

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2024-54521
(P2024-54521A)

(43)公開日 令和6年4月17日(2024.4.17)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード (参考)	
G 0 3 F	7/075(2006.01)	G 0 3 F	7/075	5 0 1	2 H 1 4 8
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 1	2 H 1 9 7
G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 0 2	2 H 2 2 5
G 0 2 B	5/20 (2006.01)	G 0 2 B	5/20		4 H 0 0 1
C 0 9 K	11/08 (2006.01)	C 0 9 K	11/08	G	
		審査請求	未請求	請求項の数	13
				O L	(全22頁)
				最終頁に続く	
(21)出願番号	特願2022-160787(P2022-160787)		(71)出願人	000002060	
(22)出願日	令和4年10月5日(2022.10.5)			信越化学工業株式会社	
				東京都千代田区丸の内一丁目4番1号	
			(74)代理人	100102532	
				弁理士 好宮 幹夫	
			(74)代理人	100194881	
				弁理士 小林 俊弘	
			(74)代理人	100215142	
				弁理士 大塚 徹	
			(72)発明者	丸山 仁	
				群馬県安中市松井田町人見1番地10	
				信越化学工業株式会社 シリコン電子	
				材料技術研究所内	
			(72)発明者	青木 伸司	
				群馬県安中市磯部二丁目13番1号 信	
				最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、感光性樹脂皮膜、パターン形成方法及び発光素子

(57)【要約】

【課題】高いリソグラフィー解像性、良好な発光特性を有する皮膜を容易に形成できる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂皮膜、及びこれらを用いるパターン形成方法、並びに前記感光性樹脂組成物を用いて得られる発光素子を提供する。

【解決手段】感光性樹脂組成物であって、(A)(メタ)アクリロイル基を有する樹脂、(B)光ラジカル発生剤、及び(C)量子ドットを含み、前記量子ドットはシロキサンを含有する表面被覆層を有するものであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

感光性樹脂組成物であって、

(A) (メタ)アクリロイル基を有する樹脂、

(B) 光ラジカル発生剤、及び

(C) 量子ドット

を含み、前記量子ドットはシロキサンを含有する表面被覆層を有するものであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (C) 成分が、前記表面被覆層に (メタ)アクリロイル基を有する骨格を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。 10

【請求項 3】

前記 (C) 成分の量子ドットは、その表面に配位する配位子を有し、前記表面被覆層は前記配位子と結合したシロキサン結合を含有し、前記配位子の置換基がアミノ基、チオール基、カルボキシ基、ホスフィノ基、ホスフィンオキシド基、及びアンモニウムイオンのいずれか 1 種以上を有するものであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (C) 成分を前記感光性樹脂組成物中 5 ~ 80 質量% 含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。 20

【請求項 5】

前記 (A) 成分の二重結合当量が 240 ~ 1,000 g/mol であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記 (A) 成分の重量平均分子量 M_w が 5,000 ~ 100,000 g/mol であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

更に、(D) 界面活性剤を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

更に、(E) シランカップリング剤を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。 30

【請求項 9】

更に、(F) (メタ)アクリロイル基を 2 官能以上有する架橋剤を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

更に、(G) 溶剤を含むものであることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 11】

請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物の乾燥体であることを特徴とする感光性樹脂皮膜。 40

【請求項 12】

パターン形成方法であって、

(i) 請求項 1 から請求項 10 のいずれか 1 項に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、前記基板上に感光性樹脂皮膜を形成する工程、

(ii) 前記感光性樹脂皮膜を露光する工程、及び

(iii) 前記露光した感光性樹脂皮膜を現像液にて現像し、非露光部を溶解除去してパターンを形成する工程

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 13】

請求項 1 2 に記載のパターン形成方法により得られた硬化皮膜を備えるものであることを特徴とする発光素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性樹脂皮膜、パターン形成方法、及び発光素子に関する。

【背景技術】

【0002】

赤色、緑色および青色のサブピクセルを含むディスプレイを形成するために、様々な方法が提案されている。その中の一つの方法として、色変換構造体を通して L E D アレイからの光を青色であるより短い波長から、赤色および緑色であるより長い波長の光に変換する方法がある。この色変換を担うものとしては量子ドットが用いられている。

【0003】

近年、この L E D アレイはマイクロサイズとなっており、これを用いたマイクロ L E D ディ스플레이が注目されている。色変換構造体を L E D アレイ上に形成する方法としては感光性材料を用いたリソグラフィプロセスがあるが（特許文献 1）、近年では小型ディスプレイへの適応のためにさらなる微細化が求められている。またディスプレイの鮮明さという観点では発光特性についても高い要求がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2 0 2 1 - 0 8 9 3 4 7 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記事情に鑑みなされたもので、高いリソグラフィ解像性、良好な発光特性を有する皮膜を容易に形成できる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂皮膜、及びこれらを用いるパターン形成方法、並びに前記感光性樹脂組成物を用いて得られる発光素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために、本発明では、感光性樹脂組成物であって、
（ A ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂、
（ B ）光ラジカル発生剤、及び
（ C ）量子ドット
を含み、前記量子ドットはシロキサンを含有する表面被覆層を有するものである感光性樹脂組成物を提供する。

【0007】

このような感光性樹脂組成物であれば、高いリソグラフィ解像性、良好な発光特性を有する皮膜を容易に形成できるものとなる。

【0008】

また、本発明では、前記（ C ）成分が、前記表面被覆層に（メタ）アクリロイル基を有する骨格を含むものであることが好ましい。

【0009】

このような感光性樹脂組成物であれば、現像時に量子ドットが抜け出てしまうのを抑制し、パターンの高い発光特性が得られるものとなる。

【0010】

また、本発明では、前記（ C ）成分の量子ドットは、その表面に配位する配位子を有し、前記表面被覆層は前記配位子と結合したシロキサン結合を含有し、前記配位子の置換基

