

(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
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)

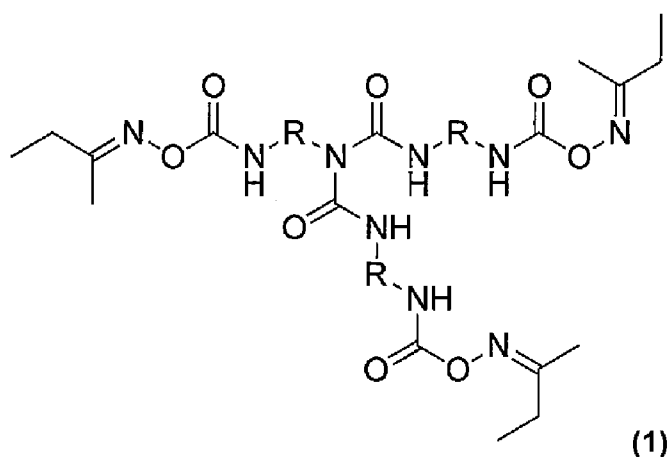


(10) 国際公開番号
WO 2014/034301 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/023 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069161
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 12 日(12.07.2013)
- (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 2012-192993 2012 年 9 月 3 日(03.09.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 柏木 大助(KASHIWAGI Daisuke); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR FORMING CURABLE FILM, CURABLE FILM, ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, AND LCD DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、硬化膜の形成方法、硬化膜、有機 EL 表示装置および液晶表示装置



(57) Abstract: A photosensitive resin composition containing [A] an alkali-soluble resin obtained by copolymerizing (A1) one or more types selected from a group consisting of an unsaturated carboxylic acid and an unsaturated carboxylic acid anhydride, and (A2) an unsaturated compound containing an epoxy group, [B] a quinone diazide compound, and [C] a block isocyanate compound, the photosensitive resin composition being a compound represented by general formula (1), and containing the block isocyanate in an amount which falls within the range of 0.1-10 mass% in relation to the total solid content of the photosensitive resin composition. (In the formula (1), each R independently represents a C1-20 organic group.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/034301 A1



〔A〕（A 1）不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも 1 種と、（A 2）エポキシ基含有不飽和化合物とを共重合してなるアルカリ可溶性樹脂、〔B〕キノンジアジド化合物、および〔C〕ブロックイソシアネート化合物を含有する感光性樹脂組成物であつて、前記ブロックイソシアネートの含有量が該感光性樹脂組成物の全固形分に対し 0.1 ～ 10 質量% の範囲であり、かつ、下記一般式（1）で表される化合物である、感光性樹脂組成物。（一般式（1）中、R は、それぞれ、炭素数 1 ～ 20 の有機基を表す。）

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、硬化膜の形成方法、硬化膜、有機ＥＬ表示装置および液晶表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物（以下、単に、「本発明の組成物」ということがある）に関する。さらに、該感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の形成方法に関する。さらに、該形成方法によって形成された硬化膜に関する。また、該硬化膜を有する有機ＥＬ表示装置および液晶表示装置に関する。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ表示装置や、液晶表示装置などには、パターン形成された層間絶縁膜が設けられている。この層間絶縁膜の形成には、必要とするパターン形状を得るための工程数が少なく、しかも十分な平坦性が得られるといったことから、感光性樹脂組成物が広く使用されている。感光性樹脂組成物としては、例えば、特許文献１に記載のものが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献１：特開２０１２－８８４５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上記特許文献１について検討を行ったところ、引用文献１に記載のようなアルカリ可溶性樹脂とキノンジアジド化合物を配合する処方では、用いる硬化剤の種類によっては、最終的に得られる表示装置のパネル表示にムラが生じる場合があることが分かった。

本願発明はかかる課題を解決したものであって、硬化膜に必要な感度等を維持しつつ、パネル表示特性にも優れた感光性樹脂組成物を提供することを

目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題のもと、本願発明者が鋭意検討を行った結果、硬化剤としてブロックイソシアネート化合物であって特定の構造を有する化合物を用いることにより、パネル表示特性にも優れた感光性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、下記手段＜1＞により、好ましくは＜2＞～＜6＞により上記課題は解決された。

[0006] ＜1＞ [A] (A1) 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも1種と、(A2) エポキシ基含有不飽和化合物とを共重合してなるアルカリ可溶性樹脂、

[B] キノンジアジド化合物、および

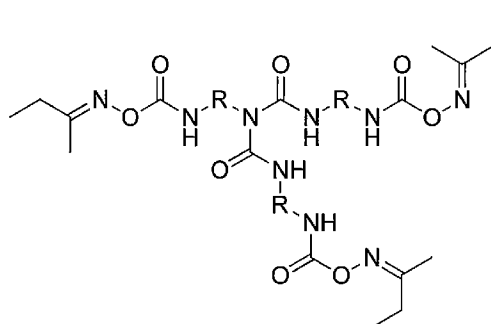
[C] ブロックイソシアネート化合物

を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記ブロックイソシアネートの含有量が該感光性樹脂組成物の全固形分に対し0.1～10質量%の範囲であり、かつ、下記一般式(1)で表される化合物である、感光性樹脂組成物。

一般式(1)

[化1]



(一般式(1)中、Rは、それぞれ、炭素数1～20の有機基を表す。)

＜2＞一般式(1)のRがそれぞれ、炭素数3～9の炭化水素基である、＜1＞に記載の感光性樹脂組成物。

＜3＞ (1) ＜1＞または＜2＞に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗

布する工程、

(2) 塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程、

(3) 塗布された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程、

(4) 露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程、及び、

(5) 現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストバーク工程、を含む硬化膜の形成方法。

<4><3>に記載の方法により形成された硬化膜。

<5>層間絶縁膜である<4>に記載の硬化膜。

<6><4>または<5>に記載の硬化膜を有する有機EL表示装置または液晶表示装置。

発明の効果

[0007] 本発明により、感度等に優れ、パネル表示特性にも優れた感光性樹脂組成物を提供可能になった。

発明を実施するための形態

[0008] なお、本明細書における基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。また、本発明における有機EL素子とは、有機エレクトロルミネッセンス素子のことをいう。

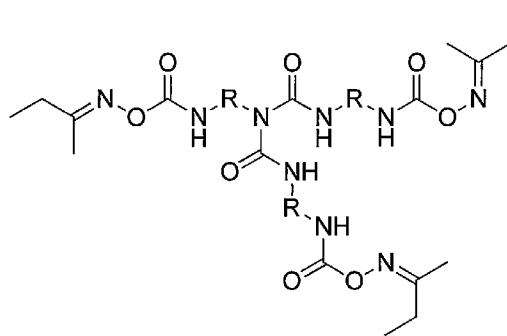
[0009] <感光性樹脂組成物>

本発明の感光性樹脂組成物は、[A] (A1) 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも1種と、(A2) エポキシ基含有不飽和化合物とを共重合してなるアルカリ可溶性樹脂、[B] キノンジアジド化合物、および[C] ブロックイソシアネート化合物を含有する感光性樹脂組成物であって、前記ブロックイソシアネートの含有量が該感光性樹脂組成物の全固形分に対し0.1～10質量%の範囲であり、か

つ、下記一般式（１）で表される化合物であることを特徴とする。

一般式（１）

[化2]



（一般式（１）中、Rは、それぞれ、炭素数１～２０の有機基を表す。）

[0010] ＜〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂＞

本発明で用いる〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂は、（Ａ１）不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも１種の単量体（以下、「（Ａ１）化合物」と称することがある）と、（Ａ２）エポキシ基含有不飽和化合物（以下、「（Ａ２）化合物」と称することがある）とを共重合してなるアルカリ可溶性樹脂である。

