

(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
2021年10月7日(07.10.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/200355 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 1/02 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 29/04 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01) *G03F 7/032* (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) *G03F 7/09* (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/011796

(22) 国際出願日: 2021年3月22日(22.03.2021)

(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 2020-061282 2020年3月30日(30.03.2020) JP

(71) 出願人: 王子ホールディングス株式会社
(**OJI HOLDINGS CORPORATION**) [JP/JP];
〒1040061 東京都中央区銀座四丁目7番5号 Tokyo (JP). JSR株式会社(**JSR CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 梶田 圭一(**KAJITA, Keiichi**); 〒1040061
東京都中央区銀座四丁目7番5号 王子ホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 杉田 光(**SUGITA, Hikaru**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 JSR株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大谷特許事務所
(**OHTANI PATENT OFFICE**); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** RADIATION SENSITIVE SHEET AND PATTERNED SHEET

(54) 発明の名称: 感放射線性シート、およびパターン化されたシート

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing: a radiation sensitive sheet which is capable of being provided with a fine pattern, while exhibiting excellent transparency; and a patterned sheet which is obtained by removing at least a part of a light exposed part or a light unexposed part of this radiation sensitive sheet. A radiation sensitive sheet according to the present invention contains a radiation sensitive composition, microfibrinous cellulose that has a fiber width of 1,000 nm or less, and a hydrophilic polymer; and the content of the hydrophilic polymer relative to 100 parts by mass of the microfibrinous cellulose is 10 parts by mass or more.

(57) 要約: 微細なパターンが形成可能であり、かつ、透明性に優れた感放射線性シート、および該感放射線性シートの露光部または未露光部の少なくとも一部が除去された、パターン化されたシートを提供することを課題とする。本発明の感放射線性シートは、感放射線性組成物、繊維幅が1,000nm以下の微細繊維状セルロース、および親水性高分子を含有し、該微細繊維状セルロース100質量部に対する親水性高分子の含有量が10質量部以上である。

WO 2021/200355 A1

明 細 書

発明の名称：感放射線性シート、およびパターン化されたシート 技術分野

[0001] 本発明は、感放射線性シートおよび該感放射線性シートの露光部または未露光部の少なくとも一部が除去された、パターン化されたシートに関する。

背景技術

[0002] 電子機器の開発においては、回路構成の微細化、高密度化の要望に伴い、微細なパターンングを可能とする基材が求められている。

また、再生可能資源の利用への意識の高まりから、セルロースナノファイバー等の植物原料由来の化合物を種々の用途に適用することが検討されている。

特許文献1には、温度条件や波長等に影響を受けることなく、常に高い透明性が維持され、かつ、繊維とマトリクス材料との複合化により様々な機能が付与された繊維強化複合材料を提供することを目的として、平均繊維径が4～200nmの繊維とマトリクス材料とを含有し、50μm厚換算における波長400～700nmの光線透過率が60%以上である繊維強化複合材料が開示されている。

[0003] また、特許文献2には、セルロース多孔シート中に、感光性樹脂および感光剤を含む感光性複合シートであって、少なくとも以下の要件を満たす感光性複合材シートが開示されている。

要件1：前記セルロース多孔質シートの透気抵抗度が1s/100ml以上400,000s/100ml以下であり、

要件2：前記感光性樹脂が、重合性化合物、アルカリ可溶性樹脂および前記樹脂の光官能基が保護基で保護された樹脂のうち少なくとも一つを含むものであり、

要件3：前記感光性複合材シートの厚み50μm時における、波長280nm～433nmにおける光透過率が10%以上である。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-60680号公報

特許文献2：特開2018-132655号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1に記載されたシートでは、微細なパターンの形成が困難であるという問題があった。また、特許文献2に記載されたシートでは、透明性が低いという問題があった。

本発明は、微細なパターンが形成可能であり、かつ、透明性に優れた感放射線性シート、および該感放射線性シートの露光部または未露光部の少なくとも一部が除去された、パターン化されたシート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] 本発明者は、感放射線性組成物と、微細繊維状セルロースとに加え、親水性高分子を特定量含有する感放射線性シートにより、上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、以下の<1>～<13>に関する。

<1> 感放射線性組成物、繊維幅が1,000nm以下の微細繊維状セルロース、および親水性高分子を含有し、該微細繊維状セルロース100質量部に対する親水性高分子の含有量が10質量部以上である、感放射線性シート。

<2> 感放射線性組成物が、感放射線性化合物と、放射線照射された感放射線性化合物により溶媒に対する溶解性が増加または減少する感放射線性組成物用樹脂からなる、<1>に記載の感放射線性シート。

<3> 前記感放射線性化合物が、光酸発生剤、および光重合開始剤の少なくとも1つを含む、<2>に記載の感放射線性シート。

<4> 前記感放射線性シートの固形分中の感放射線性組成物の含有量が10質量%以上である、<1>~<3>のいずれかに記載の感放射線性シート。

<5> 前記感放射線性シートの全光線透過率が70%以上である、<1>~<4>のいずれかに記載の感放射線性シート。

<6> 前記感放射線性シートのヘーズが10%以下である、<1>~<5>のいずれかに記載の感放射線性シート。

<7> 前記微細繊維状セルロースが、アニオン性基を有する、<1>~<6>のいずれかに記載の感放射線性シート。

<8> 前記微細繊維状セルロースが、リンオキソ酸基またはリンオキソ酸基に由来する基を有する、<1>~<7>のいずれかに記載の感放射線性シート。

<9> 前記感放射線性組成物が、水、アルコール、およびこれらの混合溶媒の少なくとも1つに溶解する、<1>~<8>のいずれかに記載の感放射線性シート。

<10> 前記親水性高分子が、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、および変性ポリビニルアルコールから選択される、<1>~<9>のいずれかに記載の感放射線性シート。

<11> 前記感放射線性シートがネガ型感放射線性シートである、<1>~<10>のいずれかに記載の感放射線性シート。

<12> <1>~<11>のいずれかに記載の感放射線性シートの露光部または未露光部の少なくとも一部が除去された、パターン化されたシート。

<13> <1>~<11>のいずれかに記載の感放射線性シートに用いられる感放射線性組成物。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、微細なパターンが形成可能であり、かつ、透明性に優れた感放射線性シート、および該感放射線性シートの露光部または未露光部の

少なくとも一部が除去された、パターン化されたシートを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]図1は、リンオキソ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。

[図2]図2は、カルボキシ基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] [感放射線性シート]

本実施形態の感放射線性シートは、感放射線性組成物、繊維幅が1,000nm以下の微細繊維状セルロース（以下、単に微細繊維状セルロースともいう）、および親水性高分子を含有し、該微細繊維状セルロース100質量部に対する親水性高分子の含有量が10質量部以上である。

本実施形態によれば、微細なパターンが形成可能であり、かつ、透明性に優れた感放射線性シートが得られる。

上述した効果が得られる詳細な理由は不明であるが、一部は以下のように考えられる。本実施形態では、基板上に感放射線性層を設けるのではなく、感放射線性シート自体が形状安定性に優れ、基板としての機能を有する。基板上に感放射線性層を設ける場合には、基板との熱膨張率の差によるカールの発生、界面での光の反射等の問題を発生する場合があるが、本実施形態では、そのような問題が生じない。

また、微細繊維状セルロースを含有するシートは、透明性が極めて高く、また、繊維幅が1,000nm以下であることから、微細なパターンが形成可能であると考えられる。

さらに、基板上に感放射線性層（レジスト）を設けた場合には、パターニング後には、感放射線性層（レジスト）が存在する領域と、不存在の領域が生じるため、膜厚に凹凸が生じる。一方、本実施形態においては、露光後に、感放射線性組成物の露光部または未露光部の少なくとも一部が除去される

が、主として感放射線性組成物のみが除去され、微細繊維状セルロースおよび親水性高分子は、そのままシート状に残存するため、全体としての膜厚に凹凸を生じることなく、パターンニングを行うことができる。

以下、本実施形態についてさらに詳細に説明する。

[0010] <微細繊維状セルロース>

本実施形態の感放射線性シートは、微細繊維状セルロースを含有する。

微細繊維状セルロースは、繊維幅が1,000nm以下である繊維状セルロースである。なお、繊維状セルロースの繊維幅は、たとえば電子顕微鏡観察などにより測定することが可能である。

微細繊維状セルロースの繊維幅は、1,000nm以下である。微細繊維状セルロースの繊維幅は、たとえば2nm以上1,000nm以下であることが好ましく、2nm以上100nm以下であることがより好ましく、2nm以上50nm以下であることがさらに好ましく、2nm以上30nm以下であることがさらに好ましく、2nm以上10nm以下であることがとくに好ましい。微細繊維状セルロースの繊維幅を2nm以上とすることにより、セルロース分子として水に溶解することを抑制し、微細繊維状セルロースによる強度や剛性、寸法安定性の向上という効果をより発現しやすくなることができる。

[0011] 微細繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば1,000nm以下である。微細繊維状セルロースの平均繊維幅は、2nm以上1,000nm以下であることが好ましく、2nm以上100nm以下であることがより好ましく、2nm以上50nm以下であることがさらに好ましく、2nm以上30nm以下であることがさらに好ましく、2nm以上10nm以下であることがとくに好ましい。微細繊維状セルロースの平均繊維幅を2nm以上とすることにより、セルロース分子として水に溶解することを抑制し、微細繊維状セルロースによる強度や剛性、寸法安定性の向上という効果をより発現しやすくなることができる。なお、微細繊維状セルロースは、たとえば単繊維状のセルロースである。

[0012] 微細繊維状セルロースの平均繊維幅は、たとえば電子顕微鏡を用いて以下のようにして測定される。まず、濃度0.05質量%以上0.1質量%以下の繊維状セルロースの水系懸濁液を調製し、この懸濁液を親水化处理したカーボン膜被覆グリッド上にキャストしてTEM観察用試料とする。幅の広い繊維を含む場合には、ガラス上にキャストした表面のSEM像を観察してもよい。次いで、観察対象となる繊維の幅に応じて1,000倍、5,000倍、10,000倍あるいは50,000倍のいずれかの倍率で電子顕微鏡画像による観察を行う。ただし、試料、観察条件や倍率は下記の条件を満たすように調整する。

(1) 観察画像内の任意箇所一本の直線Xを引き、該直線Xに対し、20本以上の繊維が交差する。

(2) 同じ画像内で該直線と垂直に交差する直線Yを引き、該直線Yに対し、20本以上の繊維が交差する。

[0013] 上記条件を満足する観察画像に対し、直線X、直線Yと交差する繊維の幅を目視で読み取る。このようにして、少なくとも互いに重なっていない表面部分の観察画像を3組以上得る。次いで、各画像に対して、直線X、直線Yと交差する繊維の幅を読み取る。これにより、少なくとも20本 $\times$ 2 $\times$ 3=120本の繊維幅を読み取る。そして、読み取った繊維幅の平均値を、繊維状セルロースの平均繊維幅とする。

[0014] 微細繊維状セルロースの繊維長は、とくに限定されないが、たとえば0.1 μ m以上1,000 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m以上800 μ m以下であることがより好ましく、0.1 μ m以上600 μ m以下であることがさらに好ましい。繊維長を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの結晶領域の破壊を抑制できる。また、微細繊維状セルロースのスラリー粘度を適切な範囲とすることも可能となる。なお、微細繊維状セルロースの繊維長は、たとえばTEM、SEM、AFMによる画像解析より求めることができる。

[0015] 微細繊維状セルロースはI型結晶構造を有していることが好ましい。ここ

で、微細繊維状セルロースがⅠ型結晶構造を有することは、グラファイトで単色化したCuK α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)を用いた広角X線回折写真より得られる回折プロファイルにおいて同定できる。具体的には、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークをもつことから同定することができる。

微細繊維状セルロースに占めるⅠ型結晶構造の割合は、たとえば30%以上であることが好ましく、40%以上であることがより好ましく、50%以上であることがさらに好ましい。これにより、耐熱性と低線熱膨張率発現の点でさらに優れた性能が期待できる。結晶化度については、X線回折プロファイルを測定し、そのパターンから常法により求められる (Seagallら、Textile Research Journal、29巻、786ページ、1959年)。

[0016] 微細繊維状セルロースの軸比 (繊維長／繊維幅) は、とくに限定されないが、たとえば20以上10,000以下であることが好ましく、50以上1,000以下であることがより好ましい。軸比を上記下限値以上とすることにより、微細繊維状セルロースを含有するシートを形成しやすい。また、溶媒分散体を作製した際に十分な増粘性が得られやすい。軸比を上記上限値以下とすることにより、たとえば微細繊維状セルロースを水分散液として扱う際に、希釈等のハンドリングがしやすくなる点で好ましい。

[0017] 本実施形態における微細繊維状セルロースは、たとえばイオン性基および非イオン性基のうちの少なくとも1種を有する。分散媒中における繊維の分散性を向上させ、解繊処理における解繊効率を高める観点からは、微細繊維状セルロースがイオン性基を有することがより好ましい。イオン性置換基としては、たとえばアニオン性基およびカチオン性基のいずれか一方または双方を含むことができる。本実施形態においては、イオン性置換基としてアニオン性基を有することがとくに好ましい。また、イオン性置換基は、エステル結合を介して繊維状セルロースに連結する基であることが好ましい。この場合、エステル結合は、繊維状セルロースとイオン性置換基となる化合物の

脱水縮合で形成される。

なお、微細繊維状セルロースには、イオン性基を導入する処理が行われていなくてもよい。

[0018] イオン性基としてのアニオン性基としては、たとえばリンオキシ酸基またはリンオキシ酸基に由来する置換基（単にリンオキシ酸基ということもある）、カルボキシ基またはカルボキシ基に由来する置換基（単にカルボキシ基ということもある）、硫黄オキシ酸基または硫黄オキシ酸基に由来する置換基（単に硫黄オキシ酸基ということもある）、ザンテート基、ホスホン基、ホスフィン基、スルホン基、カルボキシアルキル基等を挙げることができる。中でも、アニオン性基は、リンオキシ酸基、リンオキシ酸基に由来する置換基、カルボキシ基、硫黄オキシ酸基、硫黄オキシ酸基に由来する置換基、カルボキシメチル基、スルホン基よりなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましく、リンオキシ酸基、リンオキシ酸基に由来する置換基、カルボキシ基、硫黄オキシ酸基、および硫黄オキシ酸基に由来する置換基よりなる群から選択される少なくとも1種であることがより好ましく、リンオキシ酸基であることがとくに好ましい。アニオン性基としてリンオキシ酸基を導入することにより、たとえば、アルカリ性条件下や酸性条件下においても、繊維状セルロースの分散性をより高めることができ、結果として高強度かつ高透明なシートが得られやすくなる。

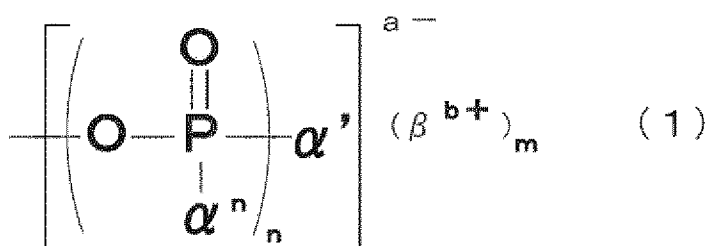
イオン性基としてのカチオン性基としては、たとえばアンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等を挙げることができる。中でもカチオン性基はアンモニウム基であることが好ましい。

[0019] リンオキシ酸基またはリンオキシ酸基に由来する置換基は、たとえば下記式（1）で表される置換基である。各繊維状セルロースには、下記式（1）で表される置換基が複数種導入されていてもよい。この場合、複数導入される下記式（1）で表される置換基はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

リンオキシ酸基は、たとえばリン酸からヒドロキシ基を取り除いたものに

あたる、2価の官能基である。具体的には $-PO_3H_2$ で表される基である。リンオキソ酸基に由来する置換基には、リンオキソ酸基の塩、リンオキソ酸エステル基などの置換基が含まれる。なお、リンオキソ酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮合した基（たとえばピロリン酸基）として繊維状セルロースに含まれていてもよい。また、リンオキソ酸基は、たとえば、亜リン酸基（ホスホン酸基）であってもよく、リンオキソ酸基に由来する置換基は、亜リン酸基の塩、亜リン酸エステル基などであってもよい。

[0020] [化1]



[0021] 式(1)中、 a 、 b および n は自然数であり、 m は任意の数である（ただし、 $a = b \times m$ である）。 n 個ある α および α' のうち少なくとも1つが O^- であり、残りは R または OR である。なお、各 α および α' の全てが O^- であっても構わない。 n 個ある α は全て同じでも、それぞれ異なってもよい。 β^{b+} は有機物または無機物からなる1価以上の陽イオンである。