10

20

30

40

50

がアミノ基、チオール基、カルボキシ基、ホスフィノ基、ホスフィンオキシド基、及びアンモニウムイオンのいずれか１種以上を有するものであることが好ましい。

【００１１】

このような配位子を有する量子ドットであれば、表面に配位しやすいため好ましい。

【００１２】

また、本発明では、前記（Ｃ）成分を前記感光性樹脂組成物中５～８０質量％含むものであることが好ましい。

【００１３】

このような感光性樹脂組成物であれば、良好な発光特性を維持したまま、微細なパターン形成を行うことができるものとなる。

【００１４】

また、本発明では、前記（Ａ）成分の二重結合当量が２４０～１，０００ｇ／ｍ^３であることが好ましい。

【００１５】

このような感光性樹脂組成物であれば、架橋密度が高く現像後に良好な形状のパターンを形成することができるものとなる。

【００１６】

また、本発明では、前記（Ａ）成分の重量平均分子量Ｍ_wが５，０００～１００，０００ｇ／ｍ^３であることが好ましい。

【００１７】

このような感光性樹脂組成物であれば、現像時に露光部の膜減少が生じにくく、非露光部分の溶解性が良好なものとなる。

【００１８】

また、本発明では、更に、（Ｄ）界面活性剤を含むものであることが好ましい。

【００１９】

このような感光性樹脂組成物であれば、塗布性を向上させることができるものとなる。

【００２０】

また、本発明では、更に、（Ｅ）シランカップリング剤を含むものであることが好ましい。

【００２１】

このような感光性樹脂組成物であれば、基板との密着性を向上させることができるものとなる。

【００２２】

また、本発明では、更に、（Ｆ）（メタ）アクリロイル基を２官能以上有する架橋剤を含むものであることが好ましい。

【００２３】

このような感光性樹脂組成物であれば、得られた硬化皮膜が高い信頼性を有するものとなる。

【００２４】

また、本発明では、更に、（Ｇ）溶剤を含むものであることが好ましい。

【００２５】

このような感光性樹脂組成物であれば、塗布性を向上させることができるものとなる。

【００２６】

また、本発明では、上記に記載の感光性樹脂組成物の乾燥体である感光性樹脂皮膜を提供する。

【００２７】

このような感光性樹脂皮膜であれば、高いリソグラフィ－解像性、良好な発光特性を有する皮膜となる。

【００２８】

また、本発明では、パターン形成方法であって、

10

20

30

40

50

(i) 上記に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、前記基板上に感光性樹脂皮膜を形成する工程、

(i i) 前記感光性樹脂皮膜を露光する工程、及び

(i i i) 前記露光した感光性樹脂皮膜を現像液にて現像し、非露光部を溶解除去してパターンを形成する工程

を含むパターン形成方法を提供する。

【 0 0 2 9 】

このようなパターン形成方法であれば、高いリソグラフィー解像性でパターンを形成することができ、良好な発光特性を有する皮膜のパターンを得ることができる。

【 0 0 3 0 】

また、本発明では、上記に記載のパターン形成方法により得られた硬化皮膜を備えるものである発光素子を提供する。

【 0 0 3 1 】

このような発光素子であれば、高いリソグラフィー解像性、良好な発光特性を有するものとなる。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 2 】

本発明の感光性樹脂組成物は、(メタ)アクリロイル基を有する樹脂、光ラジカル発生剤、特定の表面被覆層を有する量子ドットを含むことで、高い解像性、良好な発光特性を有する皮膜を容易に形成できるため、発光素子に適する。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 3 】

上述のように、高いリソグラフィー解像性、良好な発光特性を有する皮膜を容易に形成できる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いて得られる感光性樹脂皮膜、及びこれらを用いるパターン形成方法、並びに前記感光性樹脂組成物を用いて得られる発光素子の開発が求められていた。

【 0 0 3 4 】

本発明者は、前記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、(A) (メタ)アクリロイル基を有する樹脂、(B) 光ラジカル発生剤、及び(C) 量子ドットを含むものであることを特徴とする感光性樹脂組成物で、前記量子ドットはシロキサンを含有する表面被覆層を有するものであることを特徴とする感光性樹脂組成物が高いリソグラフィー解像性を有し、良好な発光特性を有する皮膜(感光性樹脂皮膜)を容易に形成できることを見出し、本発明を完成させた。

【 0 0 3 5 】

即ち、本発明は、感光性樹脂組成物であって、

(A) (メタ)アクリロイル基を有する樹脂、

(B) 光ラジカル発生剤、及び

(C) 量子ドット

を含み、前記量子ドットはシロキサンを含有する表面被覆層を有するものである感光性樹脂組成物である。

【 0 0 3 6 】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 3 7 】

[感光性樹脂組成物]

本発明の感光性樹脂組成物は、(A) (メタ)アクリロイル基を有する樹脂、(B) 光ラジカル発生剤、及び(C) 特定の表面被覆層を有する量子ドットを含むものである。必要に応じて、更に、(D) 界面活性剤、(E) シランカップリング剤、(F) (メタ)アクリロイル基を2官能以上有する架橋剤、(G) 溶剤などのその他の成分を含んでもよい。以下、感光性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。

【 0 0 3 8 】

10

20

30

40

50

〔（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂〕

本発明に用いられる（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は、（メタ）アクリロイル基を有しているものであれば特に限定されない。

【００３９】

本発明において、（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は、重量平均分子量 M_w が 5,000 ~ 100,000 g/mol の範囲にあることが好ましく、10,000 ~ 50,000 g/mol の範囲にあることがより好ましい。（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂の重量平均分子量が前記範囲内にあれば、現像時に露光部の膜減少が生じにくく、非露光部分の溶解性が良好である。重量平均分子量はトルエンを展開溶媒とした GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィ）分析によるポリスチレン換算の重量平均分子量（重量平均重合度）として求めた値である。

10

【００４０】

本発明において、（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は、二重結合当量が 240 ~ 1,000 g/mol の範囲にあることが好ましく、240 ~ 700 g/mol の範囲にあることがより好ましい。なお、二重結合当量とは、アクリル基 1 つあたりの樹脂の重量である。（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂の二重結合当量が前記範囲内にあれば、架橋密度が高く現像後に良好な形状のパターンを形成することができる。

【００４１】

本発明において、（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は、酸価が 0 ~ 150 $mg\ KOH/g$ の範囲が好ましい。酸価が 30 $mg\ KOH/g$ 未満の場合、アルカリ現像液に対する溶解性が低くなるので有機溶媒による現像が好適となる。酸価が 150 $mg\ KOH/g$ 以下であればアルカリ現像した際にパターンの剥離が起きることもない。

20

【００４２】

本発明において、（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は、１種単独で使用してもよく、２種以上を併用してもよい。また、（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂は、感光性樹脂組成物の総量に対して 10 ~ 90 質量％の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは 15 ~ 85 質量％である。

【００４３】

〔（Ｂ）光ラジカル発生剤〕

本発明に用いられる光ラジカル発生剤は特に限定されることはないが、例えばアセトフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、チオキサントン系化合物、ベンゾイン系化合物、トリアジン系化合物、オキシム系化合物などが挙げられる。

30

【００４４】

アセトフェノン系化合物の例としては、2,2'-ジエトキシアセトフェノン、2,2'-ジブトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、4-クロロアセトフェノン、2,2'-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オンなどが挙げられる。

