

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5214467号
(P5214467)

(45) 発行日 平成25年6月19日 (2013. 6. 19)

(24) 登録日 平成25年3月8日 (2013. 3. 8)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 G 18/81 (2006. 01)

C O 8 G 18/81

C O 8 F 290/06 (2006. 01)

C O 8 F 290/06

B 4 1 N 1/12 (2006. 01)

B 4 1 N 1/12

H O 1 L 51/42 (2006. 01)

H O 1 L 31/04

D

H O 1 L 31/0248 (2006. 01)

H O 1 L 31/08

F

請求項の数 26 (全 109 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-551087 (P2008-551087)
 (86) (22) 出願日 平成19年12月21日 (2007. 12. 21)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2007/074709
 (87) 国際公開番号 W02008/078699
 (87) 国際公開日 平成20年7月3日 (2008. 7. 3)
 審査請求日 平成22年5月14日 (2010. 5. 14)
 (31) 優先権主張番号 特願2006-350348 (P2006-350348)
 (32) 優先日 平成18年12月26日 (2006. 12. 26)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-54844 (P2007-54844)
 (32) 優先日 平成19年3月5日 (2007. 3. 5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2007-129382 (P2007-129382)
 (32) 優先日 平成19年5月15日 (2007. 5. 15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番
 地
 (74) 代理人 100079108
 弁理士 稲葉 良幸
 (74) 代理人 100109346
 弁理士 大貫 敏史
 (74) 代理人 100117189
 弁理士 江口 昭彦
 (74) 代理人 100134120
 弁理士 内藤 和彦
 (72) 発明者 清水 克也
 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 印刷版用樹脂組成物

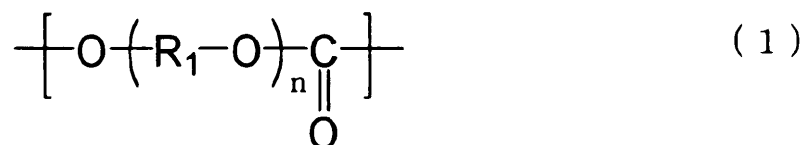
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記式 (1) 及び／又は式 (2) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、

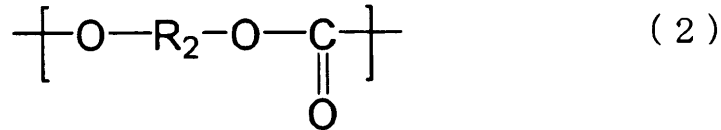
前記重合しているポリカーボネートジオールの残存する末端水酸基と、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートと、がウレタン結合により結合しているポリマー。

【化 1】



(式中、R₁は、炭素数2～50の直鎖又は分岐した炭化水素基を表し、nは、2～50の整数を表す。)

【化 2】



(式中、 R_2 は、炭素数10～50の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。)

【請求項 2】

前記ポリカーボネートジオールの数平均分子量が300～50,000である、請求項1に記載のポリマー。

【請求項 3】

前記ポリイソシアナート化合物がジイソシアナート化合物である、請求項1又は2に記載のポリマー。

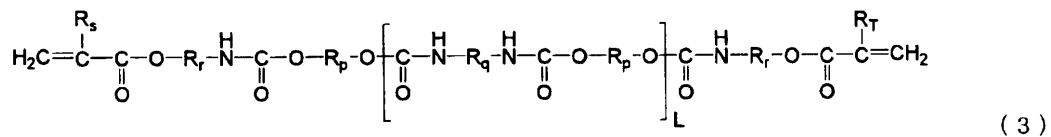
【請求項 4】

前記ポリイソシアナート化合物が芳香族ジイソシアナートである、請求項1～3のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 5】

下記式(3)で表される、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリマー。

【化 3】



(式中、 R_p は、各々独立して、前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールから両末端水酸基を除いた残基を表し、 R_q は、ジイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた残基を表し、 R_r は、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートのアシル部分を表し、 R_s 、 R_t は、各々独立して、メチル基又は水素原子を表し、 L は、1以上の整数を表す。)

【請求項 6】

前記ポリカーボネートジオールが、前記式(1)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールである、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 7】

前記ポリカーボネートジオールが、前記式(2)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールである、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリマー。

【請求項 8】

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、イソシアネートアルキルアクリレート及び／又はイソシアネートアルキルメタクリレートと、を反応させる、請求項1～7のいずれか一項に記載のポリマーの製造方法。

【請求項 9】

下記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、前記重合しているポリカーボネートジオールの残存する末端水酸基と、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートと、がウレタン結合により結合しているポリマー(a)、又は当該ポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、前記重合しているポリイソシアナート化合物の残存するイソシアナート基と、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレー

10

20

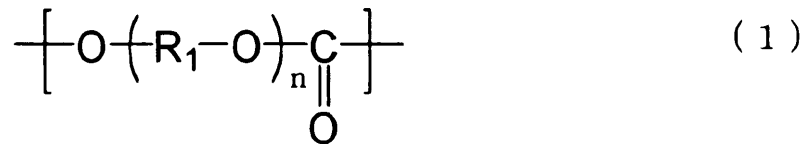
30

40

50

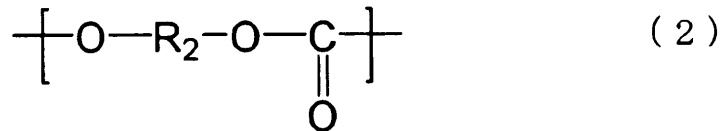
トと、がウレタン結合により結合しているポリマー（a）を含む印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

【化 4】



（式中、 R_1 は、炭素数 2 ～ 50 の直鎖又は分岐した炭化水素基を表し、 n は、2 ～ 50 の整数を表す。）

【化 5】



（式中、 R_2 は、炭素数 10 ～ 50 の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。）

【請求項 10】

前記ポリマー（a）の数平均分子量が 1,000 ～ 100,000 である、請求項 9 に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

【請求項 11】

重合性不飽和基を有し、数平均分子量が 5,000 未満である有機化合物（b）をさらに含む、請求項 9 又は 10 に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

【請求項 12】

無機系微粒子（c）をさらに含む、請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

【請求項 13】

光重合開始剤（d）をさらに含む、請求項 9 ～ 12 のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

【請求項 14】

前記ポリイソシアナート化合物が芳香族ジイソシアナートである、請求項 9 ～ 13 のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

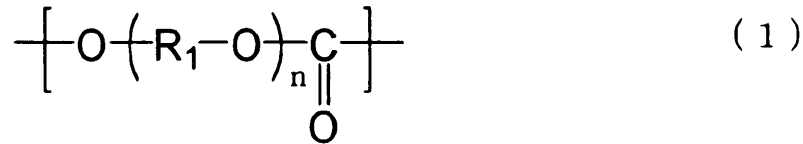
【請求項 15】

レーザー彫刻用印刷原版製造用である、請求項 9 ～ 14 のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

【請求項 16】

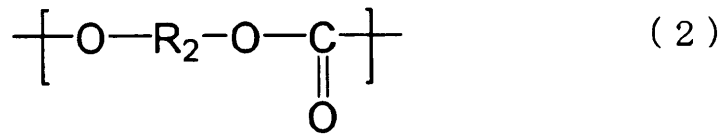
下記式（1）及び／又は式（2）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、前記重合しているポリカーボネートジオールの残存する末端水酸基と、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートと、がウレタン結合により結合しているポリマー（a）、又は当該ポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、前記重合しているポリイソシアナート化合物の残存するイソシアナート基と、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートと、がウレタン結合により結合しているポリマー（a）を含む印刷版又は印刷原版。

【化 6】



(式中、 R_1 は、炭素数 2 ～ 50 の直鎖又は分岐した炭化水素基を表し、 n は、2 ～ 50 の整数を表す。)

【化 7】



(式中、 R_2 は、炭素数 10 ～ 50 の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。)

【請求項 17】

請求項 9 ～ 15 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて製造される印刷版又は印刷原版。

【請求項 18】

請求項 9 ～ 15 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形する工程と、

該成形した感光性樹脂組成物を光又は電子線の照射により架橋硬化せしめる工程と、
を含む方法によって製造される印刷版又は印刷原版。

【請求項 19】

レーザー彫刻用である、請求項 16 ～ 18 のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版。

【請求項 20】

フレキシソ印刷版又はフレキシソ印刷原版である、請求項 16 ～ 19 のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版。

【請求項 21】

印刷版上の導電性インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記導電性インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記導電性インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記導電性インクを固定化することによって導電性層を製造する方法であって、

前記印刷版が、請求項 16 ～ 20 のいずれか一項に記載の印刷版である、導電性層の製造方法。

【請求項 22】

印刷版上の有機発光インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記有機発光インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記有機発光インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記有機発光インクを固定化することによって有機発光層を製造する方法であって、

前記印刷版が、請求項 16 ～ 20 のいずれか一項に記載の印刷版である、有機発光層の製造方法。

【請求項 23】

印刷版上の液晶配向膜液を被印刷基板上に転写し、転写された前記液晶配向膜液中の溶剤を乾燥除去して前記被印刷基板上に前記液晶配向膜液を固定化することによって液晶配向膜を製造する方法であって、

前記印刷版が、請求項 16 ～ 20 のいずれか一項に記載の印刷版である、液晶配向膜の製造方法。

【請求項 24】

印刷版上のブラックマトリックス用被膜組成物を被印刷基板上に転写し、転写された前

10

20

30

40

50

記ブラックマトリックス用被膜組成物中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記ブラックマトリックス用被膜組成物に光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記ブラックマトリックス用被膜組成物を固定化することによってブラックマトリックスを製造する方法であって、

前記印刷版が、請求項 1 6 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の印刷版である、ブラックマトリックスの製造方法。

【請求項 2 5】

印刷版上の着色層用インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記着色層用インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記着色層用インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記着色層用インクを固定化することによってカラーフィルター用着色層を製造する方法であって、

10

前記印刷版が、請求項 1 6 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の印刷版である、カラーフィルター用着色層の製造方法。

【請求項 2 6】

印刷版上の有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記有機薄膜太陽電池用光電変換層用インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを固定化することによって有機薄膜太陽電池用光電変換層を製造する方法であって、

前記印刷版が、請求項 1 6 ～ 2 0 のいずれか一項に記載の印刷版である、有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、耐溶剤性に優れる新規なポリマー、並びに、耐溶剤性に優れ、印刷版又は印刷原版を製造するのに特に適したポリカーボネートジオール、それから製造される印刷版又は印刷原版製造用に特に適したポリマー、このポリマーを含む感光性樹脂組成物及び印刷原版又は印刷版に関する。

特に、フレキシ印刷用などのインクに含有される各種溶剤に対し卓越した耐久性を有し、印刷精度や印刷耐久性を大幅に向上させることに資するポリカーボネートジオール、それから製造されるポリマー、このポリマーを含む感光性樹脂組成物及び印刷原版又は印刷版に関する。

30

また、本発明は、耐溶剤性に優れる本発明の印刷版を用い、導電性層、有機発光層、液晶配向膜、ブラックマトリックス、カラーフィルター用着色層、有機薄膜太陽電池用光電変換層、薄膜半導体パターン層、電子写真感光体の感光層、光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層、光スイッチング素子のポリシラン薄膜、バンク並びに照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

40

近年、印刷分野では、樹脂製の印刷版がよく用いられている。特に、柔軟な印刷版を用いることを特徴とし、各種印刷方式の中でその比重を高めつつあるフレキシ印刷では、専ら樹脂製の印刷版が用いられている。

印刷用のインクには、用途に応じて様々な有機溶剤が用いられるが、印刷版が樹脂製の場合、有機溶剤に対する耐久性が往々にして不足し、印刷精度が不足したり、印刷版自身の耐久性が不足するなどの問題が生じる。そのため、樹脂製の印刷版や印刷原版には各種溶剤に対する優れた耐溶剤性が望まれる。

【0 0 0 3】

ところで、ポリカーボネートジオールから製造されたポリマーが印刷原版製造用感光性樹脂組成物に応用可能であることは既に知られている。例えば、特許文献 1 には、ポリカ

50

ーボネートジオールより製造された樹脂と無機系微粒子よりなるレーザー彫刻可能な印刷原版用感光性樹脂組成物及び印刷原版が開示されている。

特許文献2には、本願の式(2)において R_2 が炭素数2～14の炭化水素基である場合に相当する繰り返し単位を含むポリカーボネートジオールが開示されている。

特許文献3には、炭素数3～20のエーテル構造を有するポリカーボネートが開示されている。

特許文献4には、ポリオキシテトラメチレングリコール単位を構成成分とするポリエーテルポリカーボネートジオールが開示されている。

特許文献5には、脂肪族ジオール及び／又は炭素数3～200のポリエーテルジオールからなるポリカーボネートが開示されている。

特許文献6には、平版印刷版用原版の感光層として、ポリカーボネートジオールからなるポリマーを用いる技術が開示されている。

特許文献7には、印刷版用の水溶性感光性樹脂組成物にオキシエチレン基を繰り返し単位として含有するウレタン化ポリカーボネートを用いる技術が開示されている。

【0004】

[導電性層の製造方法について]

高周波識別(RFID)タグは、在庫品を追跡したり、商品の有効性を確認するのに使用され、またその他の製品を追跡及び認証する目的のために使用される。該RFIDタグには、無線でデータを送受信するためにアンテナが必要になる。このアンテナは埋め込み巻き線を埋め込む方法、導電性インクを用いた印刷法、導電性薄膜をエッチングする方法、メッキ方式などの手法により形成されている。

印刷法によるRFIDタグはその対応品よりも製造するのに費用がかからない。さらに、見た目に美しい態様を与えることができる。このことは、小売商品の追跡に使用するための印刷インクアンテナを使用することを考慮するときに特に重要である。なぜならば、一般の小売商品追跡装置は、印刷インクアンテナを使用することによって製造されたより装飾的なタグとは対照的に、大形の目障りなタグを使用しているからである。

【0005】

特許文献8にはスクリーン法を用いたRFIDタグの製造方法についての記載がある。

また、電磁波シールド用途においても、例えば、特許文献9には銀粒子を含有させた導電性インクを用いて、透明基材上にグラビア印刷法又はグラビアオフセット印刷法で、電磁波シールドパターンを印刷して、電磁波シールド部材を形成したものなどがある。

【0006】

[有機発光層の製造方法について]

有機エレクトロルミネッセンス(Electro Luminescence、以下、「有機EL」と略記する。)素子は、二つの対向する電極の間に有機発光材料からなる有機発光層を形成し、有機発光層に電流を流すことで発光させるものであるが、効率よく発光させるには発光層の膜厚が重要であり、100nm程度の薄膜にする必要がある。さらに、これをディスプレイ化するには高詳細にパターニングする必要がある。

有機発光材料には、低分子材料と高分子材料があり、一般に低分子材料は抵抗加熱蒸着法などにより薄膜形成し、この時に微細パターンのマスクを用いてパターニングするが、この方法では基板が大型化すればするほどパターニング精度が出にくいという問題がある。

そこで、最近では、有機発光材料に高分子材料を用い、有機発光材料を溶剤に溶かして塗工液にし、これをウェットコーティング法で薄膜形成する方法が試みられるようになってきている。薄膜形成するためのウェットコーティング法としては、スピコート法、バーコート法、突出コート法、ディップコート法などがあるが、高精細にパターニングしたり、RGB3色に塗り分けしたりするためには、これらのウェットコーティング法では難しく、塗り分け、パターニングを得意とする印刷法による薄膜形成が最も有効であると考えられる。

しかし、グラビア印刷法のように金属製の印刷版などの硬い版を用いる方法は、有機E

10

20

30

40

50

Lディスプレイの基板であるガラス基板や樹脂基板へのダメージが大きく不向きであり、弾性を有するゴムブランケットを用いるオフセット印刷法や、同じく弾性を有するゴム版や感光性樹脂版を用いる凸版印刷法（フレキソ印刷法）が好適である。実際にこれらの印刷法による試みとして、特許文献10にはオフセット印刷による方法が、特許文献11には凸版印刷による方法などが提唱されている。

一方、高分子有機発光材料は、水、アルコール系の溶剤に対する溶解性が悪く、塗工液化するには、有機溶剤を用いて溶解、分散させる必要があり、中でも、トルエンやキシレンなどの芳香族有機溶剤が好適である。そのため、有機発光材料のインク（以下、「有機発光インク」と記す。）には、芳香族有機溶剤含有インクがよく用いられる。

ところが、オフセット印刷に用いるゴムブランケットは、トルエンやキシレンなどの芳香族有機溶剤によって膨潤や変形を起こしやすいという問題がある。オフセット印刷は、パターンが形成されている版に塗工液を付け、その塗工液を、弾性を持つブランケットに転移させ、さらにブランケットから印刷基材に塗工液を転写することで印刷する方式であるが、塗工液の転移を仲介するブランケットは弾性をもつことが要求され、一般にゴム製のものが使用される。使用されるゴムの種類は、オレフィン系のゴムからシリコン系のゴムまで多様であるが、いずれのゴムもトルエン、キシレンといった芳香族系有機溶剤に対して膨潤や変形が起こりやすい。フレキソ印刷に用いられるゴムや感光性樹脂などの版も、概して、有機溶剤に対する耐久性が乏しいという問題があった。