[0022] R は、各々、水素原子、飽和一直鎖状炭化水素基、飽和一分岐鎖状炭化水素基、飽和一環状炭化水素基、不飽和一直鎖状炭化水素基、不飽和一分岐鎖状炭化水素基、不飽和一環状炭化水素基、芳香族基、またはこれらの誘導基である。また、式(1)においては、 n は1であることが好ましい。なお、式(1)における α は、セルロース分子鎖に由来する基であってもよい。

[0023] 飽和一直鎖状炭化水素基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、または n -ブチル基等が挙げられるが、とくに限定されない。飽和一分岐鎖状炭化水素基としては、 i -プロピル基、または t -ブチル基等が挙げられるが、とくに限定されない。飽和一環状炭化水素基としては、シクロペンチル基、またはシクロヘキシル基等が挙げられるが、とくに限定されない。不飽和一直鎖状炭化水素基としては、ビニル基、またはアリル基等が挙げら

れるが、とくに限定されない。不飽和一分岐鎖状炭化水素基としては、 i -プロペニル基、または3-ブテニル基等が挙げられるが、とくに限定されない。不飽和一環状炭化水素基としては、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられるが、とくに限定されない。芳香族基としては、フェニル基、またはナフチル基等が挙げられるが、とくに限定されない。

[0024] また、Rにおける誘導基としては、上記各種炭化水素基の主鎖または側鎖に対し、カルボキシ基、カルボキシレート基 ($-\text{COO}^-$)、ヒドロキシ基、アミノ基およびアンモニウム基などの官能基から選択される少なくとも1種類が付加または置換した状態の官能基が挙げられるが、とくに限定されない。また、Rの主鎖を構成する炭素原子数はとくに限定されないが、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましい。Rの主鎖を構成する炭素原子数を上記範囲とすることにより、リンオキソ酸基の分子量を適切な範囲とすることができ、繊維原料への浸透を容易にし、微細繊維状セルロースの収率を高めることもできる。なお、式(1)中にRが複数個存在する場合や繊維状セルロースに上記式(1)で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在するRはそれぞれ同一であっても異なってもよい。

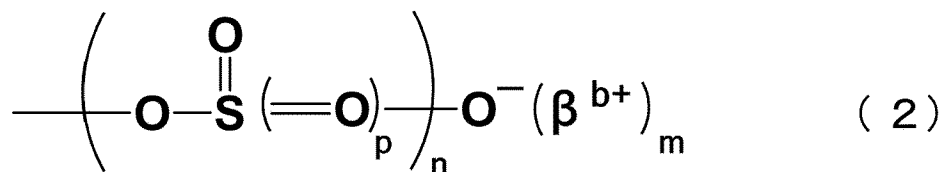
[0025] β^{b+} は有機物または無機物からなる1価以上の陽イオンである。有機物からなる1価以上の陽イオンとしては、有機オニウムイオンを挙げることができる。有機オニウムイオンとしては、たとえば、有機アンモニウムイオンや有機ホスホニウムイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、たとえば、脂肪族アンモニウムイオンや芳香族アンモニウムイオンを挙げることができ、有機ホスホニウムイオンとしては、たとえば、脂肪族ホスホニウムイオンや芳香族ホスホニウムイオンを挙げることができる。無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、もしくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、もしくはマグネシウム等の2価金属のイオン、水素イオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。これらは1種または2種類以上を組み合わせ適用することもできる。な

お、式（１）中に β^{b+} が複数個存在する場合や繊維状セルロースに上記式（１）で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在する β^{b+} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。有機物または無機物からなる１価以上の陽イオンとしては、 β^{b+} を含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用し易いナトリウム、またはカリウムのイオンが好ましいが、とくに限定されない。

[0026] リンオキソ酸基またはリンオキソ酸基に由来する置換基としては、より具体的には、リン酸基（ $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ）、リン酸基の塩、亜リン酸基（ホスホン酸基）（ $-\text{PO}_2\text{H}_2$ ）、亜リン酸基（ホスホン酸基）の塩が挙げられる。また、リンオキソ酸基またはリンオキソ酸基に由来する置換基は、リン酸基が縮合した基（たとえば、ピロリン酸基）、ホスホン酸が縮合した基（たとえば、ポリホスホン酸基）、リン酸エステル基（たとえば、モノメチルリン酸基、ポリオキシエチレンアルキルリン酸基）、アルキルホスホン酸基（たとえば、メチルホスホン酸基）などであってもよい。

[0027] また、硫黄オキソ酸基（硫黄オキソ酸基または硫黄オキソ酸基に由来する置換基）は、たとえば下記式（２）で表される置換基である。各繊維状セルロースには、下記式（２）で表される置換基が複数種導入されていてもよい。この場合、複数導入される下記式（２）で表される置換基はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

[0028] [化2]



[0029] 上記構造式中、 b および n は自然数であり、 p は 0 または 1 であり、 m は任意の数である（ただし、 $1 = b \times m$ である）。なお、 n が 2 以上である場合、複数ある p は同一の数であってもよく、異なる数であってもよい。上記構造式中、 β^{b+} は有機物または無機物からなる 1 価以上の陽イオンである。有機物からなる 1 価以上の陽イオンとしては、有機オニウムイオンを挙げる

ことができる。有機オニウムイオンとしては、たとえば、有機アンモニウムイオンや有機ホスホニウムイオンを挙げることができる。有機アンモニウムイオンとしては、たとえば、脂肪族アンモニウムイオンや芳香族アンモニウムイオンを挙げることができ、有機ホスホニウムイオンとしては、たとえば、脂肪族ホスホニウムイオンや芳香族ホスホニウムイオンを挙げることができる。無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、ナトリウム、カリウム、もしくはリチウム等のアルカリ金属のイオンや、カルシウム、もしくはマグネシウム等の2価金属のイオン、水素イオン、アンモニウムイオン等が挙げられる。なお、繊維状セルロースに上記式(2)で表される複数種の置換基が導入される場合には、複数存在する β^{b+} はそれぞれ同一であっても異なってもよい。有機物または無機物からなる1価以上の陽イオンとしては、 β^{b+} を含む繊維原料を加熱した際に黄変しにくく、また工業的に利用しやすいナトリウム、またはカリウムのイオンが好ましいが、とくに限定されない。

[0030] セルロース繊維に対するイオン性基の導入量は、たとえばセルロース繊維1g(質量)あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.40mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましく、0.60mmol/g以上であることがさらに好ましく、1.00mmol/g以上であることがとくに好ましい。また、セルロース繊維に対するイオン性基の導入量は、たとえばセルロース繊維1g(質量)あたり5.20mmol/g以下であることが好ましく、3.65mmol/g以下であることがより好ましく、3.50mmol/g以下であることがさらに好ましく、3.00mmol/g以下であることがよりさらに好ましい。イオン性基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易とすることができ、微細繊維状セルロースの安定性を高めることが可能となる。また、イオン性基の導入量を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの増粘剤などの種々用途において良好な特性を発揮するこ

とができる。

ここで、単位 mmol/g における分母は、イオン性基の対イオンが水素イオン (H^+) であるときの微細繊維状セルロースの質量を示す。

[0031] 繊維状セルロースに対するイオン性基の導入量は、たとえば中和滴定法により測定することができる。中和滴定法による測定では、得られた繊維状セルロースを含有するスラリーに、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリを加えながら pH の変化を求めることにより、導入量を測定する。

図1は、リンオキソ酸基を有する繊維状セルロースに対する NaOH 滴下量と pH の関係を示すグラフである。

[0032] 図1は、リンオキソ酸基を有する繊維状セルロース含有スラリーに対する NaOH 滴下量と pH の関係を示すグラフである。繊維状セルロースに対するリンオキソ酸基の導入量は、たとえば次のように測定される。

まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。

次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながら pH の変化を観察し、図1の上側部に示すような滴定曲線を得る。図1の上側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対して測定した pH をプロットしており、図1の下側部に示した滴定曲線では、アルカリを加えた量に対する pH の増分（微分値）（ $1/\text{mmol}$ ）をプロットしている。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定した pH をプロットした曲線において、増分（ pH のアルカリ滴下量に対する微分値）が極大となる点が二つ確認される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの第1解離酸量と等しくなり、第1終点から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの第2解離酸量と等しくなり、滴定開始から第2終点までに必要としたアル

カリ量が滴定に使用したスラリー中に含まれる繊維状セルロースの総解離酸量と等しくなる。そして、滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量を滴定対象スラリー中の固形分（g）で除して得られる値が、リンオキソ酸基導入手量（mmol/g）となる。なお、単にリンオキソ酸基導入手量（またはリンオキソ酸基量）と言った場合は、第1解離酸量のことを表す。

なお、図1において、滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼び、第1終点から第2終点までの領域を第2領域と呼ぶ。たとえば、リンオキソ酸基がリン酸基の場合であって、このリン酸基が縮合を起こす場合、見かけ上、リンオキソ酸基における弱酸性基量（本明細書では第2解離酸量ともいう）が低下し、第1領域に必要としたアルカリ量と比較して第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなる。一方、リンオキソ酸基における強酸性基量（本明細書では第1解離酸量ともいう）は、縮合の有無に関わらずリン原子の量と一致する。また、リンオキソ酸基が亜リン酸基の場合は、リンオキソ酸基に弱酸性基が存在しなくなるため、第2領域に必要としたアルカリ量が少なくなるか、第2領域に必要としたアルカリ量はゼロとなる場合もある。この場合、滴定曲線において、pHの増分が極大となる点は一つとなる。

なお、上述のリンオキソ酸基導入手量（mmol/g）は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量を示すことから、酸型の繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量（以降、リンオキソ酸基量（酸型）と呼ぶ）を示している。一方で、リンオキソ酸基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基量（以降、リンオキソ酸基量（C型））を求めることができる。

すなわち、下記計算式によって算出する。

$$\text{リンオキソ酸基量（C型）} = \text{リンオキソ酸基量（酸型）} / \{1 + (W - 1) \times A / 1000\}$$

A [mmol/g]：繊維状セルロースが有するリンオキソ酸基由来の総

アニオン量（リンオキソ酸基の強酸性基量と弱酸性基量を足した値）

W：陽イオンCの1価あたりの式量（たとえば、Naは23、Alは9）

[0033] 図2は、カルボキシ基を有する繊維状セルロースに対するNaOH滴下量とpHの関係を示すグラフである。

繊維状セルロースに対するカルボキシ基の導入量は、たとえば次のように測定される。

まず、繊維状セルロースを含有するスラリーを強酸性イオン交換樹脂で処理する。なお、必要に応じて、強酸性イオン交換樹脂による処理の前に、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。次いで、水酸化ナトリウム水溶液を加えながらpHの変化を観察し、図2に示すような滴定曲線を得る。なお、必要に応じて、後述の解繊処理工程と同様の解繊処理を測定対象に対して実施してもよい。

図2に示されるように、この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分（pHのアルカリ滴下量に対する微分値）が極大となる点が一つ観測される。この増分の極大点を第1終点と呼ぶ。ここで、図2における滴定開始から第1終点までの領域を第1領域と呼ぶ。第1領域で必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中のカルボキシ基量と等しくなる。そして、滴定曲線の第1領域で必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象の微細繊維状セルロース含有スラリー中の固形分（g）で除すことで、カルボキシ基の導入量（mmol/g）を算出した。

なお、上述のカルボキシ基導入量（mmol/g）は、カルボキシ基の対イオンが水素イオン（H⁺）であるときの繊維状セルロースの質量1gあたりの置換基量（以降、カルボキシ基量（酸型）と呼ぶ）を示している。

[0034] なお、上述のカルボキシ基導入量（mmol/g）は、分母が酸型の繊維状セルロースの質量であることから、酸型の繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（酸型）と呼ぶ）を示している。一方で、カルボキシ基の対イオンが電荷当量となるように任意の陽イオンCに置換

されている場合は、分母を当該陽イオンCが対イオンであるときの繊維状セルロースの質量に変換することで、陽イオンCが対イオンである繊維状セルロースが有するカルボキシ基量（以降、カルボキシ基量（C型））（mmol/g）を求めることができる。

すなわち、下記計算式によって算出する。

カルボキシ基量（C型）＝カルボキシ基量（酸型）／{1＋（W－1）×（カルボキシ基量（酸型））／1000}

W：陽イオンCの1価あたりの式量（たとえば、Naは23、Alは9）

[0035] なお、滴定法による置換基量の測定においては、水酸化ナトリウム水溶液1滴の滴下量が多すぎる場合や、滴定間隔が短すぎる場合、本来より低い置換基量となるなど正確な値が得られないことがある。適切な滴下量、滴定間隔としては、たとえば、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を5～30秒に10～50μLずつ滴定するなどが望ましい。また、繊維状セルロース含有スラリーに溶解した二酸化炭素の影響を排除するため、たとえば、滴定開始の15分前から滴定終了まで、窒素ガスなどの不活性ガスをスラリーに吹き込みながら測定するなどが望ましい。

[0036] また、繊維状セルロースに対する硫黄オキソ酸基の導入量は、得られた繊維状セルロースを過塩素酸と濃硝酸を用いて湿式灰化した後に、適当な倍率で希釈してICP発光分析により硫黄量を測定する。

この硫黄量を、供試した繊維状セルロースの絶乾質量で除した値を硫黄オキソ酸基（単位：mmol/g）とする。

[0037] 上述の方法によるイオン性基量の測定は、繊維幅が1,000nm以下の微細繊維状セルロースに適用され、繊維幅が1,000nmを超えるパルプ繊維のイオン性基の量を測定する場合には、パルプ繊維を微細化してから測定することが好ましい。

[0038] 〔微細繊維状セルロースの製造方法〕

（セルロースを含む繊維原料）

微細繊維状セルロースは、セルロースを含む繊維原料から製造される。

セルロースを含む繊維原料としては、とくに限定されないが、入手しやすく安価である点からパルプを用いることが好ましい。パルプとしては、たとえば木材パルプ、非木材パルプ、および脱墨パルプが挙げられる。木材パルプとしては、とくに限定されないが、たとえば広葉樹クラフトパルプ（LBKP）、針葉樹クラフトパルプ（NBKP）、サルファイトパルプ（SP）、溶解パルプ（DP）、ソーダパルプ（AP）、未晒しクラフトパルプ（UKP）および酸素漂白クラフトパルプ（OKP）等の化学パルプ、セミケミカルパルプ（SCP）およびケミグラウンドウッドパルプ（CGP）等の半化学パルプ、碎木パルプ（GP）およびサーモメカニカルパルプ（TMP、BCTMP）等の機械パルプ等が挙げられる。非木材パルプとしては、とくに限定されないが、たとえばコットンリントーおよびコットンリント等の綿系パルプ、麻、麦わら、竹、およびバガス等の非木材系パルプが挙げられる。脱墨パルプとしては、とくに限定されないが、たとえば古紙を原料とする脱墨パルプが挙げられる。本実施態様のパルプは上記の1種を単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよい。

上記パルプの中でも、入手のしやすさという観点からは、たとえば木材パルプおよび脱墨パルプが好ましい。また、木材パルプの中でも、セルロース比率が大きく解繊処理時の微細繊維状セルロースの収率が高い観点や、パルプ中のセルロースの分解が小さく軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースが得られる観点から、たとえば化学パルプがより好ましく、クラフトパルプ、サルファイトパルプがさらに好ましい。なお、軸比の大きい長繊維の微細繊維状セルロースを用いると粘度が高くなる傾向がある。

セルロースを含む繊維原料としては、たとえばホヤ類に含まれるセルロースや、酢酸菌が生成するバクテリアセルロースを利用することもできる。

また、セルロースを含む繊維原料に代えて、キチン、キトサンなどの直鎖型の含窒素多糖高分子が形成する繊維を用いることもできる。

[0039] 上述のようなイオン性基を導入した微細繊維状セルロースを得るためには、上述したセルロースを含む繊維原料にイオン性基を導入するイオン性基導

入工程、洗浄工程、アルカリ処理工程（中和工程）、解繊処理工程をこの順で有することが好ましく、洗浄工程の代わりに、または洗浄工程に加えて、酸処理工程を有していてもよい。イオン性基導入工程としては、リンオキソ酸基導入工程およびカルボキシ基導入工程が例示される。以下、それぞれについて説明する。

[0040] （イオン性基導入工程）

ーリンオキソ酸基導入工程ー

リンオキソ酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、リンオキソ酸基を導入できる化合物から選択される少なくとも1種の化合物（以下、「化合物A」ともいう）を、セルロースを含む繊維原料に作用させる工程である。この工程により、リンオキソ酸基導入繊維が得られることとなる。