40

【００４５】

ベンゾフェノン系化合物の例としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、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、4,4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン、3,3'-ジメチル-2-メトキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

【００４６】

チオキサントン系化合物の例としては、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピ

50

ルチオキサントン、2 - クロロチオキサントンなどが挙げられる。

【0047】

ベンゾイン系化合物の例としては、ベンゾイン、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、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタールなどが挙げられる。

【0048】

トリアジン系化合物の例としては、2, 4, 6 - トリクロロ - s - トリアジン、2 - フェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3', 4' - ジメトキシスチリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4' - メトキシナフチル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシフェニル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - トリル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - ピフェニル - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、ビス(トリクロロメチル) - 6 - スチリル - s - トリアジン、2 - (ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス(トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - ピペロニル - s - トリアジン、2, 4 - ビス(トリクロロメチル) - 6 - (4 - メトキシスチリル) - s - トリアジンなどが挙げられる。

10

【0049】

オキシム系化合物の例としては、1, 2 - オクタンジオン、O - アシルオキシム系化合物、2 - (O - ベンゾイルオキシム) - 1 - [4 - (フェニルチオ)フェニル] - 1, 2 - オクタンジオン、1 - (O - アセチルオキシム) - 1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9H - カルバゾール - 3 - イル]エタンオン、O - エトキシカルボニル - オキシアミノ - 1 - フェニルプロパン - 1 - オンなどが使用される。O - アシルオキシム系化合物の具体的な例としては、2 - ジメチルアミノ - 2 - (4 - メチルベンジル) - 1 - (4 - モルホリン - 4 - イル - フェニル) - ブタン - 1 - オン、1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル) - ブタン - 1, 2 - ジオン - 2 - オキシム - O - ベンゾエート、1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル) - オクタン - 1, 2 - ジオン - 2 - オキシム - O - ベンゾエート、1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル) - オクタン - 1 - オンオキシム - O - アセテート、1 - (4 - フェニルスルファニルフェニル) - ブタン - 1 - オンオキシム - O - アセテートなどが挙げられる。

20

30

【0050】

(B) 光ラジカル発生剤は、上記化合物の他にもカルバゾール系化合物、ジケトン類化合物、スルボニウムボレート系化合物、ジアゾ系化合物、イミダゾール系化合物、非イミダゾール系化合物、フルオレン系化合物などが使用される。

【0051】

(B) 光ラジカル発生剤は、感光性樹脂組成物の総量に対して0.1 ~ 10質量%の範囲にあることが好ましく、0.5 ~ 6質量%の範囲にあることがより好ましい。光ラジカル発生剤が上記範囲内で含まれる場合、露光時の感度及び現像性のバランスに優れて残膜なしに解像度が優れたパターンが得られる。また、光ラジカル発生剤は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【0052】

[(C) 特定の表面被覆層を有する量子ドット]

量子ドットとは、ナノサイズの半導体物質である。原子が分子を成して、分子は、クラスタという小さい分子の集合体を構成してナノ粒子を形成する。このようなナノ粒子が特に半導体特性を示しているとき、これを量子ドット(量子ドット粒子)と言う。

【0053】

量子ドットは、外部からエネルギーを受けて浮き立った状態に至ると、自体(自律)的に該当するエネルギーバンドギャップによるエネルギーを放出する(発光する)。

【0054】

50

本発明に用いられる(C)量子ドットはシロキサンを含有する表面被覆層を有するものであれば特に限定されることはなく、どのような形態でも使用することが可能である。量子ドットは主に10nm以下のナノ粒子であるが、ナノワイヤ、ナノロッド、ナノチューブ、ナノキューブ等でもよく、どのような形状のものでも適用可能である。本発明において、量子ドットの平均粒径は透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)を用いて少なくとも20個の粒子を直接観察し、粒子の投影面積と同一面積を有する円の直径を算出し、それらの平均の値を用いた。

【0055】

本発明に用いられる(C)量子ドットは任意の好適な材料、例えば、半導体材料としては、II-V族、III-V族、IV族、IV-V族、I-III-V族、II-IV-V族およびこれらの混晶や合金、またはペロブスカイト構造をもつ化合物からなる群より選択されるものを用いることができる。具体的には、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、Si、Ge、Sn、Pb、PbS、PbSe、PbTe、SnS、SnSe、SnTe、AgGaS₂、AgInS₂、AgGaSe₂、AgInSe₂、CuGaS₂、CuGaSe₂、CuInS₂、CuInSe₂、ZnSiP₂、ZnGeP₂、CdSiP₂、CdGeP₂、CsPbCl₃、CsPbBr₃、CsPbI₃、CsSnCl₃、CsSnBr₃、CsSnI₃を含む化合物が挙げられるが、これに限定されない。

10

【0056】

本発明に用いられる(C)量子ドットはコアシェル構造を有することができる。コアシェル構造を形成できるシェル材料としては、特に限定されないが、コア材料に対してバンドギャップが大きく、格子不整合性が低いものが好ましく、コア材料に合わせて任意に組み合わせることが可能である。具体的なシェル材料は、ZnO、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、AlN、AlP、AlAs、AlSb、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、BeS、BeSe、BeTe、MgS、MgSe、MgTe、PbS、PbSe、PbTe、SnS、SnSe、SnTe、CuF、CuCl、CuBr、CuIなどが挙げられ、上記材料を単一または複数の混晶としても選択されてもよいが、これに限定されない。

20

【0057】

本発明に用いられる(C)量子ドットの製造法は液相法や気相法など様々な方法があるが、本発明においては特に限定されないが、高い蛍光発光効率を示す観点から、高沸点の非極性溶媒中において高温で前駆体種を反応させる、ホットソープ法やホットインジェクション法を用いて得られる半導体ナノ粒子を用いることが好ましく、非極性溶媒への分散性を付与し、表面欠陥を低減するため、表面に有機配位子が配位していることが望ましい。

30

【0058】

有機配位子は分散性の観点から脂肪族炭化水素を含むことが好ましい。このような有機配位子としては、例えば、オレイン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリル酸、デカン酸、オクタン酸、オレイルアミン、ステアリル(オクタデシル)アミン、ドデシル(ラウリル)アミン、デシルアミン、オクチルアミン、オクタデカンチオール、ヘキサデカンチオール、テトラデカンチオール、ドデカンチオール、デカンチオール、オクタンチオール、トリオクチルホスフィン、トリオクチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンオキシド、トリブチルホスフィン、トリブチルホスフィンオキシド等が挙げられ、これらを1種単独で用いても複数組み合わせても良い。