【0007】

特許文献12には、凸版印刷法において、水現像タイプの感光性樹脂凸版を用いると、ポリアミド系の感光性樹脂が親水性樹脂を多く含む材料からなるため、有機溶剤に対する耐性が高く、有機発光インクを用いても質量変化や変形の少ない版が得られることが記載されている。

近年、感光性樹脂表面にブラックレイヤーという薄い光吸収層を設け、これにレーザー光を照射し感光性樹脂版に直接マスク画像を形成後、そのマスクを通して光を照射し架橋反応を起こさせた後、光の非照射部分の非架橋部分を現像液で洗い落とす、いわゆるフレキソCTP（Computer to Plate）という技術が開発され、印刷製版の効率改善効果から、採用が進みつつある。

また、現像不要の方法として、直接レーザーで印刷原版を彫刻する方法が挙げられる。この方法で凸版印刷版やスタンプを作製することは既に行われており、それに用いられている材料も知られている。その一例として、特許文献13には、円筒形支持体上に、加熱溶融させた感光性樹脂を、押し出し成形装置を用いて押し出し、その後カレンダー装置により形成する方法が記載されている。

【0008】

[液晶配向膜の製造方法について]

液晶材料をデバイスとして利用するためには、一般には、液晶を一定の配列に並べてやる（配向）必要があるが、この分子配向は、電場、磁場、せん断力あるいは界面などの外場の影響により変化する。そして、これに伴う光学的性質の変化を利用することにより、各種エレクトロニクス分野で利用されている。

液晶の配向制御は、一般に、液晶が接する基板表面に配向膜を形成することによりなされる。配向膜は、液晶を基板に対し、垂直に又は垂直方向からわずかに傾斜した方向に配向させる垂直配向膜と、液晶を基板に対し水平に又は水平方向からわずかに傾斜した方向に配向させる水平配向膜とに大別され、表示方式によって使い分けられる。この内、従来広く用いられているツイステッドネマティック（TN）モードやスーパーツイステッドネマティック（STN）モードに用いられる水平配向膜は、工業的見地から特に重要である。水平配向膜としては、ラビング処理を施したポリイミド膜が配向の均一性や信頼性の点で優れており、広く用いられている。

液晶配向膜を印刷する方法としては、基板としてガラス基板を用いることが多いため、グラビア印刷法などのように金属製の印刷版などの硬い版を用いる方法は不向きであり、弾性を有するゴム版や感光性樹脂版を用いる凸版印刷法（フレキソ印刷法）が適正である

10

20

30

40

50

ため、一般的に用いられている。

【0009】

実際にこれらのオフセット印刷法が、例えば、特許文献14及び15に記載されている。また、特許文献16においては、液晶表示装置の大型化に伴う市場の要求に対応して、比較的寸法の大きい樹脂凸版の製造方法に関する記述が見られる。

一般に用いられている凸版印刷、あるいはオフセット印刷に用いる版は、以下のごとき方法で作製されている。即ち、基材に塗布された感光性樹脂の表面に、ネガフィルムを置いて、ネガフィルム側より紫外線などの光線を照射する方法で作製されている。この方法により、光線がネガフィルムを通過した箇所においては感光性樹脂が硬化し、一方、ネガフィルムで光線が遮断された箇所においては、感光性樹脂が未硬化となる。従って、光線を照射した後、現像して、未硬化の感光性樹脂を洗い流せば、硬化した感光性樹脂の箇所が凸部となった樹脂凸版が得られる。

10

近年、感光性樹脂表面にブラックレイヤーという薄い光吸収層を設け、これにレーザー光を照射し感光性樹脂板に直接マスク画像を形成後、そのマスクを通して光を照射し架橋反応を起こさせた後、光の非照射部分の非架橋部分を現像液で洗い落とす、いわゆるフレキシコTP (Computer to Plate) という技術が開発され、印刷製版の効率改善効果から、採用が進みつつある。

【0010】

[ブラックマトリックスの製造方法について]

液晶表示用カラーフィルターのブラックマトリックスとしては、遮光材、樹脂ならびに溶剤からなる樹脂ブラックマトリックスが用いられている。樹脂と遮光材からなる組成物を適当な溶剤に分散して塗料を作製し、該塗料を液晶基板に塗布しパターンニングすることによって樹脂ブラックマトリックスが形成される。

20

【0011】

特許文献17では、遮光材と樹脂に加えて、補色顔料として青色、紫色などの顔料を加えた樹脂ブラックマトリックスが開示されている。

特許文献18には、黒色有機顔料及び／又は赤、青、緑、紫、黄、シアニン、マゼンタから選ばれる少なくとも2種類以上の有機顔料を混合し、擬似黒色化した混合有機顔料からなる有機顔料系と、カーボンブラック、酸化クロム、酸化鉄、チタンブラック、アニリンブラックから選ばれる少なくとも1種類以上の遮光材と感光性樹脂とからなる樹脂ブラックマトリックスが提案されている。

30

また、特許文献19には、光重合性化合物、光重合開始剤、アルカリ可溶性樹脂、樹脂で被覆されたカーボンブラック及び金属酸化物を含む少なくとも2種類の混合物であることを特徴とする黒色顔料を含むブラックマトリックス形成材料が提案されている。

さらに、特許文献20には、チタン酸窒化物と樹脂からなる樹脂ブラックマトリックスが記載されている。

またさらに、特許文献21には、絶縁性膜で表面が被覆されたチタン酸窒化物粒子と樹脂からなる樹脂ブラックマトリックスが開示されている。

さらにまた、特許文献22には、樹脂としてポリイミド樹脂あるいはアクリル樹脂、遮光材としてカーボンブラックとチタン酸窒化物からなる樹脂ブラックマトリックスについての記述がある。

40

【0012】

[カラーフィルター用着色層の製造方法について]

近年、カラーフィルター撮像素子やカラー画像表示装置などの入出力素子の高精彩化、軽量化、低コスト化などの要求が高まる一方であり、これに伴いこれらの装置に必要な様々な要素技術の開発が進んでいる。特に、画像表示装置は根本的な方式の変更が進行しつつあり、従来の主流であったCTRの替わりに軽量で場所を取らずに携帯にも適した液晶ディスプレイが急速に普及してきた。

液晶ディスプレイは、非常に使いやすいものになって来てはいるが、大面積のディスプレイではまだ価格が十分に低いとは言えず、様々な方法で低コスト化の試みが続けられて

50

いる。このような方法の例としては、個々の画素にT F Tを持つアクティブ・マトリックス方式の液晶から、液晶自体がスイッチング特性を持つ強誘電性液晶への改良や、単純マトリックス方式であるS T N液晶の改良などがある。

液晶ディスプレイのコストの中で大きな割合を占めるものの一つはカラー画像表示のために不可欠なカラーフィルターである。このカラーフィルターは、一般的には、全画面を多数の微細な画素に分割し、その1画素の中をさらに3分割し、そこに、それぞれ、赤(R)、緑(G)、青(B)を透過する微細(100 μ m程度又はそれ以下)な光学フィルター素子を形成したものである。それぞれの微細なフィルター素子の間を不透明な格子状のマスク(ブラックマトリックス)で覆うことにより、黒をより黒く出したり、隣の色との混色を防止して色再現性を向上させる方法が普及している。このようにカラーフィルターの構造はかなり複雑でかつ微細であるため高精度に、低コストで製造することには大きな課題が伴ってきた。

10

従来、カラーフィルターの製造方法としては、基板上にゼラチン、カゼイン、グリユーあるいはポリビニルアルコールなどの親水性高分子物質からなる媒染層を設け、その媒染層を色素で染色して着色層を形成する工程を、赤、緑、青の3色繰り返す、いわゆる染色法が知られていた。この方法では、使用可能な染料が多く、フィルターとして要求される分光特性への対応が比較的容易であるが、媒染層の染色工程に、染料を溶解させた染色浴中に媒染層を浸漬するというコントロールの難しい湿式工程を採用している。また、この方法では、各色ごとに防染用の中間層を設けること、媒染層や防染用のパターンニングに各色ごとにフォトリソ工程を用いるといった複雑な工程を有するため、タクトタイムが長く、歩留まりも悪いといった欠点を有している。また、上記染色に用いる染料の耐熱性、耐光性が低いためカラーフィルターの耐久性に問題があった。

20

【0013】

一方、特許文献23～26などに開示された方法によれば、感光性樹脂に顔料などの着色材を混合した着色樹脂膜をカラーフィルター層に用いる、いわゆる顔料分散法では、着色樹脂が初めから顔料などの着色材を含むのでカラーフィルター層形成後の染色という工程は不要であり、従って防染用の中間層の形成も不要なため、上記染色法により工程が単純になる。

また、印刷法は微細な画素を平板オフセット印刷やスクリーン印刷などの高精度印刷技術により形成しようとするものである。例えば特許文献27などには、画素部が設けられる位置に多数の開口部を形成した遮光膜と、画素部の複数の異なる色の数と同一数の複数の着色層とを有し、該各々の着色層は可視光透明材料で形成され、かつ遮光膜の開口部に相当する部分に同一の色で着色された着色部を有し、該各々の着色層はその着色層の異なる色で着色された各々の着色部が互いに重なることが無いように積層され、該各々の着色部は遮光膜の開口部を通して複数の異なる色が配列した画素部を形成していることを特徴とするカラーフィルターが提案されている。

30

さらに、特許文献28には、予め形成されたブラックマトリックスの開口部に、ポリイミド前駆体に耐熱性顔料を添加して作製した着色ペーストを塗布して、パターン形成した後、加熱によりポリイミド前駆体を硬化し、赤(R)、緑(R)、青(B)各色の着色層を形成する方法が提案されている。

40

【0014】

[有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造方法について]

薄膜太陽電池としては、Si, GaAs, CuInGaSe薄膜などを用いた無機薄膜太陽電池が開発されてきた。しかしながら、それらの製造においては高価な半導体製造設備を必要とするために製造コストが高くなり、トータルコストでは一般の電気代と同等以下程度の発電コストを実現することが困難であるという問題があった。

そこで、前記問題を解決するために、近年、高価な半導体製造設備を必要とせずに低い製造コストを実現することができる有機薄膜太陽電池の開発が積極的に進められている。

このような有機薄膜太陽電池の一般的な構造については、非特許文献1及び2に開示されている。

50

有機薄膜太陽電池は、有機薄膜を電子供与性及び電子受容性の機能を有する光電変換層として、2つの異種電極間に配置してなる太陽電池である。有機薄膜太陽電池は、Si, GaAs, CuInGaSe 薄膜などを用いた無機薄膜太陽電池に比べ製造工程が簡素であり、かつ低コストで大面積化に対応可能であると考えられている。

【0015】

特許文献29には、簡単な構成で高い光電変換効率を有する光電変換素子について開示されている。ここで光電変換層の製造方法として用いられているのは、スピコート法である。

特許文献30には、光電変換層の製造方法として、ダイコート法、ロールコート法、スプレーコート法などの方法が開示されている。

10

【0016】

[薄膜半導体パターン層の製造方法について]

近年、電子ペーパーやRFIDタグなどが注目されている。これらには、半導体が必要である。しかし、現在のトランジスタ製造プロセスでは真空プロセスとフォトリソプロセスが必要であり、その製造コストは高い。このため、これらを現実のものとするには、従来のトランジスタよりも安価かつ大量に生産する必要がある。またフレキシブル基板上にトランジスタを形成することも求められている。

【0017】

このため、印刷法を用いたトランジスタ、特に有機トランジスタが注目されている（特許文献31）。

20

有機トランジスタを製造する場合には、半導体を低温で加工することが可能であるので被印刷基板に樹脂フィルムを用いることが可能であり、また、半導体が有機物であるので、これを溶剤に溶解した溶液を印刷インクと同様に用いた印刷法での加工が可能であると考えられている。

【0018】

[電子写真感光体の感光層の製造方法について]

複写機やプリンターなどの電子写真法は、感光体ドラム上の感光層を全面帯電した後、潜像形成部で原稿などの電荷潜像を形成し、ついでこの潜像を現像部で帯電トナーにより顕像化した後、転写部で普通紙などの記録媒体に転写し、定着部で加熱溶着してハードコピーを得るものである。この方式においては、感光体は、帯電時における帯電量の向上、露光時の光減衰効果の付与、又は現像時のバイアス電極として利用するために、通常導電層を介して接地される。

30

電子写真感光体の感光層には、従来、セレン、セレンーテルル合金、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機光導電性物質からなる感光性材料が広く用いられてきた。近年、合成が容易で、適当な波長域に光導電性を示すなどの特徴をもつ有機光導電性物質の研究が進められている。

【0019】

例えば、特許文献32には、感光体ドラムとしてはアルミニウムのドラムを用い、電荷発生層用塗液を浸漬塗布した後電荷輸送層を浸漬塗布し、さらに耐久性を向上させる手段として感光層の保護層を設ける電子写真感光体が開示されている。

40

また、特許文献33には、非金属フレキシブル導電性支持体と該導電性支持体上に形成された電荷発生層を含む複数の薄膜からなる感光層とを具備する電子写真感光体についての開示がある。薄膜化する方法としては蒸着法、共蒸着法、スプレー塗布法、ブレード塗布法、キャスト法、スピナーコーティング法、ビードコーティング法、ワイヤーバーコーティング法、ローラー塗布法、カーテン塗布法などの塗布法について開示されている。

さらに、特許文献34においても、光導電性組成物を電子写真などの感光体に使用する場合の薄膜化方法として、スピナーコーティング法、キャスト法、ディッピング法、バーコート法、ロールコート法などの塗布法について開示されている。

【0020】

50

[光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の製造方法について]

従来、光起電力素子の製造には、単結晶、多結晶、アモルファスのSiが用いられてきた。安価で毒性の少ない光起電力素子を開発するために、有機物材料を用いた光起電力素子の開発が進められてきている。

有機物材料を用いた光起電力素子としては、ショットキー接合、MIS接合、n型無機半導体／p型有機半導体接合を利用したヘテロpn接合などにより生じる内部電界を利用したものが知られている。光起電力素子は、光エネルギーを電気エネルギー（電圧×電流）に変換する素子であるため、高いエネルギー変換効率が求められるが、前記接合による光起電力素子は、高い変換効率を望めるものではなかった。

10

【0021】

このような前記光起電力素子の問題点を解決するために、有機／有機ヘテロpn型接合を利用した光起電力素子が開発されている（非特許文献3）。この光起電力素子は、電子受容性有機物層と電子供与性有機物層を接合したときに生じる電界を利用したものであり、透明電極からの光照射が行え、また、2種の有機物材料により光電荷生成が可能であるため、前記光起電力素子に比して、分光感度を広げることができるなど利点があることが知られている。

有機／有機ヘテロpn型接合を利用した光起電力素子を構成する電子受容性有機物層と電子供与性有機物層の製造方法として用いられているのは、真空蒸着プロセスによる方法（特許文献35及び36）や、湿式成膜法としてスピコート法である（特許文献36）

20

【0022】

[光スイッチング素子のポリシラン薄膜の製造方法について]

従来、光スイッチング素子は、LB法により製造されてきた。しかしながら、光スイッチング素子をLB法により製造すると、非常に長時間を有するとともに、微細なパターンを有する素子を高集積化することが困難であるため、素子を実用的に製造するには問題があることが知られている。

【0023】

そこで、前記問題を解決するために、特許文献37には、基板上に形成されたポリシランの薄膜の一部に選択的に形成された光スイッチング部を有し、ポリシロキサン及びフォ

30

トクロミック材料からなり、より簡単な製造工程で、通常の光源で動作する光スイッチング素子について開示されている。ここでポリシランの薄膜化の製造方法として、スピコーティング法が採用されている。

【0024】

[バンク等の製造方法について]

有機EL表示装置は、携帯電話や携帯情報端末などの高画質化及び低消費電力化に伴い、液晶表示装置に代わるディスプレイデバイスとして有望視されている。この有機EL表示装置に使用される表示素子である有機EL素子は、ガラスなどからなる基板上に、下部電極（画素電極ともいう）と、有機EL層と、上部電極とを順次積層した構造を有しており、上部電極と下部電極との間に電流を流すことにより発光する。有機EL層は、例えば、発光層のみの構造であってもよいし、発光層と正孔輸送層及び電子輸送層のいずれか又は双方の層などを組み合わせた構造であってもよい。

40

有機EL素子に含まれる基板に発光層や正孔輸送層を形成する方法として、低分子系材料が使用される場合には、真空蒸着法などが知られており、高分子系材料が使用される場合にはスピコート法、ディップ法、ロールコート法、ドクターブレード法、及び各種印刷法などの方法が知られている。

近年では、画素を形成する有機EL素子部（以下、「画素形成部」と略記する。）毎に有機EL層を効率的に形成でき、RGBの各色を発光すべき各有機材料の配置（塗り分け）が容易であるという利点を有する、インクジェット法が注目されている（特許文献38）。ここで、このインクジェット法が使用される場合、インクジェットヘッドのノズルか

50

ら吐出されるインクである前記有機材料を含む液状物質が、着弾の目標とされる画素形成部から隣接する画素形成部へ流出することがある。このような流出が生じるのは、液滴を形成するためにインクジェットヘッドと基板との間にある程度のギャップ（間隔）があげられるためである。すなわち、インクジェットヘッドのノズルからインクを吐出させたとき、当該ノズルの先端部に付着する汚れなどによりインクが吐出される方向（角度）が変化し、又は空気の流れなどの影響によりインクの飛行曲がりなどが生じる結果、前記ギャップを経てインクの液滴が着弾する位置は、所望の目標位置に対してずれを生じることがある。

