

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年1月21日(21.01.2016)

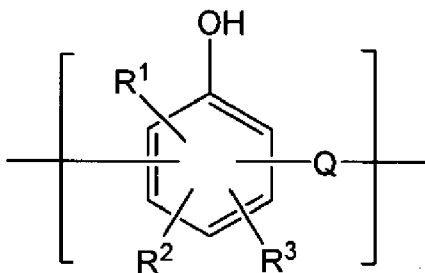


(10) 国際公開番号
WO 2016/010124 A1

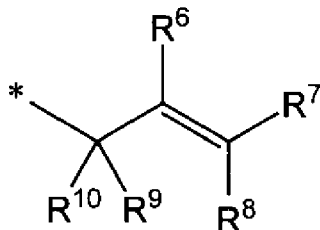
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/023 (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)
C08G 8/30 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
G03F 7/40 (2006.01) *H05B 33/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/070443
- (22) 国際出願日: 2015年7月16日(16.07.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-148200 2014年7月18日(18.07.2014) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 古江 健太郎(FURUE, Kentaro); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 大野 由起(ONO, Yuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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: POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポジ型感光性樹脂組成物



(1)



(2)

(57) Abstract: Provided is a positive photosensitive resin composition, a film of which after heating and firing generates less outgas. A positive photosensitive resin composition which contains a polyalkenyl phenol resin having a structure represented by formula (1), an alkali-soluble resin (excluding a polyalkenyl phenol resin having a structure represented by formula (1)), and a quinonediazide compound. (In formula (1), each of R¹, R² and R³ independently represents a hydrogen atom, an alkyl group having 1-5 carbon atoms, an alkenyl group represented by formula (2), an alkoxy group having 1-2 carbon atoms or a hydroxyl group, and at least one of the R¹, R² and R³ moieties represents an alkenyl group represented by formula (2); and each Q independently represents an alkylene group represented by formula -CR⁴R⁵-, a cycloalkylene group having 5-10 carbon atoms, a divalent organic group having an aromatic ring, a divalent organic group having an alicyclic fused ring or a divalent group obtained by combining the preceding groups.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/010124 A1



加熱焼成後の膜からのアウトガスが少ないポジ型感光性樹脂組成物を提供する。式（１）（式（１）において、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数１～５のアルキル基、式（２）で表されるアルケニル基、炭素数１～２のアルコキシ基または水酸基を表し、かつ R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも１つは式（２）で表されるアルケニル基である。Ｑはそれぞれ独立に式 $-CR^4R^5-$ で表されるアルキレン基、炭素数５～１０のシクロアルキレン基、芳香環を有する二価の有機基、脂環式縮合環を有する二価の有機基またはこれらを組み合わせた二価基を表す。）の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂（ただし、式（１）の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂を除く。）およびキノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

明 細 書

発明の名称 : ポジ型感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、低アウトガスを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、有機電界発光素子などの絶縁膜に用いた場合、形成される絶縁膜パターンを熱焼成した後に発生するアウトガスが少なく、有機電界発光素子の劣化現象であるダークスポットや画素収縮の発生を抑制し得る絶縁膜を与える感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 感光性樹脂組成物は、半導体や液晶パネルの基板等の作製において放射線リソグラフィーにより微細構造を形成するために広く使用されている。感光性樹脂組成物としては、ノボラック樹脂系の樹脂組成物が半導体製造用等において広く使用されているが（例えば、特許文献 1、2 参照。）、従来のノボラック樹脂系感光性樹脂組成物は、加熱焼成後に膜からのアウトガスが多く、発光素子等への汚染が問題となる。

[0003] 感光性樹脂組成物は、半導体製造用のみならず、発光素子の構成要素としても使用されている。例えば、有機電界発光素子は、自己発光のため視認性が高く、かつ完全固体素子であるため、耐衝撃性に優れるなどの特徴を有することから、表示装置における発光素子として注目されているが、それには絶縁膜等の構造物が含まれている。有機電界発光素子の絶縁膜や微細構造物形成用途において、感光性樹脂膜には、（１）断面形状が順テーパー形状であること、（２）加熱焼成後の樹脂膜からのアウトガスが少ないことが求められる。

[0004] 加熱焼成後の樹脂膜からのアウトガスを改善するため、ノボラック樹脂と、ベンゾオキサジン化合物、カルボジイミド化合物、トリアジンチオール化合物あるいはビスマレイミド化合物を組み合わせた感光性樹脂性樹脂組成物（例えば特許文献 3）が例示されている。しかしその技術では耐熱性の低い

ノボラック樹脂が主成分であり、アウトガス低減の観点では十分ではない。

[0005] また、耐熱性の高い樹脂としてポリイミドやポリベンゾオキサゾール、あるいはこれらの前駆体とノボラック樹脂、架橋剤、ナフトキノンジアジド化合物を含む感光性樹脂組成物が提案されている（特許文献4～6）。しかしこれら技術においてもノボラック樹脂に起因する耐熱性の低下のため、アウトガス低減は不十分である。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭62-260147号公報

特許文献2：特開平5-94013号公報

特許文献3：特開2009-222923号公報

特許文献4：特開2005-250160号公報

特許文献5：特開2008-268788号公報

特許文献6：特開2009-198957号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述の現状に鑑みて、本発明は加熱焼成後の膜からのアウトガスが少ないポジ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

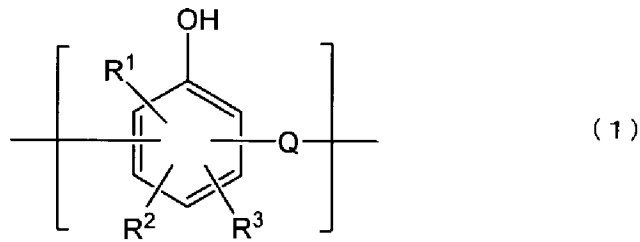
課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、鋭意検討した結果、ポリアルケニルフェノール樹脂を含むポジ型感光性樹脂組成物の耐熱性が良好であり、さらにポリアルケニルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物を含む組成物が、フォトリソグラフィー法によるパターン形成ができると同時に、そのパターンを焼成後、低アウトガスを実現できることを見出した。

[0009] 本発明は、式（1）

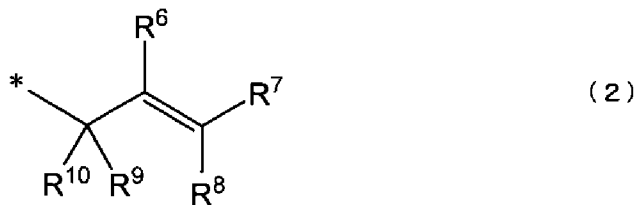
[0010]

[化1]



[0011] (式(1)において、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、式(2)

[0012] [化2]



[0013] で表されるアルケニル基、炭素数1～2のアルコキシ基または水酸基を表し、かつ R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも1つは式(2)で表されるアルケニル基である。Qはそれぞれ独立に式 $-\text{C}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-$ で表されるアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキレン基、芳香環を有する二価の有機基、脂環式縮合環を有する二価の有機基またはこれらを組み合わせた二価基を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。式(2)において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。式(2)の*は、芳香環を構成する炭素原子との結合部を表す。)

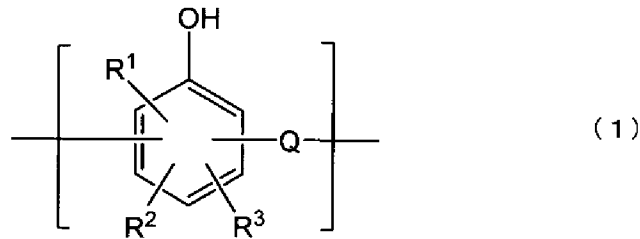
の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂（ただし、式(1)の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂を除く。）およ

びキノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性樹脂組成物である。

[0014] 本発明は、次の態様を含む。

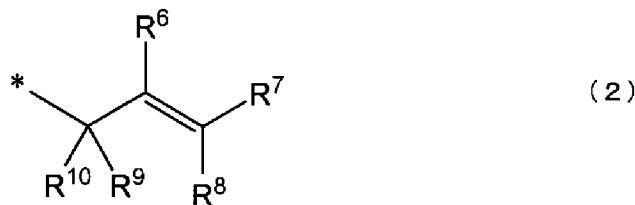
[1] 式(1)

