

(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  
2013 年 11 月 14 日(14.11.2013)



(10) 国際公開番号  
**WO 2013/168787 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*C09D 179/06* (2006.01) *C09D 179/04* (2006.01)  
*C08G 73/06* (2006.01) *H01L 51/50* (2006.01)  
*C09D 4/00* (2006.01) *H05B 33/04* (2006.01)  
*C09D 7/12* (2006.01) *H05B 33/22* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/063147
- (22) 国際出願日: 2013 年 5 月 10 日(10.05.2013)
- (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 2012-109138 2012 年 5 月 11 日(11.05.2012) JP  
特願 2013-003176 2013 年 1 月 11 日(11.01.2013) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西村 直也(NISHIMURA Naoya); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 倅山 高大(KASEYAMA Takahiro); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 小澤 雅昭(OZAWA Masaaki); 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号

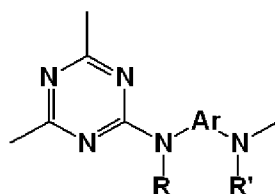
日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).

- (74) 代理人: 小島 隆司, 外(KOJIMA Takashi et al.); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目 1 6 番 1 2 号 銀座大塚ビル 2 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, KM, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

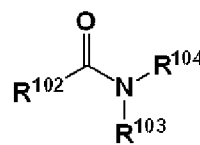
[続葉有]

(54) Title: FILM-FORMING COMPOSITION AND EMBEDDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 膜形成用組成物及び埋め込み材料



(1)



(A)

(57) Abstract: Provided is a film-forming composition containing organic monomers represented by formula (A) that are capable of providing triazine ring-containing polymers, crosslinking agents, and linear polymers, which contain a repeating unit structure represented by formula (1). Thus, a film-forming composition that is suitable as an embedding material can be provided, said film-forming composition: including triazine ring-containing polymers that are capable of achieving, by polymer alone, high heat resistance, high transparency, a high refractive index, high solubility and low volume shrinkage; and is capable of minimizing occurrences of cracks when embedding films are manufactured. Furthermore, a solvent-free film-forming composition that does not contain any solvents conducive to organic electroluminescent film degradation, can be cured at a low temperature, and is suitable for forming top-emission type organic electroluminescent elements, can be provided.

(57) 要約: 下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含むトリアジン環含有重合体、架橋剤及びリニアポリマーを与え得る式(A)で表される有機モノマーを含む膜形成用組成物を提供する。これによって、ポリマー単独で高耐熱性、高透明性、高屈折率、高溶解性、低体積収縮を達成できるトリアジン環含有重合体を含み、埋め込み膜を作製した場合にクラックの発生を抑制できる、埋め込み材料として好適な膜形成用組成物を提供できる。また、有機EL膜の劣化につながる溶剤を含まず、かつ、低温硬化が可能であって、トップエミッション型の有機EL素子の形成に好適な無溶剤型膜形成用組成物を提供できる。



WO 2013/168787 A1



---

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

**発明の名称：膜形成用組成物及び埋め込み材料**

### 技術分野

[0001] 本発明は、膜形成用組成物に関し、更に詳述すると、有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子の光取り出し層等に適用できる膜形成用材料や埋め込み膜形成用材料として好適な膜形成用組成物に関する。

### 背景技術

[0002] これまで、高分子化合物を高機能化する試みが種々行われてきている。例えば、高分子化合物を高屈折率化する方法として、芳香族環、ハロゲン原子、硫黄原子を導入する試みがなされている。中でも、硫黄原子を導入したエピスルフィド高分子化合物及びチオウレタン高分子化合物は、眼鏡用高屈折率レンズとして実用化されている。

[0003] また、高分子化合物の更なる高屈折率化を達成し得る最も有力な方法として、金属酸化物を用いる方法が知られている。例えば、シロキサンポリマーと、ジルコニア又はチタニア等を分散させた微粒子分散材料とを混合してなるハイブリッド材料を用いて屈折率を高める手法が報告されている（特許文献1）。

更に、シロキサンポリマーの一部に高屈折率な縮合環状骨格を導入する手法も報告されている（特許文献2）。

[0004] 高分子化合物に耐熱性を付与するための試みも数多くなされており、具体的には、芳香族環を導入することで高分子化合物の耐熱性を向上し得ることがよく知られている。例えば、置換アリーレン繰返し単位を主鎖に有するポリアリーレンコポリマーが報告され（特許文献3）、この高分子化合物は主として耐熱性プラスチックへの応用が期待されている。

[0005] 一方、メラミン樹脂は、トリアジン系の樹脂としてよく知られているが、黒鉛等の耐熱性材料に比べて遥かに分解温度が低い。

これまで炭素及び窒素からなる耐熱性有機材料としては、芳香族ポリイミ

ドや芳香族ポリアミドが主として用いられているが、これらの材料は直鎖構造を有しているため耐熱温度はそれほど高くない。

また、耐熱性を有する含窒素高分子材料として、トリアジン系縮合材料も報告されている（特許文献４）。

[0006] 近年、液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイ、光半導体（ＬＥＤ）素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、有機薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）等の電子デバイスを開発する際に、高機能な高分子材料が要求されるようになってきた。

求められる具体的な特性としては、１）耐熱性、２）透明性、３）高屈折率、４）高溶解性、５）低体積収縮率等が挙げられる。

[0007] この点に鑑み、本発明者らは、トリアジン環及び芳香環を有する繰り返し単位を含む高分岐重合体（ハイパーブランチポリマー）が高屈折率を有し、ポリマー単独で高耐熱性、高透明性、高屈折率、高溶解性、低体積収縮を達成でき、電子デバイスを作製する際の膜形成用組成物として好適であること、当該組成物が有機ＥＬ素子やフォトダイオード上の埋め込み材料として利用可能であることを既に見出している（特許文献５）。しかし、当該組成物から作製された埋め込み膜にはクラックが発生し易いという問題があり、その解決が望まれていた。

[0008] 光を基板の反対側（上部電極側）から取り出すトップエミッション型の有機ＥＬ素子は、一般的に、基板／金属電極／有機ＥＬ層／透明電極／ガラス等の封止層が順に形成された構造を有する。この場合、更に光取り出し効率を高めるため、透明電極と封止層との間に光取り出し層として高屈折率層が形成されることがある。

[0009] しかし、これまで使用されてきた光取り出し層を形成するための組成物は溶剤を含んでいるため、光取り出し層を形成する際、その溶剤によって有機ＥＬ層が劣化することが問題となっていた。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2007-246877号公報

特許文献2：特開2008-24832号公報

特許文献3：米国特許第5886130号明細書

特許文献4：特開2000-53659号公報

特許文献5：国際公開第2010/128661号

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、前記問題を解決するためになされたものであり、ポリマー単独で高耐熱性、高透明性、高屈折率、高溶解性、低体積収縮を達成できるトリアジン環含有重合体を含み、埋め込み膜を作製した場合にクラックの発生を抑制できる、埋め込み材料として好適な膜形成用組成物、更には、有機EL膜の劣化につながる溶剤を含まず、かつ、低温硬化が可能であって、トップエミッション型の有機EL素子の形成に好適な膜形成用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

[0012] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、トリアジン環含有重合体、架橋剤及びリニアポリマーを与え得る所定の重合性炭素-炭素不飽和二重結合を有するモノマーを含む膜形成用組成物が、クラックが発生しにくい埋め込み膜を与え、埋め込み材料として好適であることを見出した。更に本発明者らは、トリアジン環含有重合体、架橋剤及び前記モノマーを含み溶剤を含まない無溶剤型膜形成用組成物が有機EL膜の劣化の問題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

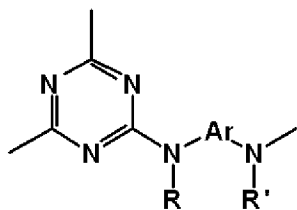
[0013] すなわち、本発明は、下記膜形成用組成物及び埋め込み材料を提供する。

請求項1：

下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含むトリアジン環含有重合体、架橋剤及びリニアポリマーを与え得る有機モノマーを含み、

前記有機モノマーが、式(A)で示される化合物であることを特徴とする膜形成用組成物。

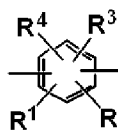
[化1]



(1)

{式中、R及びR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基を表し、Arは、式(2)～(13)で示される群から選ばれる少なくとも1種を表す。

[化2]



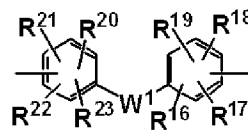
(2)



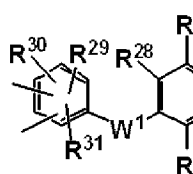
(3)



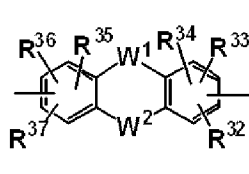
(4)



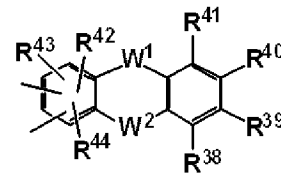
(5)



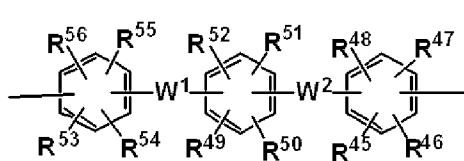
(6)



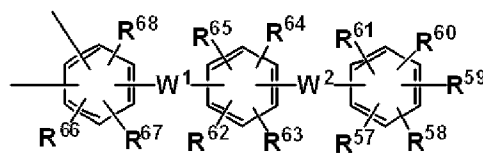
(7)



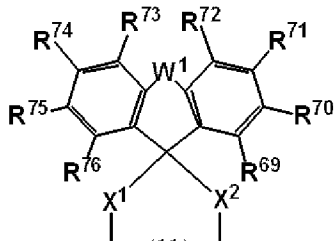
(8)



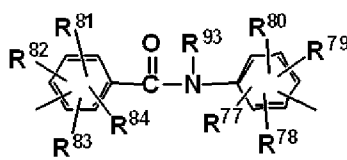
(9)



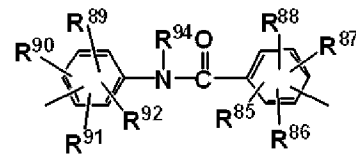
(10)



(11)



(12)

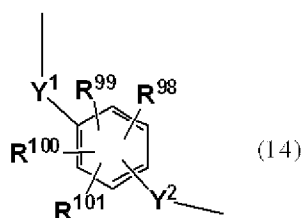


(13)

[式中、R<sup>1</sup>～R<sup>92</sup>は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホン基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、R<sup>93</sup>及びR<sup>94</sup>は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、W<sup>1</sup>及びW<sup>2</sup>は、互いに独立して、単結合、C(R<sup>95</sup>)<sub>2</sub>(R<sup>96</sup>) (R<sup>95</sup>及びR<sup>96</sup>は

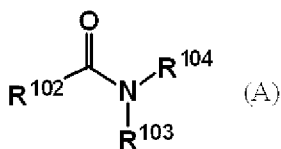
、互いに独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基（ただし、これらは一緒になって環を形成していてもよい。）を表す。） $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{SO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、又は  $\text{NR}^{97}$ （ $\text{R}^{97}$ は、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。）を表し、 $\text{X}^1$ 及び $\text{X}^2$ は、互いに独立して、単結合、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、又は式（14）

[化3]



（式中、 $\text{R}^{98} \sim \text{R}^{101}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシル基、スルホン基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表し、 $\text{Y}^1$ 及び $\text{Y}^2$ は、互いに独立して、単結合又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。）で示される基を表す。〕}

[化4]



（式中、 $\text{R}^{102}$ 及び $\text{R}^{104}$ は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は重合性炭素－炭素二重結合含有基を表し、 $\text{R}^{103}$ は、水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}^{102}$ 及び $\text{R}^{104}$ のいずれか一方は重合性炭素－炭素二重結合含有基であり、 $\text{R}^{102}$ 及び $\text{R}^{104}$ の両者が同時に重合性炭素－炭素二重結合含有基となることはない。）

請求項 2：

前記式（A）における  $\text{R}^{102}$  及び  $\text{R}^{103}$  がともに水素原子であり、 $\text{R}^{104}$  が重合性炭素－炭素二重結合含有基である請求項 1 記載の膜形成用組成物。

請求項 3：

前記有機モノマーが、N－ビニルホルムアミドである請求項 1 又は 2 記載

の膜形成用組成物。

請求項 4 :

更に溶剤を含む請求項 1、2 又は 3 記載の膜形成用組成物。

請求項 5 :

溶剤を含まない請求項 1、2 又は 3 記載の膜形成用組成物。

請求項 6 :

前記架橋剤が、多官能エポキシ化合物及び／又は多官能（メタ）アクリル化合物である請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の膜形成用組成物。

請求項 7 :

前記架橋剤が、多官能（メタ）アクリル化合物である請求項 6 記載の膜形成用組成物。

請求項 8 :

前記多官能（メタ）アクリル化合物が、25℃で液体であり、かつ、その粘度が5,000 mPa・s以下の化合物である請求項 6 又は 7 記載の膜形成用組成物。

請求項 9 :

前記架橋剤が、多官能エポキシ化合物、多官能ビニルエーテル化合物又は多官能アリルエーテル化合物である請求項 1、2、3 又は 5 記載の膜形成用組成物。

請求項 10 :

前記架橋剤が、多官能アリルエーテル化合物である請求項 9 記載の膜形成用組成物。

請求項 11 :

請求項 1～4 及び 6～8 のいずれか 1 項記載の膜形成用組成物からなる埋め込み材料。

請求項 12 :

請求項 11 記載の埋め込み材料から得られる埋め込み膜。

請求項 13 :

請求項 1 2 記載の埋め込み膜を備える電子デバイス。

請求項 1 4 :

請求項 1 ～ 1 0 のいずれか 1 項記載の膜形成用組成物を硬化させて得られる硬化膜。

請求項 1 5 :

請求項 1 4 記載の硬化膜を備える電子デバイス。

請求項 1 6 :

請求項 1 ～ 3、5、9 及び 1 0 のいずれか 1 項記載の膜形成用組成物を硬化させて得られる硬化膜を備えるトップエミッション型有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 発明の効果

[0014] 本発明の膜形成用組成物は、所定のトリアジン環含有重合体、架橋剤及びリニアポリマーを与え得る所定の有機モノマーを含むものであり、これを用いることで、比較的均一な膜厚で、クラックの発生しにくい硬化膜を作製することができる。また、本発明の膜形成用組成物が溶剤を含まない場合（以下、無溶剤型膜形成用組成物）は、有機 E L 膜等の有機膜を劣化させることなく、その上に硬化膜を形成することが可能である。

本発明の組成物から得られた硬化膜は、液晶ディスプレイ、有機 E L ディスプレイ、L E D 素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、有機 T F T 等の電子デバイスを作製する際の一部材として好適に利用できる。

特に、本発明の硬化膜はクラックが発生しにくい膜であるため、有機エレクトロルミネッセンス（E L）素子の光取り出し層に適用できる埋め込み材料として好適に利用できる。更に、無溶剤型膜形成用組成物は有機 E L 膜等の有機膜を劣化させることがないため、これから得られる硬化膜はトップエミッション型有機 E L 素子の光取り出し層として好適に利用できる。

また、固体撮像素子の部材である、フォトダイオード上の埋め込み膜及び平坦化膜、カラーフィルター前後の平坦化膜、マイクロレンズ、マイクロレ

ンズ上の平坦化膜及びコンフォーマル膜等として好適に利用できる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]合成例1で得られた高分子化合物[3]の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル図である。

[図2]合成例1で得られた高分子化合物[3]のTG-DTA測定結果を示す図である。

[図3]実施例2における埋め込み性試験で得られた基板のヘキ開後のSEM画像を示す図である。

[図4]実施例3における埋め込み性試験で得られた基板のヘキ開後のSEM画像を示す図である。

[図5]実施例4における埋め込み性試験で得られた基板のヘキ開後のSEM画像を示す図である。

[図6]実施例5における埋め込み性試験で得られた基板のヘキ開後のSEM画像を示す図である。

[図7]比較例2における埋め込み性試験で得られた基板のヘキ開後のSEM画像を示す図である。

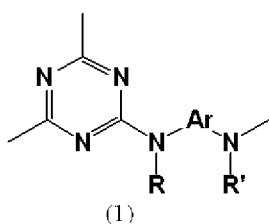
### 発明を実施するための形態

[0016] 本発明に係る膜形成用組成物は、トリアジン環含有重合体、架橋剤及びリニアポリマーを与え得る有機モノマーを含むものである。

[0017] [トリアジン環含有重合体]

