(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
2002年2月7日 (07.02.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10859 A1

(51) 国際特許分類[7]: G03F 7/022, H05B 33/14, 33/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/06425

(22) 国際出願日: 2001年7月26日 (26.07.2001)

(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2000-226468 2000年7月27日 (27.07.2000) JP
特願2000-370381 2000年12月5日 (05.12.2000) JP
特願2000-379680 2000年12月14日 (14.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木正睦 (SUZUKI, Masayoshi) [JP/JP]. 佐々木寛文 (SASAKI, Hirofumi) [JP/JP]. 西村 功 (NISHIMURA, Isao) [JP/JP]. 米沢文子 (YONEZAWA, Fumiko) [JP/JP]. 遠藤昌之 (ENDO, Masayuki) [JP/JP]. 丹羽一明 (NIWA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 大島正孝(OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

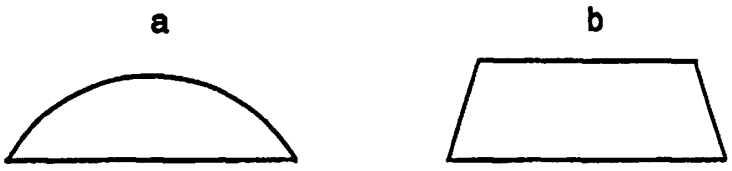
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, INSULATING FILM AND ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 感放射線性組成物、絶縁膜および有機EL表示素子




(57) Abstract: A radiation-sensitive resin composition which comprises an alkali-soluble resin having or not having an epoxy group and a 1,2-quinonediazide compound; an insulating film formed from the radiation-sensitive resin composition; and an organic EL display element having the insulating film. The insulating film has saisfactorily low water permeability, has a cross section of good shape, and is suppressed in the reactivity with a basic material and an electrode comprising a metal having a low work function, and further, is capable of forming a through hole or a pothole, is excellent in capability of becoming flattened, has high transparency, and has high resistance to a resist-releasing solution. The organic EL display element having the insulating film is free from the failure in light emission, has saisfactorily long half-life of brightness, and is excellent in reliability.

[続葉有]

WO 02/10859 A1

(57) 要約:

本発明によれば、透水性が十分に低くかつ良好な断面形状を有し、塩基性の材料や、低仕事関数の金属からなる電極との反応性が抑制された、有機ＥＬ素子の絶縁膜、同様に、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ有機ＥＬ素子の絶縁膜およびそれらを形成するための感放射線性樹脂組成物が提供される。

この絶縁膜を備えた有機ＥＬ表示素子は、発光不良がなく、十分に長い輝度半減寿命を持ち、信頼性に優れる。

上記組成物は、エポキシ基を有していてもよいアルカリ可溶性樹脂と１，２－キノンジアジド化合物を含有する。

# 明 細 書

## 感放射線性組成物、絶縁膜および有機ＥＬ表示素子

### 技術分野

本発明は感放射線性樹脂組成物、それから形成される絶縁膜およびその絶縁膜を備えた有機ＥＬ表示素子に関する。詳しくは紫外線、遠紫外線、Ｘ線、電子線、分子線、γ線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線を利用した絶縁膜の形成に適するポジ型感放射線性樹脂組成物、それから形成された絶縁膜およびその絶縁膜を備えた有機ＥＬ表示素子に関する。

### 従来の技術

有機ＥＬ素子は、自己発光するため視野角依存性がなく、固体素子であるため耐衝撃性に優れ、低電圧駆動、低消費電力および低温域の動作安定性が高いなど、液晶表示素子と比較して種々の利点がある。また、パッシブ型においては単純マトリックスなので低コストのメリットがある。有機ＥＬ素子は、これらの利点を有するため、特に携帯端末や車載等のモバイル用途への適用の期待は高く、盛んに研究がなされている。

このような有機ＥＬ素子の製造は、一般的に次のような方法によっている。基板上に錫ドープ酸化インジウム（ＩＴＯ）などの透明電極（ホール注入電極）およびホール輸送層のパターンを形成する。次いで、パッシブ型有機ＥＬ素子にあっては絶縁膜のパターンおよび陰極隔壁のパターンを形成した後、有機ＥＬ層、電子輸送層および陰極を蒸着によりパターンニングする。また、アクティブ型有機ＥＬ素子にあっては、ＩＴＯパターンおよびホール輸送層パターンの形成後に有機ＥＬ層の隔壁ともなる絶縁膜のパターンを形成した後、有機ＥＬ層のパターンをマスキング法により形成し、次いで電子輸送層および陰極を形成する。

ここで、有機ＥＬ層としては$Alq_3$、$BeBq_3$の如き基材母体にキナクリドンやクマリンをドープした材料を用い、陰極材料としては、ＭｇやＡｇの如き

低仕事関数の金属を主体とした材料を用いるのが一般的である。

また、絶縁膜材料としては、アルカリ現像性のアクリル系材料、有機現像性のポリイミド系材料などが一般的に用いられるが、その場合以下の問題があった。

ホール輸送層、有機ＥＬ層、電子輸送層は、ホールや電子を輸送するのに適した材料という要請から、アミン系などの塩基性の材料で構成されることが多い。しかし、これらの材料は微量の水分による構造の変化、有機物による劣化が起こり易いため、絶縁膜材料の透水性が大きかったり、絶縁膜パターン形成時に現像残りがあったりした場合には、非発光部分（ダークエリア）が広がる現象が起きる。また、低仕事関数の金属を主体として形成される陰極は、酸化され易いため、同様の問題が起きる。

また、特にパッシブ型の場合には、これら塩基性の材料で構成された部分が絶縁膜に直接接する構造をとる。この絶縁膜は、アルカリ現像性または有機現像性を要求されるため、カルボン酸またはフェノール性の酸性を示し、水分を介在し前記塩基性の材料と接触面で反応し、または水分が直接に構造を変化させることになる。絶縁膜の透水性が大きい場合、さらに酸による浸食を促進させる原因になっている。また低仕事関数の金属を主体として形成される陰極は、酸と反応して腐食されることにより、ダークスポット（未発光の斑点）の発生することがある。

また、形成された絶縁膜の断面形状の、底辺と、エッジ部の接線とがなす角（テーパー角）が大きい値であると、蒸着によって形成される有機ＥＬ層にクラックが発生する場合があり、クラック部から水分が侵入する等して発光不良の原因となる場合がある。

さらに、従来知られた材料を用いた絶縁膜の場合、特にパッシブ型の場合の陰極形成時に使用されるレジスト剥離液に対する耐性が十分でなく、有機ＥＬ表示素子を安定的に製造できなかった。

従来、このような問題を解決しうる絶縁膜材料は提案されておらず、寿命の十分に長い有機ＥＬ素子を安定的に製造することはできなかった。

一方、近年、高精細化のため開口率の高い構造の有機ＥＬ表示素子が検討され

ている。このような有機ＥＬ素子の製造は、例えば次のような方法によっている。

ガラス等の基板上に駆動用端子を形成し、その上に平坦化性を兼ね備えた絶縁膜を形成する。その上にＩＴＯなどの透明電極（ホール注入電極）のパターンを形成する。このときのパターン形成は、通常ウェット・エッチング法によっている。

さらにその上に、ホール輸送層、有機ＥＬ層、電子輸送層、および電子注入電極を順次形成する。

このような構造の有機ＥＬ表示素子に使用される絶縁膜には、絶縁膜の上方に形成されるＩＴＯ電極（ホール注入電極）と絶縁膜下方の駆動用端子との導通を取るための１～１５μｍ程度のスルーホールあるいはコの字型の窪みを形成する必要がある。また、平坦化性能に優れること、高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性が要求される。

しかし従来、上記のようなスルーホールあるいはコの字型の窪みを形成しうる十分な解像度を持ち、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ絶縁膜を形成しうる材料は提案されていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、長寿命の有機ＥＬ素子の安定的製造に資する絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の他の目的は、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ絶縁膜を形成するための感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の別の目的は、上記の感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜を提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、上記の絶縁膜を備えた有機ＥＬ素子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第１に、

（1）（a）エポキシ基を持たないアルカリ可溶性樹脂　および

（b）1，2－キノンジアジド化合物

を含有してなり　そして

（2）有機ＥＬ表示素子の絶縁膜形成用である、

ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物（以下第１組成物ということがある）によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第２に、

（1）（a'）エポキシ基を持つアルカリ可溶性樹脂　および

（b）1，2－キノンジアジド化合物

を含有してなり　そして

（2）有機ＥＬ表示素子の絶縁膜形成用である、

ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第３に、

本発明の上記第１組成物または第２組成物から形成された、有機ＥＬ表示素子の絶縁膜によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第４に、

本発明の上記第１組成物または第２組成物から形成された絶縁膜を備えた有機ＥＬ表示素子によって達成される。

図面の簡単な説明

図１は、パターン状薄膜の断面形状の良否を判定するための概略図である。

発明の好ましい実施形態

以下、本発明について詳述する。先ず、第１組成物について説明する。第１組成物はエポキシ基を持たないアルカリ可溶性樹脂（a）と1，2－キノンジアジド化合物（b）を含有する。

エポキシ基を持たないアルカリ可溶性樹脂（a）としては、例えばエポキシ基を持たないノボラック樹脂（以下単にノボラック樹脂という場合にはエポキシ基

を持たないノボラック樹脂を意味するものとする）およびカルボキシル基やフェノール性水酸基の如き酸性基を有する不飽和単量体の重合体を好ましいものとして挙げることができる。

ノボラック樹脂

本発明に用いられるノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒存在下で重縮合して得られる。この際使用されるフェノール類としては、例えば、フェノール、ｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、ｏ－エチルフェノール、ｍ－エチルフェノール、ｐ－エチルフェノール、ｏ－ブチルフェノール、ｍ－ブチルフェノール、ｐ－ブチルフェノール、２，３－キシレノール、２，４－キシレノール、２，５－キシレノール、３，４－キシレノール、３，５－キシレノール、２，３，５－トリメチルフェノール、３，４，５－トリメチルフェノール、ｐ－フェニルフェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、２－メチルレゾルシノール、ピロガロール、α－ナフトール、β－ナフトール、ビスフェノールA、ジヒドロキシ安息香酸エステル、没食子酸エステル、ｏ－ニトロフェノール、ｍ－ニトロフェノール、ｐ－ニトロフェノール、ｏ－クロロフェノール、ｍ－クロロフェノール、ｐ－クロロフェノール等を挙げることができる。これらの化合物のうちｏ－クレゾール、ｍ－クレゾール、ｐ－クレゾール、２，３－キシレノール、２，４－キシレノール、２，５－キシレノール、２，３，５－トリメチルフェノール、レゾルシノール、２－メチルレゾルシノール等が好ましい。これらのフェノール類は、単独でまたは２種以上組み合わせて使用することができる。

また、上記フェノール類と重縮合するアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアルデヒド、α－フェニルプロピルアルデヒド、β－フェニルプロピルアルデヒド、ｏ－ヒドロキシベンズアルデヒド、ｍ－ヒドロキシベンズアルデヒド、ｐ－ヒドロキシベンズアルデヒド、ｏ－クロロベンズアルデヒド、ｍ－クロロベンズアルデヒド、ｐ－クロロベンズアルデヒド、ｏ－ニトロベンズアルデヒド、ｍ－ニトロベンズアルデヒド、ｐ－ニトロベンズアルデ

ヒド、ｏ－メチルベンズアルデヒド、ｍ－メチルベンズアルデヒド、ｐ－メチルベンズアルデヒド、ｏ－エチルベンズアルデヒド、ｍ－エチルベンズアルデヒド、ｐ－エチルベンズアルデヒド、ｐ－ｎ－ブチルアルデヒド、フルフラール、１－ナフトアルデヒド、２－ナフトアルデヒド、２－ヒドロキシ－１－ナフトアルデヒド等を挙げることができる。また、反応中にアルデヒドを生成する化合物として、トリオキサン等も前記アルデヒド類と同様に使用できる。これらのうち、特にホルムアルデヒドを好適に用いることができる。これらのアルデヒド類およびアルデヒドを生成する化合物は、単独でまたは２種以上組み合わせて使用することができる。アルデヒド類はフェノール類1ｍｏｌに対して、好ましくは０．７～３ｍｏｌ、より好ましくは０．７～２ｍｏｌの割合で使用される。

酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、ｐ－トルエンスルホン酸、蟻酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。その使用量は、フェノール類１ｍｏｌ当り１×１０$^{-4}$～５×１０$^{-1}$ｍｏｌが好ましい。

重縮合の反応には、好ましくは反応媒質として水が用いられるが、重縮合の反応において使用するフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合には、反応媒質として親水性有機溶媒を使用することもできる。この際使用される溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、ブタノールの如きアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き環状エーテル類を挙げることができる。これらの反応媒質の使用量は、反応原料１００重量部当り、２０～１００重量部が好ましい。

縮合の反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜調節することができる。好ましくは１０～２００℃である。重縮合の反応終了後、系内に存在する未反応原料、触媒および反応媒質を除去するため、好適には温度を１３０～２３０℃に上昇させ、減圧下に揮発分を留去し、ノボラック樹脂を回収することができる。このとき、必要に応じて重縮合反応後の反応混合物を適当な溶剤で洗浄したのちノボラック樹脂の回収工程を行ってもよい。

また、ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Ｍｗ」という。）は、好ましくは2，０００～２０，０００の範囲であり、３，０００～

１５，０００の範囲であることがより好ましい。Mwが２０，０００を超えると、組成物をウェハーに均一に塗布することが困難となる場合があり、さらに現像性および感度が低下する場合がある。一方、Mwが２，０００未満の場合には、後述の現像工程において、放射線照射部のみならず放射線未照射部も現像液に対する溶解性を持つことになるため、パターン形成ができなくなる場合がある。

酸性基を持つ不飽和単量体の重合体

酸性基を持つ不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物およびフェノール性水酸基含有不飽和単量体が好ましく用いられる。これらは１種または２種以上一緒に用いられる。

重合体はこれらの不飽和単量体の重合体または共重合体あるいはこれらの不飽和単量体と他のオレフィン性不飽和単量体との共重合であることができる。

不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物としては、例えばｏ－ビニル安息香酸、ｍ－ビニル安息香酸、ｐ－ビニル安息香酸またはこれらのアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミドもしくはエステルで置換された置換体；

メタクリル酸、アクリル酸もしくはこれらのα－位がハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロもしくはシアノで置換されたα－位置換体；

マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、１，４－シクロヘキセンジカルボン酸の如き不飽和ジカルボン酸またはこれらの一方のカルボキシル基がメチル、エチル、プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒ－ブチル、フェニル、ｏ－トルイル、ｍ－トルイルもしくはｐ－トルイルエステル基となったハーフエステルまたは一方のカルボキシル基がアミド基となったハーフアミドを挙げることができる。

また、フェノール性水酸基含有不飽和単量体としては、例えばｏ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレンまたはこれらのアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステルもしくはカルボキシルで置換された置換体；

ビニルヒドロキノン、５－ビニルピロガロール、６－ビニルピロガロール、１－

ビニルフロログリシノールの如きポリヒドロキシビニルフェノール類を挙げることができる。

これらの酸性基を持つ不飽和単量体のうち、好ましく使用されるものとして、ｍ－ヒドロキシスチレン、ｐ－ヒドロキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸を挙げることができる。これらは１種または２種以上を併用することができる。

また、その他のラジカル重合性のオレフィン性不飽和単量体としては、例えばスチレン、またはスチレンのα－アルキル、ｏ－アルキル、ｍ－アルキル、ｐ－アルキル、アルコキシル、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミドもしくはエステルで置換された置換体；

ブタジエン、イソプレン、クロロプレンの如きオレフィン類；

メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、ｓｅｃ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒ－ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、イソアミルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、プロパギル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メタ）アクリレート、アントラセニル（メタ）アクリレート、アントラキノニル（メタ）アクリレート、ピペロニル（メタ）アクリレート、サリチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレート、クレジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、１，１，１－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロ－ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、パーフルオロ－ｉ－プロピル（メタ）アクリレート、トリフェニルメチル（メタ）アクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イル（メタ）アクリレート（当該技術分野で慣用的に「ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート」といわれている）、クミル（メタ）アクリ

レート、３－（N，Ｎ－ジメチルアミノ）プロピル（メタ）アクリレート、３－（N，Ｎ－ジメチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、フリル（メタ）アクリレート、フルフリル（メタ）アクリレートの如き（メタ）アクリル酸エステル；

（メタ）アクリル酸アニリド、（メタ）アクリル酸アミド、または（メタ）アクリル酸N，Ｎ－ジメチルアミド、（メタ）アクリル酸N，Ｎ－ジエチルアミド、（メタ）アクリル酸N，Ｎ－ジプロピルアミド、（メタ）アクリル酸N，Ｎ－ジイソプロピルアミド、（メタ）アクリル酸アントラニルアミド、（メタ）アクリロニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、Ｎ－ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、Ｎ－フェニルマレイミド、Ｎ－（４－ヒドロキシフェニル）マレイミド、Ｎ－メタクリロイルフタルイミド、Ｎ－アクリロイルフタルイミド等を用いることができる。

これらのうち、好ましいその他のオレフィン性不飽和単量体として、スチレン、ブタジエン、フェニル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレートを挙げることができる。これらは１種または２種以上を併用することができる。

これらのその他のオレフィン性不飽和単量体の共重合割合は、アルカリ可溶性を付与せしめる基の種類によって異なる。フェノール性水酸基含有不飽和単量体の共重合割合は、フェノール性水酸基含有不飽和単量体とその他のオレフィン性不飽和単量体との合計量に対して、好ましくは０～３０重量％、より好ましくは５～２０重量％である。また、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の場合、その他のオレフィン性不飽和単量体の共重合割合は、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物とその他のオレフィン性不飽和単量体との合計量に対して、好ましくは０～９０重量％、より好ましくは１０～８０重量％である。これらその他のオレフィン性不飽和単量体の共重合割合が水酸基またはカルボキシル基の如き酸性基を持つ不飽和単量体に対して前述した割合を超えるとアルカリ現像性が不十分となる場合がある。

酸性基を持つ不飽和単量体の重合体の合成に用いられる溶媒としては、例えば

メタノール、エタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類；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などのグリコールエーテル類；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類；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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメ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、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；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、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブ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；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネ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、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、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、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、３－ヒドロキシプロピオン酸メチル、３－ヒドロキシプロピオン酸エチル、３－ヒドロキシプロピオン酸プロピル、３－ヒドロキシプロピオン酸ブチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、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、エトキシ酢酸プロピル、

エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、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－メトキシプロピオン酸ブチル、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－エトキシプロピオン酸プロピル、２－エトキシプロピオン酸ブチル、２－ブトキシプロピオン酸メチル、２－ブトキシプロピオン酸エチル、２－ブトキシプロピオン酸プロピル、２－ブトキシプロピオン酸ブチル、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－メトキシプロピオン酸プロピル、３－メトキシプロピオン酸ブチル、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、３－エトキシプロピオン酸プロピル、３－エトキシプロピオン酸ブチル、３－プロポキシプロピオン酸メチル、３－プロポキシプロピオン酸エチル、３－プロポキシプロピオン酸プロピル、３－プロポキシプロピオン酸ブチル、３－ブトキシプロピオン酸メチル、３－ブトキシプロピオン酸エチル、３－ブトキシプロピオン酸プロピル、３－ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらの溶媒の使用量は、反応原料１００重量部当り、好ましくは２０～１，０００重量部である。

酸性基を持つ不飽和単量体の重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス－（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２’－アゾビス－（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ｔ－ブチルペルオキシピバレート、１，１’－ビス－（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

本発明で用いられる酸性基を持つ不飽和単量体の重合体の別の合成法としては、前述の酸性基を持つ不飽和単量体の、フェノール性水酸基またはカルボキシル基

をアルキル基、アセチル基、フェナシル基等の保護基で保護したモノマーに相当するモノマーの単独重合体または該相当するモノマーとその他のオレフィン性不飽和単量体との共重合体を得た後、加水分解等の反応で脱保護することによりアルカリ可溶性を付与する方法によっても合成できる。

本発明で用いられる酸性基を持つ不飽和単量体の重合体としては、水素添加等の処理により透明性や軟化点が修正されたものを使用してもよい。

本発明において使用される、酸性基を持つ不飽和単量体の重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは2，０００～１００，０００、より好ましくは3，０００～５０，０００、特に好ましくは5，０００～３０，０００である。この範囲でパターン形状、解像度、現像性および耐熱性と、現像性および感度のバランスに優れた感放射線性樹脂組成物を与えることができる。

かかる重合体の市販品としては、マルカリンカーM、同ＰＨＭ－Ｃ（以上、丸善石油化学（株）製)、ＶＰ－１５００（日本曹達（株）製）等のヒドロキシスチレン（共）重合体またはその部分水素添加物等を挙げることができる。

1，2－キノンジアジド化合物

本発明で用いられる（b）1，2－キノンジアジド化合物としては、放射線を吸収してカルボン酸を発生する構造を有する1，2－キノンジアジド化合物が好適に使用できる。例えば1，2－ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1，2－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1，2－ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、1，2－ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等を挙げることができる。

これらの具体例としては、2，3，4－トリヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，3，4－トリヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル、2，4，6－トリヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，4，6－トリヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1，2－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；

2，2’，4，4’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，2’，4，4’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル、2，3，4，3’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，3，4，3’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル、2，3，4，4’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，3，4，4’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル、2，3，4，2’－テトラヒドロキシ－4’－メチルベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，3，4，2’－テトラヒドロキシ－4’－メチルベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル、2，3，4，4’－テトラヒドロキシ－3’－メトキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，3，4，4’－テトラヒドロキシ－3’－メトキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1，2－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

2，3，4，2’，6’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，3，4，2’，6’－ペンタヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル等のペンタヒドロキシベンゾフェノンの1，2－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

2，4，6，3’，4’，5’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、2，4，6，3’，4’，5’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル、3，4，5，3’，4’，5’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド－4－スルホン酸エステル、3，4，5，3’，4’，5’－ヘキサヒドロキシベンゾフェノン－1，2－ナフトキノンジアジド

－５－スルホン酸エステル等のヘキサヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；

ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，１－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，１，１－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２－ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）プロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２－ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）プロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、４，４’－〔１－〔４－〔１－〔４－ヒドロキシフェニル〕－１－メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、４，４’－〔１－〔４－〔１－〔４－ヒドロキシフェニル〕－１－メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－２－

ヒドロキシフェニルメタン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、ビス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－２－ヒドロキシフェニルメタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインデン－５，６，７，５’，６’，７’－ヘキサノール－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、３，３，３’，３’－テトラメチル－１，１’－スピロビインデン－５，６，７，５’，６’，７’－ヘキサノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２，４－トリメチル－７，２’，４’－トリヒドロキシフラバン－１；２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，２，４－トリメチル－７，２’，４’－トリヒドロキシフラバン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等の（ポリヒドロキシフェニル）アルカンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

これらの化合物のほかに、J. Kosar 著“Light-Sensitive Systems”339～352（1965）、John Wiley & Sons 社（New York）や W. S. De Fores 著“Photoresist”50（1975） McGraw-Hill, Inc.（New York）に記載されている１，２－キノンジアジド化合物を用いることができる。

これらは、その一部または全量を上記（ａ）アルカリ可溶性樹脂と反応させて縮合体を形成した形態で用いてもよい。

これらの１，２－キノンジアジド化合物のうち、好ましくは、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，４，６－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；

２，３，４，３’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシ－３’－メトキ

シベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；ビス（２，４－ジヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，１－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２－ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）プロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－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。

