

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015 年 12 月 30 日(30.12.2015)



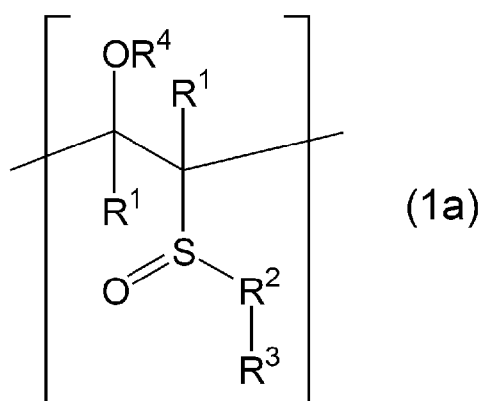
(10) 国際公開番号  
**WO 2015/198779 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C08F 8/34* (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)  
*C12M 3/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/065118
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 26 日(26.05.2015)
- (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 2014-128984 2014 年 6 月 24 日(24.06.2014) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番  
2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 木村 優 (KIMURA, Yuu); 〒1058640 東京  
都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会  
社内 Tokyo (JP). 窪 寛仁 (KUBO, Hiroto); 〒1058640  
東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号 J S R 株式  
会社内 Tokyo (JP). 徳永 武士 (TOKUNAGA, Take-  
shi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目 9 番 2 号  
J S R 株式会 社内 Tokyo (JP). 西村 功  
(NISHIMURA, Isao); 〒1058640 東京都港区東新橋  
一丁目 9 番 2 号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT  
PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反  
田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階  
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).

[続葉有]

(54) Title: NOVEL POLYMER AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 新規な重合体およびその用途



(57) Abstract: [Problem] To provide a polymer which makes it possible to form a resinous film that contains a water-soluble resin and is thick and a photosensitive resin composition containing the polymer. [Solution] A polymer (A) having a structural unit represented by formula (1a). [In formula (1a), the R<sup>1</sup> moieties are each independently a hydrogen atom or a C<sub>1-20</sub> alkyl group; R<sup>2</sup> is a C<sub>1-20</sub> alkanediyl group or a C<sub>6-20</sub> arylene group; R<sup>3</sup> is a group having a hydroxy group; and R<sup>4</sup> is a hydrogen atom or a C<sub>1-20</sub> alkyl group.]

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/198779 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

---

〔課題〕水溶性樹脂を含有する、膜厚の大きい樹脂膜を形成することを可能とする重合体およびこの重合体を含有する感光性樹脂組成物を提供する。〔解決手段〕式(1a)で表される構造単位を有する重合体(A)。〔式(1a)中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～20のアルカンジイル基または炭素数6～20のアリーレン基であり、R<sup>3</sup>は水酸基を有する基であり、R<sup>4</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基である。〕

## 明 細 書

発明の名称：新規な重合体およびその用途

### 技術分野

[0001] 本発明は、水溶性樹脂を含有する、膜厚の大きい樹脂膜の形成に好適に用いられる、新規な重合体および感光性樹脂組成物、ならびに樹脂膜、パターン化樹脂膜・その製造方法、および細胞培養装置に関する。

### 背景技術

[0002] 細胞培養技術では、生体内と同等の機能を有する組織（スフェロイド）の培養が注目されている。スフェロイドとは、細胞が多数凝集して形成された３次元状の細胞組織体である。スフェロイド培養は、従来の単層培養に比べ、細胞の機能を長期間維持することが可能で、より生体に近い培養法である。細胞を３次元で培養することにより、細胞を２次元で培養する場合に比べて、その生存状態を長期間に亘って維持できるということが知られている（特許文献１）。

[0003] しかしながら、３次元培養では、２次元培養に比べて、細胞が比較的弱く接着する表面を有する細胞培養用基板が用いられるため、形成されるスフェロイドが培養液中に遊離する問題が知られている（特許文献１）。

[0004] この問題を解決するため、細胞を保持するための細胞保持キャビティ内において、細胞を培養する方法が開示されている（特許文献１）。このキャビティを形成する隔壁としては、培養後の細胞組織体を取り出すときの容易性を考慮して、細胞組織体との接着力が弱い隔壁である、水溶性樹脂を含有する感光性樹脂組成物から形成される隔壁が用いられることがある（特許文献２～３）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献１：特開２００６－１２１９９１号公報

特許文献２：特開平０３－００７５７６号公報

特許文献3：特開2014-023508号公報

## 発明の概要

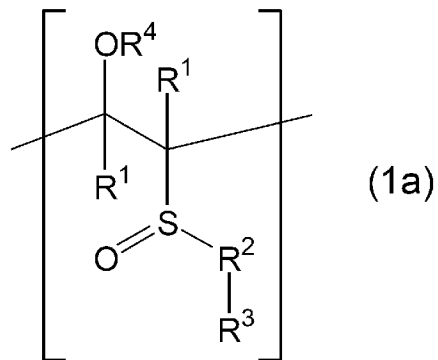
### 発明が解決しようとする課題

- [0006] 細胞培養を3次元で行う場合、細胞保持キャビティのような細胞を保持する孔は、深い方が培養細胞を良好に保持できる。このため、感光性樹脂組成物には、膜厚の大きい樹脂膜を形成することが望まれる。
- [0007] 樹脂と溶媒とを含む感光性樹脂組成物を用いて膜厚の大きい樹脂膜を形成するには、例えば、樹脂の含有割合を増やすことが考えられる。しかしながら、組成物中の樹脂の含有割合を増やすと組成物の粘度が上がり、塗布が困難となる。特に、水溶性樹脂を使用すると、水溶性樹脂は樹脂同士の相互作用が大きいため組成物の粘度が上昇しやすい。このため、水溶性樹脂を含有する、膜厚の大きい樹脂膜を形成することは困難となる。
- [0008] 本発明の課題は、水溶性樹脂を含有する、膜厚の大きい樹脂膜を形成することを可能とする、重合体およびこの重合体を含有する感光性樹脂組成物、ならびに樹脂膜、パターン化樹脂膜・その製造方法、および細胞培養装置を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、以下の構成を有する重合体および感光性樹脂組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。
- [0010] 本発明は、例えば以下の〔1〕～〔13〕である。
- 〔1〕式(1a)で表される構造単位を有する重合体(A)。
- [0011]

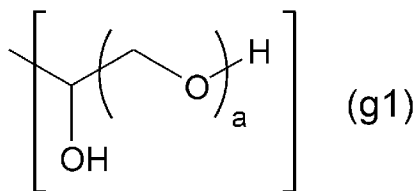
[化1]



[式(1a)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、 $R^2$ は炭素数1～20のアルカンジイル基または炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^3$ は水酸基を有する基であり、 $R^4$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基である。]

[2] 前記 $R^3$ が、式(g1)で表される1価の基である前記[1]に記載の重合体(A)。

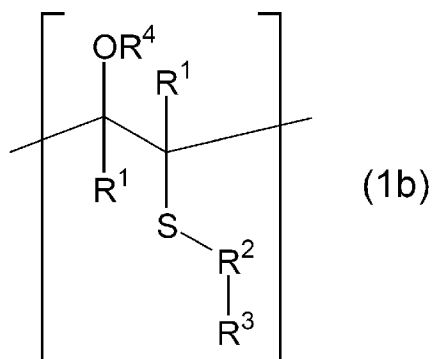
[0012] [化2]



[式(g1)中、 $a$ は0～4の整数である。]

[3] 式(1b)で表される構造単位を有する重合体(A')。

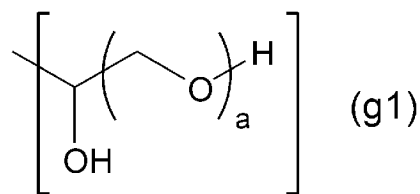
[0013] [化3]



[式(1b)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、 $R^2$ は炭素数1～20のアルカンジイル基または炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^3$ は水酸基を有する基であり、 $R^4$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基である。]

[4] 前記 $R^3$ が、式(g1)で表される1価の基である前記[3]に記載の重合体(A')。

[0014] [化4]



[式(g1)中、 $a$ は0～4の整数である。]

[5] 前記[1]または[2]に記載の重合体(A)と、光応答性化合物(B)と、架橋剤(C)とを含有する感光性樹脂組成物。

[0015] [6] 光応答性化合物(B)が、光酸発生剤であり、架橋剤(C)が、酸の作用によって架橋反応を進行する化合物である前記[5]に記載の感光性樹脂組成物。

[7] 架橋剤(C)が、 $\text{---CH}_2\text{OR}$ で表される基を少なくとも2つ有する化合物(Rは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはアセチル基)である前記[5]または[6]に記載の感光性樹脂組成物。

[0016] [8] 前記[1]または[2]に記載の重合体(A)を含有する樹脂膜。

[9] 基板上に、前記[5]～[7]のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の樹脂膜を形成する工程1と、前記膜を選択的に露光する工程2と、露光後の前記膜を水系現像液で現像する工程3とを有するパターン化樹脂膜の製造方法。

[0017] [10] 前記基板が、細胞培養用基板である前記[9]に記載のパターン化樹脂膜の製造方法。

[11] 前記[9]または[10]に記載の製造方法によって得られたパ

ターン化樹脂膜。

[0018] [12] 前記 [1] または [2] に記載の重合体 (A) を含有するパターン化樹脂膜。

[13] 前記 [11] または [12] に記載のパターン化樹脂膜を有する細胞培養装置。

## 発明の効果

[0019] 本発明によれば、水溶性樹脂を含有する、膜厚の大きい樹脂膜を形成することを可能とする、重合体およびこの重合体を含有する感光性樹脂組成物、ならびに樹脂膜、パターン化樹脂膜・その製造方法、および細胞培養装置を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0020] [図1] 図1は、合成例A1で得られた重合体の<sup>1</sup>H NMRスペクトルである。

[図2] 図2は、実施例A1で得られた重合体の<sup>1</sup>H NMRスペクトルである。

[図3] 図3は、実施例A2で得られた重合体の<sup>1</sup>H NMRスペクトルである。

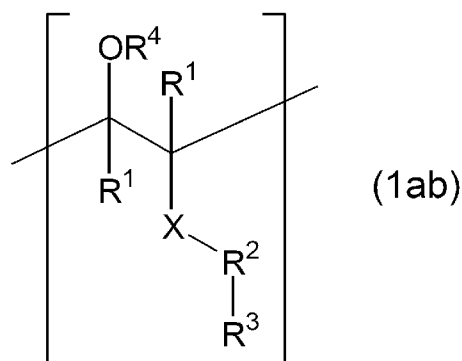
## 発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明を実施するための形態について好適態様も含めて説明する。本明細書において、式 (n) で表される構造単位を、単に「構造単位 (n)」とも記載する。nは式番号である。