前記トリアジン環含有重合体は、下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含む。

[化5]



[0018] 式(1)中、R及びR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、ア

ルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基を表す。

[0019] 前記アルキル基の炭素数は特に限定されないが、1～20が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、炭素数1～10がより好ましく、1～3がより一層好ましい。また、その構造は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0020] アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、n-ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、シクロブチル、1-メチル-シクロプロピル、2-メチル-シクロプロピル、n-ペンチル、1-メチル-n-ブチル、2-メチル-n-ブチル、3-メチル-n-ブチル、1, 1-ジメチル-n-プロピル、1, 2-ジメチル-n-プロピル、2, 2-ジメチル-n-プロピル、1-エチル-n-プロピル、シクロペンチル、1-メチル-シクロブチル、2-メチル-シクロブチル、3-メチル-シクロブチル、1, 2-ジメチル-シクロプロピル、2, 3-ジメチル-シクロプロピル、1-エチル-シクロプロピル、2-エチル-シクロプロピル、n-ヘキシル、1-メチル-n-ペンチル、2-メチル-n-ペンチル、3-メチル-n-ペンチル、4-メチル-n-ペンチル、1, 1-ジメチル-n-ブチル、1, 2-ジメチル-n-ブチル、1, 3-ジメチル-n-ブチル、2, 2-ジメチル-n-ブチル、2, 3-ジメチル-n-ブチル、3, 3-ジメチル-n-ブチル、1-エチル-n-ブチル、2-エチル-n-ブチル、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピル、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピル、1-エチル-1-メチル-n-プロピル、1-エチル-2-メチル-n-プロピル、シクロヘキシル、1-メチル-シクロペンチル、2-メチル-シクロペンチル、3-メチル-シクロペンチル、1-エチル-シクロブチル、2-エチル-シクロブチル、3-エチル-シクロブチル、1, 2-ジメチル-シクロブチル、1, 3-ジメチル-シクロブチル、2, 2-ジメチル-シクロブチル、2, 3-ジメチル-シクロブチル、2, 4-ジメチル-シクロブチル、3, 3-ジメチル-シクロブチル、1-n-プロピル-シクロプロピル、2-n-プロピル-シクロプロ

ピル、1-イソプロピル-シクロプロピル、2-イソプロピル-シクロプロピル、1, 2, 2-トリメチル-シクロプロピル、1, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル、2, 2, 3-トリメチル-シクロプロピル、1-エチル-2-メチル-シクロプロピル、2-エチル-1-メチル-シクロプロピル、2-エチル-2-メチル-シクロプロピル、2-エチル-3-メチル-シクロプロピル基等が挙げられる。

[0021] 前記アルコキシ基の炭素数は特に限定されないが、1~20が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、1~10がより好ましく、1~3がより一層好ましい。また、そのアルキル部分の構造は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。

[0022] アルコキシ基の具体例としては、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ、n-ペンチルオキシ、1-メチル-n-ブトキシ、2-メチル-n-ブトキシ、3-メチル-n-ブトキシ、1, 1-ジメチル-n-プロポキシ、1, 2-ジメチル-n-プロポキシ、2, 2-ジメチル-n-プロポキシ、1-エチル-n-プロポキシ、n-ヘキシルオキシ、1-メチル-n-ペンチルオキシ、2-メチル-n-ペンチルオキシ、3-メチル-n-ペンチルオキシ、4-メチル-n-ペンチルオキシ、1, 1-ジメチル-n-ブトキシ、1, 2-ジメチル-n-ブトキシ、1, 3-ジメチル-n-ブトキシ、2, 2-ジメチル-n-ブトキシ、2, 3-ジメチル-n-ブトキシ、3, 3-ジメチル-n-ブトキシ、1-エチル-n-ブトキシ、2-エチル-n-ブトキシ、1, 1, 2-トリメチル-n-プロポキシ、1, 2, 2-トリメチル-n-プロポキシ、1-エチル-1-メチル-n-プロポキシ、1-エチル-2-メチル-n-プロポキシ基等が挙げられる。

[0023] 前記アリール基の炭素数は特に限定されないが、6~40が好ましく、ポリマーの耐熱性をより高めることを考慮すると、6~16がより好ましく、6~13がより一層好ましい。

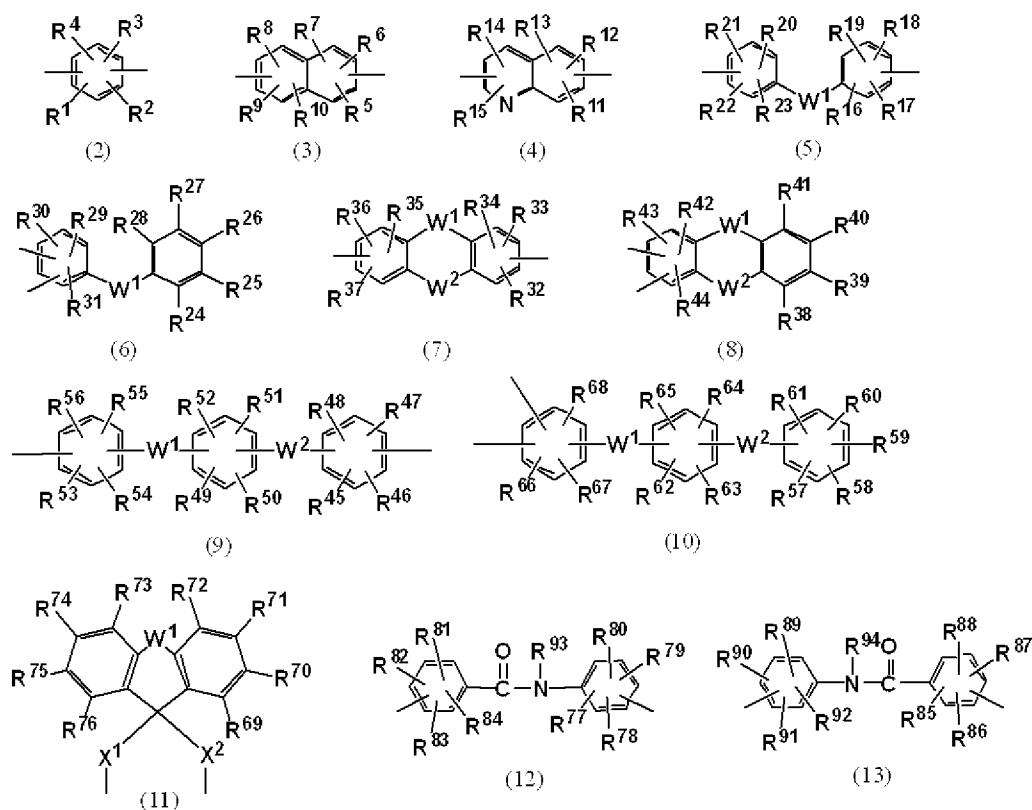
[0024] アリール基の具体例としては、フェニル、o-クロロフェニル、m-クロ

ロフェニル、p-クロロフェニル、o-フルオロフェニル、p-フルオロフェニル、o-メトキシフェニル、p-メトキシフェニル、p-ニトロフェニル、p-シアノフェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル、o-ビフェニリル、m-ビフェニリル、p-ビフェニリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル基等が挙げられる。

[0025] アラルキル基の炭素数は特に限定されないが、7～20が好ましく、そのアルキル部分は、直鎖状、分岐状、環状のいずれでもよい。その具体例としては、ベンジル、p-メチルフェニルメチル、m-メチルフェニルメチル、o-エチルフェニルメチル、m-エチルフェニルメチル、p-エチルフェニルメチル、2-プロピルフェニルメチル、4-イソプロピルフェニルメチル、4-イソブチルフェニルメチル、 $\alpha$ -ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0026] 式(1)中、Arは、下記式(2)～(13)で表される群から選ばれる少なくとも1種を表す。

[0027] [化6]



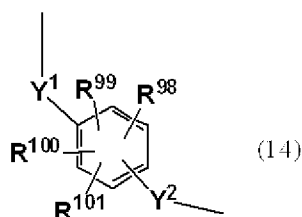
[0028] 前記  $R^1 \sim R^{92}$  は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホン基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表す。 $R^{93}$  及び  $R^{94}$  は、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。 $W^1$  及び  $W^2$  は、互いに独立して、単結合、 $CR^{95}R^{96}$  ( $R^{95}$  及び  $R^{96}$  は、互いに独立して、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基 (ただし、これらは一緒になって環を形成していてもよい。)) を表す。)、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、又は  $NR^{97}$  ( $R^{97}$  は、水素原子又は炭素数 1 ～ 10 のアルキル基を表す。) を表す。

[0029] ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

なお、アルキル基、アルコキシ基としては前記と同様のものが挙げられる。

[0030] また、 $X^1$  及び  $X^2$  は、互いに独立して、単結合、炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基、又は下記式 (14) で表される基を表す。

[化7]



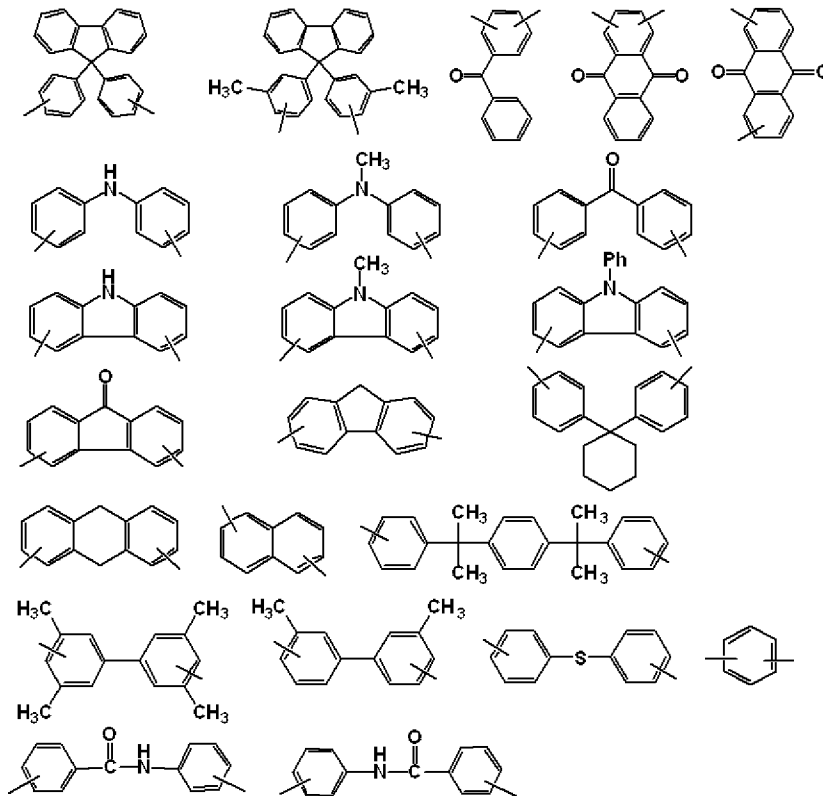
[0031] 前記  $R^{98} \sim R^{101}$  は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホン基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、又は炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表す。 $Y^1$  及び  $Y^2$  は、互いに独立して、単結合又は炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。これらハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基としては前記と同様のものが挙げられる。

[0032] 炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基としては、直鎖状又は分岐状のものが好ましく、具体的には、メチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン基等が挙げられる。

[0033] 特に、 $A_r$  としては、式 (2)、(5) ～ (13) で表される基から選ば

れる少なくとも1種が好ましく、式(2)、(5)、(7)、(8)、(11)～(13)で表される基から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。式(2)～(13)で表される基の具体例としては、下記式で表されるもの等が挙げられるが、これらに限定されない。

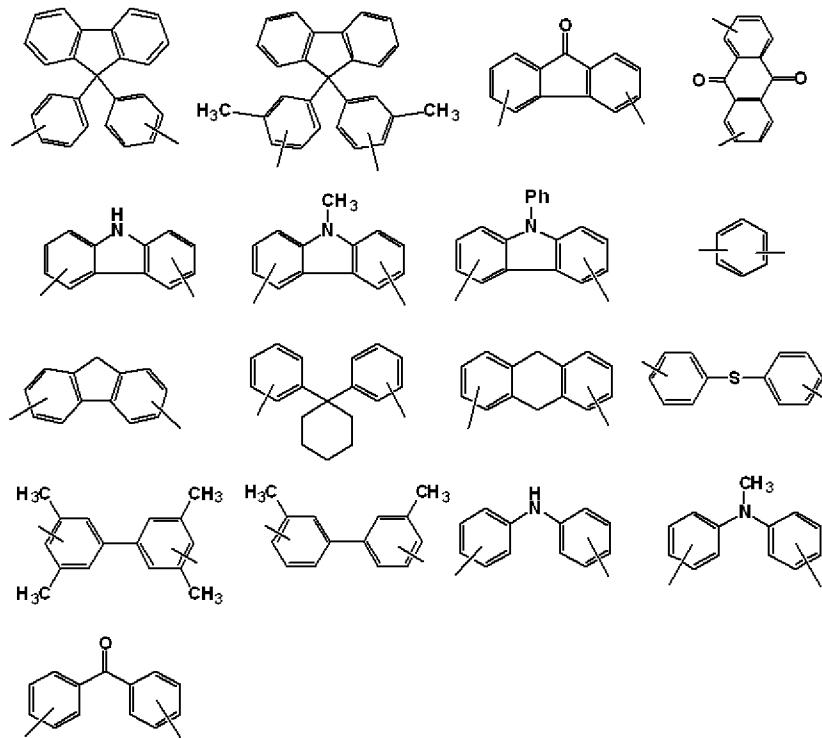
[0034] [化8]



[0035] これらの中でも、より高い屈折率のポリマーが得られることから、下記式で表される基がより好ましい。

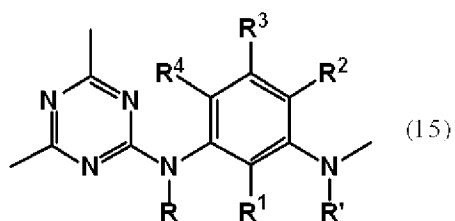
[0036]

[化9]



[0037] 特に、レジスト溶剤等の安全性の高い溶剤に対する溶解性をより高めることを考慮すると、下記式（15）で表される繰り返し単位構造を含むことが好ましい。

[0038] [化10]

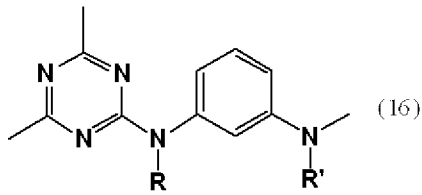


（式中、R、R' 及び R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>は、前記と同じ意味を表す。）

[0039] このような観点から、特に好適な繰り返し単位構造としては、下記式（16）で表されるものが挙げられ、下記式（17）で表される高分岐重合体が最適である。

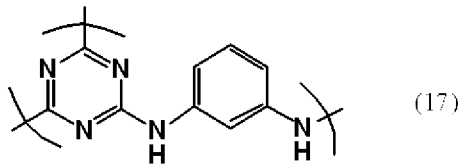
[0040]

[化11]



(式中、R 及び R' は、前記と同じ意味を表す。)

[0041] [化12]



[0042] 本発明で用いるトリアジン環含有重合体の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、500～500,000が好ましく、更に500～100,000が好ましく、より耐熱性を向上させるとともに、収縮率を低くするという点から、2,000以上が好ましく、より溶解性を高め、得られた溶液の粘度を低下させるという点から、50,000以下が好ましく、30,000以下がより好ましく、更に10,000以下が好ましい。

なお、本発明における重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下、GPCという）分析による標準ポリスチレン換算で得られる平均分子量である。

[0043] 本発明のトリアジン環含有重合体は、上述した特許文献5に開示された手法によって製造することができる。

例えば、下記スキーム1に示されるように、繰り返し構造(17')を有する高分岐重合体は、ハロゲン化シアヌル(18)及びm-フェニレンジアミン化合物(19)を適当な有機溶剤中で反応させて得ることができる。

[0044] [化13]

