

(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
2022年10月27日(27.10.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/225014 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 79/04 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
C08G 73/06 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
C08K 3/10 (2018.01) H05B 33/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/018430

(22) 国際出願日: 2022年4月21日(21.04.2022)

(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 2021-073304 2021年4月23日(23.04.2021) JP

(71) 出願人: 日産化学株式会社(NISSAN CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1036119 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 中家 直樹(NAKAIE Naoki); 〒2740052 千葉県船橋市鈴身町4 8 8 番地6 日産化学株式会社 材料科学研究所内 Chiba (JP). 古川 智規(FURUKAWA Tomoki); 〒2990266 千葉県袖ヶ浦市北袖1 1 - 1 日産化学株式会社 袖ヶ浦工場内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 高岡 亮一, 外(TAKAOKA Ryoichi et al.); 〒1710021 東京都豊島区西池袋5 -

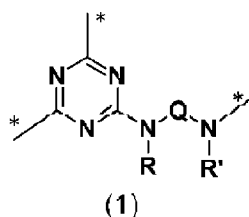
4 - 7 池袋トーセイビル5階 高岡 I P 特許事務所 Tokyo (JP).

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

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

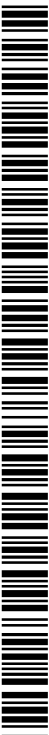
(54) Title: COMPOSITION FOR PATTERN FORMATION

(54) 発明の名称: パターン形成用組成物



(57) Abstract: A composition for pattern formation which comprises: a triazine-ring-containing polymer that includes a repeating unit structure represented by formula (1) and has at least one triazine ring terminal, at least some of the triazine ring terminal having been blocked with an arylamino group substituted by a hydroxyl group; a crosslinking agent; fine inorganic particles each having an alkali-reactive group on the surface; and an organic solvent. (In formula (1), R and R' each independently represent a hydrogen atom or an alkyl, alkoxy, aryl, or aralkyl group, Q represents a C3-C30 divalent group having a ring structure, and * indicates a bond.)

(57) 要約: 下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含むとともに、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、そのトリアジン環末端の少なくとも一部が水酸基置換アリールアミノ基で封止されているトリアジン環含有重合体と、架橋剤と、アルカリ反応性基を表面に有する無機微粒子と、有機溶媒とを含むパターン形成用組成物。(式中、Rおよび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、またはアラルキル基を表し、Qは、環構造を有する炭素数3~30の2価の基を表す。*は結合手を表す。)



WO 2022/225014 A1

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：パターン形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、パターン形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス（EL）ディスプレイ、タッチパネル、光半導体（発光ダイオード（LED）等）素子、固体撮像素子、有機薄膜太陽電池、色素増感太陽電池、および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、6) 高温高湿耐性、7) 高膜硬度などが挙げられる。

この点に鑑み、本出願人は、トリアジン環および芳香環を有する繰り返し単位を含む重合体が高屈折率を有し、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を既に見出している（特許文献1）。

[0003] ところで、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイは、一般的に、光取り出し効率、すなわち、発生した光がデバイスの外部に出てくる効率が低いという問題がある。

この問題を解決する光取り出し法として、従来種々の技術が開発されており、その一つとして、光が外部に出るまでに損失されてしまう原因の一つである層間の屈折率差をなくすため、高屈折率層や高屈折率パターンを用いる技術が知られている。

この高屈折率パターンには、多くのネガ型感光性組成物が提案されてきており、本出願人も、これまでネガ型の高屈折率パターンを形成できる各種材料を報告している（特許文献2～4参照）。

[0004] しかし、ネガ型材料では、上部から照射された光で硬化した部分が残ってパターンが形成されるため、一般的に現像後の形状が逆テーパ状になりやすい上、アンダーカットが生じ易い。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第2010/128661号
特許文献2：国際公開第2016/024613号
特許文献3：国際公開第2016/114337号
特許文献4：国際公開第2019/093203号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] そのため、ネガ型の高屈折率パターンを形成しうる組成物が求められている。

他方、パターン形成用組成物に無機微粒子を添加した場合、パターン形成性が劣る。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、無機微粒子を含有する場合でも高屈折率で透明性に優れたパターンを形成し得るパターン形成用組成物を提供することを目的とする。

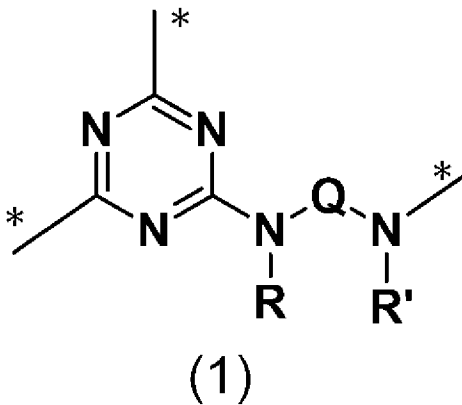
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、鋭意検討を重ねた結果、トリアジン環末端の少なくとも一部が水酸基置換アリールアミノ基で封止されたトリアジン環含有重合体および架橋剤を含む組成物によって、高屈折率で透明な微細パターンを形成できることを見出した。本発明者は、上記目的を達成するために更に鋭意検討を重ねた結果、当該組成物に無機微粒子を含有させる際に、アルカリ反応性基を表面に有する無機微粒子を用いることで、無機微粒子を含有する場合でも高屈折率で透明な微細パターンを形成し得ることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、

[1] 下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含むとともに、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、そのトリアジン環末端の少なくとも一部が水酸基置換アリールアミノ基で封止されているトリアジン環含有重合体と、架橋剤と、アルカリ反応性基を表面に有する無機微粒子と、有機溶媒とを含むことを特徴とするパターン形成用組成物。

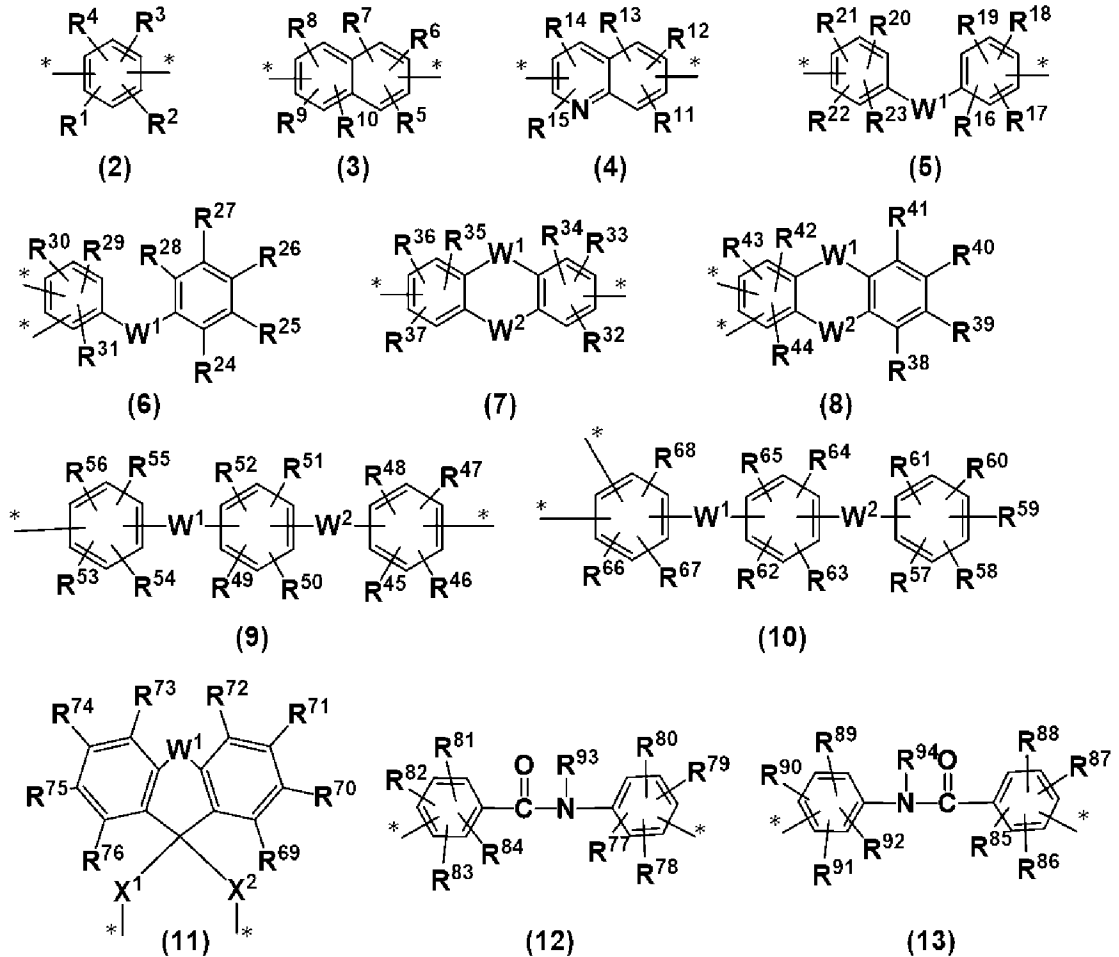
[化1]



(式中、Rおよび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、またはアラルキル基を表し、Qは、環構造を有する炭素数3～30の2価の基を表す。*は結合手を表す。)

[2] 前記式(1)中のQが、式(2)～(13)及び式(102)～(115)で示される群から選ばれる少なくとも1種を表す、[1]に記載のパターン形成用組成物。

[化2]



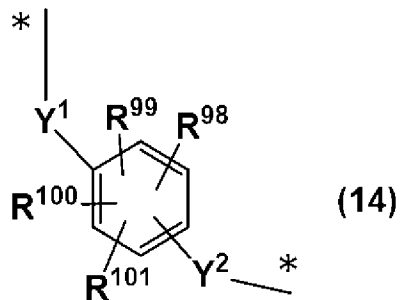
〔式(2)～式(13)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{92}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、

R^{93} および R^{94} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、

W^1 および W^2 は、互いに独立して、単結合、 $\text{C} \text{R}^{95} \text{R}^{96}$ (R^{95} および R^{96} は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基(ただし、これら是一緒になって環を形成していてもよい。)、または炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表す。)、 $\text{C}=\text{O}$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、または $\text{N} \text{R}^{97}$ (R^{97} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基を表す。)を表し、

X¹およびX²は、互いに独立して、単結合、炭素数1～10のアルキレン基、または式(14)

[化3]

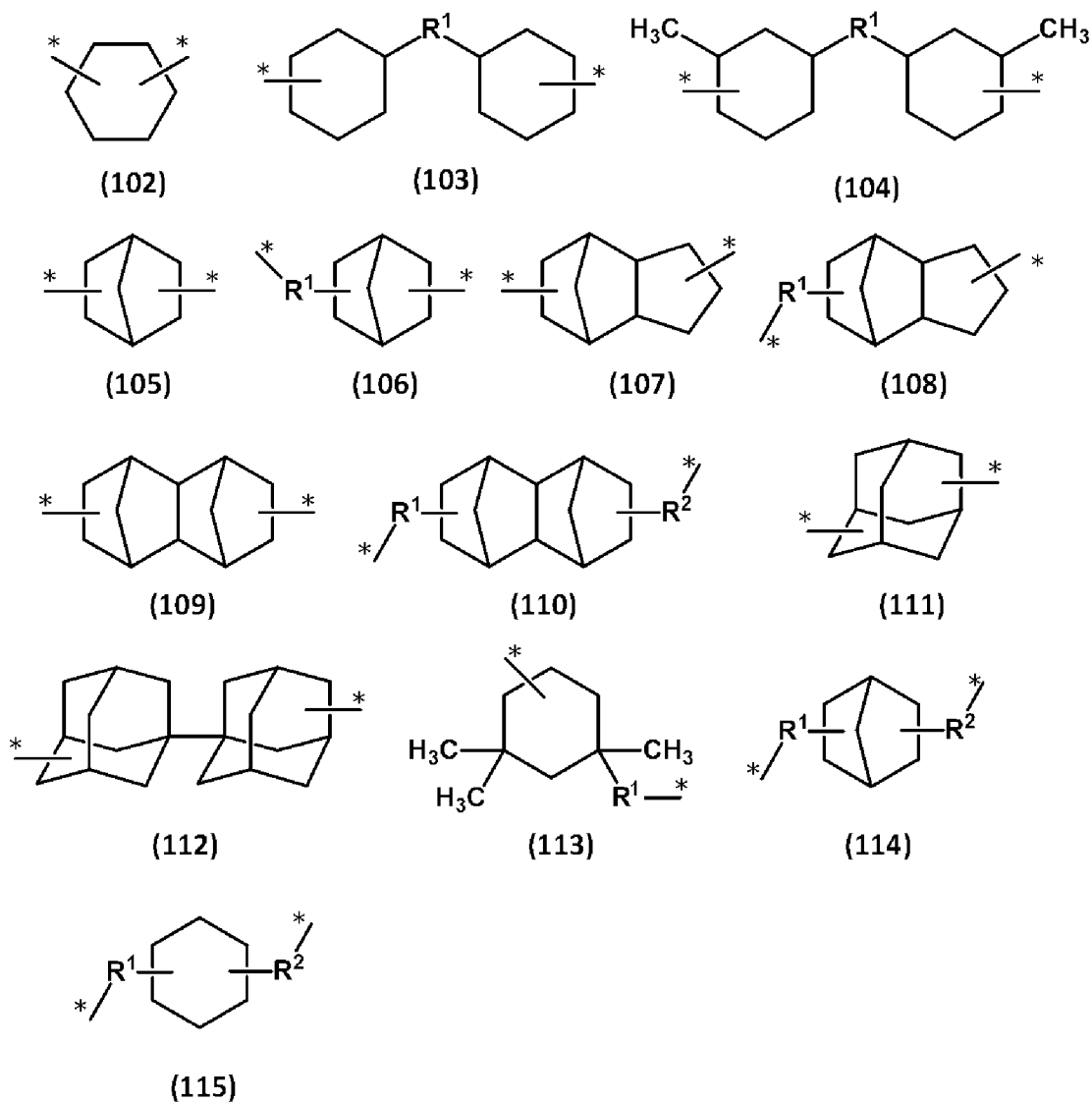


(式(14)中、R⁹⁸～R¹⁰¹は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、

Y¹およびY²は、互いに独立して、単結合または炭素数1～10のアルキレン基を表す。)で示される基を表す。

*は結合手を表す。]