本実施形態に係るリン酸基導入工程では、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を、尿素およびその誘導体から選択される少なくとも1種（以下、「化合物B」ともいう）の存在下で行ってもよい。一方で、化合物Bが存在しない状態において、セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応を行ってもよい。

化合物Aを化合物Bとの共存下で繊維原料に作用させる方法の一例としては、乾燥状態または湿潤状態またはスラリー状の繊維原料に対して、化合物Aと化合物Bを混合する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、乾燥状態または湿潤状態の繊維原料を用いることが好ましく、とくに乾燥状態の繊維原料を用いることが好ましい。繊維原料の形態は、とくに限定されないが、たとえば綿状や薄いシート状であることが好ましい。化合物Aおよび化合物Bは、それぞれ粉末状または溶媒に溶解させた溶液状または融点以上まで加熱して溶融させた状態で繊維原料に添加する方法が挙げられる。これらのうち、反応の均一性が高いことから、溶媒に溶解させた溶液状、とくに水溶液の状態で添加することが好ましい。また、化合物Aと化合物Bは繊維原料に対して同時に添加してもよく、別々に添加してもよ

く、混合物として添加してもよい。化合物Aと化合物Bの添加方法としては、とくに限定されないが、化合物Aと化合物Bが溶液状の場合は、繊維原料を溶液内に浸漬し吸液させたのちに取り出してもよいし、繊維原料に溶液を滴下してもよい。また、必要量の化合物Aと化合物Bを繊維原料に添加してもよいし、過剰量の化合物Aと化合物Bをそれぞれ繊維原料に添加した後に、圧搾や濾過によって余剰の化合物Aと化合物Bを除去してもよい。

[0041] 本実施態様で使用する化合物Aとしては、リン原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物であればよく、リン酸もしくはその塩、亜リン酸もしくはその塩、脱水縮合リン酸もしくはその塩、無水リン酸（五酸化二リン）などが挙げられるが、とくに限定されない。リン酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば100%リン酸（正リン酸）や85%リン酸を使用することができる。亜リン酸としては、たとえば99%亜リン酸（ホスホン酸）が挙げられる。脱水縮合リン酸は、リン酸が脱水反応により2分子以上縮合したものであり、たとえばピロリン酸、ポリリン酸等を挙げることができる。リン酸塩、亜リン酸塩、脱水縮合リン酸塩としては、リン酸、亜リン酸または脱水縮合リン酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。

これらのうち、リン酸基の導入の効率が高く、後述する解繊工程で解繊効率がより向上しやすく、低コストであり、かつ工業的に適用しやすい観点から、リン酸、リン酸のナトリウム塩、リン酸のカリウム塩、またはリン酸のアンモニウム塩が好ましく、リン酸、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、またはリン酸二水素アンモニウムがより好ましい。

繊維原料に対する化合物Aの添加量は、とくに限定されないが、たとえば化合物Aの添加量をリン原子量に換算した場合において、繊維原料（絶乾質量）に対するリン原子の添加量が0.5質量%以上100質量%以下となることが好ましく、1質量%以上50質量%以下となることがより好ましく、2質量%以上30質量%以下となることがさらに好ましい。繊維原料に対す

るリン原子の添加量を上記範囲内とすることにより、微細繊維状セルロースの収率をより向上させることができる。一方で、繊維原料に対するリン原子の添加量を上記上限値以下とすることにより、収率向上の効果とコストのバランスをとることができる。

[0042] 本実施態様で使用する化合物Bは、上述のとおり尿素およびその誘導体から選択される少なくとも1種である。化合物Bとしては、たとえば尿素、ビウレット、1-フェニル尿素、1-ベンジル尿素、1-メチル尿素、および1-エチル尿素などが挙げられる。

反応の均一性を向上させる観点から、化合物Bは水溶液として用いることが好ましい。また、反応の均一性をさらに向上させる観点からは、化合物Aと化合物Bの両方が溶解した水溶液を用いることが好ましい。

繊維原料（絶乾質量）に対する化合物Bの添加量は、とくに限定されないが、たとえば1質量%以上500質量%以下であることが好ましく、10質量%以上400質量%以下であることがより好ましく、100質量%以上350質量%以下であることがさらに好ましい。

[0043] セルロースを含む繊維原料と化合物Aの反応においては、化合物Bの他に、たとえばアミド類またはアミン類を反応系に含んでもよい。アミド類としては、たとえばホルムアミド、ジメチルホルムアミド、アセトアミド、ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。アミン類としては、たとえばメチルアミン、エチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ピリジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。これらの中でも、とくにトリエチルアミンは良好な反応触媒として働くことが知られている。

[0044] リンオキソ酸基導入工程においては、繊維原料に化合物A等を添加または混合した後、当該繊維原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、リンオキソ酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、たとえば50℃以上300℃以下であることが好ましく、100℃以上250℃以下であることがさらに好ましい。

0℃以下であることがより好ましく、130℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。また、加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、バンド型乾燥装置、ろ過乾燥装置、振動流動乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、高周波乾燥装置を用いることができる。

[0045] 本実施形態に係る加熱処理においては、たとえば薄いシート状の繊維原料に化合物Aを含浸等の方法により添加した後、加熱する方法や、ニーダー等で繊維原料と化合物Aを混練または攪拌しながら加熱する方法を採用することができる。これにより、繊維原料における化合物Aの濃度ムラを抑制して、繊維原料に含まれるセルロース繊維表面へ、より均一にリン酸基を導入することが可能となる。これは、乾燥に伴い水分子が繊維原料表面に移動する際、溶存する化合物Aが表面張力によって水分子に引き付けられ、同様に繊維原料表面に移動してしまう（すなわち、化合物Aの濃度ムラを生じてしまう）ことを抑制できることに起因するものと考えられる。

また、加熱処理に用いる加熱装置は、たとえばスラリーが保持する水分および化合物Aと繊維原料中のセルロース等が含む水酸基等との脱水縮合（リン酸エステル化）反応に伴って生じる水分を常に装置系外に排出できる装置であることが好ましい。このような加熱装置としては、たとえば送風方式のオープン等が挙げられる。装置系内の水分を常に排出することにより、リン酸エステル化の逆反応であるリン酸エステル結合の加水分解反応を抑制できることに加えて、繊維中の糖鎖の酸加水分解を抑制することもできる。このため、軸比の高い微細繊維状セルロースを得ることが可能となる。

加熱処理の時間は、たとえば繊維原料から実質的に水分が除かれてから1秒以上300分以下であることが好ましく、1秒以上1,000秒以下であることがより好ましく、10秒以上800秒以下であることがさらに好ましい。本実施形態では、加熱温度と加熱時間を適切な範囲とすることにより、

リンオキソ酸基の導入量を好ましい範囲内とすることができる。

[0046] リンオキソ酸基導入工程は、少なくとも1回行えばよいが、2回以上繰り返して行うこともできる。2回以上のリンオキソ酸基導入工程を行うことにより、繊維原料に対して多くのリンオキソ酸基を導入することができる。本実施形態においては、好ましい態様の一例として、リンオキソ酸基導入工程を2回行う場合が挙げられる。

[0047] 繊維原料に対するリンオキソ酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース1g（質量）あたり0.10mmol/g以上であることが好ましく、0.20mmol/g以上であることがより好ましく、0.50mmol/g以上であることがさらに好ましく、1.00mmol/g以上であることがとくに好ましい。また、繊維原料に対するリンオキソ酸基の導入量は、たとえば微細繊維状セルロース1g（質量）あたり5.20mmol/g以下であることが好ましく、3.65mmol/g以下であることがより好ましく、3.00mmol/g以下であることがさらに好ましい。リンオキソ酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、繊維原料の微細化を容易にし、微細繊維状セルロースの安定性を高めることができる。

[0048] ーカルボキシ基導入工程ー

カルボキシ基導入工程は、セルロースを含む繊維原料に対し、オゾン酸化やフェントン法による酸化、TEMPO酸化処理などの酸化処理やカルボン酸由来の基を有する化合物もしくはその誘導体、またはカルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物もしくはその誘導体によって処理することにより行われる。

カルボン酸由来の基を有する化合物としては、とくに限定されないが、たとえばマレイン酸、コハク酸、フタル酸、フマル酸、グルタル酸、アジピン酸、イタコン酸等のジカルボン酸化合物やクエン酸、アコニット酸等のトリカルボン酸化合物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の誘導体としては、とくに限定されないが、たとえばカルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物、カルボキシ基を有する化合物の酸無水物の

誘導体が挙げられる。カルボキシ基を有する化合物の酸無水物のイミド化物としては、とくに限定されないが、たとえばマレイミド、コハク酸イミド、フタル酸イミド等のジカルボン酸化合物のイミド化物が挙げられる。

[0049] カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物としては、とくに限定されないが、たとえば無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、無水グルタル酸、無水アジピン酸、無水イタコン酸等のジカルボン酸化合物の酸無水物が挙げられる。また、カルボン酸由来の基を有する化合物の酸無水物の誘導体としては、とくに限定されないが、たとえばジメチルマレイン酸無水物、ジエチルマレイン酸無水物、ジフェニルマレイン酸無水物等のカルボキシ基を有する化合物の酸無水物の少なくとも一部の水素原子が、アルキル基、フェニル基等の置換基により置換されたものが挙げられる。

[0050] カルボキシ基導入工程において、TEMPO酸化処理を行う場合には、たとえばその処理をpHが6以上8以下の条件で行うことが好ましい。このような処理は、中性TEMPO酸化処理ともいう。中性TEMPO酸化処理は、たとえばリン酸ナトリウム緩衝液（pH=6.8）に、繊維原料としてパルプと、触媒としてTEMPO（2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）等のニトロキシラジカル、犠牲試薬として次亜塩素酸ナトリウムを添加することで行うことができる。さらに次亜塩素酸ナトリウムを共存させることによって、酸化の過程で発生するアルデヒドを、効率的にカルボキシ基まで酸化することができる。

また、TEMPO酸化処理は、その処理をpHが10以上11以下の条件で行ってもよい。このような処理は、アルカリTEMPO酸化処理ともいう。アルカリTEMPO酸化処理は、たとえば繊維原料としてのパルプに対し、触媒としてTEMPO等のニトロキシラジカルと、共触媒として臭化ナトリウムと、酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを添加することにより行うことができる。

繊維原料に対するカルボキシ基の導入量は、置換基の種類によっても変わるが、たとえばTEMPO酸化によりカルボキシ基を導入する場合、微細繊維

維状セルロース 1 g (質量) あたり 0.10 mmol/g 以上であることが好ましく、0.20 mmol/g 以上であることがより好ましく、0.50 mmol/g 以上であることがさらに好ましく、0.90 mmol/g 以上であることがとくに好ましい。また、2.5 mmol/g 以下であることが好ましく、2.20 mmol/g 以下であることがより好ましく、2.00 mmol/g 以下であることがさらに好ましい。その他、置換基がカルボキシメチル基である場合、微細繊維状セルロース 1 g (質量) あたり 5.8 mmol/g 以下であってもよい。

[0051] 一硫黄オキシ酸基導入工程

イオン性置換基導入工程としては、硫黄オキシ酸基導入工程を含んでもよい。硫黄オキシ酸基導入工程は、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と硫黄オキシ酸が反応することで、硫黄オキシ酸基を有するセルロース繊維(硫黄オキシ酸基導入繊維)を得ることができる。

[0052] 硫黄オキシ酸基導入工程では、上述した<リンオキシ酸基導入工程>における化合物 A に代えて、セルロースを含む繊維原料が有する水酸基と反応することで、硫黄オキシ酸基を導入できる化合物から選択される少なくとも 1 種の化合物(以下、「化合物 C」ともいう)を用いる。化合物 C としては、硫黄原子を有し、セルロースとエステル結合を形成可能な化合物であればよく、硫酸もしくはその塩、亜硫酸もしくはその塩、硫酸アミドなどが挙げられるがとくに限定されない。硫酸としては、種々の純度のものを使用することができ、たとえば 96%硫酸(濃硫酸)を使用することができる。亜硫酸としては、5%亜硫酸水が挙げられる。硫酸塩または亜硫酸塩としては、硫酸塩または亜硫酸塩のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられ、これらは種々の中和度とすることができる。硫酸アミドとしては、スルファミン酸などを使用することができる。硫黄オキシ酸基導入工程では、上述した<リンオキシ酸基導入工程>における化合物 B を同様に用いることが好ましい。

[0053] 硫黄オキシ酸基導入工程においては、セルロース原料に硫黄オキシ酸、並

びに、尿素および／または尿素誘導体を含む水溶液を混合した後、当該セルロース原料に対して加熱処理を施すことが好ましい。加熱処理温度としては、繊維の熱分解や加水分解反応を抑えながら、硫黄オキシ酸基を効率的に導入できる温度を選択することが好ましい。加熱処理温度は、 100°C 以上であることが好ましく、 120°C 以上であることがより好ましく、 150°C 以上であることがさらに好ましい。また、加熱処理温度は、 300°C 以下であることが好ましく、 250°C 以下であることがより好ましく、 200°C 以下であることがさらに好ましい。

[0054] 加熱処理工程では、実質的に水分がなくなるまで加熱をすることが好ましい。このため、加熱処理時間は、セルロース原料に含まれる水分量や、硫黄オキシ酸、並びに、尿素および／または尿素誘導体を含む水溶液の添加量によって、変動するが、たとえば、 10 秒以上 10000 秒以下とすることが好ましい。加熱処理には、種々の熱媒体を有する機器を利用することができ、たとえば熱風乾燥装置、攪拌乾燥装置、回転乾燥装置、円盤乾燥装置、ロール型加熱装置、プレート型加熱装置、流動層乾燥装置、バンド型乾燥装置、ろ過乾燥装置、振動流動乾燥装置、気流乾燥装置、減圧乾燥装置、赤外線加熱装置、遠赤外線加熱装置、マイクロ波加熱装置、高周波乾燥装置を用いることができる。

[0055] セルロース原料に対する硫黄オキシ酸基の導入量は、 0.05 mmol/g 以上であることが好ましく、 0.10 mmol/g 以上であることがより好ましく、 0.20 mmol/g 以上であることがさらに好ましく、 0.40 mmol/g 以上であることが一層好ましく、 0.50 mmol/g 以上であることがとくに好ましい。また、セルロース原料に対する硫黄オキシ酸基の導入量は、 5.00 mmol/g 以下であることが好ましく、 3.00 mmol/g 以下であることがより好ましい。硫黄オキシ酸基の導入量を上記範囲内とすることにより、微細化処理工程におけるセルロース繊維の微細化を容易にし、微細繊維状セルロースの安定性を高めることができる。

[0056] 一塩素系酸化剤による酸化工程（第二のカルボキシ基導入工程）－

イオン性置換基導入工程としては、塩素系酸化剤による酸化工程を含んでもよい。塩素系酸化剤による酸化工程では、塩素系酸化剤を湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にカルボキシ基が導入される。

[0057] 塩素系酸化剤としては、次亜塩素酸、次亜塩素酸塩、亜塩素酸、亜塩素酸塩、塩素酸、塩素酸塩、過塩素酸、過塩素酸塩、二酸化塩素などが挙げられる。置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点から、塩素系酸化剤は、次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸ナトリウム、二酸化塩素であることが好ましい。塩素系酸化剤を添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。

[0058] 塩素系酸化剤による酸化工程における塩素系酸化剤の溶液中濃度は、たとえば有効塩素濃度に換算して、1質量%以上1,000質量%以下であることが好ましく、5質量%以上500質量%以下であることがより好ましく、10質量%以上100質量%以下であることがさらに好ましい。塩素系酸化剤の繊維原料100質量部に対する添加量は、1質量部以上100,000質量部以下であることが好ましく、10質量部以上10,000質量部以下であることがより好ましく、100質量部以上5,000質量部以下であることがさらに好ましい。

[0059] 塩素系酸化剤による酸化工程における塩素系酸化剤との反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば1分間以上1,000分間以下であることが好ましく、10分間以上500分間以下であることがより好ましく、20分間以上400分間以下であることがさらに好ましい。反応時のpHは、5以上15以下であることが好ましく、7以上14以下であることがより好ましく、9以上13以下であることがさらに好ましい。また、反応開始時、反応中のpHは塩酸や水酸化ナトリウムを適宜添加しながら一定（たとえば、pH11）を保つことが好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

