

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005 年 11 月 17 日 (17.11.2005)

PCT

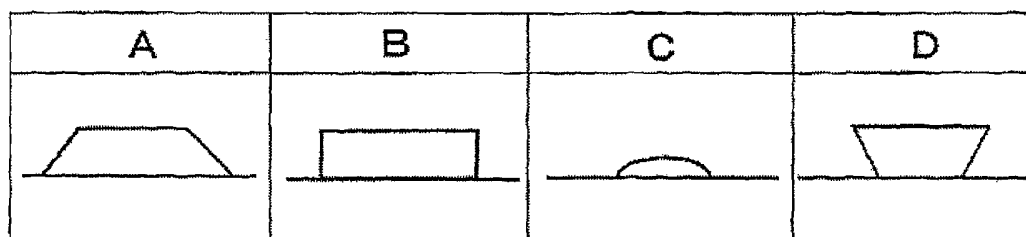
(10) 国際公開番号
WO 2005/109100 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/032, G02F 1/1339 (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).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/003090
- (22) 国際出願日: 2005 年 2 月 18 日 (18.02.2005) (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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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 2004-137257 2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): JSR 株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 1 0 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): 梶田 徹 (KAJITA, Toru) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 一戸 大吾 (ICHINOHE, Daigo) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP). 志保 浩司 (SHIHO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都 中央区 築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR 株式会社内 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書

[続葉有]

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE RESIN COMPOSITION, SPACER, AND METHOD OF FORMING THE SAME

(54) 発明の名称: 感放射線性樹脂組成物、スペーサー、およびその形成方法



(57) Abstract: A radiation-sensitive resin composition which has high sensitivity and high resolution, can readily form a patterned thin film excellent in various performances including pattern shape, compression strength, rubbing resistance, and adhesion to transparent substrates, and is inhibited from emitting sublimates upon burning; a spacer formed from the composition; and a method of forming the spacer. The radiation-sensitive resin composition is characterized by comprising (A) a polymer which has carboxy and epoxy groups and in which the ratio of the weight-average molecular weight (M_w) in terms of polystyrene to the number-average molecular weight (M_n) in terms of polystyrene both measured by gel permeation chromatography, (M_w/M_n), is 1.7 or lower, (B) a polymerizable unsaturated compound, and (C) a radiation-sensitive polymerization initiator.

(57) 要約: 高感度、高解像度であり、かつパターン形状、圧縮強度、ラビング耐性、透明基板との密着性等の諸性能に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができ、焼成時の昇華物の発生が抑制された感放射線性樹脂組成物、それから形成されたスペーサー、およびその形成方法を提供すること。(A)カルボキシル基およびエポキシ基を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)とポリスチレン換算数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.7以下である重合体、(B)重合性不飽和化合物および(C)感放射線性重合開始剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。



WO 2005/109100 A1



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。

明 細 書

感放射線性樹脂組成物、スペーサー、およびその形成方法

5 技術分野

本発明は、感放射線性樹脂組成物、スペーサー、およびその形成方法に関する。

背景技術

10 液晶表示素子には、従来から、2枚の透明基板間の間隔を一定に保つため、所定の粒径を有するガラスビーズ、プラスチックビーズ等のスペーサー粒子が使用されているが、これらスペーサー粒子は、ガラス基板などの透明基板上にランダムに散布されるため、画素形成領域にスペーサー粒子が存在すると、スペーサー粒子の写り込み現象を生じたり、入射光が散乱を受け、液晶表示素子のコントラストが低下するという問題があった。

15 そこで、これらの問題を解決するために、スペーサーをフォトリソグラフィーにより形成する方法が採用されるようになってきた。この方法は、感放射線性樹脂組成物を基板上に塗布し、所定のマスクを介して紫外線を露光したのち現像して、ドット状やストライプ状のスペーサーを形成するものであり、画素形成領域以外の所定の場所にのみスペーサーを形成することができるため、前述したよう
20 な問題は基本的には解決される。

ところで、フォトリソグラフィーにおける光源として使用される水銀ランプからの放射線は、通常、436nm付近（g線）、404nm付近（h線）、365nm付近（i線）、335nm付近、315nm付近（j線）、303nm付近等に強度の強いスペクトルを示すため、感放射線性樹脂組成物の構成成分である感
25 放射線性重合開始剤としては、これらの強度の強いスペクトルの波長領域に最大吸収波長を有するものを選択使用するのが普通であり、ほとんどの場合透明性の観点から、波長がi線以下の領域に最大吸収波長を有する感放射線性重合開始剤が使用されている（特開2001-261761号公報参照）。波長がi線より長

いg線、h線付近に最大吸収波長を有する感放射線性重合開始剤を用いると、その感放射線性重合開始剤は可視光線に近い波長領域に吸収を有するため、それを含有する感放射線性樹脂組成物が着色して、形成された被膜の透明性が低下する。被膜の透明性が低いと、露光時に膜表面で硬化反応が進んで、被膜の深さ方向へ

5 の硬化反応が不十分となり、その結果現像後に得られるスペーサーの形状は、逆テーパー（断面形状として膜表面の辺が基板側の辺よりも長い逆三角形形状）となり、その後の配向膜のラビング処理時にスペーサーが剥離する原因となる。

しかしながら、特開2001-261761号公報のものも含め、従来の感放射線性樹脂組成物では、スペーサーを形成するための焼成時に生じる昇華物が工程ラインやデバイスを汚染することが懸念されており、発生する昇華物が低減された感放射線性樹脂組成物が望まれていた。

10

発明の開示

本発明は以上のような事情に基づいてなされたものである。それ故、本発明の

15 目的は、高感度、高解像度であり、かつパターン形状、圧縮強度、ラビング耐性、透明基板との密着性等の諸性能に優れたパターン状薄膜を容易に形成することができ、焼成時の昇華物の発生が抑制された感放射線性樹脂組成物、それから形成されたスペーサー、およびその形成方法を提供することにある。

本発明の上記目的は、第一に、

20 (A) カルボキシ基およびエポキシ基を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(M_w)とポリスチレン換算数平均分子量(M_n)の比(M_w/M_n)が1.7以下である重合体、(B) 重合性不飽和化合物および(C) 感放射線性重合開始剤

を含有す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。

25 本発明でいう「放射線」とは、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、プロトンビーム線等を含むものを意味する。

本発明の上記目的は、第二に、以下の工程を以下に記載の順序で実施すること

を特徴とするスペーサーの形成方法によって達成される。

- (1) 上記の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、
 - (2) 該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、
 - (3) 現像工程、および
 - (4) 加熱工程。
- 5 本発明の上記目的は、第三に、上記方法によって形成されたスペーサーによって達成される。

図面の簡単な説明

図1はスペーサーの断面形状を例示する模式図である。

10

発明を実施するための最良の形態

感放射線性樹脂組成物

以下、本発明の感放射線性樹脂組成物の各成分について詳述する。

共重合体 (A)

- 15 本発明の感放射線性樹脂組成物における共重合体 (A) は、好ましくは (a 1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物 (以下、これらをまとめて「化合物 (a 1)」という。)、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物 (以下、「化合物 (a 2)」という。) および (a 3) 他の不飽和化合物 (以下、「化合物 (a 3)」という。) を含有する重合性混合物をリビングラジカル重合させて有利に得
- 20 られる。

例えば、共重合体 (A) は、化合物 (a 1)、化合物 (a 2) および化合物 (a 3) を含有する重合性混合物を溶媒中、重合開始剤の存在下でリビングラジカル重合することによって製造することができる。

