／もしくは、光学能動表面に影響を与える電磁放射に影響を与えるよう機能する能動光学部品に割り当てられた光学構造を提供する段階と、から構成される集積光学システムを製造する方法であり、光学構造は、保護層をウエハーに加え、保護層はウエハーの表面を部分的に覆うことと、上記透明樹脂層形成用組成物より形成される透明樹脂層を少なくとも能

動光学部品のいくつかに配置することと、光学構造を複製ツールによって、整列された方法で、透明な物質の表面に複製することで、複製プロセスにおいて複製ツールは保護層もしくはその突起に当接することと、保護層を除去することとによって提供されることを特徴とし、この方法はさらに、光学構造を有する半導体ウエハーを少なくとも1つの能動光学部品および少なくとも1つの光学構造を含む部分に分離する段階を含む、集積光学システムを製造する方法が挙げられる。

なお、上記透明樹脂層は、少なくとも2つの層を含み、能動光学部品を覆う2つの層の第1の層は、少なくとも2つの層の最も外側の層よりも厚いことが好ましい。

また、複製ツールは、複製ツールがフラットな表面に置かれたときに空洞を形成する溝状の形状を含み、複製ツール内の構造は溝状の形状であり、上記透明樹脂層の形成に使用される透明樹脂層形成用組成物は光学構造があるべき場所に局所的に配置され、溝状の形状が、複製プロセスの間、限定された領域の外に透明樹脂層形成用組成物が溢れることを防ぐことが好ましい。

また、透明樹脂層形成用組成物が、複製ツールの上の溝状の形状に配置され、これが硬化の前と後とにウエハーに取り付けられることが好ましい。

また、透明樹脂層形成用組成物が、保護層のくぼみにより形成された溝に配置され、もしくは保護層を含むウエハー上に広域にわたり配置されることが好ましい。

[0117] 上記で述べた、集積光学システムとは、能動および受動光学部品、素子、システム部品を含むシステムであって、例えば、CMOSカメラモジュールが挙げられる。

また、能動光学部品とは、光感知または発光デバイスのどちらからであり、例えば、検知器、画像感知器、LED、VCSEL、レーザー、OLEDなどである。「光学的能動」とは、電磁放射と相互作用するよう機能すること、もしくは電磁放射を放出することを意味する。

また、受動光学部品とは、屈折または回折光学部品を意図し、光学システ

ム（光学素子、および、開口絞り、画面、ホルダーなどの機械形状の一群）を含む。この用語はマイクロ光学素子に限定されず、レンズ、プリズム、ミラーなどの「古典的な」光学素子にも用いられる。

また、ウエハー（オプトエレクトロニクスウエハー）とは、能動光学部品／領域を有する能動光学部品のアレイを含む半導体ウエハーと意図する。

また、「光」、「複製」、「マイクロ光学機器」、「光学ウエハ」、「ウエハースケール」の意味は、特表 2007-524243 号の段落 [0006] ~ [0013]（対応する米国特許出願公開第 2007/0009223 号の [0010] ~ [0018]）に記載の各文言の意味の通りであり、これらの記載は本願明細書に組み込まれる。

[0118] また、本発明の透明樹脂層が集積光学システムに適用される一態様に関して、図 1 を用いて説明する。

図 1 は、半導体部品／デバイスは 2 層システムによって封入されるであろうという見識に基づく。最も外側の保護層の下のボリューム内の物質は、環境試験との互換性、オプトエレクトロニクス製造プロセス（たとえば IR リフロー）、および光学透明性および品質のように、ある要求される特性を有する必要がある。基本的な原則は、第 1 の層が、一定の距離を作成し（たとえば、ボンディングワイヤを覆い、保護するのに、または光学機器を正しい位置に配置するのに十分なだけ厚い）、機械的パラメータ（この場合：機械的ストレスを低減するため、低い E モジュールを有する）を確保する機能を有することである。「ボリューム」層にあるのに適していると証明された物質区分は、低い弾性モジュールと高い光学透明性を有する物質である。これは、この物質の高いボリュームが、高く早い温度変化を含む環境条件にさらされるからである。薄いもしくは柔軟性のある基板の上での厚い層の曲がり防止のために、2 つの選択肢がある。