さらに好ましくは、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，３，４，４’－テトラヒドロキシ－３’－メトキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；１，１，１－トリ（ｐ－ヒドロキシフェニル）エタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）メタン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、２，２－ビス（２，３，４－トリヒドロキシフェニル）プロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル、１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－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。

上記の１，２－キノンジアジド化合物は単独で、または２種以上を混合して用

いることができる。

（b）1，2－キノンジアジド化合物の添加量は（a）アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、好ましくは5～100重量部、より好ましくは10～50重量部である。この添加量が5重量部未満のときは、パターンニングが困難になる場合があり、一方、100重量部を超える場合は、アルカリ性水溶液からなる現像液による現像が困難となる場合がある。

上記（a）アルカリ可溶性樹脂および（b）1，2－キノンジアジド化合物を含有する感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜は、現像残滓がなく、かつ有機EL素子用として透水性が十分に低く、微量の水分が原因のダークエリアの発生を押さえることができる。

（c）塩基性含窒素化合物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、（c）塩基性含窒素化合物を含有することができる。（c）塩基性含窒素化合物を含有することによって該組成物から形成された絶縁膜は、塩基性材料で構成されるホール輸送層、有機EL層、および電子輸送層ならびに低仕事関数の金属を主体として構成される陰極との反応性が十分に抑制されており、これらが浸食されることによるダークスポットの発生を押さえることができる。

本発明に用いられる（c）塩基性含窒素化合物としては、露光やベークにより塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、例えば、

①下記一般式（1）

$$R^1 R^2 R^3 N \quad \ldots (1)$$

（式中、$R^1$、$R^2$ および$R^3$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示す。ただし、$R^1$、$R^2$ および$R^3$ が同時に水素原子となることはない。）

で表される化合物（以下、「含窒素化合物（I）」という。）、

②同一分子内にアミノ基窒素原子を2個有するジアミノ化合物（以下、「含窒素化合物（II）」という。）、

③窒素原子を3個以上有する重合体（以下、「含窒素化合物（III）」という。）、

④アミド基含有化合物、

⑤ウレア化合物、および

⑥含窒素複素環化合物を挙げることができる。これら塩基性含窒素化合物は１種または２種以上一緒に使用することができる。

①含窒素化合物（Ｉ）の具体例としては、ｎ－ヘキシルアミン、ｎ－ヘプチルアミン、ｎ－オクチルアミン、ｎ－ノニルアミン、ｎ－デシルアミンの如きモノアルキルアミン類；ジ－ｎ－ブチルアミン、ジ－ｎ－ペンチルアミン、ジ－ｎ－ヘキシルアミン、ジ－ｎ－ヘプチルアミン、ジ－ｎ－オクチルアミン、ジ－ｎ－ノニルアミン、ジ－ｎ－デシルアミンの如きジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ－ｎ－プロピルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、トリ－ｎ－ペンチルアミン、トリ－ｎ－ヘキシルアミン、トリ－ｎ－ヘプチルアミン、トリ－ｎ－オクチルアミン、トリ－ｎ－ノニルアミン、トリ－ｎ－デシルアミンの如きトリアルキルアミン類；アニリン、Ｎ－メチルアニリン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアニリン、２－メチルアニリン、３－メチルアニリン、４－メチルアニリン、４－ニトロアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミンの如き芳香族アミン類を挙げることができる。

これらのうち、トリアルキルアミン類が好ましい。

②含窒素化合物（ＩＩ）の具体例としては、エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、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エーテル、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、４，４’－ジアミノジフェニルアミン、２，２－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、２－（３－アミノフェニル）－２－（４－アミノフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（３－ヒドロキシフェニル）プロパン、２－（４－アミノフェニル）－２－（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，４－ビス〔１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル〕ベンゼン、１，３－ビス〔１－（４－アミノフェニル）－１－メチルエチル〕ベンゼン等を挙げることができる。

③含窒素化合物（ＩＩＩ）の具体例としては、ポリ（４－ピリジン）、ポリ

（２－ピリジン）、ポリ（Ｎ－２－ピロリドン）、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリ（ジメチルアミノエチルアクリルアミド）等を挙げることができる。

上記④アミド基含有化合物の具体例としては、ホルムアミド、Ｎ－メチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、アセトアミド、Ｎ－メチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、Ｎ－メチルピロリドン等を挙げることができる。

上記⑤ウレア化合物の具体例としては、尿素、メチルウレア、１，１－ジメチルウレア、１，３－ジメチルウレア、１，１，３，３－テトラメチルウレア、１，３－ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

上記、⑥含窒素複素環化合物の具体例としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、４－メチルイミダゾール、４－メチル－２－フェニルイミダゾールの如きイミダゾール類；ピリジン、２－メチルピリジン、４－メチルピリジン、２－エチルピリジン、４－エチルピリジン、２－フェニルピリジン、４－フェニルピリジン、Ｎ－メチル－４－フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、８－オキシキノリン、アクリジンの如きピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、４－メチルモルホリン、ピペラジン、１，４－ジメチルピペラジン、１，４－ジアザビシクロ［２．２．２］オクタン等を挙げることができる。これらのうち、ピリジン類が特に好ましく使用できる。

これらの塩基性含窒素化合物のうち、①含窒素化合物（Ｉ）および⑥含窒素複素環化合物が好ましく用いられる。

本発明において、（ｃ）塩基性含窒素化合物は、単独でまたは２種以上一緒に使用することができる。

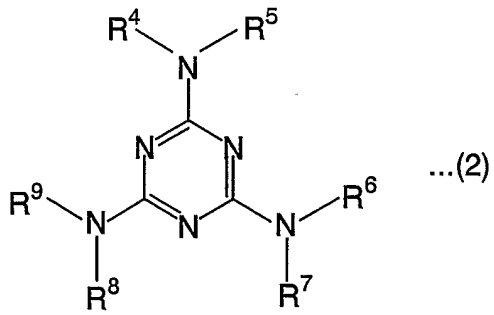
本発明における塩基性含窒素化合物の使用量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部当り、好ましくは０．０１～２０重量部、より好ましくは０．０５～１０重量部である。この場合、塩基性含窒素化合物の使用量が０．０１重量部未満では、有機ＥＬ素子の寿命の向上効果が十分に得られない場合があり、また２

０重量部を超えると、感放射線性樹脂組成物としての感度や露光部の現像性が低下する場合がある。

（ｄ）メラミン化合物およびエポキシ化合物のうちから選ばれる少なくとも一つの化合物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、（ｄ）メラミン化合物およびエポキシ化合物のうちから選ばれる少なくとも一つの化合物をさらに含有することができる。この化合物（ｄ）を含有することによって、該組成物から形成された絶縁膜は、特にパッシブ型液晶表示素子の陰極形成時に使用されるレジスト剥離液に対する耐性が十分に高く、レジスト剥離液に晒されても絶縁膜が剥離することがない。

本発明で使用されるメラミン類は、下記式（２）で表される。




...(2)

（式中、$R^4$～$R^9$は同一でも異なっていてもよく、水素原子または－$CH_2$ＯＲ基を示し、Ｒは水素原子または$C_1$～$C_6$のアルキル基を示す。ただし、$R^4$～$R^9$のうち、少なくとも１つは必ず－$CH_2$ＯＲ基である。）

上記式（２）で表されるメラミン類としては、例えばヘキサメチロールメラミン、ヘキサブチロールメラミン、部分メチロール化メラミンおよびそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアナミン、部分メチロール化ベンゾグアナミンおよびそのアルキル化体等を挙げることができる。

これらメラミン類のうち、市販されているサイメル３００、３０１、３０３、３７０、３２５、３２７、７０１、２６６、２６７、２３８、１１４１、２７２、２０２、１１５６、１１５８、１１２３、１１７０、１１７４、ＵＦＲ６５、３００（以上、三井サイアナミッド（株）製）、

ニカラックMx－７５０、－０３２、－７０６、－７０８、－４０、－３１、ニカラックＭｓ－１１、ニカラックMw－３０（以上、三和ケミカル社製）などを好ましく使用することができる。

これらメラミン類の添加量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、好ましくは１～１００重量部、より好ましくは５～５０重量部である。添加量が１重量部より少ないと架橋密度が低下し、絶縁膜形成後の耐アルカリ性に劣る場合があり、また１００重量部を超えると組成全体のアルカリ溶解性が高くなりすぎるため、現像後の残膜率が低化するという問題が起こり易くなる。

本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが好ましく挙げられる。具体的には例えば下記のような市販品を用いることができる。

フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート１５２、１５４（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、ＥＰＰＮ　２０１、２０２（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばＥＯＣＮ－１０２、１０３Ｓ、１０４Ｓ、１０２０、１０２５、１０２７（以上、日本化薬（株）製）、エピコート１８０Ｓ７５（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート１００１、１００２、１００３、１００４、１００７、１００９、１０１０、８２８（以上、油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート８０７（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

環式脂肪族エポキシ樹脂としては、例えばＣＹ－１７５、１７７、１７９（以上、チバガイギー（社）製）、ＥＲＬ－４２３４、４２９９、４２２１、４２０６（以上、Ｕ．Ｕ．Ｃ（社）製）、ショーダイン５０９（昭和電工（株）製）、アルダライトＣＹ－１８２、１９２、１８４（以上、チバガイギー（社）製）、エ

ピクロン２００、４００（以上、大日本インキ（株）製）、エピコート８７１、８７２（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、ＥＤ－５６６１、５６６２（以上、セラニーズコーティング（株）製）等が挙げられる。

脂肪族ポリグリシジルエーテルとしては、例えばエポライト１００ＭＦ、２００Ｅ、４００Ｅ（以上、共栄社油脂化学工業（株）製）、エピオールＴＭＰ（日本油脂（株）製）等が挙げられる。

これらは、２種以上組み合わせて用いることもできる。

エポキシ樹脂の添加量は、（ａ）アルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して好ましくは１～１００重量部であり、さらに好ましくは５～５０重量部である。

その他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、その他の添加剤をさらに使用することができる。このようなその他の添加剤としては、例えば、増感剤、界面活性剤、接着助剤、保存安定剤、消泡剤等が挙げられる。

上記増感剤は、本発明の感放射線組成物の放射線に対する感度を向上させる目的で配合することができる。増感剤としては、例えば２Ｈ－ピリド－（３，２－ｂ）－１，４－オキサジン－３（４Ｈ）－オン類、１０Ｈ－ピリド－（３，２－ｂ）－（１，４）－ ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量は、（ｂ）１，２－キノンジアジド化合物１００重量部に対して、好ましくは１００重量部以下、より好ましくは１～５０重量部である。

上記界面活性剤は、塗布性、例えばストリエーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するために配合することができる。

界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルの如き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の如きポリオキシエチレン

アリールエーテル類、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の如きポリエチレングリコールジアルキルエステル等のノニオン系界面活性剤；エフトップＥＦ３０１、３０３、３５２（新秋田化成（株）製）、メガファックＦ１７１、１７２、１７３（大日本インキ（株）製）、フロラードＦＣ４３０、４３１（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードＡＧ７１０、サーフロンＳ－３８２、ＳＣ－１０１、１０２、１０３、１０４、１０５、１０６（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）、アクリル酸系またはメタクリル酸系（共）重合体ポリフローＮｏ．５７、９５（共栄社化学（株）製）等が挙げられる。このような界面活性剤の配合量は、組成物の固形分当り、好ましくは２重量部以下、より好ましくは１重量部以下である。

上記接着助剤は、本発明の感放射線性組成物から形成された絶縁膜と基板との密着性を改良するために使用することができる。

このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用され、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ－イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このような界面活性剤の配合量は、組成物の固形分１００重量部当り、好ましくは１５重量部以下、より好ましくは１０重量部以下である。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、通常溶媒に溶解させた状態に調整され、使用される。

本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、上記の（ａ）アルカリ可溶性樹脂、（ｂ）１，２－キノンジアジド化合物、（ｃ）塩基性含窒素化合物、（ｄ）メラミン類、エポキシ樹脂類、および任意に添加されるその他の添加剤を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。