アルカリ可溶性樹脂は、本発明の感光性樹脂組成物の溶剤を除く成分の主成分となるものであり、全固形分の６０質量％以上を占めることが好ましい。

[0011] 〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂は、例えば溶媒中で重合開始剤の存在下、カルボキシル基含有構造単位を与える（Ａ１）化合物と、エポキシ基含有構造単位を与える（Ａ２）化合物とを共重合することによって製造できる。また、（Ａ３）水酸基含有構造単位を与える水酸基含有不飽和化合物（以下、「（Ａ３）化合物」と称することがある）をさらに加えて、共重合体とすることができる。さらに、〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂の製造においては、上記（Ａ１）化合物、（Ａ２）化合物及び（Ａ３）化合物と共に、（Ａ４）化合物（上記（Ａ１）、（Ａ２）及び（Ａ３）化合物に由来する構造単位以外の構造単位を与える不飽和化合物）をさらに加えて、共重合体とすることができる。

。

[0012] [(A1) 化合物]

(A1) 化合物としては、不飽和モノカルボン酸、不飽和ジカルボン酸、不飽和ジカルボン酸の無水物、多価カルボン酸のモノ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル]エステル、両末端にカルボキシル基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレート、カルボキシル基を有する不飽和多環式化合物及びその無水物等が挙げられる。

[0013] 不飽和モノカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等；

不飽和ジカルボン酸としては、例えばマレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸等；不飽和ジカルボン酸の無水物としては、例えば上記ジカルボン酸として例示した化合物の無水物等；多価カルボン酸のモノ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル]エステルとしては、例えばコハク酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]、フタル酸モノ[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]等；両末端にカルボキシル基と水酸基とを有するポリマーのモノ(メタ)アクリレートとしては、例えば 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；カルボキシル基を有する不飽和多環式化合物及びその無水物としては、例えば5-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-5-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-カルボキシ-6-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5,6-ジカルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン無水物等が挙げられる。

[0014] これらのうち、モノカルボン酸、ジカルボン酸無水物が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸が、共重合反応性、アルカリ水溶液に対する溶解性及び入手の容易性からより好ましい。これらの(A1)化合物

は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

[0015] (A1)化合物の使用割合としては、(A1)化合物並びに(A2)化合物(必要に応じて任意の(A3)化合物及び(A4)化合物)の合計に基づいて、5質量%~30質量%が好ましく、10質量%~25質量%がより好ましい。(A1)化合物の使用割合を上記範囲とすることで、[A]アルカリ可溶性樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性を最適化すると共に、感度に優れる感光性樹脂組成物が得られる。

[0016] [(A2)化合物]

(A2)化合物はエポキシ基含有不飽和化合物である。エポキシ基としては、オキシラニル基(1,2-エポキシ構造)、オキセタニル基(1,3-エポキシ構造)が挙げられる。

[0017] オキシラニル基を有する不飽和化合物としては、例えばアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-メチルグリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -n-プロピルアクリル酸グリシジル、 α -n-ブチルアクリル酸グリシジル、アクリル酸3,4-エポキシブチル、メタクリル酸3,4-エポキシブチル、アクリル酸6,7-エポキシヘプチル、メタクリル酸6,7-エポキシヘプチル、 α -エチルアクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルメチル等が挙げられる。これらのうち、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸2-メチルグリシジル、メタクリル酸-6,7-エポキシヘプチル、o-ビニルベンジルグリシジリエーテル、m-ビニルベンジルグリシジリエーテル、p-ビニルベンジルグリシジリエーテル、メタクリル酸3,4-エポキシシクロヘキシルが、共重合反応性及び硬化膜の耐溶媒性等の向上の観点から好ましい。

[0018] オキセタニル基を有する不飽和化合物としては、例えば、3-(アクリロイルオキシメチル)オキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-2-メチルオキセタン、3-(アクリロイルオキシメチル)-3-エチルオキセ

タン、3-（アクリロイルオキシメチル）-2-トリフルオロメチルオキシ
タン、3-（アクリロイルオキシメチル）-2-ペンタフルオロエチルオキ
セタン、3-（アクリロイルオキシメチル）-2-フェニルオキシタン、3-
（アクリロイルオキシメチル）-2, 2-ジフルオロオキシタン、3-（
アクリロイルオキシメチル）-2, 2, 4-トリフルオロオキシタン、3-
（アクリロイルオキシメチル）-2, 2, 4, 4-テトラフルオロオキシタ
ン、3-（2-アクリロイルオキシエチル）オキシタン、3-（2-アクリ
ロイルオキシエチル）-2-エチルオキシタン、3-（2-アクリロイルオ
キシエチル）-3-エチルオキシタン、3-（2-アクリロイルオキシエチ
ル）-2-トリフルオロメチルオキシタン、3-（2-アクリロイルオキシ
エチル）-2-ペンタフルオロエチルオキシタン、3-（2-アクリロイル
オキシエチル）-2-フェニルオキシタン、3-（2-アクリロイルオキシ
エチル）-2, 2-ジフルオロオキシタン、3-（2-アクリロイルオキシ
エチル）-2, 2, 4-トリフルオロオキシタン、3-（2-アクリロイル
オキシエチル）-2, 2, 4, 4-テトラフルオロオキシタン等のアクリル
酸エステル；3-（メタクリロイルオキシメチル）オキシタン、3-（メ
タクリロイルオキシメチル）-2-メチルオキシタン、3-（メタクリロイル
オキシメチル）-3-エチルオキシタン、3-（メタクリロイルオキシメチ
ル）-2-トリフルオロメチルオキシタン、3-（メタクリロイルオキシメ
チル）-2-ペンタフルオロエチルオキシタン、3-（メタクリロイルオキ
シメチル）-2-フェニルオキシタン、3-（メタクリロイルオキシメチル
）-2, 2-ジフルオロオキシタン、3-（メタクリロイルオキシメチル）
-2, 2, 4-トリフルオロオキシタン、3-（メタクリロイルオキシメチ
ル）-2, 2, 4, 4-テトラフルオロオキシタン、3-（2-メタクリロ
イルオキシエチル）オキシタン、3-（2-メタクリロイルオキシエチル）
-2-エチルオキシタン、3-（2-メタクリロイルオキシエチル）-3-
エチルオキシタン、3-（2-メタクリロイルオキシエチル）-2-トリフ
ルオロメチルオキシタン、3-（2-メタクリロイルオキシエチル）-2-

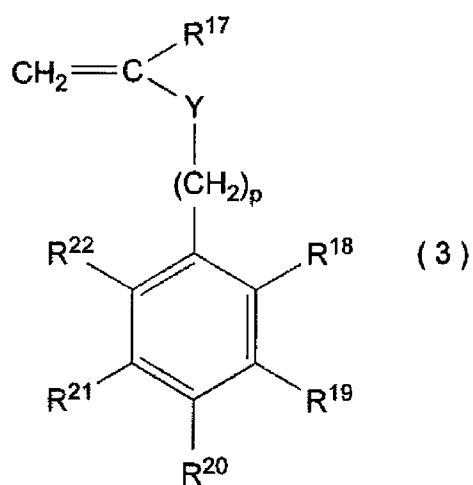
ペンタフルオロエチルオキシセタン、3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2-フェニルオキシセタン、3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2,2-ジフルオロオキシセタン、3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2,2,4-トリフルオロオキシセタン、3-(2-メタクリロイルオキシエチル)-2,2,4,4-テトラフルオロオキシセタン等のメタクリル酸エステル等が挙げられる。これらの(A2)化合物は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