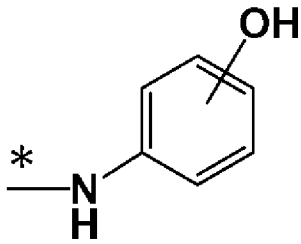
[化4]



(式(102)～式(115)中、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、分岐構造を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。*は結合手を表す。)

[3] 前記水酸基置換アリールアミノ基が、式(15)で示される[1]又は[2]に記載のパターン形成用組成物。

[化5]

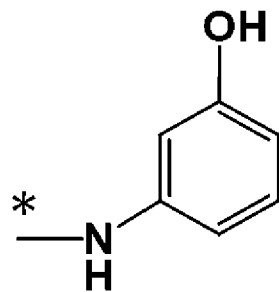


(15)

(式 (15) 中、*は結合手を表す。)

[4] 前記水酸基置換アリールアミノ基が、式 (16) で示される [3] に記載のパターン形成用組成物。

[化6]

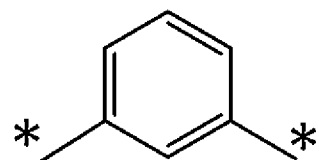


(16)

(式 (16) 中、*は結合手を表す。)

[5] 前記式 (1) 中の Q が、式 (17) で示される [1] ~ [4] のいずれかに記載のパターン形成用組成物。

[化7]



(17)

(式 (17) 中、*は結合手を表す。)

[6] 前記架橋剤が、多官能 (メタ) アクリル化合物である [1] ~ [

5] のいずれかに記載のパターン形成用組成物。

[7] 前記無機微粒子が、金属酸化物、金属硫黄物または金属窒化物を含む [1] ~ [6] のいずれかに記載のパターン形成用組成物。

[8] 前記アルカリ反応性基が、酸無水物基またはエポキシ基である [1] ~ [7] のいずれかに記載のパターン形成用組成物。

[9] 有機エレクトロルミネッセンス素子の光取り出し層用である [1] ~ [8] のいずれかに記載のパターン形成用組成物。

[10] [1] ~ [9] のいずれかに記載のパターン形成用組成物から作製された硬化物。

[11] 基材と、前記基材上に形成された [10] に記載の硬化物とを備える電子デバイス。

[12] 有機エレクトロルミネッセンスである [11] に記載の電子デバイス。

[13] 基材と、前記基材上に形成された [10] に記載の硬化物とを備える光学部材。

[14] [1] ~ [9] のいずれかに記載のパターン形成用組成物を基材に塗布し、有機溶媒を蒸発させ、パターンが形成されたマスクを介して光照射した後、現像し、さらに焼成することを特徴とするパターンの作製方法。

発明の効果

[0009] 本発明の組成物は、マスクングして露光・硬化させた後、これをアルカリ現像した後、焼成することで、高屈折率で透明性に優れた微細パターンを与える。

本発明の組成物から作製されたパターンは、トリアジン環含有重合体による、高耐熱性、高屈折率、低体積収縮という特性を発揮し得るため、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス (EL) ディ스플레이、タッチパネル、光半導体素子、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、レンズ、プリズム、カメラ、双眼鏡、顕微鏡、

半導体露光装置等を作製する際の一部材など、電子デバイスや光学材料の分野に好適に利用できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]合成例1で得られた高分子化合物[4]の¹H-NMRスペクトル図である。

[図2]実施例3-1で作製したパターンニング膜の光学顕微鏡写真である。

[図3]実施例3-1で作製したパターンニング膜の電子顕微鏡写真である。

[図4]実施例3-2で作製したパターンニング膜の光学顕微鏡写真である。

[図5]実施例3-3で作製したパターンニング膜の光学顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明に係るパターン形成用組成物は、下記式(1)で表される繰り返し単位構造を含むとともに、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、そのトリアジン環末端の少なくとも一部が水酸基置換アリアルアミノ基で封止されているトリアジン環含有重合体と、架橋剤と、アルカリ反応性基を表面に有する無機微粒子と、有機溶媒とを含むことを特徴とする。

[0012] (1) トリアジン環含有重合体

本発明で用いる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。

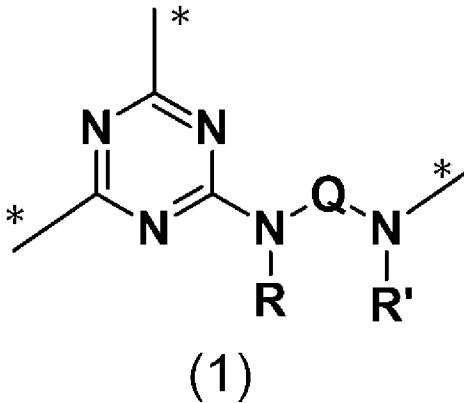
トリアジン環含有重合体は、例えば、いわゆるハイパーブランチポリマーである。ハイパーブランチポリマーとは、不規則な分岐構造を有する高分岐ポリマーである。ここでの不規則とは、規則的な分岐構造を有する高分岐ポリマーである dendrimer の分岐構造よりも不規則であることを意味する。

例えば、ハイパーブランチポリマーであるトリアジン環含有重合体は、式(1)で表される繰り返し単位構造よりも大きな構造として、式(1)で表される繰り返し単位構造の3つの結合手のそれぞれに、式(1)で表される繰り返し単位構造が結合してなる構造(構造X)を含む。ハイパーブランチポリマーであるトリアジン環含有重合体においては、構造Xがトリアジン環

含有重合体の末端を除く全体に分布している。

ハイパーブランチポリマーであるトリアジン環含有重合体においては、繰り返し単位構造が、本質的に式(1)で表される繰り返し単位構造のみからであってもよい。

[0013] [化8]



*は結合手を表す。

[0014] <<R、及びR'>>

上記式中、Rおよび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、またはアラルキル基を表すが、屈折率をより高めるという観点から、ともに水素原子であることが好ましい。

本発明において、アルキル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、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、アルキル基の炭素数としては、1~10がより好ましく、1~3がより一層好ましい。また、アルキル基の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

[0015] 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-ブチル

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。

[0016] 上記アルコキシ基の炭素数としては特に限定されるものではないが、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、アルコキシ基の炭素数としては、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、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

[0017] 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*-ペントキシ、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。

[0018] 上記アリール基の炭素数としては特に限定されるものではないが、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、アリール基の炭素数としては、6~16がより好ましく、6~13がより一層好ましい。

本発明において上記アリール基には、置換基を有するアリール基が含まれる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

アリール基の具体例としては、フェニル、*o*-クロルフェニル、*m*-クロルフェニル、*p*-クロルフェニル、*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、 α -ナフチル、 β -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。

[0019] アラルキル基の炭素数としては特に限定されるものではないが、炭素数7～20が好ましく、そのアルキル部分の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖、分岐、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

本発明において、アラルキル基には、置換基を有するアラルキル基が含まれる。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

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、 α -ナフチルメチル基等が挙げられる。

[0020] <<Q>>

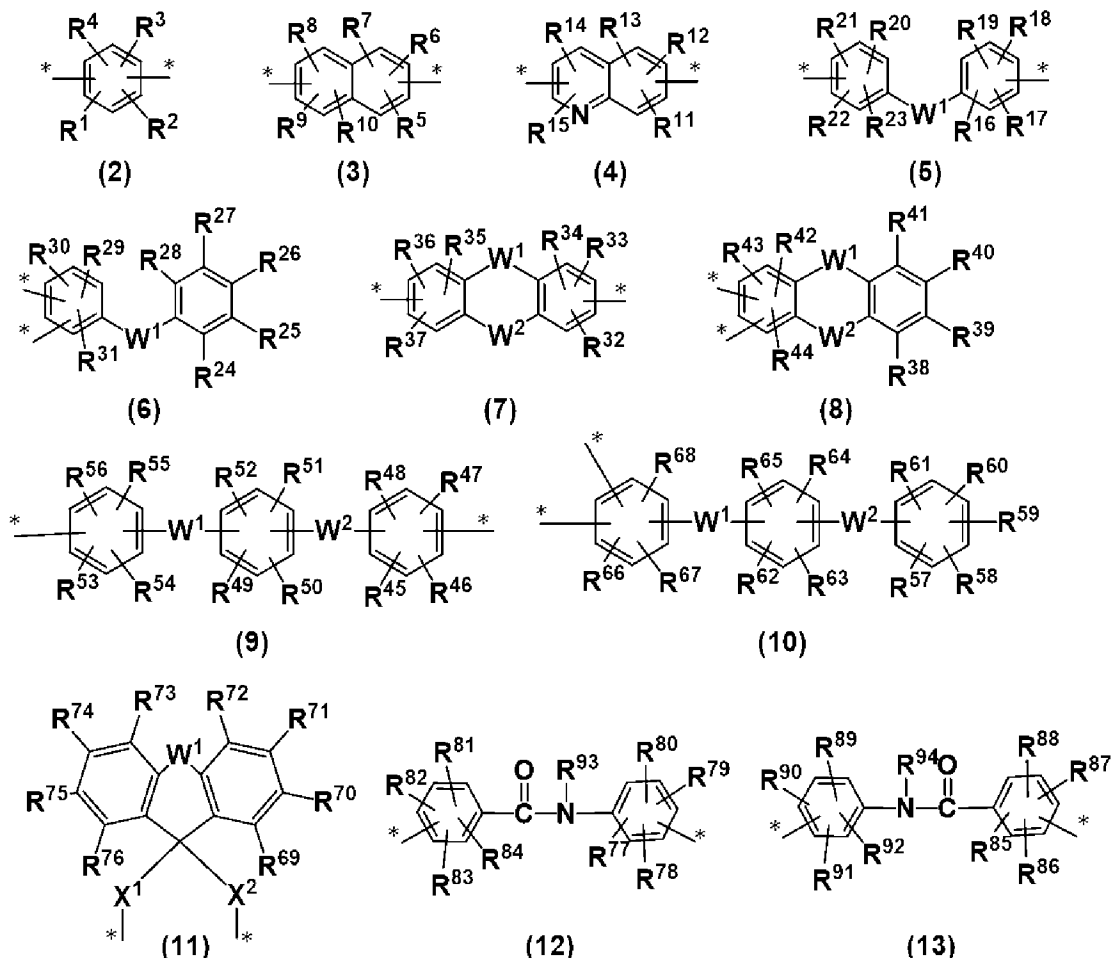
式(1)中のQとしては、環構造を有する炭素数3～30の2価の基であれば特に限定されるものではない。

環構造は、芳香族環構造であってもよいし、脂環構造であってもよい。

[0021] 上記Qは、好ましくは、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。

[0022]

[化9]



[0023] 上記 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{92}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、

R^{93} および R^{94} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、

W^1 および W^2 は、互いに独立して、単結合、 $\text{C R}^{95} \text{R}^{96}$ (R^{95} および R^{96} は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基(ただし、これら是一緒になって環を形成していてもよい。)、または炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表す。)、 $\text{C}=\text{O}$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、または N R^{97} (R^{97} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基を表す。)を表す。

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上記と同様のものが挙げられる。

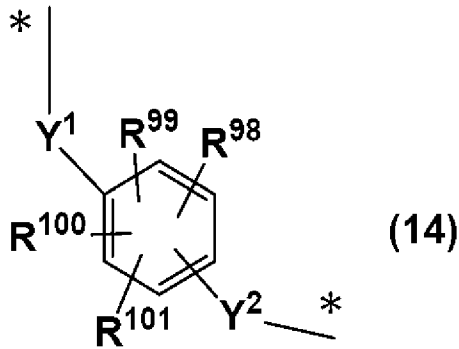
[0024] 炭素数1～10のハロゲン化アルキル基は、上記炭素数1～10のアルキル基中の水素原子の少なくとも1つをハロゲン原子で置換したものであり、その具体例としては、例えば、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチル、パーフルオロプロピル、4, 4, 4-トリフルオロブチル、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチル、パーフルオロブチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル、パーフルオロペンチル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシル、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシル、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキシル、およびパーフルオロヘキシル基が挙げられる。本発明では、屈折率を維持しつつトリアジン環含有重合体の低極性溶媒等に対する溶解性を高めることを考慮すると、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基が好ましく、特に、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基がより好ましく、トリフルオロメチル基がより一層好ましい。

[0025] また、 X^1 および 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、または式(14)で示される基を表す。

これらのアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基、及びアルキレン基の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

[0026]

[化10]



*は結合手を表す。

[0027] 上記 $R^{98} \sim R^{101}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、

Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、単結合または炭素数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、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基としては、 $R^1 \sim R^{92}$ におけるハロゲン原子、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシ基と同様のものが挙げられる。

$R^{98} \sim R^{101}$ におけるアルキル基、及びアルコキシ基の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

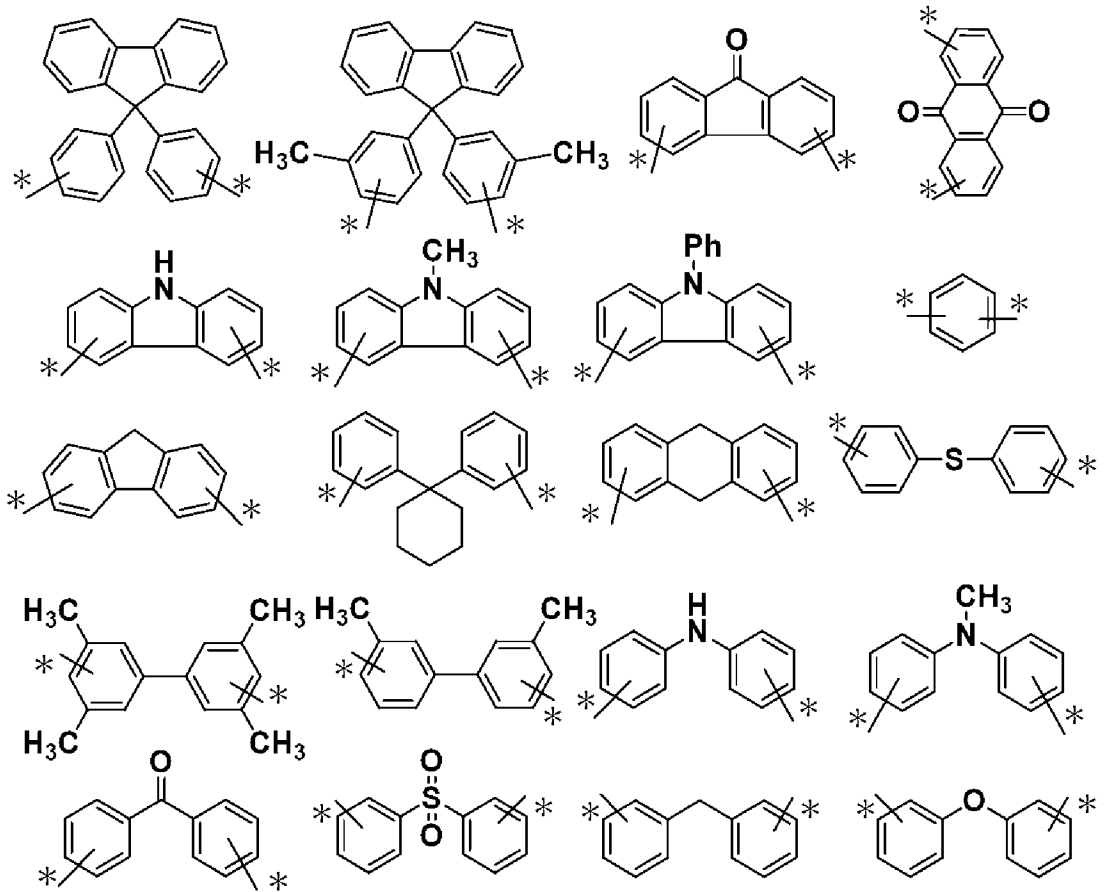
Y^1 および Y^2 におけるアルキレン基の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