[0015] [化3]



[0016] (式(1)において、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、式(2)

[0017] [化4]



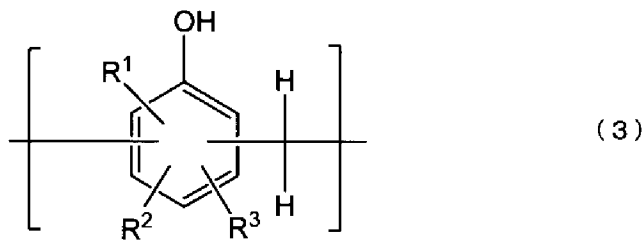
[0018] で表されるアルケニル基、炭素数1～2のアルコキシ基または水酸基を表し、かつ R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも1つは式(2)で表されるアルケニル基である。Qはそれぞれ独立に式 $-CR^4R^5-$ で表されるアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキレン基、芳香環を有する二価の有機基、脂環式縮合環を有する二価の有機基またはこれらを組み合わせた二価基を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。式(2)において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。式(2)の*

は、芳香環を構成する炭素原子との結合部を表す。)

の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂（ただし、式（１）の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂を除く。）およびキノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

[２] 式（１）の構造が式（３）

[0019] [化5]

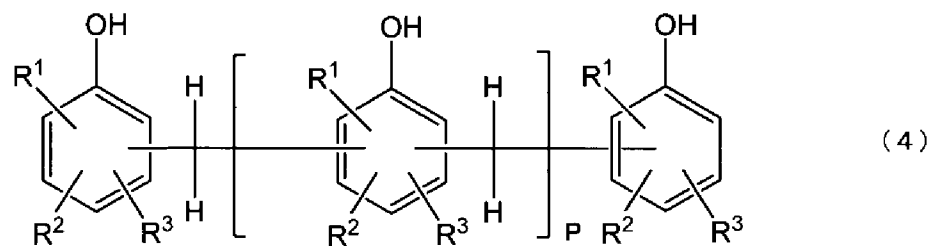


[0020] (式（３）において、 R^1 、 R^2 および R^3 は式（１）における R^1 、 R^2 および R^3 と同じ意味を表す。)

の構造であることを特徴とする[１]に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[３] 式（３）の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂が、式（４）

[0021] [化6]



[0022] (式（４）において、 R^1 、 R^2 および R^3 は式（１）における R^1 、 R^2 および R^3 と同じ意味を表す。 p は０～５０の整数である。)

の構造を含むことを特徴とする[２]に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

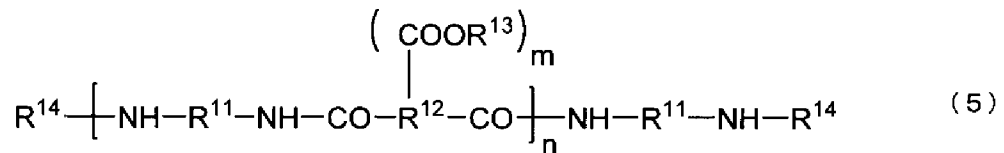
[４] 式（２）で表されるアルケニル基がアリル基であることを特徴とす

る [1] ~ [3] のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[5] アルカリ可溶性樹脂がポリイミド前駆体であることを特徴とする [1] ~ [4] のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[6] 前記ポリイミド前駆体が式 (5)

[0023] [化7]



[0024] (式 (5) において、 R^{11} は炭素数 2 以上の二価の有機基を表し、 R^{12} は炭素数 2 以上の三価または四価の有機基を表し、 R^{13} は水素原子または炭素数 1 ~ 20 の有機基を表し、 R^{14} は水素原子または炭素数 1 ~ 50 の有機基を表し、 m は 1 または 2 を表し、 n は 5 ~ 200 の整数を表す。)

で表されることを特徴とする [1] ~ [5] のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[7] 式 (5) の R^{14} が不飽和基を含むことを特徴とする [6] に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[8] 前記不飽和基がマレイミド基であることを特徴とする [7] に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[9] 前記ポリイミド前駆体が、

(i) 式 (6)

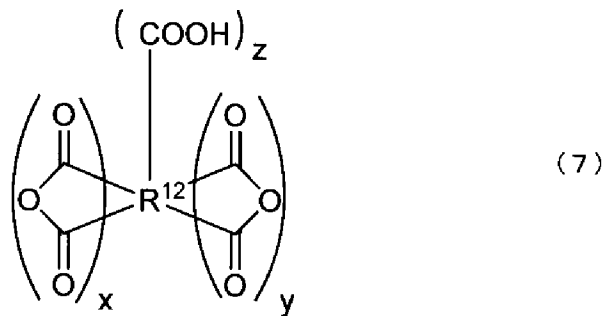
[0025] [化8]



[0026] で表されるジアミン化合物と式 (7)

[0027]

[化9]



[0028] (ただし、 x 、 y は0または1を表し、 z は0～4の整数を表す。)

で表される酸化合物を、1 : 0.8～0.95のモル比で反応させ、末端にアミノ基を有するポリアミック酸を得る工程、および

(ii) 工程(i)で得られたポリアミック酸の末端のアミノ基にビスマレイミド化合物を反応させることにより、末端にマレイミド基を有するポリイミド前駆体を得る工程

を含む方法によって製造されることを特徴とする[8]に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[10] ポリアルケニルフェノール樹脂20～50質量部、アルカリ可溶性樹脂100質量部およびキノンジアジド化合物20～70質量部を含有する[1]～[9]のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[11] 式(5)で表されるポリイミド前駆体の固形分酸価が110～210mg KOH/gであることを特徴とする[6]～[10]のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[12] (1) [1]～[11]のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を基材に塗布する塗布工程、

(2) 塗布されたポジ型感光性樹脂組成物中の溶剤を除去する乾燥工程、

(3) 放射線をフォトマスク越しに照射する露光工程、

(4) アルカリ現像によりパターン形成する現像工程、および

(5) 150～350℃の温度で加熱する加熱処理工程

を含む方法によって得られた放射線リソグラフィー構造物。

〔13〕加熱減量が5質量%のときの温度が350℃以上であることを特徴とする〔12〕に記載の放射線リソグラフィー構造物。

発明の効果

[0029] 本発明によれば、熱焼成後の塗膜からのアウトガスが少ないポジ型リソグラフィー用感光性樹脂組成物を提供することができる。特に有機電界発光素子に使用することで、アウトガスによる性能劣化のおそれがない素子を製造することができる。

発明を実施するための形態

[0030] 以下に本発明について詳細に説明する。

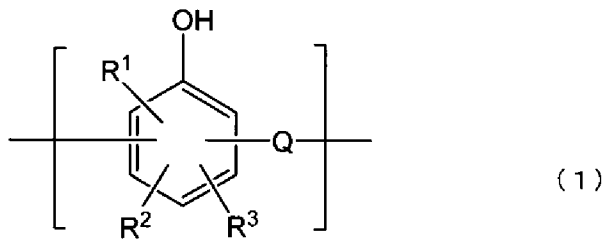
[0031] (ポリアルケニルフェノール樹脂)

ポリアルケニルフェノール樹脂は、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、フェノールアラールキル樹脂、ビフェニルアラールキルフェノール樹脂、フェノールージシクロペンタジエン共重合体樹脂等の公知のフェノール樹脂の水酸基をアルケニルエーテル化し、さらにアルケニルエーテル基をクライゼン転位することにより得ることができる。

本発明の感光性樹脂組成物に使用されるポリアルケニルフェノール樹脂は、式(1)の構造を有する。このような樹脂を含有することにより、得られる感光性樹脂組成物の現像特性を向上させるとともに、アウトガスの低減にも寄与することができる。特にフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂の代替として好適に使用できる。

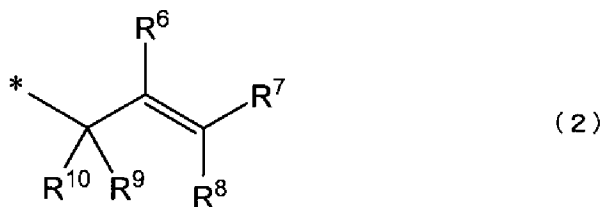
[0032]