[0022] 〔重合体〕

本発明の重合体は、式 (1 a b) で表される構造単位を有する。

[0023] [化5]



式(1 a b)中、Xは-S-または-S(=O)-であり、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、好ましくは水素原子であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～20のアルカンジイル基または炭素数6～20のアリーレン基であり、好ましくは炭素数1～20のアルカンジイル基であり、R<sup>3</sup>は水酸基を有する基であり、R<sup>4</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、好ましくは水素原子である。

[0024] 以下の説明では、便宜上、Xが-S(=O)-である上記構造単位を有する重合体を「重合体(A)」とも記載し、Xが-S-である上記構造単位を有する重合体を「重合体(A)の前駆体」または「重合体(A')」とも記載する。ただし、Xが-S(=O)-である上記構造単位およびXが-S-である上記構造単位をともに有する重合体は、重合体(A)に該当する。この前駆体を、後述するように酸化することで、重合体(A)が得られる。以下、「本発明の重合体」というときは、重合体(A)および(A')を総称する意味で用いる。

[0025] 理由は定かではないが、本発明の重合体(A)を用いると、従来の水溶性樹脂を用いた場合と同等の濃度で比較して、粘度が低い組成物を得ることができる。このため、重合体(A)の含有量が多くても、塗布可能な粘度を有する組成物が調製することができる。したがって、1回塗りで、膜厚の大きい樹脂膜を形成することができる。

[0026] また、重合体(A)は水溶性樹脂であることから、細胞組織体との接着力が弱い、細胞非接着性を有する樹脂膜を形成することができる。本発明における「水溶性樹脂」とは、25℃、1 barでの水100gに対する溶解度が0.1g以上である樹脂をいう。

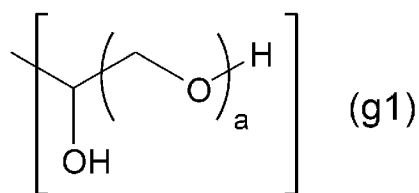
[0027] R<sup>1</sup>およびR<sup>4</sup>における炭素数1～20のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、およびデシル基等が挙げられる。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～15、より好ましくは1～10である。

[0028]  $R^2$ における炭素数1～20のアルカンジイル基としては、メチレン基、1, 2-エタンジイル基、*n*-プロピレン基、イソプロピレン基、イソブチレン基等が挙げられる。アルカンジイル基の炭素数は、好ましくは1～15、より好ましくは1～10である。

[0029]  $R^2$ における炭素数6～20のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 3-フェニレン基、1, 4-フェニレン基、1, 4-ナフチレン基、1, 5-ナフチレン基、1, 8-ナフチレン基、2, 6-ナフチレン基、2, 7-ナフチレン基等が挙げられる。アリーレン基の炭素数は、好ましくは6～18、より好ましくは6～15である。

[0030]  $R^3$ における水酸基を有する基としては、例えば、炭素数が通常1～20、好ましくは1～15、より好ましくは1～10のアルキル基に含まれる少なくとも1つの水素原子を水酸基に置換してなるOH含有基、さらにこのOH含有基に含まれる一部の $-CH_2-$ を酸素原子に置き換えてなるOH・エーテル含有基が挙げられる。水酸基数は、通常1以上、好ましくは1～5、より好ましくは1～2である。特に、 $R^3$ は式(g1)で表される1価の基であることが好ましい。

[0031] [化6]

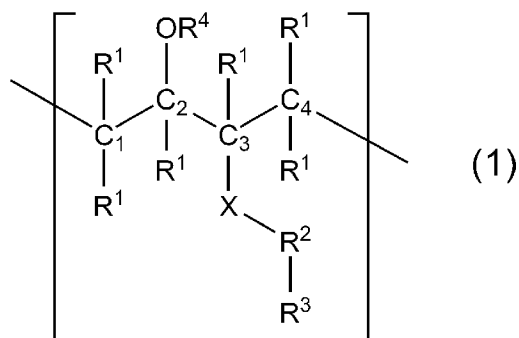


式(g1)中、*a*は0～4の整数であり、好ましくは0～1の整数である。

構造単位(1 a b)は、式(1)で表される構造単位の一部であることが好ましい。

[0032]

[化7]



式(1)中、Xおよび $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ はそれぞれ式(1 a b)中の同一記号と同義である。なお、炭素原子 $\text{C}_1$ に結合した2つの $\text{R}^1$ は水素原子であることが好ましく、全ての $\text{R}^1$ が水素原子であることがさらに好ましい。

[0033] Xが $-\text{S}(=\text{O})-$ である構造単位(1)の含有量は、本発明の重合体(A)を構成する全構造単位100モル%中、通常20モル%以上、好ましくは20~90モル%、より好ましくは30~80モル%である。Xが $-\text{S}-$ である構造単位(1)の含有量は、本発明の重合体(A')を構成する全構造単位100モル%中、通常20モル%以上、好ましくは20~90モル%、より好ましくは30~80モル%である。構造単位(1)の含有量が前記範囲にあると、水溶性と、組成物中に含有されたときの粘度とのバランスに優れた樹脂が得られる傾向にある。

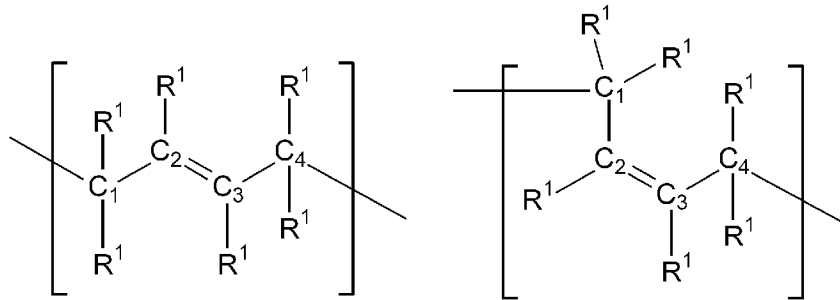
なお、構造単位とは、モノマー(例えば共役ジエン化合物)由来の構造のことを示す。各構造単位の含有量は、NMR分析により測定することができる。

[0034] 本発明の重合体は、式(2)で表される構造単位をさらに有していてもよく、また、式(3)で表される構造単位および式(4)で表される構造単位から選ばれる少なくとも1種をさらに有していてもよい。

[0035]

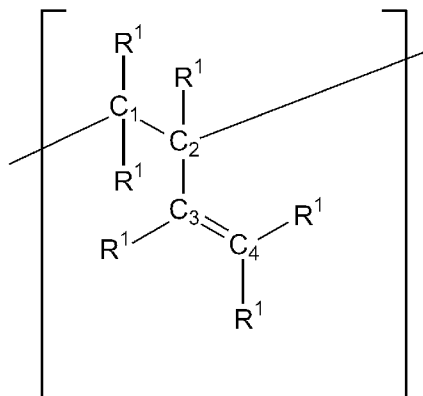
[化8]

(2)

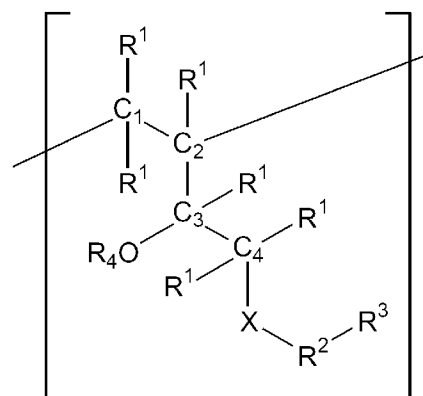


[0036] [化9]

(3)



(4)



式(2)～(4)中、Xおよび $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ式(1 a b)中の同一記号と同義である。式(2)において、二重結合のシス・トランス異性体については特に限定されない。なお、炭素原子 $C_1$ に結合した2つの $R^1$ は水素原子であることが好ましく、全ての $R^1$ が水素原子であることがさらに好ましい。

[0037] Xが $-S(=O)-$ である構造単位(1)および構造単位(2)の合計含有量は、本発明の重合体(A)を構成する全構造単位100モル%中、通常20モル%以上、好ましくは20～95モル%、より好ましくは30～90モル%である。Xが $-S-$ である構造単位(1)および構造単位(2)の含有量は、本発明の重合体(A')を構成する全構造単位100モル%中、通常20モル%以上、好ましくは20～95モル%、より好ましくは30～90モル%である。

[0038] 構造単位(3)の含有量は、本発明の重合体(A)または(A')を構成する全構造単位100モル%中、通常80モル%以下、好ましくは5~80モル%、より好ましくは10~70モル%である。Xが-S(=O)-である構造単位(4)の含有量は、本発明の重合体(A)を構成する全構造単位100モル%中、通常10モル%以下である。Xが-S-である構造単位(4)の含有量は、本発明の重合体(A')を構成する全構造単位100モル%中、通常10モル%以下である。

[0039] 本発明の重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定される重量平均分子量(M<sub>w</sub>)は、ポリスチレン換算で、通常1,000~100,000、好ましくは2,000~50,000、より好ましくは3,000~30,000である。また、本発明の重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)／数平均分子量(M<sub>n</sub>)で表される分子量分布は、通常1~5、好ましくは1.1~3、より好ましくは1.2~2である。

[0040] M<sub>w</sub>が上記範囲にあると、より解像度が高く、膜厚の大きい樹脂膜を形成することができる。M<sub>w</sub>／M<sub>n</sub>が上記範囲にあると、解像性の点で好ましい。M<sub>w</sub>およびM<sub>n</sub>の測定方法の詳細は、実施例に記載したとおりである。