炭素数1～10のアルキレン基としては、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。

上記アルキレン基の構造は、特に限定されず、例えば、直鎖状、分岐状、環状、およびこれらの2以上の組み合わせのいずれでもよい。

[0028] 特に、Qとしては、式(2)、(5)～(13)で示される少なくとも1種が好ましく、式(2)、(5)、(7)、(8)、(11)～(13)で

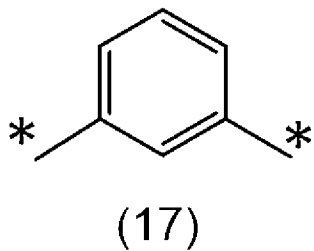
[化12]



「Ph」はフェニル基を表す。*は結合手を表す。

[0032] 特に、レジスト溶剤等の安全性の高い溶剤に対するトリアジン環含有重合体の溶解性をより高めることを考慮すると、Qとしては、式(17)で示されるm-フェニレン基が好ましい。

[0033] [化13]

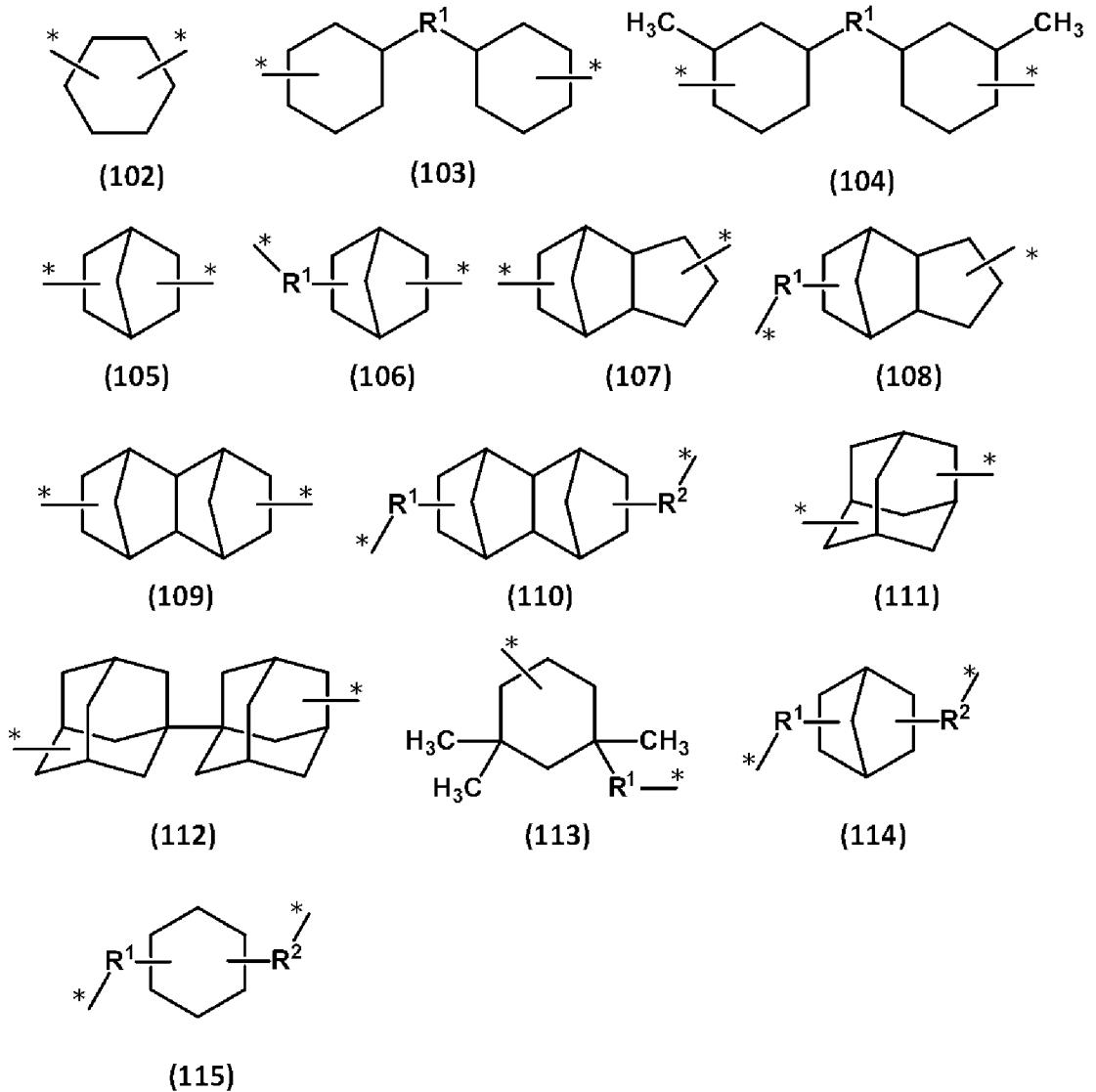


(式中、*は結合手を表す。)

[0034] また、式(1)中のQは、例えば、式(102)～(115)で示される

群から選ばれる少なくとも1種を表す。

[化14]



*は結合手を表す。

[0035] 式(102)～(115)において、上記R¹およびR²は、互いに独立して、分岐構造を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。

このようなアルキレン基としては、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が、得られるポリマーの屈折率をより高めるということを考慮すると、炭素数1～3のアルキレン基が好ましく、炭素数1～2のアルキレン基、具体的には、メチレン、エチレン基がより好ましく、メチレン基が最適である。

[0036] <水酸基置換アリールアミノ基>

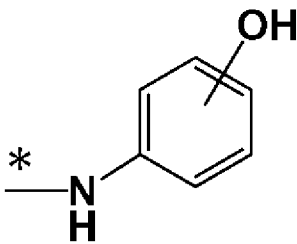
なお、本発明で用いるトリアジン環含有重合体では、これを用いて得られる薄膜や硬化膜のアルカリ現像液に対する溶解性を向上させるという点から、そのトリアジン環末端の少なくとも一部が水酸基置換アリールアミノ基で封止されている。当該水酸基は、アリール基に直接結合した水酸基であり、いわゆるフェノール性水酸基である。

このアリール基としては、上記で例示した基と同様のものが挙げられるが、特に、フェニル基が好ましい。

アリール基上の水酸基の数は、特に限定されるものではないが、アルカリ現像液での現像性および有機溶媒に対する溶解性のバランスを考慮すると、1つが好適である。

これらの観点から、本発明では、水酸基置換アリールアミノ基として、式(15)で示される水酸基置換フェニルアミノ基が好ましく、式(16)で示されるアミノ基のメタ位に水酸基を有するフェニルアミノ基がより好ましい。

[0037] [化15]

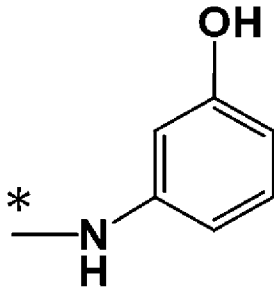


(15)

(式中、*は結合手を表す。)

[0038]

[化16]



(16)

(式中、*は結合手を表す。)

[0039] 本発明におけ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、さらに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、得られた組成物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、15,000以下がより一層好ましく、さらに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。

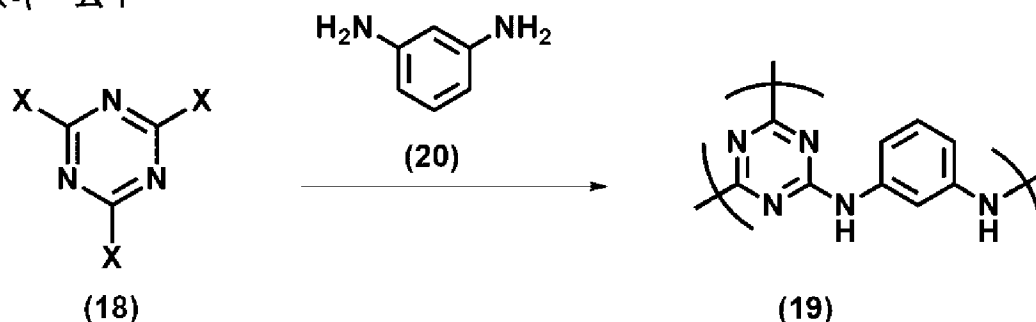
[0040] 本発明のトリアジン環含有重合体（ハイパーブランチポリマー）は、上述した国際公開第2010/128661号に開示された手法に準じて製造することができる。

例えば、下記スキーム1に示されるように、トリアジン環含有重合体（19）は、トリアジン化合物（18）、およびアリアルジアミノ化合物（20）を適当な有機溶媒中で反応させて得ることができる。

[0041]

[化17]

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。)

[0042] 上記反応において、アリールジアミノ化合物(20)の仕込み比は、目的とする重合体を得られる限り任意であるが、トリアジン化合物(18)1当量に対し、ジアミノ化合物(20)0.01~10当量が好ましく、0.7~5当量がより好ましい。

アリールジアミノ化合物(20)は、ニートで加えても、有機溶媒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などを考慮すると、後者の手法が好適である。

反応温度は、用いる溶媒の融点から溶媒の沸点までの範囲で適宜設定すればよいが、30~150℃程度が好ましく、-10~100℃がより好ましい。

[0043] 有機溶媒としては、この種の反応において通常用いられる種々の溶媒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、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド、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媒、およびそれらの混合溶媒が挙げられる。

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、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、およびそれらの混合系が好ましく、特に、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、3-メトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、3-ブトキシ-N，N-ジメチルプロパンアミド、が好適である。

[0044] また、上記スキーム1の反応では、重合時また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、n-プロピルアミン、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、2-アミノエタノール、エチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール等が挙げられる。

塩基の添加量は、トリアジン化合物(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。

得られる重合体には、原料成分が残存していないことが好ましいが、本発明の効果を損なわなければ一部の原料が残存していてもよい。

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。

[0045] 上述したとおり、本発明のトリアジン環含有重合体は、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、このトリアジン環末端の少なくとも一部が、水酸基置換アリールアミノ基で封止されている。

この末端封止方法としては、公知の方法を採用すればよく、例えば、上記の手法により得られたトリアジン環含有重合体(19)を、末端封止基を与える末端封止剤である、アミノフェノール等のフェノール性水酸基を有するアリールアミン化合物で処理すればよい。

この場合、末端封止剤の使用量は、重合反応に使われなかった余剰のトリアジン化合物由来のハロゲン原子1当量に対し、0.05~10当量程度が好ましく、0.1~5当量がより好ましく、0.5~2当量がより一層好ましい。

反応溶媒や反応温度としては、上記スキーム1で述べたのと同様の条件が挙げられ、また、末端封止剤は、アリールジアミノ化合物(20)と同時に仕込んでよい。

なお、上記水酸基置換アリールアミン化合物とともに、置換基を有しないアリールアミン化合物を用い、2種類以上の基で末端封止を行ってもよい。

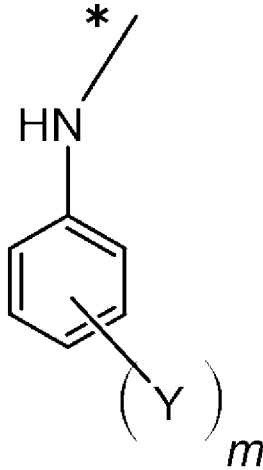
[0046] また、フェノール性水酸基を有するアリールアミン化合物を用いた末端封止に加えて、特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミン化合物を用いて末端封止を行ってもよい。特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミノ基で末端封止することで、得られる膜の屈折率を更に高くすることができる。

特定のヘテロ原子含有置換基としては、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ニトロ基、チオール基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、アルコキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基が挙げられる。

特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミノ基としては、下記式(34)で示されるものが挙げられる。

[0047]

[化18]



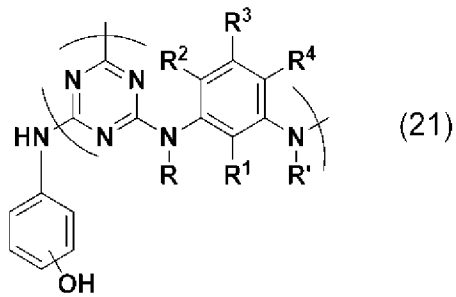
式中、Yは、「特定のヘテロ原子含有置換基」であって、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ニトロ基、チオール基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、アルコキシカルボニル基又はアルコキシカルボニルオキシ基を表す。mは、1～5の整数を表す。mが2以上の場合、Yは同じであってもよいし、異なってもよい。*は結合手を表す。

[0048] これらの中でも、Yは、シアノ基、ニトロ基が好ましい。mは1が好ましい。mが1のとき、Yはパラ位又はメタ位に置換していることが好ましい。

[0049] また、特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミノ基を導入する場合、フェノール性水酸基を有するアリールアミン化合物および特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミン化合物の比率は、アルカリ現像性と高屈折率化とをバランスよく発揮させる観点から、フェノール性水酸基を有するアリールアミン化合物1モルに対し、特定のヘテロ原子含有置換基を有するアリールアミン化合物0.1～1.0モルが好ましく、0.1～0.5モルがより好ましく、0.1～0.3モルがより一層好ましい。