(i) 基板および最も外側の保護層と同じ熱膨張係数 (CTE) を有する物質を用いる。このことは一般的に、プラスチック（上面）および半導体（底面）では不可能である。

(i i) 大変低いEモジュール（すなわち、低膨張）を有する物質を用いる。

本発明の透明樹脂層はこのような物質の実施例である。本発明の透明樹脂層はまた、高い光学透明性、環境試験条件に対する高い抵抗などの、さらなる要件を果たす（低いEモジュールとは別に）。

なお、図1は、オプトエレクトニクスチップ101内の、結合剤103により接触されたダイ102の封入を示す。ダイ102は、相互接続基板もしくはプリント基板（図示されない）を接触するために、後側にはんだバンプ108（ボールグリッドアレイ、BGA）のアレイを含むインターポーザー104の上に配置される。第1の層109および第2の層110の少なくとも一方が、本発明の透明樹脂層である。なお、第1の層109または第2の層110が本発明の透明樹脂層でない場合は、PDMS層（ポリジメチルシロキサン）、エポキシ層などが使用される。

[0119] また、本発明の透明樹脂層形成用組成物は、光学デバイスを製造する方法にも好適に使用することができる。

より具体的には、第1の光学機能ウエハーおよび第2の光学機能ウエハーを提供する段階と、透明樹脂層形成用組成物を第1のウエハーの第1の側に加える段階で、透明樹脂層形成用組成物は硬化可能な、変形可能な物質である段階と、第2のウエハーを整列した方法で加え、そのため第2のウエハーの第1の側が透明樹脂層形成用組成物に接触する段階と、透明樹脂層形成用組成物を硬化する段階で、透明樹脂層形成用組成物の硬化の間、第1のウエハーと第2のウエハーとの間の空間が制御される段階と、結果として得られる第1のウエハーを含むアセンブリと、第2のウエハーと、透明樹脂層とを、複数のデバイスに分割する段階と、から構成される、光学デバイスを製造する方法である。

なお、透明樹脂層形成用組成物が印刷プロセスで加えられることが好ましい。

また、透明樹脂層形成用組成物が透明樹脂層形成用組成物複製ツールを用

いて加えられることが好ましい。

[0120] 上述したように、透明樹脂層形成用組成物を硬化してなる透明樹脂層は、オプトエレクトロニクスデバイスに好適に使用できる。

実施例

[0121] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は質量基準である。

[0122] (合成例 1 : 重合体 B-1)

モノマーの滴下用容器に以下の組成の溶液を準備した。

・ジメチル-2, 2'-[オキシビス(メチレン)]ビス-2-プロペノエート (以下「DM」と称する)

13部

・ベンジルメタクリレート (以下「BzMA」と称する)	63部
・メタクリル酸メチル (以下「MMA」と称する)	15部
・メタクリル酸 (以下「MAA」と称する)	38部
・t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート	2部
・ジエチレングリコールジメチルエーテル	32部

[0123] 連鎖移動剤の滴下用容器に以下の内容の溶液を準備した。

・n-ドデカンチオール	6部
・ジエチレングリコールジメチルエーテル	20部

反応容器 (冷却管付きセパラブルフラスコ) にジエチレングリコールジメチルエーテル 188部をいれて、窒素置換後、加熱し反応容器の温度を 90℃に上げた。

温度安定を確認した後、モノマー滴下用容器と連鎖移動剤滴下用容器から、滴下を開始し、90℃の温度を保ったまま 140分間でモノマーおよび連鎖移動剤の滴下を終了した。