本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒の具体例としては、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の如きグリコールエーテル類；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の如きエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；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の如きジエチレングリコールアルキルエーテル類；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、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートの如き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、キシレンの如き芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、２－ヒドロキシプロピオン酸メチル、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エチル、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、オキシ酢酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチルブタン酸メチル、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、３－メチル－３－メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、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－メトキシプロピオン酸ブチルの如きエステル類を挙げることができる。

これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさから、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

これらの溶剤は、単独でまたは混合して用いることができる。

さらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、１－オクタノール、１－ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、

γ－ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の溶媒を用いて調製される。その使用目的により、適宜の固形分濃度を採用できるが、例えば、固形分濃度２０～４０重量％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溶液は、孔径０．２μm程度、さらに好ましくは０．１μm程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

以上説明した本発明の第１組成物は有機ＥＬ表示素子の絶縁膜を形成するために用いられる。

次に、本発明の第２組成物について説明する。

第２組成物は（ａ’）エポキシ基を持つアルカリ可溶性樹脂および（ｂ）１，２－キノンジアジド化合物を含有してなる。

（ａ’）エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂

本発明の第２組成物は、（ａ）エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有しており、アルカリ性現像液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

本発明に用いられる（ａ）エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、エポキシ基を有しアルカリ可溶性である限り特に制限はないが、例えば（１ａ’）エポキシ基を含有する不飽和単量体、（２ａ’）不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、およびフェノール性水酸基を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも一つの単量体、ならびに（３ａ’）前記（１ａ’）（２ａ’）以外のオレフィン系不飽和化合物を共重合して得られる共重合体であることができる。

上記（１ａ’）エポキシ基を含有する不飽和単量体としては、例えば（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸－β－メチルグリシジル、（メタ）アクリル酸－β－エチルグリシジル、（メタ）アクリル酸－β－プロピルグリシジル、α－エチルアクリル酸グリシジル、α－エチルアクリル酸－β－メチルグリシジル、（メタ）アクリル酸－３－メチル－３，４－エポキシブチル、（メタ）ア

クリル酸－３－エチル－３，４－エポキシブチル、（メタ）アクリル酸－４－メチル－４，５－エポキシペンチル、（メタ）アクリル酸－５－メチル－５，６－エポキシヘキシルの如きエポキシ基を有する（メタ）アクリル酸エステル類；

ｏ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、ｍ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、α－メチル－ｏ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、α－メチル－ｍ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、α－メチル－ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテルの如きエポキシ基を有するスチレン誘導体類；

２，３－ジグリシジルオキシメチルスチレン、２，４－ジグリシジルオキシメチルスチレン、２，５－ジグリシジルオキシメチルスチレン、２，６－ジグリシジルオキシメチルスチレンの如き２つのエポキシ基を有するスチレン誘導体類；

２，３，４－トリグリシジルオキシメチルスチレン、２，３，５－トリグリシジルオキシメチルスチレン、２，３，６－トリグリシジルオキシメチルスチレン、３，４，５－トリグリシジルオキシメチルスチレン、２，４，６－トリグリシジルオキシメチルスチレンの如き３つのエポキシ基を有するスチレン誘導体類が挙げられる。

これらのうち、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸－β－メチルグリシジル、ｏ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、ｍ－ビニルベンジルグリシジルエーテル、ｐ－ビニルベンジルグリシジルエーテルが、得られる絶縁膜の透明性、現像性、耐溶剤性の点から好ましく用いられる。

これらは１種または２種以上を一緒にして使用することができる。

（１ａ’）エポキシ基を含有する不飽和単量体の共重合の割合は、好ましくは２０～９０重量％であり、より好ましくは３０～８０重量％であり、とりわけ好ましくは４０～７０重量％である。

この値が２０％未満であると、ＩＴＯ電極のウェット・エッチングの際に用いる剥離液に対する耐性が不十分となる場合があり、一方９０重量％を超えるとアルカリ性現像液に対する溶解性が低くなりすぎ、現像性に問題が生じる場合がある。

上記（２ａ’）不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、およびフェノール性水酸基を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも一つの単量体としては、例えばｏ－ヒドロキシスチレン、ｍ－ヒドロキシスチレンおよびｐ－ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル、カルボキシ置換体の如きヒドロキシスチレン類；

ビニルヒドロキノン、５－ビニルピロガロール、６－ビニルピロガロール、１－ビニルフロログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類；

ｏ－ビニル安息香酸、ｍ－ビニル安息香酸、およびｐ－ビニル安息香酸、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体の如きビニル安息香酸類；

メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらのα－位のハロアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体の如き（メタ）アクリル酸類；

マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸および１，４－シクロヘキセンジカルボン酸等の二価の不飽和カルボン酸、ならびにこれらのメチル、エチル、プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｓｅｃ－ブチル、ｔｅｒ－ブチル、フェニル、ｏ－、ｍ－、ｐ－トルイルハーフエステルおよびハーフアミドの如き二価の不飽和カルボン酸類を好ましいものとして挙げることができる。

これらのうち、（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸が現像性の点から好ましく用いられる。

これらは１種または２種以上を一緒にして使用することができる。

（２ａ’）単量体の共重合の割合は、好ましくは３～４５重量％であり、より好ましくは６～３０重量％であり、さらに好ましくは１０～２５重量％である。

この値が３重量％未満であると、アルカリ現像液に対する現像性が低すぎることとなる場合があり、一方この値が４５重量％を超えると、得られる感放射線性樹脂組成物が放射線照射部のみならず放射線未照射部もアルカリ現像液に対する溶解性を有するようになり、パターン形成ができなくなる場合がある。

（３ａ’）前記（１ａ’）（２ａ’）以外のオレフィン系不飽和化合物としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレート、ｓｅｃ－ブチルメタクリレート、ｔ－ブチルメタクリレートの如きメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートの如きアクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、２－メチルシクロヘキシルメタクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルメタクリレート（当該技術分野で慣用名として「ジシクロペンタニルメタクリレート」といわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートの如きメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロヘキシルアクリレート、２－メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルアクリレート（当該技術分野で慣用名として「ジシクロペンタニルアクリレート」といわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートの如きアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートの如きメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートの如きアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルの如きジカルボン酸ジエステル；２－ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレートの如きヒドロキシアルキルエステル；およびスチレン、α－メチルスチレン、ｍ－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ビニルトルエン、ｐ－メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、１，３－ブタジエン、イソプレン、２，３－ジメチル－１，３－ブタジエン、フェニルマレイミド、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレートなどが挙げられる。

これらのうち、スチレン、ブタジエン、アクリル酸ｎ－プロピル、トリシクロ［５．２．１．０$^{2,6}$］デカン－８－イルアクリレート、メチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ｎ－ブチルメタクリレートなどが現像性、得られる絶縁膜の透明性の点から好ましく用いられる。

これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

（３ａ’）単量体の共重合の割合は、好ましくは２～８０重量％であり、より好ましくは５～６０重量％であり、さらに好ましくは１０～４０重量％である。

上記の如き（１ａ’）、（２ａ’）および（３ａ’）を共重合する際に用いられる溶媒および重合開始剤としては、第１組成物に用いられる酸性基を持つ不飽和単量体の重合体について記載したものと同じものが同じように使用される。

（１ａ’）、（２ａ’）、および（３ａ’）を共重合する際に、分子量を調整するために分子量調整剤を使用することができる。その具体例としては、クロロホルム、四臭化炭素の如きハロゲン化炭化水素類；ｎ－ヘキシルメルカプタン、ｎ－オクチルメルカプタン、ｎ－ドデシルメルカプタン、ｔｅｒｔ－ドデシルメルカプタン、チオグリコール酸の如きメルカプタン類；ジメチルキサントゲンスルフィド、ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドの如きキサントゲン類；ターピノーレン、α－メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

（ａ’）エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（Ｍｗ）は、好ましくは２，０００～１００，０００、より好ましくは３，０００～５０，０００、特に好ましくは５，０００～３０，０００である。この範囲でパターン形状、解像度、現像性および耐熱性と、現像性および感度のバランスに優れた感放射線性樹脂組成物を与えることができる。

重量平均分子量が１００，０００を超えると、組成物をウェハーに均一に塗布することが困難となる場合があり、さらに現像性および感度が低下する場合がある。一方、重量平均分子量が２，０００未満の場合には、露光部のみならず未露光部もアルカリ現像液に対する溶解性を示すことがあり、パターンが形成できない場合がある。

また共重合を行う前に上記（２ａ’）単量体のカルボキシル基やフェノール性

水酸基に保護基を導入しておき、共重合後に脱保護することによってアルカリ可溶性を付与する方法で（a'）成分を合成してもよい。

本発明の組成物から得られる絶縁膜は十分な透明性を有しているが、例えば上記のように合成した（a'）成分に対して水素添加処理等を行うことにより可視光における透明性をさらに改善することができる。また、この処理により軟化点を変化させることもできる。

第２組成物に用いられる１，２－キノンジアジド化合物としては、第１組成物に用いられる１，２－キノンジアジド化合物と同じものを挙げることができる。

上記の１，２－キノンジアジド化合物は単独で、または２種以上を一緒に用いることができる。

（b）１，２－キノンジアジド化合物の添加量は（a）エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂１００重量部に対して、好ましくは５～１００重量部、より好ましくは１０～５０重量部である。この添加量が５重量部未満のときは、パターンニングが困難になる場合があり、一方、１００重量部を超える場合は、アルカリ性水溶液からなる現像液による現像が困難となる場合がある。

本発明の第２組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、その他の添加剤を使用することができる。このようなその他の添加剤としては、例えば、増感剤、界面活性剤、接着助剤、保存安定剤、消泡剤等が挙げられる。

これらの他の添加剤としては、第１組成物について例示したものと同じものを挙げることができる。

また、第２組成物は、通常、第１組成物について例示した溶媒と同じ溶媒に溶解させた状態に調製される。その使用目的により、適宜の固形分濃度を採用できるが、例えば、固形分濃度２０～４０重量％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溶液は、孔径０．２μm程度、より好ましくは０．１μm程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

有機ＥＬ表示素子の絶縁膜の形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、例えば次のようにして有機ＥＬ表示

素子の絶縁膜を形成することができる。

本発明の感放射線性樹脂組成は、下地基板表面に塗布し、プレベークにより溶媒を除去することによって塗膜とすることができる。塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法などの適宜の方法を採用することができる。

また、プレベークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常６０～１１０℃で０．５～１５分間程度の条件が最適である。

プリベーク後の膜厚は感放射線組成物の固形分濃度や塗布条件により所望の値とすることができるが、０．２５～４μm程度とすることができる。

次に、形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介して放射線を照射する。ここで用いられる放射線としては、例えばｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｉ線（波長３６５ｎｍ）等の紫外線、ＫｒＦエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のＸ線、電子線等の荷電粒子線が挙げられる。これらのうち、ｇ線およびｉ線が好ましい。

放射線を照射した後、現像液を用いて現像処理して放射線の照射部分を除去することにより所望のパターンを得ることができる。ここで用いられる現像液としては、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、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水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第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等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、コリン等の第四級アンモニウム塩またはピロール、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－ノナン等の環状アミン類を水に溶解したアルカリ水溶液が好ましく使用される。また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。さらに本発明の組成物を溶解する各種有機溶媒も現像液として使用するこ

とができる。

現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。

現像処理後に、パターンニングされた膜に対し、例えば流水洗浄によるリンス処理を行ってもよい。

さらに、高圧水銀灯などによる放射線を全面に照射することにより、当該膜中に残存する１，２－キノンジアジド化合物の分解処理を行うこともできる。

その後、この膜をホットプレート・オーブン等の加熱装置を用いて加熱することにより硬化処理を行う。この硬化処理における加熱温度は、例えば１５０～２５０℃とすることができ、加熱時間は、ホットプレート上で焼成を行う場合には５～３０分間、オーブン中で焼成を行う場合には３０～９０分間とすることができる。