[0060] ザンテート基導入工程（キサントゲン酸エステル化工程）－

イオン性置換基導入工程としては、たとえばザンテート基導入工程（以下、ザンテート化工程ともいう。）を含んでもよい。ザンテート化工程では、二硫化炭素とアルカリ化合物を、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にザンテート基が導入される。具体的には、二硫化炭素を後述の手法でアルカリセルロース化した繊維原料に対して加え、反応を行う。

[0061] <<アルカリセルロース化>>

繊維原料へのイオン性置換基導入に際しては、繊維原料が含むセルロースにアルカリ溶液を作用させ、セルロースをアルカリセルロース化することが好ましい。この処理により、セルロースの水酸基の一部がイオン解離し、求核性（反応性）を高めることができる。アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、とくに限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用いることが好ましい。アルカリセルロース化は、イオン性置換基の導入と同時に行ってもよいし、その前段として行ってもよいし、両方のタイミングで行ってもよい。

[0062] アルカリセルロース化を始める際の溶液温度は、 0°C 以上 50°C 以下であることが好ましく、 5°C 以上 40°C 以下であることがより好ましく、 10°C 以上 30°C 以下であることがさらに好ましい。

[0063] アルカリ溶液中のアルカリ濃度としては、モル濃度として 0.01 mol/L 以上 4 mol/L 以下であることが好ましく、 0.1 mol/L 以上 3 mol/L 以下であることがより好ましく、 1 mol/L 以上 2.5 mol/L 以下であることがさらに好ましい。とくに、アルカリセルロース化における処理温度が 10°C 未満である場合は、アルカリ濃度は 1 mol/L 以上 2 mol/L 以下であることが好ましい。

[0064] アルカリセルロース化の処理時間は、1分間以上であることが好ましく、

10分間以上であることがより好ましく、30分間以上であることがさらに好ましい。また、アルカリ処理の時間は、6時間以下であることが好ましく、5時間以下であることがより好ましく、4時間以下であることがさらに好ましい。

[0065] アルカリ溶液の種類、処理温度、濃度、浸漬時間を上述のように調整することで、セルロースの結晶領域へのアルカリ溶液浸透を抑制でき、セルロースⅠ型の結晶構造が維持されやすくなり、微細繊維状セルロースの収率を高めることができる。

[0066] イオン性置換基導入とアルカリセルロース化を同時に行わない場合、アルカリセルロース化はイオン性置換基導入の前段で行われるのが好ましい。この場合、アルカリセルロース化処理で得られたアルカリセルロースは、遠心分離や、濾別などの一般的な脱液方法により、固液分離し、水分を除去しておくことが好ましい。これにより、次いで行われるイオン性置換基導入工程での、反応効率が向上する。固液分離後のセルロース繊維濃度は、5%以上50%以下であることが好ましく、10%以上40%以下であることがより好ましく、15%以上35%以下であることがさらに好ましい。

[0067] ホスホン基またはホスフィン基導入工程（ホスホアルキル化工程）ーイオン性置換基導入工程としては、ホスホン基またはホスフィン基導入工程（ホスホアルキル化工程）を含んでもよい。ホスホアルキル化工程では、必須成分として、反応性基とホスホ基またはホスフィン基とを有する化合物（化合物E_A）、任意成分としてアルカリ化合物、前述した尿素およびその誘導体から選択される化合物Bを、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にホスホン基またはホスフィン基が導入される。

[0068] 反応性基としては、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、エポキシ基（グリシジル基）などが挙げられる。

化合物E_Aとしては、たとえばビニルホスホン酸、フェニルビニルホスホン酸、フェニルビニルホスフィン酸等が挙げられる。置換基の導入効率、ひい

ては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点から化合物E_Aはビニルホスホン酸であることが好ましい。

さらに任意成分として、上述した＜リンオキソ酸基導入工程＞における化合物Bを同様に用いることも好ましく、添加量も前述のようにすることが好ましい。

[0069] 化合物E_Aを添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。繊維原料は事前にアルカリセルロース化するか、反応と同時にアルカリセルロース化されることが好ましい。アルカリセルロース化の方法は、前述のとおりである。

[0070] 反応時の温度は、たとえば50℃以上300℃以下であることが好ましく、100℃以上250℃以下であることがより好ましく、130℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。

[0071] 化合物E_Aの繊維原料100質量部に対する添加量は、1質量部以上100,000質量部以下であることが好ましく、2質量部以上10,000質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上1,000質量部以下であることがさらに好ましい。

[0072] 反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば1分間以上1,000分間以下であることが好ましく、10分間以上500分間以下であることがより好ましく、20分間以上400分間以下であることがさらに好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

[0073] ースルホン基導入工程（スルホアルキル化工程）（第二のスルホン基導入工程）ー

イオン性置換基導入工程としては、スルホン基導入工程（スルホアルキル化工程）を含んでもよい。スルホアルキル化では、必須成分として、反応性基とスルホン基とを有する化合物（化合物E_B）と、任意成分としてアルカリ化合物、前述した尿素およびその誘導体から選択される化合物Bを、湿潤あ

るいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にスルホン基が導入される。

[0074] 反応性基としては、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、エポキシ基（グリシジル基）などが挙げられる。

化合物E_Bとしては、2-クロロエタンスルホン酸ナトリウム、ビニルスルホン酸ナトリウム、p-スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。中でも、置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点からビニル化合物E_Bはスルホン酸ナトリウムであることが好ましい。

さらに任意成分として、上述した＜リンオキソ酸基導入工程＞における化合物Bを同様に用いることも好ましく、添加量も前述のようにすることが好ましい。

[0075] 化合物E_Bを添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。繊維原料は事前にアルカリセルロース化するか、反応と同時にアルカリセルロース化されることが好ましい。アルカリセルロース化の方法は、前述のとおりである。

[0076] 反応時の温度は、たとえば50℃以上300℃以下であることが好ましく、100℃以上250℃以下であることがより好ましく、130℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。

[0077] 化合物E_Bの繊維原料100質量部に対する添加量は、1質量部以上100,000質量部以下であることが好ましく、2質量部以上10,000質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上1,000質量部以下であることがさらに好ましい。

[0078] 反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば1分間以上1,000分間以下であることが好ましく、10分間以上500分間以下であることがより好ましく、15分間以上400分間以下であることがさらに好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去

してもよい。

[0079] ーカルボキシアルキル化工程（第三のカルボキシ基導入工程）ー

イオン性置換基導入工程としては、カルボキシアルキル化工程を含んでもよい。必須成分として、反応性基とカルボキシ基とを有する化合物（化合物E_o）、任意成分としてアルカリ化合物、前述した尿素およびその誘導体から選択される化合物Bを、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にカルボキシ基が導入される。

[0080] 反応性基としては、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、エポキシ基（グリシジル基）などが挙げられる。

化合物E_oとしては、置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点からモノクロロ酢酸、モノクロロ酢酸ナトリウム、2-クロロプロピオン酸、3-クロロプロピオン酸、2-クロロプロピオン酸ナトリウム、3-クロロプロピオン酸ナトリウムが好ましい。

さらに任意成分として、上述した<リンオキソ酸基導入工程>における化合物Bを同様に用いることも好ましく、添加量も前述のようにすることが好ましい。

[0081] 化合物E_oを添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。繊維原料は事前にアルカリセルロース化するか、反応と同時にアルカリセルロース化されることが好ましい。アルカリセルロース化の方法は、前述のとおりである。

[0082] 反応時の温度は、たとえば50℃以上300℃以下であることが好ましく、100℃以上250℃以下であることがより好ましく、130℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。

[0083] 化合物E_oの繊維原料100質量部に対する添加量は、1質量部以上100,000質量部以下であることが好ましく、2質量部以上10,000質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上1,000質量部以下であることがさらに好ましい。

[0084] 反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば1分間以上1,000分間以下であることが好ましく、3分間以上500分間以下であることがより好ましく、5分間以上400分間以下であることがさらに好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

[0085] ーカチオン性基導入工程（カチオン化工程）ー

必須成分として、反応性基とカチオン性基とを有する化合物（化合物E_D）、任意成分としてアルカリ化合物、前述した尿素およびその誘導体から選択される化合物Bを、湿潤あるいは乾燥状態の、水酸基を有する繊維原料に加えて反応を行うことで、繊維原料にカチオン基が導入される。

[0086] 反応性基としては、ハロゲン化アルキル基、ビニル基、エポキシ基（グリシジル基）などが挙げられる。

カチオン性基としては、アンモニウム基、ホスホニウム基、スルホニウム基等を挙げることができる。中でもカチオン性基はアンモニウム基であることが好ましい。

化合物E_Dとしては、置換基の導入効率、ひいては解繊効率、コスト、取り扱いやすさの点からグリシジルトリメチルアンモニウムクロリド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等が好ましい。

さらに任意成分として、上述した＜リンオキソ酸基導入工程＞における化合物Bを同様に用いることも好ましい。添加量も前述のようにすることが好ましい。

[0087] 化合物E_Dを添加する際には、試薬（固形状もしくは液状）としてそのまま繊維原料に加えてもよいし、適当な溶媒に溶かして加えてもよい。繊維原料は事前にアルカリセルロース化するか、反応と同時にアルカリセルロース化されることが好ましい。アルカリセルロース化の方法は、前述のとおりである。

[0088] 反応時の温度は、たとえば50℃以上300℃以下であることが好ましく

、100℃以上250℃以下であることがより好ましく、130℃以上200℃以下であることがさらに好ましい。

[0089] 化合物E_Dの繊維原料100質量部に対する添加量は、1質量部以上100,000質量部以下であることが好ましく、2質量部以上10,000質量部以下であることがより好ましく、5質量部以上1,000質量部以下であることがさらに好ましい。

[0090] 反応時間は、反応温度に応じて変わり得るが、たとえば1分間以上1,000分間以下であることが好ましく、5分間以上500分間以下であることがより好ましく、10分間以上400分間以下であることがさらに好ましい。また、反応後は濾過等により、余剰の反応試薬、副生物等を水洗・除去してもよい。

[0091] <洗浄工程>

イオン性置換基を有するセルロース繊維を得る工程では、必要に応じてイオン性置換基導入繊維に対して洗浄工程を行うことができる。洗浄工程は、たとえば水や有機溶媒によりイオン性置換基導入繊維を洗浄することにより行われる。また、洗浄工程は後述する各工程の後に行われてもよく、各洗浄工程において実施される洗浄回数は、とくに限定されない。

[0092] <アルカリ処理工程>

イオン性置換基を有するセルロース繊維を得る工程では、イオン性置換基導入工程と、微細化処理工程との間に、アルカリ処理工程を設けてもよい。アルカリ処理の方法としては、とくに限定されないが、たとえばアルカリ溶液中に、イオン性置換基導入繊維を浸漬する方法が挙げられる。

[0093] アルカリ溶液に含まれるアルカリ化合物は、とくに限定されず、無機アルカリ化合物であってもよいし、有機アルカリ化合物であってもよい。本実施形態においては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムをアルカリ化合物として用いることが好ましい。また、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水または有機溶媒のいずれであってもよい。中でも、アルカリ溶液に含まれる溶媒は、水、またはアルコールに例示される

極性有機溶媒などを含む極性溶媒であることが好ましく、少なくとも水を含む水系溶媒であることがより好ましい。アルカリ溶液としては、汎用性が高いことから、たとえば水酸化ナトリウム水溶液、または水酸化カリウム水溶液が好ましい。

[0094] アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の温度は、とくに限定されないが、たとえば5℃以上80℃以下であることが好ましく、10℃以上60℃以下であることがより好ましい。アルカリ処理工程におけるイオン性置換基導入繊維のアルカリ溶液への浸漬時間は、とくに限定されないが、たとえば5分以上30分以下であることが好ましく、10分以上20分以下であることがより好ましい。アルカリ処理におけるアルカリ溶液の使用量は、とくに限定されないが、たとえばイオン性置換基導入繊維の絶対乾燥質量に対して100質量%以上100000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

[0095] アルカリ処理工程におけるアルカリ溶液の使用量を減らすために、イオン性置換基導入工程の後であってアルカリ処理工程の前に、イオン性置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄してもよい。アルカリ処理工程の後であって微細化処理工程の前には、取り扱い性を向上させる観点から、アルカリ処理を行ったイオン性置換基導入繊維を水や有機溶媒により洗浄することが好ましい。

[0096] <酸処理工程>

イオン性置換基を有するセルロース繊維を得る工程では、イオン性置換基導入工程と、微細化処理工程との間に、酸処理工程を設けてもよい。たとえば、イオン性置換基導入工程、酸処理、アルカリ処理および微細化処理をこの順で行ってもよい。

[0097] 酸処理の方法としては、とくに限定されないが、たとえば酸を含有する酸性液中に繊維原料を浸漬する方法が挙げられる。使用する酸性液の濃度は、とくに限定されないが、たとえば10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。また、使用する酸性液のpHは、と

くに限定されないが、たとえば0以上4以下であることが好ましく、1以上3以下であることがより好ましい。酸性液に含まれる酸としては、たとえば無機酸、スルホン酸、カルボン酸等を用いることができる。無機酸としては、たとえば硫酸、硝酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸、リン酸、ホウ酸等が挙げられる。スルホン酸としては、たとえばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、たとえばギ酸、酢酸、クエン酸、グルコン酸、乳酸、シュウ酸、酒石酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸または硫酸を用いることがとくに好ましい。

[0098] 酸処理における酸溶液の温度は、とくに限定されないが、たとえば5℃以上100℃以下が好ましく、20℃以上90℃以下がより好ましい。酸処理における酸溶液への浸漬時間は、とくに限定されないが、たとえば5分以上120分以下が好ましく、10分以上60分以下がより好ましい。酸処理における酸溶液の使用量は、とくに限定されないが、たとえば繊維原料の絶対乾燥質量に対して100質量%以上100000質量%以下であることが好ましく、1000質量%以上10000質量%以下であることがより好ましい。

[0099] (解繊処理工程)

イオン性基導入繊維を解繊処理工程で解繊処理することにより、微細繊維状セルロースが得られる。

解繊処理工程においては、たとえば解繊処理装置を用いることができる。解繊処理装置は、とくに限定されないが、たとえば高速解繊機、グラインダー（石臼型粉碎機）、高圧ホモジナイザーや超高圧ホモジナイザー、高圧衝突型粉碎機、ボールミル、ビーズミル、ディスク型リファイナー、コニカルリファイナー、二軸混練機、振動ミル、高速回転下でのホモミキサー、超音波分散機、またはピーターなどを使用することができる。上記解繊処理装置の中でも、粉碎メディアの影響が少なく、コンタミネーションのおそれが少ない。

ない高速解繊機、高圧ホモジナイザー、超高压ホモジナイザーを用いるのがより好ましい。

[0100] 解繊処理工程においては、たとえばイオン性基導入繊維を、分散媒により希釈してスラリー状にすることが好ましい。分散媒としては、水、および極性有機溶媒などの有機溶媒から選択される1種または2種以上を使用することができる。極性有機溶媒としては、とくに限定されないが、たとえばアルコール類、多価アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、非プロトン極性溶媒等が好ましい。アルコール類としては、たとえばメタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブチルアルコール等が挙げられる。多価アルコール類としては、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）等が挙げられる。エーテル類としては、たとえばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、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、エチレングリコールモノ*n*-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等が挙げられる。エステル類としては、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。非プロトン性極性溶媒としてはジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）、*N*-メチル-2-ピロリジノン（NMP）等が挙げられる。

[0101] 解繊処理時の微細繊維状セルロースの固形分濃度は適宜設定できる。

また、リンオキソ酸基導入繊維を分散媒に分散させて得たスラリー中には、たとえば水素結合性のある尿素などのリンオキソ酸基導入繊維以外の固形分が含まれていてもよい。

[0102] 感放射線性シートの固形分中の微細繊維状セルロースの含有量は、感放射線性シートの透明性、および微細なパターンの形成を可能とする観点から、好ましくは5質量%以上、より好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上、よりさらに好ましくは35質量%以上であり、そして、好ましくは85質量%以下、より好ましくは75質量%以下、さらに好まし

くは65質量%以下、よりさらに好ましくは55質量%以下である。

微細繊維状セルロースとして、後述するイオン性基を含有する微細繊維状セルロースと、未変性微細繊維状セルロースとを併用してもよい。

[0103] <親水性高分子>

本実施形態の感放射線性シートは、親水性高分子を含有する。親水性高分子とは、常圧下、25℃において、100mlのイオン交換水に対して、1g以上の溶解性を有する、重量平均分子量が5,000以上の高分子化合物を意味する。

なお、親水性高分子とは、後述する感放射線性組成物用樹脂を除くものであり、感放射線性化合物に放射線が照射されることにより発生した酸やラジカルにより溶媒への溶解性が大きく変化するような、酸分解性基や、ラジカル重合性基を有するものではない。

