(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
2018年5月17日(17.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/088052 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *H05B 33/10* (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01) *H05B 33/12* (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01) *H05B 33/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/035021

(22) 国際出願日： 2017年9月27日(27.09.2017)

(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 2016-219082 2016年11月9日(09.11.2016) JP

(71) 出願人: 昭和電工株式会社 (**SHOWA DENKO K.K.**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門１丁目１３番９号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三浦 賢治 (**MIURA, Kenji**); 〒1058518 東京都港区芝大門１丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 古江 健太郎 (**FURUE, Kentaro**); 〒1058518 東京都港区芝大門１丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 豆田 啓介 (**MAMEDA, Keisuke**); 〒1058518 東京都港区芝大門１丁目１３番９号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 青木 篤, 外 (**AOKI, Atsushi** et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目５番１号 虎ノ門３７森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：
一 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2018/088052 A1

(54) Title: POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND TITANIUM BLACK DISPERSION LIQUID

(54) 発明の名称： ポジ型感光性樹脂組成物及びチタンブラック分散液

(57) Abstract: Provided is a positive photosensitive resin composition which is used, for example, for the formation of a black partition material for organic EL display elements, and which exhibits high sensitivity, while having satisfactory developability, resolution and heat resistance. This positive photosensitive resin composition contains (A) titanium black, (B) a dispersant that has an amine value of 5 mgKOH/g or less and an acid value of 20-200 mgKOH/g, (C) a solvent that has a solubility parameter of 10.5 or more, (D) a binder resin and (E) a quinonediazide compound.

(57) 要約：例えば、有機ＥＬ表示素子の黒色隔壁材を形成するために用い得る、高感度で、現像性、解像度、耐熱性の特性を満足させられるポジ型感光性樹脂組成物を提供する。 ポジ型感光性樹脂組成物は、（Ａ）チタンブラック、（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、（Ｃ）溶解度パラメーターが１０．５以上の溶媒、（Ｄ）バインダー樹脂、及び（Ｅ）キノンジアジド化合物を含む。

明　細　書

発明の名称 ： ポジ型感光性樹脂組成物及びチタンブラック分散液

技術分野

[0001] 本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物、その製造方法、その製造に用いるチタンブラック分散液、並びに有機ＥＬ表示素子の隔壁及び絶縁膜に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬディスプレイ等の表示装置においては、表示特性向上のために、表示領域内の着色パターンの間隔部又は表示領域周辺部分の縁等に隔壁材が用いられている。有機ＥＬ表示装置の製造では、有機物質の画素が互いに接触しないようにするため、まず隔壁が形成され、その隔壁の間に有機物質の画素が形成される。この隔壁は一般に、感光性樹脂組成物を用いるフォトリソグラフィによって形成され、絶縁性を有する。詳しくは、塗布装置を用いて感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、揮発成分を加熱等の手段で除去したのち、マスクを介して露光し、次いでネガ型の場合は未露光部分を、ポジ型の場合は露光部分をアルカリ水溶液等の現像液で除去することによって現像し、得られたパターンを加熱処理して、隔壁（絶縁膜）を形成する。次いでインクジェット法等によって、赤、緑、青の３色の光を発する有機物質を隔壁の間に成膜して、有機ＥＬ表示装置の画素を形成する。

[0003] 該分野では近年、表示装置の小型化、及び表示するコンテンツが多様化したことにより、画素の高性能化、高精細化が要求されている。表示装置におけるコントラストを高め、視認性を向上させる目的で、着色剤を用いて隔壁材を黒色化して遮光性を持たせる試みがなされている。ただし遮光性を持たせても、反応させるための光に対して低感度であると露光時間が長くなり生産性が低下することから、高感度であることが重要となる。高精細化の要求に応えるためには、パターンの狭ピッチ化に対応するためにパターン形状に優れており、パターン表面が滑らかであることが要求される。視認性を向上させるためには、黒色化された隔壁材をより黒色に近づけることが求められ

ており、隔壁材形成後に各種工程を経ることから、周辺部材に影響を及ぼさないよう、耐熱性に優れることが求められる。

[0004] 例えば特許文献１では、カーボンブラックを用いて隔壁材を黒色化する方法が提案されている。しかしながら、これら感放射線性樹脂組成物では、硬化膜の遮光性が不足しており、コントラストの向上は見込めない。

[0005] 一方、高解像度であり、かつ露光後の加熱処理により高い遮光性を発現させる感放射線性樹脂組成物として、特許文献２のようなアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物とを含むポジ型感放射線性樹脂組成物にチタンブラックを添加した組成物が提案されている。これら組成物は感度、遮光性は十分であるものの、遮光性を高めるために空気下において高温で加熱しており、樹脂の酸化劣化を伴った着色を利用している。これでは樹脂の劣化によるアウトガスが増加するため耐熱性に劣り、有機ＥＬ表示装置の製造、安定駆動には適していない。チタンブラックの性状に関しては触れられておらず、表面平滑性が十分出ているとは言い難い。

[0006] 上記隔壁材としては、一般に絶縁性に優れるポリイミド樹脂が用いられているが、これを遮光性とするには黒色化する必要がある。しかしながら、黒色化されたポリイミド樹脂を、リソグラフィー法により形成させることは感光性ポリイミドの保存安定性及びコストなどの面から困難であり、良好な解像度が得られにくい。そのため隔壁材を黒色化し、感度、現像性、解像度、耐熱性を満足させるものは未だ得られていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００２－１１６５３６号公報

特許文献2：特開２００１－２８１４４０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 有機ＥＬ表示素子のコントラストを高めるため、隔壁材を黒色化する取り

組みがなされているが、高感度で、現像性、解像度、耐熱性の全ての特性を満たすようなポジ型感光性樹脂組成物及びその製造方法はこれまで知られていない。

[0009] 本発明は、上記のような事情に基づいてなされたものであり、その目的は、黒色化した隔壁材において、高感度で、現像性、解像度、耐熱性の特性を満足させられるポジ型感光性樹脂組成物及びその製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、チタンブラックと、アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤と、溶解度パラメーター（ＳＰ値）が１０．５以上の溶媒と、バインダー樹脂と、キノンジアジド化合物とを含有するポジ型感光性樹脂組成物が、黒色化した隔壁材において、高感度で、現像性、解像度、耐熱性の特性を満足させられることを見出した。

[0011] すなわち、本発明は次の態様を含む。

［１］（Ａ）チタンブラック、

（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、

（Ｃ）溶解度パラメーターが１０．５以上の溶媒、

（Ｄ）バインダー樹脂、及び

（Ｅ）キノンジアジド化合物

を含むポジ型感光性樹脂組成物。

[0012] ［２］溶媒（Ｃ）がγ－ブチロラクトン又はｎ－メチル－２－ピロリドンである、［１］に記載の組成物。

[0013] ［３］チタンブラック（Ａ）１００質量部を基準として、分散剤（Ｂ）が１～４０質量部、溶媒（Ｃ）が２５０～６００質量部である、［１］又は［２］に記載の組成物。

[0014] ［４］バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部を基準として、チタンブラック

（Ａ）が３～３０質量部、キノンジアジド化合物（Ｅ）が３～２０質量部である、［１］～［３］のいずれかに記載の組成物。

[0015] ［５］バインダー樹脂（Ｄ）が、

（ｄ１）アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体、

（ｄ２）エポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂、及び

（ｄ３）ポリアルケニルフェノール樹脂

からなる群から選ばれた少なくとも１種を含む、［１］～［４］のいずれかに記載の組成物。

[0016] ［６］（Ａ）チタンブラック、

（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、及び

（Ｃ）溶解度パラメーターが１０．５以上の溶媒

を含むチタンブラック分散液。

[0017] ［７］（１）（Ａ）チタンブラック、（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、及び（Ｃ）溶解度パラメーターが１０．５以上の溶媒を混合して、チタンブラック分散液を調製する工程、並びに

（２）前記チタンブラック分散液、（Ｄ）バインダー樹脂及び（Ｅ）キノンジアジド化合物を混合する工程

をこの順に含むポジ型感光性樹脂組成物の製造方法。

[0018] ［８］［１］～［５］のいずれかに記載の組成物の硬化物。

[0019] ［９］（ｉ）［１］～［５］のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物を基材に塗布する塗布工程、

（ｉｉ）塗布されたポジ型感光性樹脂組成物中の溶媒を除去する乾燥工程、

（ｉｉｉ）放射線をフォトマスク越しに照射する露光工程、

（ｉＶ）アルカリ現像によりパターン形成する現像工程、及び

（Ｖ）１００～３５０℃の温度で加熱する加熱処理工程

を含む放射線リソグラフィー構造物の製造方法。

[0020] ［１０］［１］～［５］のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物からなる有機ＥＬ素子の隔壁。

[0021] ［１１］［１］～［５］のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物からなる有機ＥＬ素子の絶縁膜。

[0022] ［１２］［１］～［５］のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物を含む有機ＥＬ素子。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、黒色化した隔壁材において、高感度で、現像性、解像度、耐熱性の特性を満足させられるポジ型感光性樹脂組成物を提供できる。

発明を実施するための形態

[0024] 以下に本発明について詳細に説明する。

[0025] 本発明のチタンブラック分散液は、（Ａ）チタンブラック、（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、及び（Ｃ）溶解度パラメータが１０．５以上の溶媒を含む。

[0026] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、（Ａ）チタンブラック、（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、（Ｃ）溶解度パラメータが１０．５以上の溶媒、（Ｄ）バインダー樹脂、及び（Ｅ）キノンジアジド化合物を含む。

[0027] （Ａ）チタンブラック

本発明に使用するチタンブラックとしては、二酸化チタンと金属チタンの混合体を還元雰囲気で加熱し還元する方法（特開昭４９－５４３２号公報）、四塩化チタンの高温加水分解で得られた超微細二酸化チタンを水素を含む還元雰囲気中で還元する方法（特開昭５７－２０５３２２号公報）、二酸化チタン又は水酸化チタンをアンモニア存在下で高温還元する方法（特開昭６０－６５０６９号公報、特開昭６１－２０１６１０号公報）、二酸化チタン又は水酸化チタンにバナジウム化合物を付着させ、アンモニア存在下で高温

還元する方法（特開昭６１－２０１６１０号公報）等で製造されたものを使用できるがこれらに限定されるものではない。チタンブラックの市販品の例としては、三菱マテリアル株式会社製のチタンブラック１０Ｓ、１２Ｓ、１３Ｒ、１３Ｍ、１３Ｍ－Ｃ、１３－ＭＴ、１６Ｍ、ＵＦ－８、赤穂化成株式会社製のＴｉｌａｃｋ　Ｄなどが挙げられる。これらのチタンブラックは１種を用いてもよいし、２種以上を組み合わせてもよい。