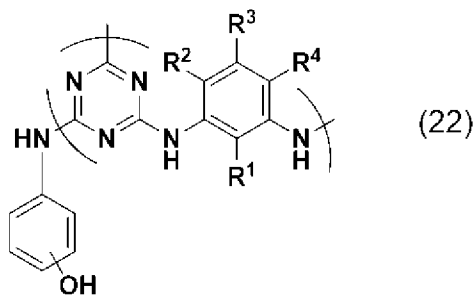
[0050] 本発明において、特に好適なトリアジン環含有重合体としては、式(21)～(24)で示されるものが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0051] [化19]



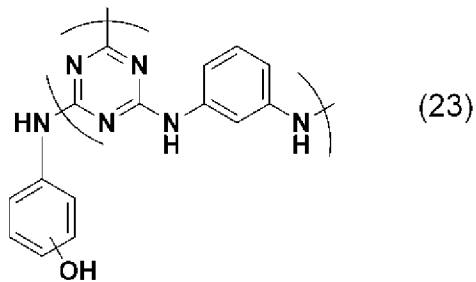
(式中、R、R'、およびR¹~R⁴は上記と同じ意味を表す。)

[0052] [化20]

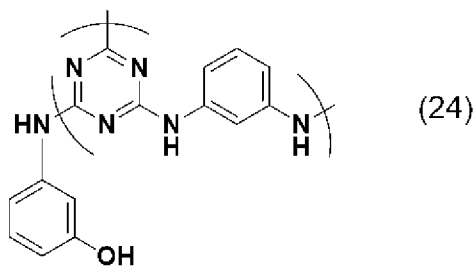


(式中、R¹~R⁴は、上記と同じ意味を表す。)

[0053] [化21]



[0054] [化22]



[0055] パターン形成用組成物におけるトリアジン環含有重合体の含有量としては、特に制限されないが、1~50質量%が好ましく、5~30質量%がより

好ましい。

[0056] (2) 架橋剤

本発明で用いる架橋剤としては、単独で架橋反応を起こして、又は上述したトリアジン環含有重合体と一緒に架橋反応を起こして、架橋構造を形成しうる化合物であれば特に限定されるものではない。

そのような化合物としては、メチロール基、メトキシメチル基などの架橋形成置換基を有するメラミン系化合物（例えば、フェノプラスチック化合物、アミノプラスチック化合物など）、置換尿素系化合物、エポキシ基またはオキシタン基などの架橋形成置換基を含有する化合物（例えば、多官能エポキシ化合物、多官能オキシタン化合物など）、ブロックイソシアネート基を含有する化合物、酸無水物基を有する化合物、（メタ）アクリル基を有する化合物等が挙げられるが、耐熱性や保存安定性の観点からエポキシ基、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、特に、ブロックイソシアネート基を有する化合物や、開始剤を用いなくとも光硬化可能な組成物を与える多官能エポキシ化合物および／または多官能（メタ）アクリル化合物が好ましい。

[0057] 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るものではない。

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。

[0058] 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、YH-434、YH434L（日鉄ケミカル&マテリアル（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（（株）ダイセル製）、ビスフェノールA型エポキシ樹脂である、jER1001、同1002、同1003、同1004、同1007、同1009、同1010、同828（以上、三菱ケミカル（株）製）、ビスフェノールF型エポキシ樹脂である、jER807（三菱ケミカル（株）製）、フェノールノボラック型エポキシ樹脂である、jER152、同154（以上、三菱ケミカル（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）、jER180S75（三菱ケミカル（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）、jER871、同872（以上、三菱ケミカル（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。

[0059] 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-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、多塩基酸変性アクリルオリゴマー等が挙げられる。

[0060] 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-9E

O、同AT-20E、同ATM-4E、同ATM-35E、A-DPH、同A-TMPT、同A-DCP、同A-HD-N、同TMPT、同DCP、同NPG、同HD-N、同A-DPH-12E、同A-DPH-48E、同A-DPH-96E、NKオリゴ U-15HA、NKポリマー バナレジン GH-1203（以上、新中村化学工業（株）製）、KAYARAD（登録商標）DPHA、同NPGDA、同PET30、同DPEA-12、同PEG400DA、同THE-330、同RP-1040、DN-0075（以上、日本化薬（株）製）、アロニックスM-210、同M-303、同M-305、同M-306、同M-309、同M-306、同M-310、同M-313、同M-315、同M-321、同M-350、同M-360、同M-400、同M-402、同M-403、同M-404、同M-405、同M-406、同M-408、同M-450、同M-452、同M-460（以上、東亜合成（株）製）、DPGDA、HDDA、TPGDA、HPNDA、PETIA、PETRA、TMPTA、TMPEOTA、EBECRYL11、同40、同135、同140、同145、同150、同180、同1142、同204、同205、同210、同215、同220、同230、同244、同245、同265、同270、同280/151B、同284、同294/25HD、同303、同436、同438、同446、同450、同524、同525、同600、同605、同645、同648、同767、同770、同800、同810、同811、同812、同846、同851、同852、同853、同860、同884、同885、同1259、同1290、同1606、同1830、同1870、同3500、同3603、同3608、同3700、同3701、同3702、同3703、同3708、同4820、同4858、同5129、同6040、同8210、同8454、同8301R、同8307、同8311、同8402、同8405、同8411、同8465、同8701、同8800、同8804、同8807、同9270、同9227EA、同936、KRM8200、同8200AE、同7735、同8296、同08452、同8904、

同8528、同8912、OTA480、IRR214-K、同616、同679、同742、同793、PEG400DA-D (ACA) Z200M、同Z230AA、同Z250、同Z251、同Z300、同Z320、同Z254F (以上、ダイセル・オルネクス (株) 製) 等が挙げられる。

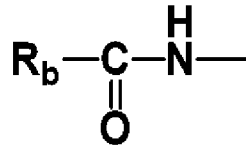
上記多塩基酸変性アクリルオリゴマーも市販品として入手が可能であり、その具体例としては、アロニックスM-510、520 (以上、東亜合成 (株) 製) 等が挙げられる。

[0061] 酸無水物基を有する化合物としては、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。

[0062] ブロックイソシアネート基を含有する化合物としては、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本発明のトリア

ジン環含有重合体のフェノール性水酸基との間でウレタン結合反応を起こすものであれば特に限定されるものではなく、例えば、下記式で示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。

[0063] [化23]



（式中、R_bはブロック部の有機基を表す。）

[0064] 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。

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、および、これらとジオール類、トリオール類、ジアミン類、またはトリアミン類との反応物などが挙げられる。

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-またはp-クレゾール等のフェノール類；ε-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などが挙げられる。

[0065] ブロックイソシアネート基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、タケネート（登録商標）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（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（株）製）、カレンズMOI-BM（登録商標）（以上、昭和電工（株）製）、TRIXENE（登録商標）B17950、同7951、同7960、同7961、同7982、同7990、同7991、同7992（以上、Baxenden Chemical社製）等が挙げられる。

[0066] 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、特に限定されるものではなく、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン CYMEL（登録商標）303、テトラプ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。

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、特に限定されるものではなく、例えば、オキセタニル基を含有するOXT-221、OX-SQ-H、OX-SC（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。

[0067] フェノプラスト化合物は、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、本発明のトリアジン環含有重合体のフェノール性水酸基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。

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ー

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、 α , α -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。

フェノプラスチック化合物は、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(株)製)等が挙げられる。

[0068] 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、硬化反応が速やかに進行するという点から、多官能(メタ)アクリル化合物が好適であり、その中でも、微細パターンの形状制御の点から、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートおよびそのEO付加体が好ましい。

このような多官能(メタ)アクリル化合物としては、例えば、NKエステルA-DPH、同A-DPH-12E(いずれも、新中村化学工業(株)製)等が挙げられる。

[0069] 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。

パターン形成用組成物における架橋剤の含有量は、トリアジン環含有重合体100質量部に対して、1~200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、さらには、屈折率および未露光部の残渣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150質量部、より好ましくは100質量部、より一層好ましくは90質量部である。

[0070] (3). 無機微粒子

無機微粒子は、アルカリ反応性基を表面に有する。

無機微粒子がアルカリ反応性基を表面に有することで、パターン形成用組成物から得られたパターン膜の未露光部分をアルカリ現像液により現像する際に、未露光部分の無機微粒子が、トリアジン環含有重合体、架橋剤等の他の成分とともにアルカリ現像液により除去されやすくなる。その結果、無機微粒子を含有しているにも関わらず、パターン形成性が良好である。

[0071] アルカリ反応性基を表面に有する無機微粒子（以下、「表面修飾無機微粒子」と称することがある。）は、例えば、未修飾の無機微粒子を核粒子とし、アルカリ反応性基を有する有機ケイ素化合物で核粒子の表面を修飾することにより得られる。

有機ケイ素化合物は、加水分解により Si-OH 基を生成する加水分解性基を有する。加水分解性基としては、例えば、ケイ素原子に結合したアルコキシ基、ケイ素原子に結合したアセトキシ基などが挙げられる。有機ケイ素化合物における加水分解基の数としては、特に限定されないが、例えば、1～3個が挙げられる。

[0072] アルカリ反応性基としては、例えば、酸無水物基、エポキシ基、フェノール基などが挙げられる。

酸無水物基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-ジメチルメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、3-ジメチルエトキシシリルプロピルコハク酸無水物のようなコハク酸無水物、3-トリメトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物、3-ジメチルメトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物、3-ジメチルエトキシシリルプロピルシクロヘキシルジカルボン酸無水物のようなジカルボン酸無水物、3-トリメトキシシリルプロピルフタル酸無水物、3-トリエトキシシリルプロピルフタル酸無水物、3-ジメチルメトキシシリルプロピルフタル酸無水物、3-ジメチルエトキシシリルプロピルフタル酸無水物

物のようなフタル酸無水物等のアルコキシシリル基含有アルキルカルボン酸無水物が挙げられる。

エポキシ基を有する有機ケイ素化合物としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

[0073] 核粒子の表面への有機ケイ素化合物の結合量は、特に限定されないが、核粒子に対して、0.1～30質量%が好ましく、1～15質量%がより好ましい。

[0074] 表面修飾無機微粒子の一次粒子径（透過型電子顕微鏡観察による）は、分散安定性、得られる膜の屈折率および透明性の点から、20nm以下が好ましい。

表面修飾無機微粒子の二次粒子径（動的光散乱法による）は、分散安定性、得られる薄膜の屈折率および透明性の点から、2～100nmが好ましく、5～50nmがより好ましく、5～20nmがより一層好ましい。

[0075] 例えば、表面修飾無機微粒子は、核粒子の水分散液または親水性有機溶媒分散液に有機ケイ素化合物を所定量添加し、希塩酸等の触媒により該有機ケイ素化合物を加水分解させて、核粒子の表面に結合させることにより得ることができる。

[0076] 上記核粒子の水分散液または親水性有機溶媒分散液は、さらに疎水性有機溶媒へ置換することができる。この置換方法は、蒸留法、限外ろ過法等の通常の方法により行なうことができる。疎水性溶媒の例としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン等の環状ケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類が挙げられる。

[0077] 上記核粒子の有機溶媒分散液は、任意成分を含有してもよい。特に、リン酸、リン酸誘導体、リン酸系界面活性剤、オキシカルボン酸等を含有させることにより、上記核粒子の分散性等をさらに向上させることができる。リン酸系誘導体としては、例えば、フェニルホスホン酸およびその金属塩が挙げられる。リン酸系界面活性剤としては、例えば、Disperbyk（ビツ

クケミー社製)、フオスファノール(東邦化学工業(株)製)、ニッコール(日光ケミカルズ(株)製)が挙げられる。オキシカルボン酸としては、例えば、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸およびグリコール酸が挙げられる。これら任意成分の含有量は、上記核粒子の全金属酸化物に対して、約30質量%以下とすることが好ましい。

[0078] 上記核粒子の有機溶媒分散液の濃度は、その分散安定性を考慮すると、10~60質量%が好ましく、30~50質量%がより好ましい。

[0079] 表面修飾無機微粒子の核粒子となる無機微粒子としては、例えば、Be、Al、Si、Ti、V、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、BiおよびCeからなる群から選ばれる1種または2種以上の金属の酸化物、硫化物または窒化物を含み、特に、これらの金属酸化物を含むことが好適である。なお、無機微粒子は単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

金属酸化物の具体例としては、例えば、 Al_2O_3 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Fe_2O_3 、 Sb_2O_5 、 BeO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO_2 、 SiO_2 、 WO_3 などが挙げられる。

また、複数の金属酸化物を複合酸化物として用いることも有効である。複合酸化物とは、微粒子の製造段階で2種以上の無機酸化物を混合させたものである。例えば、 TiO_2 と ZrO_2 との複合酸化物、 TiO_2 と ZrO_2 と SnO_2 との複合酸化物、 ZrO_2 と SnO_2 との複合酸化物などが挙げられる。

さらに、上記金属の化合物であってもよい。例えば、 $ZnSb_2O_6$ 、 $BaTiO_3$ 、 $SrTiO_3$ 、 $SrSnO_3$ などが挙げられる。これらの化合物は、単独でまたは2種以上を混合して用いることができ、さらに上記の酸化物と混合して用いてもよい。

[0080] また、表面修飾無機微粒子の核粒子となる無機微粒子は、例えば、第1金属酸化物粒子(A)の表面を第2金属酸化物粒子(B)で被覆してなる第3金属酸化物粒子(C)であってもよい。

[0081] 第1金属酸化物粒子(A)は、公知の方法、例えば、イオン交換法、解膠

法、加水分解法、反応法により製造することができる。イオン交換法の例としては、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、BiおよびCeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理する方法、または上記金属の塩基性塩を水酸基型陰イオン交換樹脂で処理する方法が挙げられる。解膠法の例としては、上記金属の酸性塩を塩基で中和するか、または上記金属の塩基性塩を酸で中和させることによって得られるゲルを洗浄した後、酸または塩基で解膠する方法が挙げられる。加水分解法の例としては、上記金属のアルコキシドを加水分解する方法、または上記金属の塩基性塩を加熱下加水分解した後、不要の酸を除去する方法が挙げられる。反応法の例としては、上記金属の粉末と酸とを反応させる方法が挙げられる。