有機ＥＬ素子の製造

本発明の有機ＥＬ素子は、前記の如くして形成された絶縁膜を備えている。

本発明の有機ＥＬ素子は、第１組成物から例えば下記の如くして製造される。

ガラス基板上にＩＴＯ等の透明電極をスパッタリングで形成し、その上にポジ型フォトレジストのパターンを形成する。次いで、例えば塩酸系エッチャントでＩＴＯ膜をエッチングし、レジスト膜を剥離して透明電極をパターン化例えばストライプ状にパターン化する。このパターン化された透明電極を持つ基盤上に、上記の如くして本発明の第１組成物からの絶縁膜のパターンを形成する。次いで、電子輸送層、逆テーパー状のカソード隔壁を形成し、正孔輸送層、有機ＥＬ発光層、カソード層を順次形成する。

また、第２組成物からは例えば下記の如くして製造される。

ガラス等の基板上に駆動用端子を形成し、その上に前記の如くして本発明の第２組成物からの絶縁膜を形成する。その上にＩＴＯなどの透明電極（ホール注入電極）をスパッタリングで蒸着し、ウェット・エッチング法によりパターンを形成する。

さらにその上に、正孔輸送層、有機ＥＬ層、電子輸送層、および電子注入電極

を蒸着法により順次形成する。

上記いずれの場合も、正孔輸送層としては例えばＣｕＰｃ、$H_2$ Ｐｃの如きフタロシアニン系材料、あるいは芳香族アミンが用いられる。また、有機ＥＬ発光材料としては、例えば$Alq_3$、$BeBq_3$の如き基材母体にキナクリドンやクマリンをドープした材料の如きいわゆる低分子有機ＥＬ材料や、ポリフェニレンビニレン系、フルオレン系の如き高分子有機ＥＬ材料が用いられる。さらに、カソード材料としては、例えばＭｇ－Ａｌ、Ａｌ－Ｌｉ、Ａｌ－$Li_2O$、Ａｌ－ＬｉＦなどが用いられる。

次に、中空構造のＳＵＳ缶と上記基板をエポキシ樹脂等の封止材で封止したのち、モジュールに組立て、有機ＥＬ素子とすることができる。

上記有機ＥＬ発光材料として低分子有機ＥＬ材料が使用される場合、有機ＥＬ発光層の形成には一般に蒸着法が採用されるので、このような有機ＥＬ表示素子に用いる絶縁膜形成用組成物としては、本発明の第１組成物が好ましく使用できる。

また、上記有機ＥＬ発光材料として高分子有機ＥＬ材料が使用される場合、有機ＥＬ発光層の形成には一般に有機ＥＬ発光材料を溶媒に溶解して塗布する方法が採用されるので、このような有機ＥＬ表示素子に用いる絶縁膜形成用組成物としては、（ｄ）メラミン化合物およびエポキシ化合物のうちから選ばれる少なくとも一つの化合物を含有するか、あるいは（ｃ）窒素含有塩基性化合物、ならびに（ｄ）メラミン化合物およびエポキシ化合物のうちから選ばれる少なくとも一つの化合物を含有する第１組成物が好ましく使用できる。

実施例

以下、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。なお、下記において測定した分子量は、東ソー（株）製ＧＰＣクロマトグラフＨＬＣ－８０２０でポリスチレン換算重量平均分子量である。

アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂）の合成例１

冷却管、撹拌機および温度計を装着した１Ｌのステンレス（ＳＵＳ３１６Ｌ）製の釜に、メタクレゾール５７ｇ（０．６ｍｏｌ）、パラクレゾール３８ｇ（０．４ｍｏｌ）、３７重量％ホルムアルデヒド水溶液７５．５ｇ（ホルムアルデヒド０．９３ｍｏｌ相当）、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．９５ｇ（０．００５ｍｏｌ）、およびメチルイソブチルケトン２６４ｇを仕込んだ後、フラスコを油浴中に浸し、反応液を還流させながら、１３０℃で撹拌下４時間重縮合を行った。

次いで油浴の温度を３時間かけて１８０℃まで昇温し、その後に、釜内の圧力を３０ｍｍＨｇまで減圧して揮発分を除去し、溶融している樹脂を室温まで冷却して回収した。この樹脂を酢酸エチルに樹脂成分が３０％になるように溶解した後、この溶液重量の１．３倍量のメタノールと、０．９倍量の水を加えて、撹拌放置した。

２層に分離した下層を取り出し、濃縮、乾燥して樹脂１を回収した。この樹脂１の重量平均分子量（Ｍｗ）は、８，０００であった。

アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂）の合成例２

冷却管、撹拌機および温度計を装着した１Ｌのステンレス（ＳＵＳ３１６Ｌ）製の釜に、メタクレゾール７６ｇ（０．８ｍｏｌ）、２，３－キシレノール１３．９ｇ（０．１２ｍｏｌ）、３，４－キシレノール９．３ｇ（０．０８ｍｏｌ）、３７重量％ホルムアルデヒド水溶液７８ｇ（ホルムアルデヒド０．９６ｍｏｌ相当）、ｐ－トルエンスルホン酸一水和物０．９５ｇ（０．００５ｍｏｌ）、およびメチルイソブチルケトン２６４ｇを仕込んだ後、釜を油浴中に浸し、反応液を還流させながら、撹拌下４時間重縮合を行った。

次いで油浴の温度を３時間かけて１８０℃まで昇温し、その後に、釜内の圧力を３０ｍｍＨｇまで減圧して揮発分を除去し、溶融している樹脂を室温まで冷却して回収した。この樹脂を酢酸エチルに樹脂成分が３０％になるように溶解した後、この溶液重量の１．３倍量のメタノールと、０．９倍量の水を加えて、撹拌放置した。

２層に分離した下層を取り出し、濃縮、乾燥して樹脂２を回収した。この樹脂

２の重量平均分子量（Mw）は、７，５００であった。

アルカリ可溶性樹脂（ノボラック樹脂）の合成例３

撹拌機および温度計を装着した１Ｌのフラスコに、メタクレゾール　５４．０７ｇ（０．５０ｍｏｌ）、パラクレゾール５４．０７ｇ（０．５０ｍｏｌ）、３７重量％ホルムアルデヒド水溶液７１ｇ（ホルムアルデヒド０．８８ｍｏｌ相当）、シュウ酸二水和物６．３ｇ（０．０５ｍｏｌ）を仕込んだ後、フラスコを油浴に浸し、内温を１００℃に保持して撹拌しながら１２０分間重縮合反応を行った。次いで油浴温度を１８０℃まで上昇させ、フラスコ内の圧力を３０ｍｍＨｇまで減圧し、揮発分を除去した後、溶融した樹脂３を室温に戻して回収した。樹脂３の重量平均分子量（Mw）は、８，８００であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例４

撹拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコに、

| | |
|---|---|
| ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン | ９５．０ｇ |
| スチレン | ５．０ｇ |
| ２，２’－アゾビスイソブチロニトリル | １０．０ｇ |
| ジオキサン | １００．０ｇ |

を仕込み、３０分間窒素でパージした後、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を８０℃に保ち、撹拌しながら５時間重合を行った。得られた樹脂溶液に７．２％塩酸水溶液６０ｇを加え、８０℃にて３時間加熱撹拌し、ｔｅｒｔ－ブトキシ基を加水分解して水酸基に変換した。反応混合物をアセトンに溶解させ、メタノール／水混合物（水：メタノール＝８：２（容量比））の溶液１０Ｌに注ぎ、沈殿物を得た（この操作を以下、再沈と呼ぶ）。この再沈の操作をさらに２回行い、不純物を除いた沈澱物を得た。この沈澱物を５０℃で一晩減圧乾燥し、白色樹脂粉末を得た（以下、この樹脂を「樹脂４」と称する。）。樹脂４の収率は９５％であった。また、樹脂４の重量平均分子量は$1.01\times10^{4}$であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例５

合成例４と同様なセパラブルフラスコに、

| | |
|---|---|
| ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン | １００．０ｇ |

| | |
|---|---|
| 2，2’－アゾビスイソブチロニトリル | １０．０ｇ |
| ジオキサン | １００．０ｇ |

を仕込んだ以外は合成例４と同様にして、アルカリ可溶性樹脂を合成した（以下、この樹脂を「樹脂５」と称する）。

得られた樹脂５の収率は９５％であり、重量平均分子量は２．２１×$10^4$であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例６

合成例４と同様なセパラブルフラスコに、

| | |
|---|---|
| ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン | ９５．０ｇ |
| メタクリル酸フェニル | ５．０ｇ |
| 2，2’－アゾビスイソブチロニトリル | １０．０ｇ |
| ジオキサン | １００．０ｇ |

を仕込んだ以外は合成例４と同様にして、アルカリ可溶性樹脂を合成した（以下、この樹脂を「樹脂６」と称する）。

得られた樹脂６の収率は９４％であり、重量平均分子量は２．３０×$10^4$であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例７

合成例４と同様なセパラブルフラスコに、

| | |
|---|---|
| ブタジエン | ７．５ｇ |
| メタクリル酸 | ２０．０ｇ |
| メタクリル酸ジシクロペンタニル | ２２．５ｇ |
| メタクリル酸グリシジル | ５０．０ｇ |
| 2，2’－アゾビスイソブチロニトリル | ４．０ｇ |
| ジエチレングリコールジメチルエーテル | ２５０．０ｇ |

を仕込み、３０分間窒素でパージした後、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を８０℃に保ち、撹拌しながら４時間重合を行い、樹脂７を含有する溶液を得た。得られた樹脂７溶液の固形分濃度は３０％であった。また、樹脂７のポリスチレン換算重量平均分子量は２．０２×$10^4$であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例８

合成例４と同様なセパラブルフラスコに、

| | |
|---|---|
| スチレン | ７．５ｇ |
| メタクリル酸 | ２０．０ｇ |
| メタクリル酸ジシクロペンタニル | ２２．５ｇ |
| メタクリル酸グリシジル | ５０．０ｇ |
| ２，２’－アゾビスイソブチロニトリル | ４．０ｇ |
| ジエチレングリコールジメチルエーテル | ２５０．０ｇ |

を仕込んだ他は合成例７と同様に実施し、樹脂８を含む溶液を得た。得られた樹脂８の固形分濃度は３０％であった。また、樹脂８のポリスチレン換算重量平均分子量は２．１３×$10^4$であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例９

合成例４と同様のセパラブルフラスコに、

| | |
|---|---|
| ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン | １００．０ｇ |
| ２，２’－アゾビスイソブチロニトリル | ２．０ｇ |
| ジオキサン | １００．０ｇ |

を仕込んだ他は合成例４と同様に実施し、白色樹脂粉末を得た（以下、この樹脂を「樹脂９」と称する）。得られた樹脂９の収率は９５％であり、分子量は３．４５×$10^4$であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例１０

合成例４と同様のセパラブルフラスコに、

| | |
|---|---|
| ｐ－ｔｅｒｔ－ブトキシスチレン | １００．０ｇ |
| ２，２’－アゾビスイソブチロニトリル | １５．０ｇ |
| ジオキサン | ２００．０ｇ |

を仕込んだほかは合成例４と同様に実施し、淡黄色の樹脂粉末を得た（以下、この樹脂を「樹脂１０」と称する）。得られた樹脂１０の収率は９４％であり、分子量は１．８１×$10^3$であった。

エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例１１

攪拌基および温度計を装着した１Ｌのセパラブルフラスコに、（１ａ'）単量体としてメタクリル酸グリシジル５０．０ｇ、（２ａ'）単量体としてメタクリル酸２０．０ｇ、（３ａ'）成分としてブタジエン７．５ｇおよびトリシクロ［５．２．１．$0^{2,6}$］デカン－８－イルメタクリレート２２．５ｇ、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル２５０．０ｇ、ならびに重合開始剤として２，２'－アゾビスブチロニトリル４．０ｇを仕込み、３０分間窒素でパージした後、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を８０℃に保ち、攪拌しながら３．５時間重合を行い、樹脂１１を含有する溶液を得た。ここで得られた樹脂１１を含有する溶液の固形分濃度は３０重量％であった。また、樹脂１１のポリスチレン換算重量平均分子量は２．１×$10^4$ であった。

エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例１２

（１ａ'）単量体としてｏ－ビニルベンジルグリシジルエーテル２８．０ｇ、およびメタクリル酸グリシジル４０．０ｇ、（２ａ'）単量体としてメタクリル酸２２．０ｇ、（３ａ'）単量体としてスチレン１０．０ｇを使用した他は、合成例１１と同様に実施し、樹脂１２を含む溶液を得た。ここで得られた樹脂１２を含む溶液の固形分濃度は３０重量％であった。また、樹脂１２のポリスチレン換算重量平均分子量は１．７×$10^4$ であった。

エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例１３

（１ａ'）単量体としてｏ－ビニルベンジルグリシジルエーテル２１．０ｇ、およびメタクリル酸グリシジル２５．０ｇ、（２ａ'）単量体としてメタクリル酸１８．０ｇ、（３ａ'）単量体としてスチレン１０．０ｇ、およびアクリル酸ｎ－プロピル２６．０ｇを使用した他は合成例１１と同様に実施し、樹脂１３を含む溶液を得た。ここで得られた樹脂１３を含む溶液の固形分濃度は３０重量％であった。また、樹脂１３のポリスチレン換算重量平均分子量は１．５×$10^4$ であった。

実施例１

（ａ）成分および（ｂ）成分を含有する感放射線性樹脂組成物の調製

（ａ）成分として合成例１で得られた樹脂１を１００重量部、および（ｂ）成

分として1，1，3－トリス（2，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）－3－フェニルプロパン（1．0mol）と1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸クロリド（1．9mol）との縮合物（1，1，3－トリス（2，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）－3－フェニルプロパン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル）30重量部を混合し、固形分濃度が30重量%となるよう3－メトキシプロピオン酸メチルで希釈、溶解させた後、孔径0．2μmのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

（1）感放射線性の評価

ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1．0μmの膜厚になるようにスピンコートし、80℃で1．5分間ホットプレート上でプレベークした。その後、30μmのライン・アンド・スペースのパターンマスクを介してニコン製NSR1755i7A縮小投影露光機（NA＝0．50、λ＝365nm）で露光を行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成し、30μmのパターンが形成できた最小露光量を調べた。この値を表1に示す。この値が200mJ／$cm^2$ 以下のとき、感放射線性は良好といえる。

（2）パターン状薄膜の形成

ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1．0μmの膜厚になるようにスピンコートし、80℃で1．5分間ホットプレート上でプレベークした。その後、所定のパターンマスクを介して、ニコン製NSR1755i7A縮小投影露光機（NA＝0．50、λ＝365nm）で露光を行った。このときの露光量は、上記（1）で測定した、30μmのパターンが形成できた最小露光量とした。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。次いで、キャノン製アライナーPLA501Fを用いてghi混合線で300mJ／$cm^2$ の紫外線を照射し、さらにオーブンにて220℃、60分間加熱して、パターン状薄膜を形成した。

（3）断面形状の評価

上記で形成したパターン状薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡（(株) 日立製作所（株）製、形式「Ｓ－４２００」）で調べ、断面形状のテーパー角（パターンの断面形状の底辺と、エッジ部の接線とがなす角。以下同じ。）を測定した。結果を表１に示す。この値が５０°以下のとき、パターンの断面形状は良好といえる。

（４）現像残りの有無

ＩＴＯを蒸着したガラス基板上に（２）と同様にしてパターン状薄膜を形成後、以下の２つの方法により現像残りの有無を調べた。

①グリーンランプ（(株) フナテック社製）を用い、目視で観察。

②走査型電子顕微鏡（(株) 日立製作所製、形式「Ｓ－４２００」）を使用し、倍率４０，０００倍にて観察。

観察結果を表１に示す。

（５）透水性

厚さ２５μｍのポリイミドシート上に、上記組成物溶液を膜厚１０μｍになるようスピン法にて塗布し、８０℃で１．５分間プレベークし、次いで２２０℃にて６０分間加熱し、ポリイミドシート上に硬化膜を形成した。この膜で、蒸留水１５ｇを入れたアルミカップを密封するよう覆った。これを５０℃の恒温槽に入れ、１５０時間後のカップの重量減少を測定し、単位面積当りの透水性を計算にて求めた。結果は表１に示した。この値が５００ｇ／ｃｍ$^2$ 以下のとき、透水性は十分低いと言える。

（６）未発光部の有無

評価用の有機ＥＬパネルを作製し、１００ｃｄ／ｍ$^2$ {(Ｒｅｄ：１００＋Ｇｒｅｅｎ：２００＋Ｂｌｕｅ：１００) ｃｄ／ｍ$^2$ ÷３×０．７≒１００ｃｄ／ｍ$^2$ } の画面輝度で点灯試験を行い、目視にて未発光部の有無を調べた。結果を表１に示す。

（７）輝度半減寿命

評価用の有機ＥＬパネルを作製し、１００ｃｄ／ｍ$^2$ {(Ｒｅｄ：１００＋Ｇｒｅｅｎ：２００＋Ｂｌｕｅ：１００) ｃｄ／ｍ$^2$ ÷３×０．７≒１００ｃｄ

／$m^2$ ｝の画面輝度、温度１０５℃で点灯促進試験を行った。画面輝度が半減するまでの時間を表１に示した。この値が４００時間以上のとき、輝度半減寿命は良好といえる。

実施例２および３

実施例１において、（ａ）成分および（ｂ）成分の種類と添加量を表１の通りとした他は実施例１と同様に実施し、評価した。結果は表１に示す。

表１

| | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 |
|---|---|---|---|---|
| （ａ）成分 | 種類<br>(添加量) | 樹脂1<br>(100) | 樹脂2<br>(100) | 樹脂3<br>(100) |
| （ｂ）成分 | 種類<br>(添加量) | 化合物(i)<br>(30) | 化合物(ii)<br>(25) | 化合物(iii)<br>(20) |
| 感放射線性<br>(mJ／$cm^2$) | | 100 | 120 | 100 |
| 断面形状(テーパー角) | | 21° | 18° | 25° |
| 現像残りの有無 | | 無し | 無し | 無し |
| 透水性(g／$m^2$) | | 450 | 500 | 470 |
| 未発光部の有無 | | 無し | 無し | 無し |
| 輝度半減寿命(h) | | 500 | 550 | 600 |

ただし、表１において、添加量の単位は重量部であり、化合物（ｉ）、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）は、下記の化合物を表す。

化合物（ｉ）：１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン（１．０ｍｏｌ）と１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（１．９ｍｏｌ）との縮合物（１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル）

化合物（ｉｉ）：４，４’－［１－［４－［１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン］ビスフェノール（１．０ｍｏｌ）と１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（２．０ｍｏｌ）との縮合物（４，４’－［１－［４－［１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メ

チルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル)

化合物（ｉｉｉ）：２，３，４－ヒドロキシベンゾフェノン（１．０ｍｏｌ）と１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（２．０ｍｏｌ）との縮合物（２，３，４－ヒドロキシベンゾフェノン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル)

実施例４

（ａ）成分、（ｂ）成分および（ｃ）成分を含有する感放射線性樹脂組成物の調製

（ａ）成分として合成例３で得られた樹脂３を１００重量部、（ｂ）成分として１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン（１．０ｍｏｌ）と１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（１．９ｍｏｌ）との縮合物（１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル）４０重量部、（ｃ）成分としてＮ，Ｎ－ジメチルピリジン１重量部を混合し、固形分濃度が３０重量％となるよう３－メトキシプロピオン酸メチルで希釈、溶解させた後、孔径０．２μｍのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

上記の組成物溶液を使用して実施例１と同様に実施し、感放射線性、断面形状、現像残りの有無、透水性、未発光部の有無、および輝度半減寿命を評価した。結果を表２に示す。

実施例５および６

実施例４において、（ａ）成分、（ｂ）成分、および（ｃ）成分の種類と添加量を表２の通りとした他は実施例４と同様に実施し、評価した。結果は表２に示す。

表２

| | | 実施例4 | 実施例5 | 実施例6 |
|---|---|---|---|---|
| (a)成分 | 種類<br>(添加量) | 樹脂3<br>(100) | 樹脂1<br>(100) | 樹脂2<br>(100) |
| (b)成分 | 種類<br>(添加量) | 化合物(i)<br>(40) | 化合物(ii)<br>(25) | 化合物(iii)<br>(19) |
| (c)成分 | 種類<br>(添加量) | 化合物A(1) | 化合物B(3)<br>＋<br>化合物D(1) | 化合物C(5) |
| 感放射線性<br>($mJ/cm^2$) | | 120 | 120 | 100 |
| 断面形状(テーパー角) | | 12° | 15° | 10° |
| 現像残りの有無 | | 無し | 無し | 無し |
| 透水性($g/m^2$) | | 450 | 380 | 440 |
| 未発光部の有無 | | 無し | 無し | 無し |
| 輝度半減寿命(h) | | 700 | 600 | 650 |

ただし、表２において、添加量の単位は重量部であり、化合物（ｉ)、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）は表１と同じであり、化合物Ａ、Ｂ、Ｃ、およびＤは下記の化合物を表す。

化合物Ａ：Ｎ，Ｎ－ジメチルピリジン

化合物Ｂ：トリフェニルアミン

化合物Ｃ：トリアクチルアミン

化合物Ｄ：ニコチン酸アミド

実施例７

（ａ）成分、（ｂ）成分および（ｄ）成分を含有する感放射線性樹脂組成物の調製

（ａ）成分として合成例２で得られた樹脂２を１００重量部、（ｂ）成分として１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン（１．０ｍｏｌ）と１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（１．９ｍｏｌ）との縮合物（１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン－１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル）３０重量部、および（ｄ）成分としてサ

イメル３００（三井サイアナミッド（株）製、メラミン化合物）２５重量部を混合し、固形分濃度が３０重量％となるよう３－メトキシプロピオン酸メチルで希釈、溶解させた後、孔径０．２μmのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

上記の組成物溶液を使用して実施例１と同様に実施し、感放射線性、断面形状、現像残りの有無、透水性、未発光部の有無、および輝度半減寿命を評価した。結果を表３に示す。

（８）耐アルカリ性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板を25℃に温度制御された１％ＮａＯＨ水溶液中に２０分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をＴ１、浸漬後の膜厚をｔ１とし、浸漬前後の膜厚の比（ｔ１／Ｔ１）×１００〔％〕を算出した。この結果を表３に示した。この値が９５～１０５％のとき、耐アルカリ性は良好といえる。

（９）耐溶剤性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板を２５℃に温度制御されたジメチルスルホキシド／Ｎ－メチルピロリドン混合溶液（重量比７０／３０）に２０分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をＴ２、浸漬後の膜厚をｔ２とし、浸漬前後の膜厚の比（ｔ２／Ｔ２）×１００〔％〕を算出した。この結果を表３に示した。この値が９５～１０５％のとき、耐溶剤性は良好といえる。

（１０）耐熱性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板につき、２２０℃にて６０分間の追加ベークを実施した。このときの追加ベーク前の膜厚をＴ３、追加ベーク後の膜厚をｔ３とし、追加ベーク前後の膜厚の比（ｔ３／Ｔ３）×１００〔％〕を算出した。この結果を表３に示した。この値が９５～１０５％のとき、耐熱性は良好といえる。