40

【0059】

本発明に用いられる(C)量子ドットには前記の有機配位子の他にシロキサン結合を形成できる置換基を有する配位子が配位している。シロキサン結合を形成できる置換基を有する配位子として、量子ドット表面に相互作用または吸着する置換基を有することが望ま

50

しい。量子ドット表面に相互作用または吸着する置換基として、アミノ基、チオール基、カルボキシ基、メルカプト基、ホスフィノ基、ホスフィン基、ホスフィンオキシド基、スルホニル基、アンモニウムイオン、第4級アンモニウム塩等が挙げられ、この中で配位性の強さの観点からアミノ基、カルボキシ基、メルカプト基、ホスフィン基、第4級アンモニウム塩が好ましい。

【0060】

本発明に用いられる(C)量子ドットはシロキサンによって量子ドット表面を被覆されている。そのため、上記量子ドット表面に相互作用または吸着する置換基を有する配位子にシロキサン結合を形成できる置換基を有している。シロキサン結合を形成できる置換基としては、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、ジメトキシメチルシリル基、ジエトキシメチルシリル基、ジメチルメトキシシリル基、エトキシジメチルシリル基などのアルコキシシランを含有する化合物、シラザン結合を有する化合物、Si-OH結合を有する化合物、Si-X(X:ハロゲン)結合を有する化合物、カルボン酸などがあるが、反応の副生成物として酸が発生しない温和な条件で反応が進行することから、アルコキシシランやシラザン、Si-OHを含有する配位子を用いることが好ましい。これらとジフェニルジシラノール等を反応させることでフェニル基含有シロキサンを形成できる。

10

【0061】

シロキサンの被覆量は特に限定されないが、1~50質量%の範囲にあることが好ましく、5~30質量%の範囲にあることがより好ましい。シロキサンの被覆量が多すぎると量子ドット含有量が下がってしまうが、上記範囲内に含まれる場合、ベースポリマーへの分散性改善や露光時の量子ドットの劣化を抑えることができる。

20

【0062】

本発明に用いられる(C)量子ドットはさらに表面被覆層に(メタ)アクリロイル基を有する骨格を含むものであっても良い。

【0063】

表面被覆層に(メタ)アクリロイル基を導入することによって、露光後に(A)(メタ)アクリロイル基を有する樹脂と表面被覆層が架橋するため、現像時に量子ドットが抜け出してしまうのを抑制し、パターンの高い発光特性が得られる。また、(A)(メタ)アクリロイル基を有する樹脂との相溶性が高まり、感光性樹脂組成物にした際の凝集物の発生を抑制できる。

30

【0064】

本発明に用いられる(C)量子ドットは、感光性樹脂組成物の総量に対して5~80質量%が好ましく、より好ましくは10~70質量%である。量子ドット粒子の含有率が上記の範囲内であれば良好な発光特性を維持したまま、微細なパターン形成を行うことができる。

【0065】

(C)成分における(メタ)アクリロイル基の導入方法や導入量は特に限定されないが、上記フェニル基含有シロキサンを形成する際に、あらかじめ作製しておいたアルコキシシランを含有する(メタ)アクリロイル基をもつ骨格を加えて反応させる方法や、(メタ)アクリロイル基をもつ骨格をラジカル反応などで直接導入する方法が使用できる。導入量については樹脂への相溶性を鑑みて、適宜調整すればよい。

40

【0066】

[(D)界面活性剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、塗布性を向上させるために、更に(D)界面活性剤を含んでもよい。

【0067】

前記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リアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエ

50

チレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリエーテルシリコン、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルのノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F172、F173（DIC（株）製）、フロラードFC-4430、FC-430、FC-431（住友スリーエム（株）製）、サーフィノールE1004（日信化学工業（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-381、S-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106、KH-10、KH-20、KH-30、KH-40（AGCセイメキカル（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KP-341、X-70-092、X-70-093（信越化学工業（株）製）、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフロンNo.75、No.95（共栄社化学（株）製）等が挙げられる。

10

【0068】

（D）界面活性剤は、感光性樹脂組成物の総量に対して、0.01～3質量％が好ましく、0.02～1質量％がより好ましい。また、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0069】

〔（E）シランカップリング剤〕

本発明の感光性樹脂組成物は、基板との密着性を向上させるために、更に（E）シランカップリング剤を含んでもよい。

【0070】

シランカップリング剤としては、例えば、アミノ基含有シランカップリング剤、エポキシ基含有シランカップリング剤、（メタ）アクリロイル基含有シランカップリング剤、メルカプト基含有シランカップリング剤、ビニル基含有シランカップリング剤、ウレイド基含有シランカップリング剤、スルフィド基含有シランカップリング剤、環状無水物構造を有するシランカップリング剤、等が挙げられるが、中でも（メタ）アクリロイル基含有シランカップリング剤が好適である。

30

【0071】

（メタ）アクリロイル基含有シランカップリング剤としては、例えば、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103（信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0072】

（E）シランカップリング剤は、感光性樹脂組成物の総量に対して、0.01～5質量％が好ましく、0.05～4質量％がより好ましい。また、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

40

【0073】

〔（F）架橋剤〕

本発明の感光性樹脂組成物は、更に（F）架橋剤を含んでもよい。架橋剤は、（A）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂や（C）量子ドットの表面被覆層と架橋反応を起こし、良好な形状の 패턴の形成を容易にし得るための成分であるため、（メタ）アクリロイル基を2官能以上有する架橋剤が好ましい。

【0074】

（メタ）アクリロイル基を2官能以上有する架橋剤としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）

50

アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、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テトラアクリレート、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ヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロイルオキシプロピル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート(すなわち、トリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、又はヘキサメチレンジイソシアネート等と2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応物)、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールとN-メチロール(メタ)アクリルアミドとの縮合物等の多官能モノマーや、トリアクリルホルマル等が挙げられる。

【0075】

(F)架橋剤は、(A)成分100質量部に対して、0.5~100質量部が好ましく、1~50質量部がより好ましい。また、これらは1種単独で又は2種以上を組み合わせることができる。

【0076】

[(G)溶剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、(G)成分として溶剤を含んでもよい。(G)溶剤としては、前述した(A)~(F)成分やその他の各種添加剤を溶解、分散することができるものであれば、特に限定されない。

【0077】

(G)溶剤としては、有機溶剤が好ましく、例えば、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、メチル-2-n-ペンチルケトン等のケトン類；3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノー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、エチ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、エチ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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコール-モノ-tert-ブチルエーテルアセテート、-ブチロラクトン等のエステル類等が挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を混合して使用してもよい。