スキーム1

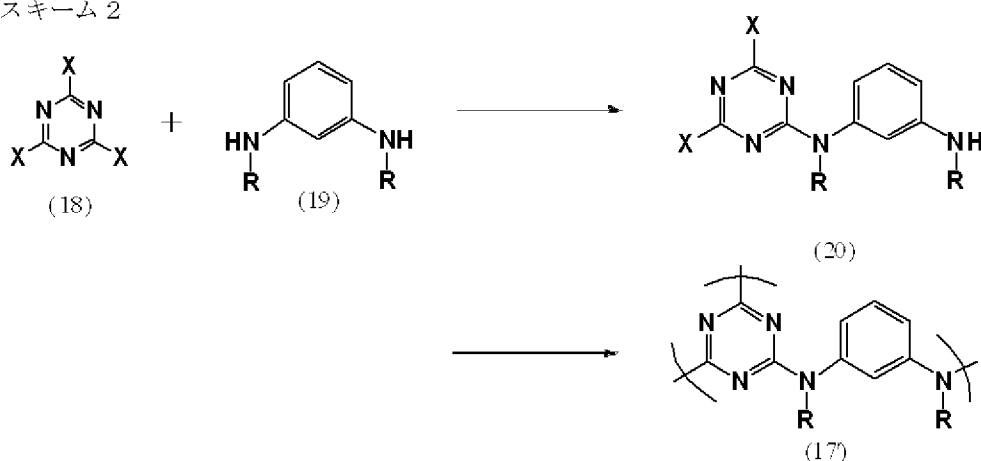


(式中、Xは、互いに独立してハロゲン原子を表す。Rは前記と同じ意味を表す。)

[0045] 下記スキーム2に示されるように、繰り返し構造(17')を有する高分岐重合体は、ハロゲン化シアヌル(18)及びm-フェニレンジアミン化合物(19)を適当な有機溶剤中で等量用いて反応させて得られる化合物(20)より合成することもできる。

[0046] [化14]

スキーム2



(式中、Xは互いに独立してハロゲン原子を表す。Rは前記と同じ意味を表す。)

[0047] スキーム1及び2の方法の場合、各原料の仕込み量としては、目的とする重合体を得られる限りにおいて任意であるが、ハロゲン化シアヌル(18)1当量に対し、ジアミノ化合物(19)0.01~10当量が好ましい。特に、スキーム1の方法の場合、ハロゲン化シアヌル(18)2当量に対して、ジアミノ化合物(19)を3当量用いることを避けることが好ましい。官能基の当量をずらすことで、ゲル化物の生成を防ぐことができる。

[0048] 種々の分子量のトリアジン環末端を多く有する高分岐重合体を得るために、ハロゲン化シアヌル(18)2当量に対して、ジアミノ化合物(19)を3当量未満の量で用いることが好ましい。一方、種々の分子量のアミン末端を多く有する高分岐重合体を得るために、ジアミノ化合物(19)3当量に対して、ハロゲン化シアヌル(18)を2当量未満の量で用いることが好ま

しい。

[0049] 例えば、薄膜を作製した場合に優れた透明性や耐光性を有するという点では、トリアジン環末端を多く有する高分岐重合体が好ましい。

[0050] このように、ジアミノ化合物（１９）やハロゲン化シアヌル（１８）の量を適宜調節することで、得られる高分岐重合体の分子量を容易に調節することができる。

[0051] 前記有機溶剤としては、この種の反応において通常用いられる種々の溶剤を用いることができ、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルスルホキシド；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピペリドン、N，N-ジメチルエチレン尿素、N，N，N'，N'-テトラメチルマロン酸アミド、N-メチルカプロラクタム、N-アセチルピロリジン、N，N-ジエチルアセトアミド、N-エチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルプロピオン酸アミド、N，N-ジメチルイソブチルアミド、N-メチルホルムアミド、N，N'-ジメチルプロピレン尿素等のアミド系溶剤、及びこれらの混合溶剤が挙げられる。

中でも、N，N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルアセトアミド、及びこれらの混合溶剤が好ましく、特に、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンが好適である。

[0052] スキーム１及びスキーム２の第２段階の反応において、反応温度は、用いる溶剤の融点から沸点までの範囲で適宜設定すればよいが、特に、０～１５０℃程度が好ましく、６０～１００℃がより好ましい。特にスキーム１の反応では、リニア性を抑え、分岐度を高めるという点から、反応温度は６０～１５０℃が好ましく、８０～１５０℃が好ましく、８０～１２０℃が好ましい。

[0053] スキーム２の第１段階の方法において、反応温度は、用いる溶剤の融点から溶剤の沸点までの範囲で適宜設定すればよいが、特に、－５０～５０℃程

度が好ましく、 $-20\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度がより好ましく、 $-10\sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度がより一層好ましく、 $-10\sim 10^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。特にスキーム2の方法では、 $-50\sim 50^{\circ}\text{C}$ で反応させる第1工程と、この工程に続いて $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ で反応させる第2工程とからなる2段階工程を採用することが好ましい。

[0054] 前記各反応において、各成分の配合順序は任意であるが、スキーム1の反応においては、ハロゲン化シアヌル(18)又はジアミノ化合物(19)及び有機溶剤を含む溶液を $60\sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ に加熱し、この温度で、当該溶液中にジアミノ化合物(19)又はハロゲン化シアヌル(18)を加える方法が最適である。この場合、予め溶剤に溶かしておく成分及び後から加える成分はどちらでもよいが、ジアミノ化合物(19)の加熱溶液中にハロゲン化シアヌル(18)を添加する手法が好ましい。

[0055] また、スキーム2の反応において、予め溶剤に溶かしておく成分及び後から加える成分はどちらでもよいが、ハロゲン化シアヌル(18)の冷却溶液中にジアミノ化合物(19)を添加する手法が好ましい。後から加える成分は、ニートで加えても、上述したような有機溶剤に溶かした溶液で加えてもよいが、操作の容易さや反応のコントロールのし易さ等を考慮すると、後者の手法が好適である。

また、添加は、滴下等によって徐々に加えても、全量一括して加えてもよい。

[0056] スキーム1において、加熱した状態で両化合物を混合した後は、(段階的に温度を上げることなく)一段階で反応させた場合でも、ゲル化することなく、目的とするトリアジン環含有高分岐重合体を得ることができる。

[0057] また、前記スキーム1及びスキーム2の第2段階の反応では、重合時又は重合後に通常用いられる種々の塩基を添加してもよい。この塩基の具体例としては、炭酸カリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、ナトリウムエトキシド、酢酸ナトリウム、炭酸リチウム、水酸化リチウム、酸化リチウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム

、酸化カルシウム、水酸化バリウム、リン酸三リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、フッ化セシウム、酸化アルミニウム、アンモニア、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジイソプロピルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、N-メチルピペリジン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-N-メチルピペリジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、N-メチルモルホリン等が挙げられる。

[0058] 塩基の添加量は、ハロゲン化シアヌル(18) 1当量に対して1~100当量が好ましく、1~10当量がより好ましい。なお、これらの塩基は水溶液にして用いてもよい。

いずれのスキームの方法においても、反応終了後、生成物は再沈法等によって容易に精製できる。

[0059] なお、本発明においては、少なくとも1つの末端トリアジン環のハロゲン原子の一部を、アルキル、アラルキル、アリール、アルキルアミノ、アルコキシシリル基含有アルキルアミノ、アラルキルアミノ、アリールアミノ、アルコキシ、アラルキルオキシ、アリールオキシ、エステル基等でキャップしてもよい。

これらの中でも、アルキルアミノ、アルコキシシリル基含有アルキルアミノ、アラルキルアミノ、アリールアミノ基が好ましく、アルキルアミノ、アリールアミノ基がより好ましく、アリールアミノ基が更に好ましい。

[0060] 前記アルキル基、アルコキシ基としては前記と同様のものが挙げられる。

エステル基の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル基等が挙げられる。

[0061] アリール基の具体例としては、フェニル、o-クロロフェニル、m-クロロフェニル、p-クロロフェニル、o-フルオロフェニル、p-フルオロフェニル、o-メトキシフェニル、p-メトキシフェニル、p-ニトロフェニル、p-シアノフェニル、 $\alpha$ -ナフチル、 $\beta$ -ナフチル、o-ビフェニリル、m-ビフェニリル、p-ビフェニリル、1-アントリル、2-アントリル、9-アントリル、1-フェナントリル、2-フェナントリル、3-フェナ

ントリル、4-フェナントリル、9-フェナントリル基等が挙げられる。

[0062] アラルキル基の具体例としては、ベンジル、p-メチルフェニルメチル、m-メチルフェニルメチル、o-エチルフェニルメチル、m-エチルフェニルメチル、p-エチルフェニルメチル、2-プロピルフェニルメチル、4-イソプロピルフェニルメチル、4-イソブチルフェニルメチル、 $\alpha$ -ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0063] アルキルアミノ基の具体例としては、メチルアミノ、エチルアミノ、n-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、n-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、s-ブチルアミノ、t-ブチルアミノ、n-ペンチルアミノ、1-メチル-n-ブチルアミノ、2-メチル-n-ブチルアミノ、3-メチル-n-ブチルアミノ、1, 1-ジメチル-n-プロピルアミノ、1, 2-ジメチル-n-プロピルアミノ、2, 2-ジメチル-n-プロピルアミノ、1-エチル-n-プロピルアミノ、n-ヘキシルアミノ、1-メチル-n-ペンチルアミノ、2-メチル-n-ペンチルアミノ、3-メチル-n-ペンチルアミノ、4-メチル-n-ペンチルアミノ、1, 1-ジメチル-n-ブチルアミノ、1, 2-ジメチル-n-ブチルアミノ、1, 3-ジメチル-n-ブチルアミノ、2, 2-ジメチル-n-ブチルアミノ、2, 3-ジメチル-n-ブチルアミノ、3, 3-ジメチル-n-ブチルアミノ、1-エチル-n-ブチルアミノ、2-エチル-n-ブチルアミノ、1, 1, 2-トリメチル-n-プロピルアミノ、1, 2, 2-トリメチル-n-プロピルアミノ、1-エチル-1-メチル-n-プロピルアミノ、1-エチル-2-メチル-n-プロピルアミノ基等が挙げられる。

[0064] アラルキルアミノ基の具体例としては、ベンジルアミノ、メトキシカルボニルフェニルメチルアミノ、エトキシカルボニルフェニルメチルアミノ、p-メチルフェニルメチルアミノ、m-メチルフェニルメチルアミノ、o-エチルフェニルメチルアミノ、m-エチルフェニルメチルアミノ、p-エチルフェニルメチルアミノ、2-プロピルフェニルメチルアミノ、4-イソプロピルフェニルメチルアミノ、4-イソブチルフェニルメチルアミノ、ナフチ

ルメチルアミノ、メトキシカルボニルナフチルメチルアミノ、エトキシカルボニルナフチルメチルアミノ基等が挙げられる。

[0065] アリールアミノ基の具体例としては、フェニルアミノ、メトキシカルボニルフェニルアミノ、エトキシカルボニルフェニルアミノ、ナフチルアミノ、メトキシカルボニルナフチルアミノ、エトキシカルボニルナフチルアミノ、アントラニルアミノ、ピレニルアミノ、ビフェニルアミノ、ターフェニルアミノ、フルオレニルアミノ基等が挙げられる。

[0066] アルコキシシリル基含有アルキルアミノ基としては、モノアルコキシシリル基含有アルキルアミノ、ジアルコキシシリル基含有アルキルアミノ、トリアルコキシシリル基含有アルキルアミノ基のいずれでもよく、その具体例としては、3-トリメトキシシリルプロピルアミノ、3-トリエトキシシリルプロピルアミノ、3-ジメチルエトキシシリルプロピルアミノ、3-メチルジエトキシシリルプロピルアミノ、N-(2-アミノエチル)-3-ジメチルメトキシシリルプロピルアミノ、N-(2-アミノエチル)-3-メチルジメトキシシリルプロピルアミノ、N-(2-アミノエチル)-3-トリメトキシシリルプロピルアミノ基等が挙げられる。

[0067] アリールオキシ基の具体例としては、フェノキシ、ナフトキシ、アントラニルオキシ、ピレニルオキシ、ビフェニルオキシ、ターフェニルオキシ、フルオレニルオキシ基等が挙げられる。

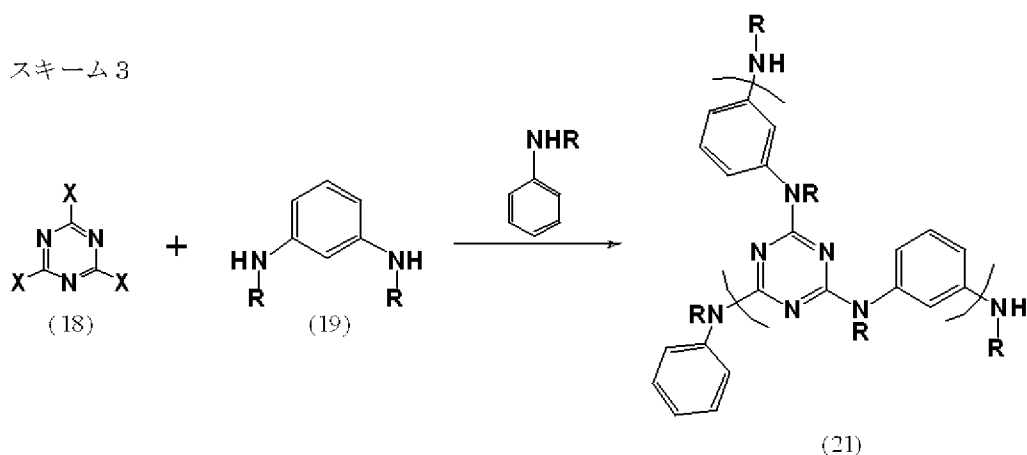
[0068] アラルキルオキシ基の具体例としては、ベンジルオキシ、p-メチルフェニルメチルオキシ、m-メチルフェニルメチルオキシ、o-エチルフェニルメチルオキシ、m-エチルフェニルメチルオキシ、p-エチルフェニルメチルオキシ、2-プロピルフェニルメチルオキシ、4-イソプロピルフェニルメチルオキシ、4-イソブチルフェニルメチルオキシ、 $\alpha$ -ナフチルメチルオキシ基等が挙げられる。

[0069] これらの基は、トリアジン環上のハロゲン原子を対応する置換基を与える化合物で置換することで容易に導入することができ、例えば、下記式スキーム3に示されるように、アニリン誘導体を加えて反応させることで、少なく

とも1つの末端にフェニルアミノ基を有する高分岐重合体(21)が得られる。

[0070] [化15]

スキーム3



(式中、X及びRは前記と同じ意味を表す。)

[0071] この際、有機モノアミンの同時仕込みを行う、すなわち、有機モノアミンの存在下で、ハロゲン化シアヌル化合物と、ジアミノアリアル化合物とを反応させることで、高分岐重合体の剛直性が緩和された、分岐度の低い柔らかい高分岐重合体を得ることができる。

この手法によって得られた高分岐重合体は、溶剤への溶解性(凝集抑制)や、架橋剤との架橋性に優れたものとなるため、後述する架橋剤と組み合わせた組成物として用いる場合に特に有利である。

[0072] ここで、有機モノアミンとしては、アルキルモノアミン、アラルキルモノアミン、アリアルモノアミンのいずれを用いることもできる。

[0073] アルキルモノアミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、s-ブチルアミン、t-ブチルアミン、n-ペンチルアミン、1-メチル-n-ブチルアミン、2-メチル-n-ブチルアミン、3-メチル-n-ブチルアミン、1,1-ジメチル-n-プロピルアミン、1,2-ジメチル-n-プロピルアミン、2,2-ジメチル-n-プロピルアミン、1-エチル-n-プロピルアミン、n-ヘキシルアミン、1-メチル-n-ペンチルアミン

、 2-メチル-n-ペンチルアミン、 3-メチル-n-ペンチルアミン、 4-メチル-n-ペンチルアミン、 1, 1-ジメチル-n-ブチルアミン、 1, 2-ジメチル-n-ブチルアミン、 1, 3-ジメチル-n-ブチルアミン、 2, 2-ジメチル-n-ブチルアミン、 2, 3-ジメチル-n-ブチルアミン、 3, 3-ジメチル-n-ブチルアミン、 1-エチル-n-ブチルアミン、 2-エチル-n-ブチルアミン、 1, 1, 2-トリメチル-n-プロピルアミン、 1, 2, 2-トリメチル-n-プロピルアミン、 1-エチル-1-メチル-n-プロピルアミン、 1-エチル-2-メチル-n-プロピルアミン、 2-エチルヘキシルアミン等が挙げられる。

[0074] アラルキルモノアミンの具体例としては、ベンジルアミン、p-メトキシカルボニルベンジルアミン、p-エトキシカルボニルフェニルベンジル、p-メチルベンジルアミン、m-メチルベンジルアミン、o-メトキシベンジルアミン等が挙げられる。