[0028] チタンブラック（Ａ）は、バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部を基準として、３～３０質量部が好ましく、より好ましくは５～２０質量部であり、さらに好ましくは８～１５質量部である。チタンブラック（Ａ）の含有量がバインダー樹脂（Ｄ）１００質量部を基準として３～３０質量部であれば、目的のＯＤ値（光学濃度）が得られる。

[0029] 分散液中のチタンブラック（Ａ）の平均粒子径Ｄ５０（体積基準）は、５～１００ｎｍが好ましい。平均粒子径Ｄ５０が５～１００ｎｍであれば、高い遮光性が得られる。平均粒子径Ｄ５０は、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置Ｍｉｃｒｏｔｒａｃ　ｗａｖｅ（日機装株式会社）を用いて測定できる。

[0030] （Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤

本発明のチタンブラックの分散に使用するアミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤は、公知のものが使用できる。例えば、商品名ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１１０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１１１（ビックケミー・ジャパン株式会社製）等、商品名ディスパロンＰＷ－３６、ディスパロンＤＡ－３７５（楠本化成株式会社製）等のリン酸エステル類、ポリリン酸エステル類、リン酸ポリエステル類、ポリエーテルリン酸エステル類等のリン酸系分散剤、商品名フローレンＧ－７００、フローレンＧ－９００、フローレンＧＷ－１５００（共栄社化学株式会社製）等のカルボキシル基含有ポリマー系分散剤、商品名アジスパーＰＮ４１１、アジスパーＰＡ１１１（味の素ファインテクノ株式会社製）等の高級脂肪酸エステル系分

散剤が挙げられる。中でも骨格にグラフト鎖を有しない分散剤、例えば商品名ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１１０、ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ１１１（ビックケミー・ジャパン株式会社製）等が好ましく用いられる。

[0031] 分散剤の酸価は、２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、好ましくは３０～１８０ｍｇＫＯＨ／ｇ、より好ましくは４０～１５０ｍｇＫＯＨ／ｇである。分散剤のアミン価は、５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、好ましくは４ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、より好ましくは３ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、最も好ましくは０ｍｇＫＯＨ／ｇである。酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇ、アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下であれば、チタンブラックと適度な結合を有し良好な分散液が得られやすい。これらの分散剤は、１種を用いてもよいし、２種以上を組み合わせてもよい。

[0032] 本発明の効果を損なわない程度に、塩構造の分散剤、エステル又はエーテル構造を有する分散剤、顔料親和性基を有する分散剤等を併用することができる。バインダー樹脂との相溶性、保存安定性、各種物性又は特性の向上を目的に水酸基、カルボキシル基、アミノ基、スルホ基等の官能基を有する樹脂成分を併用することができる。

[0033] 分散剤（Ｂ）はチタンブラック（Ａ）１００質量部に対して１～４０質量部含むことが好ましく、より好ましくは２～３０質量部、さらに好ましくは３～２０質量部である。分散剤が（Ａ）チタンブラック１００質量部に対して１～４０質量部であれば、粒子を良好に分散することができる。

[0034] アミン価とは、試料１ｇ中に含まれる全塩基性窒素を中和するのに要する過塩素酸と当量の水酸化カリウムのｍｇ数をいい、その測定方法は次のとおりである。試料をｏ－ニトロトルエン及び酢酸の混合溶剤に溶かし、ガラス電極と比較電極を用いて０．１ｍｏｌ／Ｌ過塩素酸酢酸溶液で滴定する。電位差計又はｐＨ計の読みと、これに対応する０．１ｍｏｌ／Ｌ過塩素酸酢酸溶液の滴定量との関係を作図し、滴定曲線に得られた変曲点を終点とする。消費した０．１ｍｏｌ／Ｌ過塩素酸酢酸溶液の量によって全アミン価を算出する。

[0035] 酸価とは、試料１ｇ中に含有する遊離脂肪酸、樹脂酸などを中和するのに必要とする水酸化カリウムのｍｇ数をいい、その測定方法には中和滴定法と電位差滴定法とがある。中和滴定法の場合は、試料を溶剤に溶かし、指示薬としてフェノールフタレインを加え、水酸化カリウムエタノール溶液で滴定して酸価を求める。

[0036] （Ｃ）溶解度パラメータ（ＳＰ値）が１０．５以上の溶媒

本発明のチタンブラックの分散溶媒としてはＳＰ値が１０．５～１５．０であり、好ましくは１０．５～１３．０である。水酸基を含まないことがより好ましい。ＳＰ値が１０．５以上の溶媒として具体的には、γ－ブチロラクトン（１２．６）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（１１．３）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（１２．１）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（１０．８）等が挙げられるが、中でもＮ－メチル－２－ピロリドン又はγ－ブチロラクトンがより好ましく、γ－ブチロラクトンが更に好ましい。ＳＰ値が１０．５以上である溶媒を使用することで、チタンブラック（Ａ）を均一に分散させることができる。これらの溶媒は、１種を用いてもよいし、２種以上を組み合わせてもよい。

[0037] 溶媒（Ｃ）はチタンブラック（Ａ）１００質量部に対して２５０～６００質量部含むことが好ましく、より好ましくは３００～５００質量部、さらに好ましくは３５０～４５０質量部である。溶媒がチタンブラック（Ａ）１００質量部に対して２５０～６００質量部であれば、適度な流動性が得られ分散状態が良好となり易い。

[0038] 溶解度パラメータは、その物質の凝集エネルギー密度の平方根により定義され、試料混合時の熱力学的性質を予測する尺度として使用できる。化学便覧応用編（改訂３版，丸善，１９８０年）又は第４版実験化学講座（丸善，１９９０年，ｐ．１８６）などに記載された数値を用いることが可能である。

[0039] （Ｄ）バインダー樹脂

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において使用するバインダー樹脂（Ｄ）

としては、特に限定されないが、アルカリ可溶性基を有しアルカリ可溶性であることが好ましい。

[0040] バインダー樹脂が有するアルカリ可溶性基としては、特に限定されないが、カルボキシル基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、スルホ基、リン酸基、酸無水物基等が挙げられ、２種以上のアルカリ可溶性基を併せ持つ樹脂を使用してもよい。なお、本発明においてアルカリ可溶性とは、アルカリ溶液、例えば、２．３８質量％の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液に溶解可能であることを意味する。

[0041] バインダー樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂、アミド樹脂、フェノール樹脂、ポリアミック酸樹脂、それらの樹脂にアルカリ可溶性基が付加したもの等が挙げられる。これらは単独で、又は２種類以上の樹脂を組み合わせて用いることができる。

[0042] フェノール性水酸基を有するバインダー樹脂としては、例えば、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、トリフェニルメタン型フェノール樹脂、フェノールアラルキル樹脂、ビフェニルアラルキルフェノール樹脂、フェノール－ジシクロペンタジエン共重合体樹脂等の公知のフェノール樹脂が挙げられる。

[0043] 本発明ではバインダー樹脂（Ｄ）として以下の（ｄ１）～（ｄ３）成分から選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。

[0044] （ｄ１）アルカリ可溶性基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体のアルカリ可溶性共重合体

アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、アルコール性水酸基、フェノール性水酸基、スルホ基、リン酸基、酸無水物基等を挙げることができる。アルカリ可溶性基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体の共重合体からなるアルカリ可溶性樹脂は、例えば、アルカリ可溶性基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体を、重合開始剤及びＲＡＦＴ剤（Ｒｅｖｅｒｓｉｂｌｅ　Ａｄｄｉｔｉｏｎ　Ｆｒａｇｍｅｎｔａｔｉｏｎ　Ｔｒａｎｓｆｅｒ；可逆的付加開裂型連鎖移動剤）等でラジカル重合させることによ

り製造することができる。アルカリ可溶性基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体のアルカリ可溶性共重合体は、ラジカル重合にて共重合体を合成した後に、アルカリ可溶性基を付加したものであってもよい。

[0045] 重合性単量体が有する重合性官能基としては、ラジカル重合性官能基を挙げることができる。具体的には、CH_2＝ＣＨ－、CH_2＝Ｃ（CH_3）－、CH_2＝ＣＨＣＯ－、CH_2＝Ｃ（CH_3）ＣＯ－、－ＯＣ－ＣＨ＝ＣＨ－ＣＯ－などを例示できる。アルカリ可溶性基を有する重合性単量体としては、例えば、４－ヒドロキシスチレン、（メタ）アクリル酸、α－ブロモ（メタ）アクリル酸、α－クロル（メタ）アクリル酸、β－フリル（メタ）アクリル酸、β－スチリル（メタ）アクリル酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノイソプロピル、無水マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、α－シアノケイ皮酸、イタコン酸、クロトン酸、プロピオール酸、４－ヒドロキシフェニルメタクリレート、３，５－ジメチル－４－ヒドロキシベンジルアクリルアミド、４－ヒドロキシフェニルアクリルアミド、４－ヒドロキシフェニルマレイミド、３－マレイミドプロピオン酸、４－マレイミド酪酸、６－マレイミドヘキサン酸等が挙げられる。

[0046] その他の重合性単量体としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレン、ｐ－メチルスチレン、ｐ－エチルスチレン等の重合可能なスチレン誘導体、アクリルアミド、アクリロニトリル、ビニル－ｎ－ブチルエーテル等のビニルアルコールのエーテル類、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリルエステル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルエステル、（メタ）アクリル酸グリシジルエステル等の（メタ）アクリル酸エステル、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、マレイン酸無水物、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のＮ－置換マレイミドが挙げられる。ここで、「（メタ）アクリル」は「アクリル」及び「メタクリル」を示す。

[0047] アルカリ可溶性基を有する重合性単量体として４－ヒドロキシフェニルメタクリレートを用い、その他の重合性単量体としてフェニルマレイミド及びシクロヘキシルマレイミドからなる群から選択される少なくとも１種を用いることが特に好ましい。これらの重合性単量体をラジカル重合させた樹脂を用いることにより、形状維持性、現像性を向上させるとともにアウトガスの低減にも寄与することができる。

[0048] アルカリ可溶性基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体のアルカリ可溶性共重合体をラジカル重合によって製造する際の重合開始剤としては、次のものに限定されないが、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、ジメチル２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオネート）、４，４’－アゾビス（４－シアノバレリアン酸）、２，２’－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）（ＡＶＮ）などのアゾ重合開始剤、ジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の１０時間半減期温度が１００～１７０℃の過酸化物重合開始剤、或いは過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、１，１’－ジ（ｔ－ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、ｔ－ブチルペルオキシピバレートなどの過酸化物重合開始剤を用いることができる。重合開始剤の使用量は、重合性単量体の混合物１００質量部に対して、一般に０．０１質量部以上、０．０５質量部以上又は０．５質量部以上、４０質量部以下、２０質量部以下又は１５質量部以下であることが好ましい。