滴下終了後から 60分後に、さらに昇温を行い、反応容器の温度を 110℃に上げ、そのまま 110℃で 180分維持した。その後、反応容器内を空

気で置換した。

次に反応容器に以下の組成の化合物を投入し、110℃の温度のまま9時間反応させた。

・グリシジルメタクリレート（以下「GMA」と称する）

41部

・2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール） 0

・2部

・トリエチルアミン 0

・4部

反応終了後ジエチレングリコールジメチルエーテル27部を加えて、室温に冷却し、重合体B-1を得た。

[0124] <合成例2：重合体B-2>

モノマーの滴下用容器に以下の組成の溶液を準備した。

・DM 22部

・BzMA 70部

・MMA 10部

・MAA 34部

・tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 2部

・ジエチレングリコールジメチルエーテル 34部

[0125] 連鎖移動剤の滴下用容器に以下の内容の溶液を準備した。

・n-ドデカンチオール 6部

・ジエチレングリコールジメチルエーテル 20部

[0126] 反応容器（冷却管付きセパラブルフラスコ）にジエチレングリコールジメチルエーテル

188部をいれて、窒素置換後、加熱し反応容器の温度を90℃に上げた。

温度安定を確認した後、モノマー滴下用容器と連鎖移動剤滴下用容器から、滴下を開始し、90℃の温度を保ったまま140分間でモノマーおよび連鎖移動剤の滴下を終了した。

滴下終了後から60分後に、さらに昇温を行い、反応容器の温度を110℃に上げ、そのまま110℃で180分維持した。その後、反応容器内を空気で置換した。

[0127] 次に反応容器に以下の組成の化合物を投入し、110℃の温度のまま9時間反応させた。

・GMA

43部

・2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール) 0

・2部

・トリエチルアミン 0

・4部

反応終了後ジエチレングリコールジメチルエーテル39部を加えて、室温に冷却し、重合体B-2を得た。

[0128] 上記合成例から得られた重合体B-1～重合体B-2の固形分を測定した。また、各原料モノマー由来の成分について、¹H-NMRを用いて解析した。さらに重量平均分子量について、GPCにて測定を行った。評価結果を下記表1に示す。

[0129] [表1]

表1

	固形分濃度 (質量%)	原料モノマー由来の成分比(モル%)					重量平均分子量
		DM	BzMA	MMA	MAA	GMA	
重合体B-1	40	5	35	15	15	30	12000
重合体B-2	40	10	40	10	10	30	11000

[0130] <実施例1>

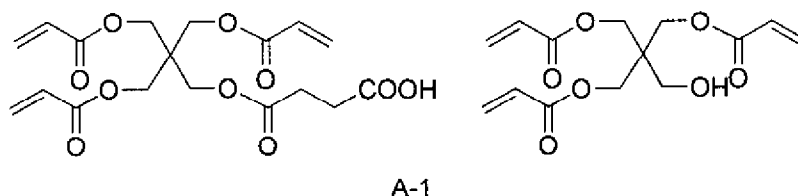
以下の組成となるように各成分を混合して透明樹脂層形成用組成物1を得た。

- ・重合体B-1 40%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート(以後、PGMEAとも称する)溶液 59.55質量部
- ・重合性化合物(A-1) 35.73質量部

- ・重合開始剤 (IRGACURE 184) 1.286 質量部
(Darocur 1173) 1.715 質量部
(Darocur TPO) 0.429 質量部
- ・シランカップリング剤 ((N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)) 1%シクロヘキサノン溶液 0.31 質量部
- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) 0.02 質量部
- ・界面活性剤 (大日本インキ化学工業(株)製 メガファックF-781F) 0.2%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート溶液 0.873 質量部
- ・プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート 0.08 質量部

なお、重合性化合物(A-1)は、東亜合成化学株式会社製アロニックスM-510である。構造は下記で示す2つの化合物の混合物であり、酸価は100mg KOH/gである。

[0131] [化11]



[0132] [透明樹脂層の作製]

上記で得られた透明樹脂層形成用組成物1をソーダガラス(75mm×75mm正方、厚さ1.1mm)上にスピンコート法で塗布し、その後ホットプレート上で100℃で2分間加熱して塗布膜を得た。この塗布膜を、ウシオ電機(株)製超高圧水銀ランプ「USH-500BY」により400mJ/cm²で露光した。さらに、200℃で5分、ホットプレート上で加熱して、透明な硬化層(透明樹脂層)(最終膜厚:25μm)を得た。

なお、後述するように、同様の方法で、最終膜厚が30μmまたは33μmとなるように別途硬化層を調製した。

[0133] [分光測定（透過率）]

上記で作製した透明樹脂層（最終膜厚：25 μm ）を、265℃で5分、ホットプレート上で加熱し、加熱後の透明樹脂層の分光特性（透過率）を、大塚電子（株）製「MCPD-3000」で波長400 nmにて測定した。