[化10]



[0033] (式(1)において、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、式(2)

[0034] [化11]



[0035] で表されるアルケニル基、炭素数1～2のアルコキシ基または水酸基を表し、かつ R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも1つは式(2)で表されるアルケニル基である。Qはそれぞれ独立に式 $-\text{C}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-$ で表されるアルキレン基、炭素数5～10のシクロアルキレン基、芳香環を有する二価の有機基、脂環式縮合環を有する二価の有機基またはこれらを組み合わせた二価基であり、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数5～10のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。式(2)において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数3～10のシクロアルキル基または炭素数6～12のアリール基を表す。式(2)の*は、芳香環を構成する炭素原子との結合部を表す。)

[0036] 式(1)の R^1 、 R^2 および R^3 は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、式(2)に示されるアルケニル基、炭素数1～2のアルコキシ基または水酸

基を表し、かつ R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも 1 つは式 (2) で表されるアルケニル基である。

式 (1) の R^1 、 R^2 および R^3 において、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等を挙げることができる。炭素数 1 ～ 2 のアルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基が挙げられる。

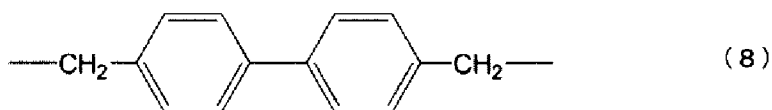
[0037] 式 (2) で表されるアルケニル基において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表す。炭素数 1 ～ 5 のアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等を挙げることができる。炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。炭素数 6 ～ 12 のアリール基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} としては、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子または炭素数 1 ～ 5 のアルキル基である。好ましい式 (2) で表されるアルケニル基としては、反応性の点からアリル基、メタリル基を挙げることができ、より好ましくはアリル基である。そして、 R^1 、 R^2 および R^3 のうち、いずれか 1 つがアリル基またはメタリル基であり、他の 2 つが水素原子であることが最も好ましい。

[0038] Q はそれぞれ独立に式 $-C(R^4)(R^5)-$ で表されるアルキレン基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキレン基、芳香環を有する二価の有機基、脂環式縮合環を有する二価の有機基またはこれらを組み合わせた二価基である。 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表す。 R^4 および R^5 において、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基の具体

例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基等を挙げることができる。炭素数2～6のアルケニル基の具体例としてはビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等を挙げることができる。炭素数5～10のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。炭素数6～12のアリール基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～3のアルキル基であることが好ましく、共に水素原子であることが最も好ましい。

Qで表される炭素数5～10のシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等を挙げることができる。芳香環を有する二価の有機基の具体例として、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、アントラセニレン基、キシリレン基、4,4'-メチレンジフェニル基、式(8)で表される基等を挙げることができる。

[0039] [化12]

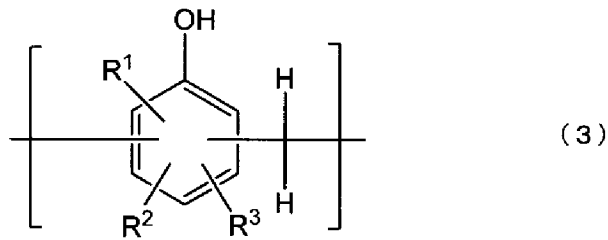


[0040] 脂環式縮合環を有する二価の有機基の具体例として、ジシクロペンタジエニレン基等を挙げることができる。

[0041] 本発明の感光性樹脂組成物に用いられるポリアルケニルフェノール樹脂のうち、アルカリ現像性、アウトガスの点から特に好ましいポリアルケニルフェノール樹脂として、式(3)で表される構造を有するものが挙げられる。

[0042]

[化13]

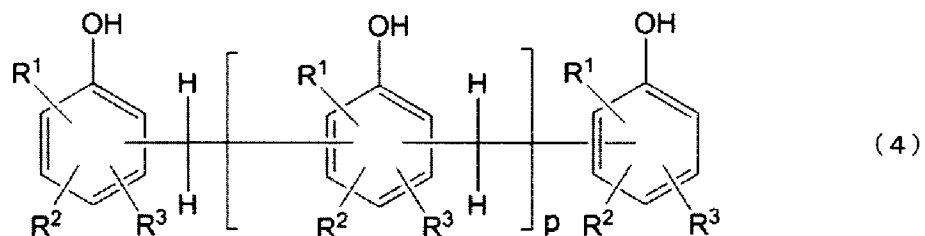


[0043] (式(3)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は式(1)における R^1 、 R^2 および R^3 と同じ意味を表す。)

好ましい R^1 、 R^2 および R^3 は、式(1)における好ましい R^1 、 R^2 および R^3 と同様である。

[0044] フェノール性水酸基は塩基性化合物の存在下イオン化し、水に溶解できるようになるため、アルカリ現像性の観点から、フェノール性水酸基が一定量以上あることが必要である。そのため、式(1)または式(3)で表される構造は、ポリアルケニルフェノール樹脂中50～100質量%あることが好ましく、より好ましくは70～100質量%である。式(3)の構造を含むポリアルケニルフェノール樹脂は、さらに、式(4)で表されるポリアルケニルフェノール樹脂であることが特に好ましい。

[0045] [化14]



[0046] (式(4)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は式(1)における R^1 、 R^2 および R^3 と同じ意味を表す。また、 p は0～50の整数である。)

[0047] また、本発明で使用されるポリアルケニルフェノール樹脂の数平均分子量

は、好ましくは800～5000であり、より好ましくは1000～3000である。数平均分子量が800未満ではアウトガスの量が多くなり、5000を超えるとアルカリ現像性が低下する。

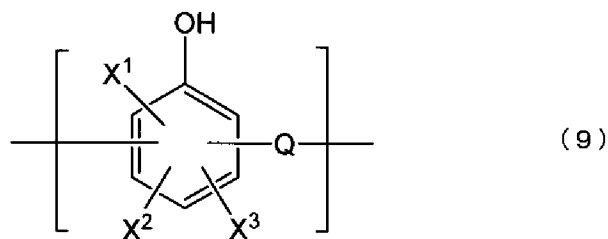
なお、本願における数平均分子量および重量平均分子量は、GPC測定により得られたポリスチレン換算の値である。

[0048] (ポリアルケニルフェノール樹脂の製造方法)

本発明に使用される式(1)の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂は、原料となるフェノール樹脂の水酸基をアルケニルエーテル化した後、クライゼン転位反応により、元の水酸基のオルト位またはパラ位にアルケニル基を転位させて得られる樹脂である。

式(1)の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂の原料フェノール樹脂として、式(9)の構造を有する公知のフェノール樹脂を使用することができる。

[0049] [化15]



[0050] (式(9)において、 X^1 、 X^2 および X^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～5のアルキル基、炭素数1～2のアルコキシル基または水酸基を表し、かつ水酸基に結合しているベンゼン環の炭素原子に対しオルト位またはパラ位の炭素原子と結合している置換基の少なくとも1つは水素原子である。 Q は式(1)における Q と同じ意味を表す。)

[0051] 式(9)の X^1 、 X^2 および X^3 において、炭素数1～5のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基等を挙げるこ

とができる。炭素数 1 ～ 2 のアルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基が挙げられる。また、 Q 、 R^4 および R^5 はそれぞれ式 (1) の Q 、 R^4 および R^5 と同一である。

式 (9) で表されるフェノール樹脂の具体例としては、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキルフェノール樹脂、フェノールージシクロペンタジエン共重合体樹脂等を挙げることができ、アルカリ現像性の観点からは Q が $-C(R^4)(R^5)-$ で表されるアルキレン基で R^4 および R^5 が水素原子であるフェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂を好ましく使用することができる。

[0052] (フェノール樹脂のアルケニルエーテル化反応)

フェノール樹脂のアルケニルエーテル化反応は、(i) 塩化アリル、塩化メタリル、臭化アリル等のハロゲン化アルケニル化合物とフェノール樹脂を反応させる公知の方法、(ii) 酢酸アリルのようなカルボン酸アルケニル化合物とフェノール樹脂を反応させる方法の 2 つの方法を例示することができる。