[0049] ＲＡＦＴ剤としては、次のものに限定されないが、ジチオエステル、ジチオカルバメート、トリチオカルボネート、キサンテートなどのチオカルボニルチオ化合物を使用することができる。ＲＡＦＴ剤は、重合性単量体の総量１００質量部に対して、０．００５～２０質量部の範囲で使用することができ、０．０１～１０質量部の範囲で使用することが好ましい。

[0050] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物のバインダー樹脂（Ｄ）として、４－ヒドロキシフェニルメタクリレートとフェニルマレイミドとシクロヘキシルマレイミドのラジカル共重合体、又は４－ヒドロキシフェニルメタクリレートとシクロヘキシルマレイミドのラジカル共重合体を用いる場合、その数平均分子量は１０００～３００００の範囲であることが好ましく、３０００～２００００の範囲であることがより好ましく、１００００～１５０００であることが更に好ましい。分子量が１０００以上の場合は、アルカリ溶解性が適度であるため感光性材料の樹脂として適しており、分子量が３００００以下の場合は現像性が良好である。

[0051] （ｄ２）エポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂

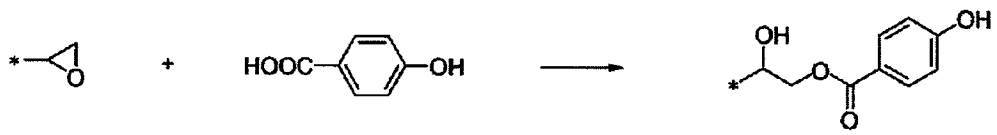
（ｄ２）のアルカリ可溶性樹脂は、例えば、１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有する化合物（以下、「エポキシ化合物」と表記することがある。）のエポキシ基と、ヒドロキシ安息香酸類のカルボキシル基を反応させることで得ることができる。ただし、エポキシ基が残るように反応率を調整する。

[0052] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、前記アルカリ可溶性樹脂がエポキシ基を有することで、加熱時にフェノール性水酸基と反応して架橋し耐薬品性、耐熱性などが向上するという利点があり、フェノール性水酸基を有することでアルカリ水溶液に可溶になるという利点がある。

[0053] 前記エポキシ化合物が有するエポキシ基の１つと、ヒドロキシ安息香酸類のカルボキシル基とが反応し、フェノール性水酸基を有する化合物となる反応の例を次の反応式１に示す。

[0054]

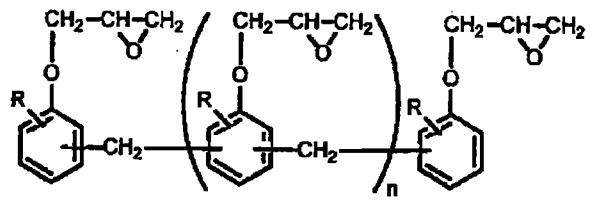
[化1]



反応式１

[0055] １分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有する化合物としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂等を挙げることができる。これらのエポキシ化合物は、１分子中に２個以上のエポキシ基を有していればよく、１種類のみで用いることもできるが、２種以上を組み合わせて用いてもよい。なお、これらの化合物は熱硬化型であるため、当業者の常識として、エポキシ基の有無、官能基の種類、重合度などの違いから一義的に記載することができない。ノボラック型エポキシ樹脂の構造の一例を式（１）に示す。なお、式（１）におけるＲは水素原子又は炭素原子数１～４のアルキル基を表わし、ｎは０～５０の整数を表わす。

[0056] [化2]



（１）

[0057] フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）Ｎ－７７０（ＤＩＣ株式会社製）、ｊＥＲ（登録商標）－１５２

（三菱ケミカル株式会社製）等が挙げられる。

[0058] クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）Ｎ－６９５（ＤＩＣ株式会社製）、ＥＯＣＮ（登録商標）－１０２Ｓ（日本化薬株式会社製）等が挙げられる。

[0059] ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばｊＥＲ（登録商標）８２８、ｊＥＲ（登録商標）１００１（三菱ケミカル株式会社製）、ＹＤ－１２８（商品名、新日鉄住金化学株式会社製）等のビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ｊＥＲ（登録商標）８０６（三菱ケミカル株式会社製）、ＹＤＦ－１７０（商品名、新日鉄住金化学株式会社製）等のビスフェノールＦ型エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0060] ビフェノール型エポキシ樹脂としては、例えばｊＥＲ（登録商標）ＹＸ－４０００、ｊＥＲ（登録商標）ＹＬ－６１２１Ｈ（三菱ケミカル株式会社製）等が挙げられる。

[0061] ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂としては、例えばＮＣ－７０００（商品名、日本化薬株式会社製）、ＥＸＡ－４７５０（商品名、ＤＩＣ株式会社製）等が挙げられる。

[0062] 脂環式エポキシ樹脂としては、例えばＥＨＰＥ（登録商標）－３１５０（ダイセル化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0063] 複素環式エポキシ樹脂としては、例えばＴＥＰＩＣ（登録商標）、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－Ｌ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－Ｈ、ＴＥＰＩＣ（登録商標）－Ｓ（日産化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0064] 「ヒドロキシ安息香酸類」とは、安息香酸の２～６位の少なくとも１つが水酸基で置換された化合物のことをいい、例えばサリチル酸、４－ヒドロキシ安息香酸、２，３－ジヒドロキシ安息香酸、２，４－ジヒドロキシ安息香酸、２，５－ジヒドロキシ安息香酸、２，６－ジヒドロキシ安息香酸、３，４－ジヒドロキシ安息香酸、３，５－ジヒドロキシ安息香酸、２－ヒドロキシ－５－ニトロ安息香酸、３－ヒドロキシ－４－ニトロ安息香酸、４－ヒドロキシ－３－ニトロ安息香酸等が挙げられるが、アルカリ現像性を高める点

でジヒドロキシ安息香酸類が好ましい。これらヒドロキシ安息香酸類は、１種類のみで用いることもできるが、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0065] 前記のエポキシ化合物とヒドロキシ安息香酸類からアルカリ可溶性のフェノール性水酸基を有する化合物を得る方法は、エポキシ化合物のエポキシ基１当量に対して、ヒドロキシ安息香酸類を０．２～０．９当量、より好ましくは０．４～０．８当量、さらに好ましくは０．５～０．７当量使用する。ヒドロキシ安息香酸類が０．２当量以上であれば十分なアルカリ溶解性が発現し、０．９当量以下であれば副反応による分子量増加が抑制できる。

[0066] 反応を促進させるために触媒を使用してもよい。触媒の使用量は、エポキシ化合物とヒドロキシ安息香酸類からなる反応原料混合物１００質量部に対して０．１～１０質量部である。反応温度は６０～１５０℃、反応時間は３～３０時間である。この反応で使用する触媒としては、例えばトリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィン、オクタン酸クロム、オクタン酸ジルコニウム等が挙げられる。

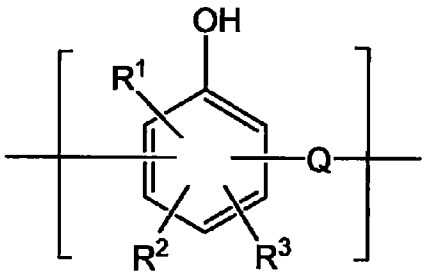
[0067] 前記エポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（ｄ２）の数平均分子量は、５００～８０００の範囲であることが好ましく、１５００～５０００の範囲 であることがより好ましく、２０００～３５００の範囲であることがさらに好ましい。分子量が５００以上であれば、アルカリ水溶液への溶解性が適切なため感光性材料の樹脂として良好であり、分子量が８０００以下であれば、塗布性及び現像性が良好である。

[0068] （ｄ３）ポリアルケニルフェノール樹脂

ポリアルケニルフェノール樹脂は、公知のフェノール樹脂の水酸基をアルケニルエーテル化し、さらにアルケニルエーテル基をクライゼン転位することにより得られる。ポリアルケニルフェノール樹脂は、式（２）の構造を有することが好ましい。このような樹脂を含有することにより、得られる感光性樹脂組成物の現像特性を向上させるとともに、アウトガスの低減にも寄与

することができる。

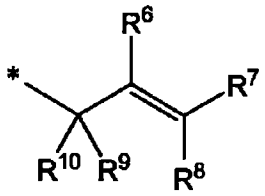
[0069] [化3]



（２）

[0070] 式（２）において、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数１～５のアルキル基、式（３）

[0071] [化4]



（３）

[0072] （式（３）において、Ｒ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[8]、Ｒ[9]及びＲ[10]はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数３～１０のシクロアルキル基又は炭素原子数６～１２のアリール基を表す。式（３）の＊は、芳香環を構成する炭素原子との結合部を表す。）

で表されるアルケニル基、炭素原子数１～２のアルコキシ基又は水酸基を表し、かつＲ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の少なくとも１つは式（３）で表されるアルケニル基である。Ｑは式－ＣＲ[4]Ｒ[5]－で表されるアルキレン基、炭素原子数５～１０のシクロアルキレン基、芳香環を有する二価の有機基、脂環式縮合環を有する二価の有機基又はこれらを組み合わせた二価基であり、Ｒ[4]及びＲ[5]はそ

れぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数２～６のアルケニル基、炭素原子数５～１０のシクロアルキル基又は炭素原子数６～１２のアリール基を表す。式（２）の構造が１分子中に２つ以上存在するときは、それぞれの式（２）の構造は同一でも異なってもよい。

[0073] 式（２）のＲ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]は、水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、式（３）で表されるアルケニル基、炭素原子数１～２のアルコキシ基又は水酸基を表し、かつＲ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]の少なくとも１つは式（３）で表されるアルケニル基である。

[0074] 式（２）のＲ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]において、炭素原子数１～５のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等を挙げることができる。炭素原子数１～２のアルコキシ基の具体例としてはメトキシ基、エトキシ基が挙げられる。

[0075] 式（３）で表されるアルケニル基において、Ｒ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[8]、Ｒ[9]、及びＲ[10]はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数５～１０のシクロアルキル基又は炭素原子数６～１２のアリール基を表すが、炭素原子数１～５のアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等を挙げることができ、炭素原子数５～１０のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができ、炭素原子数６～１２のアリール基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。Ｒ[6]、Ｒ[7]、Ｒ[8]、Ｒ[9]、及びＲ[10]としては、好ましくは、それぞれ独立に、水素原子又は炭素原子数１～５のアルキル基である。好ましい式（３）で表されるアルケニル基としては、反応性の点からアリル基、メタリル基を挙げることができ、より好ましくはアリル基である。そして、Ｒ[1]、Ｒ[2]及びＲ[3]のうち、いずれか１つがアリル基又はメタリル基であり、他の２つが水素原子であることが最