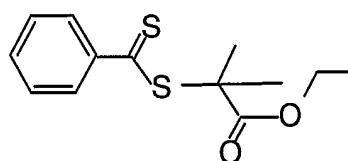
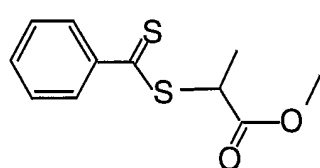
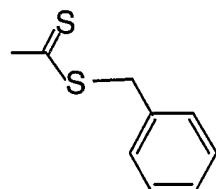
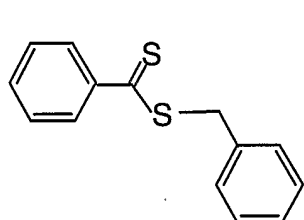
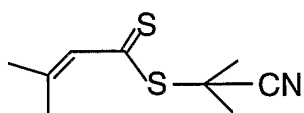
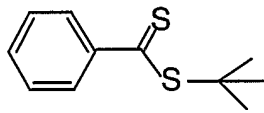
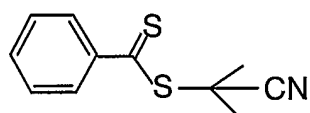
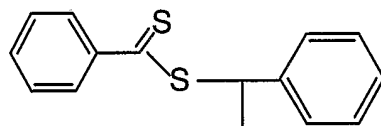
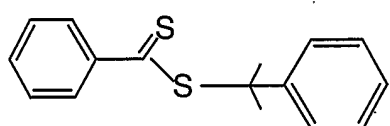
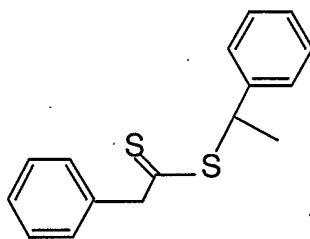
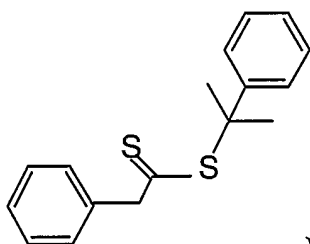
- 25 このようにして得られた共重合体 (A) が有するカルボキシル基およびエポキシ基はそれぞれ化合物 (a 1) および化合物 (a 2) に由来する。

リビングラジカル重合の開始剤系としては、例えば、Georgesらによって見出されたTEMPO系、Matyjaszewskiらにより提案されている臭化銅、臭素含有エステル化合物の組み合わせで構成される開始剤系、Hig

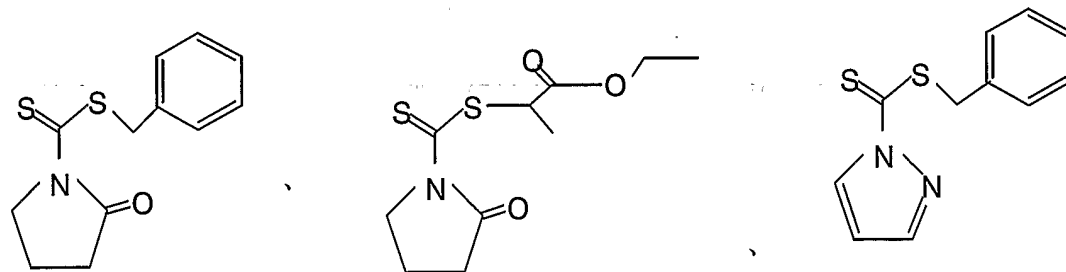
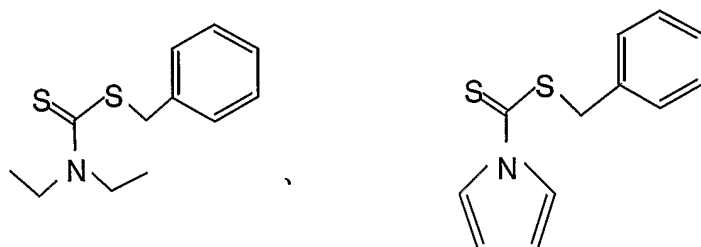
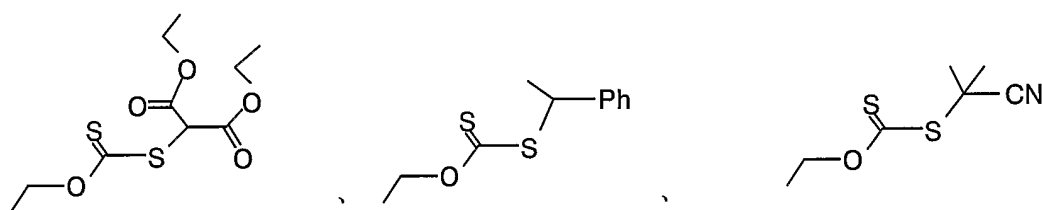
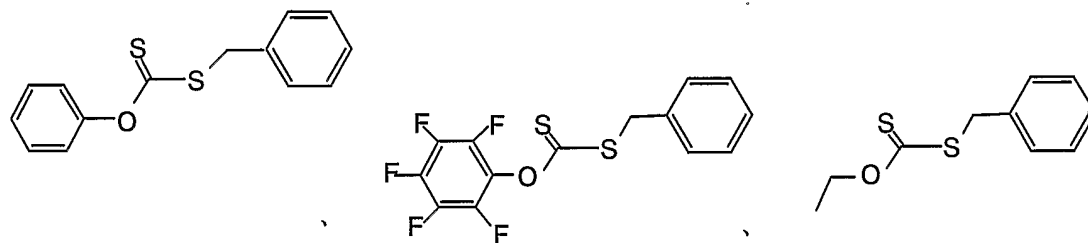
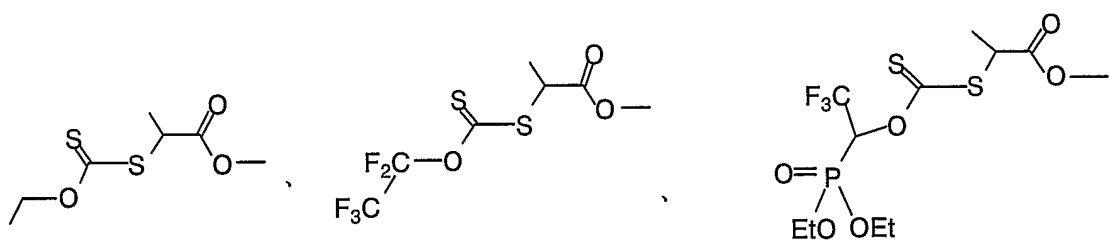
a s h i m u r a らにより提案されている四塩化炭素とルテニウム（I I）錯体の組み合わせで構成される開始剤系、特表 2 0 0 0 - 5 1 5 1 8 1 公報、特表 2 0 0 2 - 5 0 0 2 5 1 公報および特表 2 0 0 4 - 5 1 8 7 7 3 公報に記載のチオカルボニルチオ化合物とラジカル開始剤の組み合わせなどが好適に使用される。

- 5 本発明の重合体（A）を得るための好適なりビング重合開始剤系としては、使用されるモノマー種により成長末端が失活しない系が適宜選択されるが、重合効率等から考慮すると、好ましくはチオカルボニルチオ化合物とラジカル開始剤との組み合わせである。ここで、チオカルボニルチオ化合物としては、例えばジチオエステル類、ジチオカルボネート類、トリチオカルボネート類、キサンテート
- 10 類等が挙げられる。