ハロゲン化アルケニル化合物を用いたアルケニルエーテル化反応は例えば特開平 2-91113 号公報に記載の方法を使用することができる。また、カルボン酸アルケニル化合物とフェノール樹脂を反応させる方法は、例えば特開 2011-26253 号公報に記載の方法を使用することができる。本発明の感光性樹脂組成物は、長期絶縁性能が要求されることから、長期絶縁性能に悪影響を及ぼす可能性があるハロゲン化アルケニル化合物由来のハロゲン化合物が混入しない上記 (ii) の方法が好ましい。

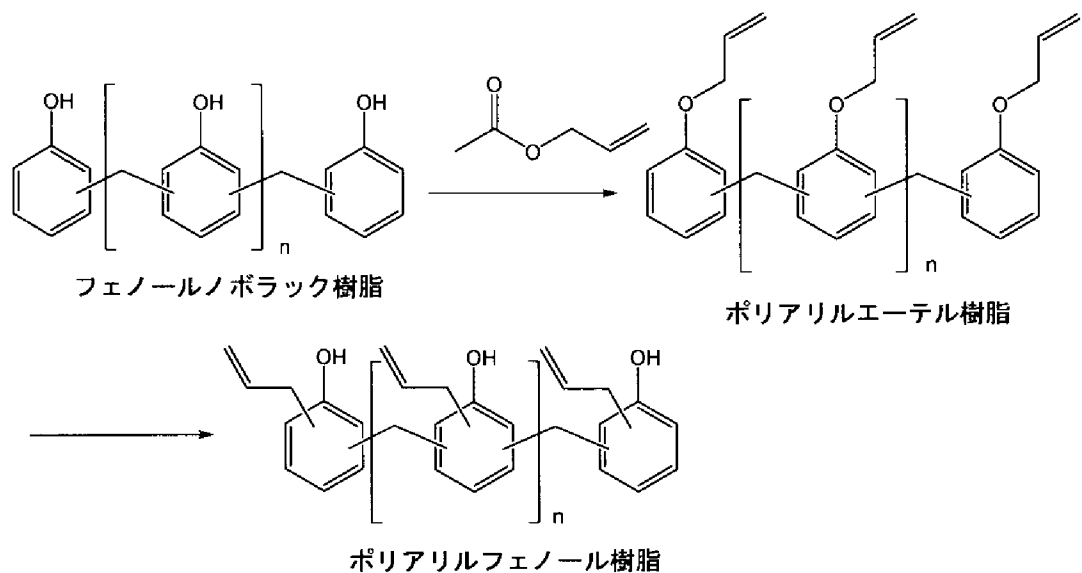
フェノール性水酸基に対するハロゲン化アルケニル化合物またはカルボン酸アルケニルの付加量は 0.3 ～ 1.0 当量が好ましく、より好ましくは 0.5 ～ 1.0 当量である。0.3 当量未満であると、クライゼン転位した後のビスマレイミドとの反応性が低下する場合がある。

[0053] (ポリアルケニルエーテル樹脂のクライゼン転位反応)

目的とするポリアルケニルフェノール樹脂は、前記「フェノール樹脂のアルケニルエーテル化反応」に記載の方法により製造されたポリアルケニルエーテル樹脂を、クライゼン転位反応を行うことにより得ることができる。クライゼン転位反応は、 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱し、 $1 \sim 20$ 時間反応させることにより得ることができる。クライゼン転位反応は高沸点の溶剤を用いてもよく、無溶媒であっても構わない。また、転位反応を促進するため、チオ硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウム等の無機塩を添加しても構わない。詳しくは特開平2-91113号公報に記載されている。

フェノールノボラック樹脂→アルケニルエーテル樹脂→（クライゼン転位反応）→ポリアルケニルフェノール樹脂の反応式の例を次の反応式1に示す。

[0054] [化16]



反応式 1

[0055] (ポリアルケニルフェノール樹脂の含有量)

感光性樹脂組成物中のポリアルケニルフェノール樹脂の含有量は、アルカリ可溶性樹脂100質量部を基準として、20～50質量部が好ましく、よ

り好ましくは30～40質量部である。20質量部以上では300～400℃焼成時における耐熱性が良好となり、50質量部以下ではアルカリ現像時のパターン形成性が良好となる。

[0056] (アルカリ可溶性樹脂)

本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（ただし、式（1）の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂を除く。）を含む。アルカリ可溶性樹脂は、組成物のアルカリ溶液への溶解性を良好にする。

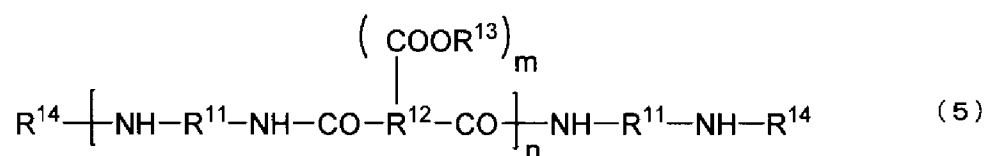
アルカリ可溶性樹脂としては、水酸基やカルボキシル基を有することが好ましく、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、カルボン酸含有アクリルポリマー、フェノール基含有アクリルポリマー、カルボン酸含有シリコーン樹脂、フェノール基含有シリコーン樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリイミド前駆体、フェノール基含有ポリイミドなどが挙げられる。

ここで、アルカリ可溶性樹脂の特性として、ガラス板に2μmの樹脂塗膜を作製し、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬したときに、60秒以内に完全に溶解することが好ましい。

[0057] (ポリイミド前駆体)

より高い耐熱性を求められる場合、アルカリ可溶性樹脂としてポリイミド前駆体を用いることが好ましい。本発明の感光性樹脂組成物は、好ましくは、式（5）で表されるポリイミド前駆体を含有する。

[0058] [化17]



[0059] (式（5）において、R¹¹は炭素数2以上の二価の有機基を表し、R¹²は炭素数2以上の三価または四価の有機基を表し、R¹³は水素原子または炭素数1～20の有機基を表し、R¹⁴は水素原子または炭素数1～50の有機基を

ル基、メチルカルボキシルフェニル基などが挙げられる。アルカリ現像液に対する溶解性の点から、水素原子、ヒドロキシフェニル基またはカルボキシルフェニル基が好ましい。R¹⁴の炭素数1～50の有機基の例としてはカルボン酸化合物、カルボン酸無水物またはマレイミドとアミノ基とが反応した残基であり、アルカリ現像液に対する溶解性を調整するために適宜選択する。この際、式(5)の化合物の固形分酸価を110～210mg KOH/gとすることが好ましい。式(5)の化合物の固形分酸価が110mg KOH/g以上では、ポリアルケニルフェノール樹脂およびキノンジアジド化合物を配合したときのアルカリ現像液に対する溶解性が良好となり、210mg KOH/g以下ではアルカリ現像後のパターン形状が良好となる。また、R¹⁴は不飽和基を含むことが好ましい。不飽和基としては、限定するものではないが、マレイミド基、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられ、なかでもマレイミド基が好ましい。ここでマレイミド基とは、マレイミドの窒素原子に結合している水素原子が脱離して結合手となった形の一価の有機基である。R¹⁴がマレイミド基を含んでいる場合は、ポリアルケニルフェノール樹脂と架橋反応するためより耐熱性が上がり好適である。式(5)の化合物の好ましい数平均分子量は、5000～20000である。

[0065] 式(5)で表されるポリイミド前駆体は、ジアミン化合物やその誘導体と、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などの酸化合物やその誘導体を、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、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、ブチルセロソルブ、エチルセロソルブなどの溶媒に溶解させ、-30℃～300℃の範囲で反応させることにより得ることができる。

その際、ジアミンやその誘導体とトリカルボン酸、テトラカルボン酸などの酸化合物やその誘導体を1:0.8～0.95のモル比で反応させ、末端

をアミノ基とすることが好ましい。さらに、末端のアミノ基と、カルボン酸化合物、カルボン酸無水物またはマレイミドなどと反応させてもよい。

[0066] 式(5)の化合物を製造するのに好ましいジアミンは、式(6)で表される。

[0067] [化20]