【0078】

(G)溶剤としては、特に(A)(メタ)アクリロイル基を有する樹脂や(B)光ラジカル発生剤の溶解性が優れている、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、シクロペンタノン及びこれらの混合溶剤が好ましい。

【0079】

(G)成分の含有量は、感光性樹脂組成物の相溶性及び粘度の観点から、感光性樹脂組成物の総量に対して、25~85質量%が好ましく、35~75質量%がより好ましい。

【0080】

10

20

30

40

50

[感光性樹脂皮膜]

本発明の感光性樹脂皮膜は、上記に記載の感光性樹脂組成物の乾燥体である。

【 0 0 8 1 】

[感光性樹脂組成物を用いるパターン形成方法]

本発明の感光性樹脂組成物を用いるパターン形成方法は、

(i) 上記に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、前記基板上に感光性樹脂皮膜を形成する工程、

(i i) 前記感光性樹脂皮膜を露光する工程、及び

(i i i) 前記露光した感光性樹脂皮膜を、現像液を用いて現像する工程を含む。

10

【 0 0 8 2 】

工程 (i) は、上記に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、前記基板上に感光性樹脂皮膜を形成する工程である。前記感光性樹脂皮膜は、上記感光性樹脂組成物の乾燥体である。前記基板としては、例えば、シリコンウエハー、ガラスウエハー、石英ウエハー、プラスチック製回路基板、セラミック製回路基板等が挙げられる。

【 0 0 8 3 】

塗布方法としては、公知の方法でよく、ディップ法、スピンコート法、ロールコート法等が挙げられる。塗布量は、目的に応じて適宜選択することができるが、得られる感光性樹脂皮膜 (感光性樹脂組成物の乾燥体) の膜厚が好ましくは $0.1 \sim 200 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 150 \mu\text{m}$ となるように塗布することが好ましい。

20

【 0 0 8 4 】

ここで、光硬化反応を効率的に行うため、必要に応じて予備加熱 (プリベーク) により溶剤等を予め揮発させておいてもよい。プリベークは、例えば、 $40 \sim 140$ で 1 分 ~ 1 時間程度行うことができる。

【 0 0 8 5 】

次いで、(i i) 前記感光性樹脂皮膜を露光する。このとき、露光は、波長 $10 \sim 600 \text{ nm}$ の光で行うことが好ましく、波長 $190 \sim 500 \text{ nm}$ の光で行うことがより好ましい。このような波長の光としては、例えば放射線発生装置により発生された種々の波長の光、例えば、g 線、h 線、i 線等の紫外線光、遠紫外線光 (248 nm 、 193 nm) 等が挙げられる。これらのうち、波長 $248 \sim 436 \text{ nm}$ の光が特に好ましい。露光量は、

30

【 0 0 8 6 】

露光は、フォトリソマスクを介して行ってもよい。前記フォトリソマスクは、例えば所望のパターンをくり貫いたものであってもよい。なお、フォトリソマスクの材質は、特に限定されないが、前記波長の光を遮蔽するものが好ましく、例えば、遮光膜としてクロムを備えるものが好適に用いられるが、これに限定されない。

【 0 0 8 7 】

(i i i) 露光後、現像液にて現像し、パターンを形成する。現像液としては、例えば、IPA 等のアルコール類、シクロヘキサノン等のケトン類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール類等の有機溶剤や、水酸化テトラメチルアンモニウムの水溶液等に代表される公知のアルカリ現像液が好ましい。現像方法としては、通常の方法、例えばパターン形成された基板を現像液に浸漬するディップ方式や、パドルで現像液をディスプレイするパドル方式、スプレーで現像液をかけるスプレー方式等が挙げられる。このように現像することにより、非露光部が溶解除去され、パターンが形成される。その後、必要に応じて、洗浄、リンス、乾燥等を行い、所望のパターンを有する硬化皮膜が得られる。

40

【 0 0 8 8 】

本発明の感光性樹脂組成物を用いるパターン形成方法により、微細なパターン形成を容易に行うことができる。例えば、基板上に数多く敷き詰められた青色のマイクロLEDを被覆するように本発明の感光性樹脂組成物を成膜し、次いで微細なパターン形成を行うこ

50

とで部分ごとに赤や緑の量子ドットを含む硬化皮膜を青色マイクロLED上に形成することで、赤や緑の発光も生じることができるよう、フルカラー化した発光素子を作製することが可能となる。

【0089】

[発光素子]

本発明の発光素子は、上記に記載のパターン形成方法により得られた硬化皮膜を備えるものである。

【実施例】

【0090】

以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されない。なお、量子ドット材料としてInP/ZnSe/ZnSのコアシェル型量子ドットを用いており、コアの合成方法は後述の[1-1]（赤の量子ドット）、[1-2]（緑の量子ドット）に示す通りであり、その後のシェルの合成方法は[2]に示す通りである。

10

【0091】

[1-1] 赤の量子ドットコア合成工程

フラスコを二つ用意し、それぞれパルミチン酸を0.23g(0.9mmol)、酢酸インジウムを0.088g(0.3mmol)、1-オクタデセンを10mL加え、減圧下、100で加熱撹拌を行い、原料を溶解させながら1時間脱気を行った。その後、窒素を二つのフラスコ内にパージし、両方のフラスコに0.75mL(0.15mmol)のトリストリメチルシリルホスフィン/トリオクチルホスフィン溶液(0.2M)を加えた。その後、片方のフラスコを300に昇温し、昇温させていないフラスコから溶液を抜き取り、300に加熱しているフラスコに添加していき、コア粒子が生成した。

20

【0092】

[1-2] 緑の量子ドットコア合成工程

フラスコ内にパルミチン酸を0.23g(0.9mmol)、酢酸インジウムを0.088g(0.3mmol)、1-オクタデセンを10mL加え、減圧下、100で加熱撹拌を行い、原料を溶解させながら1時間脱気を行った。その後、窒素をフラスコ内にパージし、トリストリメチルシリルホスフィンをトリオクチルホスフィンと混合して0.2Mに調製した溶液を0.75mL(0.15mmol)加えて300に昇温し、コア粒子が生成した。