[0104] 親水性高分子は、親水性の含酸素有機化合物（ただし、上記セルロース繊維は除く）であることが好ましい。親水性の含酸素有機化合物は、たとえばSP値が9.0以上であることが好ましい。

本実施形態で用いる親水性高分子としては、たとえば、ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）、セルロース誘導体（ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）、カゼイン、デキストリン、澱粉、変性澱粉、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール（アセトアセチル化ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンオキシド化ポリビニルアルコール等）、ポリアルキレンオキシド（ポリエチレンオキシド等）、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸塩類、ポリアクリルアミド、アクリル酸アルキルエステル共重合体、ウレタン系共重合体などを挙げることができる。上記の中でもポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、および変性ポリビニルアルコールを用いることがとくに好ましい。

[0105] 親水性高分子の重量平均分子量は5,000以上であればとくに限定され

ないが、感放射線性シートの形状安定性の観点および微細なパターンングを可能とする観点から、好ましくは10,000以上、より好ましくは15,000以上、さらに好ましくは20,000以上である。また、親水性高分子の重量平均分子量は、好ましくは800万以下、より好ましくは500万以下、さらに好ましくは100万以下、よりさらに好ましくは10万以下である。

なお、重量平均分子量は、たとえば、GPCを用いて測定することができる。

[0106] 感放射線性シートにおける親水性高分子の含有量は、感放射線性シートの形状安定性および微細なパターンングを可能とする観点から、微細繊維状セルロースの固形分100質量部に対し、10質量部以上であり、好ましくは15質量部以上、より好ましくは20質量部以上、さらに好ましくは30質量部以上であり、そして、好ましくは250質量部以下、より好ましくは150質量部以下、さらに好ましくは100質量部以下、よりさらに好ましくは50質量部以下である。

感放射線性シートにおける親水性高分子の含有量は、感放射線性シートの形状安定性および微細なパターンングを可能とする観点から、感放射線性組成物100質量部に対し、好ましくは25質量部以上であり、そして、好ましくは70質量部以下である。

[0107] また、感放射線性シートの固形分中の親水性高分子の含有量は、感放射線性シートの形状安定性および微細なパターンングを可能とする観点から、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上であり、そして、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、さらに好ましくは50質量%以下、よりさらに好ましくは40質量%以下、よりさらに好ましくは30質量%以下である。

[0108] <感放射線性組成物>

本実施形態の感放射線性シートは、感放射線性組成物を含む。なお、感放射線性組成物の種類により、本実施形態の感放射線性シートは、ポジ型の感

放射線性シートであってもよく、ネガ型の感放射線性シートであってもよい。

感放射線性組成物は、感放射線性化合物と、感放射線性組成物用樹脂（以下、「感放射線性樹脂」ともいう）とからなる。感放射線性組成物用樹脂は、放射線照射された感放射線性化合物により溶媒に対する溶解性が増加または減少する。すなわち、放射線照射により感放射線性化合物から発生する酸やラジカルなどの反応性活性種の作用で重合、架橋、および／あるいは分解する特性を有する。感放射線性化合物は、当該感放射線性組成物に感放射線特性を付与するものである。

感放射線性化合物は、放射線の露光によって反応活性な活性種を生じる化合物である。ここで、放射線とは、少なくとも可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線（荷電粒子線）およびX線を含む。これらの中でも、紫外線が好ましい。感放射線性化合物としては、酸発生剤、重合開始剤またはこれらの組み合わせが好ましい。酸発生剤を使用する場合、他の添加成分によって、ポジ型、ネガ型の感放射線性組成物のいずれにもすることができる。キノンジアジド化合物を用いた場合はポジ型の感放射線性組成物とすることができる。一方、重合開始剤を用いた場合は、ネガ型の感放射線性組成物とすることができる。

[0109] 〔感放射線性組成物用樹脂〕

感放射線性組成物用樹脂（感放射線性樹脂）としては、一般に高分子と称される化合物の他、より低分子のいわゆるオリゴマーおよびモノマーをも含むものとする。

すなわち、感放射線性樹脂は、放射線照射されることによって感放射線性化合物から発生した酸、ラジカル等の反応活性な活性種により惹起される反応によって、溶媒への溶解性が増加または減少する化合物であれば、とくに限定されない。

[0110] 感放射線性樹脂が高分子化合物である場合、その骨格となる構造としては、たとえば、ポリアルキレングリコール（ポリエチレングリコール、ポリブ

ロピレングリコール等)、セルロース誘導体(ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等)、カゼイン、デキストリン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール(アセトアセチル化ポリビニルアルコール、エチレンービニルアルコール共重合体、エチレンオキシド化ポリビニルアルコール等)、ポリアルキレンオキシド(ポリエチレンオキシド等)、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリル酸塩類、ポリアクリルアミド、アクリル酸エステル共重合体、ウレタン系共重合体、ポリヒドロキシルスチレン系共重合体、などを挙げることができる。上記の中でもポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、アクリル酸エステル共重合体、を含有する構造を用いることがとくに好ましい。

感放射線性樹脂が高分子である場合、上記の骨格となる構造に加えて、さらに、ポジ型の場合には、酸性水酸基または酸解離性基を有することが好ましく、ネガ型の場合には、ラジカル重合性基またはヘテロ小員環基を有することが好ましい。

[0111] ポジ型の感放射線性シートに用いられる感放射線性樹脂は、上述したように、上記の骨格となる構造に加えて、酸性水酸基、または酸解離性基を有することが好ましい。

酸性水酸基としては、たとえばヒドロキシアリール基などのフェノール性水酸基やカルボキシ基などを挙げることができ、感放射線性化合物としてキノンジアジド化合物との併用がとくに好ましい。たとえば、当該感放射線性シートの一部に放射線を照射した際、照射されないシート部分においては、酸性水酸基とキノンジアジド化合物との相互作用によって、現像液などに対する溶解性を抑止することができる。一方照射部分(露光部分)は、キノンジアジド化合物の光反応によって、酸性水酸基との相互作用が失われ、現像液等に対する溶解性を高めることができる。すなわち、当該感放射線性シートは、通常、ポジ型の感放射線性を発現することができる。

酸解離性基としては、たとえば3級アルキルエステル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、アセタール基などを挙げることができ、感放射線性化合物として、オキシムスルホネート化合物、トリアリールスルホニウムやジアリールヨードニウムなどのオニウム塩、スルホンイミド化合物などの光酸発生剤との併用がとくに好ましい。たとえば、当該感放射線性シートの一部に放射線を照射した際、照射されないシート部分においては、3級アルキルエステル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、アセタール基などによって、現像液などに対する溶解性を抑止することができる。一方照射部分（露光部分）は、光酸発生剤の光反応によって発生する酸によって、水酸基を保護していた3級アルキルエステル基、*tert*-ブトキシカルボニル基、アセタール基などが脱保護反応し、現像液等に対する溶解性を高めることができる。すなわち、当該感放射線性シートは、通常、ポジ型の感放射線性を発現することができる。

[0112] ネガ型の感放射線性シートに用いられる感放射線性樹脂は、上述したように、上記の骨格となる構造に加えて、ヘテロ小員環基または重合性不飽和基を含有することが好ましい。

ヘテロ小員環基としては、たとえばエポキシ基やオキセタン基を挙げることができ、感放射線性化合物として、光酸発生剤との併用がとくに好ましい。

たとえば、当該感放射線性シートの一部に放射線を照射した際、照射されないシート部分においては、エポキシ基などの反応性ヘテロ小員環官能基の開環を経る架橋反応が進まないため、現像液等に対する溶解性は高い。一方照射部分（露光部分）は、感放射線性化合物である光酸発生剤の光反応によって発生する酸が、反応性ヘテロ小員環基の開環を経る架橋反応を触媒し、現像液などに対する溶解性を抑止することができる。すなわち、当該感放射線性シートは、通常、ネガ型の感放射線性を発現することができる。

重合性不飽和基としては、たとえばアクリロイル基やメタクリロイル基を挙げることができ、感放射線性化合物として、光重合開始剤との併用がとく

に好ましい。

たとえば、当該感放射線性シートの一部に放射線を照射した際、照射されないシート部分においては、アクリロイル基などの重合性不飽和基の重合を経る架橋反応が進まないため、現像液等に対する溶解性は高い。一方照射部分（露光部分）は、光重合開始剤の光反応によって発生するラジカルが、重合性不飽和基の重合を経る架橋反応を触媒し、現像液などに対する溶解性を抑止することができる。すなわち、当該感放射線性シートは、通常、ネガ型の感放射線性を発現することができる。

[0113] なお、感放射線性シートがネガ型である場合、感放射線性樹脂として、より分子量の低い、オリゴマーまたはモノマーを使用してもよい。

とくに、オリゴマーまたはモノマーとしては、重合性不飽和基を有するオリゴマーまたはモノマー（以下、これらを総称して、「重合性不飽和化合物」ともいう。）が好ましい。

重合性不飽和化合物は、感放射線性組成物中の感放射線性化合物の存在下において感放射線性シートに放射線を照射することにより重合する不飽和化合物である。このような重合性不飽和化合物としては、とくに限定されるものではないが、たとえば、2官能または3官能以上の多官能（メタ）アクリル酸エステルが、重合性が良好であり、かつ形成される感放射線性シートの強度が向上する点から好ましい。

[0114] 上記2官能（メタ）アクリル酸エステルとしては、たとえば、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、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、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1，9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらの市販品としては、商品名で、たとえば、アロニックス（登録商標）M-210、同M-240、同M-6200（以上、東亜合成株式会社製）、KAYARAD（登録商標）HDDA、同HX-220、同R-604（以上、日本化薬株

式会社製)、ビスコート260、同312、同335HP(以上、大阪有機化学工業株式会社製)、ライトアクリレート1,9-ND A(共栄社化学株式会社製)等を挙げることができる。

[0115] 上記3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルとしては、たとえば、トリメチロールプロパントリ(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;

ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートとジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートとの混合物;

エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)フォスフェート、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸EO変性ジアクリレートとイソシアヌル酸EO変性トリアクリレートとの混合物;

[0116] また、多官能(メタ)アクリル酸エステルとして、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個または5個の(メタ)アクリロイルオキシ基を有する化合物とを反応させて得られる多官能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。

上述した3官能以上の(メタ)アクリル酸エステルの市販品としては、商品名で、たとえば、アロニックス(登録商標)M-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同TO-1450(以上、東亜合成株式会社製)、KAYARAD(登録商標)TMP TA、同DP HA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120、同DPE A-12(以上、日

本化薬株式会社製)、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式会社製)や、多官能ウレタンアクリレート系化合物を含有する市販品として、ニューフロンティア(登録商標)R-1150(第一工業製薬株式会社製)、KAYARAD(登録商標)DPHA-40H(日本化薬株式会社製)等を挙げることができる。

[0117] これらのうち、とくに、1,9-ノナンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、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;

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物;

トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレートとトリペンタエリスリトールオクタ(メタ)アクリレートとの混合物;

エチレンオキシド変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、多官能ウレタンアクリレート系化合物、コハク酸変性ペンタエリスリトールトリアクリレート、コハク酸変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート; およびこれらを含有する市販品等が好ましい。

上記のような多官能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。

[0118] 感放射線性樹脂の分子量(分子量分布を有する場合には重量平均分子量)はとくに限定されないが、微細なパターンングを可能とする観点から、200以上であればよく、300以上であることが好ましく、500以上であることがより好ましい。また、感放射線性樹脂の分子量(重量平均分子量)は10万以下であることが好ましく、1万以下であることがより好ましい。

なお、重量平均分子量は、たとえば、GPCを用いて測定することができる。

[0119] <感放射線性化合物>

本実施形態において、感放射線性組成物は、感放射線性化合物として、光酸発生剤および光重合開始剤の少なくとも1つを含有することが好ましい。

〔光酸発生剤〕

光酸発生剤（単に、「酸発生剤」ともいう。）は、放射線の照射によって酸を発生する化合物である。本実施形態の感放射線性組成物は、酸発生剤を含むことで、たとえば、アルカリ現像液に対するポジ型の感放射線特性を発揮できる。酸発生剤は、放射線の照射によって酸（たとえば、カルボン酸、スルホン酸等）を発生させる化合物である限り、とくに限定されない。酸発生剤としては、たとえば、オキシムスルホネート化合物、オニウム塩、スルホンイミド化合物、キノンジアジド化合物等が挙げられ、単独でまたは2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0120] オキシムスルホネート化合物について例示すると、たとえば、（5-プロピルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）-（2-メチルフェニル）アセトニトリル、（5-オクチルスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）-（2-メチルフェニル）アセトニトリル、（カンファースルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）-（2-メチルフェニル）アセトニトリル、（5-p-トルエンスルホニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イリデン）-（2-メチルフェニル）アセトニトリル、2-（オクチルスルホニルオキシイミノ）-2-（4-メトキシフェニル）アセトニトリルが挙げられる。

オニウム塩について例示すると、たとえば、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ n -ブタンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス（4- t -ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ビス（4- t -

ーブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ n -ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ n -ブタンスルホネート、(ヒドロキシフェニル) ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホネート、(4-ヒドロキシフェニル)ベンジルメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-ナフチルジメチルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートにおける「1-ナフチルジメチル」を1-ナフチルジエチル、4-シアノ-1-ナフチルジメチル、4-ニトロ-1-ナフチルジメチル、4-メチル-1-ナフチルジメチル、4-シアノ-1-ナフチルジエチル、4-ニトロ-1-ナフチルジエチル、4-メチル-1-ナフチルジエチル、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルに代えた化合物が挙げられる。

[0121] スルホンイミド化合物について例示すると、たとえば、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-メチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(4-フルオロフェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-トリフルオロメチルフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(2-フルオロフェニルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)

シ) ジフェニルマレイミド、N-(カンファスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N-ヒドロキシナフタルイミド-トリフルオロメタンスルホン酸エステル等が挙げられる。

[0122] キノンジアジド化合物としては、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-{1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル}フェニル]エタン、4, 4'-[1-[4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノールなどの1つ以上のフェノール性水酸基を有する化合物と、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸または1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル化合物等を挙げることができる。

[0123] 当該感放射線性シートが光酸発生剤を含むことで、たとえば、当該感放射線性シートの一部に放射線を照射した際、照射部分(露光部分)の現像液等に対する溶解性を高めることなどができる。すなわち、当該感放射線性シートは、通常、ポジ型の感放射線性を発現することができる。

本実施形態の光酸発生剤の含有量は、感放射線性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.1質量部以上、より好ましくは1質量部以上であり、そして、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下である。感放射線性樹脂に対する光酸発生剤の含有量が上記範囲内であると、すぐれた感放射線性を付与することができる。

[0124] 〔光重合開始剤〕

光重合開始剤（以下、単に「重合開始剤」ともいう。）は、放射線に感応して、重合性を備えた化合物の重合を開始し得る活性種を生じる成分である。本実施形態の感放射線性組成物は、重合開始剤を含むことで、たとえば、アルカリ現像液に対するネガ型の感放射線特性を発揮できる。光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤を挙げることができる。光重合開始剤は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線の露光により、重合性基を有する化合物の架橋反応を開始することができるが、好ましく使用される光重合開始剤としては、たとえば、紫外線、とくに365nm付近で最もラジカルを発生する光重合開始剤である。

この光ラジカル重合開始剤としては、たとえば、O-アシルオキシム化合物、アセトフェノン化合物、ビミダゾール化合物、アシルホスフィンオキシド化合物等が挙げられる。これらの化合物は、1種または2種以上を混合して用いることができる。

[0125] O-アシルオキシム化合物としては、たとえば、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、エタノン-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]-1-(O-アセチルオキシム)、1-[9-エチル-6-ベンゾイル-9, H.-カルバゾール-3-イル]-オクタン-1-オンオキシム-O-アセテート、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9, H.-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、1-[9-n-ブチル-6-(2-エチルベンゾイル)-9, H.-カルバゾール-3-イル]-エタン-1-オンオキシム-O-ベンゾエート、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロフラニルベンゾイル)-9, H.-カルバゾール-3-イル]-1-(O-アセチルオキシム)、エタノン-1-[9-エチル-6-(2-メチル-4-テトラヒドロピラニルベンゾイル)-9, H.-カルバゾール-3-イル]

ル] - 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン-1 - [9-エチル-6 - (2-メチル-5-テトラヒドロフラニルベンゾイル) - 9, H, -カルバゾール-3-イル] - 1 - (O-アセチルオキシム)、エタノン-1 - [9-エチル-6 - {2-メチル-4 - (2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキサニル) メトキシベンゾイル} - 9, H, -カルバゾール-3-イル] - 1 - (O-アセチルオキシム) 等が挙げられる。