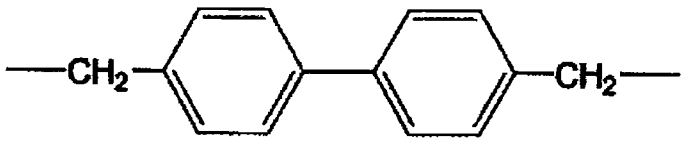
も好ましい。

[0076] 式（２）のＱは式－ＣＲ^{4}Ｒ^{5}－で表されるアルキレン基、炭素原子数５～１０のシクロアルキレン基、芳香環を有する２価の有機基、脂環式縮合環を有する２価の有機基又はこれらを組み合わせた２価基であり、Ｒ^{4}及びＲ^{5}はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数１～５のアルキル基、炭素原子数２～６のアルケニル基、炭素原子数５～１０のシクロアルキル基又は炭素原子数６～１２のアリール基を表す。炭素原子数１～５のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基等を挙げることができる。炭素原子数２～６のアルケニル基の具体例としてはビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等を挙げることができる。炭素原子数５～１０のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロヘプチル基等を挙げることができる。炭素原子数６～１２のアリール基の具体例としては、フェニル基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビフェニル基、ナフチル基等を挙げることできる。Ｒ^{4}及びＲ^{5}は、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数１～３のアルキル基が好ましく、共に水素原子であることが最も好ましい。

[0077] ここで、炭素原子数５～１０のシクロアルキレン基の具体例としては、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、メチルシクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基等を挙げることができる。芳香環を有する２価の有機基の具体例として、フェニレン基、トリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、フルオレニレン基、アントラセニレン基、キシリレン基、４，４’－メチレンジフェニル基、式（４）で表される基等を挙げることができる。

[0078]

[化5]

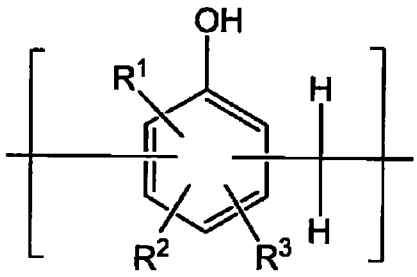


（4）

[0079] 脂環式縮合環を有する２価の有機基の具体例として、ジシクロペンタジエニレン基等を挙げることができる。

[0080] 本発明の感光性樹脂組成物において用いられるバインダー樹脂（Ｄ）にポリアルケニルフェノール樹脂を用いる場合、アルカリ現像性、アウトガスの点から特に好ましいポリアルケニルフェノール樹脂として、式（２）のＱが－ＣＨ$_2$－であるもの、すなわち式（５）で表される構造を有するものが挙げられる。

[0081] [化6]



（5）

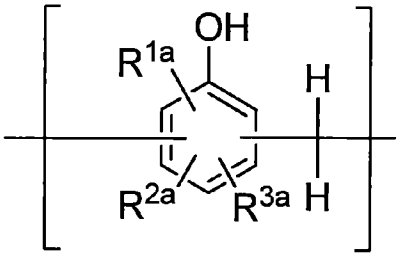
[0082] 式（５）において、Ｒ^1、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は式（２）と同様である。

[0083] 好ましいＲ^1、Ｒ^{2}及びＲ^{3}は、式（２）における好ましいＲ^1、Ｒ^{2}及びＲ^{3}と同様である。

[0084] 式（２）又は式（５）で表される構造単位は、ポリアルケニルフェノール樹脂中５０～１００モル％であることが好ましく、より好ましくは７０～１００モル％であって、さらに好ましくは８５～１００モル％である。式（２

）又は式（５）で表される構造単位がポリアルケニルフェノール樹脂中５０モル％以上であれば、耐熱性が向上するため好ましい。ポリアルケニルフェノール樹脂中のフェノール性水酸基は塩基性化合物の存在下イオン化し、水に溶解できるようになるため、アルカリ現像性の観点から、フェノール性水酸基が一定量以上あることが必要である。そのため、式（５）の構造を含むポリアルケニルフェノール樹脂は、式（５）で表される構造単位及び式（６）で表される構造単位を有するポリアルケニルフェノール樹脂であることが特に好ましい。

[0085] [化7]



（６）

[0086] 式（６）において、R^{1a}、R^{2a}及びR^{3a}はそれぞれ独立に水素原子、又は炭素原子数１～５のアルキル基を表す。

[0087] 式（５）で表される構造単位及び式（６）で表される構造単位を有するポリアルケニルフェノール樹脂において、式（５）で表される構造単位の数をｘとし、式（６）で表される構造単位の数をｙとすると、０．５≦ｘ／（ｘ＋ｙ）＜１であり、０＜ｙ／（ｘ＋ｙ）≦０．５であり、（ｘ＋ｙ）は２～３０００が好ましく、より好ましくは２～２０００であり、さらに好ましくは２～１０００である。

[0088] バインダー樹脂（Ｄ）としてポリアルケニルフェノール樹脂を使用する場合の好ましい数平均分子量は５００～５０００であり、より好ましくは８００～３０００であり、さらに好ましくは１０００～１５００である。数平均分子量が５００以上であればアルカリ現像速度が適切で、露光部と未露光部との溶解速度差が十分なため解像度が良好であり、５０００以下であればア

ルカリ現像性が良好である。

[0089] バインダー樹脂は、１種類の樹脂を単独で用いてもよいし、２種類以上の樹脂を併用してもよい。中でも樹脂成分（ｄ１）～（ｄ３）から選ばれる少なくとも１種を含むことが好ましく、少なくとも（ｄ１）及び（ｄ２）を含むことがより好ましい。バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部に対する（ｄ１）～（ｄ３）から選ばれる１種又は複数種の合計の成分量は１～１００質量部が好ましく、より好ましくは１０～１００質量部であり、さらに好ましくは３０～１００質量部である。バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部に対する（ｄ１）～（ｄ３）から選ばれる１種又は複数種の合計の成分量が１～１００質量部であれば、樹脂組成物の耐熱性が良好である。

[0090] バインダー樹脂（Ｄ）は例えば樹脂成分（ｄ１）と（ｄ２）を併用するなど、任意の組み合わせが可能であり、（ｄ１）～（ｄ３）成分を複数併用することも可能である。

[0091] 例えば、アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体（ｄ１）と、エポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（ｄ２）と、ポリアルケニルフェノール樹脂（ｄ３）の３種類を併用してもよい。３種類を併用する場合、バインダー樹脂（Ｄ）中のアルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体（ｄ１）の割合は５～６０質量％、エポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（ｄ２）の割合は３５～９０質量％、ポリアルケニルフェノール樹脂（ｄ３）の割合は５～６０質量％であることが好ましい。

[0092] なお、アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体（ｄ１）がエポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（ｄ２）にも該当する場合は、アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体（ｄ１）として扱うものとする。アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体（ｄ１）がポリアルケニルフェノール樹脂（ｄ３）にも該当する場合は、アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体（ｄ１）として扱うものとする。すなわち、エポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹

脂（ｄ２）及びポリアルケニルフェノール樹脂（ｄ３）は、アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体（ｄ１）に該当するものを除くものとする。

[0093] （Ｅ）キノンジアジド化合物

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、感放射線化合物としてキノンジアジド化合物を含有する。キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合、スルホンアミド結合、又はエステル結合及びスルホンアミド結合したもの等が挙げられる。露光部と未露光部のコントラストの観点から、これらポリヒドロキシ化合物又はポリアミノ化合物の官能基全体の２０～１００モル％がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。このようなキノンジアジド化合物を用いることで、一般的な紫外線である水銀灯のｉ線（３６５ｎｍ）、ｈ線（４０５ｎｍ）、ｇ線（４３６ｎｍ）に感光するポジ型の感光性樹脂組成物を得ることができる。

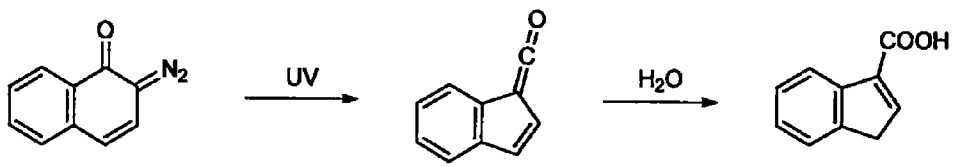
[0094] ポリヒドロキシ化合物としては、Ｂｉｓ－Ｚ、ＢｉｓＰ－ＥＺ、ＴｅｋＰ－４ＨＢＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＨＡＰ、ＴｒｉｓＰ－ＰＡ、ＴｒｉｓＰ－ＳＡ、ＴｒｉｓＯＣＲ－ＰＡ、ＢｉｓＯＣＨＰ－Ｚ、ＢｉｓＰ－ＭＺ、ＢｉｓＰ－ＰＺ、ＢｉｓＰ－ＩＰＺ、ＢｉｓＯＣＰ－ＩＰＺ、ＢｉｓＰ－ＣＰ、ＢｉｓＲＳ－２Ｐ、ＢｉｓＲＳ－３Ｐ、ＢｉｓＰ－ＯＣＨＰ、メチレントリス－ＦＲ－ＣＲ、ＢｉｓＲＳ－２６Ｘ、ＤＭＬ－ＭＢＰＣ、ＤＭＬ－ＭＢＯＣ、ＤＭＬ－ＯＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣＨＰ、ＤＭＬ－ＰＣ、ＤＭＬ－ＰＴＢＰ、ＤＭＬ－３４Ｘ、ＤＭＬ－ＥＰ、ＤＭＬ－ＰＯＰ、ジメチロール－ＢｉｓＯＣ－Ｐ、ＤＭＬ－ＰＦＰ、ＤＭＬ－ＰＳＢＰ、ＤＭＬ－ＭＴｒｉｓＰＣ、ＴｒｉＭＬ－Ｐ、ＴｒｉＭＬ－３５ＸＬ、ＴＭＬ－ＢＰ、ＴＭＬ－ＨＱ、ＴＭＬ－ｐｐ－ＢＰＦ、ＴＭＬ－ＢＰＡ、ＴＭＯＭ－ＢＰ、ＨＭＬ－ＴＰＰＨＢＡ、ＨＭＬ－ＴＰＨＡＰ（以上、商品名、本州化学工業株式会社製）、ＢＩ

Ｒ－ＯＣ、ＢＩＰ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＣ、ＢＩＲ－ＰＴＢＰ、ＢＩＲ－ＰＣＨＰ、ＢＩＰ－ＢＩＯＣ－Ｆ、４ＰＣ、ＢＩＲ－ＢＩＰＣ－Ｆ、ＴＥＰ－ＢＩＰ－Ａ、４６ＤＭＯＣ、４６ＤＭＯＥＰ、ＴＭ－ＢＩＰ－Ａ（以上、商品名、旭有機材工業株式会社製）、２，６－ジメトキシメチル－４－ｔ－ブチルフェノール、２，６－ジメトキシメチル－ｐ－クレゾール、２，６－ジアセトキシメチル－ｐ－クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＥ、メチレンビスフェノール、ＢｉｓＰ－ＡＰ（商品名、本州化学工業株式会社製）等が挙げられるが、これらに限定されない。