[0041] 〔重合体の製造方法〕

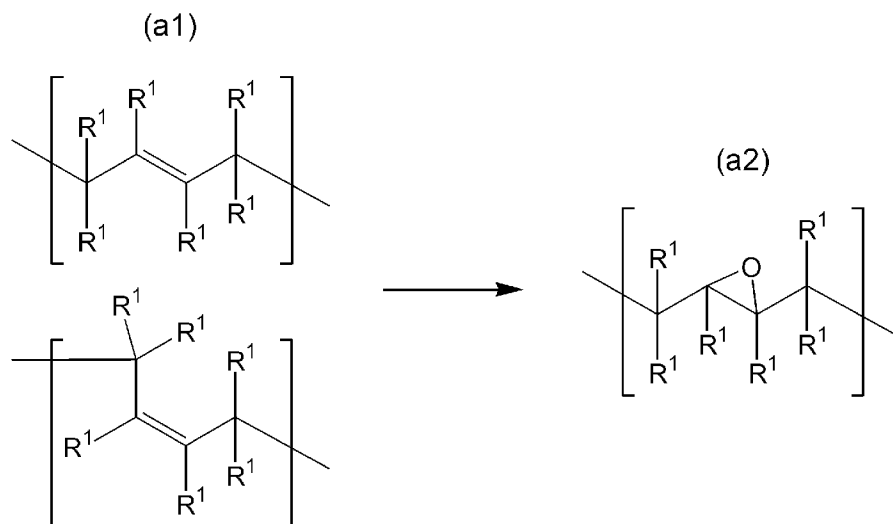
本発明の重合体(A)は、例えば、共役ジエン重合体に含まれる炭素-炭素二重結合をエポキシ化して、エポキシ化重合体を得る工程A1と、前記エポキシ化重合体に含まれるエポキシ環に対して、R<sup>3</sup>-R<sup>2</sup>-SHで表される化合物(R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>は、それぞれ前記式(1 a b)中のR<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>と同義である)を開環付加させ、スルフィド基含有重合体を得る工程A2と、酸化剤を用いて、前記スルフィド基含有重合体に含まれるスルフィド基をスルフィニル基に変換する工程A3とを有する製造方法により、合成することができる。

[0042] 〈工程A1：エポキシ化〉

工程A1は、共役ジエン重合体に含まれる炭素-炭素二重結合をエポキシ化して、エポキシ化重合体を得る工程である。この工程では、式(a1)で

表される構造単位を有する共役ジエン重合体に含まれる炭素－炭素二重結合がエポキシ化され、式（a2）で表される構造単位を有するエポキシ化重合体を得られる。

[0043] [化10]



上記反応式中、R¹は式（1 a b）中の同一記号と同義である。なお、上記式（a1）において、二重結合のシストランス異性体については特に限定されない。

[0044] 共役ジエン重合体を構成する共役ジエン化合物としては、例えば、1,3-ブタジエン、2-メチル-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、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、3-ブチル-1,3-オクタジエン、4,5-ジエチル-1,3-オクタジエンが挙げられる。これらの中で、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましい。共役ジエン化合物は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。共役ジエン重合体としては、ポリブタジエン、ポリイソプレンが好ましい。

[0045] 共役ジエン重合体中のビニル結合含量は、通常80モル%以下、好ましくは5～80モル%、より好ましくは10～70モル%である。なお、本明細書において、ビニル結合含量とは、共役ジエン重合体中に1,2-結合、3,4-結合及び1,4-結合の結合様式で組み込まれている共役ジエン化合

物のうち、1，2－結合及び3，4－結合で組み込まれている化合物の合計割合（モル％基準）である。ビニル結合含量は、赤外分光分析によるハンプトン法により測定することができる。

[0046] 工程A1は、例えば、有機溶媒中でエポキシ化剤により、共役ジエン重合体に含まれる、共役ジエン化合物由来の炭素－炭素二重結合をエポキシ化することで行うことができる。このエポキシ化の際には、エポキシ化触媒を用いることもできる。

[0047] エポキシ化剤としては、例えば、過酸化水素；過酢酸、過安息香酸、過ギ酸、トリフルオロ過酢酸等の有機過酸が挙げられる。これらの中でも、過酸化水素が好ましい。エポキシ化触媒としては、例えば、ギ酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミスチリン酸、パルチミン酸、パルミトイル酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、バクセン酸、リノール酸、（9，12，15）－リノレン酸、（6，9，12）－リノレン酸、エレオステアリン酸、ツベルクロステアリン酸、アラキジン酸、8，11－イコサジエン酸、5，8，11－イコサトリエン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ネルボン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等のカルボン酸、およびこれらの酸無水物が挙げられる。

[0048] エポキシ化の際に使用し得る有機溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂環式炭化水素、ベンゼン、ナフタレン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等の脂肪族カルボン酸エステル、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。有機溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] 工程A1における反応温度は、溶媒の沸点以下で適宜選択すればよいが、通常0～200℃、好ましくは40～150℃である。工程A1における反応時間は、通常0.5～30時間、好ましくは1～10時間である。

[0050] エポキシ化剤およびエポキシ化触媒の使用量は、特に限定されない。エポ

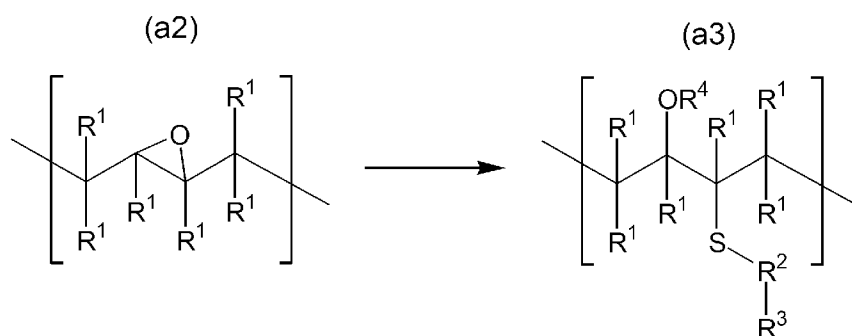
キシ化剤の反応性、エポキシ化触媒の性能、目的とするエポキシ化率、共役ジエン重合体に含まれる炭素－炭素二重結合数等の条件により、適当な量を使用することができる。

[0051] エポキシ化重合体のエポキシ化率は、通常 10～100%、好ましくは 30～90%、より好ましくは 40～80% である。エポキシ化率は、[共役ジエン重合体に含まれる全炭素－炭素二重結合のうちエポキシ化した二重結合数／エポキシ化前の共役ジエン重合体に含まれる全炭素－炭素二重結合数] × 100 (%) である。エポキシ化率は、 $^1\text{H}$  NMR により算出することができる。

[0052] 〈工程 A 2：スルフィド化〉

工程 A 2 は、エポキシ化重合体に含まれるエポキシ環に対して、 $\text{R}^3$ － $\text{R}^2$ －SH で表される化合物（スルフィド化剤）を開環付加させ、スルフィド基含有重合体を得る工程である。必要に応じて、エポキシ環が開環した後の水酸基を、アルコキシ化する。この工程では、式 (a 2) で表される構造単位が式 (a 3) で表される構造単位に変換され、本発明の重合体 (A) の前駆体を得られる。

[0053] [化11]



上記反応式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  はそれぞれ式 (1 a b) 中の同一記号と同義である。

[0054] スルフィド化剤において、 $\text{R}^2$  および  $\text{R}^3$  はそれぞれ式 (1 a b) 中の同一記号と同義である。具体的には、チオグリセロール、メルカプトエタノールが挙げられる。スルフィド化剤は 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用し

てもよい。スルフィド化剤の使用量は、構造単位（a 2）1 モルに対して、通常0.5～20モル、好ましくは1～10モルである。

[0055] 工程A 2は、触媒存在下で行うことが好ましい。触媒としては、水酸化リチウム、トリエチルアミン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン等の塩基性触媒が挙げられる。触媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。触媒の使用量は、構造単位（a 2）1 モルに対して、通常0.01～30モル、好ましくは0.1～10モルである。

[0056] 工程A 2は、有機溶媒存在下で行うことが好ましい。有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド溶媒、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル溶媒、トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル溶媒が挙げられる。有機溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0057] 工程A 2における反応温度は、溶媒の沸点以下で適宜選択すればよいが、通常30～150℃、好ましくは40～100℃である。工程A 2における反応時間は、通常1～20時間、好ましくは2～10時間である。

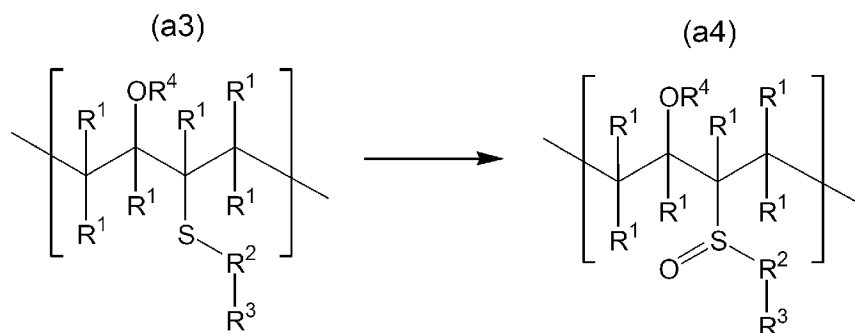
[0058] エポキシ環が開環して形成される水酸基のアルコキシ化は、公知の方法により行うことができる。例えば、特開昭56-104831号公報、または特開2005-305280号公報に記載の方法に準じて行うことができる。水酸基のアルコキシ化は、スルフィニル化の後に行ってもよい。

[0059] 〈工程A 3：スルフィニル化〉

工程A 3は、酸化剤を用いて、スルフィド基含有重合体に含まれるスルフィド基をスルフィニル基に変換する工程である。この工程では、式（a 3）で表される構造単位が式（a 4）で表される構造単位に変換され、本発明の重合体（A）が得られる。

[0060]

[化12]



上記反応式中、R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はそれぞれ式(1 a b)中の同一記号と同義である。

。

[0061] 酸化剤としては、例えば、過酢酸、過安息香酸、メタクロロ過安息香酸等の有機酸化剤、過酸化水素、クロム酸、過マンガン酸塩等の無機酸化剤が挙げられる。酸化剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。酸化剤の使用量は、構造単位(a3)1モルに対して、通常1～10モル、好ましくは2～5モルである。酸化剤は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0062] 工程A3は、溶媒存在下で行うことが好ましい。溶媒としては、例えば、水；メタノール、エタノール等のアルコール溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド溶媒が挙げられる。これらの中でも、水、アルコール溶媒が好ましい。溶媒は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0063] 工程A3における反応温度は、溶媒の沸点以下で適宜選択すればよいが、通常23～100℃、好ましくは30～70℃である。工程A3における反応時間は、通常0.5～30時間、好ましくは1～10時間である。

[0064] 上記各工程において、各反応生成物の単離は、必要に応じて、ろ過、洗浄、乾燥、再結晶、再沈殿、透析、遠心分離、各種溶媒による抽出、中和、クロマトグラフィー等の通常の手段を適宜組み合わせればよい。