[0019] (A2)化合物の使用割合としては(A1)化合物並びに(A2)化合物(必要に応じて任意の(A3)化合物及び(A4)化合物)の合計に基づいて、5質量%~60質量%が好ましく、10質量%~50質量%がより好ましい。(A2)化合物の使用割合を上記範囲とすることで、優れた耐溶媒性等を有する硬化膜を形成できる。

[0020] [(A3)化合物]

(A3)化合物としては、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル、下記式(3)で表されるフェノール性水酸基含有不飽和化合物等が挙げられる。

[0021] [化3]



[0022] 上記式(3)中、R¹⁷は、水素原子又は炭素数1~4のアルキル基である。

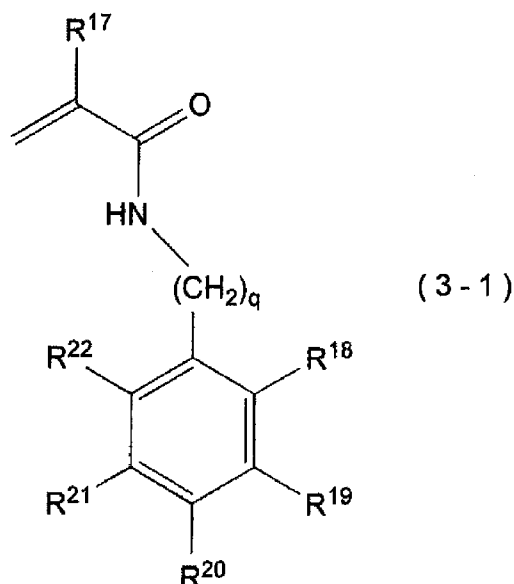
R¹⁸~R²²は、それぞれ独立して、水素原子、水酸基又は炭素数1~4のアル

キル基である。Yは、単結合、 $-\text{COO}-$ 、又は $-\text{CONH}-$ である。pは、0～3の整数である。但し、 $\text{R}^{18} \sim \text{R}^{22}$ の少なくとも1つは、水酸基である。

[0023] 上記水酸基を有する（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えばヒドロキシメチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（ $n=2 \sim 10$ ）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（ $n=2 \sim 10$ ）モノ（メタ）アクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メタクリロキシエチルグリコサイド等が挙げられる。

[0024] 上記式（3）で表されるフェノール性水酸基含有不飽和化合物としては、Yとpの定義により、例えば下記式（3-1）～式（3-5）で表される化合物等が挙げられる。

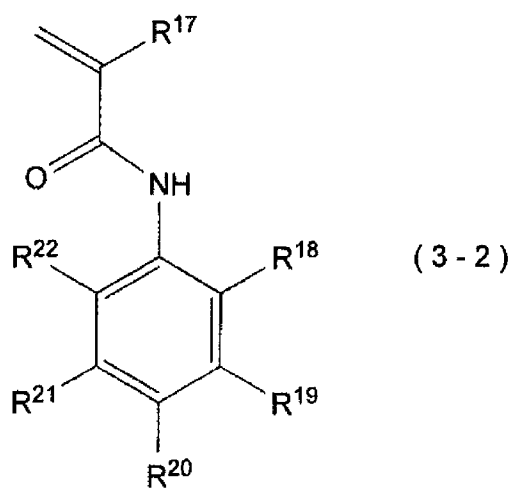
[0025] [化4]



[0026] 上記式（3-1）中、qは1から3の整数である。 $\text{R}^{17} \sim \text{R}^{22}$ は上記式（3）と同義である。

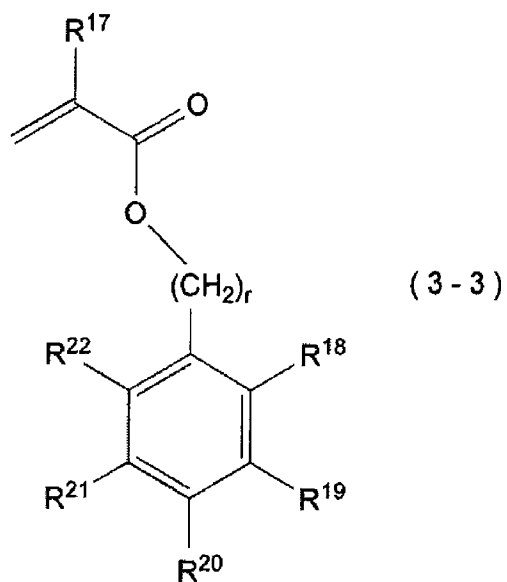
[0027]

[化5]



[0028] 上記式 (3-2) 中、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、上記式 (3) と同義である。

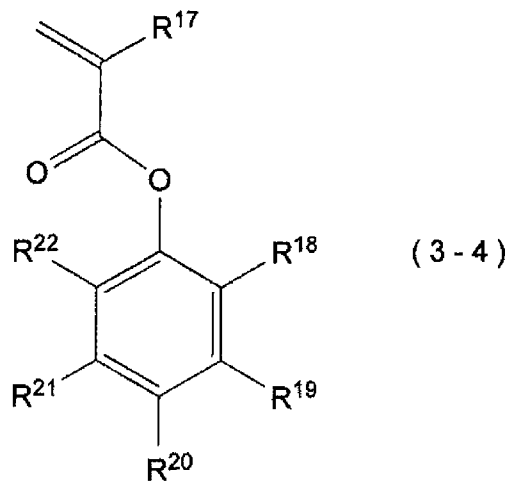
[0029] [化6]



[0030] 上記式 (3-3) 中、 r は1から3の整数である。 $R^{17} \sim R^{22}$ は上記式 (3) と同義である。

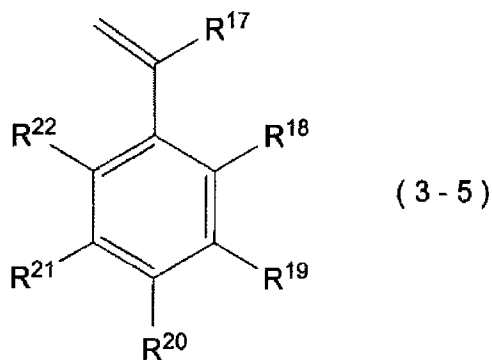
[0031]

[化7]



[0032] 上記式 (3-4) 中、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、上記式 (3) と同義である。

[0033] [化8]



[0034] 上記式 (3-5) 中、 $R^{17} \sim R^{22}$ は、上記式 (3) と同義である。

[0035] これらの (A3) 化合物のうち、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシフェニルメタクリレート、*o*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、 α -メチルー*p*-ヒドロキシスチレンが好ましい。これらの (A3) 化合物は、単独で使用してもよいし2種以上を混合して使用してもよい。

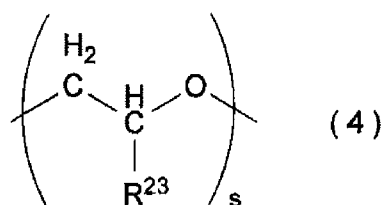
[0036] (A3) 化合物の使用割合としては、(A1) 化合物、(A2) 化合物並びに (A3) 化合物 (必要に応じて任意の (A4) 化合物) の合計に基づいて、5質量%~30質量%が好ましく、10質量%~25質量%がより好ましい。(A3) 化合物の使用割合を上記範囲とすることによって、優れた耐

溶媒性等を有する硬化膜を形成できる。

[0037] [(A4) 化合物]