また、有機EL素子を作製するとき、当該素子を可動式のXYテーブル上に載置し、このXYテーブルを駆動することにより基板の位置を機械的に制御することが多い。そのため、機械的な位置合わせ誤差に起因して流出が生じることがある。一般的に、インクジェットヘッドの吐出精度と前記テーブルの位置合わせ精度とにより決定される着弾位置精度は、 $\pm 15 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の値である。この着弾位置のずれが生じることにより、特に流出が生じないような構成を取ることなくインクジェット法を使用すれば、所望の位置に精度良く有機EL層を形成することが困難となる。

そこで、有機EL素子を作製するとき、撥水撥油性（以下、「撥液性」と略記する。）を有するバンクにより各画素形成部を囲む方法が提案されている（特許文献39）。この方法は、透明基板上に形成された電極に対して所定のパターニングを施すことにより複数の画素電極として形成した後、形成された隣り合う画素電極間に隔壁として機能するバンクを形成し、さらに当該バンクにより囲まれた領域に有機EL層（例えば電荷注入輸送層及び／又は発光層）を液相で形成し、さらにまたその上に上部電極を形成する方法である。

ここで、前記バンクの厚みは一般的には $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度であり、また通常、バンクの材料としてはポリイミド系樹脂、ポリメタクリレート、ノボラック系樹脂などの有機樹脂材料が使用されるが、パターニングを容易にするために感光性を付与されることが多い。また、バンク表面は、撥液性を付与するため、インクに対し表面自由エネルギーが小さくなるようにする必要がある。このようにバンク表面に撥液性を付与するため、例えばフッ素を含む官能基やシリコンを含む添加剤を予めバンクの材料である有機樹脂に含ませる方法や、パターニング後に四フッ化炭素に代表されるフッ素系ガスを使用することによりバンク表面に対してプラズマ処理を施す方法などが採用される。

また、画素電極表面には、バンク表面に付与される撥液性とは相反する特性である親水親油性（以下、「親液性」と略記する。）が付与される。画素電極の材料としては、透明電極となるITO（Indium Tin Oxide）が使用されることが多いが、例えば画素電極の表面に対して公知の洗浄処理方法であるUV/O₃処理や酸素プラズマ処理を施すことにより有機（炭化水素）系の不純物を除去し、その結果として画素電極表面の親液性を高める事もできる。有機EL素子の場合には、前記処理によりITO表面のイオン化ポテンシャル（仕事関数）が上昇し、正孔注入効率が向上するという効果も期待できる。

以上のようにバンク表面に撥液性が付与され、かつ画素電極表面に親液性が付与されることにより、インクの一部がバンク表面の一部に着弾したとしても、このバンク表面に着弾したインクは、親液性を有する画素電極表面に引き込まれ、かつ画素電極表面に均一にパターニングされるため、着弾位置のずれをある程度許容（補償）することができる。このような手法によれば、隣接する画素電極表面にインクが着弾しない限り、隣接する画素形成部を他の種類のインクによって汚染することがないため、画素形成部内でのインクの混色が抑制される。

【0025】

前述のように、有機EL素子に含まれる基板に発光層や正孔輸送層を形成する方法として、高分子系材料が使用される場合には各種印刷法による発光層や正孔輸送層の製造方法が知られている。特許文献40にはオフセット印刷法による方法が、特許文献41及び42には凸版印刷法による方法が開示されている。そして、特許文献42には、凸版印刷法

10

20

30

40

50

において、水現像タイプの感光性樹脂凸版を用いると、ポリアミド系の感光性樹脂が親水性樹脂を多く含む材料からなるため、有機溶剤に対する耐性が高く、有機発光インクを用いても質量変化や変形の少ない版が得られることが開示されている。

高分子系材料を使用して印刷法により有機発光層を製造する場合には、高分子系材料などを含有する有機発光インク中の溶剤として、トルエンやキシレンなどの芳香族有機溶剤などを用いる必要がある。

【特許文献1】国際公開第03/022594号パンフレット

【特許文献2】特開平5-239202号公報

【特許文献3】特開2003-113237号公報

【特許文献4】特開平4-214720号公報

10

【特許文献5】特開昭60-81246号公報

【特許文献6】特開2001-109139号公報

【特許文献7】特開平8-328249号公報

【特許文献8】特開2003-223626号公報

【特許文献9】特開2004-277688号公報

【特許文献10】特開2001-93668号公報

【特許文献11】特開2001-155858号公報

【特許文献12】特開2006-252787号公報

【特許文献13】特開平9-169060号公報

【特許文献14】特開2001-91918号公報

20

【特許文献15】特開平6-186551号公報

【特許文献16】特許第3221661号

【特許文献17】特許第2861391号明細書

【特許文献18】特許第2552391号明細書

【特許文献19】特開2000-147240号公報

【特許文献20】特開2000-143985号公報

【特許文献21】特開2001-83315号公報

【特許文献22】特開2005-75965号公報

【特許文献23】特開昭55-134807号公報

【特許文献24】特開昭60-129707号公報

30

【特許文献25】特開昭60-237441号公報

【特許文献26】特開昭61-105505号公報

【特許文献27】特開平9-80223号公報

【特許文献28】特開平2005-75965号公報

【特許文献29】特開2005-116617号公報

【特許文献30】特開2006-245073号公報

【特許文献31】特開2003-249656号公報

【特許文献32】特開平6-123992号公報

【特許文献33】特開平8-190209号公報

【特許文献34】特許第3146296号公報

40

【特許文献35】特開平5-21823号公報

【特許文献36】特開2005-93572号公報

【特許文献37】特開平11-72808号公報

【特許文献38】特開平10-12377号公報

【特許文献39】特開平11-87062号公報

【特許文献40】特開2001-93668号公報

【特許文献41】特開2001-155858号公報

【特許文献42】特開2006-252787号公報

【非特許文献1】MATERIALS STAGE, vol. 2, No. 9, 2002, p. 37-42, 中村潤一ら著「有機薄膜太陽電池ードナー・アクセプター相互作用の活

50

用一」

【非特許文献2】応用物理，第71巻，第4号，2002，p. 425－428，昆野昭則著「有機太陽電池の現状と展望」

【非特許文献3】C. Tang: Appl. Phys. Lett., 48, 183 (1986)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

しかしながら、特許文献1に開示された技術は、レーザー彫刻における課題の解決を目的としたものであり、印刷原版の耐溶剤性に関する記載や示唆はない。

10

そして、実施例において使用されているポリカーボネートジオールは、いずれも、本願の式(2)において R_2 が炭素数4又は6の炭化水素基である場合に相当する繰り返し単位を含むものであり、その耐溶剤性は十分に優れているとは言えない。

特許文献2に開示された技術は、接着剤やシーリング剤の加水分解性や耐熱性の改良を目的としたものであり、耐溶剤性に関する記載はない。

特許文献3に開示された技術は、塗料接着剤、ポリウレタン、ポリアミドエラストマーなどの用途における低温特性の改良を目的としたものであり、耐溶剤性に関する記載はない。

特許文献4に開示された技術は、熱可塑性ポリウレタン、ポリエーテルエステル、ポリエーテルアミド、発泡ポリウレタンエラストマーなどの製造を目的としたものであり、耐溶剤性に関する記載はない。

20

特許文献5に開示された技術は、ポリアミド成型用組成物における機械的特性や流動性の改良を目的としたものであり、耐溶剤性に関する記載はない。

特許文献6に開示された技術は、感光層の感度の向上や、印刷版の機械的強度の向上を目的としたものであり、印刷版の耐溶剤性に関する記述は一切ない。また、特許文献6の実施例に示されているポリカーボネートジオールには、炭素数6の脂肪族ポリカーボネートのみであり、本願の式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返される単位からなる本発明のポリカーボネートジオールに関する具体的な例示はない。

特許文献7に開示された技術は、水溶性(水現像性)感光性樹脂組成物の提供を目的としたものであり、版の耐溶剤性に関する記述は一切ない。また、特許文献7の実施例で示されているウレタン化ポリカーボネートは、本願の式(2)において R_2 が炭素数6の炭化水素基である場合に相当する繰り返し単位を含むものであり、その耐溶剤性は十分に優れているとは言えない。

30

以上のように、特許文献1～7に開示されたような従来技術では、ポリカーボネートジオールを用いて製造された印刷版や印刷原版に関し、ポリカーボネートジオールの構造と耐溶剤性との関係についても検討されておらず、耐溶剤性の向上も達成されていない。まして従来技術では、印刷版の耐溶剤性とレーザー彫刻性の両立は達成されていない。

【0027】

[導電性層の製造方法について]

特許文献8には、スクリーン印刷法が有する一般的な問題解決に関しては何ら触れられていない。すなわち、現在、主として行われているスクリーン印刷法により導電性インクを用いた印刷を基板上に行う場合、導電経路を短絡させるインクブリードが発生するという問題点があった。RFIDアンテナの能力を最大限に発揮させるためには、長い途切れの無い導電経路が有利であるが、インクブリードは、この長い導電経路において発生しやすいといった問題があり解決が望まれていた。

40

特許文献9に開示されたグラビア印刷やグラビアオフセット印刷に用いる凹版は、銅、42アロイ、ガラスなどからなるシリンダーや平板の表面に、写真製版やレーザーなどの手法を用いて製版することにより作製したものであり、版の耐久性に優れ、大ロットの印刷に適するが、版の加工に高度な技術が必要であり、小ロット印刷には適さないし、印刷基板に制約があった。

50

以上のように、特許文献 8 及び 9 に開示された方法は、印刷技術のスキルが必要であり、電子デバイスへの応用は限られた印刷会社のみにとどまっているのが現状であった。

【0028】

[有機発光層の製造方法について]

特許文献 12 に開示されたポリアミド系の感光性樹脂から製造された版は、概して硬く、基材へのダメージが大きいという問題がある。また、この技術も露光、現像工程を経てパターンを形成するフォトリソグラフィーを用いる方法であるため、印刷製版の効率の点で問題がある。さらに、この方法では露光工程での硬化収縮や現像工程での未硬化成分現像液中への抽出により、光硬化したパターンの中央部の厚さが薄くなるカップリングによる版の厚みむらが発生することや、版外周部が反る版反りの問題がある。厚み精度の低い印刷版を用いると、印刷で得られるパターンの膜厚が不均一になり、得られる有機発光層、該有機発光層を含む有機 EL 素子、及び有機 EL ディスプレイの性能においても不均一になってしまう。

10

前記フレキシコ T P という技術も現像工程が残るなど、効率改善効果も限られたものであり、レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成し、しかも現像不要である技術の開発が求められていた。

特許文献 13 に開示された技術では、フレキシコ印刷分野で用いられている熱可塑性エラストマーからなる感光性樹脂を加熱溶融させるのに、少なくとも温度を 100℃ 以上にする必要があり、押し出し機を装備するなど極めて大掛かりな装置が必要であった。また、押し出し機の先端に装着されているダイスから押し出される溶融樹脂の膜厚を自由にコントロールするのは難しいという問題があった。

20

【0029】

[液晶配向膜の製造方法について]

【0030】

特許文献 14～16 に開示されたような、一般的な技術は、露光、現像工程を経てパターンを形成するフォトリソグラフィーを用いる方法であるため印刷製版の効率の点で問題があった。また、この方法では露光工程での硬化収縮や現像工程での未硬化成分現像液中への抽出により、光硬化したパターンの中央部の厚さが薄くなるカップリングによる版の厚みむらが発生することや、版外周部が反る版反りの問題があった。さらに、厚み精度の低い印刷版を用いると、印刷で得られるパターンの膜厚が不均一になり、得られる液晶配向膜及びそれを用いた液晶表示装置の性能においても不均一になるという問題があった。

30

前記フレキシコ T P という技術も現像工程が残るなど、効率改善効果も限られたものであり、レーザーを使って直接印刷原版上にレリーフ画像を形成し、しかも現像不要である技術の開発が求められていた。その方法として直接レーザーで印刷原版を彫刻する方法が挙げられる。この方法で凸版印刷版やスタンプを作製することは既に行われており、それに用いられている材料も知られていた。しかしながら、従来のレーザー彫刻による印刷版材では、使用する配向膜液などの印刷液の種類によっては十分な耐性を持たず、印刷を続けるうち、印刷版のパターン硬化樹脂層が印刷液に含まれる成分を吸収して膨潤するという問題が指摘されていた。

【0031】

[ブラックマトリックスの製造方法について]

特許文献 17～22 においては、ブラックマトリックスの形成法は、ブラックマトリックス用被膜組成物を塗布して得られた塗布膜を、フォトリソグラフィーなどの方法を用いてパターン加工する。すなわち、樹脂が非感光性の樹脂である場合は、その上にフォトレジストの被膜を形成した後に、また、樹脂が感光性の樹脂である場合には、そのままか、あるいは酸素遮断膜を形成した後に露光・現像・洗浄を行い、所望のパターンにする方法であるため、生産効率の点で大いに問題が残っていた。

40

一方、ブラックマトリックス用被膜組成物を印刷法により直接形成する試みも行われており、当該方法によれば、ブラックマトリックスを高効率で形成し得る。ただし、ブラックマトリックスを形成する被印刷基材は、ガラスなどの損傷しやすい材料である場合が多

50

く、金属製などの硬い印刷版は基本的に使用不可能である。その点においては、柔軟な版であることを特徴とするフレキシ印刷版が好適であるが、従来のフレキシ印刷版材は、ブラックマトリックス用被膜組成物に用いられる溶剤に十分な耐性を有しないため、印刷を続けるうち膨潤し、正確なブラックマトリックスを形成できないという問題があり、その解決が強く望まれていた。

【0032】

[カラーフィルター用着色層の製造方法について]

特許文献23～26などに開示された着色層のパターニングは、やはりフォトリソ工程を3色の各色ごとに使用する必要がある、工程が煩雑であること、高価なフォトリソ用レジスト材の利用効率が低くて、材料を無駄に使うことなどの欠点があった。

10

このような複雑な形成法ではなく、もっと単純な方法でカラーフィルターを形成する方法が種々提案されている。例えば、電着塗装を応用した電着法もその一つであるが、前記電着法では、着色材の電着のためだけに透明電極が必要で、電極を用いるためフィルター画素の形状にも制約があるなど低コスト化、高精細化にとって問題が残っていた。

特許文献27に開示された方法によれば、赤(R)、緑(G)、青(B)のカラーフィルターを製造するに際して、

(1) 透明基板の遮光膜上に可視光透明材料からなる第1の着色層を塗布する工程

(2) 前記着色層の第1の色(例えば、R)の画素となる領域以外の領域を硬化して、着色防止領域を形成する工程

(3) 前記第1の色(R)の画素となる領域に印刷により第1の色(R)の着色剤を供給して着色して着色部を形成する工程

20

(4) 前記着色した第1の着色層を硬化させる工程

以下同様にして、第2、第3の着色層を形成する必要がある、工程数が多く、効率の点で改善が必要であった。

特許文献28に開示された方法においても、パターン形成はフォトリソグラフィによってなされており、感光性樹脂を塗布した後に露光・現像・洗浄を行い、所望のパターンにする方法であるため、生産効率の点で大いに問題が残っていた。

一方、カラーフィルターを印刷法により直接形成する試みも行われており、当該方法によれば、カラーフィルターを高効率で形成し得る。ただし、カラーフィルターを形成する被印刷基材は、ガラスなどの損傷しやすい材料である場合が多く、金属製などの硬い印刷版は基本的に使用不可能である。その点においては、柔軟な版であることを特徴とするフレキシ印刷版が好適であるが、従来のフレキシ印刷版材は、カラーフィルター形成用インクに用いられる溶剤に十分な耐性を有しないため、印刷を続けるうち膨潤し、正確なパターンを形成できないという問題があり、その解決が強く望まれていた。

30

【0033】

[有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造方法について]

特許文献29に開示された光電変換層の製造方法では、連続プロセス(ロール・トゥ・ロールプロセス)による高効率生産が不可能であることに加え、パターン形成して製造することも不可能であり、高精度な有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造は望めない。

また、特許文献30に開示された光電変換層の製造方法では、いずれの方法においてもパターン形成して製造することは困難である。特許文献30には、印刷法の一つであるインクジェット法が例示されているものの、インクジェット法では生産速度が限られるため、光電変換層を高効率で製造することは困難であり、高効率で高精度な有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造は望めない。

40

以上のように、従来技術では、効率よく高精度で有機薄膜太陽電池用光電変換層を製造する方法は知られていなかった。

【0034】

[薄膜半導体パターン層の製造方法について]

特許文献31では、従来から行われているスピンコート法や真空蒸着法により有機トランジスタが作製されており、印刷法については具体的に開示されていない。また、印刷法

50

を用いて有機トランジスタを製造する場合に、印刷インクに用いられる溶剤に対して、実用的に十分な耐溶剤特性を示す印刷版は知られていなかった。

【0035】

[電子写真感光体の感光層の製造方法について]

従来技術において、実生産においてより有利と考えられる印刷法による電子写真感光体の感光層の製造については開示されていない。そして、特許文献32～34に開示された方法では、連続プロセス（ロール・トゥ・ロールプロセス）による高効率生産が不可能であることに加え、パターン形成して製造することも不可能であり、高精度な電子写真感光体の感光層の製造は望めなかった。