[0095] キノンジアジド化合物の具体例としては、上記ポリヒドロキシ化合物の１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸エステル又は１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステルが挙げられる。

[0096] キノンジアジド化合物は紫外光等が露光されると下記反応式２に示された反応を経てカルボキシル基を生成する。カルボキシル基が生成することにより、露光された部分（皮膜）がアルカリ溶液に対して溶解できるようになり、アルカリ現像性が発現する。

[0097] [化8]



反応式２

[0098] 本発明における感光性樹脂組成物中のキノンジアジド化合物の含有量は、使用するキノンジアジド化合物により異なるが、バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部を基準として、３～２０質量部が好ましく、より好ましくは５～１５質量部質量部、さらに好ましくは７～１０質量部である。バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部を基準として、３質量部以上であるとアルカリ現像性が

良好である。２０質量部以下であれば３００℃以上での加熱減少率が大きくなりにくい。

[0099] （Ｆ）任意成分

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、任意成分として、熱硬化剤、界面活性剤、（Ａ）以外の着色剤、（Ｃ）以外の溶媒等を添加することができる。なお、任意成分（Ｆ）は（Ａ）～（Ｅ）のいずれにも当てはまらないものと定義する。

[0100] （Ｆ１）熱硬化剤

熱硬化剤としては、熱ラジカル発生剤を使用することができる。好ましい熱ラジカル発生剤としては、有機過酸化物を挙げることができ、具体的にはジクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ジ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルクミルパーオキサイド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、１，１，３，３－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の１０時間半減期温度が１００～１７０℃の有機過酸化物等を挙げることができる。

[0101] 熱硬化剤の含有量は、バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部に対して５質量部以下が好ましく、より好ましくは４質量部以下であり、さらに好ましくは３質量部以下である。

[0102] （Ｆ２）界面活性剤

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

[0103] このような界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル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ニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアリールエーテル類；ポリオキシエチレンジラウレート、ポリオキシエチレンジステアレート等のポリオキシエチレンジアル

キルエステル類等のノニオン系界面活性剤；メガファック（登録商標）Ｆ－２５１、同Ｆ－２８１、同Ｆ－４３０、同Ｆ－４４４、同Ｒ－４０、同Ｆ－５５３、同Ｆ－５５４、同Ｆ－５５５、同Ｆ－５５６、同Ｆ－５５７、同Ｆ－５５８（以上、商品名、ＤＩＣ株式会社製）、サーフロン（登録商標）Ｓ－２４２、同Ｓ－２４３、同Ｓ－３８５、同Ｓ－３８６、同Ｓ－４２０、同Ｓ－６１１（以上、商品名、ＡＣＧセイミケミカル株式会社製）等のフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーＫＰ３２３、ＫＰ３２６、ＫＰ３４１（以上、商品名、信越化学工業株式会社製）等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上用いることもできる。

[0104] このような界面活性剤は、バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部を基準として、２質量部以下、より好ましくは１質量部以下、さらに好ましくは０．５質量部以下の量で配合される。

[0105] （Ｆ３）その他の着色剤

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、さらに任意成分として、チタンブラック（Ａ）以外の着色剤を含有することができる。このような着色剤は、染料、有機顔料、無機顔料が挙げられるが、目的に合わせて用いることができる。ただし、チタンブラック（Ａ）以外の着色剤の含有量は本発明の効果を損なわない範囲とする。

[0106] 染料の具体例としてはアゾ染料、ベンゾキノン染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、シアニン染料、スクアリリウム染料、クロコニウム染料、メロシアニン染料、スチルベン染料、ジフェニルメタン染料、トリフェニルメタン染料、フルオラン染料、スピロピラン染料、フタロシアニン染料、インジゴ染料、フルギド染料、ニッケル錯体染料、及びアズレン染料等が挙げられる。

[0107] 顔料としてはカーボンブラック、カーボンナノチューブ、アセチレンブラック、黒鉛、鉄黒、アニリンブラック等の黒色顔料又はＣ．Ｉ．ピグメントイエロー２０、２４、８６、９３、１０９、１１０、１１７、１２５、１３７、１３８、１４７、１４８、１５３、１５４、１６６、Ｃ．Ｉ．ピグメン

トオレンジ３６、４３、５１、５５、５９、６１、Ｃ．Ｉ．ピグメントレッド９、９７、１２２、１２３、１４９、１６８、１７７、１８０、１９２、２１５、２１６、２１７、２２０、２２３、２２４、２２６、２２７、２２８、２４０、Ｃ．Ｉ．ピグメントバイオレット１９、２３、２９、３０、３７、４０、５０、Ｃ．Ｉ．ピグメントブルー１５、１５：１、１５：４、２２、６０、６４、Ｃ．Ｉ．ピグメントグリーン７、Ｃ．Ｉ．ピグメントブラウン２３、２５、２６等を挙げることができる。

[0108] （Ｆ４）その他の溶媒

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、溶媒に溶解されて溶液状態で用いられる。本発明のポジ型感光性樹脂組成物は溶媒量によって種々の塗布方法に適した粘度に調整可能である。使用目的により、適宜の固形分濃度を採用することができるが、例えば、固形分濃度１～６０質量％、好ましくは３～５０％、さらに好ましくは５～４０％とすることができる。溶解度パラメーター（ＳＰ値）が１０．５以上の溶媒（Ｃ）の他に、溶媒全体の５質量％以下で、その他の溶媒を加えることも可能である。

[0109] その他の溶媒としては、例えば、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル等のグリコールエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル等のジエチレングリコール類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、４－ヒドロキシ－４－メチル－２－ペンタノン等のケトン類、２－ヒドロキシプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸メチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、

２－ヒドロキシ－２－メチルブタン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、３－エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル等のエステル類が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、２種以上を組み合わせても構わない。

[0110] ［チタンブラック分散液の製造方法］

本発明のチタンブラック分散液は、（Ａ）チタンブラック、（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、及び（Ｃ）溶解度パラメータが１０．５以上の溶媒を必須成分として混合することで製造できる。

[0111] チタンブラックを解砕・分散する際の分散機としては特に限定されるものではなく、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、ロッキングミルなどのボール型、ニーダー、パドルミキサー、プラネタリミキサー、ヘンシェルミキサーなどのブレード型、３本ロールミキサーなどのロール型、その他として擂潰（ライカイ）機、コロイドミル、超音波、ホモジナイザー、自転・公転ミキサーなどが挙げられる。この中でも、安定して短時間で微分散が可能なボール型が好ましい。このボール型に使用するボールの材質としては、ガラス、窒化珪素、アルミナ、ジルコン、ジルコニア、スチールなどが挙げられる。ビーズ径としては、直径０．０３～２５ｍｍの一般的な形状のものが使用出来るが、微細化の観点からは直径５ｍｍ以下の小径が好ましい。

[0112] 分散液を調製する際の添加順序は特に限定されるものではないが、良好な分散液を得るためには以下の順番が望ましい。

[0113] まず、溶媒（Ｃ）と分散剤（Ｂ）を均一に分散させる。溶媒と分散剤を予め均一に分散させない場合には、部分的に分散剤濃度の高いエリアが生じ粒子の凝集など不具合となり易い。次いで必要量のチタンブラック（Ａ）を先に調製した溶液に入れて、最後にビーズを入れる。チタンブラックに凝集が見られる場合には、予備的な分散を行ってもよい。樹脂との相溶性、チタン

ブラックの再凝集抑制を目的にバインダー樹脂又はその他の樹脂成分を用いてもよい。

[0114] ［ポジ型感光性樹脂組成物の製造方法］

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、まず、チタンブラック（Ａ）、分散剤（Ｂ）及び溶媒（Ｃ）を混合してチタンブラック分散液を作製した後、バインダー樹脂（Ｄ）、キノンジアジド化合物（Ｅ）、及び任意成分（Ｆ）を更に混合して製造することが好ましい。チタンブラック分散液を調製する方法は前述の通りである。

[0115] チタンブラック分散液とバインダー樹脂、キノンジアジド化合物、及び任意成分を混合する際の順序に特に制限は無いが、例えば、バインダー樹脂を溶媒（Ｃ）又は（Ｃ）以外の溶媒に溶解し、この溶液に、キノンジアジド化合物、チタンブラック分散液、必要に応じて熱硬化剤、界面活性剤等の添加剤を所定の割合で混合することにより、溶液状態のポジ型感光性樹脂組成物を調製することができる。

[0116] チタンブラック分散液とバインダー樹脂、キノンジアジド化合物、及び任意成分を混合する際の撹拌機としては特に限定されるものではなく、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、ロッキングミルなどのボール型、ニーダー、パドルミキサー、プラネタリミキサー、ヘンシェルミキサーなどのブレード型、３本ロールミキサーなどのロール型、その他として擂潰（ライカイ）機、コロイドミル、超音波、ホモジナイザー、自転・公転ミキサー、メカニカルスターラーなどが挙げられる。ラボレベルで用いる場合は、メカニカルスターラーが安定して短時間で混合可能なため好ましい。撹拌時に使用する撹拌翼は、ファン、プロペラ、十字、タービン、トンボ型などから適宜選択できる。チタンブラック分散液又はバインダー樹脂溶液などを混合し、室温で１～１０分間、回転数１０～１０００ｒｐｍで撹拌することによって樹脂組成物を得ることができる。

[0117] 上記のように調製された組成物液は、使用前にろ過することが好ましい。ろ過の手段としては、例えば孔径０．０５～１．０μｍのミリポアフィルタ

一等が挙げられる。

[0118] このように調製された本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、長期間の貯蔵安定性にも優れている。

[0119] ［パターン形成・硬化方法］

本発明のポジ型感光性樹脂組成物を放射線リソグラフィー用に使用する場合、まず、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を基板表面に塗布し、加熱等の手段により溶媒を除去して、塗膜を形成することができる。基板表面へのポジ型感光性樹脂組成物の塗布方法は特に限定されず、例えばスプレー法、ロールコート法、スリット法、回転塗布法等の各種の方法を採用することができる。

[0120] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物を基板表面に塗布した後、通常、加熱（プリベーク）により溶媒を乾燥して塗膜とする。加熱条件は各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、通常７０～１３０℃で、所定時間、例えばホットプレート上なら１～２０分間、オーブン中では３～６０分間加熱処理をすることによって塗膜を得ることができる。

[0121] 次にプリベークされた塗膜に所定パターンのマスクを介して放射線（例えば、可視光線、紫外線、遠紫外線等）等を照射（露光工程）した後、現像液により現像し、不要な部分を除去して所定パターン状塗膜を形成する（現像工程）。ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルをポジ型感光性化合物として使用する場合、好ましい放射線は、２５０～４５０ｎｍの波長を有する紫外線～可視光線である。