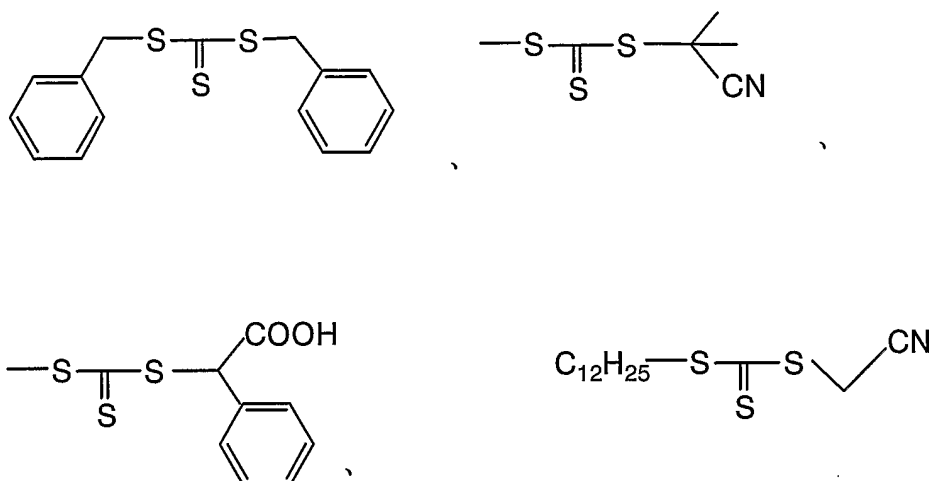
その具体例としては、下記式で表わされる化合物を挙げることができる。



6



5



これらのうち、クミルジチオベンゾエート、S-シアノメチルーS-ドデシルトリチオカルボネート、ピラゾール-1-ジチオカルボン酸フェニルメチルエステル、下記合成例5で用いられるジチオエステルおよび下記合成例6で用いられるキサントートを挙げることができる。

また、ラジカル開始剤としては、一般にラジカル重合開始剤として知られているものを用いることができ、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)等のアゾ化合物；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)シクロヘキサン等の有機過酸化物；過酸化水素；これらの過酸化物と還元剤とからなるレドックス型開始剤等を挙げることができる。

これらの重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

上記のチオカルボニルチオ化合物の使用量は重合開始剤100重量部あたり好ましくは1~10, 000重量部、更に好ましくは10~1, 000重量部である。また、ラジカル重合開始剤の使用量は、エポキシ基含有重合性不飽和化合物を含有する単量体混合物100重量部あたり、好ましくは0.01~100重量部であり、さらに好ましくは0.1~10重量部である。上記リビングラジカル

重合の際の重合温度に特に制限はないが、好ましくは0℃～100℃、更に好ましくは、10～85℃である。

開始剤系によっては、重合開始剤が失活しないように化合物(a1)のカルボキシル基を適宜保護基により保護したエステル化合物(a1')を用いて重合した
5 のちに、脱保護することにより共重合体(A)を得ることもできる。

化合物(a1)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、コハク酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)、コハク酸モノ(2-メタクリロイロキシエチル)、ヘキサヒドロフタル酸モノ(2-アクリロイロキシエチル)、ヘキサヒドロフタル酸モノ(2-メタクリロイロキシエチル)等のモノカルボン酸；
10 マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等のジカルボン酸；これらのジカルボン酸の無水物類を挙げることができる。

これらの化合物(a1)のうち、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等が、共重合反応性および入手が容易である点から好ましい。

前記化合物(a1)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。
15 る。

共重合体(A)において、化合物(a1)から誘導される構成単位の含有率は、好ましくは5～50重量%、特に好ましくは10～40重量%である。この場合、該構成単位の含有率が5重量%未満であると、得られるスペーサーの圧縮強度、耐熱性や耐薬品性が低下する傾向があり、一方50重量%を超えると、感放射線
20 性樹脂組成物の保存安定性が低下するおそれがある。

また、化合物(a2)としては、例えば、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸3,4-エポキシブチル、メタクリル酸3,4-エポキシブチル、 α -エチルアクリル酸3,4-エポキシブチル、アクリル酸6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸6,7-エポキシヘプチル、アクリル酸 β -メチルグリシジル、メタクリル酸 β -メチルグリシジル、アクリル酸 β -n-エチルグリシジル、メタクリル酸 β -エチルグリシジル、アクリル酸 β -n-

プロピルグリシジル、メタクリル酸 β -n-プロピルグリシジル、アクリル酸 3, 4-エポキシシクロヘキシル、メタクリル酸 3, 4-エポキシシクロヘキシル等のカルボン酸エステル; o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル等のエーテル類等を挙げることができる。

これらの化合物 (a 2) のうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸 6, 7-エポキシヘプチル、メタクリル酸 3, 4-エポキシシクロヘキシル、メタクリル酸 β -メチルグリシジル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル等が、共重合反応性および得られるスペーサーの強度を高める点から好ましい。

前記化合物 (a 2) は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

共重合体 (A) において、化合物 (a 2) から誘導される構成単位の含有率は、好ましくは10~70重量%、特に好ましくは20~60重量%である。この場合、該構成単位の含有率が10重量%未満であると、得られるスペーサーの圧縮強度、耐熱性や耐薬品性が低下する傾向があり、一方70重量%を超えると、感放射線性樹脂組成物の保存安定性が低下する傾向がある。

また、化合物 (a 3) としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、i-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、i-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート等のアクリル酸アルキルエステル; メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、i-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、i-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等のメタクリル酸アルキルエステル; 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 (以下、「トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル」を「ジシクロペンタニル」という。)、2-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、

テトラヒドロフリルアクリレート等のアクリル酸の脂環族エステル；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、ジシクロペンタニルメタクリレート、2-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、テトラヒドロフリルメタクリレート等のメタクリル酸の脂環族エステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等のアクリル酸アリールエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレート等のメタ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等のジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のアクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；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等のメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル；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、p-メトキシスチレン等の芳香族ビニル化合物や、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、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジニル) マレイミド等を挙げることができる。

これらの化合物(a 3)のうち、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、スチレン、p-メトキシスチレン、1, 3-ブタジエン等が、共重合反応性の点から好ましい。

前記化合物(a 3)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

共重合体(A)において、化合物(a 3)から誘導される構成単位の含有率は、好ましくは10～80重量%、特に好ましくは20～60重量%である。この場合、該構成単位の含有率が10重量%未満であると、感放射線性樹脂組成物の保

存安定性が低下するおそれがあり、一方80重量%を超えると、現像性が低下するおそれがある。

本発明で用いられる共重合体(A)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という)とポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という)の比(Mw/Mn)が1.7以下であり、好ましくは1.5以下である。Mw/Mnが1.7を越えると、得られるスペーサーのパターン形状に劣ることがある。また、Mwは、好ましくは、 $2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ である。Mwが 2×10^3 未満であると、現像マージンが十分ではなくなる場合があり、得られる被膜の残膜率などが低下したり、また得られるスペーサーのパターン形状、耐熱性などに劣ることがある。一方、Mwが 1×10^5 を超えると、感度が低下したりパターン形状に劣ることがある。また、Mnは、好ましくは、 $1.2 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ であり、より好ましくは $2.9 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ である。上記の共重合体(A)を含む感放射線性樹脂組成物は、現像する際に現像残りを生じることなく容易に所定パターン形状を形成することができる。

さらに、本発明で用いられる共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した残留モノマー量は、好ましくは5.0%未満、より好ましくは3.0%未満、特に好ましくは2.0%未満である。このような残留モノマー含有量の共重合体を用いることにより、焼成時の昇華物が低減された塗膜を得ることができる。

本発明において、共重合体(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

共重合体(A)の製造に用いられる溶媒としては、例えば、アルコール、エーテル、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート、芳香族炭化水素、ケトン、エステルなどを挙げることができる。