また、別途作製した透明樹脂層（最終膜厚：25 μm ）を、200℃で60分、ホットプレート上で加熱し、加熱後の透明樹脂層の分光特性（透過率）を、大塚電子（株）製「MCPD-3000」で波長400 nmにて測定した。

[0134] [パターン形成性]

透明樹脂層形成用組成物1をソーダガラス（100 mm×100 mm 正方形、厚さ0.7 mm）上にスピコート法で塗布し、その後ホットプレート上で100℃で2分間加熱して塗布膜を得た。この塗布膜を、50 μm の円形パターンを多数有するマスクを介してウシオ電機（株）製超高压水銀ランプ「USH-500BY」により400 mJ/cm²で露光した。

これをアルカリ性現像液（FHD-5）（富士フィルムエレクトロニクスマテリアルズ

（株）製）を用いて、室温にて60秒間、パドル現像した後、さらに60秒間純水でリンスを行った。その後、高速回転にて基板を乾燥させ、パターンを形成した。以下の基準に従って、評価した。

「A」：残渣なくはっきりとパターン形成している。

「B」：残渣があるが、パターン形状は悪くない。

「C」：残渣が多く、パターン形状が悪い。

[0135] <実施例1～9、比較例1～3>

使用する成分（重合開始剤、重合体、重合性化合物）の種類を下記表2に示すように変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、透明樹脂層を形成し、各種評価を行った。結果を表2にまとめて示す。

なお、実施例2では、重合開始剤として、IRGACURE 184（3.001質量部）とDarocur TPO（0.429質量部）とを使用した。

また、実施例3では、重合開始剤として、IRGACURE184（3.001質量部）とIRGACURE819（0.429質量部）とを使用した。

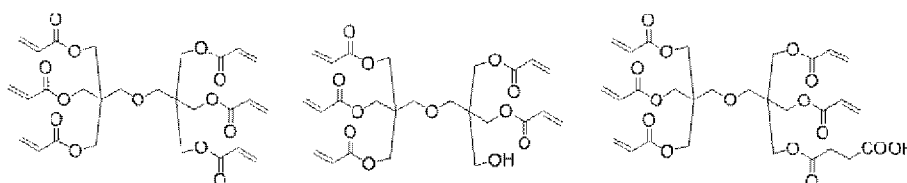
また、実施例4では、重合開始剤として、IRGACURE184（3.430質量部）を使用した。

また、実施例5では、重合開始剤として、Darocur1173（3.430質量部）を使用した。

[0136] また、実施例6では、重合性化合物（A-1）の代わりに以下式で表される重合性化合物（A-4）を使用した以外は、実施例2と同様の組成の透明感光性樹脂組成物を用いて、実施例1と同様の手順に従って、透明樹脂層を形成し、各種評価を行った。

なお、重合性化合物（A-4）は、東亜合成株式会社製TO-2349である。構造は下記で示す3つの化合物の混合物であり、酸価は68mg KOH/gである。

[0137] [化12]



A-4

[0138] また、実施例7では、以下の組成となるように各成分を混合して得られる透明樹脂層形成用組成物を使用した以外は、実施例1と同様の手順に従って、透明樹脂層を形成し、各種評価を行った。

・重合体B-1（40%PGMEA溶液）	42.60質量部
・重合性化合物（A-4）	51.12質量部
・重合開始剤（IRGACURE184）	4.294質量部
（DarocurTPO）	0.613質量部
・シランカップリング剤（（N-2-（アミノエチル）-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン））	1%シクロヘキサノン溶液
	0.