[0082] 第1金属酸化物粒子(A)は、原子価2~6の金属の酸化物であることが好ましく、Ti、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、In、Sn、Sb、Ta、W、Pb、Bi、Ba、Al、Sr、HfおよびCeからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物であることがより好ましい。金属酸化物の形態としては、例えば、TiO₂、Fe₂O₃、CuO、ZnO、Y₂O₃、ZrO₂、Nb₂O₅、MoO₃、In₂O₃、SnO₂、Sb₂O₅、Ta₂O₅、WO₃、PbO、Bi₂O₃、BaO、Al₂O₃、SrO、HfO₂、CeO₂などが挙げられる。これらの金属酸化物は、1種を単独で用いることも、2種以上を組み合わせて用いることもできる。上記金属酸化物を組み合わせる方法としては、例えば、上記金属酸化物を数種類混合する方法、上記金属酸化物を複合化させる方法、または上記金属酸化物を原子レベルで固溶体化する方法が挙げられる。

[0083] 上記金属酸化物の組み合わせとしては、例えば、SnO₂粒子とTiO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-TiO₂複合粒子、SnO₂粒子とWO₃粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-WO₃複合粒子、SnO₂粒子とZrO₂粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化されたSnO₂-ZrO₂複合粒子、TiO₂とZ

$r\text{O}_2$ と SnO_2 とが原子レベルで固溶体を形成して得られた $\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{SnO}_2$ 複合粒子などが挙げられる。

[0084] また、第1金属酸化物粒子(A)は、金属成分の組み合わせにより化合物として用いることもでき、例えば、 ZnSb_2O_6 、 InSbO_4 、 ZnSnO_3 、スズドープ酸化インジウム(ITO)、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、アルミニウムドープ酸化亜鉛などが挙げられる。

[0085] 第1金属酸化物粒子(A)が TiO_2 を含む場合、当該粒子に含まれる TiO_2 としては、アナターズ型、ルチル型、アナターズ・ルチル混合型、ブルックライト型のいずれの結晶構造を有するものであってもよいが、これらの中でも、得られる薄膜の屈折率および透明性を考慮すると、ルチル型を含むものが好ましい。

[0086] さらに、上記第1金属酸化物粒子(A)は、その活性(例えば、光触媒性能)を抑制する点から、その表面に酸化ジルコニウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等の金属酸化物からなる薄膜層を形成してもよい。上記薄膜層は、例えば、第1金属酸化物粒子(A)の水分散液に、ジルコニウム化合物を加えて、 $40\sim 200^\circ\text{C}$ で加熱することにより形成することができる。上記ジルコニウム化合物としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウム、塩化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、エチルヘキサン酸ジルコニウム、ステアリン酸ジルコニウム、オクチル酸ジルコニウム、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウム-n-プロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、ジルコニウム-n-ブトキシド、ジルコニウム-イソプロポキシド、ジルコニウム-t-ブトキシド、ジルコニウムテトラアセチルアセトネートなどが挙げられ、オキシ塩化ジルコニウムが好ましい。上記ジルコニア化合物の使用量は、酸化ジルコニウムとして、用いる第1金属酸化物粒子(A)に対して、好ましくは $3\sim 50$ 質量%である。

[0087] 第1金属酸化物粒子(A)の一次粒子径(透過型電子顕微鏡観察による)

は、分散安定性、得られる薄膜の屈折率および透明性の点から、2～60 nmが好ましく、2～30 nmがより好ましく、2～20 nmが特に好ましい。

第1金属酸化物粒子(A)の二次粒子径である動的光散乱法粒子径(動的光散乱法による)は、分散安定性、得られる薄膜の屈折率および透明性の点から、5～100 nmが好ましく、5～50 nmがより好ましく、5～30 nmが特に好ましい。

[0088] なお、第1金属酸化物粒子(A)は、例えば、国際公開第2013/081136号に記載の方法に従って合成することができる。

[0089] 第2金属酸化物粒子(B)は、Si、Al、Sn、Zr、Mo、SbおよびWからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物粒子であることが好ましい。第2金属酸化物粒子(B)は、金属酸化物の形態として、例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 MoO_3 、 Sb_2O_5 、 WO_3 等を例示することができる。そして、これらの金属酸化物は、1種を単独で用いることも、2種以上を組み合わせることもできる。上記金属酸化物を組み合わせる方法としては、例えば、上記金属酸化物を数種類混合する方法、上記金属酸化物を複合化させる方法、または上記金属酸化物を原子レベルで固溶体化する方法が挙げられる。

[0090] 第2金属酸化物粒子(B)の具体例としては、例えば、 SnO_2 粒子と WO_3 粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化された SnO_2 - WO_3 複合粒子、 SnO_2 粒子と SiO_2 粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化された SnO_2 - SiO_2 複合粒子、 SnO_2 粒子と WO_3 粒子と SiO_2 粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化された SnO_2 - WO_3 - SiO_2 複合粒子、 SnO_2 粒子と MoO_3 粒子と SiO_2 粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化された SnO_2 - MoO_3 - SiO_2 複合粒子、 Sb_2O_5 粒子と SiO_2 粒子とがその界面で化学的な結合を生じて複合化された Sb_2O_5 - SiO_2 複合粒子などが挙げられる。

[0091] 第2金属酸化物粒子(B)として複数種の金属酸化物を使用する場合、含

有する金属酸化物の割合（質量比）は特に制限されるものではないが、例えば、 $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ 複合粒子では、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ の質量比は0.1～5が好ましく、 $\text{Sb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 複合粒子では、 $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ の質量比は0.1～5が好ましい。

[0092] 第2金属酸化物粒子（B）は、公知の方法、例えば、イオン交換法、酸化法により製造することができる。イオン交換法の例としては、上記金属の酸性塩を水素型イオン交換樹脂で処理する方法で処理する方法が挙げられる。酸化法の例としては、上記金属または上記金属の酸化物の粉末と過酸化水素とを反応させる方法が挙げられる。

[0093] 第2金属酸化物粒子（B）の一次粒子径（透過型電子顕微鏡観察による）は、分散安定性、得られる薄膜の屈折率および透明性の点から、5nm以下が好ましく、1～5nmがより好ましい。

[0094] 第3金属酸化物粒子（C）は、第1金属酸化物粒子（A）の表面を第2金属酸化物粒子（B）で被覆して得られる金属酸化物粒子である。その製造方法としては、例えば、下記の第1方法および第2方法が挙げられる。

[0095] 第1方法は、第1金属酸化物粒子（A）を含有する水分散液と、第2金属酸化物粒子（B）を含有する水分散液とを、 $(B)/(A)$ で表される質量比（金属酸化物換算値）が0.05～0.5となるように混合した後、その水分散液を加熱する方法である。例えば、第1金属酸化物粒子（A）を含有する水分散液と、第2金属酸化物粒子（B）として、 $\text{Sb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 複合粒子（ $\text{Sb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2=0.1\sim 5$ ）を含有する水分散液とを、上記質量比が0.05～0.5となるように混合し、混合により得られた水分散液を70～350℃で加熱することにより、第1金属酸化物粒子（A）の表面が、 $\text{Sb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 複合粒子で被覆された第3金属酸化物粒子（C）の水分散液が得られる。

[0096] 第2方法は、第1金属酸化物粒子（A）を含有する水分散液と、第2金属酸化物粒子（B）として、水溶性の酸化スズアルカリ塩と酸化ケイ素アルカリ塩とを、 $\text{SnO}_2/\text{SiO}_2$ で表される質量比（金属酸化物換算値）が0.

1～5となるように混合した後、陽イオン交換を行って、アルカリ金属イオンを除去して得た $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ 複合粒子の水分散液とを、(B)/(A)で表される質量比(金属酸化物換算値)が0.05～0.5となるように混合した後、混合により得られた水分散液を加熱する方法である。この第2方法に用いられる水溶性アルカリ塩の水溶液は、ナトリウム塩の水溶液を好ましく用いることができる。例えば、第1金属酸化物粒子(A)を含有する水分散液と、第2金属酸化物粒子(B)として、スズ酸ナトリウムと珪酸ナトリウムの水溶液を混合した後、陽イオン交換を行って得られる $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ 複合粒子の水分散液とを、上記質量比が0.05～0.5となるように混合し、当該水分散液を70～350℃で加熱することにより、第1金属酸化物粒子(A)を核として、その表面を $\text{SnO}_2-\text{SiO}_2$ 複合粒子からなる第2金属酸化物粒子(B)で被覆された第3金属酸化物粒子(C)の水分散液が得られる。

[0097] 上記第1金属酸化物粒子(A)と上記第2金属酸化物粒子(B)とを混合する際の温度は、通常1～100℃であり、20～60℃が好ましい。そして混合後の加熱温度は、70～350℃が好ましく、70～150℃がより好ましい。また、混合後の加熱時間は、通常10分間～5時間であり、30分間～4時間が好ましい。

[0098] 上記第3金属酸化物粒子(C)の水分散液は、任意の成分を含有してもよい。特に、オキシカルボン酸類を含有させることにより、第3金属酸化物粒子(C)の分散性等の性能をさらに向上させることができる。上記オキシカルボン酸としては、例えば、乳酸、酒石酸、クエン酸、グルコン酸、リンゴ酸およびグリコール酸が挙げられる。上記オキシカルボン酸類の含有量は、第3金属酸化物粒子(C)の全金属酸化物に対して、約30質量%以下とすることが好ましい。

[0099] また、第3金属酸化物粒子(C)の分散液は、アルカリ成分を含有してもよい。上記アルカリ成分としては、例えば、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属水酸化物；アンモニア；エチルアミン、イソプロピルアミン、n

ープロピルアミン、*n*-ブチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリーソブチルアミン、トリアミルアミン（トリー-*n*-ペンチルアミン）、トリー-*n*-ヘキシルアミン、トリー-*n*-オクチルアミン、ジメチルプロピルアミン、ジメチルブチルアミン、ジメチルヘキシルアミン等の第一級、第二級、及び第三級アルキルアミン；ベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン等のアラールキルアミン；ピペリジン等の脂環式アミン；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン；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、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩が挙げられる。これらは1種単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。上記アルカリ成分の含有量は、第3金属酸化物粒子（C）の全金属酸化物に対して、約30質量%以下とすることが好ましい。また、これらのアルカリ成分は、上記オキシカルボン酸と併用することができる。

[0100] 第3金属酸化物粒子（C）の水分散液の濃度をさらに高めたいときは、最大約65質量%まで常法により濃縮することができる。その方法としては、例えば、蒸発法、限外ろ過法が挙げられる。また、この水分散液のpHを調整したいときには、上記アルカリ金属水酸化物、アミン、第四級アンモニウム塩、オキシカルボン酸等を加えればよい。

第3金属酸化物粒子（C）の溶媒分散液の全金属酸化物濃度は、好ましくは10～60質量%であり、より好ましくは20～50質量%である。

[0101] 第3金属酸化物粒子（C）の水分散液に対して、その水媒体を親水性有機溶媒で置換することにより、第3金属酸化物粒子（C）の有機溶媒分散液が得られる。この置換は、蒸留法、限外ろ過法等の通常の方法により行うことができる。上記親水性有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノールおよび1-プロパノール等の低級アルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル類、ジメチルホルムアミドお

よびN, N' -ジメチルアセトアミド等の直鎖アミド類、N-メチル-2-ピロリドン等の環状アミド類、エチルセロソルブおよびエチレングリコール等のグリコール類が挙げられる。

[0102] 第3金属酸化物粒子(C)の一次粒子径(透過型電子顕微鏡観察による)は、分散安定性、得られる膜の屈折率および透明性の点から、20nm以下が好ましい。

第3金属酸化物粒子(C)の二次粒子径である動的光散乱法粒子径(動的光散乱法による)は、分散安定性、得られる薄膜の屈折率および透明性の点から、2~100nmが好ましい。

[0103] 表面修飾無機微粒子の屈折率としては、特に限定されないが、得られる膜の屈折率を低下させない点から、1.6~2.6が好ましく、1.8~2.6がより好ましい。無機微粒子の屈折率は、例えば、屈折率が既知の溶媒または樹脂に分散した表面修飾無機微粒子の液体をアッペ屈折計にて屈折率を測定し、その値から外挿する方法、もしくは表面修飾無機微粒子を含有した膜や硬化物をアッペ屈折計や分光エリプソメトリーで屈折率を測定し、その値から外挿する方法により測定することができる。

[0104] 組成物における表面修飾無機微粒子の含有量としては、得られる最終的な組成物において、その分散性が損なわれない範囲であればよく、作製する膜の目的とする屈折率、透過率、耐熱性等に合わせてコントロールすることが可能である。例えば、トリアジン環含有重合体100質量部に対して、0.1~1,000質量部の範囲で加えることができ、好ましくは1~500質量部であり、膜質を保持し、安定した屈折率および耐溶剤性を得るという観点から、より好ましくは10~300質量部である。

[0105] (4) 有機溶媒

有機溶媒の具体例としては、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モノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、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、 γ -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、シクロペンタノン、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 (DMAc)、*N*-メチル-2-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。

[0106] この際、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、溶解性およ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。

[0107] (5) 開始剤

本発明の組成物には、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および／または多官能(メタ)アクリル化合物を用いる場合、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ものであるが、その場合に開始剤を使用しても差し支えない。

[0108] 多官能エポキシ化合物を架橋剤として用いる場合には、光酸発生剤や光塩基発生剤を用いることができる。

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など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、ビス(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、ビス(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 (β -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 (β -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-ビス (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、CPI-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、旭電化工業 (株) 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、IBC F（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、第四級アンモニウム塩系光塩基発生剤など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-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-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-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン、2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2'-ニトロフェニル)-1, 4-ジヒドロピリジン、2, 6-ジメチル-3, 5-ジアセチル-4-(2', 4'-ジニトロフェニル)-1, 4-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] 光酸また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ことが好ましく、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。

[0112] 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、オキシムエステル類、テトラメチルチウラムモノサルファイドおよ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 127、184、369、379、379EG、651、500、754、819、903、907、784、2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、OXE01、OXE02、OXE03、OXE04、ダロキュア 1116、1173、MBF、BASF社製 商品名：ルシリン TPO、UCB社製 商品名：エベクリル 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、0.1～200質量部の範囲で使用することが好ましく、1～150質量部の範囲で使用することがより好ましい。

[0113] (6) その他の添加剤

本発明の組成物には、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、架橋剤および溶媒以外のその他の成分、例えば、レベリング剤、界面活性剤、シランカップリング剤、重合禁止剤、酸化防止剤、防錆剤、離型剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤、分散剤、帯電防止剤、沈降防止剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、光安定剤などの添加剤が含まれていてもよい。