これらの具体例としては、アルコールとして、例えばメタノール、エタノール、ベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニル-1-プロパノールなど；

エーテル類として、例えばテトラヒドロフランなど；

- 5 グリコールエーテルとして、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなど；

エチレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、例えば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、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなど；

- 10 ジエチレングリコールとして、例えば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；

- 15 プロピレングリコールモノアルキルエーテルとして、例えばプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなど；

- 20 プロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネートとして、例えば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；

- 25 プロピレングリコールアルキルエーテルアセテートとして、例えば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；

芳香族炭化水素として、例えばトルエン、キシレンなど；

ケトンとして、例えば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；

エステルとして、例えば酢酸メチル、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、
5 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
10 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
15 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
20 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
25 ロピオン酸ブチルなどのエステルをそれぞれ挙げることができる。

これらのうち、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレン
グリコール、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコー
ルアルキルエーテルアセテートが好ましく、就中、ジエチレングリコールジメチ

ルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、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メチルエーテルアセテートが特に好ましい。

(B) 重合性不飽和化合物

- 5 本発明の感放射線性樹脂組成物における重合性不飽和化合物 (B) としては、2官能以上のアクリレートおよびメタクリレート (以下、「(メタ) アクリレート」という。) が好ましい。

2官能の (メタ) アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールアクリレート、エチレングリコールメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオール
10 ジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、ビスフェノキシエタノールフルオレンジアクリレート、ビスフェノキシエ
15 タノールフルオレンジメタクリレート等を挙げることができる。

また、2官能の (メタ) アクリレートの市販品としては、例えば、アロニックスM-210、同M-240、同M-6200 (以上、東亜合成 (株) 製)、KAYARAD HDDA、KAYARAD HX-220、同R-604、UX-2201、UX-2301、UX-3204、UX-3301、UX-4101、
20 UX-6101、UX-7101、UX-8101、MU-2100、MU-4001 (以上、日本化薬 (株) 製)、ビスコート260、同312、同335HP (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) 等を挙げることができる。

3官能以上の (メタ) アクリレートとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペン
25 タエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエ

リスリトールヘキサメタクリレート、トリ（２－アクリロイロキシエチル）フォスフェート、トリ（２－メタクリロイロキシエチル）フォスフェートや、９官能以上の（メタ）アクリレートとして、直鎖アルキレン基および脂環式構造を有し、かつ２個以上のイソシアネート基を有する化合物と、分子内に１個以上の水酸基を有し、かつ３個、４個あるいは５個のアクリロイロキシ基および／またはメタクリロイロキシ基を有する化合物とを反応させて得られるウレタンアクリレート系化合物等を挙げることができる。

また、３官能以上の（メタ）アクリレートの市販品としては、例えば、アロニックスM-309、同-400、同-402、同-405、同-450、同-1310、同-1600、同-1960、同-7100、同-8030、同-8060、同-8100、同-8530、同-8560、同-9050、アロニックスTO-1450（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD TMPTA、同DPHA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120、同MAX-3510（以上、日本化薬（株）製）、ビスコート295、同300、同360、同GPT、同3PA、同400（以上、大阪有機化学工業（株）製）や、ウレタンアクリレート系化合物として、ニューフロンティア R-1150（第一工業製薬（株）製）、KAYARAD DPHA-40H（日本化薬（株）製）等を挙げることができる。

本発明において、重合性不飽和化合物は、単独でまたは２種以上を混合して使用することができる。

（Ｃ）感放射線性重合開始剤

感放射線性重合開始剤は、放射線に感応して、（Ｂ）重合性不飽和化合物の重合を開始しうる活性種を生じる成分である。

このような感放射線性重合開始剤としては、例えば、感放射線ラジカル重合開始剤が好ましい。

前記感放射線ラジカル重合開始剤としては、例えば、ベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン；ベンゾイン等のアシロイン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテ

ル；チオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、4-（ α ， α' -ジメトキシアセトキシ）ベンゾフェノン、2，2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル-2-モルフォリノ-1-（4-メチルチオフェニル）-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類；アントラキノン、1，4-ナフトキノンのキノン；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン化合物；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス（2，6-ジメトキシベンゾイル）-2，4，4-トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド；ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の過酸化物等を挙げることができる。

また、感放射線ラジカル重合開始剤の市販品としては、例えば、IRGACURE-124、同-149、同-184、同-369、同-500、同-651、同-819、同-907、同-1000、同-1700、同-1800、同-1850、同-2959、Darocur-1116、同-1173、同-1664、同-2959、同-4043（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、KAYACURE-DETX、同-MBP、同-DMBI、同-EPA、同-OA（以上、日本化薬（株）製）、LUCIRIN TPO（BASF社製）、VICURE-10、同-55（以上、STAUFFER社製）、TRIGONAL P1（AKZO社製）、SANDORAY 1000（SANDOZ社製）、DEAP（APJOHN社製）、QUANTACURE-PDO、同-ITX、同-EPD（以上、WARD BLEKINSOP社製）等を挙げることができる。

これらの感放射線ラジカル重合開始剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、前記感放射線ラジカル重合開始剤と共に、感放射線増感剤を1種以上併用することによって、空気中の酸素による失活の少ない、高感度の感放射線性樹脂組成物を得ることも可能である。

本発明の感放射線性樹脂組成物における各成分の使用量は、(B)重合性不飽和化合物が、共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは10～150重量部、さらに好ましくは20～120重量部であり、(C)感放射線性重合開始剤が、共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは1～40重量部、さらに好ましくは3～35重量部である。

(B)重合性不飽和化合物の使用量が10重量部未満では、膜厚の均一な塗膜を形成することが困難となる傾向があり、一方150重量部を超えると、基板との密着性が低下する傾向がある。また、(C)感放射線性重合開始剤の使用量が1重量部未満では、耐熱性、表面硬度や耐薬品性が低下する傾向があり、一方40重量部を超えると、透明性が低下する傾向がある。

—任意添加剤—

本発明の感放射線性樹脂組成物には、必要に応じて、本発明の効果を損なわない範囲で前記以外の任意添加剤、例えば、接着助剤、界面活性剤、保存安定剤、耐熱性向上剤等を配合することができる。

前記接着助剤は、形成されたスペーサーと基板との接着性を向上させるために使用する成分である。

このような接着助剤としては、カルボキシル基、メタクリロイル基、ビニル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性官能基を有する官能性シランカップリング剤が好ましく、その例としては、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等を挙げることができる。

これらの接着助剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

接着助剤の配合量は、共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは20

重量部以下、さらに好ましくは15重量部以下である。この場合、接着助剤の配合量が20重量部を超えると、現像残りを生じやすくなる傾向がある。

また、前記界面活性剤は、塗布性を向上させるために使用する成分である。

このような界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、シリコーン系
5 界面活性剤等が好ましい。