3.7 質量部

- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) 0.03 質量部
- ・界面活性剤 (大日本インキ化学工業(株)製 メガファックF-781F) 0.2%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート溶液 0.87 質量部
- ・PGMEA 0.11 質量部

[0139] また、実施例8では、重合開始剤として、DarocurTPO (3.430 質量部)を使用した。

また、実施例9では、重合開始剤として、IRGACURE819 (3.430 質量部)を使用した。

[0140] また、比較例1では、IRGACURE OXE 01 (3.430 質量部)を使用した。

また、比較例2では、IRGACURE OXE 01 (3.430 質量部)を使用した。

また、比較例3では、後述するC-1 (3.430 質量部)を使用した。

[0141] なお、表2中、「25 μ m膜厚」とは、厚みが25 μ mの透明樹脂層を形成できた場合を「OK」、厚みが25 μ mの透明樹脂層を形成できなかった場合を「NG」として表す。また、表2中、「30 μ m膜厚」とは、厚みが30 μ mの透明樹脂層を形成できた場合を「OK」、厚みが30 μ mの透明樹脂層を形成できなかった場合を「NG」として表す。また、表2中、「33 μ m膜厚」とは、厚みが33 μ mの透明樹脂層を形成できた場合を「OK」、厚みが33 μ mの透明樹脂層を形成できなかった場合を「NG」として表す。

表2中、「分光測定1」は膜厚25 μ mの透明樹脂層を265℃で5分間加熱した後の透明樹脂層の分光特性(透過率)を示し、「分光測定2」は膜厚25 μ mの透明樹脂層を200℃で60分間加熱した後の透明樹脂層の分光特性(透過率)を示す。比較例1および2について分光測定1が空欄であるのは、加熱後層の表面に無数のひび割れが生じたため、測定できなかった

ためである。

また、表2中の「吸光係数」欄は、使用した各重合開始剤の波長365 nmにおけるモル吸光係数 (ϵ) を示す。例えば、「(A) 19.5」とは (A) IRGACURE 184 のモル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) が19.5 $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることを示し、「吸光係数」欄の(B)～(F)の数値も同様に各(B)～(F)で表される重合開始剤のモル吸光係数を表す。

なお、各開始剤のモル吸光係数はそれぞれ以下の濃度のアセトニトリル溶液を調整し、吸光度を測定することで算出した。

(A) IRGACURE 184	$7.15 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
(B) Darocur 1173	$6.21 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
(C) Darocur TPO	$2.04 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
(D) IRGACURE 819	$1.98 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
(E) IRGACURE OXE01	$1.17 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$
(F) C-1	$9.55 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

上記の濃度に調整したアセトニトリル溶液を幅1 cmのガラスセルに入れ、Agilent Technologies社製UV-Vis-NIRスペクトルメーター (Cary 5000) を用いて吸光度を測定し、下記式に当てはめてモル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$) を算出した。

[0142] [数1]

$$\epsilon = \frac{A}{cl}$$

[0143] なお、上記式において ϵ はモル吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)、 A は吸光度、 c は濃度 (mol/L)、 l は光路長 (cm) を表す。

[0144]

[表2]

	組成物					評価					
	重合開始剤	吸光係数 ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$)	重合体	重合性 化合物	粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	25 μm 膜厚	30 μm 膜厚	33 μm 膜厚	分光測定 1	分光測定 2	パターン/ 形成性
											50 μm
実施例1	(A) IRGACURE184 (B) Darocur1173 (C) DarocurTPO	(A) 19.5, (B) 10.9, (C) 456	B-1	A-1	415	OK	OK	OK	95%	96%	A
実施例2	(A) IRGACURE184 (C) DarocurTPO	(A) 19.5, (C) 456	B-1	A-1	416	OK	OK	OK	95%	96%	A
実施例3	(A) IRGACURE184 (D) IRGACURE819	(A) 19.5, (D) 868	B-1	A-1	416	OK	OK	OK	93%	95%	A
実施例4	(A) IRGACURE184	(A) 19.5	B-1	A-1	417	OK	OK	OK	98%	98%	B
実施例5	(B) Darocur1173	(B) 10.9	B-1	A-1	413	OK	OK	OK	98%	98%	B
実施例6	(A) IRGACURE184 (C) DarocurTPO	(A) 19.5, (C) 456	B-1	A-4	871	OK	OK	OK	95%	96%	A
実施例7	(A) IRGACURE184 (C) DarocurTPO	(A) 19.5, (C) 456	B-1	A-4	1273	OK	OK	OK	95%	96%	A
実施例8	(C) DarocurTPO	(C) 456	B-1	A-1	415	OK	OK	OK	90%	86%	B
実施例9	(D) IRGACURE819	(D) 868	B-1	A-1	415	OK	OK	OK	90%	86%	B
比較例1	(E) IRGACURE OXE 01	(E) 2932	サイクロマー P-ACA	A-1	420	OK	OK	OK	—	65%	C
比較例2	(E) IRGACURE OXE 01	(E) 2932	B-1	A-1	415	OK	OK	OK	—	80%	C
比較例3	(F) C-1	(F) 1706	B-1	A-1	416	OK	OK	OK	47%	47%	C