[0065] 〔感光性樹脂組成物〕

本発明の感光性樹脂組成物は、上述した重合体(A)と、光応答性化合物

(B) と、架橋剤 (C) とを含有する。本発明の感光性樹脂組成物を「本発明の組成物」ともいう。本発明の組成物は、重合体 (A) を含有することから、膜厚の大きい、親水性を有する樹脂膜を形成することができる。

[0066] 本発明の組成物の粘度は、通常 0.1～100 cP、好ましくは 0.5～50 cP、より好ましくは 1～10 cP である。粘度は、JIS Z8803 に準拠した方法により測定される値である。

[0067] 〈重合体 (A)〉

重合体 (A) の含有量は、本発明の組成物 100 質量%中、通常 10～60 質量%、好ましくは 15～55 質量%、さらに好ましくは 20～50 質量% である。重合体 (A) の含有量が前記範囲にあると、膜厚が大きく、解像度が高い樹脂膜を形成可能な組成物が得られる。また、重合体 (A) の含有量が前記範囲にあっても、塗布可能な粘度を有する組成物を得ることができる。

[0068] 〈光応答性化合物 (B)〉

本発明の感光性樹脂組成物は、光応答性化合物 (B) を含有する。光応答性化合物 (B) としては、例えば、光酸発生剤、光ラジカル重合開始剤が挙げられる。

[0069] 光応答性化合物 (B) としては、光酸発生剤が好ましい。光酸発生剤は、光照射を含む処理により酸を発生する化合物である。本発明の組成物から形成される樹脂膜に対する露光処理を含む処理によって、酸発生剤に基づき露光部に酸が発生し、この酸の作用に基づき露光部の水系現像液への溶解性が変化する。

[0070] 本発明の組成物は、ネガ型またはポジ型のいずれであってもよい。光応答性化合物 (B) の種類は、ネガ型の組成物またはポジ型の組成物に応じて、適宜選択することができる。これらの中でも、樹脂膜の機械的強度の観点から、ネガ型の組成物が好ましい。

[0071] 光酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン

化合物、キノンジアジド基を有する化合物が挙げられる。以下、キノンジアジド基を有する化合物を「キノンジアジド化合物（B 2）」ともいい、これ以外の前記例示の光酸発生剤を「酸発生剤（B 1）」ともいう。

[0072] 酸発生剤（B 1）は、光照射により、酸を発生する化合物である。酸発生剤（B 1）を含有する組成物から得られる樹脂膜に対して光照射することで、発生する前記酸が架橋剤（C）等に作用して架橋構造が形成され、水系現像液に対して難溶な膜となる。光照射により前記膜が水系現像液に対して易溶の状態から難溶の状態に変化することを利用することにより、ネガ型のパターンが形成される。

[0073] キノンジアジド化合物（B 2）は、光照射および水との接触処理により、キノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じる化合物である。キノンジアジド化合物（B 2）を含有する組成物から得られる樹脂膜は、水系現像液に対して難溶な膜である。光照射により前記膜が水系現像液に対して難溶の状態から易溶の状態になることを利用することにより、ポジ型のパターンが形成される。

[0074] 《酸発生剤（B 1）》

酸発生剤（B 1）は、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物およびジアゾメタン化合物から選ばれる少なくとも1種である。

[0075] オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩が挙げられる。好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート等のヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムp-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-tert-ブチルフェニ

ル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム *p*-トルエンスルホネート、4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムトリリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファート、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のスルホニウム塩が挙げられる。

[0076] ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有複素環式化合物、ハロアルキル基含有炭化水素化合物が挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、フェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、4-メトキシフェニルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、スチリルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、ナフチルビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-[2-(5-メチルフラン-2-イル)エテニル]-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のs-トリアジン誘導体；1,10-ジブロモ-*n*-デカン、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタンが挙げられる。

[0077] スルホン化合物としては、例えば、 $\beta$ -ケトスルホン化合物、 $\beta$ -スルホニルスルホン化合物およびこれらの化合物の $\alpha$ -ジアゾ化合物が挙げられる。好ましいスルホン化合物の具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェナシルスルホニル)メタンが挙げられる。

[0078] スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル類、ハロアルキルスルホン酸エステル類、アリールスルホン酸エステル類、イミノスルホネート類が挙げられる。好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベ

ンジル p-トルエンスルホネートが挙げられる。

[0079] スルホンイミド化合物としては、例えば、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミドが挙げられる。

[0080] ジアゾメタン化合物としては、例えば、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタンが挙げられる。

[0081] 酸発生剤（B1）は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物において、光応答性化合物（B）として酸発生剤（B1）を用いる場合、酸発生剤（B1）の含有量は、重合体（A）100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.3～5質量部、さらに好ましくは0.5～5質量部である。

[0082] 酸発生剤（B1）の含有量が前記下限値以上であると、露光部の硬化が充分となり、耐熱性が向上しやすい。酸発生剤（B1）の含有量が前記上限値以下であると、露光光に対する透明性が低下することなく、解像度が高いパターン化樹脂膜が得られやすい。

[0083] 《キノンジアジド化合物（B2）》

キノンジアジド化合物（B2）としては、例えば、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられ、具体的には、フェノール性水酸基を1つ以上有する化合物と、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸または1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル化合物が挙げられる。

[0084] キノンジアジド化合物（B2）としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、ト

リス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－フェニルエタン、１，３－ビス〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕ベンゼン、１，４－ビス〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕ベンゼン、４，６－ビス〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕－１，３－ジヒドロキシベンゼンおよび１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－〔４－〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕フェニル〕エタンから選ばれる化合物と、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸または１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸とのエステル化合物が挙げられる。

[0085] キノンジアジド化合物（Ｂ２）は１種で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

本発明の組成物において、光応答性化合物（Ｂ）としてキノンジアジド化合物（Ｂ２）を用いる場合、キノンジアジド化合物（Ｂ２）の含有量は、重合体（Ａ）１００質量部に対して、好ましくは５～５０質量部、より好ましくは１０～３０質量部、さらに好ましくは１５～３０質量部である。

[0086] キノンジアジド化合物（Ｂ２）の含有量が前記下限値以上であると、未露光部の残膜率が向上し、マスクパターンに忠実な像が得られやすい。キノンジアジド化合物（Ｂ２）の含有量が前記上限値以下であると、パターン形状に優れた樹脂膜が得られやすく、製膜時の発泡も防止できる傾向にある。

[0087] 〈架橋剤（Ｃ）〉

本発明の組成物は、架橋剤（Ｃ）を含有する。架橋剤（Ｃ）は、例えば、酸の作用によって架橋反応を進行する化合物；（メタ）アクリレート化合物等の熱やラジカルにより重合する化合物である。架橋剤（Ｃ）としては、酸の作用によって架橋反応を進行する化合物が好ましい。架橋剤（Ｃ）を用いることで、パターン化樹脂膜の機械的強度、耐熱性、および耐薬品性を向上させることができる。

[0088] 架橋剤（Ｃ）としては、例えば、 $-CH_2OR$ で表される基を少なくとも２

つ有する架橋剤（C 1）、他の架橋剤（C 2）が挙げられる。前記式中、R は、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基またはアセチル基である。前記（C 1）を「活性メチレン基含有架橋剤（C 1）」ともいう。これらの中でも、高膜厚の樹脂膜を形成することが可能な点から、架橋剤（C 1）が好ましい。

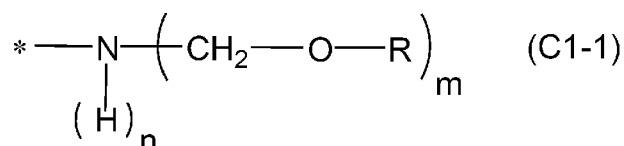
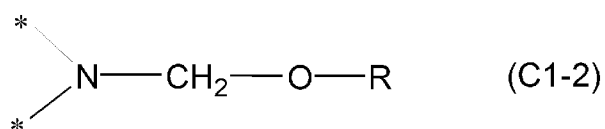
[0089] 本発明の組成物において、架橋剤（C）の含有量は、重合体（A）100 質量部に対して、通常 1 ～ 50 質量部、好ましくは 3 ～ 30 質量部、より好ましくは 5 ～ 20 質量部である。架橋剤（C）の含有量が前記範囲にあると、感度および解像性に優れた組成物が得られる傾向にある。

[0090] 《活性メチレン基含有架橋剤（C 1）》

活性メチレン基含有架橋剤（C 1）は、 $-\text{CH}_2\text{OR}$  で表される基を少なくとも 2 つ有する架橋剤である。式中、R は、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基またはアセチル基であり、好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基である。

[0091] 架橋剤（C 1）としては、例えば、式（C 1-1）で表される基を 2 つ以上有する化合物、式（C 1-2）で表される基を 2 つ以上有する化合物が挙げられる。

[0092] [化13]



式（C 1-1）および（C 1-2）中、m は 1 または 2 であり、n は 0 または 1 であり、m + n は 2 であり、R は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基またはアセチル基であり、好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、\* は結合手である。

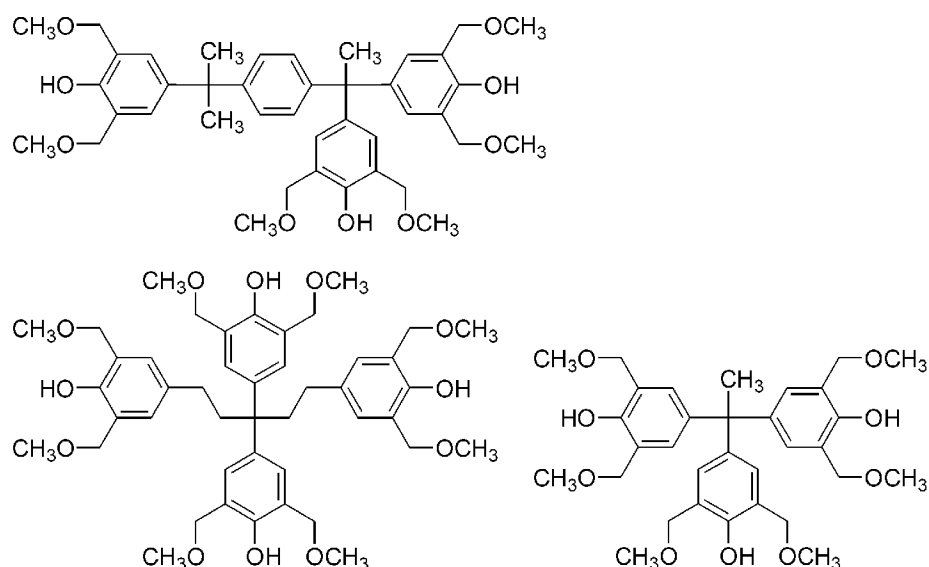
[0093] 架橋剤 (C 1) としては、例えば、ポリメチロール化メラミン、ポリメチロール化グリコールウリル、ポリメチロール化グアナミン、ポリメチロール化ウレア等の窒素化合物；前記窒素化合物中の活性メチロール基 (N 原子に結合した  $\text{C H}_2\text{O H}$  基) の全部または一部がアルキルエーテル化またはアセトキシ化された化合物が挙げられる。ここで、アルキルエーテルを構成するアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、アルキルエーテル化またはアセトキシ化されていない活性メチロール基は、1 分子内で自己縮合していてもよく、2 分子間で縮合して、その結果、オリゴマー成分が形成されていてもよい。