前記フッ素系界面活性剤としては、末端、主鎖および側鎖の少なくともいずれかの部位にフルオロアルキル基および／またはフルオロアルキレン基を有する化合物が好ましく、その例としては、1, 1, 2, 2-テトラフロロ-n-オクチル (1, 1, 2, 2-テトラフロロ-n-プロピル) エーテル、1, 1, 2, 2-
10 -テトラフロロ-n-オクチル (n-ヘキシル) エーテル、ヘキサエチレングリコールジ (1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロ-n-ペンチル) エーテル、オクタエチレングリコールジ (1, 1, 2, 2-テトラフロロ-n-ブチル) エーテル、ヘキサプロピレングリコールジ (1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロ-n-ペンチル) エーテル、オクタプロピレングリコールジ (1, 1, 2, 2-
15 -テトラフロロ-n-ブチル) エーテル、パーフロロ-n-ドデカンスルホン酸ナトリウム、1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフロロ-n-デカン、1, 1, 2, 2, 8, 8, 9, 9, 10, 10-デカフロロ-n-ドデカンや、フロロアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、フロロアルキルリン酸ナトリウム、フロロアルキルカルボン酸ナトリウム、ジグリセリンテトラキス (フロロアルキルポリオキシエチレンエーテル)、フロロアルキルアンモニウムヨージド、フロロアルキルベ
20 タイン、他のフロロアルキルポリオキシエチレンエーテル、パーフロロアルキルポリオキシエタノール、パーフロロアルキルアルコキシレート、カルボン酸フロロアルキルエステル等を挙げることができる。

また、フッ素系界面活性剤の市販品としては、例えば、BM-1000、BM
25 -1100 (以上、BM CHEMIE社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183、同F178、同F191、同F471、同F476 (以上、大日本インキ化学工業 (株) 製)、フロラードFC-170C、同-171、同-430、同-431 (以上、住友スリーエム (株) 製)、サーフロン

S-112、同-113、同-131、同-141、同-145、同-382、
サーフロンSC-101、同-102、同-103、同-104、同-105、
同-106（以上、旭硝子（株）製）、エフトップEF301、同303、同35
2（以上、新秋田化成（株）製）、フタージェントFT-100、同-110、同
5 -140A、同-150、同-250、同-251、同-300、同-310、
同-400S、フタージェントFTX-218、同-251（以上、（株）ネオス
製）等を挙げることができる。

前記シリコン系界面活性剤としては、例えば、トーレシリコンDC3PA、
同DC7PA、同SH11PA、同SH21PA、同SH28PA、同SH29
10 PA、同SH30PA、同SH-190、同SH-193、同SZ-6032、
同SF-8428、同DC-57、同DC-190（以上、東レ・ダウコーニン
グ・シリコン（株）製）、TSF-4440、TSF-4300、TSF-44
45、TSF-4446、TSF-4460、TSF-4452（以上、GE東
芝シリコン（株）製）等の商品名で市販されているものを挙げることができる。

15 また、前記以外の界面活性剤として、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
等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレン-*n*-オクチル
フェニルエーテル、ポリオキシエチレン-*n*-ノニルフェニルエーテル等のポリ
オキシエチレンアリールエーテル；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキ
20 シエチレンジステアレート等のポリオキシエチレンジアルキルエステル等のノニ
オン系界面活性剤や、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）
製）、（メタ）アクリル酸系共重合体ポリフローNo. 57、同No. 95（以上、
共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。

これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ
25 る。

界面活性剤の配合量は、共重合体（A）100重量部に対して、好ましくは1.
0重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である。この場合、界面活性
剤の配合量が1.0重量部を超えると、膜ムラを生じやすくなる傾向がある。

前記保存安定剤としては、例えば、硫黄、キノン類、ヒドロキノン類、ポリオキシ化合物、アミン類、ニトロニトロソ化合物等を挙げることができ、より具体的には、4-メトキシフェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアルミニウム等を挙げることができる。

- 5 これらの保存安定剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

保存安定剤の配合量は、共重合体(A) 100重量部に対して、好ましくは3.0重量部以下、さらに好ましくは0.5重量部以下である。この場合、保存安定剤の配合量が3.0重量部を超えると、感度が低下してパターン形状が劣化する

- 10 おそれがある。

また、前記耐熱性向上剤としては、例えば、N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物、N-(アルコキシメチル)メラミン化合物、2個以上のエポキシ基を有する化合物等を挙げることができる。

- 前記N-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物としては、例えば、N,
15 N, N, N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリル、N, N, N, N-テ
トラ(エトキシメチル)グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ(n-プロ
ポキシメチル)グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ(i-プロポキシメ
チル)グリコールウリル、N, N, N, N-テトラ(n-ブトキシメチル)グリ
コールウリル、N, N, N, N-テトラ(t-ブトキシメチル)グリコールウリ
20 ル等を挙げることができる。

これらのN-(アルコキシメチル)グリコールウリル化合物のうち、N, N,
N, N-テトラ(メトキシメチル)グリコールウリルが好ましい。

- 前記N-(アルコキシメチル)メラミン化合物としては、例えば、N, N, N,
N, N, N-ヘキサ(メトキシメチル)メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘ
キサ(エトキシメチル)メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ(n-プロ
25 ポキシメチル)メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ(i-プロポキシメ
チル)メラミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ(n-ブトキシメチル)メラ
ミン、N, N, N, N, N, N-ヘキサ(t-ブトキシメチル)メラミン等を挙

げることができる。

これらのN-（アルコキシメチル）メラミン化合物のうち、N，N，N，N，N，N-ヘキサ（メトキシメチル）メラミンが好ましく、その市販品としては、例えば、ニカラックN-2702、同MW-30M（以上 三和ケミカル（株）

5 製）等を挙げることができる。

前記2個以上のエポキシ基を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ジプロピレングリ
10 コールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエー
15 テル等を挙げることができる。

また、2個以上のエポキシ基を有する化合物の市販品としては、例えば、エポライト40E、同100E、同200E、同70P、同200P、同400P、同1500NP、同80MF、同100MF、同1600、同3002、同4000（以上 共栄社化学（株）製）等を挙げることができる。

20 これらの耐熱性向上剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

感放射線性樹脂組成物

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の共重合体（A）、（B）成分および（C）成分ならびに上記の如き任意的に添加するその他の成分を均一に混合することによって調製される。本発明の感放射線性樹脂組成物は、好ましくは適当な溶媒に
25 溶解されて溶液状態で用いられる。例えば共重合体（A）、（B）成分および（C）成分ならびに任意的に添加されるその他の成分を、所定の割合で混合することにより、溶液状態の感放射線性樹脂組成物を調製することができる。

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、共重合体（A）、（B）成分および（C）成分ならびに任意的に配合されるその他の成分の各成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。

このような溶媒としては、上述した共重合体（A）を製造するために使用できる溶媒として例示したものと同様のものを挙げることができる。

このような溶媒のうち、各成分の溶解性、各成分との反応性、塗膜形成のし易さ等の点から、例えばアルコール、グリコールエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、エステルおよびジエチレングリコールが好ましく用いられる。これらのうち、例えばベンジルアルコール、2-フェニルエチルアルコール、3-フェニル-1-プロパノール、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルが特に好ましく使用できる。

さらに前記溶媒とともに膜厚の面内均一性を高めるため、高沸点溶媒を併用することもできる。併用できる高沸点溶媒としては、例えばN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアニリド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジリエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、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、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、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などが挙げられる。これらのうち、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドが好ましい。

本発明の感放射線性樹脂組成物の溶媒として、高沸点溶媒を併用する場合、その使用量は、溶媒全量に対して、好ましくは50重量%以下、より好ましくは40重量%以下、さらに好ましくは30重量%以下とすることができる。高沸点溶媒

の使用量がこの使用量を越えると、塗膜の膜厚均一性、感度および残膜率が低下する場合がある。

- 本発明の感放射線性樹脂組成物を溶液状態として調製する場合、溶液中に占める溶媒以外の成分、すなわち共重合体（A）、（B）成分および（C）成分ならび
- 5 に任意的に添加されるその他の成分の合計量の割合は、使用目的や所望の膜厚の値等に応じて任意に設定することができ、例えば5～50重量%、好ましくは10～40重量%、さらに好ましくは15～35重量%である。