(A4) 化合物は、上記の (A1) 化合物、(A2) 化合物及び (A3) 化合物以外の不飽和化合物であれば特に制限されるものではない。(A4) 化合物としては、例えばメタクリル酸鎖状アルキルエステル、メタクリル酸環状アルキルエステル、アクリル酸鎖状アルキルエステル、アクリル酸環状アルキルエステル、メタクリル酸アリールエステル、アクリル酸アリールエステル、不飽和ジカルボン酸ジエステル、ビシクロ不飽和化合物、マレイミド化合物、不飽和芳香族化合物、共役ジエン、テトラヒドロフラン骨格、フラン骨格、テトラヒドロピラン骨格、ピラン骨格、下記式(4)で表される骨格を含む不飽和化合物及びその他の不飽和化合物等が挙げられる。

[0038] [化9]



[0039] 上記式(4)中、 R^{23} は、水素原子又はメチル基である。 s は1以上の整数である。

[0040] メタクリル酸鎖状アルキルエステルとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸 n -ブチル、メタクリル酸 sec -ブチル、メタクリル酸 t -ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸イソデシル、メタクリル酸 n -ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸 n -ステアリル等が挙げられる。

[0041] メタクリル酸環状アルキルエステルとしては、例えばメタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-メチルシクロヘキシル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1] $O^{2,6}$ デカン-8-イル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1] $O^{2,6}$ デカン-8-イルオキシエチル、メタクリル酸イソボロニル等が挙げられる。

- [0042] アクリル酸鎖状アルキルエステルとしては、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸 *n*-ブチル、アクリル酸 *sec*-ブチル、アクリル酸 *tert*-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸イソデシル、アクリル酸 *n*-ラウリル、アクリル酸トリデシル、アクリル酸 *n*-ステアリル等が挙げられる。
- [0043] アクリル酸環状アルキルエステルとしては、例えばシクロヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イルアクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレート等が挙げられる。
- [0044] メタクリル酸アリールエステルとしては、例えばメタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル等が挙げられる。
- [0045] アクリル酸アリールエステルとしては、例えばフェニルアクリレート、ベンジルアクリレート等が挙げられる。
- [0046] 不飽和ジカルボン酸ジエステルとしては、例えばマレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチル等が挙げられる。
- [0047] ビシクロ不飽和化合物としては、例えばビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-メトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-エトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジメトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジエトキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-*tert*-ブトキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シクロヘキシルオキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-フェノキシカルボニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(*tert*-ブトキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ(シクロヘキシルオキシカルボニル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-(2'-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプ

ト-2-エン、5, 6-ジヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ (ヒドロキシメチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5, 6-ジ (2'-ヒドロキシエチル) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシ-5-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチル-5-メチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等が挙げられる。

[0048] マレイミド化合物としては、例えばN-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ベンジルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル) マレイミド、N-(4-ヒドロキシベンジル) マレイミド、N-スクシンイミジル-3-マレイミドベンゾエート、N-スクシンイミジル-4-マレイミドブチレート、N-スクシンイミジル-6-マレイミドカプロエート、N-スクシンイミジル-3-マレイミドプロピオネート、N-(9-アクリジニル) マレイミド等が挙げられる。

[0049] 不飽和芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-メトキシスチレン等が挙げられる。

[0050] 共役ジエンとしては、例えば1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン等が挙げられる。

[0051] テトラヒドロフラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えばテトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、2-メタクリロイルオキシ-プロピオン酸テトラヒドロフルフリルエステル、3-(メタ) アクリロイルオキシテトラヒドロフラン-2-オン等が挙げられる。

[0052] フラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えば2-メチル-5-(3-フリル)-1-ペンテン-3-オン、フルフリル (メタ) アクリレート、1-フラン-2-ブチル-3-エン-2-オン、1-フラン-2-ブチル-3-メトキシ-3-エン-2-オン、6-(2-フリル)-2-メチル-1-ヘキセン-3-オン、6-フラン-2-イル-ヘキシ-1-エン-3-

オン、アクリル酸-2-フラン-2-イル-1-メチル-エチルエステル、6-(2-フリル)-6-メチル-1-ヘプテン-3-オン等が挙げられる。

[0053] テトラヒドロピラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えば(テトラヒドロピラン-2-イル)メチルメタクリレート、2,6-ジメチル-8-(テトラヒドロピラン-2-イルオキシ)-オクト-1-エン-3-オン、2-メタクリル酸テトラヒドロピラン-2-イルエステル、1-(テトラヒドロピラン-2-オキシ)-ブチル-3-エン-2-オン等が挙げられる。

[0054] ピラン骨格を含有する不飽和化合物としては、例えば4-(1,4-ジオキサ-5-オキソ-6-ヘプテニル)-6-メチル-2-ピラン、4-(1,5-ジオキサ-6-オキソ-7-オクテニル)-6-メチル-2-ピラン等が挙げられる。

[0055] その他の不飽和化合物としては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル等が挙げられる。

[0056] これらの(A4)化合物のうち、メタクリル酸鎖状アルキルエステル、メタクリル酸環状アルキルエステル、マレイミド化合物、テトラヒドロフラン骨格、フラン骨格、テトラヒドロピラン骨格、ピラン骨格、上記式(4)で表される骨格を有する不飽和化合物、不飽和芳香族化合物、アクリル酸環状アルキルエステルが好ましい。これらのうち、スチレン、メタクリル酸メチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-ラウリル、メタクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル、p-メトキシスチレン、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(n=2~10)モノ(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイルオキシテトラヒドロフラン-2-オンが、共重合反応性及びアルカリ水溶液に対する溶解性の点からより好ましい。これらの(A4)

）化合物は、単独で使用してもよいし２種以上を混合して使用してもよい。

[0057] （Ａ４）化合物の使用割合としては、（Ａ１）化合物、（Ａ２）化合物並びに（Ａ４）化合物（及び任意の（Ａ３）化合物）の合計に基づいて、１０質量％～７０質量％が好ましく、２０質量％～６０質量％がより好ましい。

（Ａ４）化合物の使用割合を上記範囲とすることで、耐溶媒性等に優れる硬化膜を形成できる。

[0058] ＜〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂の合成方法＞

アルカリ可溶性樹脂の合成は、特開２０１２－８８５４９号公報の段落番号００６７～００７３の記載を参酌でき、かかる内容は本願明細書に組み込まれる。

[0059] ＜〔Ｂ〕キノンジアジド化合物＞

本発明の感光性樹脂組成物に用いられる〔Ｂ〕キノンジアジド化合物は、放射線の照射によりカルボン酸を発生する１，２－キノンジアジド化合物である。１，２－キノンジアジド化合物としては、フェノール性化合物又はアルコール性化合物（以下、「母核」と称する）と１，２－ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドとの縮合物を用いることができる。

[0060] 上記母核としては、例えばトリヒドロキシベンゾフェノン、テトラヒドロキシベンゾフェノン、ペンタヒドロキシベンゾフェノン、ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、（ポリヒドロキシフェニル）アルカン、その他の母核等が挙げられる。

[0061] トリヒドロキシベンゾフェノンとしては、例えば２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，４，６－トリヒドロキシベンゾフェノン等；テトラヒドロキシベンゾフェノンとしては、例えば２，２′，４，４′－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，３′－テトラ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′－テトラヒドロキシ－４′－メチルベンゾフェノン、２，３，４，４′－テトラヒドロキシ－３′－メトキシベンゾフェノン等；ペンタヒドロキシベンゾフェノンとしては、例えば２，３，４，２′，６′－ペンタヒドロキシベンゾフ