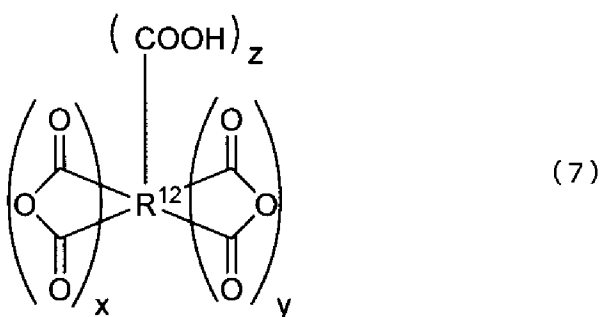


[0068] 式(6)において、 R^{11} は式(5)の R^{11} と同じである。

使用するジアミン化合物の具体例としては、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィドなどが挙げられ、これらは単独または2種類以上混合して使用することができる。

[0069] 式(5)の化合物を製造するのに好ましい酸化合物は、式(7)で表される。

[0070] [化21]



[0071] (ただし、 x 、 y は0または1を表し、 z は0～4の整数を表す。さらに、 $x + y + z > 0$ であり、 $xy = 1$ のときは $z = 0$ であり、 $xy = 0$ かつ $x + y = 1$ のときは $z = 1$ または2であり、 $x = 0$ かつ $y = 0$ のときは $z = 3$ または4である。)

なお、式（7）において、 R^{12} は式（5）の R^{12} と同じである。

[0072] 使用する酸化合物の具体例としては、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4'-オキシジフタル酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、2, 2'-ビス（3, 4-ジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ビス（シクロヘキシル）テトラカルボン酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸等やそれらの酸無水物が挙げられ、これらは単独または2種類以上混合して使用することができる。

[0073] 末端のアミノ基と反応させるマレイミド化合物としては、N-フェニルマレイミド、p-ヒドロキシフェニルマレイミド、m-ヒドロキシフェニルマレイミド、p-カルボキシフェニルマレイミド、N-ドデシルマレイミドなどの単官能マレイミド化合物、ビス（4-マレイミドフェニル）メタン、4-メチル-1, 3-ジマレイミドベンゼン、ビス（3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル）メタン等のビスマレイミド化合物、トリス（4-マレイミドフェニル）メタン等のトリスマレイミド化合物、ビス（3, 4-ジマレイミドフェニル）メタン等のテトラキスマレイミド化合物およびポリ（4-マレイミドスチレン）等のポリマレイミド化合物が挙げられ、これらは単独または2種類以上混合して使用することができる。

[0074] （キノンジアジド化合物）

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、感放射線化合物としてキノンジアジド化合物を含有する。キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化

合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。露光部と未露光部のコントラストの観点から、これらポリヒドロキシ化合物やポリアミノ化合物の官能基全体の50モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。このようなキノンジアジド化合物を用いることで、一般的な紫外線である水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)に感光するポジ型の感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0075] ポリヒドロキシ化合物としては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリスFR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TrimL-P、TrimL-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業株式会社製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A（以上、商品名、旭有機材工業株式会社製）、2,6-ジメトキシメチル-4-t-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、ビスフェノールE、メチレンビスフェノール、BisP-AP（以上、商品名、本州化学工業株

式会社製)などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0076] キノンジアジド化合物の例としては、上記ポリヒドロキシ化合物の1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、または1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。

[0077] キノンジアジド化合物は紫外光等が露光されると下記反応式2に示された反応を経てカルボキシル基を生成する。カルボキシル基が生成することにより、露光された部分(皮膜)がアルカリ溶液に対して溶解できるようになり、アルカリ現像性が発現する。

[0078] [化22]



[0079] 感光性樹脂組成物中のキノンジアジド化合物の含有量は、使用するキノンジアジド化合物により異なるが、アルカリ可溶性樹脂100質量部を基準として、20~70質量部が好ましく、より好ましくは30~60質量部である。20質量部以上であるとアルカリ現像性が良好である。また、70質量部以下では300℃以上での加熱減少率が大きくなりにくい。

[0080] 本発明の感光性樹脂組成物は、溶剤に溶解されて溶液状態で用いられる。たとえば、ポリアルケニルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂を溶剤に溶解し、この溶液に、キノンジアジド化合物、必要に応じて熱硬化剤、界面活性剤または染料や顔料などの着色剤を一定の割合で混合することにより、溶液状態の感光性樹脂組成物を調製することができる。

[0081] 溶剤としては、例えば、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ジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル、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などのエチレングリ

コールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、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などのジエチレングリコール類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルブタン酸メチル、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、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 γ -ブチロラクトンなどのエステル類、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド等のアミド類が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせても構わない。

[0082] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、任意成分として、熱ラジカル発生剤を熱硬化剤として使用することができる。好ましい熱ラジカル発生剤としては、有機過酸化物を挙げることができ、具体的にはジクミルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*tert*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*tert*-ブチルクミルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等の10時間半減期温度が100~170℃の有機過酸化物等を挙げることができる。

[0083] ポジ型感光性樹脂組成物中の熱硬化剤の好ましい含有量は、ポリアルケニ

ルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂の合計量 100 質量部を基準として、0.1～5 質量部が好ましく、より好ましくは 0.5～3 質量部である。

[0084] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、さらに任意成分として、たとえば塗布性を向上させるため、あるいは塗膜の現像性を向上させるために、界面活性剤を含有することができる。

このような界面活性剤としては、たとえば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどのポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレートなどのポリオキシエチレンジアルキルエステル類などのノニオン系界面活性剤；メガファック F-251、同 F-281、同 F-430、同 F-444、同 R-40（以上、商品名、DIC 株式会社製）、サーフロン S-242、同 S-243、同 S-420、同 S-611（以上、商品名、ACG セイメイケミカル株式会社製）などのフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマー KP323、KP326、KP341（以上、商品名、信越化学工業株式会社製）などが挙げられる。これらは 2 種以上用いることもできる。このような界面活性剤は、ポリアルケニルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂の合計量 100 質量部を基準として、2 質量部以下、好ましくは 1 質量部以下の量で配合される。

[0085] さらに本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、任意成分として、染料、顔料などの着色材を含有することができる。このような染料や顔料などの着色材は、無機顔料でも有機顔料でもよい。そのような着色材の具体例としては、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック、チタンブラック等の黒色顔料や C. I. ピグメントイエロー 20, 24, 86, 93, 109, 110, 117, 125, 137, 138, 147, 148, 153, 154, 166、C. I. ピグメントオレンジ 36, 43, 51, 55, 59, 61、C. I. ピグメントレッド

ド9, 97, 122, 123, 149, 168, 177, 180, 192, 215, 216, 217, 220, 223, 224, 226, 227, 228, 240、C. I. ピグメントバイオレット19, 23, 29, 30, 37, 40, 50、C. I. ピグメントブルー15, 15:1, 15:4, 22, 60, 64、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントブラウン23, 25, 26等の着色顔料を挙げることができる。

[0086] (調製方法)

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、前記のポリアルケニルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂、キノンジアジド化合物および必要に応じてその他の成分を前記の溶剤に溶解または分散して混合することにより調製され、その使用目的により、適宜の固形分濃度を採用することができるが、例えば、固形分濃度10～60質量%とすることができる。また上記のように調製された組成物液は、通常、使用前にろ過される。ろ過の手段としては、例えば孔径0.05～1.0 μ mのミリポアフィルターなどが挙げられる。

このように調製された本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、長期間の貯蔵安定性にも優れている。

[0087] (パターン形成方法と硬化方法)

本発明のポジ型感光性樹脂組成物を放射線リソグラフィー用を使用する場合、まず、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を基板表面に塗布し、加熱などの手段により溶剤を乾燥等によって除去して、塗膜を形成することができる。基板表面へのポジ型感光性樹脂組成物の塗布方法は特に限定されず、たとえばスプレー法、ロールコート法、スリット法、回転塗布法などの各種の方法を採用することができる。

[0088] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物を基板表面に塗布した後、通常、加熱（プリベーク）により溶剤を乾燥して塗膜とする。加熱条件は各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常70～120℃で、所定時間たとえばホットプレート上なら1～20分間、オーブン中では3～60分間加熱処理をすることによって塗膜を得ることができる。