[0094] 架橋剤 (C 1) としては、例えば、特開平 6-180501 号公報、特開 2006-178059 号公報、および特開 2012-226297 号公報に記載の架橋剤が挙げられる。具体的には、ポリメチロール化メラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等のメラミン系架橋剤；ポリメチロール化グリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル等のグリコールウリル系架橋剤；3, 9-ビス [2- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル) エチル] 2, 4, 8, 10-テトラオキソスピロ [5. 5] ウンデカン、3, 9-ビス [2- (3, 5-ジアミノ-2, 4, 6-トリアザフェニル) プロピル] 2, 4, 8, 10-テトラオキソスピロ [5. 5] ウンデカン等のグアナミンをメチロール化した化合物、および当該化合物中の活性メチロール基の全部または一部をアルキルエーテル化またはアセトキシ化した化合物等のグアナミン系架橋剤が挙げられる。これらの中でも、メラミン系架橋剤およびグアナミン系架橋剤が好ましい。

[0095] 架橋剤 (C 1) としては、そのほか、メチロール基含有フェノール化合物、アルキルメチロール基含有フェノール化合物、アセトキシメチル基含有フェノール化合物を挙げることができる。具体的には、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、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0096] [化14]



架橋剤 (C 1) は 1 種で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0097] 《他の架橋剤 (C 2)》

他の架橋剤 (C 2) としては、例えば、オキシラン環含有化合物、オキセタン環含有化合物、イソシアネート基含有化合物（ブロック化されたものを含む。）、オキサゾリン環含有化合物、アルデヒド基含有フェノール化合物が挙げられる。他の架橋剤 (C 2) は 1 種で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0098] 〈溶媒 (D)〉

本発明の組成物は、溶媒 (D) を含有することが好ましい。溶媒 (D) を用いることで、前記組成物の取扱い性を向上させたり、粘度および保存安定性を調節したりすることができる。

[0099] 溶媒 (D) としては、例えば、水、または水を含む混合溶媒が好ましい。混合溶媒を構成する水以外の溶媒としては、水と均一に混合し得る有機溶媒、例えばメタノール、エタノール、*n*-ブタノール、乳酸エチル等のアルコ

ール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルキレングリコール類が挙げられる。混合溶媒では、通常10質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは50質量%以上が水である。

[0100] 溶媒（D）は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物において、溶媒（D）を用いる場合、溶媒（D）の含有量は、当該組成物中の固形分濃度が通常10質量%を超えて70質量%以下、好ましくは15質量%を超えて60質量%以下、より好ましくは20質量%を超えて55質量%以下となる範囲である。固形分とは、通常、組成物中に含まれる溶媒（D）以外の全成分をいう。

[0101] 〈その他添加剤〉

本発明の組成物には、その他、密着助剤、酸拡散制御剤、架橋微粒子、レベリング剤、界面活性剤、増感剤、無機フィラー、クエンチャー等の各種添加剤を、本発明の目的および特性を損なわない範囲で含有させることができる。

[0102] 〈感光性樹脂組成物の調製方法〉

本発明の組成物は、各成分を均一に混合することにより調製できる。また、ゴミを取り除くために、各成分を均一に混合した後、得られた混合物をフィルター等で濾過してもよい。

[0103] 〔樹脂膜およびその製造方法〕

本発明の樹脂膜は、上述の重合体（A）を含有する。重合体（A）を含有する樹脂膜は、上述の本発明の感光性樹脂組成物を用いて、例えば後述する工程1に従い形成することができる。樹脂膜の膜厚は、通常1～200  $\mu\text{m}$ 、好ましくは3～100  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5～50  $\mu\text{m}$ である。

[0104] 〔パターン化樹脂膜およびその製造方法〕

本発明のパターン化樹脂膜は、上述の重合体（A）を含有し、例えば、本発明の感光性樹脂組成物から形成される。前記組成物を用いることにより、膜厚の大きい、親水性を有する樹脂膜を形成することができる。また、解像度の高いパターン化樹脂膜を形成することができる。

[0105] 本発明のパターン化樹脂膜の製造例を以下に示す。この製造例は、基板上に、本発明の感光性樹脂組成物の樹脂膜を形成する工程 1 と、前記膜を選択的に露光する工程 2 と、露光後の前記膜を水系現像液で現像してパターン化樹脂膜を形成する工程 3 とを有する。この製造例は、さらに前記パターン化樹脂膜を加熱処理する工程 4 を有してもよい。

[0106] 〔工程 1〕

工程 1 では、例えば、本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布・乾燥し、樹脂膜を形成する。乾燥条件は、オープンやホットプレートを用いて、例えば、50～90℃で1～30分間加熱する。樹脂膜の膜厚は、通常1～200μm、好ましくは3～100μm、より好ましくは5～50μmである。膜厚が足りない場合は、2度塗りにより樹脂膜を形成してもよい。

[0107] 基板としては、例えば、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアセタール、トリアセチルセルロース、ポリアミド、ポリイミド、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルサルフォン、ポリウレタン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアクリレート、ポリメタクリレートおよびセルロースから選ばれる少なくとも1種の樹脂からなる樹脂基板；ガラス、セラミック、ステンレス鋼等の材料からなる基板が挙げられる。ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカプロラクタン等の生分解性ポリマー等からなる樹脂基板であってもよい。基板としては、特開2002-335949号公報等に記載の公知の細胞培養用基板を用いることもできる。

[0108] 組成物の塗布方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、インクジェット法が挙げられる。

[0109] 〔工程 2〕

工程 2 では、所望のマスクパターンを介して、例えばコンタクトアライナー、ステッパーまたはスキャナーを用いて、上記膜に対して露光を行う。露光光としては、紫外線、可視光線などが挙げられ、通常、波長200～50

0 nmの光（例：i 線（365 nm））を用いる。露光光の照射量は、感光性樹脂組成物中の各成分の種類、含有量、樹脂膜の厚さなどによって異なるが、露光光に i 線を使用する場合、露光量は通常100～10,000 mJ / cm<sup>2</sup>である。

[0110] また、ネガ型の感光性樹脂組成物を用いる場合は、架橋反応をより進めるため、露光後に加熱処理を行うことが好ましい。以下、この処理を「PEB処理」ともいう。PEB条件は、感光性樹脂組成物中の各成分の種類、含有量および樹脂膜の厚さなどによって異なるが、通常50～90℃で、1～60分間程度である。

[0111] 〔工程3〕

工程3では、水系現像液により前記露光後の膜を現像して、ネガ型の場合は非露光部を、ポジ型の場合は露光部を溶解・除去することにより、基板上に所望のパターン化樹脂膜を形成する。

[0112] 水系現像液としては、例えば、水、または水を含む混合溶媒が好ましい。混合溶媒としては、溶媒（D）の欄に記載した混合溶媒が挙げられる。現像方法としては、例えば、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法が挙げられる。現像条件は、通常、20～40℃で1～10分間程度である。

[0113] 〔工程4〕

必要に応じて、加熱によりパターン化樹脂膜をさらに硬化させる。加熱条件は特に限定されないが、パターン化樹脂膜の用途に応じて、例えば100～300℃の温度で30分～10時間程度加熱する。硬化を十分に進行させたり、パターン形状の変形を防止したりするため、多段階で加熱することもできる。

[0114] 〔細胞培養装置〕

本発明の細胞培養装置は、上述したパターン化樹脂膜を有する。前記装置は、細胞培養用基板と、この基板上に形成された、上述したパターン化樹脂膜とを有することが好ましい。

[0115] 以下、細胞培養装置の一態様について説明する。

本発明の細胞培養装置が有するパターン化樹脂膜は、本発明の感光性樹脂組成物から形成された樹脂膜に、細胞、およびこの細胞から形成された細胞組織体、特にスフェロイドを保持するための、1つまたは複数の孔が形成された構造を有する。パターン化樹脂膜は、孔を形成する隔壁である。

[0116] 孔は、樹脂膜を貫通して形成されている。孔の底面は、細胞培養用基板の表面により構成され、孔の側面は、樹脂膜により構成されている。細胞培養用基板の表面は、細胞保持の観点から、細胞接着性を有することが好ましい。

[0117] パターン化樹脂膜は、培養後に細胞組織体を孔内から取り出す際の容易性を考慮して、細胞非接着性を有することが好ましい。本発明の感光性樹脂組成物は、水溶性樹脂である重合体（A）を含有することから、前記性質を有するパターン化樹脂膜を形成することができる。

[0118] 孔の底面の形状は特に限定されず、例えば、円形状、楕円形状、多角形状が挙げられる。孔の底面の面積は、細胞の大きさ・種類等によって適宜決定されるが、通常1,000～40,000  $\mu\text{m}^2$ 、好ましくは5,000～20,000  $\mu\text{m}^2$ である。

[0119] 樹脂膜に孔が形成されたパターン化樹脂膜は、例えば、上述したパターン化樹脂膜の製造方法に従い形成することができる。その際、感光性樹脂組成物が塗布される基板としては、細胞培養用基板が用いられる。

[0120] 孔の底面は、細胞を保持し細胞組織体を形成する点から、細胞接着性を有する表面であることが好ましい。細胞接着性の表面は、例えば、カルボキシル基、アミノ基等の電荷を有する官能基が導入された表面、アルギニン・グリシン・アスパラギン酸配列等の細胞接着性ペプチドが導入された表面、細胞接着性を有する高分子が固定された表面である。

[0121] 前記電荷を有する官能基は、基板表面をプラズマ等の放射線で処理することによって導入することができる。前記細胞接着性を有する高分子としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリビニル硫酸、ポリスチレンスルホン酸、ポ