[0075] アリールモノアミンの具体例としては、アニリン、p-メトキシカルボニルアニリン、p-エトキシカルボニルアニリン、p-メトキシアニリン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、アントラニルアミン、1-アミノピレン、4-ビフェニルアミン、o-フェニルアニリン、4-アミノ-p-ターフェニル、2-アミノフルオレン等が挙げられる。

[0076] この場合、有機モノアミンの使用量は、ハロゲン化シアヌル化合物に対して、0.05～500当量とすることが好ましく、0.05～120当量がより好ましく、0.05～50当量がより一層好ましい。

[0077] この場合の反応温度も、リニア性を抑え、分岐度を高めるという点から、60～150℃が好ましく、80～150℃が好ましく、80～120℃が好ましい。ただし、有機モノアミン、ハロゲン化シアヌル化合物、ジアミノアリール化合物の3成分の混合は、低温下で行ってもよく、その場合の温度としては、-50～50℃程度が好ましく、-20～50℃程度がより好ましく、-20～10℃が更に好ましい。低温仕込み後は、重合させる温度まで一気に（一段階で）昇温して反応を行うことが好ましい。

[0078] また、ハロゲン化シアヌル化合物とジアミノアリール化合物の2成分の混合を低温下で行ってもよく、その場合の温度としては、 $-50 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましく、 $-20 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 程度がより好ましく、 $-20 \sim 10^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。低温仕込み後、有機モノアミンを加え、重合させる温度まで一気に（一段階で）昇温して反応を行うことが好ましい。

また、このような有機モノアミンの存在下で、ハロゲン化シアヌル化合物とジアミノアリール化合物とを反応させる反応は、前記と同様の有機溶剤を用いて行ってもよい。

[0079] [架橋剤]

本発明の膜形成用組成物に用いられる架橋剤としては、本発明の重合体と反応し得る置換基を有する化合物であれば特に限定されるものではない。

[0080] そのような化合物としては、多官能ビニルエーテル化合物、多官能アリルエーテル化合物、メチロール基、メトキシメチル基等の架橋形成置換基を有するメラミン系化合物、置換尿素系化合物、エポキシ基又はオキセタン基等の架橋形成置換基を含有する化合物、ブロック化イソシアナートを含有する化合物、酸無水物を有する化合物、（メタ）アクリル基を有する化合物、フェノプラスチック化合物等が挙げられる。なお、これらの化合物は、少なくとも2個の架橋形成置換基を有する必要がある。

[0081] 多官能ビニルエーテル化合物、多官能アリルエーテル化合物としては、ビニルエーテル基又はアリルエーテル基を硬化性基として一分子中2個以上有するものであれば特に限定されない。好ましくは、多価アルコールとビニル基又はアリル基を有するアルコールとからなるエーテル化合物である。

[0082] 多官能ビニルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジビニルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエー

テル、ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、グリセリントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタビニルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ビニルベンジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、4-メトキシビニルベンジルエーテル、2-メトキシビニルベンジルエーテル、1, 4-ジビニルオキシメチルベンゼン、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサビニルエーテル等が挙げられる。

[0083] 多官能アリルエーテル化合物の具体例としては、エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジアリルエーテル、ヘキサングリコールジアリルエーテル、ビスフェノールAアルキレンオキシドジアリルエーテル、ビスフェノールFアルキレンオキシドジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル、ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、グリセリントリアリルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、ジペンタエリスリトールペンタアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、アリルベンジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラアリルエーテル、4-メトキシアリルベンジルエーテル、2-メトキシアリルベンジルエーテル、1, 4-ジアリルオキシメチルベンゼン、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリアリルエーテル、エチレンオキシド付加ジトリメチロールプロパンテトラアリルエーテル、エチレンオキシド付加ペンタエリスリトールテトラ

アリルエーテル、エチレンオキシド付加ジペンタエリスリトールヘキサアリルエーテル等が挙げられる。また、市販品として、T-20、P-30M（ダイソー（株）製）等を用いることができる。

[0084] 多官能エポキシ化合物としては、エポキシ基を一分子中2個以上有するものであれば特に限定されない。その具体例としては、トリス（2，3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、1，4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1，2-エポキシ-4-（エポキシエチル）シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、2，6-ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、1，1，3-トリリス〔p-（2，3-エポキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、1，2-シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、4，4'-メチレンビス（N，N-ジグリシジルアニリン）、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル-3，4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

[0085] また、市販品として、少なくとも2個のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であるYH434、YH434L（東都化成（株）製）、シクロヘキセンオキサイド構造を有するエポキシ樹脂であるエポリードGT-401、同GT-403、同GT-301、同GT-302、セロキサイド2021、同3000（ダイセル化学工業（株）製）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂であるエピコート（現、jER）1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂であるエピコート（現、jER）807（ジャパンエポキシレジン（株）製）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂であるエピコート（現、jER）152、同154（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、EPPN201、同202（以上、日本化薬（株）製）、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂であるEOCN-102、同103S、同104S、同1020、同1025、同

1027（以上、日本化薬（株）製）、エピコート（現、jER）180S75（ジャパンエポキシレジン（株）製）、脂環式エポキシ樹脂であるデナコールEX-252（ナガセケムテックス（株）製）、CY175、CY177、CY179（以上、CIBA-GEIGY A. G製）、アラルダイトCY-182、同CY-192、同CY-184（以上、CIBA-GEIGY A. G製）、エピクロン200、同400（以上、DIC（株）製）、エピコート（現、jER）871、同872（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、ED-5661、ED-5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）、脂肪族ポリグリシジルエーテルであるデナコールEX-611、同EX-612、同EX-614、同EX-622、同EX-411、同EX-512、同EX-522、同EX-421、同EX-313、同EX-314、同EX-321（ナガセケムテックス（株）製）等を用いることもできる。

[0086] 多官能（メタ）アクリル化合物としては、（メタ）アクリル基を一分子中2個以上有するものであれば特に限定されるものではない。その具体例としては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート、エトキシ化グリセリントリメタクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ポリグリセリンモノエチレンオキサイドポリアクリレート、ポリグリセリンポリエチレングリコールポリアクリレート、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ヘキサメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、

ペンタエリスリトールトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート等が挙げられる。

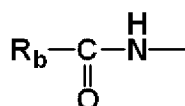
[0087] また、多官能（メタ）アクリル化合物は、市販品として入手が可能であり、その具体例としては、NKエステルA-200、同A-400、同A-600、同A-1000、同A-9300（イソシアヌル酸トリス（2-アクリロイルオキシエチル））、同A-9300-1CL、同A-TMPT、同UA-53H、同1G、同2G、同3G、同4G、同9G、同14G、同23G、同ABE-300、同A-BPE-4、同A-BPE-6、同A-BPE-10、同A-BPE-20、同A-BPE-30、同BPE-80N、同BPE-100N、同BPE-200、同BPE-500、同BPE-900、同BPE-1300N、同A-GLY-3E、同A-GLY-9E、同A-GLY-20E、同A-TMPT-3EO、同A-TMPT-9EO、同ATM-4E、同ATM-35E（以上、新中村化学工業（株）製）、KAYARAD（登録商標）DPEA-12、同PEG400DA、同THE-330、同RP-1040（以上、日本化薬（株）製）、M-210、M-350（以上、東亜合成（株）製）、KAYARAD（登録商標）DPHA、同NPGDA、同PET30（以上、日本化薬（株）製）、NKエステルA-DPH、同A-TMPT、同A-DCP、同A-HD-N、同TMPT、同DCP、同NPG、同HD-N（以上、新中村化学工業（株）製）、NKオリゴU-15HA（新中村化学工業（株）製）、NKポリマーバナレジンGH-1203（新中村化学工業（株）製）等が挙げられる。

[0088] 酸無水物化合物としては、2分子のカルボン酸を脱水縮合させたカルボン酸無水物であれば特に限定されるものではなく、その具体例としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチル

テトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、オクチル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸等の分子内に 1 個の酸無水物基を有するもの； 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、ビスクロ[3. 3. 0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の分子内に 2 個の酸無水物基を有するもの等が挙げられる。

[0089] ブロック化イソシアネートを含む化合物としては、イソシアネート基(—NCO)が適当な保護基によりブロックされたブロック化イソシアネート基を一分子中 2 個以上有し、熱硬化の際の高温に曝されると、保護基(ブロック部分)が熱解離して外れ、生じたイソシアネート基が樹脂との間で架橋反応を起こすものであれば特に限定されない。例えば、下記式で表される基を一分子中 2 個以上(なお、これらの基は同一のものでも、また各々異なっているものでもよい)有する化合物が挙げられる。

[0090] [化16]



(式中、R<sub>b</sub>はブロック部の有機基を表す。)

[0091] このような化合物は、例えば、一分子中 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物に対して適当なブロック剤を反応させて得ることができる。

[0092] 一分子中 2 個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、

イソホロンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス(4-シクロヘキシルイソシアネート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートのポリイソシアネートや、これらの二量体、三量体、及びこれらとジオール類、トリオール類、ジアミン類又はトリアミン類との反応物等が挙げられる。

[0093] ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N, N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類；フェノール、*o*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-, *m*-又は*p*-クレゾール等のフェノール類； $\epsilon$ -カプロラクタム等のラクタム類；アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール等のピラゾール類；ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類等が挙げられる。

[0094] ブロック化イソシアネートを含有する化合物は、市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、B-830、B-815N、B-842N、B-870N、B-874N、B-882N、B-7005、B-7030、B-7075、B-5010（以上、三井化学ポリウレタン（株）製）、デュラネート（登録商標）17B-60PX、同TPA-B80E、同MF-B60X、同MF-K60X、同E402-B80T（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）、カレンズMOI-BM（登録商標）（以上、昭和電工（株）製）等が挙げられる。

[0095] アミノプラスト化合物としては、メトキシメチレン基を一分子中2個以上有するものであれば特に限定されない。例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン CYMEL（登録商標）303、テトラブトキシメチルグリコールウリル 同1170、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン 同1123（以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製）等のサイメルシリーズ、

メチル化メラミン樹脂であるニカラック（登録商標）MW-30HM、同MW-390、同MW-100LM、同MX-750LM、メチル化尿素樹脂である同MX-270、同MX-280、同MX-290（以上、（株）三和ケミカル製）等のニカラックシリーズ等のメラミン系化合物が挙げられる。

[0096] オキセタン化合物としては、オキセタニル基を一分子中2個以上有するものであれば特に限定されず、例えば、オキセタン基を含有するOX-T-221、OX-SQ-H、OX-SC（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。

[0097] フェノプラスト化合物としては、ヒドロキシメチレン基を一分子中2個以上有し、そして熱硬化の際の高温に曝されると、本発明の重合体との間で脱水縮合反応により架橋反応が進行するものである。

[0098] フェノプラスト化合物としては、例えば、2, 6-ジヒドロキシメチル-4-メチルフェノール、2, 4-ジヒドロキシメチル-6-メチルフェノール、ビス（2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル）メタン、2, 2-ビス（4-ヒドロキシ-3, 5-ジヒドロキシメチルフェニル）プロパン、ビス（3-ホルミル-4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル）ホルミルメタン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス（4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル）-4-ホルミルトルエン等が挙げられる。

[0099] フェノプラスト化合物は、市販品としても入手が可能であり、その具体例としては、26DMPC、46DMOC、DM-BIPC-F、DM-BIOC-F、TM-BIP-A、BISA-F、BI25X-DF、BI25X-TPA（以上、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。

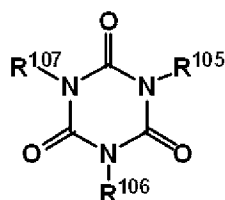
[0100] これらの中でも、架橋剤配合による屈折率低下を抑制し得るとともに、溶剤耐性が高く、低温で熱硬化が可能であるという点からは、多官能ビニルエーテル化合物、多官能アリルエーテル化合物が好ましい。また、耐熱性や保

存安定性の点からは、エポキシ基、ブロックイソシアネート基、（メタ）アクリル基を含有する化合物が好ましく、開始剤を用いなくとも光硬化可能な組成物を与えるという点からは、多官能エポキシ化合物及び／又は多官能（メタ）アクリル化合物が好ましい。

[0101] また、架橋剤配合による屈折率低下を抑制し得るとともに、硬化反応が速やかに進行するという点からは、多官能（メタ）アクリル化合物が好適であり、その中でも、トリアジン環含有重合体との相溶性に優れていることから、下記イソシアヌル酸骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物がより好ましい。

このような骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物としては、例えば、NKエステルA-9300、同A-9300-1CL（いずれも、新中村化学工業（株）製）が挙げられる。

[0102] [化17]



（式中、 $R^{105} \sim R^{107}$ は、互いに独立して、末端に少なくとも1つの（メタ）アクリル基を有する一価の有機基である。）

[0103] また、硬化速度をより向上させるとともに、得られる硬化膜の耐溶剤性及び耐酸性、耐アルカリ性を高めるという観点から、25℃で液体であり、かつ、その粘度が5,000 mPa・s以下、好ましくは、1～3,000 mPa・s、より好ましくは、1～1,000 mPa・s、より一層好ましくは1～500 mPa・sの多官能（メタ）アクリル化合物（以下、低粘度架橋剤という）を、単独もしくは2種以上組み合わせて、又は、前記イソシアヌル酸骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物と組み合わせて用いることが好適である。

このような低粘度架橋剤も市販品として入手可能であり、例えば、上述し

た多官能（メタ）アクリル化合物のうち、NKエステルA-GLY-3E（85 mPa・s，25℃）、同A-GLY-9E（95 mPa・s，25℃）、同A-GLY-20E（200 mPa・s，25℃）、同A-TMPT-3EO（60 mPa・s，25℃）、同A-TMPT-9EO、同ATM-4E（150 mPa・s，25℃）、同ATM-35E（350 mPa・s，25℃）（以上、新中村化学工業（株）製）等の、（メタ）アクリル基間の鎖長が比較的長い架橋剤が挙げられる。

[0104] さらに、得られる硬化膜の耐アルカリ性をも向上させることを考慮すると、NKエステルA-GLY-20E（新中村化学工業（株）製）と、前記イソシアヌル酸骨格を有する多官能（メタ）アクリル化合物と組み合わせて用いることが好適である。

[0105] 上述した架橋剤は単独で使用しても、2種以上組み合わせて使用してもよい。架橋剤の使用量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して、1～100質量部が好ましいが、溶剤耐性を考慮すると、その下限は、好ましくは2質量部、より好ましくは5質量部であり、更には、屈折率をコントロールすることを考慮すると、その上限は好ましくは20質量部、より好ましくは15質量部である。

[0106] 本発明の膜形成用組成物には、それぞれの架橋剤に応じた開始剤を配合することもできる。なお、上述のとおり、架橋剤として多官能エポキシ化合物及び／又は多官能（メタ）アクリル化合物を用いると開始剤を使用せずとも光硬化が進行して硬化膜を与えるが、その場合に開始剤を使用しても差し支えない。

[0107] 多官能ビニルエーテル化合物、多官能アリルエーテル化合物、多官能エポキシ化合物を架橋剤として用いる場合には、前記開始剤としては、光酸発生剤や光塩基発生剤を用いることができる。また、熱酸発生剤を用いることもでき、熱硬化が可能になる。

[0108] 光酸発生剤としては、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩やヨードニウム塩等のオニウム塩誘導体

を用いることができる。その具体例としては、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩；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、ジ(4-メチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩；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、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス(ジフェニルスルフォニオ)フェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート、4, 4'-ビス[ジ( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロアンチモネート、4, 4'-ビス[ジ( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)フェニルスルホニオ]フェニルスルフィド-ビスヘキサフルオロホスフェート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-[4'-(ベンゾイル)フェニルチオ]フェニル-ジ(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。

[0109] これらのオニウム塩は市販品を用いてもよく、その具体例としては、サンエイドSI-60、SI-80、SI-100、SI-60L、SI-80L、SI-100L、SI-L145、SI-L150、SI-L160、SI-L110、SI-L147（以上、三新化学工業（株）製）、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990、UVI-6992（以上、ユニオンカーバイド社製）、CPI-100P、C