エノン等；ヘキサヒドロキシベンゾフェノンとしては、例えば2, 4, 6, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、3, 4, 5, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等；（ポリヒドロキシフェニル）アルカンとしては、例えばビス（2, 4-ジヒドロキシフェニル）メタン、ビス（p-ヒドロキシフェニル）メタン、トリス（p-ヒドロキシフェニル）メタン、1, 1, 1-トリス（p-ヒドロキシフェニル）エタン、ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）メタン、2, 2-ビス（2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル）プロパン、1, 1, 3-トリス（2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-3-フェニルプロパン、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、ビス（2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）-2-ヒドロキシフェニルメタン、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン等；その他の母核としては、例えば2-メチル-2-（2, 4-ジヒドロキシフェニル）-4-（4-ヒドロキシフェニル）-7-ヒドロキシクロマン、1-[1-（3-（1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル）-4, 6-ジヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル]-3-（1-（3-（1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル）-4, 6-ジ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等が挙げられる。

[0062] これらの母核のうち、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、1, 1, 1-トリ（p-ヒドロキシフェニル）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]ビスフェノールが好ましい。

[0063] 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドとしては、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドが好ましい。1, 2-ナフトキノ

ジアジドスルホン酸クロリドとしては、例えば 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸クロリド、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド等が挙げられる。これらのうち、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリドがより好ましい。

[0064] フェノール性化合物又はアルコール性化合物（母核）と、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドとの縮合反応においては、フェノール性化合物又はアルコール性化合物中の OH 基数に対して、好ましくは 30～85 モル%、より好ましくは 50～70 モル%に相当する 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドを用いることができる。縮合反応は、公知の方法によって実施することができる。

[0065] また、1, 2-キノンジアジド化合物としては、上記例示した母核のエステル結合をアミド結合に変更した 1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド類、例えば 2, 3, 4-トリアミノベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸アミド等も好適に使用される。

[0066] これらの [B] キノンジアジド化合物は、単独で又は 2 種類以上を組み合わせ用いることができる。当該感光性樹脂組成物における [B] キノンジアジド化合物の使用割合としては、[A] アルカリ可溶性樹脂 100 質量部に対して、5 質量部～100 質量部が好ましく、10 質量部～50 質量部がより好ましい。[B] キノンジアジド化合物の使用割合を上記範囲とすることで、現像液となるアルカリ水溶液に対する放射線の照射部分と未照射部分との溶解度の差が大きく、パターニング性能が良好となり、また得られる硬化膜の耐溶剤性が良好となる。

[0067] < [C] ブロックイソシアネート化合物 >

本発明で用いるブロックイソシアネート化合物は、下記一般式（1）で表される。

一般式（1）

ー 6 O P X（いずれも旭化成ケミカルズ（株）製）が挙げられる。

[0071] 本発明の組成物における一般式（１）で表される化合物の配合量は、全固形分に対し 0.1～10 質量%の範囲であり、0.2～7 質量%が好ましく、0.5～5 質量%がさらに好ましい。

本発明の組成物は、また、一般式（１）で表される化合物以外のブロックイソシアネート化合物を含んでいても良い。しかしながら、本発明の組成物における、一般式（１）で表される化合物以外のブロックイソシアネート化合物の配合量は、全固形分に対し、0.001 質量%以下であることが好ましく、実質的に含まないことがさらに好ましい。

[0072] <その他の任意成分>

当該感光性樹脂組成物は、上記の〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂、〔Ｂ〕キノンジアジド化合物、〔Ｃ〕ブロックイソシアネートに加え、本発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて界面活性剤、接着助剤、耐熱性向上剤、感熱性酸発生剤等の任意成分を含有できる。これらの任意成分は、単独で使用してもよいし２種以上を混合して使用してもよい。これらの化合物の詳細は、特開 2012-88459 号公報の段落番号 0201～0224 の記載を参照でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0073] <感光性樹脂組成物の調製方法>

各成分を所定の割合でかつ任意の方法で混合し、攪拌溶解して感光性樹脂組成物を調製する。例えば、成分を、それぞれ予め溶剤に溶解させた溶液とした後、これらを所定の割合で混合して樹脂組成物を調製することもできる。以上のように調製した組成物溶液は、孔径 0.2 μm のフィルター等を用いてろ過した後に、使用に供することもできる。

[0074] 本発明の感光性樹脂組成物の調製に用いられる溶剤としては、必須成分及び任意成分を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。このような溶剤としては、上述した〔Ａ〕アルカリ可溶性樹脂を製造するために使用できる溶剤として例示したものと同様のものが挙げられる。

[0075] このような溶剤のうち、各成分の溶解性、各成分との反応性、被膜形成の

容易性等の観点から、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノー n −プロピルエーテル、エチレングリコールモノー n −ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノー n −プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノー n −ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノー n −プロピルエーテル、プロピレングリコールモノー n −ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n −プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノー n −ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル等の（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

[0076] 酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノー n −プロピルエーテル、酢酸エチレングリコールモノー n −ブチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノー n −プロピルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノー n −ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸3−メトキシブチル、酢酸3−メチルー3−メトキシブチル等の酢酸（ポリ）アルキレングリコールモノアルキルエーテル類；

[0077] 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メチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の他のエーテル類；

メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2−ヘプタノン、3−ヘプタノン、ジアセトンアルコール（4−ヒドロキシ−4−メチルペンタン−2−オン

）、４－ヒドロキシ－４－メチルヘキサン－２－オン等のケトン類；
プロピレングリコールジアセテート、１，３－ブチレングリコールジアセテート、１，６－ヘキサンジオールジアセテート等のジアセテート類；
乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸アルキルエステル類；
酢酸エチル、酢酸ｎ－プロピル、酢酸ｉ－プロピル、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、ギ酸ｎ－ペンチル、酢酸ｉ－ペンチル、プロピオン酸ｎ－ブチル、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、酪酸エチル、酪酸ｎ－プロピル、酪酸ｉ－プロピル、酪酸ｎ－ブチル、ヒドロキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸エチル、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、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸ｎ－プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオン酸エチル、２－ヒドロキシ－３－メチル酪酸メチル、２－オキソ酪酸エチル等の他のエステル類；
トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；
Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド等のアミド類等が挙げられる。

[0078] これらの溶剤のうち、溶解性、顔料分散性、塗布性等の観点から、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸３－メトキシブチル、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メチルエチルエーテル、シクロヘキサノン、２－ヘプタノン、３－ヘプタノン、１，３－ブチレングリコールジアセテート、１，６－ヘキサンジオールジアセテート、乳酸エチル、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、３－メチル－３－メトキシブチルプロピオネート、酢酸ｎ－ブチル、酢酸ｉ－ブチル、ギ酸ｎ－アミル、酢酸ｉ－アミル、プロピオン酸ｎ－ブチル、酪

酸エチル、酪酸 i-プロピル、酪酸 n-ブチル、ピルビン酸エチルが好ましい。溶剤は単独又は2種以上を使用できる。

[0079] さらに、上記溶剤と共に、ベンジルエチルエーテル、ジ-n-ヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、γ-ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、エチレングリコールモノフェニルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を併用することもできる。上記高沸点溶剤は、単独又は2種以上を使用できる。

[0080] 溶剤の含有量としては限定されないが、得られる感光性樹脂組成物の塗布性、安定性等の観点から当該感光性樹脂組成物の溶剤を除いた各成分の合計濃度が、5質量%~50質量%となる量が好ましく、10質量%~40質量%となる量がより好ましい。当該感光性樹脂組成物を溶液状態として調製する場合、固形分濃度（組成物溶液中に占める溶剤以外の成分）は、使用目的や所望の膜厚の値等に応じて任意の濃度（例えば5質量%~50質量%）に設定できる。さらに好ましい固形分濃度は、基板上への被膜の形成法方により異なるが、これについては後述する。このようにして調製された組成物溶液は、孔径0.5 μm程度のミリポアフィルタ等を用いて濾過した後、使用に供することができる。