[0089] 次にプリベークされた塗膜に所定パターンのマスクを介して放射線（例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、ガンマ線、シンクロトロン放射線等）などを照射（露光工程）した後、現像液により現像し、不要な部分を除去して所定パターン状塗膜を形成する（現像工程）。本発明のポジ型感光性樹脂組成物にとって好ましい放射線は、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルをポジ型感光性化合物として好ましく使用するため、250～450nmの波長を有する紫外線～可視光線である。現像液としては、たと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、アンモニア水などの無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミンなどの第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；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、コリンなどの第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン、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-ノナンなどの環状アミン類などのアルカリ類の水溶液を用いることができる。また、上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤などを適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は通常30～180秒間であり、また現像の方法は液盛り法、シャワー法、ディッピング法などのいずれでもよい。現像後、流水洗浄を30～90秒間行い、不要な部分を除去し、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、パターンが形成される。その後このパターンを、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置により、所定温度たとえば150～350℃で、20～200分間加熱処理をすることによって塗膜を得ることができるが、温度を段階的に上げて構わない（加熱処理工程）。

[0090] 上記方法で作製された本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた放射線リソグラフィ構造物は、さらに350～450℃の条件で焼成することによ

り揮発成分を除去し、5%質量減少時の温度が高い放射線リソグラフィー構造物としてもよい。焼成温度が450℃以下では放射線リソグラフィー構造物が熱劣化しにくい。焼成の雰囲気は空気中あるいは窒素等の不活性ガス雰囲気下どちらでもよい。また、焼成時間は焼成温度にもよるが5～60分が好ましく、より好ましくは10～40分である。焼成時間が5分未満では効果が見られない場合があり、60分を超えると生産性が低下する場合がある。

実施例

[0091] 以下、実施例および比較例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されない。

[0092] (1) 樹脂合成

[製造例1] ポリアリルフェノール樹脂A-1の製造

1000mLの3つ口型フラスコに、炭酸カリウム（日本曹達株式会社製）201g（1.45mol）を純水150gに溶解した溶液、フェノールノボラック樹脂「ショウノール」（商標）BRG-556（昭和電工株式会社製）150.0gを仕込み、反応器を窒素置換し85℃に加熱した。窒素気流下、酢酸アリル（昭和電工株式会社製）204g（2.04mol）、50%含水5%-Pd/C-STDタイプ（金属パラジウムを活性炭中に5質量%の含有量で分散され、かつ前記金属パラジウムと活性炭分散物を50質量%となるよう水を配合して安定化したアリル化反応の触媒、エヌ・イーケムキャット株式会社製）0.62g（0.291mmol）およびトリフェニルホスフィン（前記パラジウムを用いたアリル化反応触媒の活性化剤、北興化学工業株式会社製）3.82g（14.6mmol）を入れ、窒素雰囲気中、105℃に昇温して4時間反応させた後、酢酸アリル29g（0.291mol）を追添し、加熱を10時間継続した。その後攪拌を停止し、静置することで有機層と水層の二層に分離した。析出している塩が溶解するまで、純水（200g）を添加した後、トルエン200gを加え、80℃以上の温度に保持して白色沈殿が析出していないことを確認した後、Pd/C

を濾過（ $1\ \mu\text{m}$ のメンブランフィルター（アドバンテック社製KST-142-JAを用いて加圧（ $0.3\ \text{MPa}$ ））により回収した。この濾液をトルエン $100\ \text{g}$ で洗浄し、その洗浄液を濾液と合わせた。その濾液の水層を分離して、有機層を水 $200\ \text{g}$ で2度洗浄し、その洗浄液が中性であることを確認した。有機層を分離後、減圧下、濃縮し、褐色油状物のフェノールノボラック型のポリアリルエーテル樹脂を得た。このものを $^1\text{H-NMR}$ 測定した結果、フェノールノボラック型のポリアリルエーテル樹脂を主成分として含むことを確認した。特徴的な測定データは以下の通りである。 $^1\text{H-NMR}$ （ $400\ \text{MHz}$, CDCl_3 , 27°C ）、 $\delta\ 3.6-4.0$ （m, $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}-$ ） $\delta\ 4.4-4.8$ （2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ）, $\delta\ 5.1-5.3$ （1H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{H}}$ ）, $\delta\ 5.3-5.5$ （1H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{H}}$ ）, $\delta\ 5.8-6.2$ （1H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{H}}$ ）, $\delta\ 6.6-7.3$ （m, ベンゼン環）。

また、このものの水酸基価を測定したが、ほとんど検出できなかった。

つづいてフェノールノボラック型のポリアリルエーテル樹脂を、メカニカルスターラーをセットした $500\ \text{mL}$ のフラスコに入れた。 $300\ \text{rpm}$ で攪拌をしながら 190 度まで昇温し、そのまま 10 時間クライゼン転位反応させ、フェノールノボラック型のポリアリルフェノール樹脂A-1を得た。ポリアリルフェノール樹脂A-1の水酸基当量は 165 であり、水酸基の生成が確認できた。また、数平均分子量 1000 、重量平均分子量は 2400 であった。このものを $^1\text{H-NMR}$ 測定した結果、フェノールノボラック型のポリアリルフェノール樹脂A-1を主成分として含むことを確認した。特徴的な測定データは以下の通りであり、アリル基の水素原子のケミカルシフトがクライゼン転位反応後移動していることが確認できた。 $^1\text{H-NMR}$ （ $400\ \text{MHz}$, CDCl_3 , 27°C ）, $\delta\ 3.2-3.4$ （2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ）, $\delta\ 3.6-4.0$ （m, $-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{Ph}-$, $-\text{OH}$ ）, $\delta\ 4.6-5.0$ （1H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{H}}$ ）, $\delta\ 5.0-5.3$ （1H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}\underline{\text{H}}$ ）, $\delta\ 5.8-6.1$ （1H, m, $-\text{C}$

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$), δ 6.6–7.2 (m, ベンゼン環)。

この樹脂は式(4)において、 R^1 , R^2 , R^3 のうち、1個がアリル基で他は水素原子を示す。

[0093] [製造例2] ポリイミド前駆体1の製造

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(和光純薬工業株式会社製、以下「ODA」と略す。)10.00g(0.05mol)をN-メチルピロリドン(和光純薬工業株式会社製、以下「NMP」と略す。)70gに溶解させ、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸無水物(和光純薬工業株式会社製、以下「BPDA」と略す。)13.22g(0.045mol)を加え、40℃で5時間攪拌した。その後、ビス(3-エチル-5-メチル-4-マレイミドフェニル)メタン(ケイ・アイ化成株式会社製、以下「BMI-70」と略す。)4.42g(0.01mol)を加え、さらに90℃で3時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、アセトン1500mL中に投入し、沈殿物を回収して淡黄色固体を得た。さらに得られた固体を水1500mLで洗浄し、その後50℃の真空乾燥機で10時間乾燥させ、ポリイミド前駆体1の淡黄色粉末を得た。ポリイミド前駆体1の固形分酸価は175mg KOH/gであった。

[0094] [製造例3] ポリイミド前駆体2の製造

ODA(和光純薬工業株式会社製)10.00g(0.05mol)をNMP(和光純薬工業株式会社製)70gに溶解させ、BPDA(和光純薬工業株式会社製)13.22g(0.045mol)を加え、40℃で5時間攪拌した。その後、p-ヒドロキシベンジルアルコール(和光純薬工業株式会社製、以下「p-HBzOH」と略す。)5.58g(0.045mol)を加え、さらに100℃で3時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、アセトン1500mL中に投入し、沈殿物を回収して淡黄色固体を得た。さらに得られた固体を水1500mLで洗浄し、その後50℃の真空乾燥機で10時間乾燥させ、ポリイミド前駆体2の淡黄色粉末を得た。ポリイミド前駆体2の固形分酸価は150mg KOH/gであった。

[0095] [製造例4] ポリイミド前駆体3の製造

ODA（和光純薬工業株式会社製）10.00g（0.05モル）をNMP（和光純薬工業株式会社製）70gに溶解させ、BPDA（和光純薬工業株式会社製）13.22g（0.045モル）を加え、40℃で5時間攪拌した。その後、BMI-70（ケイ・アイ化成株式会社製）を4.42g（0.01モル）加え、さらに90℃で3時間攪拌し、p-HBzOH（和光純薬工業株式会社製）5.58g（0.045モル）を加え、さらに100℃で3時間攪拌した。反応溶液を室温に戻した後、アセトン1500mL中に投入し、沈殿物を回収して淡黄色固体を得た。さらに得られた固体を水1500mLで洗浄し、その後50℃の真空乾燥機で10時間乾燥させ、ポリイミド前駆体3の淡黄色粉末を得た。ポリイミド前駆体3の固形分酸価は115mg KOH/gであった。