PI-100A、CPI-200K、CPI-200S（以上、サンアプロ（株）製）、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171（以上、（株）ADEKA製）、イルガキュア 261（BASF社製）、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064（以上、日本曹達（株）製）、CD-1010、CD-1011、CD-1012（以上、サートマー社製）、DS-100、DS-101、DAM-101、DAM-102、DAM-105、DAM-201、DSM-301、NAI-100、NAI-101、NAI-105、NAI-106、SI-100、SI-101、SI-105、SI-106、PI-105、NDI-105、BENZOIN TOSYLATE、MBZ-101、MBZ-301、PYR-100、PYR-200、DNB-101、NB-101、NB-201、BBI-101、BBI-102、BBI-103、BBI-109（以上、ミドリ化学（株）製）、PCI-061T、PCI-062T、PCI-020T、PCI-022T（以上、日本化薬（株）製）、IBPF、IBCF（三和ケミカル（株）製）等を挙げることができる。

[0110] 一方、光塩基発生剤としても、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、C o -アミン錯体系、オキシムカルボン酸エステル系、カルバミン酸エステル系、四級アンモニウム塩系光塩基発生剤等を用いることができる。その具体例としては、2-ニトロベンジルシクロヘキシルカルバメート、トリフェニルメタノール、O-カルバモイルヒドロキシルアミド、O-カルバモイルオキシム、[[ (2, 6-ジニトロベンジル) オキシ] カルボニル] シクロヘキシルアミン、ビス[[ (2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル] ヘキサン1, 6-ジアミン、4-(メチルチオベンゾイル)-1-メチルー1-モルホリノエタン、(4-モルホリノベンゾイル)-1-ベンジルー1-ジメチルアミノプロパン、N-(2-ニトロベンジルオキシカルボニル) ピロリジン、ヘキサアンミンコバルト(III) トリス(トリフェニルメチルボレート)、2-ベンジルー2-ジメチルアミノ-1-(4-モ

ルホリノフェニル)ーブタノン、2, 6ージメチルー3, 5ージアセチルー4ー(2'ーニトロフェニル)ー1, 4ージヒドロピリジン、2, 6ージメチルー3, 5ージアセチルー4ー(2', 4'ージニトロフェニル)ー1, 4ージヒドロピリジン等が挙げられる。

また、光塩基発生剤は市販品を用いてもよく、その具体例としては、TPS-OH、NBC-101、ANC-101(いずれも製品名、みどり化学(株)製)等が挙げられる。

[0111] 熱酸発生剤としては、公知のものから適宜選択して用いればよく、トリフルオロメタンスルホン酸塩、三フッ化ホウ素エーテル錯化合物、三フッ化ホウ素等のカチオン系又はプロトン酸触媒等を用いることができる。その具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸ジエチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリエチルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジイソプロピルアンモニウム、トリフルオロメタンスルホン酸エチルジイソプロピルアンモニウム等が挙げられる。また、酸発生剤としても用いられる芳香族オニウム塩のうち、熱によりカチオン種を発生するものがあり、これらも熱カチオン重合開始剤として用いることができる。例えば、サンエイドSI-45、SI-47、SI-60、SI-60L、SI-80、SI-80L、SI-100、SI-100L、SI-110L、SI-145、I-150、SI-160、SI-180L、SI-B3、SI-B3A(三新化学工業(株)製)等が挙げられる。その他にも、CI-2921、CI-2920、CI-2946、CI-3128、CI-2624、CI-2639、CI-2064(日本曹達(株)製)、CP-66、CP-77((株)ADEKA製)、FC-520(3M社製)K-PURE TAG-2396、TAG-2713S、TAG-2713、TAG-2172、TAG-2179、TAG-2168E、TAG-2722、TAG-2507、TAG-2678、TAG-2681、TAG-2690、TAG-2700、TAG-2710、TAG-2100、CDX-3027、CXC-1615、CXC-1616、CXC-1750、CXC-17

38、CXC-1614、CXC-1742、CXC-1743、CXC-1613、CXC-1739、CXC-1751、CXC-1766、CXC-1763、CXC-1736、CXC-1756 (KING INDUSTRY社製) 等が挙げられる。

[0112] 多官能エポキシ化合物に対して光酸発生剤又は塩基発生剤を用いる場合、多官能エポキシ化合物100質量部に対して、0.1～15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1～10質量部の範囲である。なお、必要に応じてエポキシ樹脂硬化剤を、多官能エポキシ化合物100質量部に対して、1～100質量部の量で配合してもよい。

[0113] 熱酸発生剤を用いる場合、架橋剤100質量部に対して、0.1～50質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは0.1～20質量部の範囲である。

[0114] 一方、多官能(メタ)アクリル化合物を用いる場合には、光ラジカル重合開始剤を用いることができる。

光ラジカル重合開始剤としても、公知のものから適宜選択して用いればよく、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラーのベンゾイルベンゾエート、アミロキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド及びチオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル重合開始剤が好ましい。光開裂型の光ラジカル重合開始剤については、最新UV硬化技術(159頁、発行人：高薄一弘、発行所：(株)技術情報協会、1991年発行)に記載されている。

市販の光ラジカル重合開始剤としては、例えば、BASF社製 商品名：イルガキュア 184、369、651、500、819、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、ダロキュア 1116、1173、BASF社製 商品名：ルシリン TPO、UCB社製 商品名：ユベクリル P36、フラテツリ・ランベルティ社製 商品名：エザキュアー KIP150、KIP65LT、KIP100F、KT37、KT55、KTO46、KIP75/B等が挙げ

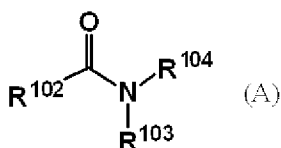
られる。

光ラジカル重合開始剤を用いる場合、多官能（メタ）アクリレート化合物 100 質量部に対して、0.1～15 質量部の範囲で使用するが好ましく、より好ましくは 1～10 質量部の範囲である。

[0115] [有機モノマー]

本発明の膜形成用組成物は、更に、式（A）で表されるリニアポリマーを与え得る有機モノマーを含有する。

[化18]



[0116] 式（A）中、 $\text{R}^{102}$ 及び $\text{R}^{104}$ は、互いに独立して、水素原子、炭素数 1～10 のアルキル基、又は重合性炭素－炭素二重結合含有基を表し、 $\text{R}^{103}$ は、水素原子、又は炭素数 1～10 のアルキル基を表す。ただし、 $\text{R}^{102}$ 及び $\text{R}^{104}$ のいずれか一方は重合性炭素－炭素二重結合含有基であり、 $\text{R}^{102}$ 及び $\text{R}^{104}$ の両者が同時に重合性炭素－炭素二重結合含有基となることはない。

中でも $\text{R}^{102}$ としては、水素原子又はメチル基が好ましく、 $\text{R}^{103}$ としては、トリアジン環含有重合体との水素結合形成能を確保するという点から、水素原子が好ましい。

[0117] 炭素数 1～10 のアルキル基としては、直鎖状又は分岐状のものが好ましく、具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ペンチル、1-メチル-*n*-ブチル、2-メチル-*n*-ブチル、3-メチル-*n*-ブチル、1,1-ジメチル-*n*-プロピル、1,2-ジメチル-*n*-プロピル、2,2-ジメチル-*n*-プロピル、1-エチル-*n*-プロピル、*n*-ヘキシル、1-メチル-*n*-ペンチル、2-メチル-*n*-ペンチル、3-メチル-*n*-ペンチル、4-メチル-*n*-ペンチル、1,1-ジメチル-*n*-ブチル、1,2-ジメチル-*n*-ブチル、1,3-ジメチル-*n*-ブチル、2,2-ジメチル-*n*-

ーブチル、2, 3-ジメチルー $n$ -ブチル、3, 3-ジメチルー $n$ -ブチル、1-エチルー $n$ -ブチル、2-エチルー $n$ -ブチル、1, 1, 2-トリメチルー $n$ -プロピル、1, 2, 2-トリメチルー $n$ -プロピル、1-エチルー1-メチルー $n$ -プロピル、1-エチルー2-メチルー $n$ -プロピル、 $n$ -ヘプチル、 $n$ -オクチル、2-エチルヘキシル、 $n$ -ノニル、 $n$ -デシル基等が挙げられる。

これらのうち、好ましくは、炭素数1～5のアルキル基である。

[0118] 重合性炭素-炭素二重結合含有基としては、特に限定されるものではないが、炭素数2～10、好ましくは炭素数2～5の炭素-炭素二重結合含有炭化水素基（アルケニル基）が好ましく、例えば、エテニル（ビニル）、 $n$ -1-プロペニル、 $n$ -2-プロペニル（アリル基）、1-メチルエテニル、 $n$ -1-ブテニル、 $n$ -2-ブテニル、 $n$ -3-ブテニル、2-メチルー1-プロペニル、2-メチルー2-プロペニル、1-エチルエテニル、1-メチルー1-プロペニル、1-メチルー2-プロペニル、 $n$ -1-ペンテニル、 $n$ -2-ペンテニル、 $n$ -3-ペンテニル、 $n$ -4-ペンテニル、1- $n$ -プロピルエテニル、1-メチルー1-ブテニル、1-メチルー2-ブテニル、1-メチルー3-ブテニル、2-エチルー2-プロペニル、2-メチルー1-ブテニル、2-メチルー2-ブテニル、2-メチルー3-ブテニル、3-メチルー1-ブテニル、3-メチルー2-ブテニル、3-メチルー3-ブテニル、1, 1-ジメチルー2-プロペニル、1- $i$ -プロピルエテニル、1, 2-ジメチルー1-プロペニル、1, 2-ジメチルー2-プロペニル、 $n$ -1-ヘキセニル、 $n$ -2-ヘキセニル、 $n$ -3-ヘキセニル、 $n$ -4-ヘキセニル、 $n$ -5-ヘキセニル、 $n$ -ヘプテニル、 $n$ -オクテニル、 $n$ -ノネニル、 $n$ -デセニル基等が挙げられる。

[0119] 式(A)で表される有機モノマーの具体例としては、 $N$ -ビニルホルムアミド、 $N$ -ビニルアセトアミド、 $N$ -アリルホルムアミド、 $N$ -アリルアセトアミド、(メタ)アクリルアミド、 $N$ -メチル(メタ)アクリルアミド、 $N$ -ジメチル(メタ)アクリルアミド、 $N$ -エチル(メタ)アクリルアミド

、N-ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N-ジイソプロピル（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。これらのうち、N-ビニルホルムアミドが特に好ましい。

[0120] 前記有機モノマーは、得られる硬化膜の耐クラック性を高める機能を有する。また、後述する無溶剤型膜形成用組成物においては、製膜によって硬化膜の成分となる反応性希釈剤として機能する。

[0121] 式（A）で示される有機モノマーの使用量は特に限定されるものではないが、得られる硬化膜の耐クラック性をより高めることを考慮すると、トリアジン環含有重合体100質量部に対し、1～200質量部が好ましいが、硬化膜の耐クラック性を考慮すると、その下限は、好ましくは5質量部、より好ましくは10質量部であり、その上限は、好ましくは150質量部、より好ましくは100質量部である。

[0122] 後述する無溶剤型膜形成用組成物において前記有機モノマーを反応性希釈剤として使用する場合の使用量は特に限定されるものではないが、トリアジン環含有重合体100質量部に対し、1～1,000質量部が好ましく、その下限は、好ましくは5質量部、より好ましくは10質量部であり、その上限は、好ましくは500質量部、より好ましくは400質量部である。

[0123] [溶剤含有膜形成用組成物]

本発明の膜形成用組成物には各種の溶剤を添加し、トリアジン環含有重合体を溶解させて使用することができる。この場合、溶剤は重合時に用いた溶媒と同じものでも別のものでもよい。この溶剤は、重合体との相溶性を損なわなければ特に限定されず、1種でも複数種でも任意に選択して用いることができる。

[0124] このような溶剤の具体例としては、水、トルエン、p-キシレン、o-キシレン、m-キシレン、エチルベンゼン、スチレン、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレング

リコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジプロピ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、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリ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モノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、1-オクタノール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、トリメチレングリコール、1-メトキシ-2-ブタノール、シクロヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、プロピレングリコール、ベンジルアルコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-ブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸n-プロピル、酢酸イソブチル、酢酸n-ブチル、乳酸エチル、メタノール、エタノール、イソプロパノール、tert-ブタノール、アリルアルコール、n-プロパノール、2-メチル-2-ブタノール、イソブタノール、n-ブタノール、2-メチル-1-ブタノール、1-ペンタノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-エチルヘキサノール、1-メトキシ-2-プロパノール、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、ジメチルスルホキシド、N-シクロヘキシル-2-ピロリジノン等が挙げられ、これらは単独で用いても、2種以上混合して用いてもよい。

[0125] この際、膜形成組成物中の固形分濃度は、保存安定性に影響を与えない範囲であれば特に限定されず、目的とする膜の厚みに応じて適宜設定すればよ

い。具体的には、溶解性及び保存安定性の観点から、固形分濃度 0.1 ～ 50 質量%が好ましく、より好ましくは 0.1 ～ 40 質量%である。

[0126] [無溶剤型膜形成用組成物]

本発明の膜形成用組成物組成物は、溶剤を含まない無溶剤型とすることもできる。この場合、上述のとおり、式 (A) で表されるリニアポリマーを与え得る有機モノマーが反応性希釈剤として機能する。

[0127] [その他の成分]

本発明の膜形成用組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、トリアジン環含有重合体、架橋剤、リニアポリマーを与え得る有機モノマー以外のその他の成分、例えば、レベリング剤、界面活性剤等を含んでもよい。

[0128] 界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、商品名エフトップ EF301、EF303、EF352（三菱マテリアル電子化成（株）製（旧（株）ジェムコ製））、商品名メガファック F171、F173、R-08、R-30、F-553、F-554、RS-75、RS-72-K（DIC（株）製）、フロラード FC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガード AG710

、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、BYK-302、BYK-307、BYK-322、BYK-323、BYK-330、BYK-333、BYK-370、BYK-375、BYK-378（ビックケミー・ジャパン（株）製）等が挙げられる。

[0129] これらの界面活性剤は、単独で使用しても2種以上組み合わせて使用してもよい。界面活性剤の使用量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して0.0001～5質量部が好ましく、0.001～1質量部がより好ましく、0.01～0.5質量部がより一層好ましい。

なお、前記その他の成分は、本発明の組成物を調製する際の任意の工程で添加することができる。

[0130] [硬化膜]

本発明の膜形成用組成物を用いて硬化膜を形成する場合、その下地層は特に限定されない。例えば、有機EL膜等の有機膜又は基材に本発明の組成物を塗布し、その後必要に応じて加熱して溶剤を蒸発させた後、加熱又は光照射して所望の硬化膜を形成することができる。

[0131] 組成物の塗布方法は任意であり、例えば、スピンコート法、ディップ法、フローコート法、インクジェット法、スプレー法、バーコート法、グラビアコート法、スリットコート法、ロールコート法、転写印刷法、刷毛塗り、ブレードコート法、エアナイフコート法等の方法を採用できる。

[0132] 基材としては、シリコン、インジウム錫酸化物（ITO）が成膜されたガラス、インジウム亜鉛酸化物（IZO）が成膜されたガラス、ポリエチレンテレフタレート（PET）、プラスチック、ガラス、石英、セラミックス等からなる基材等が挙げられ、可撓性を有するフレキシブル基材を用いることもできる。

[0133] 溶剤含有膜形成用組成物を用いる場合、加熱して溶剤を蒸発させるが、その温度は特に限定されず、例えば40～400℃で行うことができる。その

方法は特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオーブンを  
用いて、大気、窒素等の不活性ガス、真空中等の適切な雰囲気下で蒸発させ  
ればよい。

[0134] 無溶剤型膜形成用組成物を用いる場合であって開始剤として熱酸発生剤を  
用いる場合、焼成によって硬化膜を形成することが可能である。その方法は  
特に限定されるものではなく、例えば、ホットプレートやオーブンをを用いて  
、大気、窒素等の不活性ガス、真空中等の適切な雰囲気下で加熱すればよい  
。この場合、低温でも硬化させることが可能であり、その温度は、例えば5  
0～200℃、好ましくは70～150℃で行うことができる。また、焼成  
時間は、5～120分が好ましく、5～60分がより好ましい。

[0135] 焼成温度及び焼成時間は、目的とする電子デバイスのプロセス工程に適合  
した条件を選択すればよく、得られる膜の物性値が電子デバイスの要求特性  
に適合するような焼成条件を選択すればよい。

[0136] 光照射する場合の条件も特に限定されるものではなく、用いるトリアジン  
環含有重合体及び架橋剤に応じて、適宜な照射エネルギー及び時間を採用す  
ればよい。