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ノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類；ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類；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、R-40、R-41、F-114、F-410、F-430、F-444、F-477、F-552、F-553、F-554、F-555、F-556、F-557、F-558、F-559、F-561、F-562、F-563、RS-75、RS-72-K、RS-76-E、RS-76NS、RS-77（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（AGC（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。

[0114] 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。

[0115] (7) パターンの作製方法、及び硬化物

本発明の組成物を用いたパターンの作製方法では、基材に塗布し、その後、必要に応じて加熱して溶剤を蒸発させた後、加熱または光照射して所望の硬化膜とすることができ、光照射にて硬化膜を作製するにあたって、所望のパターンが形成されたマスクを介して光照射した後、現像液にて現像することで微細パターンを形成することができる。また、本発明のパターン形成用組成物を利用すると硬化物を得ることができる。

この際、組成物の塗布方法は任意であり、例えば、スピコート法、ディップ法、フローコート法、インクジェット法、ジェットディスペンサー法、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。

[0116] また、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。

焼成温度は、溶媒を蒸発させる目的では特に限定されず、例えば70～400℃で行うことができる。

焼成時間は、溶媒が蒸発する時間であればよく、例えば、1～600秒が採用できる。

焼成方法としては、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。

焼成温度および焼成時間は、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。

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および架橋剤に応じて、適宜な照射エネルギーおよび時間を採用すればよい。

[0117] 露光後の現像は、例えば有機溶媒現像液または水性現像液中に露光樹脂を浸漬して行うことができる。

有機溶媒現像液の具体例としては、PGME、PGMEA、PGMEとPGMEAの混合溶媒、NMP、 γ -ブチロラクトン、DMSO等が挙げられ、一方、水性現像液の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ水溶液が挙げられる。

[0118] なお、本発明の組成物には、さらにオキシラン環含有化合物と、光硬化型触媒とを配合してもよい。

オキシラン環含有化合物としては、分子内にオキシラン環を1個以上、好ましくは2個以上有するものが挙げられ、その具体例としては、グリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、エポキシ変性ポリブタジエン樹脂、オキセタン化合物等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

オキシラン環含有化合物の配合量は、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、10~400質量部程度とすることができる。

[0119] 光硬化型触媒としては、光カチオン発生剤が挙げられる。光カチオン発生剤の具体例としては、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート等のトリアリールスルホニウム塩；トリアリールセレニウム塩；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート等のジアリールヨードニウム塩などが挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上組み合わせて用いてもよい。

光硬化型触媒の配合量は、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、0.1～100質量部程度とすることができる。

[0120] これらオキシラン環含有化合物および光硬化型触媒は、任意の順序で本発明の組成物を構成する各成分と配合することができる。また、その際、上述した有機溶媒を用いてよい。

これらを含む組成物も上述した手法によって塗布した後、例えば、紫外光等を1～4000mj/cm²にて光照射して硬化させることができる。光照射は、高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、LED、レーザー光等の公知の各種手法を用いて行えばよい。

なお、必要に応じ、露光前後に110～180℃程度で加熱してもよい。

露光後の現像は、上述した有機溶媒現像液または水性現像液中に露光樹脂を浸漬して行うことができる。

[0121] 以上のようにして得られた硬化物は、高耐熱性、高屈折率、および低体積収縮を達成できるため、液晶ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス(EL)ディスプレイ、タッチパネル、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)、レンズ、プリズムカメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置などを作製する際の一部材など、電子デバイスや光学材料分野に好適に利用できる。

実施例

[0122] 以下、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。

[¹H-NMR]

装置：Bruker NMR System AVANCE III HD 500 (500MHz)

測定溶媒：重水素化ジメチルスルホキシド(DMSO-d₆)

基準物質：テトラメチルシラン(TMS) (δ0.0ppm)

[GPC]

装置：東ソー（株）製 HLC-8200 GPC

カラム：東ソーTSK gel α -3000 +東ソーTSK gel α -4000

カラム温度：40℃

溶媒：ジメチルホルムアミド（DMF）

検出器：UV（271nm）

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

[分光測色計]

装置：コニカミノルタ製 CM-3700A

[濁度計]

装置：日本電色工業株式会社製 HAZE METER NDH 5000

[光学顕微鏡]

装置：オリンパス光学工業株式会社製 OLYMPUS BX51

[電子顕微鏡]

装置：日本電子製 JSM-7400F

[露光]

装置：SUSS社製マスクアライナーMA6

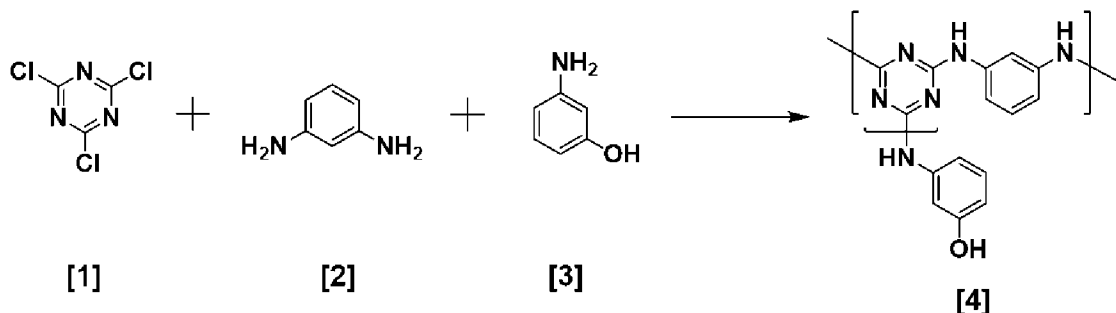
[現像]

装置：アクテス京三（株）製 小型現像装置 ADE-3000S

[0123] [1] トリアジン環含有重合体の合成

[合成例1] 高分子化合物 [4] の合成

[化24]



[0124] 5,000 mL 四口フラスコに、1,3-フェニレンジアミン [2] (228.70 g、2.115 mol、Amino-Chem社製)、およびジメチルアセトアミド 3464.72 g (DMAc、関東化学(株)製)を加え、窒素置換した後、攪拌して1,3-フェニレンジアミン [2] をDMAcに溶解させた。その後、エタノールドライアイス浴により -10°C まで冷却し、2,4,6-トリクロロ-1,3,5-トリアジン [1] (390.00 g、2.115 mol、東京化成工業(株)製)を内温が 0°C 以上にならないよう確認しながら投入した。30分間攪拌後、 $110\sim 150^{\circ}\text{C}$ に設定したオイルバスへ反応容器ごと移し、内温が $85^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ となるまで反応溶液を昇温させた。1時間攪拌後、DMAc 649.64 g (関東化学(株)製)に溶解させた3-アミノフェノール [3] (276.95 g、2.538 mol、東京化成工業(株)製)を滴下し、3時間攪拌した。その後、2-アミノエタノール (387.53 g、東京化成工業(株)製)を滴下し、30分攪拌後、攪拌を停止した。反応溶液に、テトラヒドロフラン (THF、2,246 g)、酢酸アンモニウム (2,526 g) およびイオン交換水 (2,526 g)を加え、30分攪拌した。攪拌停止後、溶液を分液ロートに移し、有機層と水層に分け、有機層を回収した。回収した有機層をメタノール (8,421 g) およびイオン交換水 (5,614 g)の混合液に滴下し、再沈殿させた。得られた沈殿物をろ別し、減圧乾燥機で 120°C 、8時間乾燥し、目的とする高分子化合物 [4] (以下、P-1という) 536.2 gを得た。

化合物P-1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5,970、多分散度Mw/Mnは2.5であった。化合物P-1の¹H-NMRスペクトルの測定結果を図1に示す。

[0125] (1) 溶解性の確認

得られた化合物P-1(10.0g)を、シクロペンタノン(以下、CPNと略す)(15.0g)に溶解させたところ溶解し、40質量%の均一なワニス(以下、P-1溶液という)が得られた。

[0126] [2] 表面処理無機微粒子の調製

以下の製造例1~4で実施した物性測定の方法および測定装置を以下に示す。

(1) 水分量：カールフィッシャー滴定法にて求めた。

(2) 一次粒子径：分散液を銅メッシュ上で乾燥させ、透過型電子顕微鏡にて観察し、100個の粒子径を測定し、その平均値を一次粒子径として求めた。

(3) 比重：浮き秤法にて求めた(20℃)。

(4) 粘度：オストワルド粘度計にて求めた(20℃)。

(5) 動的光散乱法による粒子径：Malvern製、Zetasizer Nanoで測定して求めた。

(6) 固形分濃度：500℃で焼成した際の残存固形物より求めた。

(7) 有機シラン化合物の結合量：変性金属酸化物コロイド粒子に結合した有機シラン化合物の量は、元素分析により求めた。

装置：PerkinElmer製、Series II CHNS/O Analyzer 2400

[0127] 製造例1：第1金属酸化物粒子(A1)の製造

1リットルの容器に純水126.2gを入れ、メタスズ酸17.8g(SnO₂換算で15g含有、昭和化工(株)製)、チタンテトライソプロポキシド284g(TiO₂換算で80g含有、日本曹達(株)製A-1)、シュウ酸二水和物98(シュウ酸換算で70g含有、宇部興産(株)製)、35質量%水酸化テトラエチルアンモニウム水溶液438g(セイケムジャパン製

)を攪拌下で添加した。得られた混合溶液は、シュウ酸／チタン原子のモル比0.78、水酸化テトラエチルアンモニウム／チタン原子のモル比1.04であった。該混合溶液950gを、80℃で2時間保持し、さらに580 Torrまで減圧して2時間保持し、チタン混合溶液を調製した。調製後のチタン混合溶液のpHは4.7、電導度は27.2 mS/cm、金属酸化物濃度10.0質量%であった。3リットルのガラスライニングされたオートクレーブ容器に上記チタン混合溶液950g、純水950gを投入し、140℃で5時間水熱処理を行った。室温に冷却後、取り出された水熱処理後の溶液は淡い乳白色の酸化チタン含有コロイド粒子の水分散液であった。得られた分散液は、pH3.9、電導度19.7 mS/cm、TiO₂濃度4.2質量%、水酸化テトラエチルアンモニウム濃度8.0質量%、シュウ酸濃度3.7質量%、動的光散乱法粒子径16 nm、透過型電子顕微鏡観察では、一次粒子径4～10 nmの楕円粒子が観察された。得られた分散液を110℃で乾燥させた粉末のX線回折分析を行い、ルチル型結晶であることが確認された。得られた酸化チタン含有コロイド粒子を核粒子(A)とした。次いで、オキシ塩化ジルコニウム(ZrO₂として21.19質量%含有、第一稀元素化学工業(株)製)70.8gを純水429.2gで希釈してオキシ塩化ジルコニウム水溶液500g(ZrO₂として3.0質量%含有、)を別途調製し、これに核粒子(A)の分散液(水分散ゾル)1,000gを攪拌下で添加した。次いで、95℃に加熱して加水分解を行って、表面に酸化ジルコニウムの薄膜層が形成された酸化チタン含有核粒子(A1)(以下、第1金属酸化物粒子(A1))の水分散ゾルが得られた。得られた水分散ゾルは、pH1.2、全金属酸化物濃度20質量%であり、透過型電子顕微鏡観察では、一次粒子径4～10 nmのコロイド粒子が観察された。

[0128] 製造例2：第2金属酸化物粒子(B1)の製造

JIS3号珪酸ナトリウム(SiO₂として29.8質量%含有、富士化学(株)製)77.2gを純水1,282gに溶解し、次いで、スズ酸ナトリウムNaSnO₃·H₂O(SnO₂として55.1質量%含有、昭和化工(株

）製）20.9gを溶解した。得られた水溶液を水素型陽イオン交換樹脂（アンバーライト（登録商標）IR-120B）を充填したカラムに通すことにより、酸性の二酸化珪素-酸化第二スズ複合コロイド粒子（B1）の水分散ゾル（pH2.4、 SnO_2 として0.44質量%、 SiO_2 として0.87質量%を含有、 $\text{SiO}_2/\text{SnO}_2$ 質量比2.0）2,634gを得た。次いで、得られた水分散ゾルにジイソプロピルアミンを6.9g添加した。得られたゾルは、アルカリ性の二酸化珪素-酸化第二スズ複合コロイド粒子（B1）（以下、第2金属酸化物粒子（B1））の水分散ゾルであり、pH8.0であった。該水分散ゾルでは、透過型電子顕微鏡により4nm以下の一次粒子径のコロイド粒子が観察された。

[0129] 製造例3：第3金属酸化物粒子（C1）の製造

製造例1で得られた第1金属酸化物粒子（A1）の水分散ゾル1,455gを製造例2で調製した第2金属酸化物粒子（B1）の水分散ゾル2,634gに攪拌下で添加した。次いで、アニオン交換樹脂（アンバーライト（登録商標）IRA-410、オルガノ（株）製）500ミリリットルを詰めたカラムに通液した。次いで、通液後の水分散ゾルを95℃で3時間加熱した後、水素型陽イオン交換樹脂（アンバーライト（登録商標）IR-120B）を充填したカラムに通液し、トリーn-ペンチルアミンで安定化させ、限外ろ過膜法で濃縮し、第1金属酸化物粒子（A1）と第2金属酸化物粒子（B1）との間に酸化ジルコニウムからなる中間薄膜層が形成されている二酸化珪素-酸化第二スズ複合酸化物被覆酸化チタン含有コロイド粒子（C1）（以下、第3金属酸化物粒子（C1））の水分散ゾルを得た。得られた水分散ゾルの全金属酸化物濃度は20質量%であり、このゾルの透過型電子顕微鏡観察による一次粒子径は4~10nmであった。次いで、得られた水分散ゾルの分散媒をロータリーエバポレーターを用いてメタノールに置換して、第3金属酸化物粒子（C1）のメタノール分散ゾルを得た。このメタノール分散ゾルは、全金属酸化物濃度30.0質量%、粘度1.5mPa·s、動的光散乱法による粒子径18nm、水分1.0質量%であった。