表2

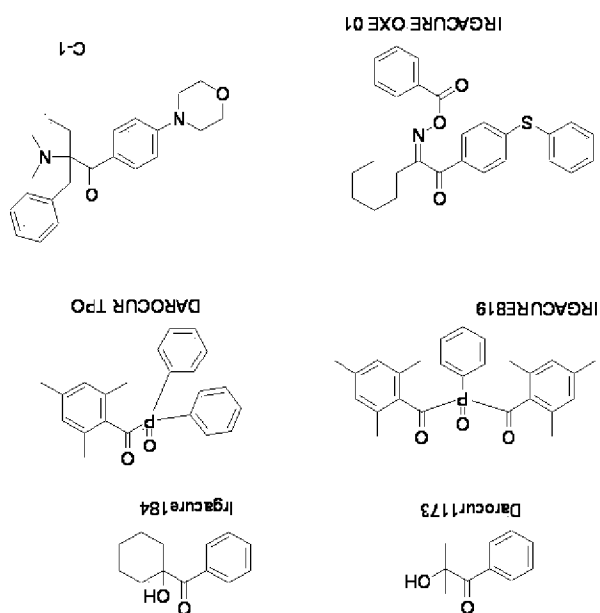
[0145] 以下に、表2中に記載される化合物の構造を示す。

なお、「サイクロマーP-ACA」は、ダイセル化学社製サイクロマーP

-ACA(2)

3 O A A) を意図する。

[0146] [化13]



[0147] 表2に示すように、本発明の透明樹脂層形成用組成物を使用した実施例1

～9においては、厚膜を作製することができ、パターンニング性能に優れ、加

熱処理後において着色もなく、分光特性に優れることが確認された。

一方、所定の重合開始剤を使用していない比較例1、2、3では、着色が

生じており、分光特性に劣り、パターンニング性にも劣ることが確認された。

なお、比較例1および2では、特許文献1に記載されるオキシム系光重合

開始剤が使用されている。

なお、比較例1、2の透明樹脂層を、265℃で5分、ホットプレート上

で加熱したところ、膜表面の約10～100%の面積においてクラックが観

察された。他の実施例及び比較例では、膜面積の10%以上のクラックは観

測されなかった。

[0148] <実施例10～18>

重合体B-1を重合体B-2に変えたこと以外は実施例1～9と同様の手

順に従って、実施例10～18の透明樹脂層を形成し、各種評価を行った。

その結果、実施例1～9と同様に優れた結果が得られた。

[0149] <実施例19～27>

重合体B-1を上記例示重合体(ED1)に変えたこと以外は実施例1~9と同様の手順に従って、実施例19~27の透明樹脂層を形成し、各種評価を行った。その結果、実施例1~9と同様に優れた結果が得られた。

<実施例28~31>

下記のように重合体と重合性化合物の含有量を変えたこと以外は実施例6と同様にして、実施例28~31の透明樹脂層を形成し、各種評価を行った。その結果、実施例1~9と同様に優れた結果が得られた。

<実施例28>

- ・重合体B-1 60%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート(以後、PGMEAとも称する)溶液 49.63質量部
- ・重合性化合物(A-1) 29.78質量部
- ・重合開始剤(IRGACURE184) 3.001質量部
(DarocurTPO) 0.429質量部
- ・シランカップリング剤((N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)) 1%シクロヘキサノン溶液 0.31質量部
- ・重合禁止剤(p-メトキシフェノール) 0.02質量部
- ・界面活性剤(大日本インキ化学工業(株)製 メガファックF-781F) 0.2%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート溶液 0.87質量部
- ・プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート 15.96質量部