リアリルアミン等の電荷を有する合成高分子、コンドロイチン硫酸、デルマタン硫酸、デキストラン硫酸、ケラタン硫酸、ヘパラン硫酸、ヒアルロン酸、キチン等の電荷を有する多糖類、コラーゲン、ゼラチン、フィブロネクチン、ハイドロネクチン、ラミニン等の細胞接着性タンパク質、細胞接着性タンパク質や細胞接着性ペプチドを固定した合成高分子が挙げられる。

[0122] 例えば、細胞接着性の表面を有する細胞培養用基板を用いることができる。また、細胞培養用基板上にパターン化樹脂膜を形成した後に、露出した基板の表面（孔の底面）に、放射線処理したり、細胞接着性を有する高分子を固定化したりしてもよい。

[0123] 孔の底面である基板表面は、凹凸構造を有していてもよい。このような凹凸構造を設けることで、細胞組織体の前記底面への接着性を向上させることができる。凹凸構造における凸部または凹部の平面方向の形状は、例えば、円形状、楕円形状、多角形状が挙げられる。

[0124] 孔の深さは、パターン化樹脂膜の膜厚により決定され、通常  $1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $3 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは  $5 \sim 50 \mu\text{m}$  である。この範囲であれば、孔内に細胞および細胞組織体を良好に保持することができる。

[0125] 本発明の細胞培養装置を用いて細胞を培養する際には、パターン化樹脂膜が有する孔内において、細胞を培養し、細胞組織体、特にスフェロイドを形成する。例えば、細胞を含む培養液を孔内に入れ、孔の底面に播種された細胞が、当該底面である細胞培養用基板の表面上で3次元的に結合した細胞組織体を形成する。細胞組織体は、培養液中に浮遊することなく孔の底面に接着した状態で、隔壁により形成された孔内に安定して保持されたまま長期間にわたって培養される。

[0126] 前記細胞としては、細胞同士の間で互いに結合を形成するものであれば、動物種や臓器・組織の種類は特に限定されない。例えば、ヒトやブタ、イヌ、ラット、マウス等の動物由来の肝臓、脾臓、腎臓、神経、皮膚から採取される初代細胞、ES細胞（Embryonic Stem cell）、樹立されている株化細胞

、またはこれらに遺伝子操作を施した細胞が挙げられる。細胞は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。培養液としては、細胞の生存状態および機能を維持できるよう、必要な塩類および／または栄養成分を適切な濃度で含む水溶液を用いることができる。

## 実施例

[0127] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。以下の実施例等の記載において、特に言及しない限り、「部」は「質量部」の意味で用いる。

### [0128] [1] 物性の測定方法

#### [1-1] 重合体のM<sub>w</sub>、M<sub>n</sub>およびM<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>の測定方法

重合体の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)、数平均分子量(M<sub>n</sub>)および分子量分布(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は、下記条件下で、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定した。

- ・カラム：東ソー社製カラムの「TSKg e l αM」および「TSKg e l α2500」を直列に接続
- ・溶媒：臭化リチウムおよびリン酸を添加したN-メチル-2-ピロリドン
- ・温度：40℃
- ・検出方法：屈折率法
- ・標準物質：ポリスチレン
- ・GPC装置：東ソー製、装置名「HLC-8020-GPC」

### [0129] [1-2] 重合体に含まれる構造単位の含有量の測定方法

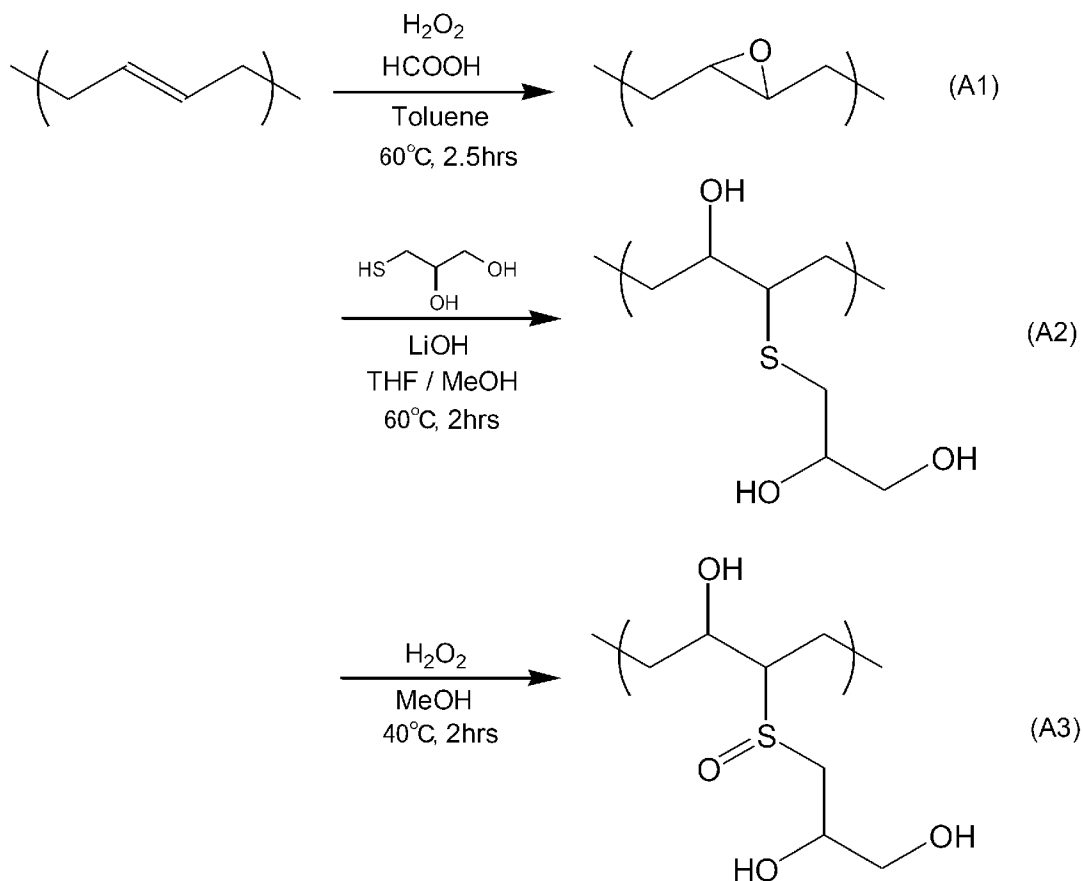
重合体に含まれる構造単位の含有量は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR分析により測定した。装置名「ECP-400P」(JEOL社製)を用い、重クロロホルム、重メタノールおよび重水から、重合体の溶解性の最も高い重溶媒を選択した。

### [0130] [2] 重合体(A)の合成

下記スキームに基づき、重合体(A)を合成した。

[0131]

[化15]



## [0132] [合成例 A 1] 重合体 (A 1) の合成

攪拌機付きの500mlフラスコに、ポリブタジエン (C i s - 1, 4 結合含量 = 20 モル%、T r a n s - 1, 4 結合含量 = 55 モル%、1, 2 結合含量 = 25 モル%) 23.6 g、ギ酸5.9 g、トルエン240 ml を添加した。この混合物を60℃まで昇温し、攪拌しながら、31質量%過酸化水素55.9 gを15分間かけて添加した。そのまま150分間反応させた後、23℃まで冷却した。この反応溶液を炭酸水素ナトリウム水溶液および水で洗浄し、溶媒を留去することで、重合体 (A 1) を得た。 $^1\text{H}$  NMR から、重合体 (A 1) はポリブタジエンの不飽和基の一部がエポキシ化した重合体であって、エポキシ化率 [ (エポキシ化した不飽和基の数 / エポキシ化前のポリブタジエンに含まれる不飽和基の数)  $\times 100$  (%) ] は60%であった。重合体 (A 1) の $^1\text{H}$  NMRスペクトルを図1に示す。また、 $M_n$ は5400、 $M_w$ は9500、 $M_w/M_n$ は1.76であった。

## [0133] [実施例 A 1] 重合体 (A 2) の合成

100 ml フラスコに、上述の重合体 (A 1) 5.2 g、 $\alpha$ -チオグリセロール 4.4 g、水酸化リチウム水和物 0.85 g、メタノール (MeOH) 6.6 ml、テトラヒドロフラン (THF) 5.8 ml を添加し、60℃で2時間加熱撹拌した。その後、23℃に冷却し、水で再沈殿した。沈殿物を60℃で真空乾燥させ、重合体 (A 2) を得た。<sup>1</sup>H NMR から、重合体 (A 2) は、チオエーテル構造を有していることが分かった。重合体 (A 2) の<sup>1</sup>H NMR スペクトルを図 2 に示す。

## [0134] [実施例 A 2] 重合体 (A 3) の合成

100 ml フラスコに、上述の重合体 (A 2) 5.0 g、31 質量% 過酸化水素水 4.6 g、メタノール (MeOH) 25.3 ml を添加し、40℃で2時間加熱撹拌した。その後、23℃に冷却し、イソプロパノールで再沈殿した。沈殿物を60℃で真空乾燥させ、白色固体の重合体 (A 3) を得た。<sup>1</sup>H NMR から、重合体 (A 3) は、スルフィニル基を有していることが分かった。重合体 (A 3) の<sup>1</sup>H NMR スペクトルを図 3 に示す。

[0135] [ 3 ] 感光性樹脂組成物およびパターン化樹脂膜の形成

## [実施例 1 B]

重合体 (A 3) 100 部、4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート 3 部、メチル化メラミン樹脂 (商品名「ニカラック MW-30HM」、三和ケミカル (株) 製) 10 部を、水 120 部とメタノール 20 部とからなる混合溶媒に、固形分濃度が 5~50 質量% となるよう均一に溶解させて、感光性樹脂組成物を得た。

## [0136] [実施例 1 C]

ガラス基板上に、実施例 1 B で調製した感光性樹脂組成物をスピンコート法にて塗布し、ホットプレートを用いて 70℃で20分間加熱し、膜厚 1  $\mu$ m、2  $\mu$ m、5  $\mu$ m、10  $\mu$ m および 20  $\mu$ m の樹脂膜を形成した。次いで、アライナー (Suss Microtec 社製、装置名「MA-100」) を用い、高圧水銀灯からの紫外線を、パターンマスクを介して、波長 36