[0096] [製造例5] ポリイミド前駆体4の製造

ODA（和光純薬工業株式会社製）10.00g（0.05モル）をNMP（和光純薬工業株式会社製）70gに溶解させ、BPDA（和光純薬工業株式会社製）13.22g（0.045モル）を加え、40℃で5時間攪拌した。反応溶液をアセトン1500mL中に投入し、沈殿物を回収して淡黄色固体を得た。さらに得られた固体を水1500mLで洗浄し、その後50℃の真空乾燥機で10時間乾燥させ、ポリイミド前駆体4の淡黄色粉末を得た。ポリイミド前駆体4の固形分酸価は210mg KOH/gであった。

[0097] (2) ポジ型感光性樹脂組成物の調製および評価

実施例1

ポリアリルフェノール樹脂A-1の6質量部およびアルカリ可溶性樹脂としてポリイミド前駆体1の20質量部をN-メチル-2-ピロリドン100質量部に溶解させ、キノンジアジド化合物としてTS-200A（東洋合成工業株式会社製、 α, α, α -トリス（4-ヒドロキシフェニル）-1-エチル-4-イソプロピルベンゼンの1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル）を9質量部加えた。溶解を目視で確認した後、孔径1 μ

mのミリポアフィルターで濾過し、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0098] 実施例 2

ポリイミド前駆体 1 をポリイミド前駆体 2 に変更した以外は実施例 1 と同様に調製した。

[0099] 実施例 3

ポリイミド前駆体 1 をポリイミド前駆体 3 に変更した以外は実施例 1 と同様に調製した。

[0100] 実施例 4

ポリイミド前駆体 1 をポリイミド前駆体 4 に変更した以外は実施例 1 と同様に調製した。

[0101] 実施例 5

ポリイミド前駆体 1 をフェノールノボラック樹脂「ショウノール」（商標）B R G－5 5 6（昭和電工株式会社製）に変更した以外は実施例 1 と同様に調製した。

[0102] 実施例 6

ポリイミド前駆体 1 をクレゾールノボラック樹脂「ショウノール」（商標）C R G－9 5 1」（昭和電工株式会社製）に変更した以外は実施例 1 と同様に調製した。

[0103] 比較例 1

ポリアルケニルフェノール樹脂 A－1 をクレゾールノボラック樹脂「ショウノール」（商標）C R G－9 5 1（昭和電工株式会社製）に変更した以外は実施例 1 と同様に調製した。

[0104] 比較例 2

ポリイミド前駆体 1 およびポリアルケニルフェノール樹脂 A－1 を全量ノボラックフェノール樹脂「ショウノール」（商標）B R G－5 5 6（昭和電工株式会社製）に変更した以外は実施例 1 と同様に調製した。

[0105] 比較例 3

ポリイミド前駆体 1 およびポリアルケニルフェノール樹脂 A－1 を全量ク

レゾールノボラック樹脂「ショウノール」（商標）CRG-591（昭和電工株式会社製）に変更した以外は実施例1と同様に調製した。

- [0106] 各実施例および各比較例で用いたポリイミド前駆体について酸価を測定し、各実施例および各比較例で調製したポジ型感光性樹脂組成物について、パターン形成・アルカリ現像性、アウトガスを評価した。結果を表1に示す。

酸価の測定方法ならびにパターン形成・アルカリ現像性およびアウトガスの評価方法は下記のとおりである。

- [0107] [酸価]

JIS K0070に則って測定した。

- [0108] [パターン形成性とアルカリ現像性]

ガラス基板（大きさ100mm×100mm×1mm）に各実施例および各比較例のポジ型感光性樹脂組成物を乾燥膜厚が約2μmになるようにスピコートし、110℃で2分間溶剤を乾燥した。さらに超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置（商品名マルチライトML-251A/B、ウシオ電機株式会社製）で石英製のフォトマスクを介して600mJ/cm²露光した。露光量は紫外線積算光量計（商品名UIT-150、受光部UVD-S365、ウシオ電機株式会社製）を用いて測定した。露光した塗膜は、さらに2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液でアルカリ現像を行ない、パターンの線幅がフォトマスクの線幅とほぼ同一となるアルカリ現像時間を測定し、パターン形成性を評価した。該アルカリ現像時間が30～100秒でパターン形成できた場合を○、100～180秒の場合を△、その範囲をはずれた場合は×として判定した。パターン形成性の評価対象としたフォトマスクのパターンの線幅は50μmである。

アルカリ現像はスピン現像装置（AD-1200、滝沢産業株式会社製）を用いて行い、線幅測定は光学顕微鏡（VH-Z250、株式会社キーエンス製）を用いた。また、パターンの線幅がフォトマスクの線幅とほぼ同一となるアルカリ現像時間において露光部の現像残渣の有無を光学顕微鏡で観察することにより、アルカリ現像性を評価した。残渣がない場合を○、残渣が

あった場合を×として判定した。

[0109] [アウトガス]

各実施例および比較例のポジ型感光性樹脂組成物をアルミ板に塗装し、100℃で30分乾燥し、厚み10～20μmの塗膜とした。さらに、空气中130℃で30分乾燥後、窒素下250℃で60分硬化した。その塗膜を用い、示差熱重量同時測定装置TG/DTA7000（株式会社日立ハイテクサイエンス製）を使用して窒素雰囲気下、室温から10℃/分で昇温し加熱減少量をアウトガスとして測定した。昇温前からの質量が1%減少した温度をTd1、質量が5%減少した温度をTd5とし、Td5が370℃以上のものを○とし、350℃以上370℃未満のものを△とし、350℃未満のものを×として判定した。

[0110]

[表1]

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ポリアルケニルフェノール樹脂	ポリアリルフェノール樹脂A-1	ポリアリルフェノール樹脂A-1	ポリアリルフェノール樹脂A-1	ポリアリルフェノール樹脂A-1	ポリアリルフェノール樹脂A-1	ポリアリルフェノール樹脂A-1	なし	なし	なし
アルカリ可溶性樹脂 (ポリイミド前駆体の酸価)	ポリイミド前駆体 1 (175)	ポリイミド前駆体 2 (150)	ポリイミド前駆体 3 (115)	ポリイミド前駆体 4 (200)	フェノールノボラック樹脂 BRG-556	クレゾールノボラック樹脂 CRG-951	ポリイミド前駆体 1 (175) + CRG-951	フェノールノボラック樹脂 BRG-556	クレゾールノボラック樹脂 CRG-951
キノンジアジド化合物	TS-200A	TS-200A	TS-200A	TS-200A	TS-200A	TS-200A	TS-200A	TS-200A	TS-200A
アルカリ現像時間 (秒)	75	90	120	30	35	40	60	15	20
パターン形成性	○	○	△	○	○	○	○	×	×
アルカリ現像性	○	○	○	○	○	○	○	×	×
Id1 (°C)	341	341	335	337	305	318	318	290	311
Id5 (°C)	380	377	365	375	351	353	348	335	340
アウトガス	○	○	△	○	△	△	×	×	×

産業上の利用可能性

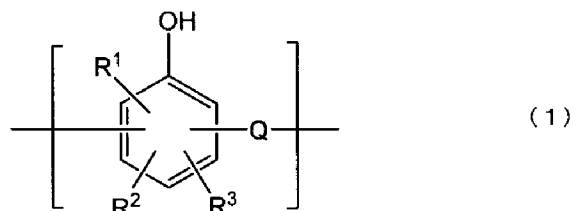
[0111] 本発明の感放射線組成物は、ポジ型放射線リソグラフィーに好適に利用す

ることができる。特に、有機電界発光素子などの絶縁膜の形成に好適に利用することができる。

請求の範囲

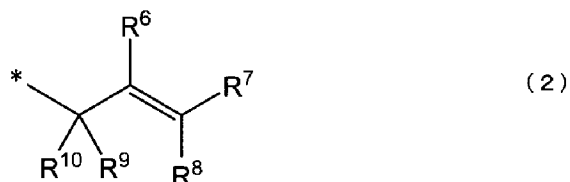
[請求項1] 式 (1)