実施例８および９

実施例７において、（ａ）成分、（ｂ）成分、および（ｄ）成分の種類と添加量を表３の通りとした他は実施例７と同様に実施し、評価した。結果は表３に示す。

表３

| | | 実施例7 | 実施例8 | 実施例9 |
|---|---|---|---|---|
| (a)成分 | 種類<br>(添加量) | 樹脂2<br>(100) | 樹脂3<br>(100) | 樹脂1<br>(100) |
| (b)成分 | 種類<br>(添加量) | 化合物(i)<br>(30) | 化合物(ii)<br>(25) | 化合物(iii)<br>(16) |
| (c)成分 | 種類<br>(添加量) | メラミンα<br>(25) | エポキシα<br>(15) | メラミンβ<br>(40) |
| 感放射線性<br>($mJ/cm^2$) | | 120 | 120 | 100 |
| 断面形状(テーパー角) | | 9° | 7° | 10° |
| 耐アルカリ性(%) | | 101 | 102 | 102 |
| 耐溶剤性(%) | | 103 | 103 | 101 |
| 耐熱性(%) | | 99 | 99 | 99 |
| 現像残りの有無 | | 無し | 無し | 無し |
| 透水性($g/m^2$) | | 430 | 380 | 340 |
| 未発光部の有無 | | 無し | 無し | 無し |
| 輝度半減寿命(h) | | 550 | 650 | 700 |

ただし、表３において、添加量の単位は重量部であり、化合物（ｉ)、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）は表１と同じであり、メラミンα、メラミンβおよびエポキシαは以下のものである。

メラミンα：三井サイアナミッド（株）製、「サイメル３００」

メラミンβ：三井サイアナミッド（株）製、「サイメル３７０」

エポキシα：油化シェルエポキシ（株）製、「エピコート１５２」

実施例１０

（ａ）成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分、および（ｄ）成分を含有する感放射線性樹脂組成物の調製

（ａ）成分として合成例１で得られた樹脂１を１００重量部、（ｂ）成分として1，1，3－トリス（2，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）－3－フェニルプロパン（1．0ｍｏｌ）と1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸クロリド（1．9ｍｏｌ）との縮合物（1，1，3－トリス（2，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）－3－フェニルプロパン－1，2－ナフトキノ

ンジアジドー５－スルホン酸エステル）４５重量部、（ｃ）成分としてニコチン酸アミド５重量部、および（ｄ）成分としてサイメル３００（三井サイアナミッド（株）製、メラミン化合物）３０重量部を混合し、固形分濃度が３０重量％となるよう３－メトキシプロピオン酸メチルで希釈、溶解させた後、孔径０．２μｍのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

上記の組成物溶液を使用して実施例７と同様に実施し、感放射線性、断面形状、現像残りの有無、透水性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性、未発光部の有無、および輝度半減寿命を評価した。結果を表４に示す。

実施例１１および１２

実施例１０において、（ａ）成分、（ｂ）成分、（ｃ）成分、および（ｄ）成分の種類と添加量を表４の通りとした他は実施例１０と同様に実施し、評価した。結果は表４に示す。

表４

| | | 実施例10 | 実施例11 | 実施例12 |
|---|---|---|---|---|
| (a)成分 | 種類<br>(添加量) | 樹脂2<br>(100) | 樹脂3<br>(100) | 樹脂1<br>(100) |
| (b)成分 | 種類<br>(添加量) | 化合物(i)<br>(30) | 化合物(ii)<br>(25) | 化合物(iii)<br>(16) |
| (c)成分 | 種類<br>(添加量) | 化合物D<br>(5) | 化合物A<br>(8) | 化合物<br>(2) |
| (d)成分 | 種類<br>(添加量) | メラミンα<br>(30) | エポキシβ(5)<br>＋<br>メラミンγ(15) | メラミンα<br>(50) |
| 感放射線性<br>(mJ／cm$^2$) | | 150 | 120 | 90 |
| 断面形状(テーパー角) | | 7° | 10° | 7° |
| 耐アルカリ性(%) | | 101 | 102 | 103 |
| 耐溶剤性(%) | | 102 | 101 | 102 |
| 耐熱性(%) | | 99 | 99 | 98 |
| 現像残りの有無 | | 無し | 無し | 無し |
| 透水性(g／m$^2$) | | 420 | 380 | 300 |
| 未発光部の有無 | | 無し | 無し | 無し |
| 輝度半減寿命(h) | | 650 | 700 | 700 |

ただし、表３において、添加量の単位は重量部であり、化合物（ｉ）、（ｉｉ）および（ｉｉｉ）は表１と同じであり、化合物Ａ、化合物Ｂ、および化合物Ｄは表２と同じであり、メラミンα、メラミンβおよびエポキシαは表３と同じであり、メラミンγおよびエポキシβは下記のものである。

メラミンγ：三井サイアナミッド（株）製「サイメル３０３」

エポキシβ：油化シェルエポキシ（株）製「エピコート１５４」

実施例１３

感放射線性樹脂組成物の調製

（ａ）成分として合成例４で得た樹脂４－１００重量部、（ｂ）成分として１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン（１．０ｍｏｌ）と１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（１．９ｍｏｌ）との縮合物３０．０重量部、（ｃ）成分としてニコチン酸アミド１．０重量部およびサイメル３００（三井サイアナミッド（株）製）３０．０重量部を混合し、全体の固形分濃度が４０％になるように３－メトキシプロピオン酸メチルで希釈・溶解させた後、孔径０．１μｍのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

パターン状薄膜の形成

ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、１．０μｍの膜厚になるようにスピンコートし、８０℃で１．５分間ホットプレート上でプレベークした。ニコン製ＮＳＲ１７５５ｉ７Ａ縮小投影露光機（ＮＡ＝０．５０、λ＝３６５ｎｍ）で露光（露光量：ｇｈｉ混合線で２００ｍＪ／ｃｍ$^2$）を行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて２５℃、１分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。次いで、ｇｈｉ混合線で６００ｍＪ／ｃｍ$^2$の紫外線を照射し、さらにオーブンにて２００℃６０分間加熱して、パターン状薄膜を形成した。

上記で形成したパターン状薄膜について、以下のように評価を行った。

①パターン形状：上記で形成したパターン状薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡で調べ、図１にしたがって断面形状の良否を判定した。図１の（ａ）断面形状良

好、（b）断面形状不良。結果を表５に示す。

②耐アルカリ性：パターン状薄膜を形成したガラス基板を２５℃に温度制御された１％ＮａＯＨ水溶液中に２０分間浸漬させ、浸漬前の膜厚をＴ１、浸漬後の膜厚をｔ１とし、浸漬前後の膜厚変化の指標として、（ｔ１／Ｔ１）×１００〔％〕を算出した。この値を表５に示した。この値が９８～１０３％のとき、耐アルカリ性は良好といえる。

③耐熱性：パターン状薄膜を形成したガラス基板に対し、２２０℃で６０分の追加ベークを行った。このとき、追加ベーク前の膜厚をＴ２、追加ベーク後の膜厚をｔ２とし、追加ベーク前後の膜厚変化の指標として、（ｔ２／Ｔ２）×１００〔％〕を算出した。この値を表５に示す。この値が９５～１００％のとき、耐熱性は良好といえる。

④評価用素子の輝度半減寿命：評価用の有機ＥＬパネルを作製し、１００ｃｄ／ｍ$^2$｛(Ｒｅｄ：１００＋Ｇｒｅｅｎ：２００＋Ｂｌｕｅ：１００）ｃｄ／ｍ$^2$÷３×０．７≒１００ｃｄ／ｍ$^2$｝の画面輝度で点灯試験を行った。画面輝度の半減する時間を表１に示した。この値が１０，０００時間以上のとき、輝度半減寿命は良好といえる。

実施例１４～２２および比較例１、２

（a）、（b）、（c）および（d）成分として、表５に記載したものを用いた以外は、それぞれ実施例１３と同様にして感放射線性樹脂組成物を調製し、パターン状薄膜を形成して評価を行った。結果は表５に示した。

なお、表５の（a）、（b）、（c）および（d）成分を示す記号は、それぞれ以下の成分を表す。また、表５中の添加量は、全て固形分換算の重量部である。

（a）アルカリ可溶性樹脂

樹脂１１：丸善石油化学製ＰＨＭ－Ｃ｛マルカリンカーＭ（ポリヒドロキシスチレン　Ｍｗ＝４，０００～６，０００）を還元処理した樹脂｝

（b）１，２－キノンジアジド化合物

化合物Ｂ①：１，１，３－トリス（２，５－ジメチル－４－ヒドロキシフェニル）－３－フェニルプロパン（１．０ｍｏｌ）と１，２－ナフトキノンジアジド

－５－スルホン酸クロリド（１．９ｍｏｌ）との縮合物

化合物Ｂ②：４，４’－［１－［４－［１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン］ビスフェノール（１．０ｍｏｌ）と１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（２．０ｍｏｌ）との縮合物

（ｃ）塩基性含窒素化合物

化合物Ｃ①：ニコチン酸アミド

化合物Ｃ②：トリフェニルアミン

化合物Ｃ③：２－（４－アミノフェニル）－２－（４－ヒドロキシフェニル）プロパン

化合物Ｃ④：ポリエチレンイミン

化合物Ｃ⑤：Ｎ－メチルピロリドン

化合物Ｃ⑥：４－メチルイミダゾール

化合物Ｃ⑦：１，３－ジフェニルウレア

化合物Ｃ⑧：ピペラジン

化合物Ｃ⑨：ポリ（４－ビニルピリジン）

（ｄ）メラミン類

化合物Ｄ①：三井サイアナミッド（株）製「サイメル３００」

化合物Ｄ②：三井サイアナミッド（株）製「サイメル３７０」

化合物Ｄ③：三井サイアナミッド（株）製「サイメル３０３」

表５

| 実施例番号 | （ａ）成分<br>添加量 | （ｂ）成分<br>添加量 | （ｃ）成分<br>添加量 | （ｄ）成分<br>添加量 | パターン形状 | 耐アルカリ性 | 耐熱性 | 輝度半減時間 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 実施例１３ | 樹脂４<br>100 | B①<br>30 | C①<br>1 | D①<br>30 | 良好 | 101％ | 99％ | 15000h |
| 実施例１４ | 樹脂４<br>100 | B②<br>12 | C②<br>1 | D①<br>30 | 良好 | 101％ | 98％ | 15000h |
| 実施例１５ | 樹脂５<br>100 | B①<br>45 | C③<br>1 | D①<br>30 | 良好 | 102％ | 99％ | 15000h |
| 実施例１６ | 樹脂５<br>100 | B②<br>30 | C④<br>0．05 | D①<br>30 | 良好 | 101％ | 99％ | 15000h |
| 実施例１７ | 樹脂６<br>100 | B①<br>30 | C⑤<br>20 | D①<br>30 | 良好 | 100％ | 98％ | 15000h |
| 実施例１８ | 樹脂７<br>100 | B①<br>30 | C⑥<br>1 | D①<br>10 | 良好 | 101％ | 99％ | 15000h |
| 実施例１９ | 樹脂１１<br>100 | B①<br>30 | C⑦<br>1 | D①<br>50 | 良好 | 100％ | 98％ | 15000h |
| 実施例２０ | 樹脂９<br>100 | B①<br>40 | C⑧<br>10 | D③<br>40 | 良好 | 101％ | 99％ | 15000h |
| 実施例２１ | 樹脂４<br>100 | B①<br>15 | C⑨<br>0．1 | D②<br>20 | 良好 | 101％ | 99％ | 15000h |
| 実施例２２ | 樹脂４/樹脂７<br>100/40 | B①<br>30 | C⑨<br>1 | D②<br>30 | 良好 | 102％ | 98％ | 15000h |
| 比較例１ | 樹脂４<br>100 | B②<br>30 | なし | なし | 不良 | 75％ | 93％ | 5000h |
| 比較例２ | 樹脂１０<br>100 | B②<br>30 | C⑧<br>10 | なし | 不良 | 76％ | 92％ | 5000h |