このようにして調製された組成物溶液は、孔径0.5 μm 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。

10 スペーサーの形成方法

次に、本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて本発明のスペーサーを形成する方法について説明する。

本発明のスペーサーの形成方法は、以下の工程を以下に記載の順序で実施することを特徴とするものである。

- 15 (1) 本発明の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、
(2) 該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、
(3) 現像工程、および
(4) 加熱工程。

以下、これらの各工程について順次説明する。

20 (1) 本発明の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程

透明基板の一面に透明導電膜を形成し、該透明導電膜の上に、本発明の感放射線性樹脂組成物の組成物溶液を塗布したのち、塗布面を加熱（プレバーク）することにより、被膜を形成する。

- 25 スペーサーの形成に用いられる透明基板としては、例えば、ガラス基板、樹脂基板等を挙げることができ、より具体的には、ソーダライムガラス、無アルカリガラス等のガラス基板；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート、ポリイミド等のプラスチックからなる樹脂基板を挙げることができる。

透明基板の一面に設けられる透明導電膜としては、酸化スズ (SnO_2) からなるNE SA膜 (米国PPG社の登録商標)、酸化インジウム-酸化スズ ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$) からなるITO膜等を挙げることができる。

- 組成物溶液の塗布方法としては、特に限定されず、例えば、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法 (スピンコート法)、スリットダイ塗布法、バー塗布法、インクジェット塗布法等の適宜の方法を採用することができ、特にスピンコート法、スリットダイ塗布法が好ましい。

また、プレバークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常、 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ で $1 \sim 15$ 分間程度である。

10 (2) 該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程

次いで、形成された被膜の少なくとも一部に放射線を露光する。この場合、被膜の一部に露光する際には、所定のパターンを有するフォトマスクを介して露光する。

- 露光に使用される放射線としては、可視光線、紫外線、遠紫外線等を使用することができる。波長が $190 \sim 450 \text{ nm}$ の範囲にある放射線が好ましく、特に 365 nm の紫外線を含む放射線が好ましい。

- 露光量は、露光される放射線の波長 365 nm における強度を照度計 (OAI model 356、OAI Optical Associates Inc. 製) により測定した値として、好ましくは $100 \sim 10,000 \text{ J/m}^2$ 、より好ましくは $1,500 \sim 3,000 \text{ J/m}^2$ である。

20 (3) 現像工程

次いで、露光後の被膜を現像することにより、不要な部分を除去して、所定のパターンを形成する。

- 現像に使用さ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、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ；エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の脂肪族1級アミン；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の脂肪族2級アミン；トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪

- 族3級アミン；ピロール、ピペリジン、N-メチルピペリジン、N-メチルピロリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン等の脂環族3級アミン；ピリジン、コリジン、ルチジン、キノリン等の芳香族3級アミン；ジメチルエタノールアミン、
- 5 メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩等のアルカリ性化合物の水溶液を使用することができる。

また、前記アルカリ性化合物の水溶液には、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒および／または界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

- 10 現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、シャワー法等のいずれでもよく、現像時間は、通常、常温で10～180秒間程度である。

現像後、例えば流水洗浄を30～90秒間行ったのち、例えば圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、所望のパターンが形成される。

(4) 加熱工程

- 15 次いで、得られたパターンを、例えばホットプレート、オーブン等の加熱装置により、所定温度、例えば100～160℃で、所定時間、例えばホットプレート上では5～30分間、オーブン中では30～180分間、加熱（ポストバーク）することにより、所定のスペーサーを得ることができる。

- 20 スペーサーの形成に使用される従来の感放射線性樹脂組成物は、180～200℃程度以上の温度で加熱処理を行わないと、得られたスペーサーが十分な性能を発揮できなかったが、本発明の感放射線性樹脂組成物は、加熱温度を従来より低温とすることができ、その結果、樹脂基板の黄変や変形を来たすことなく、圧縮強度、液晶配向時のラビング耐性、透明基板との密着性等の諸性能に優れるスペーサーをもたらすことができる。

実施例

以下に合成例、実施例を示して、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

＜ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる共重合体の分子量の測定＞

装置：GPC-101（昭和電工（株）製）

カラム：GPC-KF-801、GPC-KF-802、GPC-KF-803

およびGPC-KF-804を結合

- 5 移動相：リン酸0.5重量%を含むテトラヒドロフラン。

共重合体（A）の合成例

合成例1

- 冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル
バレロニトリル）1重量部、クミルジチオベンゾエート4重量部、およびジエチ
10 レングリコールエチルメチルエーテル50重量部を仕込んだ。引き続きスチレン
20重量部、メタクリル酸17重量部、トリシクロデカニルメタクリレート18
重量部およびメタクリル酸グリシジル45重量部を仕込み窒素置換した後、ゆる
やかに攪拌を始めた。溶液の温度を60℃に上昇させ、この温度を24時間保持
したのち、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）3重量部を
15 追加し60℃でさらに4時間攪拌を実施、ジエチレングリコールエチルメチルエ
ーテル200重量部を追加し共重合体（A-1）を含む重合体溶液を得た。共重
合体（A-1）のポリスチレン換算重量平均分子量（Mw）は11,000、分
子量分布（Mw/Mn）は1.4、残留モノマーは2.0重量%であった。重合
体溶液の固形分濃度は、28.4重量%であった。

20 合成例2

- 冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチル
バレロニトリル）1重量部、クミルジチオベンゾエート4重量部、およびジエチ
レングリコールエチルメチルエーテル50重量部を仕込んだ。引き続きスチレン
5重量部、メタクリル酸16重量部、トリシクロデカニルメタクリレート34重
25 量部、メタクリル酸グリシジル35重量部、およびメチルグリシジルメタクリレ
ート5重量部を仕込んで、窒素置換したのちゆるやかに攪拌を始めた。溶液の温
度を60℃に上昇させ、この温度を24時間保持したのち、2, 2'-アゾビス
（2, 4-ジメチルバレロニトリル）3重量部を追加し60℃でさらに4時間攪

拌を実施、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル200重量部を追加し共重合体(A-2)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-2)のMwは12,000,分子量分布(Mw/Mn)は1.4、残留モノマーは2.0重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は28.6重量%であった。

5 合成例3

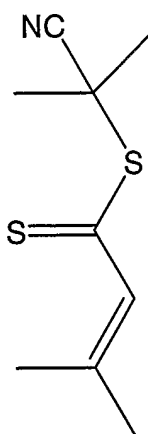
合成例1において、クミルジチオベンゾエートに代わってS-シアノメチルーS-ドデシルトリチオカルボネートを使用した以外は合成例1に従い共重合体(A-3)の溶液を得た。共重合体(A-3)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は10,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.2、残留モノマーは1.5重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、28.2重量%であった。

合成例4

合成例2において、クミルジチオベンゾエートに代わってピラゾール-1-ジチオカルボン酸フェニルーメチルエステルを使用した以外は合成例2に従い、共重合体(A-4)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-4)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は12,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.3、残留モノマーは1.4重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、28.5重量%であった。