[0126] アセトフェノン化合物としては、たとえば、 α -アミノケトン化合物、 α -ヒドロキシケトン化合物等が挙げられる。

α -アミノケトン化合物としては、たとえば2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1 - (4-モルホリノフェニル) -ブタン-1-オン、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、2-メチル-1 - (4-メチルチオフェニル) - 2-モルホリノプロパン-1-オン等が挙げられる。

α -ヒドロキシケトン化合物としては、たとえば、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1 - (4-*i*-プロピルフェニル) - 2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4 - (2-ヒドロキシエトキシ) フェニル - (2-ヒドロキシ-2-プロピル) ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-1 - {4 - [2 - (2-ヒドロキシエトキシ) エトキシ] フェニル} - 2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-4' - (2-ヒドロキシエトキシ) - 2-メチルプロピオフェノン等が挙げられる。

[0127] ビイミダゾール化合物としては、たとえば、2, 2'-ビス(2-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、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-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' -テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール等が挙げられる。

アシルホスフィンオキシド化合物としては、たとえば2, 4, 6-トリメ

チルベンゾイルージフェニルーホスフィンオキシド、フェニルビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィンオキシド、リチウム フェニル（２，４，６－トリメチルベンゾイル）ホスフィネート等が挙げられる。

[0128] 当該感放射線性シートが光重合開始剤を含むことで、たとえば、当該感放射線性シートの一部に放射線を照射した際、照射部分（露光部分）の現像液等に対する溶解性を低減することなどができる。すなわち、当該感放射線性シートは、通常、ネガ型の感放射線性を発現することができる。

[0129] 本実施形態の感放射線性組成物における光重合開始剤の含有量としては、感放射線性樹脂１００質量部に対して、好ましくは１質量部以上、より好ましくは５質量部以上であり、そして、好ましくは４０質量部以下、より好ましくは２０質量部以下である。この範囲で光重合開始剤を使用することで、すぐれた感放射線性を付与することができる。また、光重合開始剤の含有量をこのような範囲とすることで、本実施形態の感放射線性組成物を含有する感放射線性シートは、低露光量であっても、ネガ型の感放射線性を発現することができる。

[0130] 感放射線性シートの固形分中の感放射線性組成物の含有量は、微細なパターンニングを可能とする観点から、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２０質量％以上、さらに好ましくは２５質量％以上であり、そして、好ましくは８０質量％以下、より好ましくは７０質量％以下、さらに好ましくは６０質量％以下である。

[0131] 感放射線性組成物は、水、アルコール、またはこれらの混合溶媒の少なくとも１つに溶解することが好ましい。これにより、後述する塗工または抄紙の工程が容易となるので好ましい。

なお、感放射線性組成物が、水、アルコール、またはこれらの混合溶媒の少なくとも１つに溶解するとは、感放射線性組成物が、水、炭素数１以上６以下のアルコール（好ましくは炭素数１以上４以下のアルコール、より好ましくは炭素数１以上３以下のアルコール）、または、水と炭素数１以上６以下のアルコールとの混合溶媒１００ｇに対して、２５℃、大気圧下にて、１

g 以上溶解することを意味する。

また、感放射線性組成物が水、アルコール、または混合溶媒の少なくとも 1 つに溶解することにより、微細繊維状セルロースおよび親水性高分子との親和性が高く、均一な塗工液または抄紙用スラリーを調製することができるので好ましい。

[0132] また、水、アルコール、またはこれらの混合溶媒の少なくとも 1 つに溶解する感放射線性組成物とする観点から、本実施形態の感放射線性シートは、ネガ型であることが好ましい。ネガ型の感放射線性シートとすることにより、感放射線性樹脂として、低分子量かつ親水性のモノマーまたはオリゴマーを選択可能であり、水、アルコール、またはこれらの混合溶媒へ溶解する感放射線性組成物とすることができる。

[0133] <その他の成分>

本実施形態の感放射線性シートには、上述した微細繊維状セルロース、親水性高分子、感放射線性組成物用樹脂、感放射線性化合物、酸発生剤、光重合開始剤に加え、他の成分を含有していてもよい。

他の成分としては、単官能重合性不飽和化合物、湿潤紙力増強剤、有機イオン、架橋剤、界面活性剤、カップリング剤、無機層状化合物、無機化合物、レベリング剤、防腐剤、消泡剤、有機系粒子、潤滑剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、染料、顔料、安定剤、磁性粉、配向促進剤、可塑剤、および分散剤が例示される。

[0134] 上記単官能（メタ）アクリル酸エステルとしては、たとえば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（メタ）アクリレート、（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）（2-ヒドロキシプロピル）フタレート、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらの市販品としては、商品名で、たとえば、アロニックス（登録商標）M-101、同M-111、同M-114、同M-5300（以上、東亜合成株式会社製）；KAYARAD（登録商標）TC-110S、同TC-120S（以上、日本化薬

株式会社製) ; ビスコート 1 5 8、同 2 3 1 1 (以上、大阪有機化学工業株式会社製) 等を挙げることができる。

[0135] 湿潤紙力増強剤は、紙が水に濡れたときに紙力の低下を抑えるための薬剤であり、水に対してほぐれやすいパルプ繊維に添加することにより、水に濡れてもパルプ繊維の結合を保持してほぐれにくくし、強度を高める効果を有する。

湿潤紙力増強剤としては、ポリアミンポリアミドエピハロヒドリン、メラミンホルムアルデヒド樹脂、尿素ホルムアルデヒド樹脂等が例示される。

ポリアミンポリアミドエピクロヒドリンは、たとえば、多価酸とポリエチレンポリアミンとを縮合した主鎖に、エピクロロヒドリンを付加して合成される。ポリアミンポリアミドエピクロヒドリンは、幅広い pH 範囲で使用可能であり、また、低添加量で高い湿潤紙力増強効果を得られる。

メラミンホルムアルデヒド樹脂は、メラミンにホルムアルデヒドを付加後、酸縮合して合成される。

また、尿素ホルムアルデヒド樹脂は、尿素にホルムアルデヒドを付加した後、一部を架橋して合成される。

これらの中でも、ポリアミンポリアミドエピハロヒドリンを使用することが、吸水率および線熱膨張率が低く、透明性に優れるシートを得る観点から好ましい。ポリアミンポリアミドエピハロヒドリンの中でも、ポリアミンポリアミドエピクロロヒドリンがより好ましい。

[0136] 有機イオンとしては、テトラアルキルアンモニウムイオンやテトラアルキルホスホニウムイオンを挙げることができる。テトラアルキルアンモニウムイオンとしては、たとえば、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン、テトラペンチルアンモニウムイオン、テトラヘキシルアンモニウムイオン、テトラヘプチルアンモニウムイオン、トリブチルメチルアンモニウムイオン、ラウリルトリメチルアンモニウムイオン、セチルトリメチルアンモニウムイオン、ステアリルトリメチルアンモニウムイオン、

オクチルジメチルエチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルエチルアンモニウムイオン、ジデシルジメチルアンモニウムイオン、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオンが挙げられる。テトラアルキルホスホニウムイオンとしては、たとえばテトラメチルホスホニウムイオン、テトラエチルホスホニウムイオン、テトラプロピルホスホニウムイオン、テトラブチルホスホニウムイオン、およびラウリルトリメチルホスホニウムイオンが挙げられる。また、テトラプロピルオニウムイオン、テトラブチルオニウムイオンとして、それぞれテトラ n -プロピルオニウムイオン、テトラ n -ブチルオニウムイオンなども挙げることができる。

[0137] <感放射線性シートの製造方法>

本実施形態の感放射線性シートは、微細繊維状セルロース、親水性樹脂、および感放射線性組成物、並びにその他の成分を含有する水系分散液（スラリー）を調製し、これをシート化することで得られる。

シート化する方法はとくに限定されないが、前記スラリーを、基材上に塗工し、これを乾燥して形成されたシートを基材から剥離する塗工工程、または前記スラリーを抄紙する抄紙工程により得ることが好ましい。また、塗工装置とベルト状の基材を用いることで、連続的に感放射線性シートを生産してもよい。これらの中でも、塗工工程により得ることがより好ましい。

[0138] 塗工工程の基材の材質としてはとくに限定されないが、前記スラリーに対する濡れ性が高いものの方が、乾燥時のシートの収縮等を抑制する観点から好ましいが、乾燥後に形成されたシートが容易に剥離可能であるものであることが好ましい。樹脂製のフィルムや板、金属製のフィルムや板が好ましく例示されるが、とくに限定されるものではない。具体的には、アクリル、ポリエチレンテレフタレート、塩化ビニル、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニリデン等の樹脂のフィルムや板、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄板等の金属のフィルムや板、およびそれらの表面を酸化処理したもの、ステンレスのフィルムや板、真鍮のフィルムや板等が例示さ

れる。

[0139] 塗工工程において、スラリーの粘度が低く、基材上で展開してしまう場合には、所定の厚みおよび坪量の感放射線性シートを得るため、基材上に堰止用の枠を固定して使用してもよい。堰止用の枠としては、とくに限定されないが、たとえば乾燥後に付着するシートの端部が容易に剥離できるものを選択することが好ましい。このような観点から、樹脂板または金属板を成形したものがより好ましい。本実施形態においては、たとえばアクリル板、ポリエチレンテレフタレート板、塩化ビニル板、ポリスチレン板、ポリプロピレン板、ポリカーボネート板、ポリ塩化ビニリデン板等の樹脂板や、アルミニウム板、亜鉛板、銅板、鉄板等の金属板、およびこれらの表面を酸化処理したもの、ステンレス板、真ちゅう板等を成形したものをを用いることができる。

[0140] スラリーを基材に塗工する塗工機としては、とくに限定されないが、たとえばロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター、カーテンコーター、エアドクターコーター等を使用することができる。シートの厚みをより均一にできることから、ダイコーター、カーテンコーター、スプレーコーターがとくに好ましい。

[0141] スラリーを基材へ塗工する際のスラリー温度および雰囲気温度は、とくに限定されないが、たとえば5℃以上80℃以下であることが好ましく、10℃以上60℃以下であることがより好ましく、15℃以上50℃以下であることがさらに好ましく、20℃以上40℃以下であることがとくに好ましい。塗工温度が上記下限値以上であれば、スラリーをより容易に塗工できる。塗工温度が上記上限値以下であれば、塗工中の分散媒の揮発や、熱による副反応を抑制できる。

[0142] 基材上に塗工したスラリーを乾燥する方法はとくに限定されないが、たとえば、非接触の乾燥方法、もしくはシートを拘束しながら乾燥する方法、またはこれらの組み合わせが挙げられる。

非接触の乾燥方法としては、とくに限定されないが、たとえば熱風、赤外

線、遠赤外線もしくは近赤外線により加熱して乾燥する方法（加熱乾燥法）、または真空にして乾燥する方法（真空乾燥法）を適用することができる。加熱乾燥法と真空乾燥法を組み合わせてもよいが、通常は、加熱乾燥法が適用される。赤外線、遠赤外線または近赤外線による乾燥は、とくに限定されないが、たとえば赤外線装置、遠赤外線装置または近赤外線装置を用いて行うことができる。

加熱乾燥法における加熱温度は、とくに限定されないが、好ましくは20℃以上、より好ましくは50℃以上であり、そして、好ましくは150℃以下、より好ましくは120℃以下、さらに好ましくは100℃以下である。加熱温度を上記下限値以上とすれば、分散媒を速やかに揮発させることができる。また、加熱温度を上記上限値以下であれば、加熱に要するコストの抑制および繊維状セルロースの熱による変色や副反応の抑制を実現できる。

[0143] 抄紙工程は、抄紙機により前記スラリーを抄紙することにより行われる。抄紙工程で用いられる抄紙機としては、とくに限定されないが、たとえば長網式、円網式、傾斜式等の連続抄紙機、またはこれらを組み合わせた多層抄き合わせ抄紙機等が挙げられる。抄紙工程では、手抄き等の公知の抄紙方法を採用してもよい。

抄紙工程は、前記スラリーをワイヤーにより濾過、脱水して湿紙状態のシートを得た後、このシートをプレス、乾燥することにより行われる。前記スラリーを濾過、脱水する際に用いられる濾布としては、とくに限定されないが、たとえば繊維状セルロースおよび親水性樹脂、感放射線性組成物は通過せず、かつ濾過速度が遅くなりすぎないものであることがより好ましい。このような濾布としては、とくに限定されないが、たとえば有機ポリマーからなるシート、織物、多孔膜が好ましい。有機ポリマーとしてはとくに限定されないが、たとえばポリエチレンテレフタレートやポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のような非セルロース系の有機ポリマーが好ましい。本実施形態においては、たとえば孔径0.1 μm以上20 μm以下であるポリテトラフルオロエチレンの多孔膜や、孔径

0.1 μm 以上20 μm 以下であるポリエチレンテレフタレートやポリエチレンの織物等が挙げられる。

[0144] 抄紙工程において、前記スラリーからシートを製造する方法は、たとえば前記スラリーを無端ベルトの上面に吐出し、吐出された前記スラリーから分散媒を搾水してウェブを生成する搾水セクションと、ウェブを乾燥させてシートを生成する乾燥セクションとを備える製造装置を用いて行うことができる。搾水セクションから乾燥セクションにかけて無端ベルトが配設され、搾水セクションで生成されたウェブが無端ベルトに載置されたまま乾燥セクションに搬送される。

[0145] 抄紙工程において用いられる脱水方法としては、とくに限定されないが、たとえば紙の製造で通常に使用している脱水方法が挙げられる。これらの中でも、長網、円網、傾斜ワイヤーなどで脱水した後、さらにロールプレスで脱水する方法が好ましい。また、抄紙工程において用いられる乾燥方法としては、とくに限定されないが、たとえば紙の製造で用いられている方法が挙げられる。これらの中でも、シリンドラードライヤー、ヤンキードライヤー、熱風乾燥、近赤外線ヒーター、赤外線ヒーターなどを用いた乾燥方法がより好ましい。

[0146] <感放射線性シートの特性>

感放射線性シートの厚みは、形状安定性および微細なパターンニングを可能とする観点から、好ましくは10 μm 以上、より好ましくは20 μm 以上、さらに好ましくは25 μm 以上であり、そして、好ましくは1,000 μm 以下、より好ましくは500 μm 以下、さらに好ましくは100 μm 以下である。

感放射線性シートの厚みが上記範囲内となるように、適宜塗工量および抄紙量を調整すればよい。

[0147] 本実施形態の感放射線性シートは、光透過性に優れることが好ましく、全光透過率が、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上、さらにより好ましくは90%以上であり、そして、1

00%以下であり、製造容易性の観点から、好ましくは99.5%以下である。

全光透過率は、JIS K 7361-1:1997に準拠して、ヘーズメータにて測定される。

[0148] また、本実施形態の感放射線性シートは透明性に優れることが好ましく、ヘーズが、好ましくは10%以下、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは2%以下であり、そして、0%以上であり、製造容易性の観点から、好ましくは0.1%以上である。

ヘーズは、JIS K 7136:2000に準拠して、ヘーズメータにて測定される。

[0149] <パターン化されたシート>

本実施形態のパターン化された感放射線性シートは、上述した本実施形態の感放射線性シートを露光し、未露光部または露光部を除去（現像）することによりパターンを形成したものである。

放射線の照射は、通常、フォトリソマスク等を介して、たとえばコンタクトアライナー、ステッパーまたはスキャナーを用いて、上記感放射線性シートの少なくとも一部分を選択的に露光する。

露光の光源はとくに限定されないが、たとえば、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、EUV照射装置、軟X線照射装置、電子描画装置等の既知の露光技術が例示される。露光後ベーク（PEB）工程を有していてもよい。

感放射線性シートに照射する放射線の中でも、波長が313nm以上の放射線が好ましく、とくに365nmの紫外線を含む放射線が好ましいため、露光光源としては、365nmの紫外線を含む313nm以上の波長の放射線を照射させることができる高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、超高圧水銀ランプがより好ましい。これらの露光光源を使用することにより、313nm以上の波長領域において、10μm以上の厚みのシートであっても比較的高い透過率が得られ、光量を落とさずに感放射線性シート裏面まで十

分感光させることができる。また、露光量は、放射線の波長365nmにおける強度を照度計（OA1 model 356、OA1 Optical Associates Inc. 製）により測定した値として、好ましくは $3\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $1,000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $500\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 以下である。

[0150] 現像方法としては、たとえば、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法等を採用してもよい。