[0130] 製造例4：表面修飾無機微粒子（D1）の製造

製造例3で得られた第3金属酸化物粒子（C1）のメタノール分散ゾル533gに3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業（株）製、商品名：KBM-403）を12.6g添加し、70℃で還流加熱を5時間行った。3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランが表面に結合した表面修飾無機微粒子（D1）（以下、表面修飾無機微粒子（D1））のメタノール分散液を得た。次いで、エバポレータを用いて80 Torrでプロピレングリコールモノメチルエーテルを添加しながらメタノールを留去することによりメタノールをプロピレングリコールモノメチルエーテルに置換して、表面修飾無機微粒子（D1）のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を530g得た。得られた分散液（以下、D-1溶液という）は、比重1.210、粘度3.8 mPa·s、全金属酸化物濃度30.3質量%、透過型電子顕微鏡観察による一次粒子径は4~10 nm、動的光散乱法粒子径は15 nmであった。得られた表面修飾無機微粒子（D1）において、第3金属酸化物粒子（C1）の表面に結合した3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランは、第3金属酸化物粒子（C1）の全金属酸化物に対して4.7質量%であった。

[0131] [2] パターン形成用組成物の調製およびパターンの作製

[実施例1-1]

溶解性の確認にて得られたP-1溶液（5.116g）、架橋剤として80質量%プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）溶液のADPH-12E（新中村化学社製）6.754g、無機微粒子として30.3質量%のD-1溶液6.754g、光ラジカル発生剤として10質量%CPN溶液のOXE-04（BASF社製）0.614g、界面活性剤として10質量%PGME溶液のメガファックR-40（DIC（株）製）0.041g、およびPGME（0.173g）を配合して目視で溶解したことを確認し、固形分40質量%のワニス（以下、SP-1溶液という）。

[0132] (1) 硬化膜の物性の確認

[実施例2-1]

このSP-1溶液を50mm×50mm×0.7mmの無アルカリガラス基板の上に、スピンドーターにて200rpmで5秒間、500rpmで30秒間スピンドートし、ホットプレートを用いて100℃で5分間仮乾燥後、SUSS社製マスクアライナーMA6を用いて、365nmの波長の光にて、150mJ/cm²の露光量を照射した。

UV照射後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下、TMAHと略す）溶液を用いて40秒間現像し、その後30秒間超純水でリンスした。リンス後、ホットプレートを用いて100℃で10分間乾燥させ、硬化膜を得た。

上記で得られた硬化膜について、屈折率、膜厚、b*、400~800nmの透過率、HAZEを測定した。結果を表1に示す。なお、透過率については400~800nmの平均透過率を算出した。

[0133] [表1]

	実施例3-1
屈折率(@550nm)	1.694
膜厚(nm)	6551
b*	1.8
透過率(%)	95.1
HAZE	0.37

[0134] これらの結果より、SP-1溶液から得られた硬化膜は、アルカリ性水溶液洗浄後においても、高い屈折率を維持しつつ、高い透過率且つ低いHAZE値を維持するという優れた効果を有することがわかる。

[0135] (2) パターニング膜の作製

[実施例3-1]

実施例1-1で調製したSP-1溶液を50mm×50mm×0.7mmの無アルカリガラス基板の上に、スピンドーターにて200rpmで5秒間、

500 rpmで30秒間スピコートし、ホットプレートを用いて100°Cで5分間仮乾燥後、SUS社製マスクライナーMA6を用いて、15 μm間隔で配置された直径15 μmの円形の開口部と、開口部以外の残部にあたるスペース（紫外線遮蔽部）を設けたマスクを塗布膜上に設置し、365 nmの波長の光にて、150 mJ/cm²の露光量を照射した。

UV照射後、2.38%のTMAH溶液を用いて40秒間現像し、その後30秒間超純水でリンスした。リンス後、ホットプレートを用いて85°Cで10分間乾燥させ、パターニング膜を得た。

得られたパターニング膜の光学顕微鏡写真および電子顕微鏡写真を図2, 3に示す。

[0136] [実施例3-2]

用いたマスクをライン&スペースと呼ばれる幅10 μmの直線状の開口部と幅10 μmの直線状のスペース（紫外線遮蔽部）を設けたマスクに変更した以外は、実施例3-1と同様にして、パターニング膜を得た。

得られたパターニング膜の光学顕微鏡写真を図4に示す。

[0137] [実施例3-3]

用いたマスクをライン&スペースと呼ばれる幅15 μmの直線状の開口部と幅15 μmの直線状のスペース（紫外線遮蔽部）を設けたマスクに変更した以外は、実施例3-1と同様にして、パターニング膜を得た。

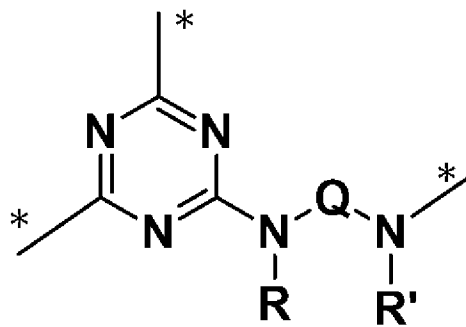
得られたパターニング膜の光学顕微鏡写真を図5に示す。

[0138] これらの結果より、SP-1溶液から得られた硬化膜は、優れたパターニング特性を有しているということがわかる。

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とともに、少なくとも1つのトリアジン環末端を有し、そのトリアジン環末端の少なくとも一部が水酸基置換アリアルアミノ基で封止されているトリアジン環含有重合体と、架橋剤と、アルカリ反応性基を表面に有する無機微粒子と、有機溶媒とを含むことを特徴とするパターン形成用組成物。

[化1]

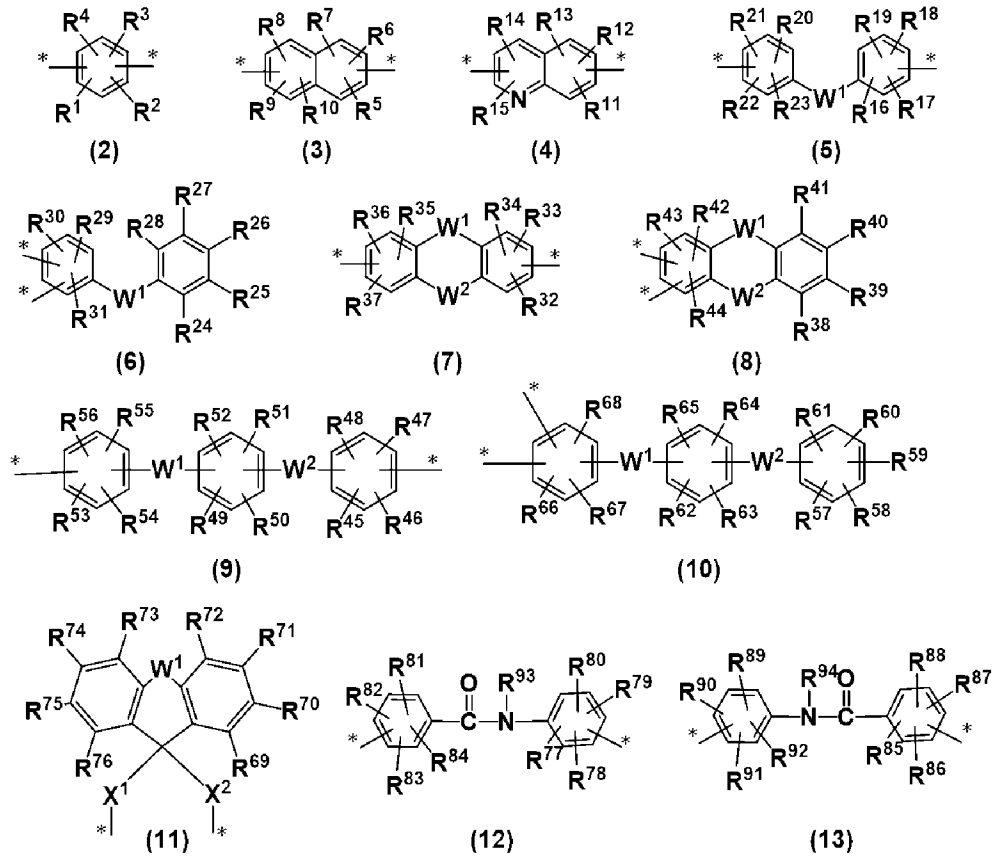


(1)

（式（1）中、RおよびR'は、互いに独立して、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリアル基、またはアラルキル基を表し、Qは、環構造を有する炭素数3～30の2価の基を表す。*は結合手を表す。）

[請求項2] 前記式（1）中のQが、式（2）～（13）及び式（102）～（115）で示される群から選ばれる少なくとも1種を表す、請求項1に記載のパターン形成用組成物。

[化2]



〔式(2)～式(13)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{92}$ は、互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のハロゲン化アルキル基、または炭素数1～10のアルコキシ基を表し、

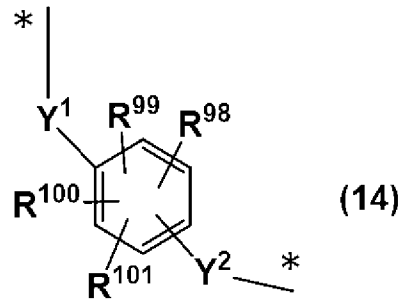
R^{93} および R^{94} は、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表し、

W^1 および W^2 は、互いに独立して、単結合、 $\text{C} \text{R}^{95} \text{R}^{96}$ (R^{95} および R^{96} は、互いに独立して、水素原子、炭素数1～10のアルキル基(ただし、これら是一緒になって環を形成していてもよい。)、または炭素数1～10のハロゲン化アルキル基を表す。)、 $\text{C}=\text{O}$ 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、または $\text{N} \text{R}^{97}$ (R^{97} は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはフェニル基を表す。))を表し、

X^1 および X^2 は、互いに独立して、単結合、炭素数1～10のアル

ルキレン基、または式 (14)

[化3]

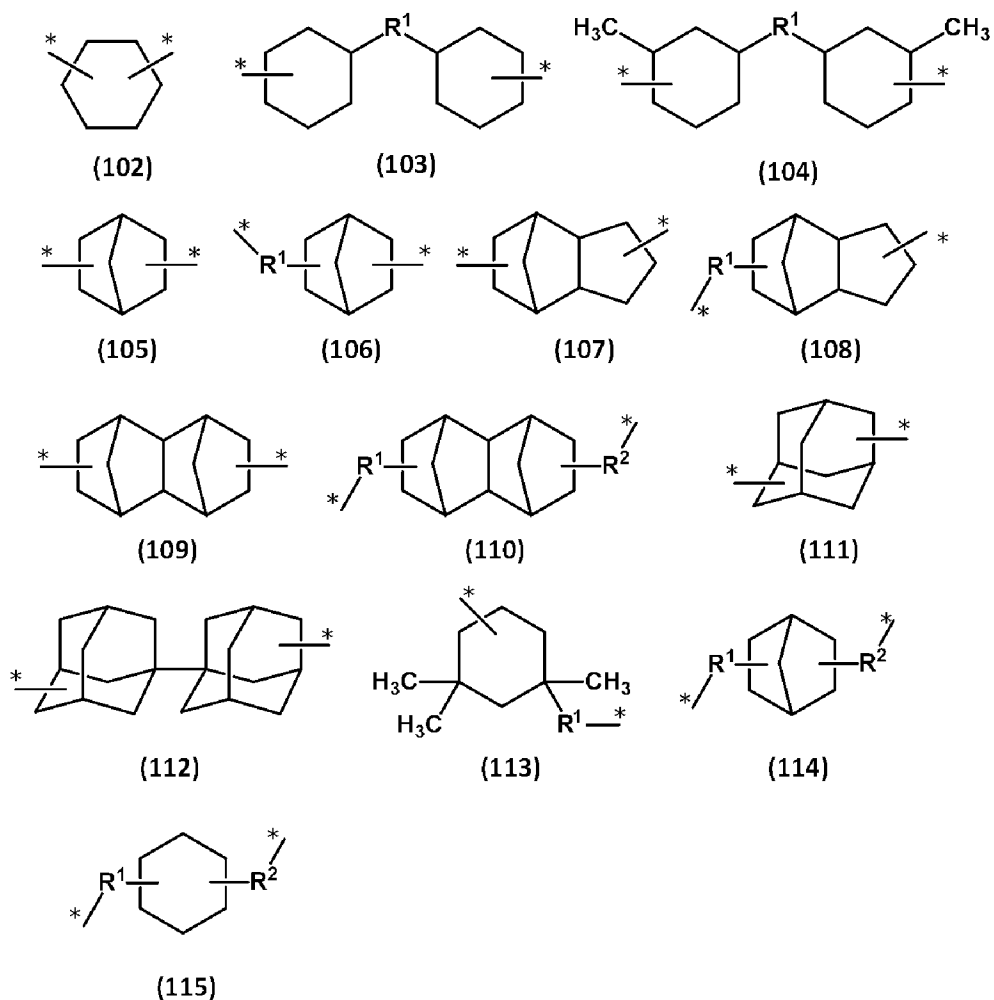


(式 (14) 中、 $R^{98} \sim R^{101}$ は、水素原子、ハロゲン原子、カルボキシ基、スルホ基、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のハロゲン化アルキル基、または炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基を表し、

Y^1 および Y^2 は、互いに独立して、単結合または炭素数 1 ～ 10 のアルキレン基を表す。) で示される基を表す。

*は結合手を表す。]

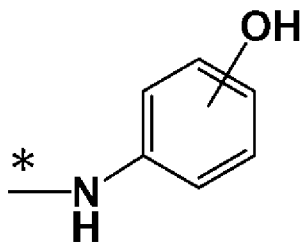
[化4]



(式(102)～式(115)中、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、分岐構造を有していてもよい炭素数1～5のアルキレン基を表す。 $*$ は結合手を表す。)

[請求項3] 前記水酸基置換アリールアミノ基が、式(15)で示される請求項1に記載のパターン形成用組成物。

[化5]



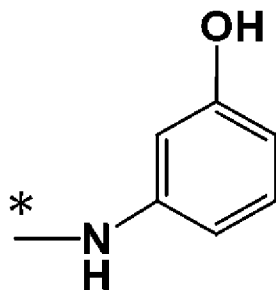
(15)

(式(15)中、*は結合手を表す。)

[請求項4]

前記水酸基置換アリールアミノ基が、式(16)で示される請求項3に記載のパターン形成用組成物。

[化6]



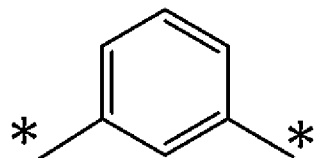
(16)

(式(16)中、*は結合手を表す。)

[請求項5]

前記式(1)中のQが、式(17)で示される請求項1に記載のパターン形成用組成物。

[化7]



(17)

(式(17)中、*は結合手を表す。)