<実施例29>

- ・重合体B-1 60%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート(以後、PGMEAとも称する)溶液 55.14質量部
- ・重合性化合物(A-1) 26.47質量部
- ・重合開始剤(IRGACURE184) 3.001質量部
(DarocurTPO) 0.429質量部
- ・シランカップリング剤((N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル

- メチルジメトキシシラン)) 1%シクロヘキサノン溶液 0.31質量部
- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) 0.02質量部
 - ・界面活性剤 (大日本インキ化学工業(株)製 メガファックF-781F) 0.2%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート溶液 0.87質量部
 - ・プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート 13.76質量部

<実施例30>

- ・重合体B-1 60%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート(以後、PGMEAとも称する)溶液 62.03質量部
- ・重合性化合物(A-1) 22.33質量部
- ・重合開始剤(IRGACURE184) 3.001質量部
(DarocurTPO) 0.429質量部
- ・シランカップリング剤((N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン)) 1%シクロヘキサノン溶液 0.31質量部
- ・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) 0.02質量部
- ・界面活性剤 (大日本インキ化学工業(株)製 メガファックF-781F) 0.2%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート溶液 0.87質量部
- ・プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート 11.01質量部

<実施例31>

- ・重合体B-1 60%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート(以後、PGMEAとも称する)溶液 70.89質量部
- ・重合性化合物(A-1) 22.33質量部
- ・重合開始剤(IRGACURE184) 3.001質量部
(DarocurTPO) 0.429質量部
- ・シランカップリング剤((N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピル

メチルジメトキシシラン)) 1%シクロヘキサノン溶液 0.31質量部
・重合禁止剤 (p-メトキシフェノール) 0.02質量部
・界面活性剤 (大日本インキ化学工業(株)製 メガファックF-781F) 0.2%プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート溶液 0.87質量部
・プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセタート 2.15質量部

<実施例32～35>

界面活性剤を和光純薬社製NCW-101に変更した以外は実施例28～31と同様の手順に従って、実施例32～35の透明樹脂層を形成し、各種評価を行った。その結果、実施例1～9と同様に優れた結果が得られた。

[多層塗りの評価]

実施例6、7、28～35はさらに多層塗りの評価を行った。

実施例6、7、28～35の透明樹脂層形成用組成物をソーダガラス(75mm×75mm正方、厚さ1.1mm)上にスピコート法で塗布し、その後ホットプレート上で100℃で2分間加熱して塗布膜を得た(プリベーク)。この塗布膜を、ウシオ電機(株)製超高压水銀ランプ「USH-500BY」により400mJ/cm²で露光した。これにより、透明な1層目の硬化層(透明樹脂層)(最終膜厚:10μm)を得た。

1層目の硬化層上に、1層目と同様にして、透明な2層目の硬化層(最終膜厚:10μm)を得た。さらに、200℃で5分、ホットプレート上で加熱して、ポストベークを行った。この結果、いずれの透明樹脂層形成組成物においても多層膜を良好に形成できる結果が得られた。得られた多層膜は面状に優れ、均一な膜厚であることが確認された。

実施例6、7、28～35の透明樹脂層形成用組成物を上記と同様に、プリベーク、露光を行い、透明な1層目の硬化層(透明樹脂層)(最終膜厚:10μm)、透明な2層目の硬化層(最終膜厚:10μm)を得た。さらに、2層目の硬化層上に、1層目と同様にして、透明な3層目の硬化層(最終膜厚

: 10 μm) を形成し (合計 30 μm)、上記と同様にポストベークを行った。

この結果、いずれの透明樹脂層形成組成物においても多層膜を良好に形成できる結果が得られた。得られた多層膜は面状に優れ、均一な膜厚であることが確認された。

これらの実施例においては、どの層に対しても、露光後、現像してパターン形成が可能であることも確認した。

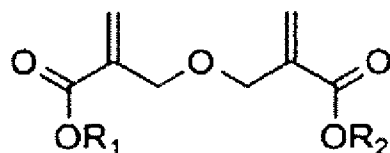
符号の説明

[0150]	101	オプトエレクトロニクスチップ
	102	ダイ (鋳型)
	103	結合剤
	104	インターポーザー
	108	バンプ
	109	第1の層
	110	第2の層