5 nmにおける露光量が $1,000 \text{ mJ/cm}^2$ となるように樹脂膜に照射した。露光後の樹脂膜をホットプレートを用いて $70^\circ\text{C}$ で730秒間加熱し、水を用いて浸漬現像（ $23^\circ\text{C}$ 、1分間）し、直径 $400 \mu\text{m}$ で高さがそれぞれ $1 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ 、 $5 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ および $20 \mu\text{m}$ であり、断面が矩形のホールパターンを有するパターン化樹脂膜を形成した。実施例1Bで調製した感光性樹脂組成物では、 $20 \mu\text{m}$ の膜厚まで良好なパターン化樹脂膜を形成できることが明らかになった。

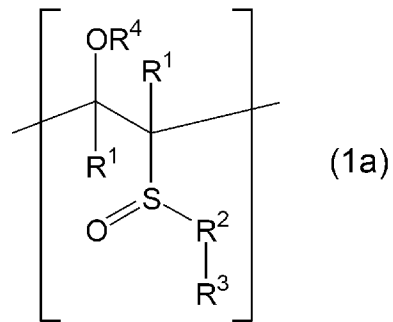
[0137]      [比較例1C]

比較例1Cでは、感光性樹脂組成物として市販の感光性樹脂組成物（商品名「Biosurfine-AWP」、東洋合成工業（株）製）を用いたこと以外は実施例1Cと同様に行った。比較例1Cでは、直径 $400 \mu\text{m}$ で高さがそれぞれ $1 \mu\text{m}$ 、 $2 \mu\text{m}$ であり、断面が矩形のホールパターンを有するパターン化樹脂膜を形成できたが、膜厚 $5 \mu\text{m}$ 以上のパターン化樹脂膜は形成できなかった。市販の感光性樹脂組成物では、 $2 \mu\text{m}$ の膜厚までしか良好なパターン化樹脂膜を形成できないことが明らかになった。

## 請求の範囲

[請求項1] 式(1a)で表される構造単位を有する重合体(A)。

[化1]

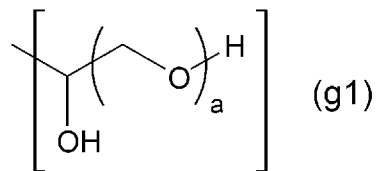


[式(1a)中、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、R<sup>2</sup>は炭素数1～20のアルカンジイル基または炭素数6～20のアリーレン基であり、R<sup>3</sup>は水酸基を有する基であり、R<sup>4</sup>は水素原子または炭素数1～20のアルキル基である。

]

[請求項2] 前記R<sup>3</sup>が、式(g1)で表される1価の基である請求項1に記載の重合体(A)。

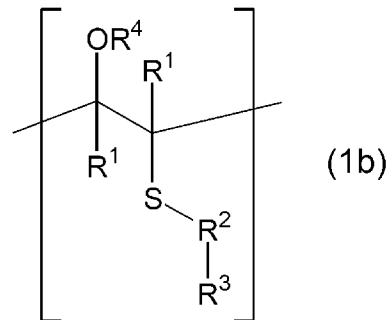
[化2]



[式(g1)中、aは0～4の整数である。]

[請求項3] 式(1b)で表される構造単位を有する重合体(A')。

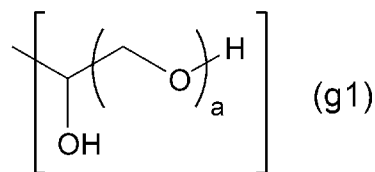
[化3]



[式(1b)中、 $R^1$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～20のアルキル基であり、 $R^2$ は炭素数1～20のアルカンジイル基または炭素数6～20のアリーレン基であり、 $R^3$ は水酸基を有する基であり、 $R^4$ は水素原子または炭素数1～20のアルキル基である。  
]

[請求項4] 前記 $R^3$ が、式(g1)で表される1価の基である請求項3に記載の重合体(A')。

[化4]



[式(g1)中、 $a$ は0～4の整数である。]