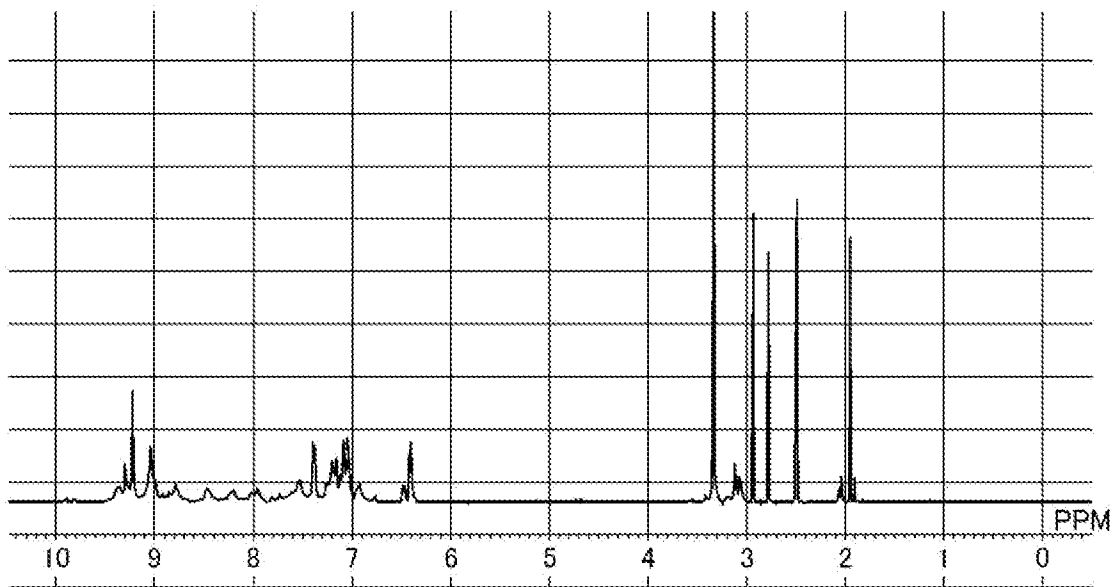
[請求項6]

前記架橋剤が、多官能(メタ)アクリル化合物である請求項1に記

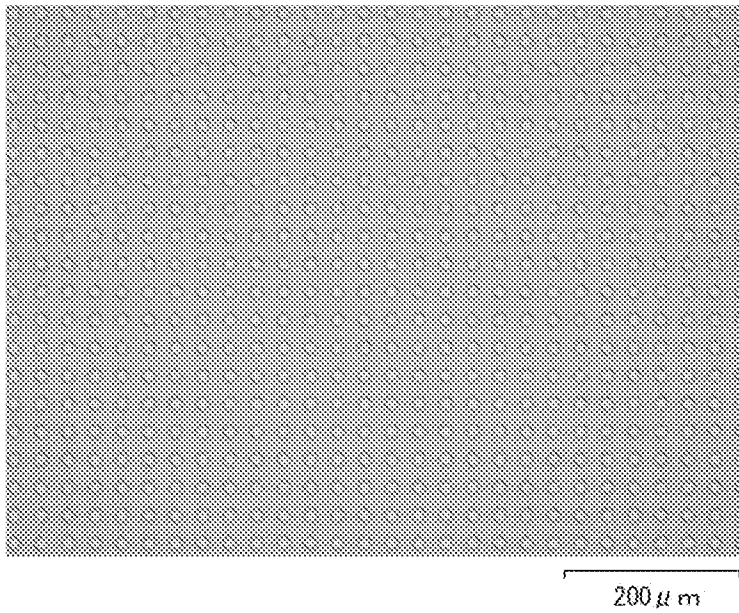
載のパターン形成用組成物。

- [請求項7] 前記無機微粒子が、金属酸化物、金属硫黄物または金属窒化物を含む請求項1に記載のパターン形成用組成物。
- [請求項8] 前記アルカリ反応性基が、酸無水物基またはエポキシ基である請求項1に記載のパターン形成用組成物。
- [請求項9] 有機エレクトロルミネッセンス素子の光取り出し層用である請求項1に記載のパターン形成用組成物。
- [請求項10] 請求項1～9のいずれかに記載のパターン形成用組成物から作製された硬化物。
- [請求項11] 基材と、前記基材上に形成された請求項10に記載の硬化物とを備える電子デバイス。
- [請求項12] 有機エレクトロルミネッセンスである請求項11に記載の電子デバイス。
- [請求項13] 基材と、前記基材上に形成された請求項10に記載の硬化物とを備える光学部材。
- [請求項14] 請求項1～9のいずれかに記載のパターン形成用組成物を基材に塗布し、有機溶媒を蒸発させ、パターンが形成されたマスクを介して光照射した後、現像し、さらに焼成することを特徴とするパターンの作製方法。

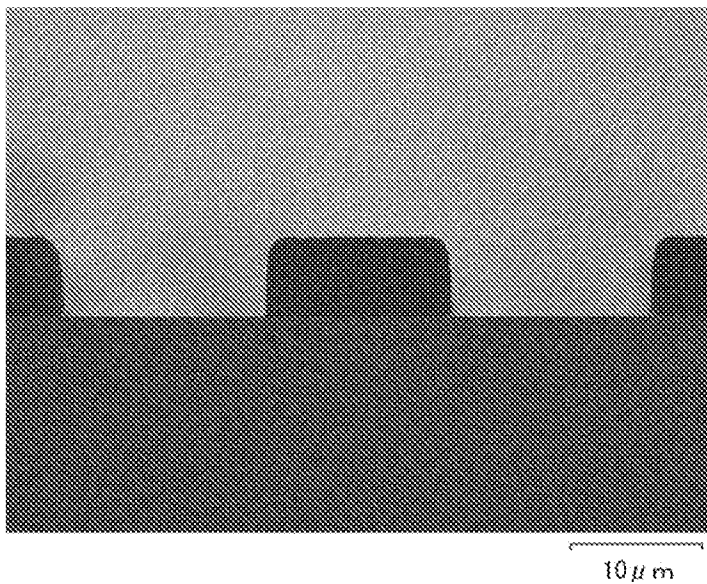
[図1]



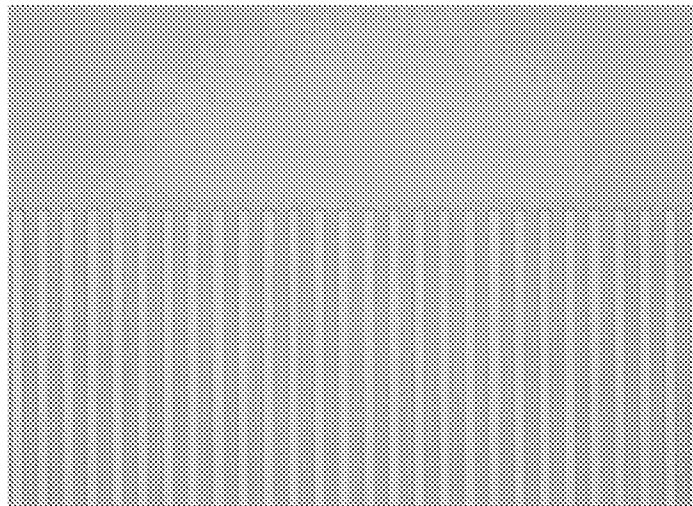
[図2]



[図3]

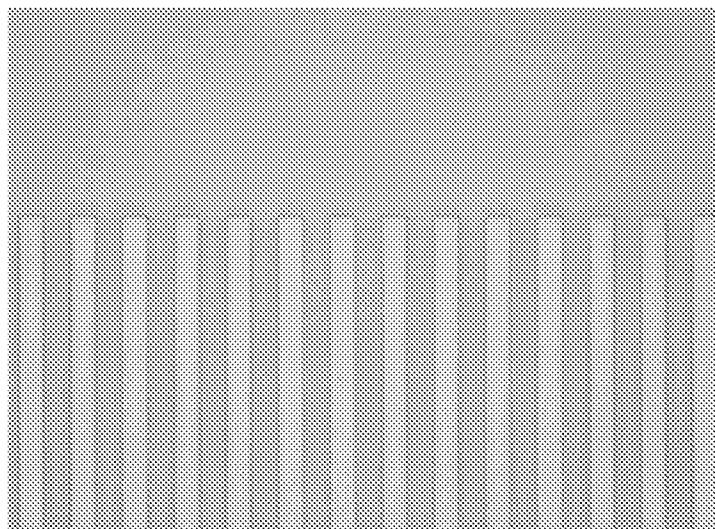


[図4]



200 μ m

[図5]



200 μ m

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/018430

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 79/04</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/06</i> (2006.01)i; <i>C08K 3/10</i> (2018.01)i; <i>H01L 51/50</i> (2006.01)i; <i>H05B 33/02</i> (2006.01)i; <i>H05B 33/10</i> (2006.01)i		
FI: C08L79/04 Z; C08G73/06; H05B33/14 B; H05B33/02; H05B33/10; C08K3/10		
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) C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08G73/00-73/26; H01L51/50; H05B33/02; H05B33/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2019/093203 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 16 May 2019 (2019-05-16) entire text	1-14
A	JP 2014-162829 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 08 September 2014 (2014-09-08) entire text	1-14
A	JP 2013-245206 A (IWATE UNIV.) 09 December 2013 (2013-12-09) entire text	1-14
A	WO 2013/094663 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 June 2013 (2013-06-27) entire text	1-14
A	WO 2017/138547 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 17 August 2017 (2017-08-17) entire text	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 04 July 2022		Date of mailing of the international search report 19 July 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/018430

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2013/168788 A1 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 14 November 2013 (2013-11-14) entire text	1-14
P, A	WO 2021/117692 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 17 June 2021 (2021-06-17) entire text	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/018430

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2019/093203	A1	16 May 2019	US	2021/0179779	A1
					entire text	
				CN	111315800	A
				KR	10-2020-0070402	A
				TW	201930399	A
JP	2014-162829	A	08 September 2014	(Family: none)		
JP	2013-245206	A	09 December 2013	(Family: none)		
WO	2013/094663	A1	27 June 2013	US	2014/0371367	A1
					entire text	
				KR	10-2014-0107461	A
				TW	201341426	A
WO	2017/138547	A1	17 August 2017	US	2019/0169371	A1
					entire text	
				KR	10-2018-0104323	A
				CN	109071807	A
				TW	201734061	A
WO	2013/168788	A1	14 November 2013	US	2015/0115247	A1
					entire text	
				EP	2848967	A1
				CN	104272145	A
				KR	10-2015-0013266	A
				TW	201412874	A
WO	2021/117692	A1	17 June 2021	(Family: none)		

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 79/04(2006.01)i; C08G 73/06(2006.01)i; C08K 3/10(2018.01)i; H01L 51/50(2006.01)i; H05B 33/02(2006.01)i; H05B 33/10(2006.01)i FI: C08L79/04 Z; C08G73/06; H05B33/14 B; H05B33/02; H05B33/10; C08K3/10</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08; C08G73/00-73/26; H01L51/50; H05B33/02; H05B33/10</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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） CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2019/093203 A1（日産化学株式会社）16.05.2019（2019 - 05 - 16） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-162829 A（出光興産株式会社）08.09.2014（2014 - 09 - 08） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-245206 A（国立大学法人岩手大学）09.12.2013（2013 - 12 - 09） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/094663 A1（日産化学工業株式会社）27.06.2013（2013 - 06 - 27） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2017/138547 A1（日産化学工業株式会社）17.08.2017（2017 - 08 - 17） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013/168788 A1（日産化学工業株式会社）14.11.2013（2013 - 11 - 14） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2021/117692 A1（日産化学株式会社）17.06.2021（2021 - 06 - 17） 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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</p>			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 2019/093203 A1（日産化学株式会社）16.05.2019（2019 - 05 - 16） 全文	1-14	A	JP 2014-162829 A（出光興産株式会社）08.09.2014（2014 - 09 - 08） 全文	1-14	A	JP 2013-245206 A（国立大学法人岩手大学）09.12.2013（2013 - 12 - 09） 全文	1-14	A	WO 2013/094663 A1（日産化学工業株式会社）27.06.2013（2013 - 06 - 27） 全文	1-14	A	WO 2017/138547 A1（日産化学工業株式会社）17.08.2017（2017 - 08 - 17） 全文	1-14	A	WO 2013/168788 A1（日産化学工業株式会社）14.11.2013（2013 - 11 - 14） 全文	1-14	P, A	WO 2021/117692 A1（日産化学株式会社）17.06.2021（2021 - 06 - 17） 全文	1-14
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 2019/093203 A1（日産化学株式会社）16.05.2019（2019 - 05 - 16） 全文	1-14																								
A	JP 2014-162829 A（出光興産株式会社）08.09.2014（2014 - 09 - 08） 全文	1-14																								
A	JP 2013-245206 A（国立大学法人岩手大学）09.12.2013（2013 - 12 - 09） 全文	1-14																								
A	WO 2013/094663 A1（日産化学工業株式会社）27.06.2013（2013 - 06 - 27） 全文	1-14																								
A	WO 2017/138547 A1（日産化学工業株式会社）17.08.2017（2017 - 08 - 17） 全文	1-14																								
A	WO 2013/168788 A1（日産化学工業株式会社）14.11.2013（2013 - 11 - 14） 全文	1-14																								
P, A	WO 2021/117692 A1（日産化学株式会社）17.06.2021（2021 - 06 - 17） 全文	1-14																								
<p>国際調査を完了した日</p> <p>04.07.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>19.07.2022</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>藤井 明子 4J 5813</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																									

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/018430

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2019/093203	A1	16.05.2019	US	2021/0179779	A1	
				全文			
				CN	111315800	A	
				KR	10-2020-0070402	A	
				TW	201930399	A	
JP	2014-162829	A	08.09.2014	(ファミリーなし)			
JP	2013-245206	A	09.12.2013	(ファミリーなし)			
WO	2013/094663	A1	27.06.2013	US	2014/0371367	A1	
				全文			
				KR	10-2014-0107461	A	
				TW	201341426	A	
WO	2017/138547	A1	17.08.2017	US	2019/0169371	A1	
				全文			
				KR	10-2018-0104323	A	
				CN	109071807	A	
				TW	201734061	A	
WO	2013/168788	A1	14.11.2013	US	2015/0115247	A1	
				全文			
				EP	2848967	A1	
				CN	104272145	A	
				KR	10-2015-0013266	A	
				TW	201412874	A	
WO	2021/117692	A1	17.06.2021	(ファミリーなし)			