[0081] [硬化膜の製造方法]

次に、本発明の硬化膜の製造方法を説明する。

本発明の硬化膜の製造方法は、以下の（1）~（5）の工程を含むことが好ましい。

- （1）本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する工程；
- （2）塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程；
- （3）溶剤が除去された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程；
- （4）露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程；

(5) 現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストバーク工程。

以下に各工程を順に説明する。

[0082] (1) の塗布工程では、本発明の感光性樹脂組成物を基板上に塗布して溶剤を含む湿潤膜とすることが好ましい。感光性樹脂組成物を基板へ塗布する前にアルカリ洗浄やプラズマ洗浄といった基板の洗浄を行うことが好ましく、さらに基板洗浄後にヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理することがより好ましい。この処理を行うことにより、感光性樹脂組成物の基板への密着性が向上する傾向にある。ヘキサメチルジシラザンで基板表面を処理する方法としては、特に限定されないが、例えば、ヘキサメチルジシラザン蒸気の中に基板を晒しておく方法等が挙げられる。

上記の基板としては、無機基板、樹脂、樹脂複合材料などが挙げられる。

無機基板としては、例えばガラス、石英、シリコン、シリコンナイトライド、および、それらのような基板上にモリブデン、チタン、アルミ、銅などを蒸着した複合基板が挙げられる。

樹脂としては、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、アリルジグリコールカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズアゾール、ポリフェニレンサルファイド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン等のフッ素樹脂、液晶ポリマー、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、アイオノマー樹脂、シアネート樹脂、架橋フマル酸ジエステル、環状ポリオレフィン、芳香族エーテル、マレイミドオレフィン、セルロース、エピスルフィド化合物等の合成樹脂からなる基板が挙げられる。

これらの基板は、上記の形態のまま用いられる場合は少なく、通常、最終製品の形態によって、例えばTFT素子のような多層積層構造が形成されている。

基板への塗布方法は特に限定されず、例えば、スリットコート法、スプレ

一法、ロールコート法、回転塗布法、流延塗布法、スリットアンドスピン法等の方法を用いることができる。さらに、特開2009-145395号公報に記載されているような、所謂プリウエット法を適用することも可能である。

塗布したときのウエット膜厚は特に限定されるものではなく、用途に応じた膜厚で塗布することができるが、通常は0.5～10 μ mの範囲で使用される。

[0083] (2)の溶剤除去工程では、塗布された上記の膜から、減圧（バキューム）および／または加熱により、溶剤を除去して基板上に乾燥塗膜を形成させる。溶剤除去工程の加熱条件は、好ましくは70～130℃で30～300秒間程度である。温度と時間が上記範囲である場合、パターンの密着性がより良好で、且つ残渣もより低減できる傾向にある。

[0084] (3)の露光工程では、塗膜を設けた基板に所定のパターンを有するマスクを介して、活性光線を照射する。この工程では、光酸発生剤が分解し酸が発生する。発生した酸の触媒作用により、塗膜成分中に含まれる酸分解性基が加水分解されて、カルボキシル基またはフェノール性水酸基が生成する。

活性光線による露光光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、LED光源、エキシマレーザー発生装置などを用いることができ、g線（436nm）、i線（365nm）、h線（405nm）などの波長300nm以上450nm以下の波長を有する活性光線が好ましく使用できる。また、必要に応じて長波長カットフィルター、短波長カットフィルター、バンドパスフィルターのような分光フィルターを通して照射光を調整することもできる。

露光装置としては、ミラープロジェクションアライナー、ステッパー、スキャナー、プロキシミティ、コンタクト、マイクロレンズアレイ、レーザー露光、など各種方式の露光機を用いることができる。

酸触媒の生成した領域において、上記の加水分解反応を加速させるために、露光後加熱処理：Post Exposure Bake（以下、「PE

B」ともいう。)を行うことができる。PEBにより、酸分解性基からのカルボキシル基またはフェノール性水酸基の生成を促進させることができる。PEBを行う場合の温度は、30℃以上130℃以下であることが好ましく、40℃以上110℃以下がより好ましく、50℃以上100℃以下が特に好ましい。

ただし、本発明における酸分解性基は、酸分解の活性化エネルギーが低く、露光による酸発生剤由来の酸により容易に分解し、カルボキシル基またはフェノール性水酸基を生じるため、必ずしもPEBを行うことなく、現像によりポジ画像を形成することもできる。

[0085] (4)の現像工程では、遊離したカルボキシル基またはフェノール性水酸基を有する重合体を、アルカリ性現像液を用いて現像する。アルカリ性現像液に溶解しやすいカルボキシル基またはフェノール性水酸基を有する樹脂組成物を含む露光部領域を除去することにより、ポジ画像が形成する。

現像工程で使用する現像液には、塩基性化合物が含まれることが好ましい。塩基性化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物類；炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどのアルカリ金属炭酸塩類；重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウムなどのアルカリ金属重炭酸塩類；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、コリンヒドロキシド等のアンモニウムヒドロキシド類；ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウムなどの水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノールやエタノールなどの水溶性有機溶剤や界面活性剤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。

好ましい現像液として、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドの0.4%水溶液、0.5%水溶液、0.7%水溶液、2.38%水溶液を挙げる事ができる。

現像液のpHは、好ましくは10.0～14.0である。

現像時間は、好ましくは30～500秒間であり、また、現像の手法は液

盛り法、ディップ法等の何れでもよい。現像後は、流水洗浄を、通常、30～300秒間行い、所望のパターンを形成させることができる。

現像の後に、リンス工程を行うこともできる。リンス工程では、現像後の基板を純水などで洗うことで、付着している現像液除去、現像残渣除去を行う。リンス方法は公知の方法を用いることができる。例えばシャワーリンスやディップリンスなどを挙げる事ができる。

[0086] (5) のポストバーク工程では、得られたポジ画像を加熱することにより、酸分解性基を熱分解しカルボキシル基またはフェノール性水酸基を生成させ、架橋性基、架橋剤等と架橋させることにより、硬化膜を形成することができる。この加熱は、ホットプレートやオーブン等の加熱装置を用いて、所定の温度、例えば180～250℃で所定の時間、例えばホットプレート上なら5～90分間、オーブンならば30～120分間、加熱処理をすることが好ましい。このような架橋反応を進行させることにより、耐熱性、硬度等により優れた保護膜や層間絶縁膜を形成することができる。また、加熱処理を行う際は窒素雰囲気下で行うことにより、透明性をより向上させることもできる。

ポストバークの前に、比較的低温でバークを行った後にポストバークすることもできる（ミドルバーク工程の追加）。ミドルバークを行う場合は、90～150℃で1～60分加熱した後に、200℃以上の高温でポストバークすることが好ましい。また、ミドルバーク、ポストバークを3段階以上の多段階に分けて加熱する事もできる。このようなミドルバーク、ポストバークの工夫により、パターンのテーパー角を調整することができる。これらの加熱は、ホットプレート、オーブン、赤外線ヒーターなど、公知の加熱方法を使用することができる。

なお、ポストバークに先立ち、パターンを形成した基板に活性光線により全面再露光（ポスト露光）した後、ポストバークすることにより未露光部分に存在する光酸発生剤から酸を発生させ、架橋工程を促進する触媒として機能させることができ、膜の硬化反応を促進することができる。ポスト露光工

程を含む場合の好ましい露光量としては、 $100 \sim 3,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が好ましく、 $100 \sim 500 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ が特に好ましい。