【0036】

[光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の製造方法について]

特許文献35及び36に開示された方法による光起電力素子の電子受容性有機物層と電子供与性有機物層の製造法では、多量生産や大面積化が容易ではない。

また、特許文献35及び36に開示された方法では、連続プロセス（ロール・トゥ・ロールプロセス）による高効率生産が不可能であることに加え、パターン形成して製造することも不可能であり、高精度な光起電力素子の電子受容性有機物層と電子供与性有機物層の製造は望めなかった。

【0037】

[光スイッチング素子のポリシラン薄膜の製造方法について]

特許文献37に開示されたスピニング法では、連続プロセス（ロール・トゥ・ロールプロセス）による高効率生産が不可能であることに加え、パターン形成して製造することも不可能であり、高精度な光スイッチング素子のポリシラン薄膜の製造は望めなかった。

【0038】

[バンク等の製造方法について]

特許文献39に開示されているようなバンクを使用する従来の手法では、バンクをパターンニングする方法がフォトリソ工程を用いているため、感光性樹脂を塗布した後に、露光・現像・洗浄を行って所望のパターンニングする必要がある、効率的にバンクを製造する方法の開発が望まれていた。

【0039】

また、オフセット印刷に用いるゴムブランケットには、弾性をもつことが必要であるのでオレフィン系やシリコン系のゴムなどが使用されている。該ゴムなどは、トルエンやキシレンなどの芳香族有機溶剤によって質量変化や変形を起こしやすいという問題があった。

さらに、フレキソ印刷に用いられるゴムや感光性樹脂などの版も、概して、有機溶剤に対する耐久性が乏しいという問題があった。

そして、ポリアミド系の感光性樹脂から製造された版は、概して硬く、基材へのダメージが大きいという問題があった。また、この技術も露光・現像工程を経てパターンを形成するフォトリソグラフィを用いる方法であるため、印刷製版の効率の点で問題があった。さらに、この方法では露光工程での硬化収縮や現像工程での未硬化成分現像液中への抽出により、光硬化したパターンの中央部の厚さが薄くなるカップリングによる版の厚みむらが発生することや、版外周部が反る版反りの問題がある。厚み精度の低い印刷版を用いると、印刷で得られるパターンの膜厚が不均一になり、得られる有機発光層、該有機発光層を含む有機EL素子、及び有機ELディスプレイの性能においても不均一になってしまう。

以上のように、従来技術では、効率よく高精度で照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層を製造する方法は知られていなかった。

【0040】

本発明は、耐溶剤性に優れるポリカーボネートジオールを用いることにより、耐溶剤性に優れるポリマーを製造し、さらに、これを利用して印刷精度や印刷耐久性の向上した印刷版や印刷原版を提供することを目的とする。

また、本発明は、高精度で導電性層を製造する方法を提供すること、高精度で有機発光層を製造する方法を提供すること、高精度で液晶配向膜を製造する方法を提供すること、高精度でブラックマトリックスを製造する方法を提供すること、高精度でカラーフィルター用着色層を製造する方法を提供すること、高精度で有機薄膜太陽電池用光電変換層を製造する方法を提供すること、高精度で薄膜半導体パターン層を製造する方法を提供すること、高精度で電子写真感光体の感光層を製造する方法を提供すること、高精度で光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層を製造する方法を提供すること、高精度で光スイッチング素子のポリシラン薄膜を製造する方法を提供すること、高精度でバンクを製造する方法を提供すること並びに高精度で照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層を製造する方法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】

【0041】

本発明者らは、上記課題を解決するためにポリカーボネートジオールについて鋭意検討した結果、特定の構造を有するポリカーボネートジオールや、このポリカーボネートジオールから製造されるポリマーがインクなどに用いられる各種溶剤に対して優れた耐久性を示すこと、さらに、これらのポリマーを含む感光性樹脂組成物から製造される印刷版や印刷原版は、印刷精度や印刷耐久性が大幅に向上することを見出し、本発明を完成した。

また、本発明者らは、前記耐溶剤性に優れる印刷版を用いることによって、高精度で導電性層を製造できること、高精度で有機発光層を製造できること、高精度で液晶配向膜を製造できること、高精度でブラックマトリックスを製造できること、高精度でカラーフィルター用着色層を製造できること、高精度で有機薄膜太陽電池用光電変換層を製造できること、高精度で薄膜半導体パターン層を製造できること、高精度で電子写真感光体の感光層を製造できること、高精度で光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層を製造できること、高精度で光スイッチング素子のポリシラン薄膜を製造できること、高精度でバンクを製造できること並びに高精度で照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層を製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0042】

すなわち、本発明は以下の〔1〕～〔45〕の特定の構造を有するポリカーボネートジオール、該ポリカーボネートジオールから製造されるポリマー、ポリマーを含有する感光性樹脂組成物から製造される印刷版及び印刷原版、並びに導電性層などの製造方法に関する。

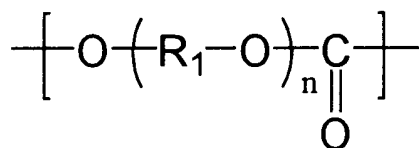
〔1〕

下記式（1）及び／又は式（2）で表される繰返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、

前記重合しているポリカーボネートジオールの残存する末端水酸基と、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートと、がウレタン結合により結合しているポリマー。

【化 1】

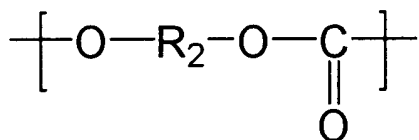
(1)



(式中、 R_1 は、炭素数 2 ～ 50 の直鎖又は分岐した炭化水素基を表し、 n は、2 ～ 50 の整数を表す。)

【化 2】

(2)



(式中、 R_2 は、炭素数 10 ～ 50 の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。)

[2]

前記ポリカーボネートジオールの数平均分子量が 300 ～ 50,000 である、前記 [1] に記載のポリマー。

[3]

前記ポリイソシアナート化合物がジイソシアナート化合物である、前記 [1] 又は [2] に記載のポリマー。

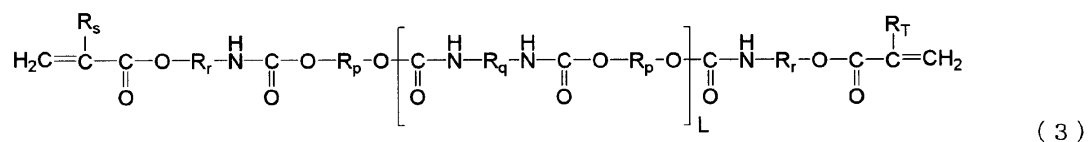
[4]

前記ポリイソシアナート化合物が芳香族ジイソシアナートである、前記 [1] ～ [3] のいずれか一項に記載のポリマー。

[5]

下記式 (3) で表される、前記 [1] ～ [4] のいずれか一項に記載のポリマー。

【化 3】



(3)

(式中、 R_p は、各々独立して、前記式 (1) 及び／又は式 (2) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールから両末端水酸基を除いた残基を表し、 R_q は、ジイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた残基を表し、 R_t は、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートのアルキル部分を表し、 R_s 、 R_t は、各々独立して、メチル基又は水素原子を表し、 L は、1 以上の整数を表す。)

[6]

前記ポリカーボネートジオールが、前記式 (1) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールである、前記 [1] ～ [5] のいずれか一項に記載のポリマー。

[7]

前記ポリカーボネートジオールが、前記式 (2) で表される繰り返し単位からなるポリ

カーボネートジオールである、前記〔１〕～〔５〕のいずれか一項に記載のポリマー。

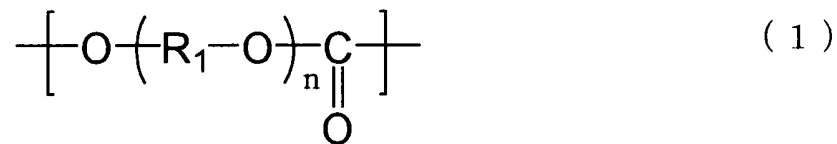
〔８〕

前記式（１）及び／又は式（２）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、イソシアネートアルキルアクリレート及び／又はイソシアネートアルキルメタクリレートと、を反応させる、前記〔１〕～〔７〕のいずれか一項に記載のポリマーの製造方法。

〔９〕

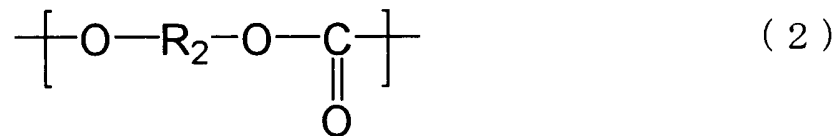
下記式（１）及び／又は式（２）で表される繰り返し単位からなる印刷版又は印刷原版製造用ポリカーボネートジオール。

【化４】



（式中、 R_1 は、炭素数２～５０の直鎖又は分岐した炭化水素基を表し、 n は、２～５０の整数を表す。）

【化５】



（式中、 R_2 は、炭素数１０～５０の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。）

〔１０〕

ポリカーボネートジオールの数平均分子量が３００～５０，０００である、前記〔９〕

に記載の印刷版又は印刷原版製造用ポリカーボネートジオール。

〔１１〕

前記式（１）で表される繰り返し単位からなる、前記〔９〕又は〔１０〕に記載の印刷版又は印刷原版製造用ポリカーボネートジオール。

〔１２〕

前記式（２）で表される繰り返し単位からなる、前記〔９〕又は〔１０〕に記載の印刷版又は印刷原版製造用ポリカーボネートジオール。

〔１３〕

前記〔９〕～〔１２〕のいずれか一項に記載のポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、

前記重合しているポリイソシアナート化合物の残存するイソシアナート基と、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートと、がウレタン結合により結合している印刷版又は印刷版製造用ポリマー。

〔１４〕

前記ポリイソシアナート化合物がジイソシアナート化合物である、前記〔１３〕に記載の印刷版又は印刷原版製造用ポリマー。

〔１５〕

前記ポリイソシアナート化合物が芳香族ジイソシアナートである、前記〔１３〕又は〔１４〕に記載の印刷版又は印刷原版製造用ポリマー。

10

20

30

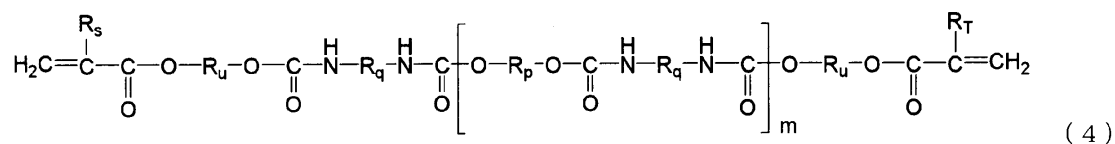
40

50

[1 6]

下記式（４）で表される前記 [1 3] ～ [1 5] のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用ポリマー。

【化 6】



10

（式中、 R_P は、各々独立して、前記式（１）及び／又は式（２）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールから両末端水酸基を除いた残基を表し、 R_Q は、ジイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた残基を表し、 R_U は、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートのアルキル部分を表し、 R_S 、 R_T は、各々独立して、メチル基又は水素原子を表し、 m は、１以上の任意の整数を表す。）

[1 7]

前記式（１）及び／又は式（２）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートと、を反応させる、前記 [1 3] ～ [1 6] のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用ポリマーの製造方法。

20

[1 8]

前記 [9] ～ [1 2] のいずれか一項に記載のポリカーボネートジオールから製造されるポリマー（ａ）を含む印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

[1 9]

前記ポリマー（ａ）が、前記ポリカーボネートジオールの末端水酸基と他の化合物との間で形成された化学結合を有するポリマーであって、重合性不飽和基を含むポリマーである、前記 [1 8] に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

[2 0]

前記化学結合がウレタン結合である、前記 [1 9] に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

30

[2 1]

前記重合性不飽和基が二重結合である、前記 [1 9] 又は [2 0] に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

[2 2]

前記ポリマー（ａ）が、前記 [1] ～ [7] 及び [1 3] ～ [1 6] のいずれか一項に記載のポリマーである、前記 [1 8] ～ [2 1] のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

[2 3]

前記ポリマー（ａ）の数平均分子量が 1, 0 0 0 ～ 1 0 0, 0 0 0 である、前記 [1 8] ～ [2 2] のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物

40

[2 4]

重合性不飽和基を有し、数平均分子量が 5, 0 0 0 未満である有機化合物（ｂ）をさらに含む、前記 [1 8] ～ [2 3] のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

[2 5]

無機系微粒子（ｃ）をさらに含む、前記 [1 8] ～ [2 4] のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

[2 6]

50

光重合開始剤（d）をさらに含む、前記〔18〕～〔25〕のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

〔27〕

ポリマー（a）が、前記〔9〕～〔12〕のいずれか一項に記載のポリカーボネートジオールと、芳香族ジイソシアナートと、から製造されたウレタン化ポリカーボネートを含有する、前記〔18〕～〔26〕のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

〔28〕

レーザー彫刻用印刷原版製造用である、前記〔18〕～〔27〕のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版製造用感光性樹脂組成物。

10

〔29〕

前記〔9〕～〔12〕のいずれか一項に記載のポリカーボネートジオールから製造されるポリマー（a）を含む印刷版又は印刷原版。

〔30〕

前記〔18〕～〔28〕のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて製造される印刷版又は印刷原版。

〔31〕

前記〔18〕～〔28〕のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形する工程と、

該成形した感光性樹脂組成物を光又は電子線の照射により架橋硬化せしめる工程と、
を含む方法によって製造される印刷版又は印刷原版。

20

〔32〕

レーザー彫刻用である、前記〔29〕～〔31〕のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版。

〔33〕

フレキシ印刷版又はフレキシ印刷原版である、前記〔29〕～〔32〕のいずれか一項に記載の印刷版又は印刷原版。

〔34〕

印刷版上の導電性インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記導電性インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記導電性インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記導電性インクを固定化することによって導電性層を製造する方法であって、

30

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、導電性層の製造方法。

〔35〕

印刷版上の有機発光インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記有機発光インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記有機発光インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記有機発光インクを固定化することによって有機発光層を製造する方法であって、

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、有機発光層の製造方法。

40

〔36〕

印刷版上の液晶配向膜液を被印刷基板上に転写し、転写された前記液晶配向膜液中の溶剤を乾燥除去して前記被印刷基板上に前記液晶配向膜液を固定化することによって液晶配向膜を製造する方法であって、

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、液晶配向膜の製造方法。

〔37〕

印刷版上のブラックマトリックス用被膜組成物を被印刷基板上に転写し、転写された前記ブラックマトリックス用被膜組成物中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記ブラ

50

ックマトリックス用被膜組成物に光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記ブラックマトリックス用被膜組成物を固定化することによってブラックマトリックスを製造する方法であって、

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、ブラックマトリックスの製造方法。

〔38〕

印刷版上の着色層用インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記着色層用インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記着色層用インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記着色層用インクを固定化することによってカラーフィルター用着色層を製造する方法であって、

10

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、カラーフィルター用着色層の製造方法。

〔39〕

印刷版上の有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記有機薄膜太陽電池用光電変換層用インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを固定化することによって有機薄膜太陽電池用光電変換層を製造する方法であって、

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造方法。

20

〔40〕

印刷版上の薄膜半導体パターン形成用インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記薄膜半導体パターン形成用インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記薄膜半導体パターン形成用インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記薄膜半導体パターン形成用インクを固定化することによって薄膜半導体パターン層を製造する方法であって、

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、薄膜半導体パターンの製造方法。

〔41〕

印刷版上の電子写真感光体の感光層を形成するインクを被印刷基板上に転写し、転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記インクを固定化することによって電子写真感光体の感光層を製造する方法であって、

30

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である電子写真感光体の感光層の製造方法

〔42〕

光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層を製造する方法において、

印刷版上の電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクの溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを固定化することによって電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層を製造する方法であって、

40

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の製造方法。

〔43〕

印刷版上の光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液を被印刷基板上に転写し、転写された前記ポリシラン溶液中の溶剤を乾燥除去して前記被印刷基板上

50

に前記ポリシラン溶液を固定化することによって、光スイッチング素子のポリシラン薄膜を製造する方法であって、

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、光スイッチング素子のポリシラン薄膜の製造方法。

〔44〕

印刷版上のバンク形成用組成物を被印刷基板上に転写し、転写された前記バンク形成用組成物中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記バンク形成用組成物に光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記バンク形成用組成物を固定化することによってバンクを製造する方法であって、

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、バンクの製造方法。

10

〔45〕

印刷版上の有機発光インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記有機発光インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記有機発光インクに光を照射して硬化させて、前記被印刷基板上に前記有機発光インクを固定化することによって得られる有機発光層を製造する方法であって、

前記印刷版が、前記〔29〕～〔33〕のいずれか一項に記載の印刷版である、照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層の製造方法。

【発明の効果】

20

【0043】

本発明により、耐溶剤性に優れたポリカーボネートジオールやポリマーを提供することができる。そして、このポリカーボネートジオールやポリマーを用いることにより、インクに含有される各種溶剤に対し卓越した耐久性を有し、印刷精度や印刷耐久性が大幅に向上した印刷版や印刷原版を提供することが可能となる。