[0137] このようにして得られた本発明の硬化膜は、高耐熱性、高透明性、高屈折  
率、高溶解性、及び低体積収縮を達成できるため、液晶ディスプレイ、有機  
ELディスプレイ、LED素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増  
感太陽電池、有機TFET等の電子デバイスを作製する際の一部材として好適  
に利用でき、特に、クラックが発生しにくいいため、有機EL素子の光取り出  
し層に適用できる埋め込み材料として好適に利用できる。また、無溶剤型膜  
形成用組成物を用いると有機EL膜等の有機膜を劣化させることなくその上  
に硬化膜を形成することができるため、これから得られる硬化膜は、特にト  
ップエミッション型有機EL素子の光取り出し層として好適に利用できる。

[0138] 更に、本発明の硬化膜は、固体撮像素子の部材であるフォトダイオード上  
の埋め込み膜及び平坦化膜、カラーフィルター前後の平坦化膜、マイクロレ  
ンズ、マイクロレンズ上の平坦化膜及びコンフォーマル膜等として好適に利

用できる。

- [0139] なお、得られた硬化膜の平坦性をより高めるため、上述した膜形成用組成物から、リニアポリマーを与え得る有機モノマーを除き、溶剤を添加した組成物を平坦化材料とし、これを用いて前記硬化膜の上に平坦化膜を更に積層してもよい。この平坦化材料において、トリアジン環含有重合体や架橋剤等の具体例や、それらの配合量、及び膜形成方法は、上述のとおりである。

## 実施例

- [0140] 以下、合成例、製造例及び実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例で用いた各測定装置は以下のとおりである。

### [<sup>1</sup>H-NMR]

装置：Varian NMR System 400NB (400MHz)

JEOL-ECA700 (700MHz)

測定溶剤：DMSO-d<sub>6</sub>

基準物質：テトラメチルシラン (TMS) ( $\delta$  0.0 ppm)

### [GPC]

装置：東ソー (株) 製 HLC-8200 GPC

カラム：Shodex KF-804L+KF-805L

カラム温度：40℃

溶剤：テトラヒドロフラン (以下、THF)

検出器：UV (254nm)

検量線：標準ポリスチレン

### [エリプソメーター]

装置：ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製 多入射角分光エリプソメーター VASE

### [示差熱天秤 (TG-DTA)]

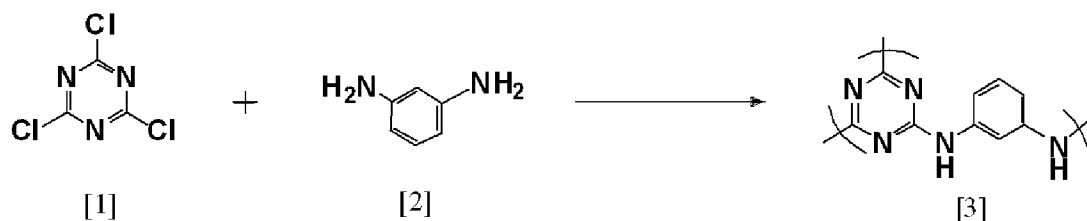
装置：(株) リガク製 TG-8120

昇温速度：10℃／分

測定温度：25℃－750℃

[0141] [合成例1] トリアジン環含有ハイパーランチポリマーの合成

[化19]



[0142] 窒素雰囲気下、1,000mL四口フラスコにジメチルアセトアミド（DMAc）456.02gを加え、アセトンドライアイス浴により－10℃まで冷却し、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン[1]（84.83g、0.460mol、エポニックデグザ社製）を加え溶解した。その後、DMAc304.01gに溶解したm-フェニレンジアミン[2]（62.18g、0.575mol）、及びアニリン（14.57g、0.156mol）を滴下した。滴下後30分攪拌し、この反応溶液を、予め2,000mL四口フラスコにDMAc621.85gを加えてオイルバスで85℃に加熱してある槽へ送液ポンプにより1時間かけて滴下し、1時間攪拌して重合した。

[0143] その後、アニリン（113.95g、1.224mol）を加え、1時間攪拌して反応を終了した。氷浴により室温まで冷却後、トリエチルアミン（116.36g、1.15mol）を滴下し、30分攪拌して塩酸をクエンチした。その後、析出した塩酸塩をろ過除去した。ろ過した反応溶液を28%アンモニア水溶液（279.29g）とイオン交換水8,820gの混合溶液に再沈殿させた。沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で150℃、8時間乾燥後、THF833.1gに再溶解させ、イオン交換水6,665gに再沈殿した。得られた沈殿物をろ過し、減圧乾燥機で150℃、25時間乾燥し、目的とする高分子化合物[3]（以下、HB-TMDA40）118.0gを得た。

[0144] HB-TmDA40の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルの測定結果を図1に示す。得られたHB-TmDA40は式(1)で表される構造単位を有する化合物である。HB-TmDA40のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは4,300、分散度Mw/Mnは3.44であった。

[0145] (1) 耐熱性試験

合成例1で得られたHB-TmDA40について、TG-DTA測定を行ったところ、5%重量減少は419℃であった。その結果を図2に示す。

(2) 屈折率測定

合成例1で得られたHB-TmDA40 0.5gを、シクロヘキサノン4.5gに溶解し、薄黄色透明溶液を得た。得られたポリマーワニスをガラス基板上にスピンコーターを用いて200rpmで5秒間、2,000rpmで30秒間スピンコートし、150℃で1分、250℃で5分間加熱して溶剤を除去し、被膜を得た。得られた被膜の屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.790であった。

[0146] [製造例1]

合成例1で得られたHB-TmDA40 100gをシクロヘキサノン57.6g、プロピレングリコールモノメチルエーテル230.4g、イオン交換水12gの混合溶媒に溶解させ、25質量%の溶液を調製した(以下、HB-TmDA40V1という)。

[0147] [製造例2]

合成例1で得られたHB-TmDA40 100gをシクロヘキサノン288.0g、イオン交換水12gの混合溶媒に溶解させ、25質量%の溶液を調製した(以下、HB-TmDA40V2という)。

[0148] [製造例3] 平坦化材料

合成例1で得られたHB-TmDA40の20質量%シクロヘキサノン/イオン交換水溶液(96/4=w t/w t)を予め用意し、その溶液5.0g、ATM-35E(新中村化学工業(株)製)0.03g、A-GLY-20E(新中村化学工業(株)製)0.1g、光ラジカル開始剤イルガキュ

ア１８４（ＢＡＳＦ社製）０．０５ｇ、メガファックＦ－５５４（ＤＩＣ（株）製）０．０００５ｇ、及びシクロヘキサノン２．２３ｇを加え、目視で溶解したことを確認して総固形分濃度１５質量％のワニス（以下、ＨＢ－ＴｍＤＡ４０ＶＦ１５という）を調製した。

[0149] [製造例４]

合成例１で得られたＨＢ－ＴｍＤＡ４０ １００ｇをシクロヘキサノン３８４．０ｇ、イオン交換水１６ｇの混合溶媒に溶解させ、２０質量％の溶液を調製した（以下、ＨＢ－ＴｍＤＡ４０Ｖ３という）。

[0150] [実施例１] 埋め込み材料

製造例１で調製したＨＢ－ＴｍＤＡ４０Ｖ１ ４ｇ、６０質量％シクロヘキサノン溶液のエトキシ化グリセリントリアクリレート（Ａ－ＧＬＹ－２０Ｅ、２００ｍＰａ・ｓ、新中村化学工業（株）製）０．１７ｇ、６０質量％シクロヘキサノン溶液のエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート（ＡＴＭ－３５Ｅ、３５０ｍＰａ・ｓ、新中村化学工業（株）製）０．０５ｇ、６０質量％シクロヘキサノン溶液のＮ－ビニルホルムアミド１．１７ｇ、２０質量％シクロヘキサノン溶液の光ラジカル開始剤イルガキュア１８４（ＢＡＳＦ社製）０．４ｇ、１質量％シクロヘキサノン溶液の界面活性剤メガファックＲ－３０－Ｎ（ＤＩＣ（株）製）０．０５ｇ、及びシクロヘキサノン／ＰＧＭＥ／イオン交換水（１９／７７／４＝ｗｔ／ｗｔ／ｗｔ）０．１４ｇを加え、目視で溶解したことを確認して総固形分濃度３２質量％のワニス（以下、ＨＢ－ＴｍＤＡ４０ＶＦ１という）を調製した。

[0151] [実施例２] 埋め込み性試験１

実施例１で調製したＨＢ－ＴｍＤＡ４０ＶＦ１を用い、下記手法により埋め込み性試験を行った。埋め込み性試験に用いた構造物基板は材質がシリコンであり、深さが１．６μｍ、Ｖｉａ径が４００ｎｍである。

ＨＢ－ＴｍＤＡ４０ＶＦ１を構造物基板に５μｍ狙いでスピンコート法にて製膜し、ホットプレートを用いて１３０℃で５分間の焼成を行った。その後、低圧水銀ランプにより、積算露光量４００ｍＪ／ｃｍ<sup>2</sup>で硬化させ硬化膜

を得た。

製膜された構造物基板は、ダイヤモンドペンを用いて基板の端に傷をつけた後、基板をヘキ開し、SEM観察を行った。観察した画像を図3に示す。

図3に示されるように、HB-TmDA40VF1はViaのボトムにまで材料が到達しており、上部の膜厚が $3\mu\text{m}$ ほどあることから、平坦性を保持できる埋め込み材料として使用できる可能性が示唆された。

#### [0152] [実施例3] 埋め込み性試験2

実施例1で調製したHB-TmDA40VF1を用い、深さが $3.0\mu\text{m}$ 、Via径が $15\mu\text{m}$ のシリコン製構造物基板を用いた以外は、実施例2と同様にして埋め込み性試験を行った。

製膜された構造物基板は、ダイヤモンドペンを用いて基板の端に傷をつけた後、基板をヘキ開し、SEM観察を行った。観察した画像を図4に示す。

#### [0153] [実施例4] 埋め込み性試験3

実施例1で調製したHB-TmDA40VF1を用い、下記手法により埋め込み性試験を行った。埋め込み性試験に用いた構造物基板は材質がシリコンであり、深さが $3.0\mu\text{m}$ 、Via径が $15\mu\text{m}$ である。

HB-TmDA40VF1を構造物基板に $5\mu\text{m}$ 狙いでスピンコート法にて製膜し、ホットプレートを用いて $130^{\circ}\text{C}$ で5分間の焼成を行った。さらにその上から、平坦性を得る目的で、製造例3で調製したHB-TmDA40VF15を $1\mu\text{m}$ 狙いでスピンコート法にて製膜し、ホットプレートを用いて $130^{\circ}\text{C}$ で3分間の焼成を行った。

その後、低圧水銀ランプにより、積算露光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ で硬化させ硬化膜を得た。

製膜された構造物基板は、ダイヤモンドペンを用いて基板の端に傷をつけた後、基板をヘキ開し、SEM観察を行った。観察した画像を図5に示す。

#### [0154] [実施例5] 埋め込み性試験4

実施例1で調製したHB-TmDA40VF1を用い、下記手法により埋め込み性試験を行った。埋め込み性試験に用いた構造物基板は材質がシリコ

ンであり、深さが $3.0\mu\text{m}$ 、V i a径が $15\mu\text{m}$ である。

H B - T m D A 4 0 V F 1 を構造物基板に $5\mu\text{m}$ 狙いでスピンコート法にて製膜し、ホットプレートを用いて $130^{\circ}\text{C}$ で5分間の焼成を行った。得られた乾燥膜上に、同ワニスと同条件にて製膜し、さらにその上から、平坦性を得る目的で、製造例3で調製したH B - T m D A 4 0 V F 1 5 を $1\mu\text{m}$ 狙いでスピンコート法にて製膜し、ホットプレートを用いて $130^{\circ}\text{C}$ で3分間の焼成を行った。

その後、低圧水銀ランプにより、積算露光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ で硬化させ硬化膜を得た。

製膜された構造物基板は、ダイヤモンドペンを用いて基板の端に傷をつけた後、基板をヘキ開し、S E M観察を行った。観察した画像を図6に示す。

[0155] 図4～6に示されるように、クラックが無く、かつ、平坦性の高い埋め込み膜が作製できていることがわかる。

[0156] [比較例1] 埋め込み材料2

製造例2で調製したH B - T m D A 4 0 V 2 10g、エトキシ化グリセリントリアクリレート (A - G L Y - 2 0 E、 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、新中村化学工業(株)製) 0.20g、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート (A T M - 3 5 E、 $350\text{mPa}\cdot\text{s}$ 、新中村化学工業(株)製) 0.06g、光ラジカル開始剤イルガキュア184 (B A S F社製) 0.10g、1質量%シクロヘキサノン溶液の界面活性剤メガファックF - 5 5 4 (D I C (株)製) 0.10g、及び濃度調整のためのシクロヘキサノン/イオン交換水 ( $96/4 = \text{wt}/\text{wt}$ ) 0.27gを加え、目視で溶解したことを確認して総固形分濃度22質量%のワニス(以下、H B - T m D A 4 0 V F 2 という)を調製した。

[0157] [比較例2] 埋め込み性試験5

比較例1で調製したH B - T m D A 4 0 V F 2 を用い、実施例3と同様にして埋め込み性試験を行った。

製膜された構造物基板は、ダイヤモンドペンを用いて基板の端に傷をつけ

た後、基板をヘキ開し、SEM観察を行った。観察した画像を図7に示す。

[0158] 図7に示されるように、リニアポリマーを与え得る有機モノマーを用いていない比較例1の埋め込み材料では製膜面にクラックが発生していることがわかる。

[0159] [実施例6] 屈折率測定1

製造例4で調製したHB-TmDA40V3 5.0g、エトキシ化グリセリントリアクリレート (A-GLY-20E、200mPa・s、新中村化学工業(株)製) 0.1g、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート (ATM-35E、350mPa・s、新中村化学工業(株)製) 0.03g、光ラジカル開始剤イルガキュア184 (BASF社製) 0.05g、5質量%シクロヘキサノン溶液の界面活性剤メガファックF-554 (DIC(株)製) 0.01g、N-ビニルホルムアミド (東京化成工業(株)製) 0.25g、及び濃度調整のためのシクロヘキサノン/イオン交換水 (96/4 = wt/wt) 2.43gを加え、目視で溶解したことを確認して総固形分濃度15質量% (NVFを固形分に加えると総固形分濃度18質量%) のワニス (以下、HB-TmDA40VF3という) を調製した。

[0160] 得られたHB-TmDA40VF3をガラス基板上にスピンコーターを用いて200rpmで5秒間、1500rpmで30秒間スピンコートし、100℃で1分、130℃で3分間加熱して溶媒を除去し、その後、低圧水銀ランプにより、積算露光量200mJ/cm<sup>2</sup>で硬化させて硬化膜を得た。得られた被膜の屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.7641であった。

[0161] [実施例7] 屈折率測定2

N-ビニルホルムアミド (東京化成工業(株)製) を0.50g、濃度調整のためのシクロヘキサノン/イオン交換水 (96/4 = wt/wt) を2.18gとした以外は、実施例6と同様にして総固形分濃度15質量% (NVFを固形分に加えると総固形分濃度21質量%) のワニス (以下、HB-TmDA40VF4という) を調製した。

続いて、得られたHB-TmDA4OVF4を用いた以外は、実施例6と同様にして硬化膜を作製し、屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.7649であった。

[0162] [実施例8] 屈折率測定3

N-ビニルホルムアミド（東京化成工業（株）製）を0.75g、濃度調整のためのシクロヘキサノン／イオン交換水（96／4＝wt／wt）を1.93gとした以外は、実施例6と同様にして総固形分濃度15質量%（NVFを固形分に加えると総固形分濃度25質量%）のワニス（以下、HB-TmDA4OVF5という）を調製した。

続いて、得られたHB-TmDA4OVF5を用いた以外は、実施例6と同様にして硬化膜を作製し、屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.7463であった。

[0163] [実施例9] 屈折率測定4

N-ビニルホルムアミド（東京化成工業（株）製）を1.00g、濃度調整のためのシクロヘキサノン／イオン交換水（96／4＝wt／wt）を1.68gとした以外は、実施例6と同様にして総固形分濃度15質量%（NVFを固形分に加えると総固形分濃度28質量%）のワニス（以下、HB-TmDA4OVF6という）を調製した。

続いて、得られたHB-TmDA4OVF6を用いた以外は、実施例6と同様にして硬化膜を作製し、屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.7452であった。