[0122] 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、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級

アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン、１，８－ジアザビシクロ［５．４．０］－７－ウンデセン、１，５－ジアザビシクロ［４．３．０］－５－ノナン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を用いることができる。濃度に特に制限は無いが、０．５～５．０質量％が好ましい。上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒、界面活性剤等を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は通常３０～１８０秒間であり、現像の方法は液盛り法、シャワー法、ディッピング法等のいずれでもよい。現像後、流水洗浄を３０～９０秒間行い、不要な部分を除去し、圧縮空気又は圧縮窒素で風乾させることによって、パターンが形成される。その後このパターンを、ホットプレート、オーブン等の加熱装置により、所定温度、例えば１２０～３５０℃で、２０～２００分間加熱処理をすることによって塗膜を得ることができるが、温度を段階的に上げてもよい（加熱処理工程）。

[0123] 本発明は、（Ｉ）前記ポジ型感光性樹脂組成物を基材に塗布する塗布工程、（ＩＩ）塗布されたポジ型感光性樹脂組成物中の溶媒を除去する乾燥工程、（ＩＩＩ）放射線をフォトマスク越しに照射する露光工程、（ＩＶ）アルカリ現像によりパターン形成する現像工程、及び（Ｖ）１００～３５０℃の温度で加熱する加熱処理工程を含む放射線リソグラフィー構造物の製造方法を採用することができる。この方法は、有機ＥＬ素子の隔壁及び絶縁膜の形成に用いることができる。

[0124] 本発明は、前記ポジ型感光性樹脂組成物の硬化物からなる有機ＥＬ素子の隔壁を得ることができる。

[0125] 本発明は、前記ポジ型感光性樹脂組成物の硬化物からなる有機ＥＬ素子の絶縁膜を得ることができる。

[0126] 本発明は、前記ポジ型感光性樹脂組成物の硬化物を含む有機ＥＬ素子を得ることができる。

実施例

[0127] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明

はこの実施例に限定されない。

[0128] （１）バインダー樹脂の合成

［製造例１］アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体（ｄ１）の製造

４－ヒドロキシフェニルメタクリレート（昭和電工株式会社製「ＰＱＭＡ」）７６．８ｇ、Ｎ－フェニルマレイミド（株式会社日本触媒製）１４．４ｇ、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド（株式会社日本触媒製）１４．４ｇ、重合開始剤としてＶ－６０１（和光純薬工業株式会社製）１．８０ｇ、ＲＡＦＴ剤としてＳ－ドデシル－Ｓ′－（α，α′－ジメチル－α″－酢酸）トリチオカルボナート（シグマアルドリッチ製「７２３０１０」）１．９５ｇを、１－メトキシ－２－プロピルアセテート（株式会社ダイセル製）１８０ｇに完全に溶解させた。得られた溶液を、５００ｍＬの３つ口型フラスコ中、窒素ガス雰囲気下で８５℃に加熱した１－メトキシ－２－プロピルアセテート（株式会社ダイセル製）１８０ｇに１時間かけて滴下し、その後８５℃で３時間反応させた。室温まで冷却した反応溶液を１２００ｇのトルエン中に滴下し、重合体を沈殿させた。沈殿した重合体をろ過により回収し、８０℃で７時間真空乾燥し白色の粉体を１０４．４ｇ回収した。これをγ－ブチロラクトンに溶解し、固形分２０質量％の樹脂液を得た（樹脂液１）。得られた反応物の数平均分子量は１４１００、重量平均分子量は２４９００であった。

[0129] ［製造例２］エポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂（ｄ２）の製造

３００ｍＬの３つ口型フラスコに溶媒としてγ－ブチロラクトン（三菱ケミカル株式会社製）６０ｇ、１分子中に少なくとも２個のエポキシ基を有する化合物としてＥＰＩＣＬＯＮ（登録商標）Ｎ－６９５（ＤＩＣ株式会社製クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量２１０）を４２ｇ仕込み、窒素雰囲気下、６０℃で溶解させた。そこへヒドロキシ安息香酸類として３，５－ジヒドロキシ安息香酸（和光純薬工業株式会社製）を１５．５ｇ

（０．１０ｍｏｌ、エポキシ１当量に対して０．５当量）、反応触媒としてトリフェニルホスフィン（北興化学工業株式会社製）を０．２ｇ（０．７６ｍｍｏｌ）追加し、１１０℃で１２時間反応させた。反応溶液を室温に戻し、γ－ブチロラクトンで固形分２０質量％に希釈し、溶液をろ過して２６０ｇ回収した（樹脂液２）。得られた反応物の数平均分子量は２４００、重量平均分子量は５６００であった。

[0130] ［製造例３］ポリアリルフェノール樹脂（ｄ３）の製造

１０００ｍＬの３つ口型フラスコに、炭酸カリウム（日本曹達株式会社製）２０１ｇ（１．４５ｍｏｌ）を純水１００ｇに溶解した溶液、フェノールノボラック樹脂「ショウノール（登録商標）ＢＲＮ－５８３４Ｙ」（アイカＳＤＫフェノール株式会社製）１００．０ｇ、イソプロピルアルコール（和光純薬工業株式会社製）１６ｇを仕込み、反応器を窒素ガス置換し８５℃に加熱した。窒素ガス気流下、酢酸アリル（昭和電工株式会社製）８４ｇ（０．８４ｍｏｌ）、５０％含水５％－Ｐｄ／Ｃ－ＳＴＤタイプ（金属パラジウムを活性炭中に５質量％の含有量で分散され、かつ前記金属パラジウムが分散された活性炭を５０質量％となるよう水を配合して安定化したアリル化反応の触媒、エヌ・イーケムキャット株式会社製）０．４０ｇ（パラジウム：０．１８８ｍｍｏｌ）及びトリフェニルホスフィン（前記パラジウムを含有したアリル化反応触媒の活性化剤、北興化学工業株式会社製）２．４５ｇ（９．４ｍｍｏｌ）を入れ、窒素雰囲気中、１０５℃に昇温して４時間反応させた後、酢酸アリル１４ｇ（０．１４ｍｏｌ）を追添し、^{1}Ｈ－ＮＭＲでアリルエーテル基の生成を確認しながら加熱を１０時間継続した。その後撹拌を停止し、静置することで有機層と水層の二層に分離した。析出している塩が溶解するまで、純水（２００ｇ）を添加した後、トルエン２００ｇを加え、８０℃以上の温度に保持して白色沈殿が析出していないことを確認した後、Ｐｄ／Ｃを濾過（１μｍのメンブレンフィルター（アドバンテック社製ＫＳＴ－１４２－ＪＡを用いて加圧（０．３ＭＰａ））により回収した。この濾滓をトルエン１００ｇで洗浄するとともに、水層を分離した。有機層を水２

００ｇで２度洗浄し、水層が中性であることを確認した。有機層を分離後、減圧下、濃縮し、褐色油状物のフェノールノボラック型のポリアリルエーテル樹脂を得た。

[0131] つづいてフェノールノボラック型のポリアリルエーテル樹脂１２５ｇを、メカニカルスターラーをセットした５００ｍＬのフラスコに入れ、γ－ブチロラクトン（和光純薬工業株式会社製）１３０ｇで希釈した。３００ｒｐｍで攪拌しながら１７０℃まで昇温し、^{1}Ｈ－ＮＭＲでアリルエーテル基の減少を確認しながら３０時間クライゼン転位反応させた。反応後、溶液を室温に戻しγ－ブチロラクトンで固形分２０質量％に希釈し、フェノールノボラック型のポリアリルフェノール樹脂液を得た（樹脂液３）。このポリアリルフェノール樹脂の固形分の水酸基当量は１３２、数平均分子量は１１００、重量平均分子量は９９００であった。

[0132] この樹脂は式（５）で表される構造単位及び式（６）で表される構造単位を有するポリアルケニルフェノール樹脂であり、式（５）において、R^{1}、R^{2}、R^{3}のうち、１個がアリル基で他は水素原子であり、式（６）において、R^{1a}、R^{2a}、R^{3a}が水素原子であり、ｘ／（ｘ＋ｙ）が０．８５であり、ｙ／（ｘ＋ｙ）が０．１５であるものであった。

[0133] なお、重量平均分子量及び数平均分子量に関しては、以下の測定条件で、ポリスチレンの標準物質を使用して作成した検量線を用いて算出した。

装置名：Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＧＰＣ－１０１

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＬＦ－８０４

移動相：テトラヒドロフラン

流速：１．０ｍＬ／ｍｉｎ

検出器：Ｓｈｏｄｅｘ（登録商標）ＲＩ－７１

温度：４０℃

[0134] （２）原料

（Ｄ）バインダー樹脂として、製造例１～３により合成した樹脂液１～３、及びノボラックフェノール樹脂ＢＲＭ－５９５Ｍ（アイカＳＤＫフェノー

ル株式会社製）を、再沈殿法にて低分子量成分を除去し、γ－ブチロラクトンで固形分２０質量％に調製した樹脂液４を使用した。

（Ｄ）バインダー樹脂以外の材料を表１に示す。

[0135] [表1]

表１

	製品名	メーカー名	物性等
(A)チタンブラック	ＵＦ－８	三菱マテリアル(株)	一次粒子径２０ｎｍ
	１２Ｓ	三菱マテリアル(株)	一次粒子径６２ｎｍ
(B)分散剤	ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１１	ビックケミー・ジャパン(株)	アミン価０ｍｇＫＯＨ／ｇ 酸価１２９ｍｇＫＯＨ／ｇ
	ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１０	ビックケミー・ジャパン(株)	アミン価０ｍｇＫＯＨ／ｇ 酸価５３ｍｇＫＯＨ／ｇ
	ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１９１	ビックケミー・ジャパン(株)	アミン価２０ｍｇＫＯＨ／ｇ 酸価３０ｍｇＫＯＨ／ｇ
	ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－２１５５	ビックケミー・ジャパン(株)	アミン価４８ｍｇＫＯＨ／ｇ 酸価０ｍｇＫＯＨ／ｇ
(C)溶剤	γ-ブチロラクトン	三菱化学(株)	ＳＰ値１２．８
	n-メチル-2-ピロリドン	純正化学（株）	ＳＰ値１１．３
	プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	（株）ダイセル	ＳＰ値８．７
	プロピレングリコールモノメチルエーテル	東邦化学（株）	ＳＰ値１０．２
(E)キノンジアジド化合物	ＴＳ－１３０Ａ	東洋合成工業(株)	α，α，α－トリス(４－ヒドロキシフェニル)－１－エチル－４－イソプロピルベンゼンの１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸エステル
(F)任意成分	サーフロンＳ－３８６	ＡＣＧセイミケミカル(株)	パーフルオロアルキル化合物