請求の範囲

- [請求項1] 波長365nmにおけるモル吸光係数（ ϵ ）が $1000\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以下である重合開始剤と、
重合性化合物と、
重合体と、
溶剤とを含む、透明樹脂層形成用組成物。
- [請求項2] 前記重合開始剤がアミノ基を含まない、請求項1に記載の透明樹脂層形成用組成物。
- [請求項3] 前記重合開始剤が、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物およびホスフィン系化合物からなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項1または2に記載の透明樹脂層形成用組成物。
- [請求項4] 前記重合開始剤が、 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物およびホスフィン系化合物の両方を含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。
- [請求項5] 前記ホスフィン系化合物が、前記 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物100質量部に対して、5～30質量部含まれる、請求項4に記載の透明樹脂層形成用組成物。
- [請求項6] 前記重合体として、下記一般式（ED）で表される化合物を含む単量体成分を重合してなる重合体を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。

[化1]



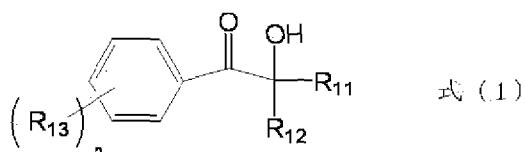
一般式（ED）

一般式（ED）中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を有していてもよい炭素数1～25の炭化水素基を表す。

[請求項7] 前記重合性化合物として、少なくとも酸基を有し、かつ、2官能以上の（メタ）アクリレート化合物を含む、請求項1～6のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。

[請求項8] 前記 α -ヒドロキシアセトフェノン系化合物が式（1）で表される化合物を含む、請求項3～7のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。

[化2]

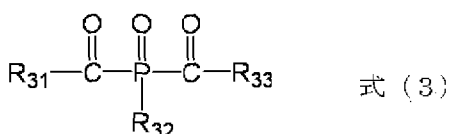
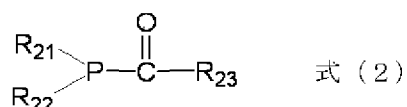


式（1）中、 R_{11} および R_{12} は、それぞれ独立に、水素原子、アルコキシ基、または、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 R_{13} は、ヘテロ原子が含まれていてもよい炭化水素基を表す。 n は、0～5の整数を表す。 R_{11} および R_{12} は、互いに結合して環構造を形成していてもよい。 R_{13} が複数ある場合は、各 R_{13} は互いに同一であっても異なってもよい。

[請求項9] 前記ホスフィン系化合物が、アシルホスフィンオキシサイドを含む、請求項3～8のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。

[請求項10] 前記ホスフィン系化合物が、式（2）で表される化合物および式（3）で表される化合物からなる群から選択される化合物を含む、請求項3～9のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。

[化3]



式（2）中、 R_{21} および R_{22} は、それぞれ独立に、脂肪族基、芳香族基、脂肪族オキシ基、芳香族オキシ基、または、複素環基を表す。 R

R_{23} は、脂肪族基、芳香族基、または、複素環基を表す。なお、 $R_{21} \sim R_{23}$ は、更に置換基を有していてもよい。

式(3)中、 R_{31} および R_{33} は、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、または、複素環基を表す。 R_{32} は、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、または、複素環基を表す。なお、 $R_{31} \sim R_{33}$ は、更に置換基を有していてもよい。

[請求項11] 前記重合開始剤が、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、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、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サイド、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、および、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキサイドからなる群から選択される少なくとも一つを含む、請求項1~10のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。

[請求項12] 紫外線吸収剤、密着改良剤、重合禁止剤および界面活性剤からなる群から選択される少なくとも1種をさらに含む、請求項1~11のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。

[請求項13] 前記溶媒の含有量が、透明樹脂層形成用組成物全質量に対して、1~50質量%である、請求項1~12のいずれかに1項に記載の透明樹脂層形成用組成物。

[請求項14] 請求項1~13のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物を硬化してなる透明樹脂層。

[請求項15] 請求項1~13のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物を硬化してなる透明樹脂層を有する固体撮像素子。

[請求項16] 請求項1~13のいずれか1項に記載の透明樹脂層形成用組成物を硬化してなる透明樹脂層を有するオプトエレクトロニクスデバイス。