[0087] さらに、本発明の感光性樹脂組成物より得られた硬化膜は、ドライエッチングレジストとして使用することもできる。ポストベーク工程により熱硬化して得られた硬化膜をドライエッチングレジストとして使用する場合、エッチング処理としてはアッシング、プラズマエッチング、オゾンエッチングなどのドライエッチング処理を行うことができる。

[0088] [硬化膜]

本発明の硬化膜は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化して得られた硬化膜である。

本発明の硬化膜は、層間絶縁膜として好適に用いることができる。また、本発明の硬化膜は、本発明の硬化膜の形成方法により得られた硬化膜であることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物により、絶縁性に優れ、高温でベークされた場合においても高い透明性を有する層間絶縁膜が得られる。本発明の感光性樹脂組成物を用いてなる層間絶縁膜は、高い透明性を有し、硬化膜物性に優れるため、有機EL表示装置や液晶表示装置の用途に有用である。有機EL表示装置および液晶表示装置の詳細については、特開2011-209681号公報の段落番号0209～0210および図1、2の記載を参酌でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

実施例

[0089] 以下に実施例を挙げて本発明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限定されるものではない。

[0090] < [A] アルカリ可溶性樹脂の合成 >

[合成例1]

冷却管及び攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメ

チルバレロニトリル) 7 質量部及びジエチレングリコールメチルエチルエーテル 220 質量部を仕込んだ。引き続き、(A 1) 化合物としてメタクリル酸 16 質量部、(A 2) 化合物としてメタクリル酸グリシジル 40 質量部、(A 4) 化合物としてスチレン 10 質量部、メタクリル酸トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2,6}] デカン-8-イル 14 質量部、2-メチルシクロヘキシルアクリレート 20 質量部を仕込み、窒素置換し、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を 70℃ に上昇させ、この温度を 4 時間保持して重合することにより共重合体 (A-1) を含有する溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 34.4% であり、共重合体 (A-1) の Mw は、8,000、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.3 であった。

[0091] [合成例 2]

冷却管及び攪拌機を備えたフラスコに、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 8 質量部及びジエチレングリコールメチルエチルエーテル 220 質量部を仕込んだ。引き続き、(A 1) 化合物としてメタクリル酸 13 質量部、(A 2) 化合物としてメタクリル酸グリシジル 40 質量部、(A 3) 化合物として α -メチルー p-ヒドロキシスチレン 10 質量部、(A 4) 化合物としてスチレン 10 質量部、テトラヒドロフルフリルメタクリレート 12 質量部、N-シクロヘキシルマレイミド 15 質量部及び n-ラウリルメタクリレート 10 質量部を仕込み、窒素置換したのち、緩やかに攪拌しつつ、溶液の温度を 70℃ に上昇させ、この温度を 5 時間保持して重合することにより、共重合体 (A-2) を含有する溶液を得た。得られた重合体溶液の固形分濃度は 31.9% であり、共重合体 (A-2) の Mw は、8,000、分子量分布 (Mw/Mn) は 2.3 であった。

[0092] < [B] キノンジアジド化合物 >

B-1 : 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 (1.0 モル) と 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (2.0 モル) との縮合物

B-2 : 1, 1, 1-トリ (p-ヒドロキシフェニル) エタンと 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (2.0 モル) との縮合物

[0093] < [C] ブロックイソシアネート化合物 >

C-1 : デュラネート 17B-60P (旭化成ケミカルズ製)

C-2 : デュラネート 17B-60PX (旭化成ケミカルズ製)

C-3 : デュラネート TPA-B80E (旭化成ケミカルズ製)

C-4 : デュラネート MF-B60X (旭化成ケミカルズ製)

C-5 : デスモジュール BL3175 (住化バイエルウレタン製)

C-6 : デスモジュール BL3272 MPA (住化バイエルウレタン製)

C-7 : デスモジュール BL3475 BA/SN (住化バイエルウレタン製)

C-8 : デスモジュール BL5375 MPA/SN (住化バイエルウレタン製)

[0094] < 各組成物の調製 >

下記表に示す各成分を混合し、固形分濃度が 30 質量%となるように溶剤としてジエチレングリコールエチルメチルエーテルを加えた後、孔径 0.2 μm のメンブランフィルタで濾過することにより、各感光性樹脂組成物を調製した。なお、欄中の「-」は該当する成分を使用しなかったことを表す。

[0095]

[表1]

	(A)成分		(B)成分		(C)成分	
	種類	添加量	種類	添加量	種類	添加量
実施例1	A-1	100	B-1	30	C-1	4
実施例2	A-1	100	B-1	30	C-2	4
実施例3	A-1	100	B-2	30	C-1	4
実施例4	A-1	100	B-2	30	C-2	4
実施例5	A-2	100	B-1	30	C-1	4
実施例6	A-2	100	B-1	30	C-2	4
実施例7	A-2	100	B-2	30	C-1	4
実施例8	A-2	100	B-2	30	C-2	4
実施例9	A-1	100	B-1	30	C-1	0.4
実施例10	A-1	100	B-2	30	C-1	6.7
実施例11	A-2	100	B-2	30	C-2	0.16
実施例12	A-1	100	B-1	30	C-2	9.8
比較例1	A-1	100	B-1	30	C-1	0.07
比較例2	A-2	100	B-2	30	C-1	14.3
比較例3	A-1	100	B-1	30	C-3	4
比較例4	A-1	100	B-1	30	C-4	4
比較例5	A-1	100	B-1	30	C-5	4
比較例6	A-1	100	B-1	30	C-6	4
比較例7	A-1	100	B-1	30	C-7	4
比較例8	A-1	100	B-1	30	C-8	4

[0096] <評価>

調製した感光性樹脂組成物について下記の評価を行った。結果を下記表に示す。

[0097] [保存安定性]

得られた感光性樹脂組成物を40℃のオーブン中で1週間放置し、加温前後の粘度を測定し、粘度変化率(%)を求めた。このとき、粘度変化率を保存安定性とし、5%以下である場合に保存安定性が良好と判断し、5%を超える場合に保存安定性が不良と判断した。粘度は、E型粘度計(VISCONIC ELDR、東機産業社)を用いて25℃で測定した。

[0098] [感度]

シリコン基板上にスピナーを用いて、実施例及び比較例として調製した感光性樹脂組成物のいずれかを塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に幅10μmのライン・アンド・スペースパターンを有するパターンマスクを介して、水銀ランプによって所定量の紫外線を照射した。次いでテトラメチルアンモニウムヒドロキシド2.38質量%水溶液よりなる現像液を用い、2

5℃で60秒現像処理を行った後、超純水で1分間流水洗浄を行った。このとき、幅10μmのライン・アンド・スペースパターンを形成可能な最小紫外線照射量を測定した。この値が850J/m²未満の場合、感度が良好であると判断した。

[0099] [耐溶剤性]

シリコン基板上にスピナーを用いて、実施例及び比較例として調製した感光性樹脂組成物のいずれかを塗布した後、90℃にて2分間ホットプレート上でプレバークして膜厚3.0μmの塗膜を形成した。得られた塗膜に水銀ランプによって積算照射量が3,000J/m²となるように紫外線を照射した。次いで、このシリコン基板をホットプレート上で、実施例1～13及び比較例1～2については150℃、30分加熱した。比較例3及び4については150℃、60分加熱した。得られた硬化膜の膜厚(T1)を測定した。そして、この硬化膜が形成されたシリコン基板を、70℃に温度制御されたジメチルスルホキシド中に20分間浸漬させた後、当該硬化膜の膜厚(t1)を測定し、膜厚変化率を下記式から算出し、これを耐溶剤性とした。

$$\text{膜厚変化率} = \{ (t1 - T1) / T1 \} \times 100 (\%)$$

この値の絶対値が5%未満の場合に耐溶剤性は優良であると判断した。

[0100] [表示ムラ]