[0164] [実施例10] 屈折率測定5

N-ビニルホルムアミド（東京化成工業（株）製）を1.50g、濃度調整のためのシクロヘキサノン／イオン交換水（96／4＝wt／wt）を1.18gとした以外は、実施例6と同様にして総固形分濃度15質量%（NVFを固形分に加えると総固形分濃度34質量%）のワニス（以下、HB-TmDA4OVF7という）を調製した。

続いて、得られたHB-TmDA4OVF7を用いた以外は、実施例6と

同様にして硬化膜を作製し、屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.7441であった。

[0165] 実施例6～10の結果から、本発明の膜形成用組成物は、リニア成分として低屈折率成分を添加しているにもかかわらず、得られた薄膜は大幅な屈折率の低下が見られないことから、リニア成分の添加は製膜性、厚膜化、耐クラック性において有効な手法であることがわかる。

[0166] [製造例5]

合成例1で得られたHB-TmDA40 100gをN-ビニルホルムアミド300.0gに溶解させ、25質量%の溶液を調製した。

[0167] [実施例11] 無溶剤ワニスの調製

製造例5で調製した溶液3.0g、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル（ダイソー（株）製、ネオアリルP-30M）0.3g、BYK-307（ビックケミー・ジャパン（株）製）の5質量%N-ビニルホルムアミド溶液0.075g、CXC-1802（KING INDUSTRY社製）0.0375g及びN-ビニルホルムアミド0.839gを加え、目視で溶解したことを確認して総固形分100質量%のワニス（以下、HB-TmDA40VF8という）を調製した。

[0168] [実施例12] 無溶剤ワニスの調製

製造例5で調製した溶液3.0g、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル（ダイソー（株）製、ネオアリルP-30M）0.375g、BYK-307（ビックケミー・ジャパン（株）製）の5質量%N-ビニルホルムアミド溶液0.075g、CXC-1802（KING INDUSTRY社製）0.0375g及びN-ビニルホルムアミド0.763gを加え、目視で溶解したことを確認して総固形分100質量%のワニス（以下、HB-TmDA40VF9という）を調製した。

[0169] [実施例13] 無溶剤ワニスの調製

製造例5で調製した溶液3.0g、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル（ダイソー（株）製、ネオアリルP-30M）0.45g、BYK-3

07（ビックケミー・ジャパン（株）製）の5質量％N-ビニルホルムアミド溶液0.075g、CXC-1802（KING INDUSTRY社製）0.0375g及びN-ビニルホルムアミド0.687gを加え、目視で溶解したことを確認して総固形分100質量％のワニス（以下、HB-TmDA40VF10という）を調製した。

[0170] [実施例14] 屈折率測定1

実施例11で調製したHB-TmDA40VF8をソーダライムガラス基板上にスピンコーターを用いて200rpmで5秒間、2,000rpmで30秒間スピンコートし、ホットプレートを用いて100℃で10分間の焼成を行った。得られた被膜の屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.699であった。

[0171] [実施例15] 屈折率測定2

実施例12で調製したHB-TmDA40VF9を用いた以外は、実施例5と同様にして硬化膜を得た。得られた被膜の屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.702であった。

[0172] [実施例16] 屈折率測定3

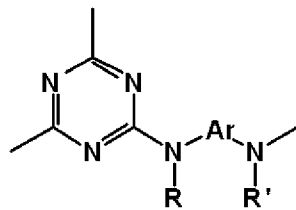
実施例13で調製したHB-TmDA40VF10を用いた以外は、実施例5と同様にして硬化膜を得た。得られた被膜の屈折率を測定したところ、550nmにおける屈折率は1.719であった。

## 請求の範囲

[請求項1]

下記式（１）で表される繰り返し単位構造を含むトリアジン環含有重合体、架橋剤及びリニアポリマーを与え得る有機モノマーを含み、  
前記有機モノマーが、式（Ａ）で示される化合物であることを特徴とする膜形成用組成物。

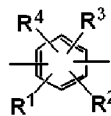
[化1]



(1)

{式中、R 及び R' は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、又はアラルキル基を表し、Ar は、式（２）～（１３）で示される群から選ばれる少なくとも１種を表す。

[化2]



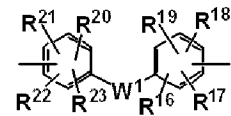
(2)



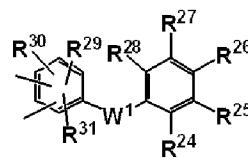
(3)



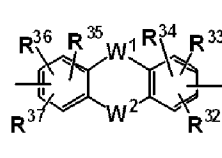
(4)



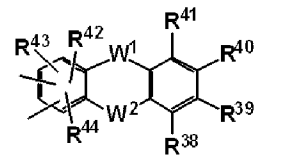
(5)



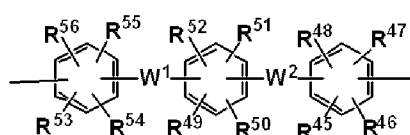
(6)



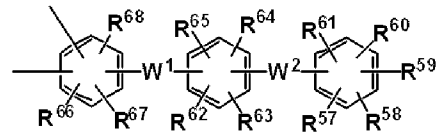
(7)



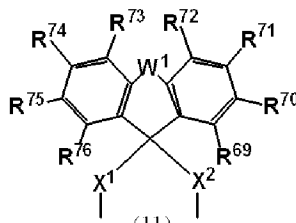
(8)



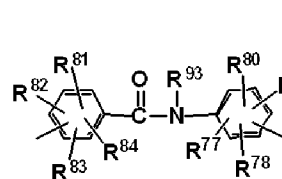
(9)



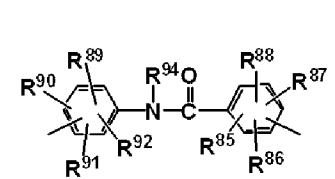
(10)



(11)



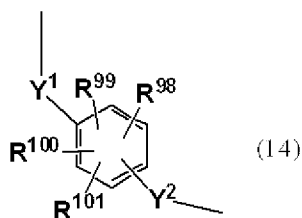
(12)



(13)

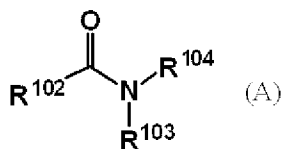
〔式中、 $R^1 \sim R^{92}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホン基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 $R^{93}$ 及び $R^{94}$ は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表し、 $W^1$ 及び $W^2$ は、互いに独立して、単結合、 $CR^{95}R^{96}$  ( $R^{95}$ 及び $R^{96}$ は、互いに独立して、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基 (ただし、これらは一緒になって環を形成していてもよい。) を表す。)、 $C=O$ 、 $O$ 、 $S$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、又は $NR^{97}$  ( $R^{97}$ は、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表す。) を表し、 $X^1$ 及び $X^2$ は、互いに独立して、単結合、炭素数1～10のアルキレン基、又は式(14)

[化3]



(式中、 $R^{98} \sim R^{101}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホン基、炭素数1～10のアルキル基、又は炭素数1～10のアルコキシ基を表し、 $Y^1$ 及び $Y^2$ は、互いに独立して、単結合又は炭素数1～10のアルキレン基を表す。) で示される基を表す。〕}

[化4]



(式中、 $R^{102}$ 及び $R^{104}$ は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、又は重合性炭素-炭素二重結合含有基を表し、 $R^{103}$ は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基を表す。ただし、 $R^{102}$ 及び $R^{104}$ のいずれか一方は重合性炭素-炭素二重結合含有基であり、 $R$

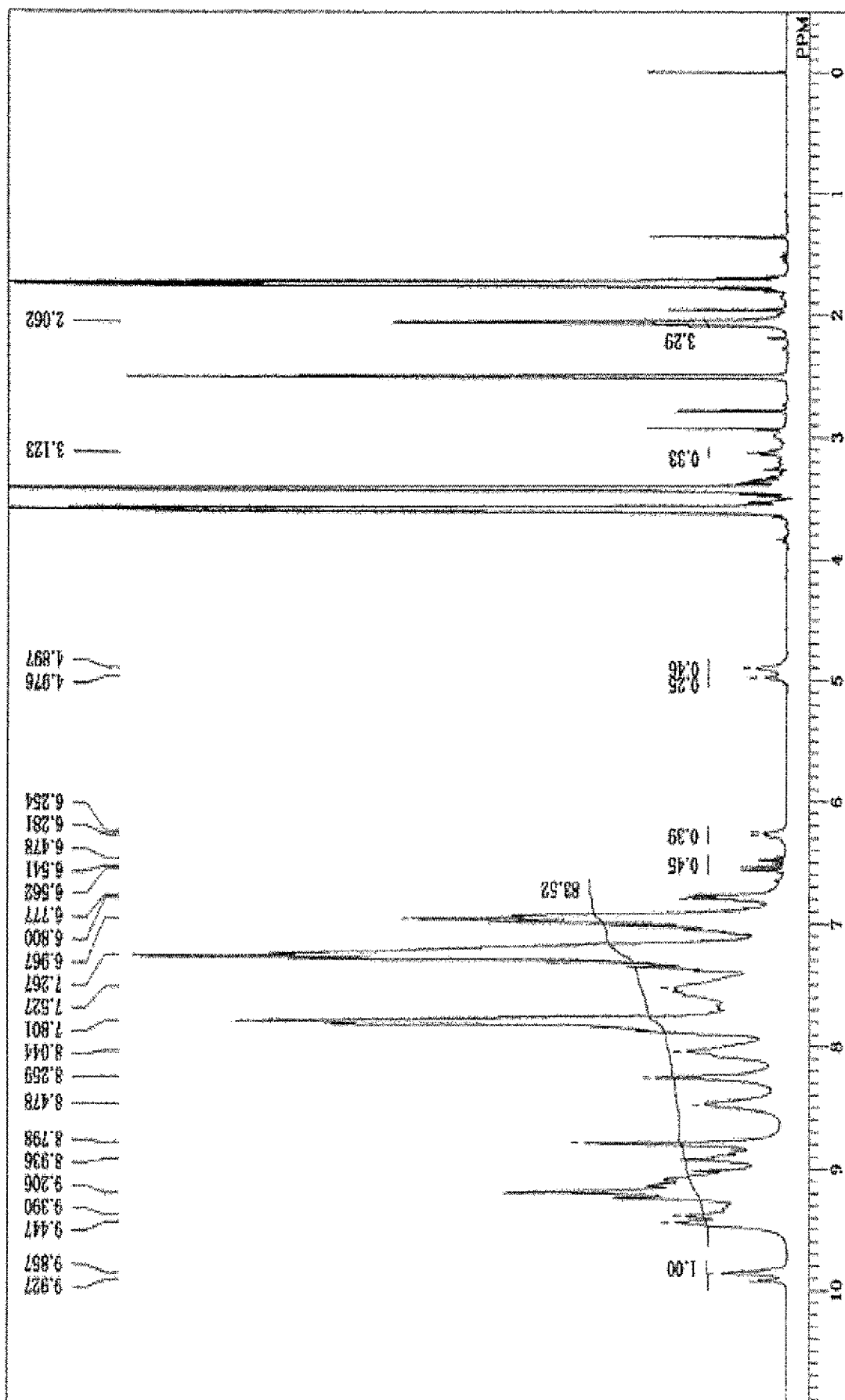
<sup>102</sup>及びR<sup>104</sup>の両者が同時に重合性炭素－炭素二重結合含有基となることはない。)

- [請求項2] 前記式(A)におけるR<sup>102</sup>及びR<sup>103</sup>がともに水素原子であり、R<sup>104</sup>が重合性炭素－炭素二重結合含有基である請求項1記載の膜形成用組成物。
- [請求項3] 前記有機モノマーが、N－ビニルホルムアミドである請求項1又は2記載の膜形成用組成物。
- [請求項4] 更に溶剤を含む請求項1、2又は3記載の膜形成用組成物。
- [請求項5] 溶剤を含まない請求項1、2又は3記載の膜形成用組成物。
- [請求項6] 前記架橋剤が、多官能エポキシ化合物及び／又は多官能(メタ)アクリル化合物である請求項1～4のいずれか1項記載の膜形成用組成物。
- [請求項7] 前記架橋剤が、多官能(メタ)アクリル化合物である請求項6記載の膜形成用組成物。
- [請求項8] 前記多官能(メタ)アクリル化合物が、25℃で液体であり、かつ、その粘度が5,000 mPa・s以下の化合物である請求項6又は7記載の膜形成用組成物。
- [請求項9] 前記架橋剤が、多官能エポキシ化合物、多官能ビニルエーテル化合物又は多官能アリルエーテル化合物である請求項1、2、3又は5記載の膜形成用組成物。
- [請求項10] 前記架橋剤が、多官能アリルエーテル化合物である請求項9記載の膜形成用組成物。
- [請求項11] 請求項1～4及び6～8のいずれか1項記載の膜形成用組成物からなる埋め込み材料。
- [請求項12] 請求項11記載の埋め込み材料から得られる埋め込み膜。
- [請求項13] 請求項12記載の埋め込み膜を備える電子デバイス。
- [請求項14] 請求項1～10のいずれか1項記載の膜形成用組成物を硬化させて得られる硬化膜。

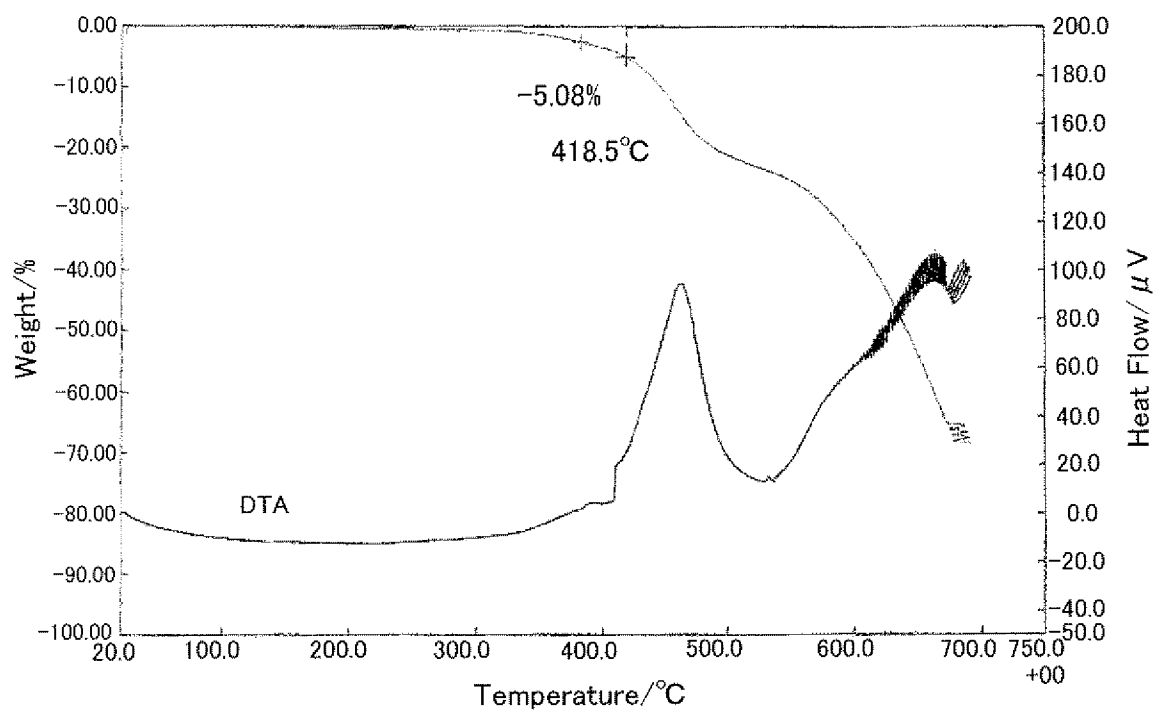
[請求項15]           請求項14記載の硬化膜を備える電子デバイス。

[請求項16]           請求項1～3、5、9及び10のいずれか1項記載の膜形成用組成物を硬化させて得られる硬化膜を備えるトップエミッション型有機エレクトロルミネッセンス素子。