[請求項5] 請求項1または2に記載の重合体(A)と、  
光応答性化合物(B)と、  
架橋剤(C)と

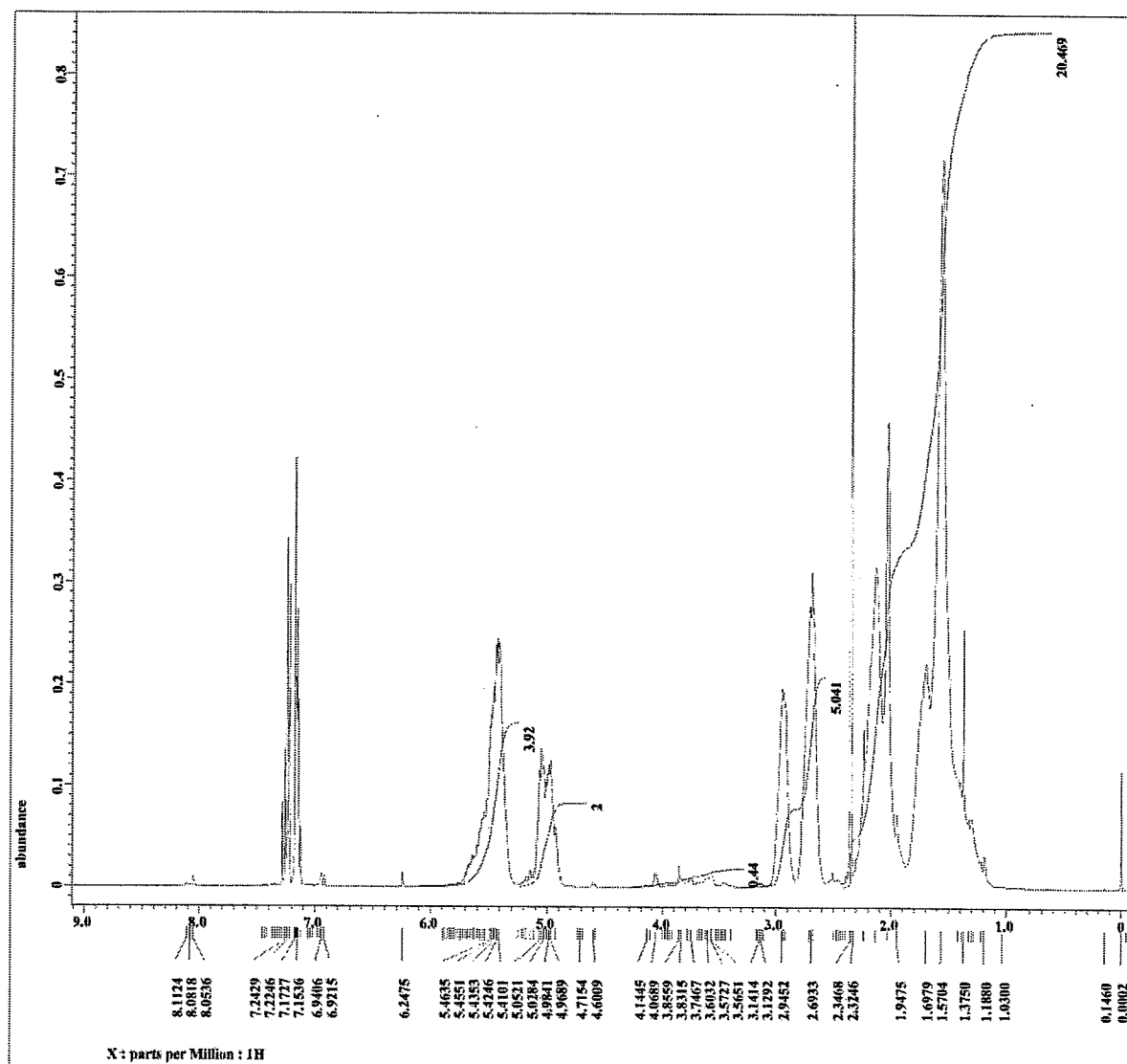
を含有する感光性樹脂組成物。

[請求項6] 光応答性化合物(B)が、光酸発生剤であり、  
架橋剤(C)が、酸の作用によって架橋反応を進行する化合物である

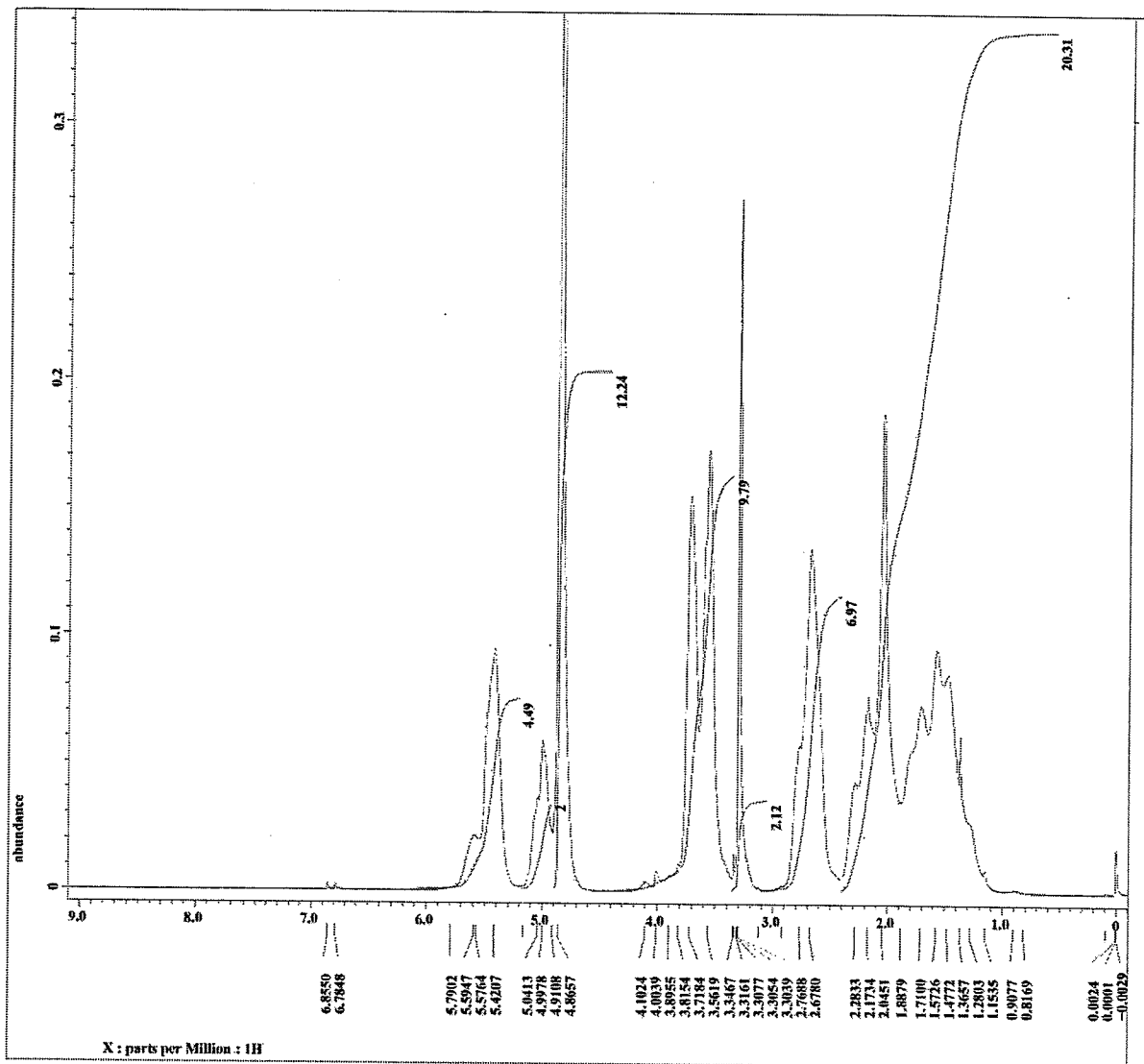
請求項5に記載の感光性樹脂組成物。

- [請求項7] 架橋剤（C）が、 $-CH_2OR$ で表される基を少なくとも2つ有する化合物（Rは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはアセチル基）である請求項5または6に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1または2に記載の重合体（A）を含有する樹脂膜。
- [請求項9] 基板上に、請求項5～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の樹脂膜を形成する工程1と、前記膜を選択的に露光する工程2と、露光後の前記膜を水系現像液で現像する工程3とを有するパターン化樹脂膜の製造方法。
- [請求項10] 前記基板が、細胞培養用基板である請求項9に記載のパターン化樹脂膜の製造方法。
- [請求項11] 請求項9または10に記載の製造方法によって得られたパターン化樹脂膜。
- [請求項12] 請求項1または2に記載の重合体（A）を含有するパターン化樹脂膜。
- [請求項13] 請求項11または12に記載のパターン化樹脂膜を有する細胞培養装置。

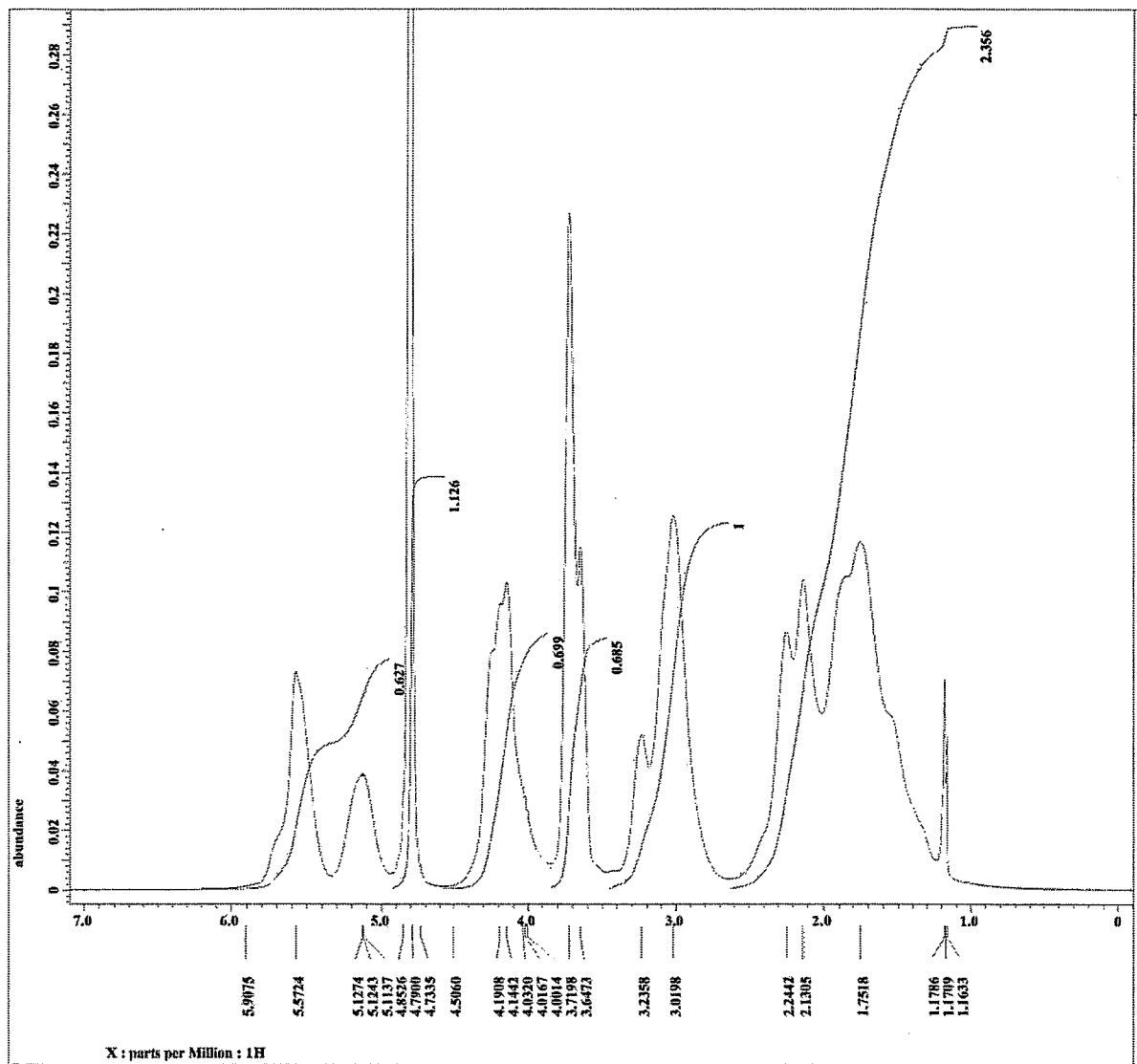
[ 1 ]



[ 2 ]



[ 3 ]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/065118

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/34(2006.01)i, C12M3/00(2006.01)i, G03F7/038(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)

C08F8/00-8/50, C08F12/00-36/22, C12M3/00, G03F7/038

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 (STN), REGISTRY (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                              | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 59-44045 A (Nippon Soda Co., Ltd.),<br>12 March 1984 (12.03.1984),<br>claims 1 to 3<br>(Family: none)                                                        | 1-13                  |
| A         | EP 2530094 A1 (TSRC Corp.),<br>05 December 2012 (05.12.2012),<br>claims 1 to 11<br>& JP 2012-251124 A & US 2012/0309907 A1<br>& TW 201247724 A & CN 102807649 A | 1-13                  |
| A         | JP 2011-79978 A (Ube Industries, Ltd.),<br>21 April 2011 (21.04.2011),<br>claims 1 to 4; paragraph [0053]<br>(Family: none)                                     | 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  
10 August 2015 (10.08.15)

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/JP2015/065118

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 2001-253911 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.),<br>18 September 2001 (18.09.2001),<br>claims 1 to 4; paragraphs [0028] to [0032]<br>(Family: none)                     | 1-13                  |
| A         | JP 10-120850 A (JSR Corp.),<br>12 May 1998 (12.05.1998),<br>claims; paragraphs [0040] to [0042]<br>(Family: none)                                                      | 1-13                  |
| A         | JP 8-73521 A (Daicel Chemical Industries,<br>Ltd.),<br>19 March 1996 (19.03.1996),<br>claims 1, 2<br>(Family: none)                                                    | 1-13                  |
| A         | JP 3-205452 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.),<br>06 September 1991 (06.09.1991),<br>claim 1; page 5, upper left column to lower<br>right column<br>& EP 424842 A2        | 1-13                  |
| A         | JP 57-44602 A (Bayer AG.),<br>13 March 1982 (13.03.1982),<br>claims 1 to 7; page 6, upper left column to<br>lower left column<br>& EP 43500 A2                         | 1-13                  |
| A         | JP 53-65387 A (Bayer AG.),<br>10 June 1978 (10.06.1978),<br>claims 1 to 3; page 4, upper left column to<br>page 5, upper right column<br>& GB 1575115 A & DE 2653144 A | 1-13                  |
| A         | US 3689450 A (Phillips Petroleum Co.),<br>05 September 1972 (05.09.1972),<br>claims 1 to 7<br>(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. C08F8/34(2006.01)i, C12M3/00(2006.01)i, G03F7/038(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. C08F 8/00-8/50, C08F 12/00-36/22, C12M3/00, G03F7/038

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 (STN), REGISTRY (STN)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 59-44045 A（日本曹達株式会社）<br>1984.03.12, 特許請求の範囲 1 - 3（ファミリーなし）                                                                                 | 1-13           |
| A               | EP 2530094 A1 (TSRC Corporation)<br>2012.12.05, 請求の範囲 1 - 1 1<br>& JP 2012-251124 A & US 2012/0309907 A1 & TW 201247724 A<br>& CN 102807649 A | 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 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）

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                             |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2011-79978 A (宇部興産株式会社)<br>2011.04.21, 請求項1-4, [0053] (ファミリーなし)                                          | 1-13           |
| A                     | JP 2001-253911 A (日石三菱株式会社)<br>2001.09.18, 請求項1-4, [0028] - [0032]<br>(ファミリーなし)                             | 1-13           |
| A                     | JP 10-120850 A (ジェイエスアール株式会社)<br>1998.05.12, 請求項, [0040] - [0042] (ファミリーなし)                                 | 1-13           |
| A                     | JP 8-73521 A (ダイセル化学工業株式会社)<br>1996.03.19, 請求項1, 2 (ファミリーなし)                                                | 1-13           |
| A                     | JP 3-205452 A (三菱レイヨン株式会社)<br>1991.09.06, 特許請求の範囲1, 第5頁左上欄-右下欄<br>& EP 424842 A2                            | 1-13           |
| A                     | JP 57-44602 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)<br>1982.03.13, 特許請求の範囲1-7, 第6頁左上欄-左下欄<br>& EP 43500 A2                    | 1-13           |
| A                     | JP 53-65387 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)<br>1978.06.10, 特許請求の範囲1-3, 第4頁左上欄-第5頁右上欄<br>& GB 1575115 A & DE 2653144 A | 1-13           |
| A                     | US 3689450 A (Phillips Petroleum Company)<br>1972.09.05, 請求の範囲1-7 (ファミリーなし)                                 | 1-13           |