また、本発明によれば、水性インクによる印刷においても高品位の印刷物を与える優れた印刷版や印刷原版を提供することが可能となる。

さらに、本発明の製造方法によれば、高精細かつ膜厚均一のパターンを有する導電性層を製造でき、該導電性層を含む導電回路を提供すること、高精細かつ膜厚均一のパターンを有する有機発光層を製造でき、該有機発光層を含む有機EL素子と該有機EL素子を用いる有機ELディスプレイ、照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源、玩具、化粧品、ノベルティー・グッズなどを提供すること、膜厚均一の液晶配向膜を効率的に製造でき、該液晶配向膜を含む液晶表示装置を提供すること、高精度でブラックマトリックスを製造すること、高精度でカラーフィルター用着色層を製造すること、高精度で有機薄膜太陽電池用光電変換層を製造でき、該有機薄膜太陽電池用光電変換層を含む有機薄膜太陽電池を提供すること、高精度で薄膜半導体パターン層を製造すること、高精度で電子写真感光体の感光層を製造でき、該感光層を含む電子写真感光体を提供すること、高精度で光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層を製造でき、該電子受容性有機物層及び／又は該電子供与性有機物層を含む光センサー用光起電力素子及び光センサーを提供すること、高精度で光スイッチング素子のポリシラン薄膜を製造でき、該ポリシラン薄膜を含む光スイッチング素子を提供すること、高精度でバンクを製造すること並びに高精度で照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層を製造することが可能となる。

30

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

以下、本実施の形態を実施するための最良の形態（以下、単に「本実施の形態」という）について詳細に説明する。ただし、本実施の形態は以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0045】

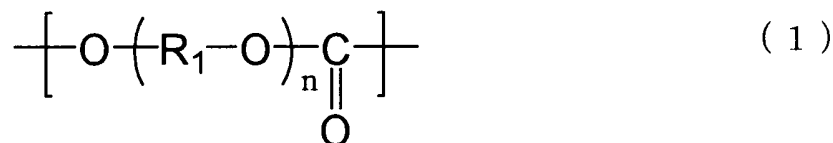
50

本実施の形態のポリカーボネートジオールについて説明する。

本実施の形態のポリカーボネートジオールは、下記式（１）及び／又は式（２）で表される繰り返し単位からなることが必須要件であり、印刷版又は印刷原版の製造に用いられるものである。

【００４６】

【化７】

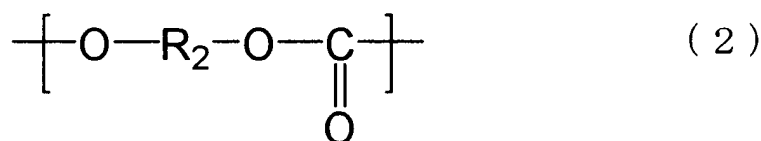


10

（式中、 R_1 は、炭素数２～５０の直鎖又は分岐した炭化水素基を表し、 n は、２～５０の整数を表す。）

【００４７】

【化８】



20

（式中、 R_2 は、炭素数１０～５０の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。）

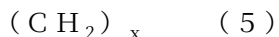
各種溶剤に対し卓越した耐溶剤性を発現させるために、ポリカーボネートジオールが前記式（１）及び／又は式（２）で表される繰り返し単位からなることが必要である。

【００４８】

前記式（１）において、 R_1 は、炭素数２～５０の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。 R_1 は不飽和結合を含んでも構わない。 R_1 の炭素数が２以上であることが、安定性及び耐溶剤性の観点から好ましい。 R_1 の炭素数が５０以下であることによりポリカーボネートジオールの工業的製造を良好に行うことができる。

30

前記式（１）において、 R_1 は単一成分であっても複数の成分からなっても構わない。 R_1 としては、下記式（５）



（式中、 x は２～５０の整数を表す。）

で表されるポリメチレン基が好ましく、より好ましくは、 x が２～３０のポリメチレン基である。

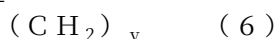
前記式（１）において、 n は、２～５０の整数を表す。 n が２以上であることが、耐溶剤性の観点から好ましい。 n が５０以下であることが、耐溶剤性の観点から好ましく、ポリカーボネートジオールの工業的製造を良好に行うことができる。入手容易性や取り扱いの容易性の観点から、 n のより好ましい範囲は２～３０であり、さらに好ましい範囲は２～１２である。

40

【００４９】

前記式（２）において、 R_2 は、炭素数１０～５０の直鎖又は分岐した炭化水素基を表す。 R_2 は不飽和結合を含んでも構わない。 R_2 の炭素数が１０以上であることにより、卓越した耐溶剤性を発現させることができる。 R_2 の炭素数が５０以下であることにより、ポリカーボネートジオールの工業的製造を良好に行うことができる。

前記式（２）において、 R_2 は単一成分であっても複数の成分からなっても構わない。 R_2 としては、下記式（６）



50

(式中、 y は 10 ～ 50 の整数を表す。)
で表されるポリメチレン基が好ましく、より好ましくは、 y が 10 ～ 30 のポリメチレン基である。

【0050】

前記分岐した炭化水素基としては、前記式 (5) 又は式 (6) で表されるポリアルキレン基の 1 つ以上の水素原子がアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基など) で置換された構造のものが好ましい。

【0051】

本実施の形態のポリカーボネートジオールは、両末端が水酸基である。両末端が水酸基であるのは、耐溶剤性の高い印刷版又は印刷原版を製造するのに好適な感光性樹脂組成物の製造に際して、ポリカーボネートジオールと他の機能性分子などとを結合させるためである。

10

【0052】

前記ポリカーボネートジオールは、数平均分子量が 300 ～ 50,000 であることが好ましい。数平均分子量が 300 以上であることが、耐溶剤性の観点から好ましい。数平均分子量が 50,000 以下であることにより、ポリカーボネートジオールの工業的製造を良好に行うことができる。

本実施の形態において、数平均分子量 (M_n) とは、末端基濃度から算出される分子量を意味し、ポリカーボネートジオールの OH 価 ($[OHV]$) から、下記実施例中に記載した計算式により算出することができる。

20

【0053】

本実施の形態のポリカーボネートジオールは、前記式 (1) 又は式 (2) にそれぞれ対応するジオール化合物である $HO-(R_1-O)_n-H$ 又は $HO-R_2-OH$ より、公知の方法 (例えば、特公平 5-29648 号公報) などにより製造することが可能である。

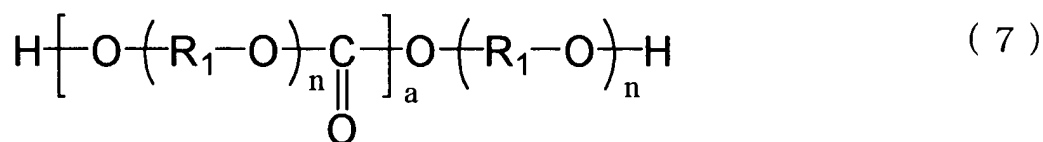
【0054】

前記ポリカーボネートジオールとしては、下記式 (7) 又は式 (8) で表される化合物が好ましい。

【0055】

【化 9】

30

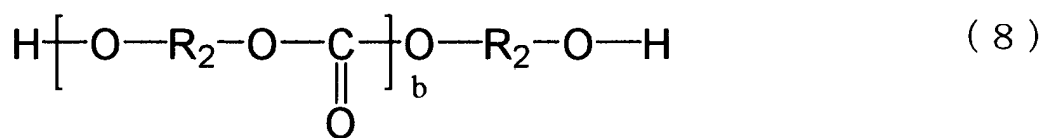


(式中、 R_1 は、各々独立して炭素数 2 ～ 50 の直鎖及び／又は分岐した炭化水素基を表し、 n は、各々独立して 2 ～ 50 の整数を表し、 a は、1 以上の整数を表す。)

【0056】

40

【化 10】



(式中、 R_2 は、各々独立して炭素数 10 ～ 50 の直鎖及び／又は分岐した炭化水素基を

50

表し、bは、1以上の整数を表す。)

【0057】

次に、前記ポリカーボネートジオールから製造される本実施の形態のポリマー(a)について説明する。

本実施の形態のポリマー(a)は、前記ポリカーボネートジオールから製造されるものであれば特に制限はされないが、ポリカーボネートジオールの末端水酸基と他の化合物との間で化学結合の形成を伴って製造されるポリマーであって、かつ重合性不飽和基を含むポリマーであることが好ましい。化学結合及び重合性不飽和基の種類に特に制限はされないが、化学結合としては、ウレタン結合などが好ましく、重合性不飽和基としては、ラジカル重合又は付加重合に関与し得る二重結合などが好ましい。印刷版又は印刷原版を製造するに際し、ポリマー(a)が様々な分子と連結することができることから、ポリマー(a)が重合性不飽和基を有することが好ましい。

10

【0058】

前記ポリマー(a)は、数平均分子量が1,000~100,000であることが好ましい。数平均分子量が1,000以上であることが、耐溶剤性の観点から好ましい。数平均分子量が100,000以下であることが、製造の簡便性の観点から好ましい。

【0059】

ポリマー(a)としては、ポリカーボネートジオールの末端水酸基が、ポリイソシアナート化合物、イソシアナートアルキルアクリレート及びイソシアナートアルキルメタクリレートなどのイソシアナート基を有する化合物など並びにヒドロキシアルキルアクリレート及びヒドロキシアルキルメタクリレートなどと化学結合を伴って製造されるポリマーであることが好ましく、アクリル基及びメタクリル基などの重合性不飽和基を有するポリマーであることが好ましい。

20

【0060】

ポリマー(a)の好ましい第1の例は、前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、前記重合しているポリカーボネートジオールの残存する末端水酸基と、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートと、がウレタン結合により結合しているポリマーが挙げられる。

30

【0061】

前記第1の例のポリマー(a)は、前記ポリカーボネートジオールの末端水酸基を、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートと、を反応させることにより製造される。

【0062】

本実施の形態におけるポリイソシアナート化合物としては、1分子中にイソシアナート基を2個以上有する化合物であれば制限はないが、例えば、ジイソシアナート化合物を例示すると、芳香族ジイソシアナートとしては、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、テトラメチルキシレンジイソシアナート、キシレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、p-フェレンジイソシアナートなど；脂肪族又は脂環式ジイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキシレンジイソシアナート、水素化キシレンジイソシアナートなどが挙げられる。トリイソシアナート化合物を例示すると、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリ(イソシアナートフェニル)トリホスフェートなどが挙げられ、多官能ポリイソシアナート化合物を例示すると、ポリメリック(ジフェニルメタンジイソシアナート)などが挙げられる。印刷版又は印刷原版の耐溶剤性の観点から、ジイソシアナート化合物が好ましく、芳香族ジイソシアナートがより好ましく、トリレンジイソシアナートがさらに好ましい。

40

50

【0063】

ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量とは、ポリイソシアナート化合物のイソシアナート基の当量 (mol) が、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量 (mol) 未満であることを意味する。該イソシアナート基当量としては、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満であれば制限はされないが、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量の50～95%当量であることが好ましく、60～90%当量であることがより好ましい。

【0064】

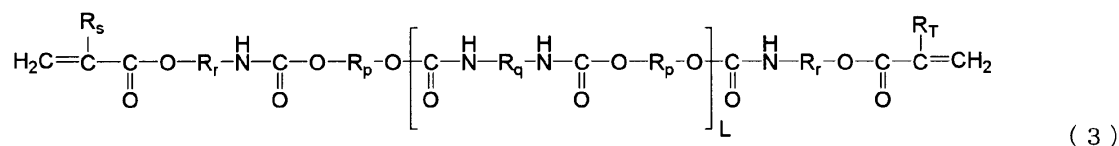
イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートとしては、例えば、該アクリレート化合物中のアルキル部分が炭素数2～10のアルキレン基などである化合物が好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基などである化合物がより好ましい。イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートの具体例としては、イソシアナートエチル (メタ) アクリレート、イソシアナートプロピル (メタ) アクリレートなどが挙げられる。

【0065】

このようなポリマー (a) の中でも、下記式 (3) で表されるポリマーが、極めて優れた耐溶剤性を示すことから好ましい。

【0066】

【化11】



(式中、 R_p は、各々独立して、前記式 (1) 及び／又は式 (2) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールから両末端水酸基を除いた残基を表し、 R_q は、ジイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた残基を表し、 R_f は、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートのアルキル部分を表し、 R_S 、 R_T は、各々独立して、メチル基又は水素原子を表し、 L は、1以上の整数を表す。)

【0067】

ポリマー (a) の好ましい第2の例は、前記式 (1) 及び／又は式 (2) で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールと、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量のポリイソシアナート化合物と、がウレタン結合により重合し、前記重合しているポリイソシアナート化合物の残存するイソシアナート基と、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートと、がウレタン結合により結合しているポリマーが挙げられる。

【0068】

前記第2の例のポリマー (a) は、前記ポリカーボネートジオールの末端水酸基を、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートとを反応させることにより製造される。

【0069】

本実施の形態におけるポリイソシアナート化合物としては、1分子中にイソシアナート基を2個以上有する化合物であれば制限はないが、例えば、ジイソシアナート化合物を例示すると、芳香族ジイソシアナートとしては、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、p-フェニレンジ

10

20

30

40

50

イソシアナートなど；脂肪族又は脂環式ジイソシアナートとしては、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタレンジイソシアナート、シクロヘキシレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナートなどが挙げられる。トリイソシアナート化合物を例示すると、トリフェニルメタントリイソシアナート、トリ（イソシアナトフェニル）トリホスフェートなどが挙げられ、多官能ポリイソシアナート化合物を例示すると、ポリメリック（ジフェニルメタレンジイソシアナート）などが挙げられる。印刷版又は印刷原版の耐溶剤性の観点から、ジイソシアナート化合物が好ましく、芳香族ジイソシアナートがより好ましく、トリレンジイソシアナートがさらに好ましい。

【0070】

10

ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量とは、ポリイソシアナート化合物のイソシアナート基の当量（mol）が、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量（mol）を超えることを意味する。該イソシアナート基当量としては、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えていれば制限はされないが、ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量の105～150%当量であることが好ましく、110～140%当量であることがより好ましい。

【0071】

ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートとしては、例えば、該アクリレート化合物中のアルキル部分が炭素数2～10のアルキレン基などである化合物が好ましく、炭素数2又は3のアルキレン基などである化合物がより好ましい。ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートの具体例としては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

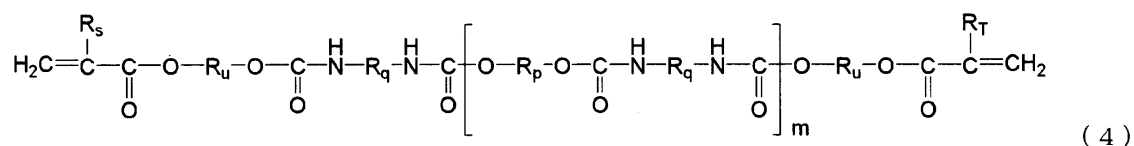
20

【0072】

このようなポリマー（a）の中でも、下記式（4）で表されるポリマーが、極めて優れた耐溶剤性を示すことから好ましい。

【0073】

【化12】



30

（式中、 R_p は、各々独立して、前記式（1）及び／又は式（2）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールから両末端水酸基を除いた残基を表し、 R_q は、ジイソシアナート化合物からイソシアナート基を除いた残基を表し、 R_u は、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートのアルキル部分を表し、 R_s 、 R_t は、各々独立して、メチル基又は水素原子を表し、 m は、1以上の任意の整数を表す。）

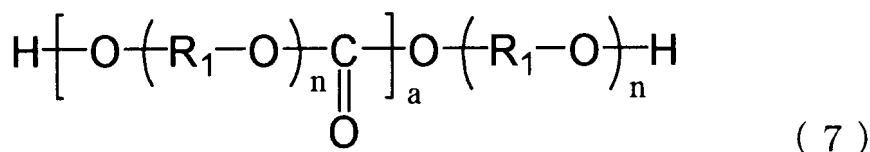
40

【0074】

前記式（3）及び式（4）において、 R_p としては、下記式（7）及び／又は式（8）で表される化合物から両末端水酸基を除いた残基であることが好ましい。

【0075】

【化 1 3】

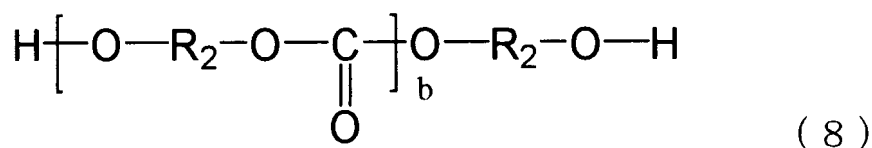


(式中、 R_1 は、各々独立して炭素数2～50の直鎖及び／又は分岐した炭化水素基を表し、 n は、各々独立して2～50の整数を表し、 a は、1以上の整数を表す。)

10

【0076】

【化 1 4】



20

(式中、 R_2 は、各々独立して炭素数10～50の直鎖及び／又は分岐した炭化水素基を表し、 b は、1以上の整数を表す。)