30

【0093】

[2] 量子ドットシェル層合成工程

次いで、別のフラスコにステアリン酸亜鉛2.85g(4.5mmol)、1-オクタデセン15mLを加え、減圧下、100で加熱撹拌を行い、溶解させながら1時間脱気を行ったステアリン酸亜鉛オクタデセン溶液0.3Mを用意し、コア合成後の反応溶液に3.0mL(0.9mmol)添加して200まで冷却した。次いで、別のフラスコにセレン0.474g(6mmol)、トリオクチルホスフィン4mLを加えて150に加熱して溶解させ、セレントリオクチルホスフィン溶液1.5Mを調製し、200に冷却しておいたコア合成工程後の反応溶液を320まで30分かけて昇温しながら、セレントリオクチルホスフィン溶液を0.1mLずつ合計0.6mL(0.9mmol)添加するように加えて320で10分保持した後に室温まで冷却した。酢酸亜鉛を0.44g(2.2mmol)加え、減圧下、100で加熱撹拌することで溶解させた。再びフラスコ内を窒素でパージして230まで昇温し、1-ドデカンチオールを0.98mL(4mmol)添加して1時間保持した。得られた溶液を室温まで冷却し、コアシェル型量子ドット含有溶液を作製した。[1-1]から[2]の工程を経て合成された赤のコアシェル型量子ドット含有溶液をR-1、[1-2]から[2]の工程を経て合成された緑のコアシェル型量子ドット含有溶液をG-1とする。

40

【0094】

[3] 配位子交換工程

50

シロキサン結合を形成可能な置換基と量子ドット表面に配位する置換基を有するリガンド（配位子）として（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシランを使用した。リガンドの交換反応としては室温まで冷却したシェル合成工程後の溶液に（３－メルカプトプロピル）トリエトキシシラン（３．０ｍｍｏｌ）添加して２４時間撹拌した。反応終了後、エタノールを加えて反応溶液を沈殿させ、遠心分離を行い、上澄みを除去した。同様な精製をもう一度行い、トルエンに分散させてシロキサン結合を形成可能な置換基を有するリガンドが配位した量子ドット溶液を作製した。Ｒ－１を用いて合成したシロキサン結合を形成可能な置換基を有するリガンドが配位した量子ドットをＲ－２、Ｇ－１を用いて合成したシロキサン結合を形成可能な置換基を有するリガンドが配位した量子ドットをＧ－２とする。

10

【００９５】

[４－１] 表面被覆層形成工程

窒素でパージしておいたフラスコにメタクリル酸トリエトキシシリルプロピル（４．０ｍｍｏｌ）とジフェニルシランジオール（６ｍｍｏｌ）と水酸化バリウム・一水和物（０．１５ｍｍｏｌ）とリガンド交換工程後の量子ドットトルエン溶液を加え、６５℃で２４時間加熱撹拌した。反応終了後室温まで冷却し、エタノールを加えて反応溶液を沈殿させ、遠心分離を行い、上澄みを除去した。トルエンに分散させ、その後、ＰＧＭＥＡを加えて、減圧蒸留によりトルエン溶媒を除去し、表面被覆層を形成した量子ドット溶液（固形分濃度６０％溶液）を作製した。Ｒ－２を用いて合成した表面被覆層を形成した量子ドットをＲ－Ｓ、Ｇ－２を用いて合成した表面被覆層を形成した量子ドットをＧ－Ｓとする。

20

【００９６】

[４－２] 表面被覆層形成工程

窒素でパージしておいたフラスコにメタクリル酸トリエトキシシリルプロピル（４．０ｍｍｏｌ）とジフェニルシランジオール（６ｍｍｏｌ）と水酸化バリウム・一水和物（０．１５ｍｍｏｌ）とリガンド交換工程後の量子ドットトルエン溶液を加え、６５℃で２４時間加熱撹拌した。反応終了後室温まで冷却し、エタノールを加えて反応溶液を沈殿させ、遠心分離を行い、上澄みを除去した。トルエンに分散させ、あらかじめ窒素でパージしておいたフラスコに加え、（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂を量子ドットトルエン溶液１００質量部に対して２質量部添加した。さらに、Ｉｒｇａｃｕｒｅ１１７３を（メタ）アクリロイル基を有する樹脂１００質量部に対して１質量部添加し、撹拌混合を行った後にＵＶＬＥＤ照射装置により波長３６５ｎｍ出力４０００ｍＷ／ｃｍ^２の光を２０秒照射した。反応終了後、エタノールを加えて沈殿させ、遠心分離の後に上澄みを除去して再度トルエンに分散させた。その後、ＰＧＭＥＡを加えて、減圧蒸留によりトルエン溶媒を除去し、表面被覆層を形成した量子ドット溶液（固形分濃度６０％溶液）を作製した。このとき、（Ａ）（メタ）アクリロイル基を有する樹脂として、根上工業株式会社製の商品名「ＲＡ－４１０１」（Ｍｗ：３０，０００、酸価：９０ｍｇＫＯＨ／ｇ、二重結合当量：３５０）、大成ファインケミカル株式会社製の商品名「８ＫＱ－２００１」（Ｍｗ：２０，０００、酸価：１３０ｍｇＫＯＨ／ｇ、二重結合当量：５４０）、商品名「８ＫＱ－７０５２」（Ｍｗ：１９，０００、酸価：７ｍｇＫＯＨ／ｇ、二重結合当量：５００）を用いた。ここで、Ｒ－２とＲＡ－４１０１の組み合わせの表面被覆層形成の量子ドットをＲ４１０１、Ｇ－２とＲＡ－４１０１の組み合わせの表面被覆層形成の量子ドットをＧ４１０１、Ｒ－２と８ＫＱ－２００１の組み合わせの表面被覆層形成の量子ドットをＲ２００１、Ｇ－２と８ＫＱ－２００１の組み合わせの表面被覆層形成の量子ドットをＧ２００１、Ｒ－２と８ＫＱ－７０５２の組み合わせの表面被覆層形成の量子ドットをＲ７０５２、Ｇ－２と８ＫＱ－７０５２の組み合わせの表面被覆層形成の量子ドットをＧ７０５２とする。

30

40

【００９７】

[５] 感光性樹脂組成物の調製、及びその評価

[実施例１～２４及び比較例１～２４]

表１～４に記載の配合量に従って各成分を配合し、その後常温にて撹拌、混合し、１．

50

0 μ mのガラスフィルターで精密濾過を行い、実施例 1 ～ 2 4 及び比較例 1 ～ 2 4 の感光性樹脂組成物を得た。

【 0 0 9 8 】

【 表 1 】

成分			実施例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	樹脂	RA-4101	100				100				100			
		RA-3631P		100				100				100		
		8KQ-2001			100				100				100	
		8KQ-7052				100				100				100
B	光ラジカル発生剤	Irgacure184	5	5			10	10			15	15		
		IrgacureOXE01			5	5			10	10			15	15
C	量子ドット	R4101	15				100				380			
		R-S		15				100				380		
		R2001			15				100				380	
		R7052				15				100				380
D	界面活性剤	KP-341					0.5	0.5	0.5	0.5	3	3	3	3
E	シランカップリング剤	KBM-503					1	1	5	5	20	20	10	10
F	架橋剤	M-940					5		20		30		50	
		DPCA-20						5		20		30		50
G	溶剤	PGMEA	120	120	120	120	217	217	236	236	548	548	558	558