実施例２３

感放射線性樹脂組成物の調製

（ａ）成分として合成例１１で得た樹脂１１を含有する溶液３３３重量部（樹脂１１として１００重量部（固形分）に相当）、（ｂ）成分として1，1，3－トリス（2，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）－3－フェニルプロパン（1．0ｍｏｌ）と1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸クロリド（1．9ｍｏｌ）との縮合物（1，1，3－トリス（2，5－ジメチル－4－ヒドロキシフェニル）－3－フェニルプロパン－1，2－ナフトキノンジアジド－5－スルホン酸エステル）３０．０重量部を混合し、全体の固形分濃度が３０％になるようにプロピレングリコールメチルエーテルアセテートで希釈・溶解させた後、孔径０．２μｍのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

パターン状薄膜（絶縁膜）の形成

ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、１．２μｍの膜厚になるようにスピンコートし、８０℃で1．5分間ホットプレート上でプレベークし、塗膜を形成した。この塗膜に対し、所定のパターンマスクを介してニコン製ＮＳＲ１７５５ｉ７Ａ縮小投影露光機（ＮＡ＝０．５０、λ＝３６５ｎｍ）で露光を行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて２５℃、１分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。次いで、キャノン製アライナーＰＬＡ５０１Ｆを用いてｇｈｉ混合線で３００ｍＪ／ｃｍ$^2$の紫外線を照射し、さらにオーブンにて２２０℃、６０分間加熱して、厚さ１．０μｍのパターン状薄膜を形成した。

①スカム発生の有無（光学顕微鏡による観察）

上記で得られたパターン状薄膜について、光学顕微鏡を用いて観察したところ、スカムの発生はなく、しかも５．０μｍ角のスルーホールも開口していた。

②透明性の評価

上記の如くして厚さ１．０μｍのパターン状薄膜を形成したガラス基板につき、光線透過率を分光光度計１５０－２０型ダブルビーム（（株）日立製作所製）を

用いて測定した。４００～７００ｎｍの波長領域における最低透過率を表６に示す。この値が８０％以上のとき、透明性は良好といえる。

③耐アルカリ性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板を２５℃に温度制御された１％ＮａＯＨ水溶液中に２０分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をＴ１、浸漬後の膜厚をｔ１とし、浸漬前後の膜厚の比（ｔ１／Ｔ１）×１００〔％〕を算出した。この結果を表６に示した。この値が９５～１０５％のとき、耐アルカリ性は良好といえる。

④耐溶剤性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板を２５℃に温度制御されたジメチルスルホキシド／Ｎ－メチルピロリドン混合溶液（重量比７０／３０）に２０分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をＴ２、浸漬後の膜厚をｔ２とし、浸漬前後の膜厚の比（ｔ２／Ｔ２）×１００〔％〕を算出した。この結果を表６に示した。この値が９５～１０５％のとき、耐溶剤性は良好といえる。

⑤耐熱性の評価

パターン状薄膜を形成したガラス基板につき、２２０℃にて６０分間の追加ベークを実施した。このときの追加ベーク前の膜厚をＴ３、追加ベーク後の膜厚をｔ３とし、追加ベーク前後の膜厚の比（ｔ３／Ｔ３）×１００〔％〕を算出した。この結果を表６に示した。この値が９５～１０５％のとき、耐熱性は良好といえる。

⑥平坦化性能の評価

２０μｍライン／８０μｍスペースのアルミのパターンを、厚さ１μｍでパターンニングしたシリコンウェハー基板上に、上記組成物を上記と同様に塗布した。次いで８０℃にて１．５分間のプレベークを実施し、次にキャノン製アライナーＰＬＡ５０１Ｆを用いてｇｈｉ混合線で３００ｍＪ／ｃｍ$^2$ の紫外線を照射し、さらに２２０℃にて６０分加熱して絶縁膜を形成した。形成した絶縁膜につき、αーステップ（ＫＬＡテンコール社製）で表面の凸凹形状を測定した。そのときの最大高低差を表６に示した。この値が０．２μｍ以下のとき、平坦化性は良好

といえる。

⑦輝度半減寿命

評価用の有機ＥＬパネルを作製し、１００ｃｄ／$m^2$ {(Ｒｅｄ：１００＋Ｇｒｅｅｎ：２００＋Ｂｌｕｅ：１００）ｃｄ／$m^2$ ÷３×０．７≒１００ｃｄ／$m^2$ } の画面輝度、温度１０５℃で点灯促進試験を行った。画面輝度が半減するまでの時間を表６に示した。この値が４００時間以上のとき、輝度半減寿命は良好といえる。

実施例２４

（ａ）成分として合成例１２で調製した樹脂１２を含む溶液３３３重量部（樹脂１２として１００重量部（固形分）に相当)、（ｂ）成分として4，4’－［1－［4－［1－［4－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン］ビスフェノール（１．０ｍｏｌ）と1，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（２．０ｍｏｌ）との縮合物（4，4’－［1－［4－［1－［4－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン］ビスフェノール－1，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル）２５重量部を使用した他は、実施例２３と同様に実施し、評価した。結果を表６に示す。

実施例２５

（ａ）成分として合成例１３で調製した樹脂１３を含む溶液３３３重量部（樹脂１３として１００重量部（固形分）に相当)、（ｂ）成分として2，３，４－ヒドロキシベンゾフェノン（１．０ｍｏｌ）と1，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロリド（２．０ｍｏｌ）との縮合物（2，３，４－ヒドロキシベンゾフェノン－1，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル）２０重量部を使用した他は、実施例２３と同様に実施し、評価した。結果を表６に示す。

実施例２６

（ｂ）成分の使用量を４０重量部とした他は実施例２３と同様に実施し、評価した。結果を表６に示す。

表6

| | 実施例23 | 実施例24 | 実施例25 | 実施例26 |
|---|---|---|---|---|
| スカム発生の有無 | 無し | 無し | 無し | 無し |
| 5.0μm角のスルーホール | 開口 | 開口 | 開口 | 開口 |
| 透明性（400～700nmの最低透過率） | 92% | 91% | 95% | 92% |
| 耐アルカリ性 | 102% | 104% | 101% | 103% |
| 耐溶剤性 | 103% | 102% | 101% | 102% |
| 耐熱性 | 99% | 99% | 99% | 99% |
| 平坦化性（μm） | 0.17 | 0.20 | 0.18 | 0.19 |
| 輝度半減寿命（h） | 700 | 650 | 700 | 760 |

発明の効果

本発明によれば、透水性が十分に低くかつ良好な断面形状を有し、塩基性の材料や、低仕事関数の金属からなる電極との反応性が抑制された、有機ＥＬ素子の絶縁膜、およびそれを形成するための感放射線性樹脂組成物（第１組成物）が提供される。

本発明によれば、同様に、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ有機ＥＬ素子の絶縁膜およびそれらを形成するための感放射線性樹脂組成物（第２組成物）が提供される。

また、本発明の有機ＥＬ表示素子は、発光不良がなく、十分に長い輝度半減寿命を持ち、信頼性に優れる。

# 請 求 の 範 囲

1．（1）（a）エポキシ基を持たないアルカリ可溶性樹脂　および

（b）1，2－キノンジアジド化合物

を含有してなり　そして

（2）有機ＥＬ表示素子の絶縁膜形成用である、

ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

2．アルカリ可溶性樹脂（a）がエポキシ基を持たないノボラック樹脂である請求項1に記載の組成物。

3．アルカリ可溶性樹脂（a）が（1a）不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物およびフェノール性水酸基含有不飽和単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体並びに（2a）上記不飽和単量体（1a）以外のオレフィン性不飽和単量体のエポキシ基を持たない共重合体である請求項1に記載の組成物。

4．塩基性含窒素化合物（c）をさらに含有する請求項1に記載の組成物。

5．メラミン化合物およびエポキシ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物（d）をさらに含有する請求項1に記載の組成物。

6．（1）（a'）エポキシ基を持つアルカリ可溶性樹脂　および

（b）1，2－キノンジアジド化合物

を含有してなり　そして

（2）有機ＥＬ表示素子の絶縁膜形成用である、

ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

7．エポキシ基を持つアルカリ可溶性樹脂（a'）が（1a'）エポキシ基を有する不飽和単量体、（2a'）不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物およびフェノール性水酸基含有不飽和単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体並びに（3a'）上記不飽和単量体（1a'）および（2a'）以外のオレフィン性不飽和単量体のエポキシ基を持つ共重合体である請求項1に記載の組成物。

8．請求項1または6に記載の感放射線性樹脂組成物から形成されたＥＬ表示素子の絶縁膜。

9．請求項1または6に記載の感放射線性樹脂組成物のＥＬ表示素子の絶縁膜の製造のためへの使用。

10．請求項1または6に記載の感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜を備えたＥＬ表示素子。

図　1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/06425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] G03F7/022, H05B33/14, H05B33/22

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)
Int.Cl[7] G03F7/022, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>Y | JP 59-184337 A (Hitachi, Ltd.),<br>19 October, 1984 (19.10.84),<br>(Family: none) | 1,2<br>3-10 |
| X<br>Y | JP 11-52560 A (JSR Corporation),<br>26 February, 1999 (26.02.99),<br>(Family: none) | 6,7<br>1-5,8-10 |
| Y | JP 11-233259 A (Siemens AG),<br>27 August, 1999 (27.08.99),<br>Par. No. [0028]<br>& EP 910128 A | 1-10 |
| Y | JP 10-270173 A (Junji KIDO),<br>09 October, 1998 (09.10.98),<br>Par. No. [0009] (Family: none) | 1-10 |
| Y<br>A | US 5518860 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.),<br>21 May, 1996 (21.05.96),<br>& JP 7-333840 A | 4<br>1-3,5-10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 01 October, 2001 (01.10.01) | 09 October, 2001 (09.10.01) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/06425

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y<br>A | JP 2-84654 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>26 March, 1990 (26.03.90) (Family: none) | 4<br>1-3,5-10 |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ０１／０６４２５

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｇ０３Ｆ７／０２２、Ｈ０５Ｂ３３／１４、Ｈ０５Ｂ３３／２２

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（ＩＰＣ））

Ｉｎｔ．Ｃｌ⁷　Ｇ０３Ｆ７／０２２、Ｈ０５Ｂ３３／１４、Ｈ０５Ｂ３３／２２

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

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー＊ | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Ｘ<br>Ｙ | ＪＰ　５９－１８４３３７　Ａ（株式会社日立製作所）、１９．１０月．１９８４（１９．１０．８４）、（ファミリーなし） | 1,2<br>3-10 |
| Ｘ<br>Ｙ | ＪＰ　１１－５２５６０　Ａ（ジェイエスアール株式会社）、２６．２月．１９９９（２６．０２．９９）、（ファミリーなし） | 6,7<br>1-5,8-10 |
| Ｙ | ＪＰ　１１－２３３２５９　Ａ（シーメンス　アクチエンゲゼルシヤフト）、２７．８月．１９９９（２７．０８．９９）、【００２８】、＆ＥＰ　９１０１２８　Ａ | 1-10 |

☒ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日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 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| ０１．１０．０１ | 09.10.01 |

| 国際調査機関の名称及びあて先 | 特許庁審査官（権限のある職員） | 2M | 9019 |
|---|---|---|---|
| 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）<br>郵便番号１００－８９１５<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 前田　佳与子 | | |
| | 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７３ | | |

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（１９９８年７月）

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 | 関連する請求の範囲の番号 |
|---|---|---|
| Ｙ | ＪＰ　１０－２７０１７３　Ａ（城戸　淳二）、９．１０月．１９９８（０９．１０．９８）、【０００９】、（ファミリーなし） | 1-10 |
| Ｙ<br>Ａ | ＵＳ　５５１８８６０　Ａ（Tokyo Ohka Kogyo Co.,Ltd.）、２１．５月．１９９６（２１．０５．９６）、＆ＪＰ　７－３３３８４０　Ａ | 4<br>1-3,5-10 |
| Ｙ<br>Ａ | ＪＰ　２－８４６５４　Ａ（富士写真フィルム株式会社）、２６．３月．１９９０（２６．０３．９０）、（ファミリーなし） | 4<br>1-3,5-10 |