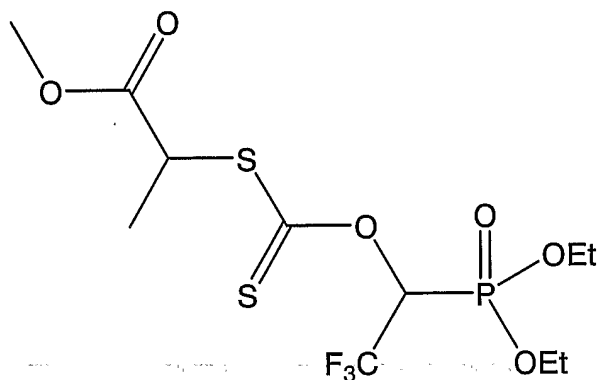
合成例5

合成例1において、クミルジチオベンゾエートに代わって下記ジチオエステル
20 を使用した以外は合成例1に従い、共重合体(A-5)を含む重合体溶液を得た。共重合体(A-5)のポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)は12,000、分子量分布(Mw/Mn)は1.2、残留モノマーは1.4重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は、28.0重量%であった。



合成例 6

- 合成例 2 において、クミルジチオベンゾエートに代わって下記キサンテートを
 5 使用した以外は合成例 2 に従い、共重合体 (A-6) を含む重合体溶液を得た。
 共重合体 (A-6) のポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) は 11,500、
 分子量分布 (Mw/Mn) は 1.3、残留モノマーは 1.4 重量%であった。重
 合体溶液の固形分濃度は、28.5 重量%であった。



10

比較合成例 1

- 冷却管、攪拌機を備えたフラスコに、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチル
 15 バレロニトリル) 5 重量部およびジエチレングリコールメチルエチルエーテル 2
 20 重量部を仕込み、引き続きスチレン 20 重量部、メタクリル酸 17 重量部、
 ジシクロペンタニルメタクリレート 18 重量部およびメタクリル酸グリシジル 4

- 5 重量部を仕込んで、窒素置換したのち、ゆるやかに攪拌しつつ反応溶液の温度を70℃に上昇させ、この温度を4時間保持して重合することにより、共重合体(a-1)を含む重合体溶液を得た。共重合体(a-1)のMwは13,000、分子量分布(Mw/Mn)は2.4、残留モノマーは7.1重量%であった。重合体溶液の固形分濃度は29.5重量%であった。

実施例1

(I) 感放射線性樹脂組成物の調製

- 上記合成例1で合成した(A)成分として重合体(A-1)を含有する溶液を、重合体(A-1)100重量部(固形分)に相当する量、および(B)成分としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(商品名KAYARAD DPHA、日本化薬(株)製)80重量部、(C)成分として2,2'-ビス(2,4-ジクロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニルビイミダゾール10重量部、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン(商品名イルガキュア907、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)15重量部、感放射線増感剤として4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン10重量部、2-メルカプトベンゾチアゾール5重量部、さらに、接着助剤としてγ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン5重量部、界面活性剤としてFTX-218(商品名、(株)ネオス製)0.5重量部、保存安定剤として4-メトキシフェノール0.5重量部を混合し、固形分濃度が30重量%になるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに溶解したのち、孔径0.5μmのミリポアフィルタでろ過して、組成物溶液を調製した。

(II) スペーサーの形成

- 無アルカリガラス基板上にスピナーを用いて、前記組成物溶液を塗布したのち、90℃のホットプレート上で3分間プレバークして、膜厚6.0μmの被膜を形成した。

次いで、得られた被膜に、10μm角の残しパターンを有するフォトマスクを介して、365nmにおける強度が250W/m²の紫外線を10秒間露光した。その後、水酸化カリウムの0.05重量%水溶液により、25℃で60秒間現像

したのち、純水で1分間洗浄した。その後、オープン中、150℃で120分間ポストバークすることにより、所定パターンのスペーサーを形成した。

(III) 解像度の評価

前記 (II) でパターンを形成したとき、残しパターンが解像できている場合を
5 良好 (○)、解像できていない場合を不良 (×) として評価した。評価結果を表
2 に示す。

(IV) 感度の評価

前記 (II) で得たパターンについて、現像後の残膜率 (現像後の膜厚×100
/初期膜厚) が90%以上の場合を良好 (○)、90%未満の場合を不良 (×)
10 として評価した。評価結果を表2に示す。

(V) パターン形状の評価

前記 (II) で得たパターンの断面形状を走査型電子顕微鏡にて観察し、図1に
示すA~Dのいずれに該当するかにより評価した。このとき、AあるいはBのよ
うに、パターンエッジが順テーパー状あるいは垂直状である場合は、スペーサー
15 としてのパターン形状が良好といえる。これに対して、Cに示すように、感度が
不十分で残膜率が低く、断面寸法がAおよびBに比較して小さくなり、断面形状
の底面が平面の半凸レンズ状である場合は、スペーサーとしてのパターン形状が
不良であり、またDに示すように、断面形状が逆テーパー状である場合も、後のラ
ビング処理時にパターンが剥がれるおそれが非常に大きいことから、スペーサー
20 としてのパターン形状を不良とした。評価結果を表2に示す。

(VI) 圧縮強度の評価

前記 (II) で得たパターンについて、微小圧縮試験機 (MC TM-200、(株)
島津製作所製) を用い、直径50μmの平面圧子により、10mNの荷重を加え
たときの変形量を、測定温度23℃で測定した。この値が0.5以下のとき、圧
25 縮強度は良好といえる。評価結果を表2に示す。

(VII) ラビング耐性の評価

前記 (II) で得たパターンを形成した基板に、液晶配向剤としてAL3046
(商品名、JSR (株) 製) を液晶配向膜塗布用印刷機に用いて塗布したのち、

180℃で1時間乾燥して、乾燥膜厚0.05μmの配向剤の塗膜を形成した。
その後、この塗膜に、ポリアミド製の布を巻き付けたロールを有するラビングマ
シーンを用い、ロールの回転数500rpm、ステージの移動速度1cm/秒と
して、ラビング処理を行った。このとき、パターンの削れや剥がれの有無を評価
5 した。評価結果を表2に示す。

(VIII) 密着性の評価

残しパターンのマスクを使用しなかった以外は前記(II)と同様に実施して、
硬化膜を形成した。その後、JIS K-5400(1900)8.5の付着性
試験のうち、8.5・2の碁盤目テープ法により評価した。このとき、100個
10 の碁盤目のうち残った碁盤目の数を表2に示す。

(IX) 昇華物の評価

シリコン基板上に、スピナーを用いて、前記組成物溶液を塗布した後、90℃
にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。
得られた塗膜にキャノン(株)製PLA-501F露光機(超高压水銀ランプ)
15 で積算照射量が3,000J/m²となるように露光し、このシリコン基板をク
リーンオープン内にて220℃で1時間加熱して硬化膜を得た。得られた硬化膜
の上方に1センチ間隔を空けて冷却用ベアシリコンウエハを装着して、ホットプ
レート上にて230℃で1時間加温処理を行った。冷却用ベアシリコンウエハを
交換せずに、上記硬化膜を別途形成したシリコン基板を20枚連続で処理したの
20 ち、ベアシリコンに付着している昇華物の有無を目視で検証した。昇華物が確認
されなかったとき昇華物評価は良好といえる。評価結果を表2に示す。

実施例2～14および比較例1～3

(A)～(C)成分および感放射線増感剤として表1に示す各成分を使用した
以外は実施例1と同様にして、各組成物溶液を調製して評価を行った。評価結果
25 を表2に示す。

表1において、共重合体(A-1)、共重合体(A-2)および共重合体(a-
1)以外の各成分は、下記のとおりである。

(B) 成分

B-1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

(C) 成分

C-1 : 2, 2'-ビス (2, 4-ジクロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-
テトラフェニルビイミダゾール

5 C-2 : 2, 2'-ビス (2-クロロフェニル) -4, 4', 5, 5'-テトラ
フェニルビイミダゾール

C-3 : 2-メチル [4- (メチルチオ) フェニル] -2-モルフォリノー1
-プロパノン

10 C-4 : 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニ
ル) -プロタノン-1

(感放射線増感剤)