【 0 0 9 9 】

【表 2】

成分			実施例											
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
A	樹脂	RA-4101	100				100				100			
		RA-3631P		100				100				100		
		8KQ-2001			100				100				100	
		8KQ-7052				100				100				100
B	光ラジカル発生剤	Irgacure184	5	5			10	10			15	15		
		IrgacureOxE01			5	5			10	10			15	15
C	量子ドット	G4101	15				100				380			
		G-S		15				100				380		
		G2001			15				100				380	
		G7052				15				100				380
D	界面活性剤	KP-341					0.5	0.5	0.5	0.5	3	3	3	3
E	シランカップリング剤	KBM-503					1	1	5	5	20	20	10	10
F	架橋剤	M-940					5		20		30		50	
		DPCA-20						5		20		30		50
G	溶剤	PGMEA	120	120	120	120	217	217	236	236	548	548	558	558

10

20

【0 1 0 0】

【表 3】

成分			比較例											
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	樹脂	RA-4101	100				100				100			
		RA-3631P		100				100				100		
		8KQ-2001			100				100				100	
		8KQ-7052				100				100				100
B	光ラジカル発生剤	Irgacure184	5	5			10	10			15	15		
		IrgacureOxE01			5	5			10	10			15	15
C	量子ドット	R-1	15				100				380			
		R-2		15				100				380		
		R-3			15				100				380	
		R-4				15				100				380
D	界面活性剤	KP-341					0.5	0.5	0.5	0.5	3	3	3	3
E	シランカップリング剤	KBM-503					1	1	5	5	20	20	10	10
F	架橋剤	M-940					5		20		30		50	
		DPCA-20						5		20		30		50
G	溶剤	PGMEA	120	120	120	120	217	217	236	236	548	548	558	558

30

40

【0 1 0 1】

50

【表 4】

成分			比較例											
			13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
A	樹脂	RA-4101	100				100				100			
		RA-3631P		100				100				100		
		8KQ-2001			100				100				100	
		8KQ-7052				100				100				100
B	光ラジカル発生剤	Irgacure184	5	5			10	10			15	15		
		IrgacureOXE01			5	5			10	10			15	15
C	量子ドット	G-1	15				100				380			
		G-2		15				100				380		
		G-3			15				100				380	
		G-4				15				100				380
D	界面活性剤	KP-341					0.5	0.5	0.5	0.5	3	3	3	3
E	シランカップリング剤	KBM-503					1	1	5	5	20	20	10	10
F	架橋剤	M-940					5		20		30		50	
		DPCA-20						5		20		30		50
G	溶剤	PGMEA	120	120	120	120	217	217	236	236	548	548	558	558

10

20

30

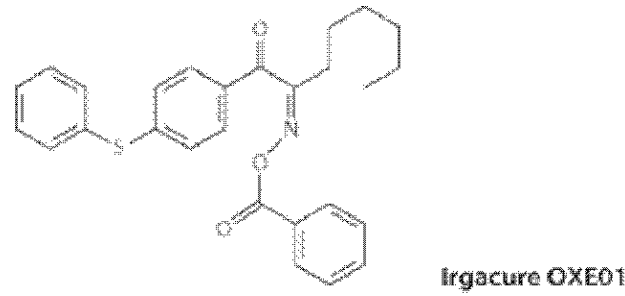
【0102】

表 1 ～ 4 中、樹脂は根上工業株式会社製の商品名「RA - 4 1 0 1」（Mw：30，000g/m³、酸価：90mg KOH/g、二重結合当量：350g/m³）、商品名「RA - 3 6 3 1 P」（Mw：18，000g/m³、酸価：5mg KOH/g、二重結合当量：250g/m³）、大成ファインケミカル株式会社製の商品名「8 K Q - 2 0 0 1」（Mw：20，000g/m³、酸価：130mg KOH/g、二重結合当量：540g/m³）、商品名「8 K Q - 7 0 5 2」（Mw：19，000g/m³、酸価：7mg KOH/g、二重結合当量：500g/m³）である。

【0103】

表 1 ～ 4 中、光ラジカル発生剤はBASF社製の商品名「I r g a c u r e 1 8 4」（1 - ヒドロキシシクロヘキシル - フェニルケトン）と商品名「I r g a c u r e O X E 0 1」である。

【化 1】



40

【0104】

表 1 ～ 4 中、界面活性剤は信越化学工業製の商品名「K P - 3 4 1」（ポリエーテル型シロキサン）である。

50

発光波長、半値幅を測定した。また、上記（１）で作製した加熱乾燥工程後のサンプルについても同様に測定して、光変換された光の発光強度を測定した。結果を表５～８に示す（Ｍ：１００万）。

【０１１１】

（４）信頼性試験評価

また、上記（３）のパターン付き測定サンプルを、株式会社東洋精機製作所製のアトラス・サンテストXLS+を用いて、照度６５W/m²、環境温度１００ 条件で３００時間のサンライト耐光性試験を行った。試験前後での光変換された光の発光強度を（３）と同様に測定し、初期からの変化率（減少率）を確認した。結果を表５～８に示す。

変化率＝（（試験後の発光強度／試験前の発光強度）－１）×１００

【０１１２】

【表５】

		実施例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
凝集物の確認		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
パターン解像限界/μm		5	5	5	5	10	10	10	10	20	20	20	20
加熱乾燥後発光強度		10M	10M	10M	10M	37M	37M	37M	37M	55M	55M	54M	54M
硬化膜	波長/nm	622	623	624	623	625	626	625	625	627	628	627	629
パターン	半値幅/nm	42	41	41	42	43	44	43	43	45	46	45	47
発光特性	発光強度	10M	10M	10M	10M	37M	37M	37M	37M	55M	55M	54M	54M
信頼性試験後 発光強度変化率/%		-4	-5	-5	-4	-2	-2	-2	-1	-2	-1	-1	-2

【０１１３】

【表６】

		実施例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
凝集物の確認		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
パターン解像限界/μm		5	5	5	5	10	10	10	10	20	20	20	20
加熱乾燥後発光強度		8M	8M	8M	8M	30M	29M	29M	30M	45M	45M	44M	44M
硬化膜	波長/nm	532	534	533	534	536	537	536	537	538	539	539	538
パターン	半値幅/nm	36	37	37	36	38	39	40	39	41	42	41	42
発光特性	発光強度	8M	8M	8M	8M	30M	29M	29M	30M	45M	45M	44M	44M
信頼性試験後 発光強度変化率/%		-5	-4	-4	-5	-2	-1	-2	-2	-1	-1	-2	-2