(表示装置における表示ムラの評価)

薄膜トランジスタ(TFT)を用いた液晶表示装置を以下の方法で作製した。特許第3321003号公報の図1及び図2に記載のアクティブマトリクス型液晶表示装置において、層間絶縁膜として硬化膜17を以下のようにして形成し、液晶表示装置を得た。

すなわち、ガラス基板6上にボトムゲート型のTFT1を形成し、このTFT1を覆う状態でSi₃N₄から成る絶縁膜3を形成した。次に、この絶縁膜3に、コンタクトホールを形成した後、このコンタクトホールを介してTFT1に接続される配線2(高さ1.0μm)を絶縁膜3上に形成した。

[0101] 更に、配線2の形成による凹凸を平坦化するために、配線2による凹凸を

埋め込む状態で絶縁膜 3 上へ平坦化膜 4 を形成した。絶縁膜 3 上への平坦化膜 4 の形成は、実施例 1 ～ 12、比較例 1 ～ 8 の各感光性樹脂組成物を基板上にスピン塗布し、ホットプレート上でプリベーク（90℃×2分）した後、マスク上から高圧水銀灯を用いて i 線（365 nm）を 1000 mJ / cm²（照度 20 mW / cm²）照射した後、アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、230℃で60分間の加熱処理を行った。前記感光性樹脂組成物を塗布する際の塗布性は良好で、露光、現像、焼成の後に得られた硬化膜には、しわやクラックの発生は認められなかった。更に、配線 2 の平均段差は 500 nm、作製した平坦化膜 4 の膜厚は 2,000 nm であった。

[0102] 得られた液晶表示装置に対して駆動電圧を印加し、グレイのテスト信号を入力させたときのグレイ表示を目視にて観察し、表示ムラの発生の有無を下記評価基準にしたがって評価した。0～2 が実用レベルである。

0：まったくムラがみられない（非常に良い）

1：ガラス基板の縁部分にかすかにムラが見られるが、表示部に問題なし（良い）

2：表示部にかすかにムラが見られるが実用レベル（普通）

3：表示部にムラがある（やや悪い）

4：表示部に強いムラがある（非常に悪い）

[0103]

[表2]

	保存安定性 (%)	感度 (J/cm ²)	耐溶媒性 (%)	表示ムラ
実施例1	4	800	2	0
実施例2	3	700	2	0
実施例3	4	700	3	0
実施例4	5	600	4	0
実施例5	4	700	4	0
実施例6	4	800	2	0
実施例7	3	800	3	0
実施例8	5	700	3	0
実施例9	5	600	4	1
実施例10	3	600	4	1
実施例11	5	800	4	2
実施例12	4	700	4	2
比較例1	4	700	5	3
比較例2	5	800	4	3
比較例3	4	700	3	4
比較例4	3	600	4	4
比較例5	5	700	3	4
比較例6	5	800	4	4
比較例7	4	800	4	4
比較例8	5	800	4	4

[0104] 上記結果から明らかなとおり、本発明の組成物は、保存安定性に優れ、感度が高く、耐溶剤性に優れ、かつ、表示ムラがきわめて低かった。これに対し、比較例の組成物は、表示ムラが劣ってしまった。

請求の範囲

[請求項1] [A] (A 1) 不飽和カルボン酸及び不飽和カルボン酸無水物からなる群より選択される少なくとも1種と、(A 2) エポキシ基含有不飽和化合物とを共重合してなるアルカリ可溶性樹脂、

[B] キノンジアジド化合物、および

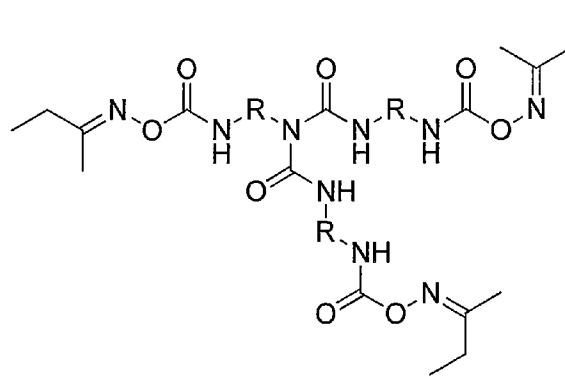
[C] ブロックイソシアネート化合物

を含有する感光性樹脂組成物であって、

前記ブロックイソシアネートの含有量が該感光性樹脂組成物の全固形分に対し0.1～10質量%の範囲であり、かつ、下記一般式(1)で表される化合物である、感光性樹脂組成物。

一般式(1)

[化1]



(一般式(1)中、Rは、それぞれ、炭素数1～20の有機基を表す。)

[請求項2] 一般式(1)のRがそれぞれ、炭素数3～9の炭化水素基である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] (1) 請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物を基板上に塗布する工程、

(2) 塗布された感光性樹脂組成物から溶剤を除去する工程、

(3) 塗布された感光性樹脂組成物を活性光線により露光する工程

、

(4) 露光された感光性樹脂組成物を水性現像液により現像する工程、及び、

(5) 現像された感光性樹脂組成物を熱硬化するポストバーク工程、を含む硬化膜の形成方法。

[請求項4] 請求項3に記載の方法により形成された硬化膜。

[請求項5] 層間絶縁膜である請求項4に記載の硬化膜。

[請求項6] 請求項4または請求項5に記載の硬化膜を有する有機EL表示装置または液晶表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/023(2006.01) i, G03F7/004(2006.01) i, H01L21/027(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)

G03F7/023, G03F7/004, H01L21/027

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2012-88459 A (JSR Corp.), 10 May 2012 (10.05.2012), entire text & CN 102455597 A & KR 10-2012-0040103 A & TW 201229666 A	1-6
A	JP 2011-64869 A (Fujifilm Corp.), 31 March 2011 (31.03.2011), entire text (Family: none)	1-6
A	WO 2010/95738 A1 (Sony Chemical & Information Device Corp.), 26 August 2010 (26.08.2010), entire text & CN 102325819 A & KR 10-2011-0122681 A	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
02 September, 2013 (02.09.13)

Date of mailing of the international search report
10 September, 2013 (10.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069161

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/145249 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 21 December 2007 (21.12.2007), entire text & JP 5163899 B & CN 101467100 A & KR 10-2009-0016670 A & TW 200817840 A	1-6
A	JP 2006-276159 A (Toray Industries, Inc.), 12 October 2006 (12.10.2006), entire text (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/023 (2006.01)i, G03F7/004 (2006.01)i, H01L21/027 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/023, G03F7/004, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2012-88459 A (J S R株式会社) 2012.05.10, 全文 & CN 102455597 A & KR 10-2012-0040103 A & TW 201229666 A	1-6
A	JP 2011-64869 A (富士フイルム株式会社) 2011.03.31, 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 2010/95738 A1 (ソニーケミカル&インフォメーションデバイス 株式会社) 2010.08.26, 全文 & CN 102325819 A & KR 10-2011-0122681 A	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

0 2 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 博之

2 H

3 7 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

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	WO 2007/145249 A1 (日産化学工業株式会社) 2007. 12. 21, 全文 & JP 5163899 B & CN 101467100 A & KR 10-2009-0016670 A & TW 200817840 A	1-6
A	JP 2006-276159 A (東レ株式会社) 2006. 10. 12, 全文 (ファミリーなし)	1-6