【0077】

前記式(3)及び式(4)において、 R_q としては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、テトラメチルキシリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ナフチレンジイソシアナート、トリジンジイソシアナート、 p -フェニレンジイソシアナートなどの芳香族ジイソシアナート；ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキシレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナートなどの脂肪族又は脂環式ジイソシアナートからイソシアナート基を除いた残基が挙げられるが、これらの中でも芳香族ジイソシアナートからイソシアナート基を除いた残基が好ましく、もっとも好ましくはトリレンジイソシアナートからイソシアナート基を除いた残基である。

30

【0078】

前記式(3)及び式(4)において、 R_r 、 R_u としては、炭素数2～10のアルキレン基が好ましく、より好ましくは、炭素数2～5のアルキレン基であり、さらに好ましくは、エチレン基又はプロピレン基であり、よりさらに好ましくはエチレン基である。

【0079】

ポリマー(a)の製造方法としては、特に制限はされないが、例えば、以下の方法などによりポリマー(a)を製造することができる。前記ポリカーボネートジオールと、該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、ウレタン化触媒とを50～90℃で1～5時間反応させた後、イソシアナートアルキル(メタ)アクリレートとウレタン化触媒とを加え、50～90℃で1～5時間反応させることにより、ポリマー(a)を製造することができる。

40

また、前記ポリカーボネートジオールと、該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のポリイソシアナート化合物と、ウレタン化触媒とを50～90℃で1～5時間反応させた後、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとウレタン化触媒とを加え、50～90℃で1～5時間反応させることにより、ポリマー(a)を製造することができる。

50

【0080】

次に、本実施の形態の感光性樹脂組成物について説明する。

本実施の形態の感光性樹脂組成物は、各種溶剤に対し卓越した耐溶剤性を発現させるために、前記ポリカーボネートジオールから製造される前記ポリマー（a）を含むことが必須要件であり、印刷版又は印刷原版の製造に用いられるものである。

本実施の形態の感光性樹脂組成物において、ポリマー（a）は、前記ポリカーボネートジオールから製造される前記ポリマーであれば特に制限はないが、前記ポリカーボネートジオールの末端水酸基と他の化合物との間の化学結合の形成を伴って製造されるポリマーであって、かつ重合性不飽和基を含むポリマーであることが好ましい。化学結合及び重合性不飽和基の種類に特に制限はないが、化学結合としては、ウレタン結合が好ましく、重合性不飽和基としては、二重結合が好ましい。本実施の形態の感光性樹脂組成物において、ウレタン結合の形成を伴って製造されるポリマー（a）としては、ポリカーボネートジオールと、芳香族ジイソシアナートと、から製造されるウレタン化ポリカーボネートを含有するポリマーであることが好ましい。また、感光性樹脂組成物を用いて印刷版又は印刷原版を製造するに際し、ポリマー（a）が様々な分子と連結することができることから、ポリマー（a）が重合性不飽和基を有することが好ましい。

10

【0081】

具体的には、ポリマー（a）は、前記ポリカーボネートジオール（特にその末端水酸基）と、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量未満のイソシアナート基当量のジイソシアナート化合物と、イソシアナートアルキルアクリレート及び／又はイソシアナートアルキルメタクリレートと、を反応させて製造されるポリマー、又は、前記ポリカーボネートジオール（特にその末端水酸基）と、当該ポリカーボネートジオールの末端水酸基の当量を超えるイソシアナート基当量のジイソシアナート化合物と、ヒドロキシアルキルアクリレート及び／又はヒドロキシアルキルメタクリレートと、を反応させて製造されるポリマーであることが好ましい。

20

また、ポリマー（a）は、重合性不飽和基を有することが好ましい。重合性不飽和基を有すると、印刷原版などを製造するに際し、様々な分子と連結するのに好都合である。

さらに、ポリマー（a）としては、前記式（3）又は式（4）で表されるポリマーが、耐溶剤性に極めて優れていることから好ましい。

【0082】

本実施の形態の感光性樹脂組成物は、重合性不飽和基を有し、数平均分子量が5,000未満である有機化合物（b）をさらに含有することが好ましい。

30

本実施の形態における重合性不飽和基とは、ラジカル重合又は付加重合反応に関与する不飽和基を意味する。ラジカル重合反応に関与する重合性不飽和基としては、例えば、アクリル基、メタクリル基が好ましく、付加重合反応に関与する重合性不飽和基としては、例えば、エポキシ基、オキセタン基、ビニルエーテル基が好ましい。

【0083】

有機化合物（b）の具体例としては、エチレン、プロピレン、スチレン、ジビニルベンゼンなどのオレフィン類；（メタ）アクリル酸及びその誘導体；ハロオレフィン類；アクリルニトリルなどの不飽和ニトリル類；（メタ）アクリルアミド及びその誘導体；アリルアルコール、アリルイソシアナートなどのアリル化合物；無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸及びその誘導体；酢酸ビニル類；N-ビニルピロリドン；N-ビニルカルバゾールなどが挙げられる。

40

有機化合物（b）として、目的に応じて1種又は2種以上の有機化合物を併用して用いることができる。

【0084】

有機化合物（b）としては、例えば、（メタ）アクリル酸又はその誘導体が好ましい。（メタ）アクリル酸の誘導体の例としては、例えば、以下のアルコール性水酸基を有する化合物などとのエステルなどが挙げられる。該化合物としては、シクロアルキルアルコール、ビスシクロアルキルアルコール、シクロアルケニルアルコール、ビスシクロアルケニルア

50

ルコールなどの脂環式の骨格を有する化合物；ベンジルアルコール、フェノール、フルオレニルアルコールなどの芳香族の骨格を有する化合物；アルキルアルコール、ハロゲン化アルキルアルコール、アルコキシアルキルアルコール、フェノキシアルキルアルコール、ヒドロキシアルキルアルコール、アミノアルキルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、アリルアルコールなどが挙げられる。また、(メタ)アクリル酸の誘導体の例としては、グリシドール、アルキレングリコール、ポリオキシアルキレングリコール、(アルキル/アリルオキシ)ポリアルキレングリコールやトリメチロールプロパンなどの多価アルコールなどとのエステルなども挙げられる。また、(メタ)アクリル酸の誘導体が芳香族の骨格を有する化合物とのエステルである化合物の場合には、窒素、硫黄などをヘテロ原子として含有した複素芳香族化合物とのエステルなどである有機化合物も挙げられる。

10

有機化合物(b)の具体例として、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールブチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールフェニルエーテル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0085】

有機化合物(b)として、開環付加重合反応するエポキシ基を有する化合物が好ましい。開環付加反応するエポキシ基を有する化合物としては、種々のジオールやトリオールなどのポリオールにエピクロルヒドリンを反応させて得られる化合物、分子中のエチレン結合に過酸を反応させて得られるエポキシ化合物などが挙げられる。

20

【0086】

具体的には、エチレングリコールジ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、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパ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、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールSプロピレンオキサイドジグリシジルエーテル、水添化ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールAにエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドが付加した化合物のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリ(プロピレングリコールアジペート)ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(エチレングリコールアジペート)ジオールジグリシジルエーテル、ポリ(カプロラク톤)ジオールジグリシジルエーテル、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シルカルボキシレート、1-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-1'-メチル-3',4'-エポキシシクロヘキシルカルボキシレート、アジピン酸ビス[1-メチル-3,4-エポキシシクロヘキシル]エステル、ビニルシクロヘキセンジエポキシド、ポリブタジエンやポリイソプレンなどのポリジエンに過酢酸を反応させて得られるポリエポキシ化合物、エポキシ化大豆油などが挙げられる。

30

【0087】

本実施の形態における感光性樹脂組成物は、印刷原版又は印刷版とした場合、各種溶剤に対する優れた耐溶剤性に加え、レーザーで直接レリーフ画像を形成する手法において重要な特性である、レーザー彫刻性に優れるという特徴を併せ持つ。レーザー彫刻性をより向上させるためには、樹脂組成物が、さらに無機系微粒子(c)を含有することが好ましい。無機系微粒子(c)の材質、形態などに制限はされないが、粒子中に微小細孔又は微小な空隙を有するものがより好ましい。無機系微粒子(c)には、印刷原版がレーザーによって分解されて発生する液状ガスを効果的に吸収除去する働きがあるので、感光性樹脂組成物に無機系微粒子(c)を含有させることにより、レーザー彫刻によるレリーフ画像の精度が向上するのみならず、レーザー彫刻後の洗浄操作が極めて簡便になる。

40

【0088】

50

無機系微粒子(c)の大きさに制限はされないが、平均粒子径が $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。無機系微粒子(c)の平均細孔径に制限はされないが、 $1 \sim 1,000 \text{nm}$ であり、より好ましくは $2 \sim 200 \text{nm}$ であり、さらに好ましくは $2 \sim 50 \text{nm}$ である。無機系微粒子(c)の細孔容積に制限はされないが、 $0.01 \sim 10 \text{ml/g}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 5 \text{ml/g}$ である。無機系微粒子(c)の比表面積に制限はされないが、 $1 \sim 1,500 \text{m}^2/\text{g}$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 800 \text{m}^2/\text{g}$ である。

【0089】

無機系微粒子(c)の形状に制限はされないが、球状、扁平状、針状、無定形、又は表面に突起のある粒子などを使用することができる。また、粒子の内部が空洞になっている粒子、シリカスポンジなどの均一な細孔径を有する球状顆粒体なども使用することができる。無機系微粒子としては、多孔質無機微粒子、無孔質無機微粒子のいずれも使用することができ、例えば、多孔質シリカ、メソポーラスシリカ、シリカ-ジルコニア多孔質ゲル、メソポーラスモレキュラーシーブ、ポーラスアルミナ、多孔質ガラス、アルミナ、シリカ、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化ホウ素、炭化ケイ素、酸化クロム、酸化バナジウム、酸化錫、酸化ビスマス、酸化ゲルマニウム、ホウ素酸アルミニウム、酸化ニッケル、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化鉄、酸化セリウムなどを用いることができる。また、層状粘土化合物などのように、層間に数 $\text{nm} \sim 100 \text{nm}$ の空隙が存在するものも無機系微粒子として用いることができる。

【0090】

本実施の形態における感光性樹脂組成物は、さらに、光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤は公知のものから適宜選択すればよく、例えば、高分子学会編「高分子データ・ハンドブック-基礎編」(1986年、培風館発行)に例示されているラジカル重合、カチオン重合、アニオン重合などの重合開始剤などを使用することができる。

【0091】

光重合開始剤を用いて光重合により感光性樹脂組成物の架橋を行うことは、貯蔵安定性を保ちながら、生産性よく印刷原版又は印刷版を製造する方法として有用である。

【0092】

光重合開始剤として使用することのできる公知の重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテルなどのベンゾインアルキルエーテル類；2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、4'-イソプロピル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノン類；1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノープロパン-1-オン、フェニルグリオキシル酸メチル、ベンゾフェノン、ベンジル、ジアセチル、ジフェニルスルフィド、エオシン、チオニン、アントラキノン類などの光ラジカル重合開始剤；光を吸収して酸を発生する芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などの光カチオン重合開始剤；光を吸収して塩基を発生する光アニオン重合開始剤などを例示することができる。

【0093】

感光性樹脂組成物の組成に制限はされないが、印刷原版又は印刷版の耐溶剤性の観点から、前記ポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)100質量部に対して、重合性不飽和基を有する有機化合物(b)は $5 \sim 200$ 質量部、無機系微粒子(c)は $1 \sim 100$ 質量部であることが好ましい。また、印刷版の耐溶剤性の観点から、前記ポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)100質量部に対して、重合性不飽和基を有する有機化合物(b)は $10 \sim 180$ 質量部、無機系微粒子(c)は $1 \sim 80$ 質量部であることがより好ましい。さらに、印刷原版製造の効率の観点から、光重合開始剤を $1 \sim 100$ 質量部含むことが好ましく、印刷版の耐溶剤性の観点から、光重合開始剤を

1～80質量部含むことがより好ましい。

【0094】

感光性樹脂組成物には、用途や目的に応じて重合禁止剤、紫外線吸収剤、染料、滑剤、界面活性剤、可塑剤、香料などを添加することができる。その総添加量は感光性樹脂組成物100質量部に対して10質量部以下の範囲であることが好ましい。

【0095】

次に、本実施の形態の印刷版及び印刷原版について説明する。

本実施の形態の印刷原版及び印刷版は、前記ポリカーボネートジオールから製造される前記ポリマー（a）を含むものであれば制限はないが、前記感光性樹脂組成物から製造されるものであることが好ましい。印刷原版及び印刷版は、例えば、前記式（1）及び／式（2）で表される繰り返し単位からなるポリカーボネートジオールから製造される前記ポリマー（a）を含有する樹脂組成物を硬化して得られ、好ましくは、印刷原版及び印刷版は、前記樹脂組成物を含む樹脂組成物層を硬化した樹脂硬化物層を含む。印刷原版及び印刷版は、前記感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形し、成形した当該感光性樹脂組成物を光又は電子線の照射により架橋硬化せしめることを含む方法によって製造されるものであることがより好ましい。

【0096】

本実施の形態の感光性樹脂組成物をシート状又は円筒状に成形する方法に制限はなく、既存の樹脂の成形方法を用いることができる。例えば、ポンプや押し出し機などの機械で樹脂をノズルやダイスから押し出し、ブレードで厚みを合わせる方法（注型法）；ロールによりカレンダー加工して厚みを合わせる方法などが例示できる。樹脂の性能を落とさない範囲で加熱しながら成形を行うことも可能である。また、必要に応じて圧延処理、研削処理などを施してもよい。通常は、PET（ポリエチレンテレフタレート）やニッケルなどの素材からなるバックフィルムといわれる下敷きの上に樹脂組成物を成形するが、印刷機のシリンダー上に直接成形することもできる。その場合、継ぎ目のないシームレススリーブを成形することができる。また、スリーブ成形・彫刻装置（液状の感光性樹脂組成物を円筒状支持体上に塗布し、光を照射して液状感光性樹脂組成物を架橋硬化させる装置内に、レーザー彫刻用のレーザー光源を組み込んだもの）を用いて印刷原版を成形することもできる。このような装置を用いた場合、スリーブを成形した後に直ちにレーザー彫刻して印刷版を成形することができるので、成形加工に数週間の期間を必要としていた従来のゴムスリーブでは到底考えられない短時間加工が実現可能となる。

本実施の形態における印刷版は、印刷原版表面に印刷パターンをレーザー彫刻することにより得られる印刷版であることが好ましい。

本実施の形態の印刷版の様式に制限はなく、フレキソ版、樹脂凸版、又はオフセット、ドライオフセット、反転オフセット又はグラビアオフセットに用いるブランケットなど、あらゆる印刷版として使用可能であるが、とくにフレキソ版として好適に用いられる。

【0097】

本実施の形態において、前記式（1）及び／又は式（2）で表される繰り返し単位からなる前記ポリカーボネートジオールから製造される印刷版又は印刷原版は、例えば、下記に示す群のような、様々な溶剤に対し優れた耐溶剤性を示す。

前記式（1）で表される繰り返し単位からなる前記ポリカーボネートジオールから製造される印刷版又は印刷原版は、例えば、ヘキサン、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、ジクロロベンゼン、安息香酸メチル、アニソールなどに対し特に優れた耐溶剤性を示し、

前記式（2）で表される繰り返し単位からなる前記ポリカーボネートジオールから製造される印刷版又は印刷原版は、例えば、γ-ブチロラクトン、メチルエチルケトン、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、安息香酸メチル、アニソールなどに対し特に優れた耐溶剤性を示す。

【0098】

[導電性層の製造方法について]

【0099】

本実施の形態において導電回路とは、導電性インクを転写・固定化することにより得られる導電性物質を含有する薄膜（導電性層）をパターン化して形成されたものを指す。導電回路が適する用途としては、特に制限されるものではないが、例えば、建築物の窓若しくは壁、あるいはブラウン管（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、液晶パネルなどにおける電磁波シールドあるいはRFIDタグなどが挙げられる。

【0100】

本実施の形態において導電性インクは特に制限されるものではなく、導電性物質とバインダー成分、溶剤、その他必要に応じて添加される各種添加剤よりなる、一般に使用されている固着タイプのものが用いられる。固着タイプには、一般に蒸発乾燥型、紫外線硬化型、酸化重合型などがあり、導電性インクはこれらのいずれのタイプであってもよいが、生産性の観点からは、蒸発乾燥型あるいは紫外線硬化型であるのが好ましい。

バインダー成分は、これらのタイプに応じた樹脂が用いられる。インクが蒸発乾燥型である場合、インクには前記の導電性物質及びバインダー成分に加えて溶剤が含まれる。

【0101】

導電性物質としては、例えば、金、銀、銅、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、インジウム、ニッケル、アルミニウム、ケイ素などの金属元素及び／又は金属酸化物、金属窒化物、金属ハロゲン化物、金属硫化物、金属炭化物などの粉末あるいは微粒子などが挙げられる。

【0102】

バインダー成分としては、例えば、ロジン樹脂、ブチラール樹脂、マレイン酸樹脂、ポリアミド樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、エチルセルロース樹脂、ニトロセルロース樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ゴムなどが挙げられる。必要に応じてこれらの2種以上が含まれていてもよい。

【0103】

また、溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、キシレンなどの炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチルなどのエステル系溶剤、テトラヒドロフラン、オキシラン、ジブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル系溶剤、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンなどのハロゲン系溶剤、メチルピロリドン、ピリジンなどの含窒素系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、ジアセトンアルコールなどのアルコール系溶剤、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤などが挙げられる。

溶剤系インク中の溶剤は、溶剤系インク中のポリマー成分の溶解性や印刷工程中での乾燥性などにより決定されるが、エステル系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤、ハロゲン系溶剤、含窒素系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種類の溶剤成分を、溶剤全体量の20質量%以上100質量%以下含有していることが好ましい。前記溶剤成分の含有量が20質量%以上100質量%以下であれば、電子材料用途で用いられる芳香族化合物を十分に溶解あるいは分散することができる。

【0104】

導電性インクが紫外線硬化型である場合、バインダー成分としては、ラジカル重合性の化合物に、添加剤として紫外線照射により活性カチオン種を発生しうるカチオン重合開始剤を配合したものが、好適に用いられる。

【0105】

本実施の形態で用いる導電性インクには、印刷品位、生産性、チキソトロピー性などの向上のために、必要に応じて、前記の導電性物質、バインダー成分及び溶剤以外に、添加剤が含まれていてもよい。この添加剤としては、例えば、クエン酸及びその誘導体、アニ

10

20

30

40

50

リン及びその誘導体などの分散剤；カーボンブラック、酸化鉄などの黒色剤；シリカのようなチキソトロピー性付与剤；マイカ、スメクタイト、セルロースのような増粘剤；シランカップリング剤、レベリング剤、ワックス、カチオン重合開始剤などの重合開始剤などが挙げられる。

【0106】

導電性層の膜厚としては、1 nm以上10 μ m以下であり、好ましくは5 nm以上5 μ m以下、より好ましくは10 nm以上1 μ m以下である。膜厚が1 nm以上であれば、導体の機能を発現させることができ、また、10 μ m以下であれば、インク中の溶剤成分の除去を容易に行うことができる。

【0107】

本実施の形態における印刷版及び印刷原版の導電性インクに含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価し、前記溶剤への浸漬前後における印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

本実施の形態における溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷や、導電性層の均一塗布も可能となるだけでなく、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となり、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

【0108】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成されるパターンの深さは、1 μ m以上1,000 μ m以下であることが好ましい。より好ましくは5 μ m以上700 μ m以下であり、さらに好ましくは20 μ m以上500 μ m以下である。印刷パターンの深さが1 μ m以上あれば、印刷版から転写される導電性インクを被印刷基板上に保持することができ、1,000 μ m以下であれば印刷パターンが印刷工程中に変形したり、破壊されたりすることがないため好ましい。

【0109】

本実施の形態の導電性層の製造方法は、印刷版上の導電性インクを被印刷基板上に転写し、転写された導電性インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された導電性インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に導電性インクを固定化することによって導電性層を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて導電性インクを被印刷基板上に転写する、方法である。

【0110】

本実施の形態の製造方法においてフレキソ印刷方式を用いる場合、フレキソ印刷版上の導電性インクを被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどで前記インクを供給し、次に、フレキソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の前記インクを被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0111】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に導電性インクを固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に導電性インクを固定化する方法である。

前記インク中の溶剤を乾燥除去して、前記インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0112】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に導電性インクを固定化する方法の第

10

20

30

40

50

2の態様としては、前記方法により転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に導電性インクを固定化する方法である。

前記インクに光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、前記インクに配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法などが挙げられる。

【0113】

[有機発光層の製造方法について]

本実施の形態における有機EL素子とは、有機発光体を含有する有機発光インクを転写・固定化して製造される薄膜(有機発光層)をパターン化して形成されたものを指す。より詳しくは、電極を形成した基板の上に、正孔輸送層と発光層さらに陰極層を順次形成して得られる。また、本実施の形態における有機ELディスプレイパネルとは、このようにして得られた有機EL素子を外部の酸素や水分から保護するために、ガラスキャップで密閉封止したものである。

【0114】

有機発光インクは、特に制限されるものではなく、有機発光材料とバインダー樹脂成分、溶剤、その他必要に応じて添加される各種添加剤よりなるものを用いることができる。

【0115】

有機発光材料としては、例えば、低分子型の有機発光材料と高分子型の有機発光材料に分けられるが、低分子型の有機発光材料は蒸着法といった真空プロセスによって形成されることが多く、形成された薄膜に微細パターンをパターンニングするが、この方法では基板が大型化すればするほどパターンニング精度が出難いという問題がある。また、真空中で成膜するためにスループットが悪いという問題もある。そこで、最近では高分子材料を溶剤にとかして塗工液にし、これをウェットコーティング法で薄膜形成する方法が試みられている。

したがって、本実施の形態では高分子型の有機発光材料が好ましく用いられる。例えば、クマリン系、ペリレン系、ピラン系、アンスロン系、ポリフィレン系、キナクリドン系、N、N'-ジアルキル置換キナクリドン系、ナフタルイミド系、N、N'-ジアリール置換ピロロピロール系、イリジウム錯体系などの発光性色素をポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾールなどの高分子中に分散させたものや、ポリアリーレン系、ポリアリーレンビニリレン系やポリフルオレンといった高分子材料などが挙げられる。

【0116】

溶剤としては、トルエン、キシレン、アセトン、アニソール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの単独又はこれらの混合溶媒が挙げられる。中でも、トルエン、キシレン、アニソールといった芳香族系有機溶剤が有機発光材料の溶解性の面から好適である。

【0117】

本実施の形態の有機発光インクには、印刷品位、生産性、チキソトロピー性などの向上のために、必要に応じて、前記の有機発光インク、バインダー樹脂成分及び溶剤以外に、添加剤が含まれていてもよい。

【0118】

有機発光インク中の溶剤は、該インク中のポリマー成分の溶解性や印刷工程中での乾燥性などにより決定され、芳香族有機溶剤の中から選ばれる少なくとも1種類の溶剤成分を、溶剤全体量の20質量%以上100質量%以下含有していることが好ましい。前記溶剤成分の含有量が20質量%以上100質量%以下であれば、有機発光インク用途で用いられる有機発光材料を十分に溶解あるいは分散することができる。

【0119】

本実施の形態で用いる有機発光インクが紫外線硬化型である場合、バインダー樹脂成分としては、ラジカル重合性の化合物に、紫外線照射により活性カチオン種を発生しうるカチオン重合開始剤を配合したものが、好適に用いられる。

【0120】

本実施の形態における有機発光層の厚さは、有機発光インク中の溶剤成分を乾燥除去した後は、1 nm以上10 μm以下であることが好ましい。より好ましくは5 nm以上5 μm以下、さらに好ましくは10 nm以上1 μm以下である。該厚さが1 nm以上であれば、有機発光インクの機能を発現させることができ、また、10 μm以下であれば、有機発光インク中の溶剤成分の除去を容易に行うことができる。

【0121】

本実施の形態における印刷版及び印刷原版の有機発光インクに含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価し、前記溶剤への浸漬前後の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

10

本実施の形態における溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷や、薄膜の均一塗布も可能となるだけでなく、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となり、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

【0122】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成されるパターンの深さは、1 μm以上1,000 μm以下であることが好ましい。より好ましくは5 μm以上700 μm以下であり、さらに好ましくは20 μm以上500 μm以下である。印刷パターンの深さが1 μm以上あれば、印刷版から転写される有機発光インクを被印刷基板上に保持することができ、1,000 μm以下であれば印刷パターンが印刷工程中に変形したり、破壊されたりすることがないため好ましい。

20

【0123】

本実施の形態の有機発光層の製造方法は、印刷版上の有機発光インクを被印刷基板上に転写し、転写された有機発光インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された有機発光インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に有機発光インクを固定化することによって有機発光層を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて有機発光インクを被印刷基板上に転写する、方法である。

30

【0124】

本実施の形態の製造方法においてフレキソ印刷方式を用いる場合、フレキソ印刷版上の有機発光インクを被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどで前記インクを供給し、次に、フレキソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の前記インクを被印刷基板に転写させて行う方法などが挙げられる。

【0125】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に有機発光インクを固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に有機発光インクを固定化する方法である。

40

前記インク中の溶剤を乾燥除去して、前記インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0126】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に有機発光インクを固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に有機発光インクを固定化する方法である。

前記インクに光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、前記インクに配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法など

50

が挙げられる。

【0127】

[液晶配向膜の製造方法について]

本実施の形態で用いる液晶配向膜液は特に制限されるものではなく、液晶配向膜材と溶剤、その他必要に応じて添加される各種添加剤よりなるものを用いることができる。

【0128】

液晶配向膜材として用いられる有機高分子としては、特に制限されるものではなく一般に用いられているポリイミド樹脂などが挙げられる。

さらに具体的には、例えば、ポリアミック酸のイミド化重合体（特公平5-60565号公報又は特許第2893671号に記載）又はポリアミック酸（特許第2600338号に記載）、ポリアミック酸及び／又はイミド化重合体の混合物（特開平10-183120号公報に記載）又は部分イミド化重合体（特開平5-216044号公報に記載）が、さらに特許第3206401号には特定構造のエポキシ基含有化合物を必須成分とする液晶配向剤、ポリアミック酸構造を有する重合体及び／又はイミド構造を有する重合体よりなる群から選ばれる1種以上の重合体と、窒素原子を含有するエポキシ化合物とを含有してなる液晶配向膜材料、あるいは特開平5-203953号公報に開示されているポリアミック酸と単官能3級アミン化合物とを溶媒に溶解させた組成物などが挙げられる。

【0129】

溶剤としては、前記有機高分子を溶解させるものであれば特に制限されないが、具体的には、例えば、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-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミドなどが溶解性の面から好適である。濡れ性改善のため、必要に応じてカルピトール系やセロソルブ系の溶媒を添加することもできる。

【0130】

本実施の形態における液晶配向膜液の固形分濃度は塗布法や液粘度によって異なるが、0.1～10質量%の範囲であることが好ましい。固形分濃度が0.1質量%以上であることにより、液晶配向膜の膜厚を下記範囲に制御することができ、良好な液晶配向膜を得ることができる。また、固形分濃度が10質量%以下であることにより、液晶配向膜の膜厚を下記範囲に制御することができ、良好な液晶配向膜を得ることができる。さらに、液晶配向膜液の粘性による塗布特性の観点から、固形分濃度が10質量%以下であることが好ましい。

【0131】

本実施の形態における液晶配向膜の膜厚は、液晶配向膜液中の溶剤成分を乾燥除去した後は、好ましくは0.001～1μmであり、より好ましくは0.005～0.5μmである。膜厚が0.001μm以上であることにより、均一な配向とすることができ、また、膜厚が0.5μm以下であることが、塗膜である液晶配向膜の着色や、素子の駆動電圧の観点から好ましい。

【0132】

本実施の形態における印刷版及び印刷原版の液晶配向膜液に含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価し、前記溶剤への浸漬前後における印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

本実施の形態における溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷や、液晶配向膜の均一塗布も可能となるだけでなく、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となり、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

【0133】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成されるパターンの深さは、1μm以上1,000μm以下であることが好ましい。より好ましくは5

μm 以上 $700\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下である。印刷パターンの深さが $1\mu\text{m}$ 以上あれば、印刷版から転写される液晶配向膜液を被印刷基板上に保持することができ、 $1,000\mu\text{m}$ 以下であれば印刷パターンが印刷工程中に変形したり、破壊されたりすることがないため好ましい。

【0134】

本実施の形態の液晶配向膜の製造方法は、印刷版上の液晶配向膜液を被印刷基板上に転写し、転写された液晶配向膜液中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に液晶配向膜液を固定化することによって液晶配向膜を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて液晶配向膜液を被印刷基板上に転写する、方法である。

10

【0135】

本実施の形態の製造方法においてフレキシソ印刷方式を用いる場合、フレキシソ印刷版上の液晶配向膜液を被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキシソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどで液晶配向膜液を供給し、次に、フレキシソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の液晶配向膜液を被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0136】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に液晶配向膜液を固定化する方法としては、前記方法により転写された液晶配向膜液中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に液晶配向膜液を固定化する方法である。

20

液晶配向膜液中の溶剤を乾燥除去して、液晶配向膜液を固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0137】

[ブラックマトリックスの製造方法について]

本実施の形態におけるブラックマトリックスとは、ブラックマトリックス用被膜組成物を転写・固定化することによりガラスなどの基板上に形成される膜であって、色の混色を防止する黒色膜をいう。

30

【0138】

本実施の形態におけるブラックマトリックス用被膜組成物は特に制限されるものではなく、遮光材と樹脂、及び溶剤、その他必要に応じて添加される各種添加剤よりなるものを用いることができる。

【0139】

本実施の形態におけるブラックマトリックス用被膜組成物として用いられる遮光材としては、金属クロム、酸化クロム、酸化鉄、チタンブラック、モリブデン、タンタル、アルミニウム又はこれらの酸化物、チタン酸窒化物、カーボンブラック、アニリンブラックなどの黒色顔料が使用され、該遮光材を分散した樹脂などがブラックマトリックス用被膜組成物として使用される。この中でも遮光性、成膜性などから金属クロム又はカーボンや黒色顔料を分散した樹脂が好適である。

40

【0140】

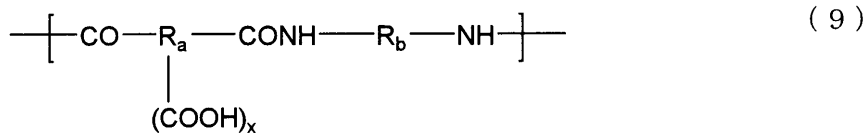
本実施の形態のブラックマトリックス用被膜組成物として用いられる樹脂としては、特に制限されるものではなく感光性、非感光性のいずれも使用でき、一般に用いられているアクリル樹脂、アクリルエポキシ樹脂、シロキサンポリマー系樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素酸含有ポリイミド樹脂、ポリイミドシロキサン樹脂、ポリマレイミド樹脂、などのポリイミド系樹脂が好ましく用いられる。

ポリイミド系樹脂は、例えば、前駆体としてのポリアミック酸を加熱閉環イミド化することによって形成される。ポリアミック酸は、通常、下記式(9)で表される構造単位を主成分とする。

50

【0141】

【化15】



ここで、式(9)のXは1又は2の整数である。Ra及びRbは、各々独立に、少なくとも2個の炭素原子を有する有機基を示す。耐熱性の観点から、Ra及びRbは、各々独立に、環状炭化水素、芳香族環又は芳香族複素環を含有し、かつ、炭素数6から30の基が好ましい。Ra及びRbとしては、特に制限されるものではないが、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、シクロヘキシルメタン基などから誘導された基などが挙げられる。

10

【0142】

溶剤としては、前記樹脂を溶解させるものであれば特に制限されないが、具体的には、例えば、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-メチロール-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン系極性溶剤、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミドなどが溶解性の面から好適である。中でもポリイミド前駆体の溶解性の点でγ-ブチロラクトンが好ましい。

20

【0143】

本実施の形態のブラックマトリックス用被膜組成物には、遮光度を低下させない程度に少量の補色顔料を加えてもよい。補色顔料としては、例えば、青色顔料、紫色顔料、緑色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料などの1種以上が挙げられる。遮光材中に占める補色顔料の割合としては10質量%以下が好ましい。これ以上にすると、ブラックマトリックスの遮光性能が低下して好ましくない。

30

【0144】

本実施の形態の印刷版及び印刷原版のブラックマトリックス用被膜組成物に含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価し、前記溶剤への浸漬前後の印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

本実施の形態における溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷や、ブラックマトリックスの均一塗布も可能となるだけでなく、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となり、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

40

【0145】

本実施の形態においてレーザー彫刻により印刷原版表面にパターンを形成する場合には、形成されるパターンの深さは、印刷方法の違いにより異なるが、1μm以上1000μm以下が好ましい。より好ましくは5μm以上700μm以下、さらに好ましくは20μm以上500μm以下である。1μm以上あれば印刷版から転写されるブラックマトリックス用被膜組成物を保持することができ、1000μm以下であればパターンが印刷工程中に変形したり、破壊されたりすることがない。

【0146】

本実施の形態による印刷法において被印刷基材上に印刷できるブラックマトリックスの厚さは、ブラックマトリックス用被膜組成物中の溶剤成分を乾燥除去した後は、ブラック

50

マトリックスとして使用可能な範囲であれば特に制限されないが、好ましくは0.5～2.0 μmであり、より好ましくは0.7～1.5 μmである。

【0147】

本実施の形態のブラックマトリックスの製造方法は、印刷版上のブラックマトリックス用被膜組成物を被印刷基板上に転写し、転写されたブラックマトリックス用被膜組成物中の溶剤を乾燥除去して、又は転写されたブラックマトリックス用被膜組成物に光を照射して硬化させて、被印刷基板上にブラックマトリックス用被膜組成物を固定化することによってブラックマトリックスを製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いてブラックマトリックス用被膜組成物を被印刷基板上に転写する、方法である。

【0148】

本実施の形態の製造方法においてフレキシソ印刷方式を用いる場合、フレキシソ印刷版上のブラックマトリックス用被膜組成物を被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキシソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどでブラックマトリックス用被膜組成物を供給し、次に、フレキシソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面のブラックマトリックス用被膜組成物を被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0149】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上にブラックマトリックス用被膜組成物を固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写されたブラックマトリックス用被膜組成物中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上にブラックマトリックス用被膜組成物を固定化する方法である。