【０１１４】

10

20

30

40

50

【表 7】

		比較例											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
凝集物の確認		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
パターン解像限界/ μm		50	50	50	50	50	50	50	50	×	×	×	×
加熱乾燥後発光強度		5M	5M	5M	5M	18M	17M	17M	18M	26M	27M	26M	27M
硬化膜	波長/nm	635	636	635	635	637	638	638	636	639	640	641	640
パターン	半値幅/nm	53	52	52	53	54	55	54	55	56	57	58	57
発光特性	発光強度	3M	3M	3M	3M	12M	11M	13M	12M	16M	17M	16M	18M
信頼性試験後 発光強度変化率/%		-58	-62	-52	-55	-72	-69	-76	-65	-81	-90	-85	-86

10

【 0 1 1 5 】

【表 8】

		比較例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
凝集物の確認		×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
パターン解像限界/ μm		50	50	50	50	50	50	50	50	×	×	×	×
加熱乾燥後発光強度		4M	4M	4M	4M	15M	14M	14M	15M	22M	23M	22M	21M
硬化膜	波長/nm	540	541	540	542	544	543	544	545	546	547	546	548
パターン	半値幅/nm	54	53	53	54	56	57	58	56	59	60	58	59
発光特性	発光強度	3M	3M	3M	3M	11M	10M	10M	1M	14M	15M	15M	14M
信頼性試験後 発光強度変化率/%		-57	-64	-54	-58	-75	-68	-75	-67	-83	-91	-86	-84

20

30

【 0 1 1 6 】

以上の結果より、本発明の感光性樹脂組成物は、凝集物のない（もしくはあっても極めて小さい）良好な感光性樹脂皮膜を形成でき、高いリソグラフィー解像性、リソグラフィー工程前後で変化のない高い発光特性、良好な信頼性（サンライト耐光性試験における低い発光強度変化率）を有し、発光素子に適する硬化膜（硬化皮膜）を提供することができることが示された。

【 0 1 1 7 】

40

本明細書は、以下の態様を包含する。

[1]：感光性樹脂組成物であって、

(A) (メタ) アクリロイル基を有する樹脂、

(B) 光ラジカル発生剤、及び

(C) 量子ドット

を含み、前記量子ドットはシロキサンを含有する表面被覆層を有するものであることを特徴とする感光性樹脂組成物。

[2]：前記 (C) 成分が、前記表面被覆層に (メタ) アクリロイル基を有する骨格を含むものであることを特徴とする上記 [1] の感光性樹脂組成物。

[3]：前記 (C) 成分の量子ドットは、その表面に配位する配位子を有し、前記表面

50

被覆層は前記配位子と結合したシロキサン結合を含有し、前記配位子の置換基がアミノ基、チオール基、カルボキシ基、ホスフィノ基、ホスフィンオキシド基、及びアンモニウムイオンのいずれか１種以上を有するものであることを特徴とする上記〔１〕又は上記〔２〕の感光性樹脂組成物。

〔４〕：前記（Ｃ）成分を前記感光性樹脂組成物中５～８０質量％含むものであることを特徴とする上記〔１〕、上記〔２〕又は上記〔３〕の感光性樹脂組成物。

〔５〕：前記（Ａ）成分の二重結合当量が２４０～１，０００ｇ／ｍ^３であることを特徴とする上記〔１〕、上記〔２〕、上記〔３〕又は上記〔４〕の感光性樹脂組成物。

〔６〕：前記（Ａ）成分の重量平均分子量Ｍ_wが５，０００～１００，０００ｇ／ｍ^３であることを特徴とする上記〔１〕、上記〔２〕、上記〔３〕、上記〔４〕又は上記〔５〕の感光性樹脂組成物。 10

〔７〕：更に、（Ｄ）界面活性剤を含むものであることを特徴とする上記〔１〕、上記〔２〕、上記〔３〕、上記〔４〕、上記〔５〕又は上記〔６〕の感光性樹脂組成物。

〔８〕：更に、（Ｅ）シランカップリング剤を含むものであることを特徴とする上記〔１〕、上記〔２〕、上記〔３〕、上記〔４〕、上記〔５〕、上記〔６〕又は上記〔７〕の感光性樹脂組成物。

〔９〕：更に、（Ｆ）（メタ）アクリロイル基を２官能以上有する架橋剤を含むものであることを特徴とする上記〔１〕、上記〔２〕、上記〔３〕、上記〔４〕、上記〔５〕、上記〔６〕、上記〔７〕又は上記〔８〕の感光性樹脂組成物。

〔１０〕：更に、（Ｇ）溶剤を含むものであることを特徴とする上記〔１〕、上記〔２〕、上記〔３〕、上記〔４〕、上記〔５〕、上記〔６〕、上記〔７〕、上記〔８〕又は上記〔９〕の感光性樹脂組成物。 20

〔１１〕：上記〔１〕、上記〔２〕、上記〔３〕、上記〔４〕、上記〔５〕、上記〔６〕、上記〔７〕、上記〔８〕、上記〔９〕又は上記〔１０〕の感光性樹脂組成物の乾燥体であることを特徴とする感光性樹脂皮膜。

〔１２〕：パターン形成方法であって、
（ｉ）上記〔１〕、上記〔２〕、上記〔３〕、上記〔４〕、上記〔５〕、上記〔６〕、上記〔７〕、上記〔８〕、上記〔９〕又は上記〔１０〕の感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、前記基板上に感光性樹脂皮膜を形成する工程、
（ｉｉ）前記感光性樹脂皮膜を露光する工程、及び
（ｉｉｉ）前記露光した感光性樹脂皮膜を現像液にて現像し、非露光部を溶解除去してパターンを形成する工程
を含むことを特徴とするパターン形成方法。 30

〔１３〕：上記〔１２〕のパターン形成方法により得られた硬化皮膜を備えるものであることを特徴とする発光素子。

【０１１８】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。 40

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 F 7/20 (2006.01) G 0 3 F 7/20 5 0 1

越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

(72)発明者 野島 義弘

群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

(72)発明者 鳶島 一也

群馬県安中市磯部二丁目 1 3 番 1 号 信越化学工業株式会社 精密機能材料研究所内

F ターム (参考)

2H148 AA00

2H197 CA03 CA05 CA06 CE01 HA04 JA22

2H225 AC23 AC36 AD02 AD06 AM66P AM86P AN39P BA05P BA33P CA21

CA30 CB06 CC01 CC13

4H001 CA01 CC13