[0136] （３）チタンブラック分散液の製造

［実施例１］

γ－ブチロラクトン３９ｇと分散剤ＤＩＳＰＥＲＢＹＫ－１１１を１ｇ、１５０ｃｃの総絞りスクリュー式保存容器（ステンレス製）に添加、混合させた。そこへ、一次粒子径が２０ｎｍのチタンブラックＵＦ－８を１０ｇ入れて混合させた後に直径Φ０．３ｍｍの解砕・分散処理用ジルコニアビーズ（商品名ＹＴＺボール、ニッカトー株式会社製）２００ｇを入れて、漏れないように密閉し、これをペイントシェーカー（浅田鉄工株式会社製）にセットして、１０時間分散させた。得られた分散液を孔径０．４５μｍ及び０．２２μｍのミリポアフィルターで濾過し、チタンブラック分散液を得た。得られたチタンブラック分散液を、以下、分散液１という。

[0137] ［実施例２～５、比較例１～５］

表２に記載の配合及び、ジルコニアビーズの直径に従って実施例１と同様の手順でチタンブラック分散液を得た。実施例２～５で得られたチタンブラック分散液を、以下、分散液２～５といい、比較例１～５で得られたチタンブラック分散液を、以下、分散液Ｃ１～Ｃ５という。

[0138] （４）ポジ型感光性樹脂組成物の製造

［実施例６］

製造例１～２にて得られた、樹脂液１を５０質量部、樹脂液２を１２５質量部、キノンジアジド化合物としてＴＳ－１３０Ａを１５質量部、及び実施例１で得られたチタンブラック分散液１を１００質量部、界面活性剤としてサーフロンＳ－３８６の１質量％溶液（γ－ブチロラクトンで希釈）７．５質量部を加え、さらに混合を行った。均一になったことを目視で確認した後、孔径０．２２μｍのミリポアフィルターで濾過し、固形分濃度２４％のポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0139] ［実施例７～１２及び比較例６～８］

表３の配合の通り実施例６と同様の手順でポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0140] （５）評価

実施例１～５及び比較例１～５で製造したチタンブラック分散液について、チタンブラックの平均粒径の評価を行った。ただし、比較例１及び比較例５のチタンブラック分散液は目視で凝集が確認できたため、測定を行わなかった。結果を表２に示す。

[0141] ［チタンブラックの平均粒径］

γ－ブチロラクトン２０ｇを秤量し、そこへ分散液を１滴加え、超音波で１分間混合した後、レーザー回折・散乱式 粒子径分布測定装置Ｎａｎｏｔｒａｃ ｗａｖｅ（Ｅｘ）（日機装株式会社）のセルを満たし、分散後のチタンブラックの平均粒径Ｄ５０を測定した。

[0142] 実施例６～１２及び比較例６～８で製造したポジ型感光性樹脂組成物について、アルカリ現像性、パターン形成性、パターン直線性、遮光性（ＯＤ値）、プリベイク後の外観、表面粗さＲａ、及び耐熱性（重量減少率）の評価を行った。結果を表３に示す。評価方法は下記の通りである。

[0143] ［アルカリ現像性、パターン形成性、パターン直線性］

ガラス基板（大きさ１００ｍｍ×１００ｍｍ×１ｍｍ）に実施例６～１２及び比較例６～８のポジ型感光性樹脂組成物を乾燥膜厚が約１．５μｍになるようにスピンコートし、１２０℃で８０秒溶媒を乾燥した。さらに超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置（商品名マルチライトＭＬ－２５１Ａ／Ｂ、ウシオ電機株式会社製）で石英製のフォトマスク（５μｍ、１０μｍ、２０μｍ、５０μｍ、１００μｍ、２００μｍ、５００μｍのライン＆スペースがパターニングされたもの）を介して１００ｍＪ／ｃｍ^{2}露光した。露光量は紫外線積算光量計（商品名ＵＩＴ－１５０　受光部　ＵＶＤ－Ｓ３６５、ウシオ電機株式会社製）を用いて測定した。露光した塗膜は、スピン現像装置（ＡＤ－１２００、滝沢産業株式会社製）を用い２．３８質量％テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で６０秒間アルカリ現像を行ない、アルカリ現像性の評価を行った。光学顕微鏡（ＶＨ－Ｚ２５０、株式会社キーエンス製）を用いた観察で、アルカリ現像後の残渣がない場合を良好、残

渣があった場合を不良として判定した。

[0144] パターン形成性の評価はアルカリ現像後のパターンの線幅測定により行った。光学顕微鏡（ＶＨ－Ｚ２５０、株式会社キーエンス製）を用い、フォトマスクのライン＆スペースのパターンの線幅がそれぞれ１０μｍである箇所を倍率１０００倍のマイクロスコープで確認することにより行った。アルカリ現像後のパターンのライン＆スペースのパターンの線幅が１：１となっていれば良好、ライン部の線幅が±１０％以内のものを可、それ以外を不良としてパターン形成性の評価を行った。

[0145] パターンの直線性の評価は、パターンが直線状となっているものを良好、波打っているものを可、それ以外を不良とした。

[0146] ［ＯＤ値］

ガラス基板（大きさ１００ｍｍ×１００ｍｍ×１ｍｍ）に実施例６～１２及び比較例６～８のポジ型感光性樹脂組成物を約１．５μｍになるようにスピンコートし、ホットプレート上１２０℃で８０秒加熱し溶媒を乾燥した。その後、窒素ガス雰囲気下２５０℃で６０分硬化させることにより塗膜を得た。硬化後のガラス塗膜を透過濃度計（ＢＭＴ－１、サカタインクスエンジニアリング株式会社製）で測定し、ガラスのみのＯＤ値で補正を行って、塗膜の厚さ１μｍ当たりのＯＤ値に換算した。なお、塗膜の厚みは表面粗さ計（サーフコム１３０Ａ、東京精密株式会社製）を用いて測定した。

[0147] ［プリベイク後の外観］

ガラス基板（大きさ１００ｍｍ×１００ｍｍ×１ｍｍ）に実施例６～１２及び比較例６～８のポジ型感光性樹脂組成物を約１．５μｍになるようにスピンコートし、ホットプレート上１２０℃で８０秒加熱し溶媒を乾燥した。プリベイク後の外観評価は乾燥後の塗膜表面を目視観察し、均一な光沢面になっているものを良好、光沢にムラがあるものを可、光の透過するホールがあるものを不良とした。

[0148] ［表面粗さＲａ］

ガラス基板（大きさ１００ｍｍ×１００ｍｍ×１ｍｍ）に実施例６～１２

及び比較例６～８のポジ型感光性樹脂組成物を乾燥膜厚が約１．５μｍになるようにスピンコートし、１２０℃で８０秒溶媒を乾燥した。さらに超高圧水銀ランプを組み込んだ露光装置（商品名マルチライトＭＬ－２５１Ａ／Ｂ、ウシオ電機株式会社製）で石英製のフォトマスクを介して１００ｍＪ／ｃｍ^{2}露光した。露光量は紫外線積算光量計（商品名ＵＩＴ－１５０　受光部ＵＶＤ－Ｓ３６５、ウシオ電機株式会社製）を用いて測定した。露光した塗膜は、スピン現像装置（ＡＤ－１２００、滝沢産業株式会社製）を用い２．３８％テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液で６０秒間アルカリ現像を行なった。その後、窒素ガス雰囲気下２５０℃で６０分硬化させることによりパターン形成された塗膜を得た。硬化後の塗膜の１０μｍ幅のパターンの表面粗さを表面粗さ計（サーフコム１３０Ａ、東京精密株式会社製）を用いて測定した。

[0149] ［重量減少率］

実施例６～１２及び比較例６～８のポジ型感光性樹脂組成物をアルミカップに入れ、窒素ガス雰囲気下６０℃で３０分乾燥後、窒素ガス雰囲気下２５０℃で６０分間加熱することで硬化した。その硬化物を用いＴＧ／ＤＴＡ７２００（株式会社日立ハイテクサイエンス製）を使用して、窒素ガス気流中、昇温速度１０℃／分の条件下で室温から３００℃まで昇温し、３００℃９０分保持した場合の重量減少率（％）を測定した。

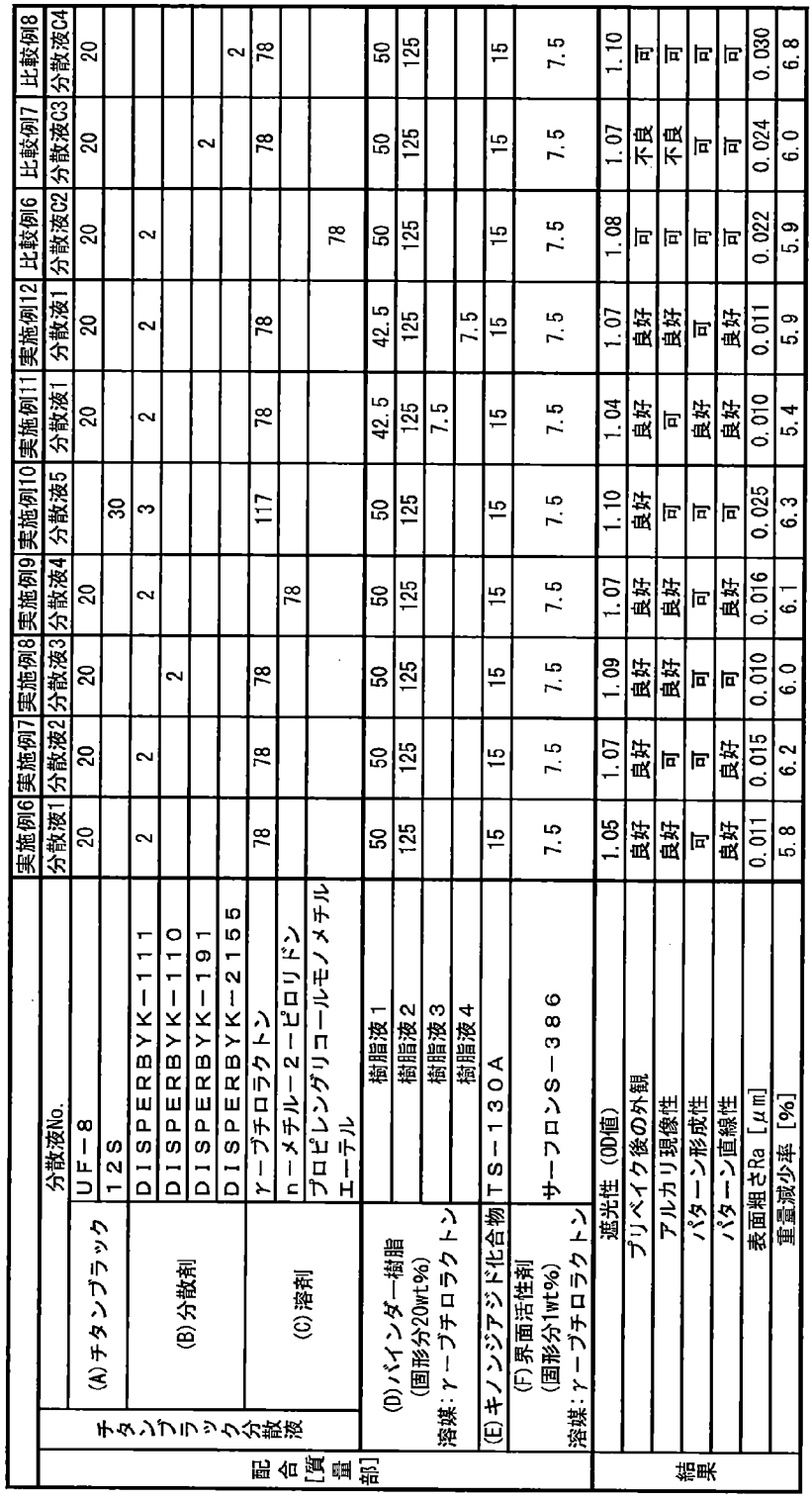
[0150]