[化1]



(式 (1) において、 R^1 、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、式 (2)

[化2]

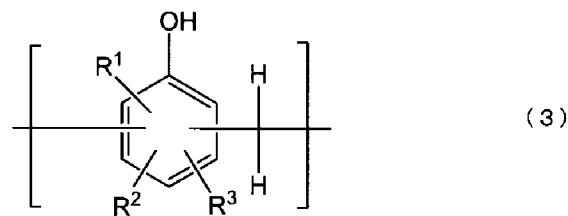


で表されるアルケニル基、炭素数 1 ～ 2 のアルコキシ基または水酸基を表し、かつ R^1 、 R^2 および R^3 の少なくとも 1 つは式 (2) で表されるアルケニル基である。Q はそれぞれ独立に式 $-\text{C}(\text{R}^4)(\text{R}^5)-$ で表されるアルキレン基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキレン基、芳香環を有する二価の有機基、脂環式縮合環を有する二価の有機基またはこれらを組み合わせた二価基を表し、 R^4 および R^5 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 2 ～ 6 のアルケニル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表す。式 (2) において、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{10} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 5 のアルキル基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 12 のアリール基を表す。式 (2) の*は、芳香環を構成する炭素原子との結合部を表す。)

の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂、アルカリ可溶性樹脂（ただし、式（１）の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂を除く。）およびキノンジアジド化合物を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項2] 式（１）の構造が式（３）

[化3]

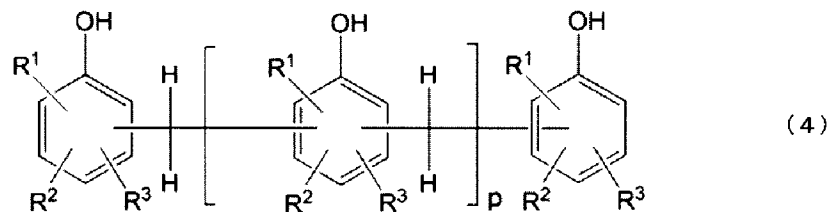


（式（３）において、 R^1 、 R^2 および R^3 は式（１）における R^1 、 R^2 および R^3 と同じ意味を表す。）

の構造であることを特徴とする請求項１に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項3] 式（３）の構造を有するポリアルケニルフェノール樹脂が、式（４）

[化4]



（式（４）において、 R^1 、 R^2 および R^3 は式（１）における R^1 、 R^2 および R^3 と同じ意味を表す。また、 p は０～５０の整数である。）

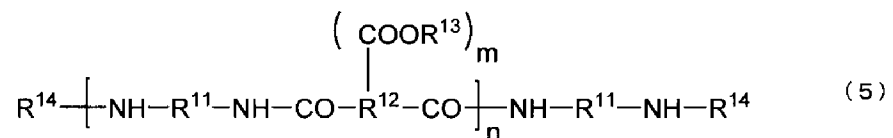
の構造を含むことを特徴とする請求項２に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項4] 式(2)で表されるアルケニル基がアリル基であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項5] アルカリ可溶性樹脂がポリイミド前駆体であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記ポリイミド前駆体が式(5)

[化5]



(式(5)において、 R^{11} は炭素数2以上の二価の有機基を表し、 R^{12} は炭素数2以上の三価または四価の有機基を表し、 R^{13} は水素原子または炭素数1～20の有機基を表し、 R^{14} は水素原子または炭素数1～50の有機基を表し、 m は1または2を表し、 n は5～200の整数を表す。)

で表されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項7] 式(5)の R^{14} が不飽和基を含むことを特徴とする請求項6に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項8] 前記不飽和基がマレイミド基であることを特徴とする請求項7に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記ポリイミド前駆体が、

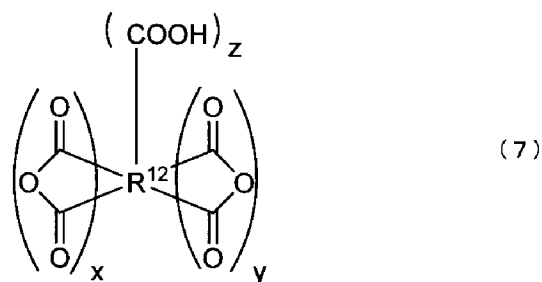
(i) 式(6)

[化6]



で表されるジアミン化合物と式(7)

[化7]



(ただし、 x 、 y は 0 または 1 を表し、 z は 0 ～ 4 の整数を表す。)
で表される酸化合物を、1 : 0.8 ～ 0.95 のモル比で反応させ、
末端にアミノ基を有するポリアミク酸を得る工程、および

(i i) 工程 (i) で得られたポリアミック酸の末端のアミノ基にビスマレイミド化合物を反応させることにより、末端にマレイミド基を有するポリイミド前駆体を得る工程を含む方法によって製造されることを特徴とする請求項 8 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項10] ポリアルケニルフェノール樹脂20～50質量部、アルカリ可溶性樹脂100質量部およびキノンジアジド化合物20～70質量部を含む請求項1～9のいずれか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物

【請求項11】 式（５）で表されるポリイミド前駆体の固形分酸価が１１０～２１０ｍｇＫＯＨ／ｇであることを特徴とする請求項６～１０のいずれか１項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項12] (1) 請求項1～11のいずれか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を基材に塗布する塗布工程、

 (2) 塗布されたポジ型感光性樹脂組成物中の溶剤を除去する乾燥工程、

 (3) 放射線をフォトリソマスク越しに照射する露光工程、

 (4) アルカリ現像によりパターン形成する現像工程、および

(5) 150～350℃の温度で加熱する加熱処理工程
を含む方法によって得られた放射線リソグラフィー構造物。

[請求項13] 加熱減量が5質量%のときの温度が350℃以上であることを特徴
とする請求項12に記載の放射線リソグラフィー構造物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/070443

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/023(2006.01)i, C08G8/30(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/22(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.
X	JP 2006-133585 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims; examples (Family: none)	1-2, 4, 10, 12-13 3, 5-9, 11
A	JP 62-260145 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 November 1987 (12.11.1987), claims; example 7 (Family: none)	1-13
A	JP 62-260147 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 12 November 1987 (12.11.1987), claims; example 4 & US 4906549 A & GB 2190090 A & DE 3714577 A1 & KR 10-1990-0007797 B1	1-13

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August 2015 (03.08.15)

Date of mailing of the international search report
18 August 2015 (18.08.15)

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/JP2015/070443

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 5-232696 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 10 September 1993 (10.09.1993), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 5-134411 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 28 May 1993 (28.05.1993), claims; examples (Family: none)	1-13
A	JP 2013-130816 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 04 July 2013 (04.07.2013), claims; paragraphs [0006], [0141] to [0142] (Family: none)	1-13
A	JP 2013-15701 A (Hitachi Chemical DuPont MicroSystems, Ltd.), 24 January 2013 (24.01.2013), claims; paragraphs [0112], [0116] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G03F7/023(2006.01)i, C08G8/30(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
H05B33/10(2006.01)i, H05B33/22(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
X	JP 2006-133585 A（日本ゼオン株式会社）2006.05.25, [特許請求の 範囲], [実施例]（ファミリーなし）	1-2, 4, 10, 12-13
A		3, 5-9, 11
A	JP 62-260145 A（東京応化工業株式会社）1987.11.12, 特許請求の 範囲, 実施例 7（ファミリーなし）	1-13

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 8 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 8 . 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）

清水 裕勝

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

2 H

5 2 6 2

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 62-260147 A (東京応化工業株式会社) 1987. 11. 12, 特許請求の 範囲, 実施例 4 & US 4906549 A & GB 2190090 A & DE 3714577 A1 & KR 10-1990-0007797 B1	1-13
A	JP 5-232696 A (住友化学工業株式会社) 1993. 09. 10, [特許請求の 範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 5-134411 A (日本合成ゴム株式会社) 1993. 05. 28, [特許請求の 範囲], [実施例] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-130816 A (日本ゼオン株式会社) 2013. 07. 04, [特許請求の 範囲], 段落[0006], [0141]-[0142] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2013-15701 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2013. 01. 24, [特許請求の範囲], 段落[0112], [0116] (フ ァミリーなし)	1-13