現像液としては、アルカリ性現像液、水、水混和性の有機溶媒を用いることができる。

アルカリ現像液としては、たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、ピロール、ピペリジン、コリン、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-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ水溶液等が例示される。

これらの中で、TMAH水溶液が好ましい。アルカリ現像液の濃度としては、好ましくは0.1質量%以上2.38質量%以下、より好ましくは0.4質量%2.38質量%以下である。

水混和性の有機溶媒としては、たとえば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール（IPA）、t-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール（PGME）などのアルコール類；エチレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール類；アセトンなどのケトン類；テトラヒドロフランなどのエーテル類；酢酸エチル、酢酸メチルなどのエステル類；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類；ジメチルスルホキシドなどのスルホ

キシド類などが挙げられる。これらはいずれか１種を用いても、２種以上を組み合わせ用いてもよい。

これらの中で、エタノール、IPA、PGMEなどのアルコール類が好ましい。

有機溶媒現像液中の有機溶媒の含有量は、８０質量％以上が好ましく、９０質量％以上がより好ましく、９９質量％以上がさらに好ましい。有機溶媒現像液中の有機溶媒以外の成分としては、たとえば、水、シリコンオイル等が挙げられる。

また、現像後、形成されたパターンは、さらにリンス液でリンス（洗浄）してもよい。

[0151] パターン化されたシートは、ディスプレイのカラーフィルタやタッチパネル用導電フィルム等の透明性が求められる用途にとくに好適である。

実施例

[0152] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0153] <製造例１>

[微細繊維状セルロース分散液（１）の製造]

原料パルプとして、王子製紙株式会社製の針葉樹クラフトパルプ（固形分９３質量％、坪量２４５ｇ／ｍ²、シート状、離解してJIS P 8121-2：2012に準じて測定されるカナダ標準濾水度（CSF）が７００ｍｌ）を使用した。

この原料パルプに対してリンオキソ酸化処理を次のようにして行った。

まず、上記原料パルプ１００質量部（絶乾質量）に、リン酸二水素アンモニウムと尿素の混合水溶液を添加して、リン酸二水素アンモニウム４５質量部、尿素１２０質量部、水１５０質量部となるように調整し、薬液含浸パルプを得た。次いで、得られた薬液含浸パルプを１６５℃の熱風乾燥機で２５

0秒加熱し、パルプ中のセルロースにリンオキソ酸基を導入し、リンオキソ酸化パルプ1を得た。

[0154] 次いで、得られたリンオキソ酸化パルプ1に対して洗浄処理を行った。

洗浄処理は、リンオキソ酸化パルプ100g（絶乾質量）に対して10Lのイオン交換水を注いで得たパルプ分散液を、パルプが均一に分散するように攪拌した後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100 μ S/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

[0155] 次いで、洗浄後のリンオキソ酸化パルプに対して中和処理を次のようにして行った。

まず、洗浄後のリンオキソ酸化パルプを10Lのイオン交換水で希釈した後、攪拌しながら1Nの水酸化ナトリウム水溶液を少しずつ添加することにより、pHが12以上13以下のリンオキソ酸化パルプスラリーを得た。次いで、当該リンオキソ酸化パルプスラリーを脱水して、中和処理が施されたリンオキソ酸化パルプを得た。次いで、中和処理後のリンオキソ酸化パルプに対して、上記洗浄処理を行った。

[0156] これにより得られたリンオキソ酸化パルプに対しFT-IRを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、1230 cm^{-1} 付近にリン酸基のP=Oに基づく吸収が観察され、パルプにリン酸基が付加されていることが確認された。

また、得られたリンオキソ酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースI型結晶を有していることが確認された。

[0157] 得られたリンオキソ酸化パルプ1にイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（株式会社スギノマシン製、スターバースト）で200MPaの圧力にて2回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液（1）を得た。

X線回折により、この微細繊維状セルロースがセルロースI型結晶を維持

していること
が確認された。

また、微細繊維状セルロースの繊維幅を透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3～5 nmであった。リンオキソ酸基量（第1解離酸量）は、1.45 mmol/gであった。なお、総解離酸量は2.45 mmol/gであった。

[0158] <製造例2>

[微細繊維状セルロース分散液（2）の製造]

リン酸二水素アンモニウムの代わりに亜リン酸（ホスホン酸）33質量部を用いた以外は、製造例1と同様に操作を行い、リンオキソ酸化パルプ2および微細繊維状セルロース分散液（2）を得た。

[0159] 得られたリンオキソ酸化パルプ2に対しFTIRを用いて赤外線吸収スペクトルの測定を行った。その結果、 1210 cm^{-1} 付近に亜リン酸基の互変異性体であるホスホン酸基のP=Oに基づく吸収が観察され、パルプに（亜）リン酸基（ホスホン酸基）が付加されていることが確認された。

[0160] また、得られたリンオキソ酸化パルプ2を供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースⅠ型結晶を有していることが確認された。

[0161] X線回折により、得られた微細繊維状セルロースがセルロースⅠ型結晶を維持していることが確認された。また、微細繊維状セルロースの繊維幅を、透過型電子顕微鏡を用いて測定したところ、3～5 nmであった。また、微細繊維状セルロース分散液（2）について、セルロースに導入された亜リン酸基量（第1解離酸量）および総解離酸量はそれぞれ、1.51 mmol/g、1.54 mmol/gであった。

[0162] <製造例3>

[微細繊維状セルロース分散液（3）の製造]

原料パルプとして、王子製紙株式会社製の針葉樹クラフトパルプ（未乾燥

）を使用した。この原料パルプに対してアルカリTEMPO酸化処理を次のようにして行った。

まず、乾燥質量100質量部相当の上記原料パルプと、TEMPO（2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル）1.6質量部と、臭化ナトリウム10質量部とを、水10，000質量部に分散させた。次いで、13質量部の次亜塩素酸ナトリウム水溶液を、1.0gのパルプに対して3.8mmolになるように加えて反応を開始した。反応中は0.5Mの水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpHを10以上10.5以下に保ち、pHに変化が見られなくなった時点で反応終了と見なした。

[0163] 次いで、得られたTEMPO酸化パルプに対して洗浄処理を行った。

洗浄処理は、TEMPO酸化後のパルプスラリーを脱水し、脱水シートを得た後、5，000質量部のイオン交換水を注ぎ、攪拌して均一に分散させた後、濾過脱水する操作を繰り返すことにより行った。ろ液の電気伝導度が100 μ S/cm以下となった時点で、洗浄終点とした。

[0164] また、得られたTEMPO酸化パルプを供試して、X線回折装置にて分析を行ったところ、 $2\theta = 14^\circ$ 以上 17° 以下付近と $2\theta = 22^\circ$ 以上 23° 以下付近の2箇所の位置に典型的なピークが確認され、セルロースI型結晶を有していることが確認された。

[0165] 得られたTEMPO酸化パルプにイオン交換水を添加し、固形分濃度が2質量%のスラリーを調製した。このスラリーを、湿式微粒化装置（株式会社スギノマシン製、スターバースト）で200MPaの圧力にて2回処理し、微細繊維状セルロースを含む微細繊維状セルロース分散液（3）を得た。

[0166] 微細繊維状セルロース分散液（3）について、セルロースに導入されたカルボキシ基量は、1.30mmol/gであった。

[0167] <微細繊維状セルロースの繊維幅およびイオン性基量の測定方法>

[繊維幅の測定]

微細繊維状セルロースの繊維幅を下記の方法で測定した。微細繊維状セルロース分散液の上澄み液を、微細繊維状セルロースの濃度が0.01質量%

以上0.1質量%以下となるように水で希釈し、親水化処理したカーボングリッド膜に滴下した。これを乾燥した後、酢酸ウラニルで染色し、透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製、J E O L - 2 0 0 0 E X）により観察した。

[0168] [リンオキソ酸基量の測定]

微細繊維状セルロースのリンオキソ酸基量は、対象となる微細繊維状セルロースを含む分散液をイオン交換水で含有量が0.2質量%となるように希釈して作製した微細繊維状セルロース含有スラリーに対し、イオン交換樹脂による処理を行った後、アルカリを用いた滴定を行うことにより測定した。

イオン交換樹脂による処理は、上記微細繊維状セルロース含有スラリーに体積で1/10の強酸性イオン交換樹脂（アンバーゼット1024；オルガノ株式会社、コンディショニング済）を加え、1時間振とう処理を行った後、目開き90 μ mのメッシュ上に注いで樹脂とスラリーを分離することにより行った。

また、アルカリを用いた滴定は、イオン交換樹脂による処理後の微細繊維状セルロース含有スラリーに、0.1Nの水酸化ナトリウム水溶液を5秒に10 μ Lずつ加えながら、スラリーが示すpHの値の変化を計測することにより行った。なお、滴定開始の15分前から窒素ガスをスラリーに吹き込みながら滴定を行った。この中和滴定では、アルカリを加えた量に対して測定したpHをプロットした曲線において、増分（pHのアルカリ滴下量に対する微分値）が極大となる点が二つ観測される。これらのうち、アルカリを加えはじめて先に得られる増分の極大点を第1終点と呼び、次に得られる増分の極大点を第2終点と呼ぶ（図1）。滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量が、滴定に使用したスラリー中の第1解離酸量と等しくなる。また、滴定開始から第2終点までに必要としたアルカリ量が滴定に使用したスラリー中の総解離酸量と等しくなる。なお、滴定開始から第1終点までに必要としたアルカリ量（mmol）を、滴定対象スラリー中の固形分（g）で除した値をリン酸基量（mmol/g）とした。

[0169] [カルボキシ基量の測定]

微細繊維状セルロースのカルボキシ基量は、イオン交換樹脂による処理後の微細繊維状セルロース含有スラリーに、0.1 Nの水酸化ナトリウム水溶液を30秒に1回、50 μ Lずつ加えた以外は「リンオキソ酸基量の測定」と同様に測定した。カルボキシ基量 (mmol/g) は、計測結果のうち図2に示す第1領域に相当する領域において必要としたアルカリ量 (mmol) を、滴定対象スラリー中の固形分 (g) で除して算出した。

[0170] <製造例4>

[感放射線性組成物(1)の製造]

冷却管および攪拌機を備えたフラスコに、トリエチレンテトラミン(東京化成工業株式会社製) 14.6質量部、トリエチルアミン51質量部、およびジクロロメタン200質量部を仕込んだ。氷浴下、この溶液中に、塩化アクリロイル(東京化成工業株式会社製) 45質量部を1時間かけて滴下し、滴下終了後、室温で1時間攪拌した。反応溶液に1規定の塩酸水を加えて洗浄した後、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、その後10%塩化ナトリウム水溶液で洗浄した後、有機層に硫酸マグネシウムを加えた。硫酸マグネシウムをろ過して除去した有機層から溶媒を減圧留去したのち、減圧乾燥させることにより、重合性のアクリルアミド化合物を36 g得た。

得られた化合物1.0質量部と、2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノン(東京化成工業株式会社製) 0.1質量部の混合物が0.5質量%となるようIPAを加えて溶解した。その後、孔径0.5 μ mのミリポアフィルタでろ過することにより、感放射線性組成物(1)を調製した。

[0171] <製造例5>

[感放射線性組成物(2)の製造]

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)(新中村化学株式会社製、NKエステルA-DPH) 1.0質量部と、2-ヒドロキシ-4'-(2-ヒドロキシエトキシ)-2-メチルプロピオフェノン(東京化成

工業株式会社製) 0.1 質量部との混合物が 0.5 質量%となるよう、1-メトキシ-2-プロパノールを加えて溶解した。その後、孔径 0.5 μm のミリポアフィルタでろ過することにより、感放射線性組成物 (2) を調製した。

[0172] <実施例 1>

(ポリビニルアルコールの溶解)

イオン交換水に、ポリビニルアルコール (PVA) (株式会社クラレ製、ポバール 105、重合度: 500、ケン化度: 98~99 mol%) を 0.5 質量%になるように加え、95℃で 1 時間攪拌し、溶解してポリビニルアルコール水溶液を得た。

[0173] (感放射線性シートの製造)

固形分濃度が 2.0 質量%の微細繊維状セルロース分散液 (1) にイオン交換水を加え、固形分濃度 0.5 質量%の微細繊維状セルロース分散液 (A) とした。

得られた微細繊維状セルロース分散液 (A) 50 質量部に対し、ポリビニルアルコール水溶液を 20 質量部、感放射線性組成物 (1) 溶液を 30 質量部、それぞれ添加し、攪拌した。さらに、シートの仕上がり坪量が 50 g/ m^2 になるように混合後の液を計量して、市販の亚克力板上に展開し、50℃の乾燥機で 24 時間乾燥した。なお、所定の坪量となるよう亚克力板上には 150 mm 角の堰止用の板を配置した。以上の手順により、感放射線性シートを得た。

得られた感放射線性シートの厚みは、38 μm であった。

[0174] <実施例 2>

微細繊維状セルロース分散液 (A) 43 質量部に対し、ポリビニルアルコール水溶液を 17 質量部、感放射線性組成物 (1) 溶液を 40 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして感放射線性シートを得た。

[0175] <実施例 3>

微細繊維状セルロース分散液 (A) 36 質量部に対し、ポリビニルアルコ

ール水溶液を 14 質量部、感放射線性組成物 (1) 溶液を 50 質量部とした以外は、実施例 1 と同様にして感放射線性シートを得た。

[0176] <実施例 4>

固形分濃度が 2.0 質量%の微細繊維状セルロース分散液 (2) にイオン交換水を加え、固形分濃度 0.5 質量%の微細繊維状セルロース分散液 (B) とした。

微細繊維状セルロース分散液 (A) のかわりに、微細繊維状セルロース分散液 (B) を用いた以外は実施例 1 と同様にして感放射線性シートを得た。

[0177] <実施例 5>

固形分濃度が 2.0 質量%の微細繊維状セルロース分散液 (3) にイオン交換水を加え、固形分濃度 0.5 質量%の微細繊維状セルロース分散液 (C) とした。

微細繊維状セルロース分散液 (A) のかわりに、微細繊維状セルロース分散液 (C) を用いた以外は実施例 1 と同様にして感放射線性シートを得た。

[0178] <実施例 6>

感放射線性組成物 (1) のかわりに感放射線性組成物 (2) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感放射線性シートを得た。

[0179] <比較例 1>

(多孔質シート化)

微細繊維状セルロース分散液 (A) を 500 メッシュのポリエステルメッシュ上で減圧しながらウェットシートを作製した。このウェットシートの固形分は 10% であった。得られたウェットシート上にジエチレングリコールジメチルエーテル (東邦化学工業株式会社製、商品名: 「ハイソルブMDM」) をウェットシート 100 部に対して 100 部を霧吹きスプレーで均一に塗布した。さらに減圧して水と有機溶媒を含んだウェットシートを形成した。このウェットシートの固形分は 10% であった。このウェットシートを 500 メッシュのポリエステルメッシュとともにシリンダーロールで鏡面にウェットシートが接触するように 80℃ で 3 分間乾燥し、第一乾燥後のシート

を得た。得られた第一乾燥後のシートは湿った状態であった。第一乾燥後のシートを130℃の乾燥機で3分間乾燥した（第2乾燥工程）。得られた第2乾燥後のシートは乾燥した状態であった。このシートをポリエステルメッシュから剥がし、微細繊維状セルロース含有シートを得た。

[0180]（感放射線性樹脂の含浸）

上記微細繊維状セルロース含有シートを感放射線性組成物（1）の溶液中に浸漬し、3分間静置した。その後、このシートを取り出し、ULVAC社製の減圧装置（MUE-2000）でシートを減圧乾燥して、シート中の溶媒を減圧除去した。得られたシートの坪量は50g/m²であった。また、得られた感放射線性シートの厚みは、70μmであった。

[0181]＜比較例2＞

クロマトグラフィー用濾紙（東洋濾紙株式会社製、No51B、87g/m²）を感放射線性樹脂組成物（1）の溶液中に浸漬し、3分間静置した。その後、このシートを取り出し、ULVAC社製の減圧装置（MUE-2000）でシートを減圧乾燥して、シート中の溶媒を減圧除去した得られたシートの坪量は124g/m²であった。また、得られた感放射線性シートの厚みは、170μmであった。

[0182] [測定方法]

＜シートの全光線透過率＞

JIS K 7361-1:1997に準拠し、ヘーズメータ（株式会社村上色彩技術研究所製、HM-150）を用いて全光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