D-1 : 4, 4'-ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン

D-2 : 2-メルカプトベンゾチアゾール

D-3 : ペンタエリスリトールテトラ (メルカプトアセテート)

15

表 1

	共重合体		B成分		C成分		感放射線増感剤	
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部
実施例1	A-1	100	B-1	100	C-1	8		
実施例2	A-1	100	B-1	100	C-1/C-3	5/20	D-1/D-2/D-3	5/5/2.5
実施例3	A-1	100	B-1	100	C-1/C-4	10/15		
実施例4	A-1	100	B-1	100	C-1/C-3/C-4	5/10/10		
実施例5	A-1	100	B-1	80	C-1	5	D-1/D-2/D-3	5/5/2.5
実施例6	A-2	100	B-1	80	C-1/C-3	3/25		
実施例7	A-2	100	B-1	80	C-1/C-4	5/20	D-1/D-2/D-3	5/5/2.5
実施例8	A-2	100	B-1	100	C-1/C-3/C-4	5/10/10	D-1/D-2/D-3	5/5/2.5
実施例9	A-2	100	B-1	100	C-1/C-2/C-3	4/1/20	D-1/D-2/D-3	2006/6/3
実施例10	A-2	100	B-1	100	C-1	7	D-1/D-2/D-3	2006/6/3
実施例11	A-3	100	B-1	100	C-1	8		
実施例12	A-4	100	B-1	100	C-1/C-3	5/20	D-1/D-2/D-3	5/5/2.5
実施例13	A-5	100	B-1	100	C-1	8		
実施例14	A-6	100	B-1	100	C-1/C-3	5/20	D-1/D-2/D-3	5/5/2.5
比較例1	a-1	100	B-1	100	C-1	8		
比較例2	a-1	100	B-1	100	C-1/C-3	5/20	D-1/D-2/D-3	5/5/2.5
比較例3	a-1	100	B-1	100	C-1/C-3	3/25		

表 2

	感度	解像度	断面形状	圧縮試験 (μm)	ラビング耐熱 試験剥がれの 有無	密着性 (/100)	昇華物
実施例1	○	○	B	0.41	無	100	無
実施例2	○	○	B	0.42	無	100	無
実施例3	○	○	A	0.32	無	100	無
実施例4	○	○	A	0.32	無	100	無
実施例5	○	○	B	0.38	無	100	無
実施例6	○	○	B	0.32	無	100	無
実施例7	○	○	A	0.25	無	100	無
実施例8	○	○	A	0.27	無	100	無
実施例9	○	○	A	0.28	無	100	無
実施例10	○	○	A	0.28	無	100	無
実施例11	○	○	B	0.32	無	100	無
実施例12	○	○	B	0.33	無	100	無
実施例13	○	○	A	0.29	無	100	無
実施例14	○	○	A	0.31	無	100	無
比較例1	×	○	C	0.57	有	80	有
比較例2	×	○	A	0.51	無	100	有
比較例3	×	○	A	0.50	無	100	有

- 本発明の感放射線性樹脂組成物は、高感度、高解像度であり、かつパターン形状、圧縮強度、ラビング耐性、透明基板との密着性等の諸性能に優れたスペーサーを容易に形成することができ、またスペーサー形成時に、現像後の加熱温度を下げる事が可能であり、樹脂基板の黄変や変形を来たすことがなく、昇華物が少なく装置やパネルを汚染する可能性が低減されている。
- 5

請求の範囲

1. (A) カルボキシル基およびエポキシ基を有し且つゲルパーミエーション
5 クロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量 (M_w) とポリ
スチレン換算数平均分子量 (M_n) の比 (M_w/M_n) が 1.7 以下である共重
合体、(B) 重合性不飽和化合物および (C) 感放射線性重合開始剤
を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。
- 10 2. 共重合体 (A) が、(a 1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボ
ン酸無水物、(a 2) エポキシ基含有不飽和化合物、ならびに
(a 3) (a 1) 成分および (a 2) 成分以外の不飽和化合物
を含有する重合性混合物をリビングラジカル重合させて得られる請求項 1 に記載
の感放射線性樹脂組成物。
- 15 3. 共重合体 (A) がチオカルボニルチオ化合物を制御剤として用いたりピン
グラジカル重合により得られる共重合体である、請求項 1 または 2 に記載の感放
射線性樹脂組成物。
- 20 4. スペース形成用である請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物。
5. 以下の工程を以下に記載の順序で実施することを特徴とするスペースの
形成方法。
- (1) 請求項 1 に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、
25 (2) 該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、
(3) 現像工程、および
(4) 加熱工程。

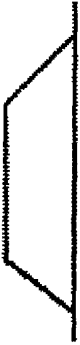
6. 請求項5に記載の方法により形成されたスペーサー。

補正書の請求の範囲

[2005年8月12日(12.08.05)国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1は補正された；出願当初の請求の範囲4は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) (A) カルボキシ基およびエポキシ基を有し且つゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)とポリスチレン換算数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が1.7以下である共重合体、(B) 重合性不飽和化合物および(C) 感放射線性重合開始剤を含有しそしてスペーサー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. 共重合体(A)が、(a1) 不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物、(a2) エポキシ基含有不飽和化合物、ならびに(a3) (a1) 成分および(a2) 成分以外の不飽和化合物を含有する重合性混合物をリビングラジカル重合させて得られる請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。
3. 共重合体(A)がチオカルボニルチオ化合物を制御剤として用いたリビングラジカル重合により得られる共重合体である、請求項1または2に記載の感放射線性樹脂組成物。
4. (削除)
5. 以下の工程を以下に記載の順序で実施することを特徴とするスペーサーの形成方法。
- (1) 請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を基板上に形成する工程、
- (2) 該塗膜の少なくとも一部に放射線を照射する工程、
- (3) 現像工程、および
- (4) 加熱工程。

図 1

A	
B	
C	
D	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003090

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03F7/032, G02F1/1339

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 G03F7/004-7/18, G02F1/1339, C08F220/32

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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.
Y A	JP 2003-107703 A (Kibi Jitsugyo Kofun Yugen Koshi), 09 April, 2003 (09.04.03), Full text (Family: none)	1, 2, 4-6 3
Y A	JP 2003-295432 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Full text (Family: none)	1, 2, 4-6 3
A	JP 2001-261761 A (JSR Corp.), 26 September, 2001 (26.09.01), Full text (Family: none)	1-6

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2005 (15.03.05)

Date of mailing of the international search report
29 March, 2005 (29.03.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/003090

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 2000-319354 A (JSR Corp.), 21 November, 2000 (21.11.00), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2000-81701 A (JSR Corp.), 21 March, 2000 (21.03.00), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 11-133600 A (JSR Corp.), 21 May, 1999 (21.05.99), Full text (Family: none)	1-6
A	JP 2003-41224 A (Kaneka Corp.), 13 February, 2003 (13.02.03), Full text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ G03F7/032, G02F1/1339

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 G03F7/004-7/18, G02F1/1339,
Int. Cl⁷ C08F220/32

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

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
Y A	JP 2003-107703 A (奇美実業股分有限公司) 2003. 04. 09, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6 3
Y A	JP 2003-295432 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6 3
A	JP 2001-261761 A (ジェイエスアール株式会社) 2001. 09. 26, 全文 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 03. 2005

国際調査報告の発送日

29. 3. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
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)

伊藤 裕美

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

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
A	JP 2000-319354 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 11. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2000-81701 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 03. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 11-133600 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 05. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2003-41224 A (鐘淵化学工業株式会社) 2003. 02. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-6