[表2]

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
配合[質量部]	(A)チタンブラック	UF-8	10	10	10	10		10	10	10	10	10
		12S					10					
	(B)分散剤	DISPERBYK-111	1	1		1	1	1	1			
		DISPERBYK-110			1							
		DISPERBYK-191								1		
		DISPERBYK-2155									1	
	(C)溶剤	γ-ブチロラクトン	39	39	39		39			39	39	40
		n-メチル-2-ピロリドン				39						
		プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート						39				
		プロピレングリコールモノメチルエーテル							39			
分散方法		ビーズ直径 [mm]	0.3	1	1	1	0.3	1	1	1	0.3	1
結果		平均粒子径 D50 [nm]	90	97	95	98	94	凝集	118	127	116	凝集

[0151]

[表3]



			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例6	比較例7	比較例8
		分散液No.	分散液1	分散液2	分散液3	分散液4	分散液5	分散液1	分散液1	分散液C2	分散液C3	分散液C4
配合[質量部]	チタンブラック分散液	(A)チタンブラック	UF-8	20	20	20	20		20	20	20	20	20
			12S					30					
		(B)分散剤	DISPERBYK-111	2	2		2	3	2	2	2		
			DISPERBYK-110			2							
			DISPERBYK-191								2		
			DISPERBYK-2155										2
		(C)溶剤	γ-ブチロラクトン	78	78	78		117	78	78	78	78	
			n-メチル-2-ピロリドン				78						
			プロピレングリコールモノメチルエーテル							78			
	(D)バインダー樹脂(固形分20wt%)溶媒:γ-ブチロラクトン		樹脂液1	50	50	50	50	50	42.5	42.5	50	50	50
			樹脂液2	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
			樹脂液3					7.5					
			樹脂液4						7.5				
	(E)キノンジアジド化合物		TS-130A	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	(F)界面活性剤(固形分1wt%)溶媒:γ-ブチロラクトン		サーフロンS-386	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
結果			遮光性 (OD値)	1.05	1.07	1.09	1.07	1.10	1.04	1.07	1.08	1.07	1.10
			プリベイク後の外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	可	不良	可
			アルカリ現像性	良好	可	良好	良好	可	可	良好	可	不良	可
			パターン形成性	可	可	可	可	可	良好	可	可	可	可
			パターン直線性	良好	良好	可	良好	可	良好	良好	可	可	可
			表面粗さRa [μm]	0.011	0.015	0.010	0.016	0.025	0.010	0.011	0.022	0.024	0.030
			重量減少率 [%]	5.8	6.2	6.0	6.1	6.3	5.4	5.9	5.9	6.0	6.8

[0152] 表２の実施例１～５より、アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、及び溶解度パラメーター（ＳＰ値）が１

０．５以上の溶媒を用いたチタンブラック分散液は、分散処理後の平均粒子径Ｄ５０が１００ｎｍ以下であり、分散性が良好であった。

[0153] 実施例１～５のチタンブラック分散液を用いたポジ型感光性樹脂組成物である実施例６～１２では、プリベイク後の外観、アルカリ現像性、パターン形成性、パターン直線性、表面粗さＲａ、重量減少率の全ての点がバランス良く優れていることが分かった。

[0154] 一方、アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以上の分散剤、又は溶解度パラメーター（ＳＰ値）が１０．５未満の溶媒を用いた比較例１～４のチタンブラック分散液、及び分散剤を用いなかった比較例５、並びに比較例６～８のポジ型感光性樹脂組成物は、現像性、高解像度が求められる黒色化した隔壁材への適用が難しいことがわかった。

産業上の利用可能性

[0155] 本発明の黒色ポジ型感光性樹脂組成物は、ポジ型放射線リソグラフィーに好適に利用することができる。本発明の黒色ポジ型感光性樹脂組成物から形成された隔壁及び絶縁膜を備えた有機ＥＬ素子は、良好なコントラストを示す表示装置の電子部品として好適に使用される。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）チタンブラック、

（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、

（Ｃ）溶解度パラメーターが１０．５以上の溶媒、

（Ｄ）バインダー樹脂、及び

（Ｅ）キノンジアジド化合物

を含むポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項2] 溶媒（Ｃ）がγ－ブチロラクトン又はｎ－メチル－２－ピロリドンである、請求項１に記載の組成物。

[請求項3] チタンブラック（Ａ）１００質量部を基準として、分散剤（Ｂ）が１～４０質量部、溶媒（Ｃ）が２５０～６００質量部である、請求項１又は２に記載の組成物。

[請求項4] バインダー樹脂（Ｄ）１００質量部を基準として、チタンブラック（Ａ）が３～３０質量部、キノンジアジド化合物（Ｅ）が３～２０質量部である、請求項１～３のいずれか１項に記載の組成物。

[請求項5] バインダー樹脂（Ｄ）が、

（ｄ１）アルカリ可溶性基を有するアルカリ可溶性共重合体、

（ｄ２）エポキシ基とフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂、及び

（ｄ３）ポリアルケニルフェノール樹脂

からなる群から選ばれた少なくとも１種を含む、請求項１～４のいずれか１項に記載の組成物。

[請求項6] （Ａ）チタンブラック、

（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、及び

（Ｃ）溶解度パラメーターが１０．５以上の溶媒

を含むチタンブラック分散液。

[請求項7] （１）（Ａ）チタンブラック、（Ｂ）アミン価が５ｍｇＫＯＨ／ｇ以下、酸価が２０～２００ｍｇＫＯＨ／ｇの分散剤、及び（Ｃ）溶解度パラメーターが１０．５以上の溶媒を混合して、チタンブラック分散液を調製する工程、並びに

（２）前記チタンブラック分散液、（Ｄ）バインダー樹脂及び（Ｅ）キノンジアジド化合物を混合する工程

をこの順に含むポジ型感光性樹脂組成物の製造方法。

[請求項8] 請求項１～５のいずれか１項に記載の組成物の硬化物。

[請求項9] （Ｉ）請求項１～５のいずれか１項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を基材に塗布する塗布工程、

（ＩＩ）塗布されたポジ型感光性樹脂組成物中の溶媒を除去する乾燥工程、

（ＩＩＩ）放射線をフォトマスク越しに照射する露光工程、

（ＩＶ）アルカリ現像によりパターン形成する現像工程、及び

（Ｖ）１００～３５０℃の温度で加熱する加熱処理工程

を含む放射線リソグラフィー構造物の製造方法。

[請求項10] 請求項１～５のいずれか１項に記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物からなる有機ＥＬ素子の隔壁。

[請求項11] 請求項１～５のいずれか１項に記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物からなる有機ＥＬ素子の絶縁膜。

[請求項12] 請求項１～５のいずれか１項に記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物を含む有機ＥＬ素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/035021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/004(2006.01)i, *G03F7/023*(2006.01)i, *H01L51/50*(2006.01)i, *H05B33/10*(2006.01)i, *H05B33/12*(2006.01)i, *H05B33/22*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F7/004, G03F7/023, H01L51/50, H05B33/10, H05B33/12, H05B33/22

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-265338 A (Mitsubishi Pencil Co., Ltd.), 06 October 1998 (06.10.1998), claim 1; paragraphs [0013] to [0027], example 1 (Family: none)	6
A	JP 2013-185131 A (Seiko Epson Corp.), 19 September 2013 (19.09.2013), paragraph [0054] (Family: none)	6
A	JP 2015-98552 A (Kao Corp.), 28 May 2015 (28.05.2015), paragraph [0104] (Family: none)	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	Date of mailing of the international search report
31 October 2017 (31.10.17)	07 November 2017 (07.11.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/035021

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 2002-189290 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 05 July 2002 (05.07.2002), claim 1 & US 2004/0096771 A1 claim 1 & WO 2002/029493 A1 & EP 1321821 A1 & TW 594395 B & KR 10-2004-0004383 A	1-12
A	JP 2011-89108 A (Fujifilm Corp.), 06 May 2011 (06.05.2011), claim 1 & EP 2302454 A1 claim 1	1-12
A	JP 2011-95701 A (Fujifilm Corp.), 12 May 2011 (12.05.2011), claim 1 & US 2010/0209845 A1 claim 1 & EP 2221665 A2 & KR 10-2010-0094959 A & TW 201035198 A	1-12
A	JP 2008-39961 A (Toray Industries, Inc.), 21 February 2008 (21.02.2008), comparative example 9 (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３５０２１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G03F7/004, G03F7/023, H01L51/50, H05B33/10, H05B33/12, H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７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	関連する請求項の番号
X	JP 10-265338 A (三菱鉛筆株式会社) 1998.10.06, [請求項１][0013]～[0027]実施例１ (ファミリーなし)	6
A	JP 2013-185131 A (セイコーエプソン株式会社) 2013.09.19, [0054] (ファミリーなし)	6
A	JP 2015-98552 A (花王株式会社) 2015.05.28, [0104] (ファミリーなし)	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	国際調査報告の発送日
３１．１０．２０１７	０７．１１．２０１７

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）　２Ｈ　３８０９
川口　真隆
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２３１

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2002-189290 A（日本ゼオン株式会社）2002.07.05, [請求項１] & US 2004/0096771 A1[claim1] & WO 2002/029493 A1 & EP 1321821 A1 & TW 594395 B & KR 10-2004-0004383 A	1-12
A	JP 2011-89108 A（富士フイルム株式会社）2011.05.06, [請求項１] & EP 2302454 A1[claim1]	1-12
A	JP 2011-95701 A（富士フイルム株式会社）2011.05.12, [請求項１] & US 2010/0209845 A1[claim1] & EP 2221665 A2 & KR 10-2010-0094959 A & TW 201035198 A	1-12
A	JP 2008-39961 A（東レ株式会社）2008.02.21, 比較例９（ファミリーなし）	1-12