[0183]＜シートのヘーズ＞

JIS K 7136:2000に準拠し、ヘーズメータ（株式会社村上色彩技術研究所製、HM-150）を用いてヘーズを測定した。結果を表1に示す。

[0184]＜シートへのパターンニング＞

メタルハライドランプを備えた露光装置（アイグラフィックス株式会社製

、型番アイグランデージECS-4011GX/N、波長200～450nm)に感放射線性シートまたは樹脂含浸シートを設置した。次いで、前記シート上にフォトマスク(凸版印刷株式会社製、合成石英製、L/S=400/400, 1100/1100 μ m)を設置した。この際、シムテープ(株式会社ミスミグループ本社製、厚さ500 μ m、SUS製)を用い、パターン形成用基材とフォトマスクのギャップが500 μ mとなるようにした。

次いで、放射線の波長365nmにおける強度を照度計(OA1 model 356、OA1 Optical Associates Inc. 製)を用い、500mJ/cm²となるように設定した後に露光装置を用いて露光した。

[0185] 次に、露光したシートをIPAに3分間ディップして現像した。

以上により、シートの露光されなかった部分のみ感放射線性組成物用樹脂が除去されたパターン化されたシートを得た。

[0186] 次に、このシートをソルベントレッド49のIPA溶液に3分間含浸させた後、IPAに3分間ディップして洗浄した。

以上により、感放射線性組成物用樹脂が除去された部分にのみソルベントレッド49を含浸させたシートを得た。

[0187] このシートを光学顕微鏡で観察し、L/S=400/400 μ mおよび1100/1100 μ mの両方とも、パターンが形成されていたら評価「A」とし、L/S=400/400 μ mのパターンは形成されなかったが、L/S=1100/1100 μ mのパターンは形成されていたら評価「B」とし、L/S=400/400 μ mおよび1100/1100 μ mの両方ともパターンが形成されなかったら評価「C」とした。結果を表1に示す。

[0188]

[表1]

表1

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2
用いた微細繊維状セルロース分散液		A	A	A	B	C	A	A	(ろ紙)
用いた感放射線性樹脂組成物		1	1	1	1	1	2	1 (含浸)	1 (含浸)
配合	微細繊維状セルロース (質量部)	50	43	36	50	50	50	70	70
	PVA (質量部)	20	17	14	20	20	20	0	0
	感放射線性樹脂組成物 (質量部)	30	40	50	30	30	30	30	30
評価 結果	全光線透過率 (%)	91.7	91.6	91.8	91.2	91.6	80.0	41.1	24.0
	ヘーズ (%)	1.1	1.1	1.1	1.9	1.2	3.0	76.8	98.4
	パターンニング評価	A	A	A	A	A	B	C	C

産業上の利用可能性

[0189] 本発明により、透明性に優れ、微細なパターンニングが可能な感放射線性シートを提供でき、該感放射線性シートを露光、現像して得られたパターン化されたシートは、ディスプレイのカラーフィルタやタッチパネル用導電フィルム等の透明性が求められる用途への使用が期待される。

請求の範囲

- [請求項1] 感放射線性組成物、繊維幅が1, 000nm以下の微細繊維状セルロース、および親水性高分子を含有し、
該微細繊維状セルロース100質量部に対する親水性高分子の含有量が10質量部以上である、
感放射線性シート。
- [請求項2] 感放射線性組成物が、感放射線性化合物と、放射線照射された感放射線性化合物により溶媒に対する溶解性が増加または減少する感放射線性組成物用樹脂とからなる、請求項1に記載の感放射線性シート。
- [請求項3] 前記感放射線性化合物が、光酸発生剤、および光重合開始剤の少なくとも1つを含む、請求項2に記載の感放射線性シート。
- [請求項4] 前記感放射線性シートの固形分中の感放射線性組成物の含有量が10質量%以上である、請求項1～3のいずれかに記載の感放射線性シート。
- [請求項5] 前記感放射線性シートの全光線透過率が70%以上である、請求項1～4のいずれかに記載の感放射線性シート。
- [請求項6] 前記感放射線性シートのヘーズが10%以下である、請求項1～5のいずれかに記載の感放射線性シート。
- [請求項7] 前記微細繊維状セルロースが、アニオン性基を有する、請求項1～6のいずれかに記載の感放射線性シート。
- [請求項8] 前記微細繊維状セルロースが、リンオキソ酸基またはリンオキソ酸基に由来する基を有する、請求項1～7のいずれかに記載の感放射線性シート。
- [請求項9] 前記感放射線性組成物が、水、アルコール、およびこれらの混合溶媒の少なくとも1つに溶解する、請求項1～8のいずれかに記載の感放射線性シート。
- [請求項10] 前記親水性高分子が、ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキシド、ポリビニルアルコール、および変性ポリビニルアルコールから

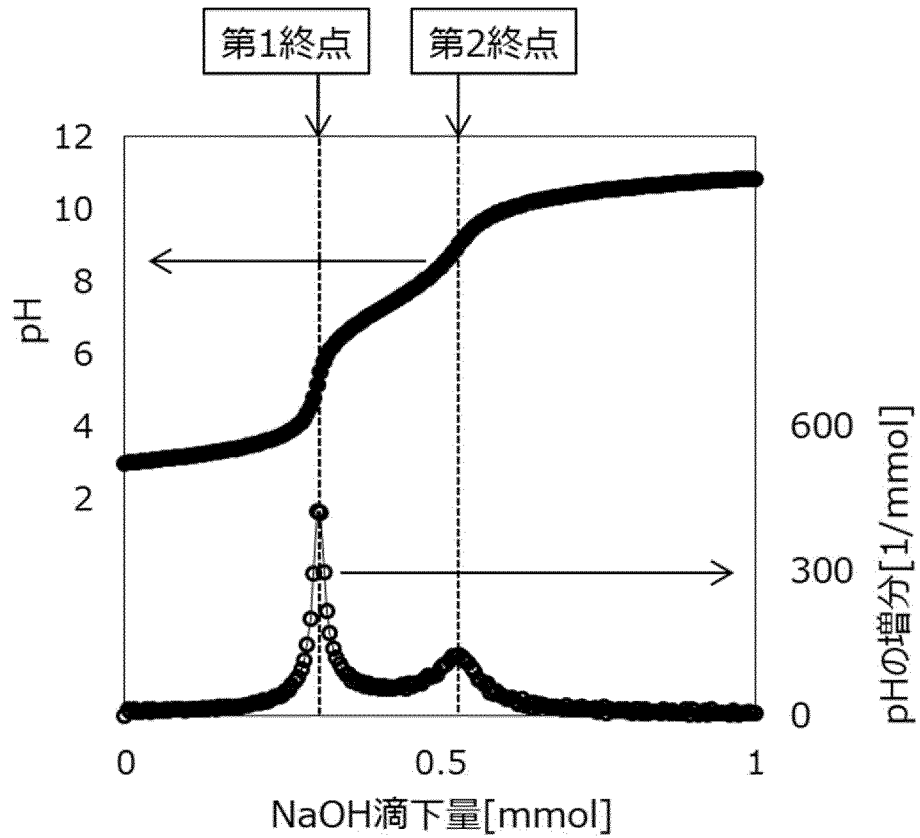
選択される、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の感放射線性シート。

[請求項11] 前記感放射線性シートがネガ型感放射線性シートである、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の感放射線性シート。

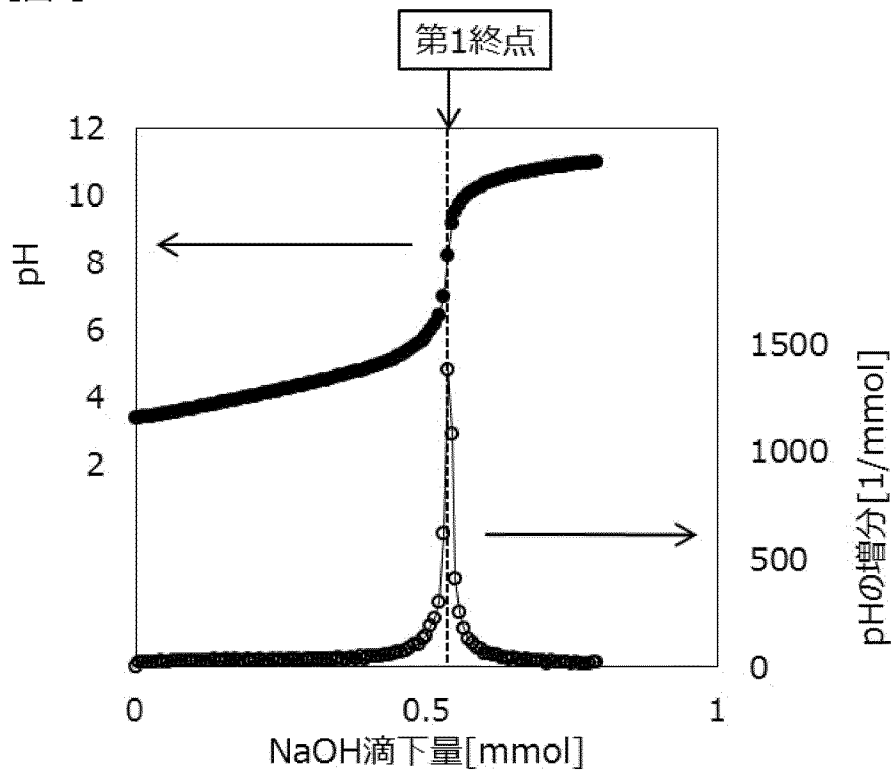
[請求項12] 請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の感放射線性シートの露光部または未露光部の少なくとも一部が除去された、パターン化されたシート。

[請求項13] 請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の感放射線性シートに用いられる感放射線性組成物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011796

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L1/02(2006.01)i, C08L29/04(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, C08L71/02(2006.01)i, C08J5/06(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/032(2006.01)i, G03F7/09(2006.01)i
FI: C08J5/06CEX, G03F7/032, G03F7/004501, G03F7/09501, C08L1/02, C08L101/00, C08L29/04B, C08L71/02, C08J5/18CEZ

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. C08L1/02, C08L29/04, C08L101/00, C08L71/02, C08J5/06, C08J5/18, G03F7/004, G03F7/032, G03F7/09

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021

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 Y	JP 2015-200851 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 12 November 2015 (2015-11-12), claims, paragraphs [0011], [0040]-[0049], [0052]-[0067], examples	1-6, 9-13 7, 8
X Y	CN 104558996 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 29 April 2015 (2015-04-29), claims, paragraphs [0001], [0007], [0010]-[0013], examples	1-6, 9, 10, 13 7, 8
Y	WO 2018/008735 A1 (OJI HOLDINGS CORPORATION) 11 January 2018 (2018-01-11), claims, paragraphs [0034], [0035], [0050], [0101]	7, 8
Y	WO 2018/008736 A1 (OJI HOLDINGS CORPORATION) 11 January 2018 (2018-01-11), claims, paragraphs [0034], [0035], [0050], [0107]	7, 8



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

"I" 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
20 May 2021

Date of mailing of the international search report
01 June 2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/011796

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 2019-099645 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 24 June 2019 (2019-06-24), claims, examples, entire text	1-13
A	JP 2018-141050 A (STARLITE CO., LTD.) 13 September 2018 (2018-09-13), claims, examples, entire text	1-13
P, A	WO 2020/230513 A1 (OJI HOLDINGS CORPORATION) 19 November 2020 (2020-11-19), claims, examples, entire text	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/011796

JP 2015-200851 A	12 November 2015	(Family: none)
CN 104558996 A	29 April 2015	(Family: none)
WO 2018/008735 A1	11 January 2018	EP 3483207 A1 claims, paragraphs [0037], [0038], [0054], [0114] KR 10-2019-0017964 A CN 109476856 A TW 201821491 A
WO 2018/008736 A1	11 January 2018	US 2019/0359795 A1 claims, paragraphs [0045], [0046], [0063], [0143] EP 3483208 A1 CN 109415523 A KR 10-2019-0017965 A TW 201821492 A
JP 2019-099645 A	24 June 2019	(Family: none)
JP 2018-141050 A	13 September 2018	JP 6226096 B2
WO 2020/230513 A1	19 November 2020	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 1/02(2006.01)i; C08L 29/04(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i; C08L 71/02(2006.01)i; C08J 5/06(2006.01)i; C08J 5/18(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/032(2006.01)i; G03F 7/09(2006.01)i FI: C08J5/06 CEX; G03F7/032; G03F7/004 501; G03F7/09 501; C08L1/02; C08L101/00; C08L29/04 B; C08L71/02; C08J5/18 CEZ																							
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）） C08L1/02; C08L29/04; C08L101/00; C08L71/02; C08J5/06; C08J5/18; G03F7/004; G03F7/032; G03F7/09 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
日本国実用新案公報	1922-1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																						
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																						
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																						
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015-200851 A（凸版印刷株式会社）12.11.2015（2015-11-12） 特許請求の範囲、[0011]、[0040] - [0049]、[0052] - [0067]、実施例</td> <td>1-6, 9-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7, 8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104558996 A（JIANGNAN UNIVERSITY）29.04.2015（2015-04-29） Claims、[0001]、[0007]、[0010] - [0013]、 Examples</td> <td>1-6, 9, 10, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/008735 A1（王子ホールディングス株式会社）11.01.2018（2018-01-11） 特許請求の範囲、[0034]、[0035]、[0050]、[0101]</td> <td>7, 8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2018/008736 A1（王子ホールディングス株式会社）11.01.2018（2018-01-11） 特許請求の範囲、[0034]、[0035]、[0050]、[0107]</td> <td>7, 8</td> </tr> </tbody> </table>			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 2015-200851 A（凸版印刷株式会社）12.11.2015（2015-11-12） 特許請求の範囲、[0011]、[0040] - [0049]、[0052] - [0067]、実施例	1-6, 9-13	Y		7, 8	X	CN 104558996 A（JIANGNAN UNIVERSITY）29.04.2015（2015-04-29） Claims、[0001]、[0007]、[0010] - [0013]、 Examples	1-6, 9, 10, 13	Y		7, 8	Y	WO 2018/008735 A1（王子ホールディングス株式会社）11.01.2018（2018-01-11） 特許請求の範囲、[0034]、[0035]、[0050]、[0101]	7, 8	Y	WO 2018/008736 A1（王子ホールディングス株式会社）11.01.2018（2018-01-11） 特許請求の範囲、[0034]、[0035]、[0050]、[0107]	7, 8
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 2015-200851 A（凸版印刷株式会社）12.11.2015（2015-11-12） 特許請求の範囲、[0011]、[0040] - [0049]、[0052] - [0067]、実施例	1-6, 9-13																					
Y		7, 8																					
X	CN 104558996 A（JIANGNAN UNIVERSITY）29.04.2015（2015-04-29） Claims、[0001]、[0007]、[0010] - [0013]、 Examples	1-6, 9, 10, 13																					
Y		7, 8																					
Y	WO 2018/008735 A1（王子ホールディングス株式会社）11.01.2018（2018-01-11） 特許請求の範囲、[0034]、[0035]、[0050]、[0101]	7, 8																					
Y	WO 2018/008736 A1（王子ホールディングス株式会社）11.01.2018（2018-01-11） 特許請求の範囲、[0034]、[0035]、[0050]、[0107]	7, 8																					
☒ 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。																							
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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										
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																						
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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																						
"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	"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																						
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献																						
"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																							
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日																					
20.05.2021		01.06.2021																					
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 大▲わき▼ 弘子 4F 3346 電話番号 03-3581-1101 内線 3474																					

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
A	JP 2019-099645 A (凸版印刷株式会社) 24.06.2019 (2019 - 06 - 24) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-13
A	JP 2018-141050 A (スターライト工業株式会社) 13.09.2018 (2018 - 09 - 13) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-13
P, A	W0 2020/230513 A1 (王子ホールディングス株式会社) 19.11.2020 (2020 - 11 - 19) 特許請求の範囲、実施例及び全文	1-13

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/011796

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2015-200851	A	12.11.2015	(ファミリーなし)	
CN	104558996	A	29.04.2015	(ファミリーなし)	
WO	2018/008735	A1	11.01.2018	EP 3483207 A1	
				Claims、[0037]、	
				[0038]、[005	
				4]、[0114]	
				KR 10-2019-0017964	A
				CN 109476856	A
				TW 201821491	A
WO	2018/008736	A1	11.01.2018	US 2019/0359795 A1	
				Claims、[0045]、	
				[0046]、[006	
				3]、[0143]	
				EP 3483208 A1	
				CN 109415523	A
				KR 10-2019-0017965	A
				TW 201821492	A
JP	2019-099645	A	24.06.2019	(ファミリーなし)	
JP	2018-141050	A	13.09.2018	JP 6226096	B2
WO	2020/230513	A1	19.11.2020	(ファミリーなし)	