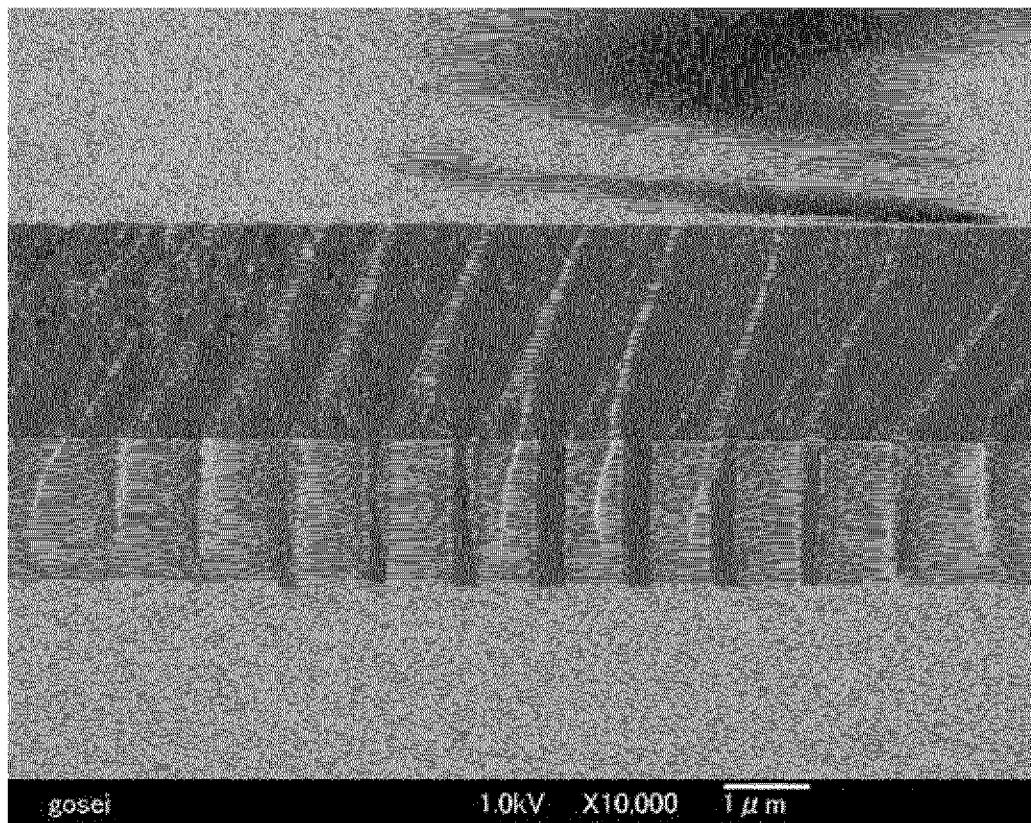
[図1]



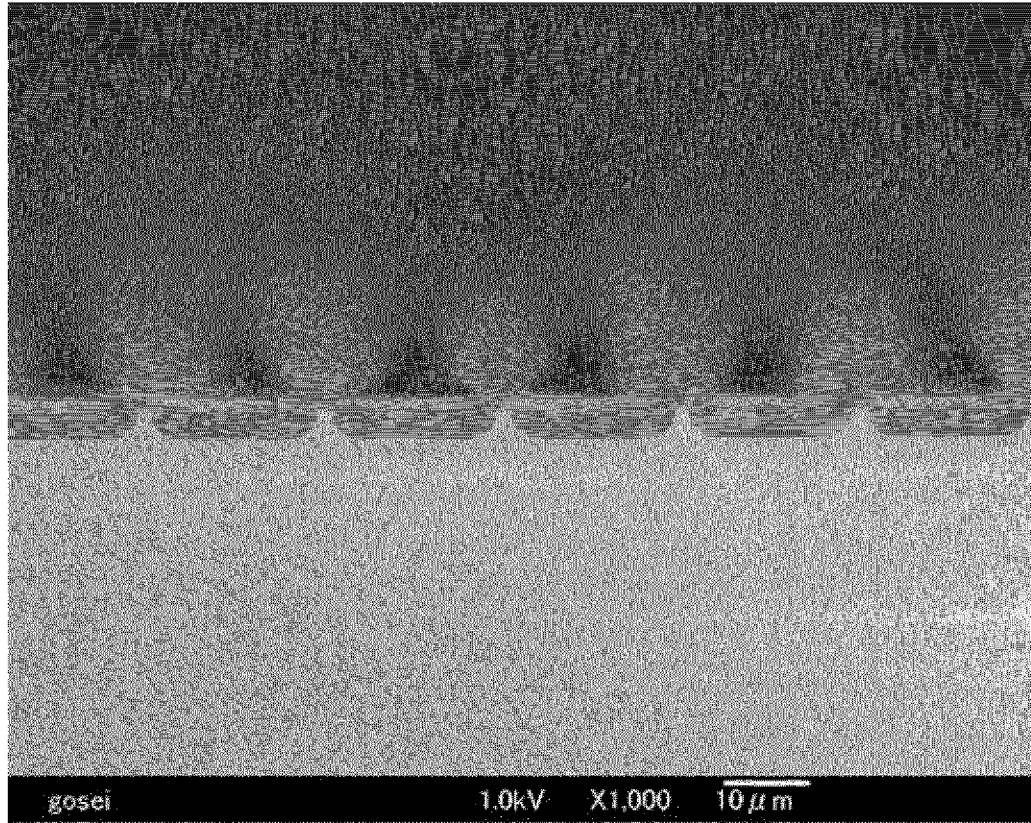
[図2]



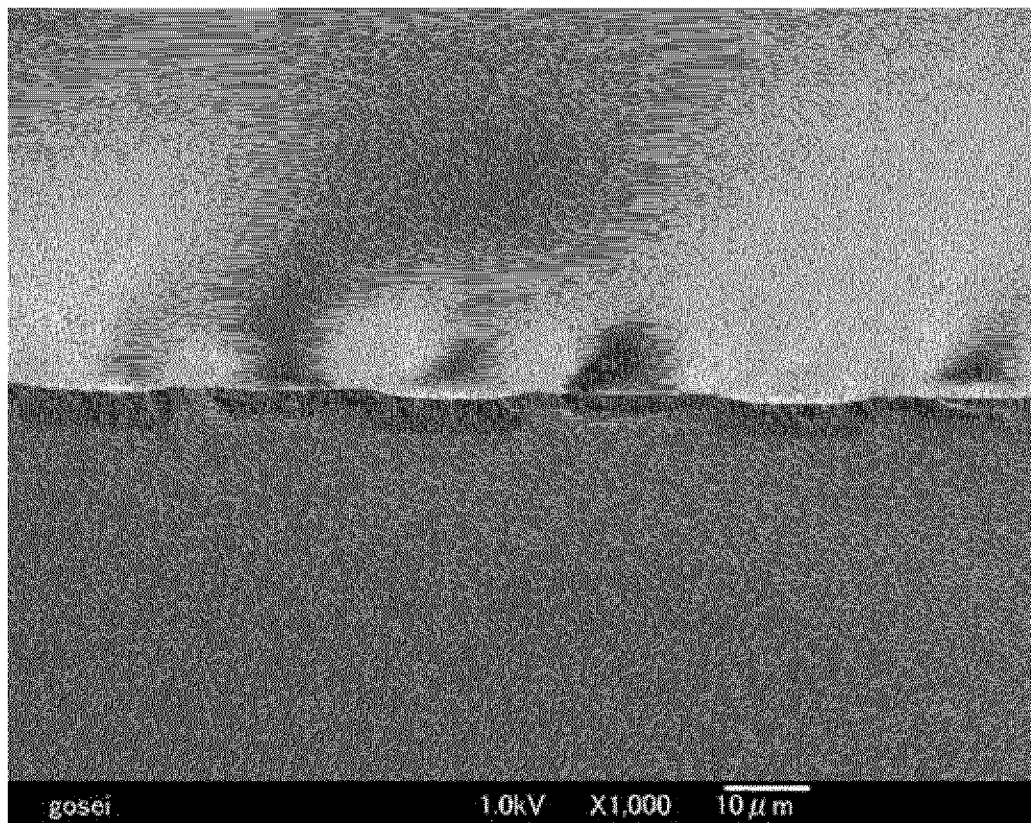
[図3]



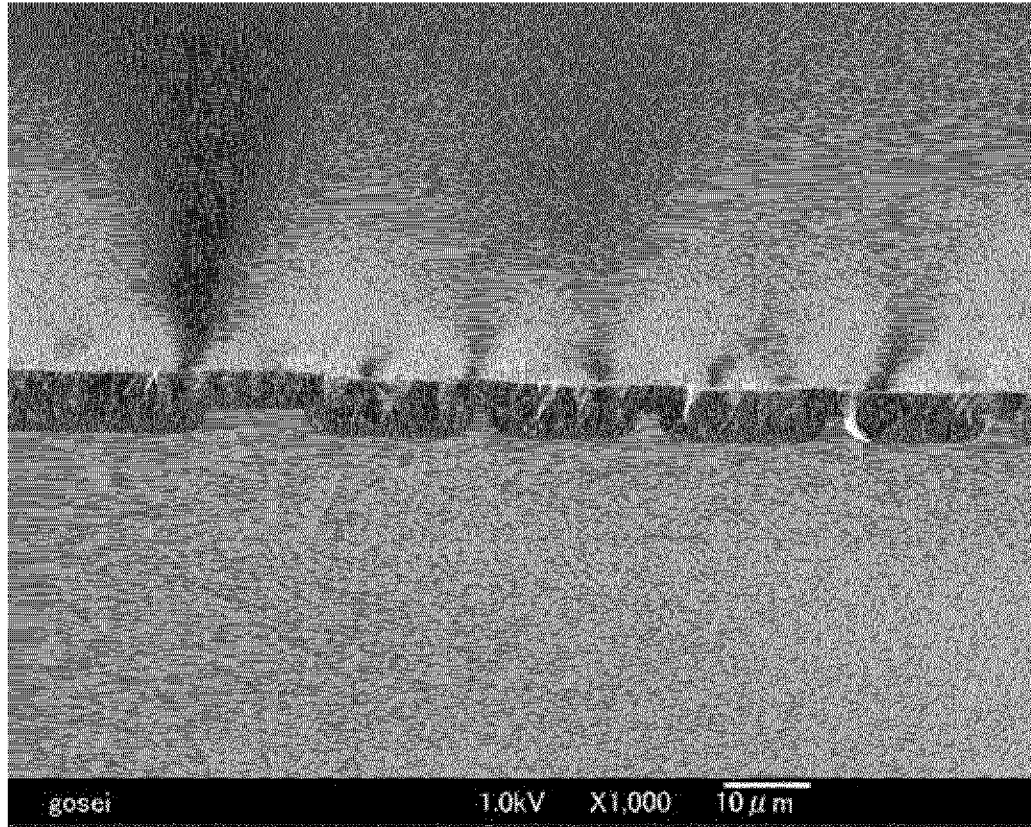
[図4]



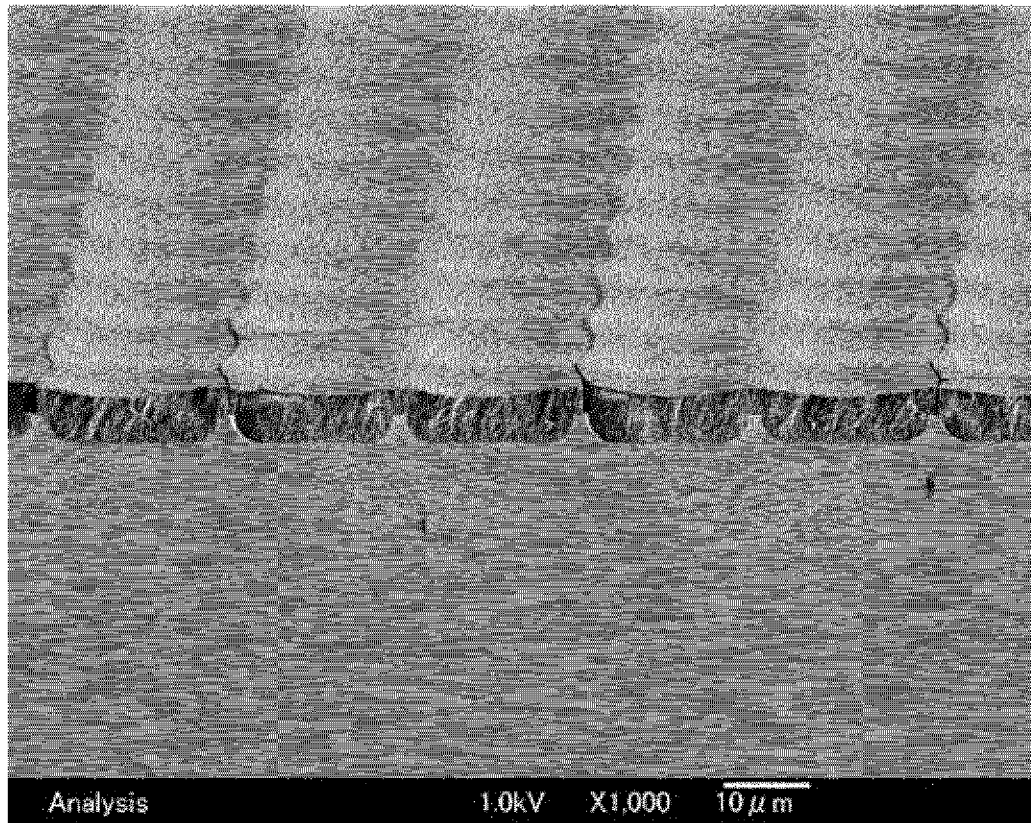
[図5]



[図6]



[図7]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063147

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D179/06(2006.01)i, C08G73/06(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D179/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D179/06, C08G73/06, C09D4/00, C09D7/12, C09D179/04, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/22

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2013 |
| 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         | WO 2012/060286 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>10 May 2012 (10.05.2012),<br>claims; examples<br>& TW 201235382 A                                                                                         | 1-16                  |
| A         | WO 2010/128661 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>11 November 2010 (11.11.2010),<br>claims; examples<br>& US 2012/0049308 A1 & EP 2428529 A1<br>& CN 102459415 A & KR 10-2012-0122868 A<br>& TW 201111415 A | 1-16                  |



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 August, 2013 (02.08.13)

Date of mailing of the international search report  
13 August, 2013 (13.08.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/063147

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 2012/029617 A1 (Iwate University),<br>08 March 2012 (08.03.2012),<br>claims; examples<br>& TW 201223993 A                                                      | 1-16                  |
| A         | JP 2001-503077 A (Bayer AG.),<br>06 March 2001 (06.03.2001),<br>claims; examples<br>& EP 0925319 A1 & WO 1998/011150 A1<br>& DE 19644930 A & KR 10-2000-0036127 A | 1-16                  |
| A         | JP 2004-156001 A (San-Ei Kagaku Co., Ltd.),<br>03 June 2004 (03.06.2004),<br>claims; examples<br>(Family: none)                                                   | 1-16                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. C09D179/06(2006.01)i, C08G73/06(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D179/04(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/04(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                 |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. C09D179/06, C08G73/06, C09D4/00, C09D7/12, C09D179/04, H01L51/50, H05B33/04, H05B33/22                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                 |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案公報</div> <div>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国公開実用新案公報</div> <div>1 9 7 1 - 2 0 1 3 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案登録公報</div> <div>1 9 9 6 - 2 0 1 3 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国登録実用新案公報</div> <div>1 9 9 4 - 2 0 1 3 年</div> </div> |                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                 |
| 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<br>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<br>請求項の番号                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2012/060286 A1（日産化学工業株式会社）2012.05.10,<br>請求の範囲、実施例等 & TW 201235382 A                                                                                 | 1-16                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2010/128661 A1（日産化学工業株式会社）2010.11.11,<br>請求の範囲、実施例等 & US 2012/0049308 A1 & EP 2428529 A1 & CN<br>102459415 A & KR 10-2012-0122868 A & TW 201111415 A | 1-16                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | WO 2012/029617 A1（国立大学法人岩手大学）2012.03.08,<br>請求の範囲、実施例等 & TW 201223993 A                                                                                 | 1-16                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                 |
| <input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                                 |
| 国際調査を完了した日<br>0 2 . 0 8 . 2 0 1 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                         | 国際調査報告の発送日<br>1 3 . 0 8 . 2 0 1 3                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                 |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>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）<br>井上 恵理<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3                                                                                                                                                            | <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">4 V</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px;">4 7 6 7</div> |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                     |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2001-503077 A (バイエル・アクチエンゲゼルシャフト)<br>2001. 03. 06,<br>特許請求の範囲、実施例等 & EP 0925319 A1 & WO 1998/011150 A1 &<br>DE 19644930 A & KR 10-2000-0036127 A | 1-16           |
| A                     | JP 2004-156001 A (山栄化学株式会社) 2004. 06. 03,<br>特許請求の範囲、実施例等 (ファミリーなし)                                                                                 | 1-16           |