ブラックマトリックス用被膜組成物中の溶剤を乾燥除去して、ブラックマトリックス用被膜組成物を固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0150】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上にブラックマトリックス用被膜組成物を固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写されたブラックマトリックス用被膜組成物に光を照射して硬化させて、被印刷基板上にブラックマトリックス用被膜組成物を固定化する方法である。

ブラックマトリックス用被膜組成物に光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、ブラックマトリックス用被膜組成物に配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法などが挙げられる。

【0151】

[カラーフィルター用着色層の製造方法について]

本実施の形態のカラーフィルターの着色層用インクは特に制限されるものではなく、顔料と樹脂、並びに溶剤、その他必要に応じて添加される各種添加剤よりなるものを用いることができる。

本実施の形態のカラーフィルターの着色層用インクに用いられる顔料には特に制限はないが、耐光性、耐熱性、耐薬品性に優れたものが望ましい。代表的な顔料の具体的な例をカラーインデックス(CI)ナンバーで示す。黄色顔料の例としては、ピグメントイエロー12、13、14、17、20、24、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、166、173などが挙げられる。橙色顔料の例としては、ピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65などが挙げられる。赤色顔料の例としては、ピグメントレッド9、97、122、123、144、149、166、168、177、190、192、215、216、224などが挙げられる。紫色顔料の例としては、ピグメントバイオレット19、23、29、32、33、3

6, 37, 38などが挙げられる。青色顔料の例としては、ピグメントブルー15 (15:3、15:4、15:6など)、21, 22, 60, 64などが挙げられる。なお、顔料は必要に応じて、ロジン処理、酸性基処理、塩基性基処理などの表面処理が施されているものを使用してもよい。また、ブラックマトリックスとの密着力を向上させるために、必要に応じて顔料表面を樹脂で被覆したものを用いてもよい。

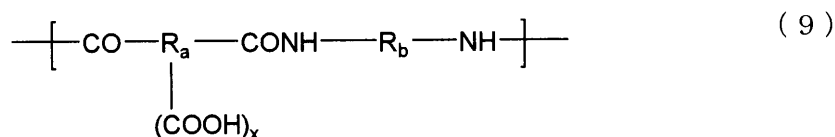
【0152】

本実施の形態のカラーフィルターの着色層用インクに用いられる樹脂に特に制限はなく、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリイミドなどを使用することができる。製造プロセスの簡便さや、耐熱性、耐光性、などの面から画素としては顔料分散された樹脂膜を用いることが好ましい。パターン形成の容易さからは、顔料分散された感光性のアクリル樹脂を用いることが好ましい。耐熱性、耐薬品性の観点からは、顔料分散されたポリイミド系樹脂を用いることが好ましい。

ポリイミド系樹脂は、例えば、前駆体としてのポリアミック酸を加熱閉環イミド化することによって形成される。ポリアミック酸は、通常、下記式(9)で表される構造単位を主成分とする。

【0153】

【化16】



ここで、式(9)のXは1又は2の整数である。Ra及びRbは、各々独立に、少なくとも2個の炭素原子を有する有機基を示す。耐熱性の観点から、Ra及びRbは、各々独立に、環状炭化水素、芳香族環又は芳香族複素環を含有し、かつ、炭素数6から30の基が好ましい。Ra及びRbとしては、特に制限されるものではないが、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、シクロヘキシルメタン基などから誘導された基などが挙げられる。

【0154】

溶剤としては、前記樹脂を溶解させるものであれば特に制限されないが、具体的には、例えば、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-メチロール-2-ピロリドンなどのアミド系溶剤、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン系極性溶剤、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミドなどが溶解性の面から好適である。中でもポリイミド前駆体の溶解性の点でγ-ブチロラクトンが好ましい。

【0155】

本実施の形態による印刷法において被印刷基材上に印刷できるカラーフィルター用着色層の厚さは、着色層として使用可能な範囲であれば特に制限されないが、好ましくは0.1~10 μmであり、より好ましくは0.2~7 μmである。

【0156】

本実施の形態における印刷版及び印刷原版の着色層用インクに含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価し、前記溶剤への浸漬前後の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

本実施の形態における溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷や、薄膜の均一塗布も可能となる

だけではなく、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となり、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

【0157】

本実施の形態においてレーザー彫刻により印刷原版表面にパターンを形成する場合には、形成されるパターンの深さは、印刷方法の違いにより異なるが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上あれば印刷版から転写される着色層用インクを保持することができ、 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であればパターンが印刷工程中に変形したり、破壊されたりすることがない。

【0158】

本実施の形態のカラーフィルター用着色層の製造方法は、印刷版上の着色層用インクを被印刷基板上に転写し、転写された着色層用インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された着色層用インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に着色層用インクを固定化することによってカラーフィルター用着色層を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて着色層用インクを被印刷基板上に転写する、方法である。

【0159】

本実施の形態の製造方法においてフレキシソ印刷方式を用いる場合、フレキシソ印刷版上の着色層用インクを被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキシソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどで前記インクを供給し、次に、フレキシソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の前記インクを被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0160】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に着色層用インクを固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に着色層用インクを固定化する方法である。

前記インク中の溶剤を乾燥除去して、前記インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0161】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に着色層用インクを固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に着色層用インクを固定化する方法である。

前記インクに光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、前記インクに配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法などが挙げられる。

【0162】

[有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造方法について]

本実施の形態における有機薄膜太陽電池用光電変換層とは、有機薄膜太陽電池の電荷分離に寄与し、生じた電子及び正孔を各々反対方向の電極に向かって輸送させる機能を有する部材を意味する。具体的にはこのような光電変換層としては、電子供与体として機能する正孔輸送層又は電子受容体として機能する電子輸送層の少なくとも一方を有する場合、電子供与体及び電子受容体の両方の機能を有する電子正孔輸送層からなる場合などを挙げることができる。有機薄膜太陽電池の具体例としては、制限はされないが、電子供与性又は電子受容性のいずれか一方の機能を有する、すなわち、前記電子輸送層又は正孔輸送層のいずれか一方である光電変換層が、第一電極層及び第二電極層間に配置されており、電極とそのような光電変換層とのショットキー障壁を利用したショットキー型の有機薄膜太陽電池、又は電子受容性及び電子供与性の機能を一組として、pn接合を利用したヘテロ

10

20

30

40

50

接合型の有機薄膜太陽電池などを挙げることができる。

【0163】

(a) ショットキー型の有機薄膜太陽電池

光電変換層を電子供与性又は電子受容性のいずれか一方の機能を有する層、すなわち、電子輸送層又は正孔輸送層のいずれか一方とすることにより、そのような光電変換層と電極との界面において形成されるショットキー障壁を利用して光電流を得るショットキー型有機薄膜太陽電池とすることができる。例えば、光電変換層を正孔輸送層とした場合には、第一電極層及び第二電極層のうち仕事関数が小さい方の電極との界面にショットキー障壁が形成されるため、その界面において光電荷分離を生じさせることができる。一方、光電変換層を電子輸送層とした場合には、第一電極層及び第二電極層のうち仕事関数が大きい方の電極との界面で光電流を生じさせることができる。

10

【0164】

このようにショットキー型の有機薄膜太陽電池とした場合に、光電変換層を形成する材料は、電子供与性又は電子受容性の性質を有する材料であれば特に制限はされない。具体的には、ペンタセンなどの有機単結晶、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリアセチレン、ポリフェニレン及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、ポリアルキルチオフェン及びその誘導体などの導電性高分子及びその誘導体、ポリフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、メロシアニン誘導体、クロロフィルなどの合成色素、有機金属ポリマーなどを挙げることができる。

20

【0165】

光電変換層の膜厚としては、0.1 nm～1,500 nmの範囲内の膜厚とすることが好ましい。光電変換層の膜厚を1,500 nm以下とすることが、膜抵抗の観点から好ましい。また、光電変換層の膜厚を0.1 nm以上とすることにより、第一電極層及び第二電極層の短絡を生じないようにできる。光電変換層の膜厚としては、総合的性能の観点から、5 nm～300 nmの範囲内であることがより好ましい。

【0166】

(b) ヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池

ヘテロ接合型有機薄膜太陽電池は、バイレイヤー型とバルクヘテロ接合型とに分けることができる。

【0167】

i. バイレイヤー型の有機薄膜太陽電池

バイレイヤー型の有機薄膜太陽電池は、光電変換層として、電子受容性の機能を有する電子輸送層及び電子供与性の機能を有する正孔輸送層を各々別個に形成し、それらの界面において形成されるpn接合を利用して光電荷分離を生じさせ、光電流を得る有機薄膜太陽電池である。

30

このような光電変換層として、電子輸送層及び正孔輸送層の膜厚は特に制限はされないが、具体的には、各々の膜厚が0.1 nm～1,500 nmの範囲内の膜厚とすることが好ましい。光電変換層の膜厚を1,500 nm以下とすることが、膜抵抗の観点から好ましい。また、光電変換層の膜厚を0.1 nm以上とすることにより、第一電極層及び第二電極層の短絡を生じないようにできる。光電変換層の膜厚としては、総合的性能の観点から、5 nm～300 nmの範囲内であることがより好ましい。

40

【0168】

電子輸送層を形成する材料としては、電子受容体としての機能を有するものであれば特に制限はされない。具体的には、CN-ポリ(フェニレン-ビニレン)、MEH-CN-PPV、-CN基又は-CF₃基含有ポリマー、それらの-CF₃置換ポリマー、ポリ(フルオレン)誘導体、C₆₀などのフラーレン誘導体、カーボンナノチューブ、ペリレン誘導体、多環キノン、キナクリドンなどの材料を挙げることができる。中でも、電子の移動度が高い材料であることが好ましい。

一方、正孔輸送層を形成する材料としては、電子供与体としての機能を有するものであれば特に制限はされない。具体的には、ポリフェニレン及びその誘導体、ポリフェニレン

50

ビニレン及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、ポリアルキルチオフェン及びその誘導体、ポリフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、有機金属ポリマーなどを挙げることができる。中でも正孔の移動度が高い材料であることが好ましい。

【0169】

i i. バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池

バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池は、光電変換層として、電子受容性及び電子供与性の両方の機能を有する電子正孔輸送層とし、電子正孔輸送層内で形成されるpn接合を利用して光電化分離を生じさせ、光電流を得る太陽電池である。

このような電子正孔輸送層の膜厚としては、一般的にバルクヘテロ接合型において採用されている膜厚であれば特に制限はされないが、具体的には、0.2nm～3,000nmの範囲内の膜厚とすることが好ましい。電子正孔輸送層の膜厚を3,000nm以下とすることが、膜抵抗の観点から好ましい。また、電子正孔輸送層の膜厚を0.2nm以上とすることにより、第一電極層及び第二電極層の短絡を生じないようにできる。電子正孔輸送層の膜厚としては、総合的性能の観点から、10nm～600nmの範囲内であることがより好ましい。

10

【0170】

さらに、電子正孔輸送層を形成する材料としては、一般的に、バルクヘテロ接合型の有機薄膜太陽電池において用いられているものであれば特に制限はされないが、具体的には、電子供与性の材料及び電子受容性の材料の両方の材料を均一に分散させたものを挙げることができる。また、電子供与性材料及び電子受容性材料の混合比は、用いる材料により最適な混合比を適宜調整する。

20

例えば、電子受容性の材料としては、具体的には、CN-ポリ(フェニレン-ビニレン)、MEH-CN-PPV、-CN基又は-CF₃基含有ポリマー、それらの-CF₃置換ポリマー、ポリ(フルオレン)誘導体、C₆₀誘導体、カーボンナノチューブ、ペリレン誘導体、多環キノン、キナクリドンなどの材料を挙げることができる。中でも、電子の移動度が高い材料であることが好ましい。

一方、電子供与性材料としては、そのような機能を有するものであれば特に制限はされない。具体的には、ポリフェニレン及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、ポリアルキルチオフェン及びその誘導体、ルフィリン誘導体、フタロシアニン誘導体、有機金属ポリマーなどを挙げることができる。中でも正孔の移動度が高い材料であることが好ましい。また、最終的に得られる有機薄膜太陽電池において、電子正孔輸送層の数は、一層であってもよく、複数層であってもよい。

30

【0171】

有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクに用いる溶剤としては、上述した電子供与性の材料及び電子受容性の材料を、両方溶解させることができるものであれば特に制限はされないが、具体的には、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどの炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤などが挙げられる。電子供与性の材料及び電子受容性の材料の化学構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶剤に0.1質量%以上の該材料を溶解させることができる。これらの溶剤は、単独又は2種以上の溶剤を混合して使用することができる。

40

【0172】

有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを光を照射させて硬化させる場合には、該インク中に、光重合性モノマーを含有させてもよい。光重合性モノマーとしては、例えば、ウレタンアクリレートやエポキシアクリレートなどが挙げられる。

【0173】

本実施の形態における印刷版及び印刷原版の有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクに

50

含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価することができる。前記溶剤への浸漬前後における印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷及び有機薄膜の均一塗布が可能となる。また、質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となるので、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

【0174】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成されるパターンの深さは、1 μm 以上1,000 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは5 μm 以上700 μm 以下であり、さらに好ましくは20 μm 以上500 μm 以下である。印刷パターンの深さが1 μm 以上あれば、印刷版から転写される有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを被印刷基板上に保持することができ、1,000 μm 以下であれば印刷パターンが印刷工程中に変形したり、破壊されたりすることがないため好ましい。

【0175】

本実施の形態の有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造方法は、印刷版上の有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを被印刷基板上に転写し、転写された有機薄膜太陽電池用光電変換層用インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを固定化することによって有機薄膜太陽電池用光電変換層を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを被印刷基板上に転写する、方法である。

【0176】

本実施の形態の製造方法においてフレキシソ印刷方式を用いる場合、フレキシソ印刷版上の有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキシソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどで前記インクを供給し、次に、フレキシソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の前記インクを被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0177】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを固定化する方法である。

前記インク中の溶剤を乾燥除去して、前記インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0178】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを固定化する方法である。

前記インクに光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、前記インクに配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法などが挙げられる。

【0179】

[薄膜半導体パターン層の製造方法について]

本実施の形態における薄膜半導体パターン形成用インクに用いられる有機半導体材料に

10

20

30

40

50

特に制限はされないが、 π 共役系材料などが用いられる。例えば、ポリピロール、ポリ(N-置換ピロール)、ポリ(3-置換ピロール)、ポリ(3, 4-二置換ピロール)などのポリピロール類、ポリチオフェン、ポリ(3-置換チオフェン)、ポリ(3, 4-二置換チオフェン)、ポリベンゾチオフェンなどのポリチオフェン類、ポリイソチアナフテンなどのポリイソチアナフテン類、ポリチェニレンビニレンなどのポリチェニレンビニレン類、ポリ(p-フェニレンビニレン)などのポリ(p-フェニレンビニレン)類、ポリアニリン、ポリ(N-置換アニリン)、ポリ(3-置換アニリン)、ポリ(2, 3-置換アニリン)などのポリアニリン類、ポリアセチレンなどのポリアセチレン類、ポリジアセチレンなどのポリジアセチレン類、ポリアズレンなどのポリアズレン類、ポリピレンなどのポリピレン類、ポリカルバゾール、ポリ(N-置換カルバゾール)などのポリカルバゾール類、ポリセレンofフェンなどのポリセレンofフェン類、ポリフラン、ポリベンゾフランなどのポリフラン類、ポリ(p-フェニレン)などのポリ(p-フェニレン類)、ポリインドールなどのポリインドール類、ポリピリタジンなどのポリピリタジン類、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセンなどのポリアセン類及びポリアセン類の炭素の一部をN、S、Oなどの原子、カルボニル基などの官能基に置換した誘導体(トリフェノジオキサン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6、15-キノンなど)、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィドなどのポリマーや特開平11-195790号公報に開示された多環縮合体などを用いることができる。

10

20

また、これらのポリマーと同じ繰り返し単位を有する、例えばチオフェン6量体である α -セクシチオフェン、 α 、 ω -ジヘキシル- α -セクシチオフェン、 α 、 ω -ジヘキシル- α -キンケチオフェン、 α 、 ω -ビス(3-ブトキシプロピル)- α -セクシチオフェン、スチリルベンゼン誘導体などのオリゴマーも好適に用いることができる。

さらに銅フタロシアニンや特開平11-251601号公報に開示されたフッ素置換銅フタロシアニンなどの金属フタロシアニン類、ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド、N, N'-ビス(4-トリフルオロメチルベンジル)ナフタレン1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロオクチル)、N, N'-ビス(1H, 1H-ペルフルオロブチル)及びN, N'-ジオクチルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体、ナフタレン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類、及びアントラセン-2, 3, 6, 7-テトラカルボン酸ジイミドなどのアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類などの縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、 C_{60} 、 C_{70} 、 C_{76} 、 C_{78} 、 C_{84} などフラーレン類、SWNTなどのカーボンナノチューブ、メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類などの色素などが挙げられる。

30

【0180】

これらの π 共役系材料のうちでも、チオフェン、ビニレン、チェニレンビニレン、フェニレンビニレン、p-フェニレン、これらの置換体又はこれらの2種以上を繰り返し単位とし、かつ繰り返し単位の数 n が4~10であるオリゴマーもしくは該繰り返し単位の数 n が20以上であるポリマー、ペンタセンなどの縮合多環芳香族化合物、フラーレン類、縮合環テトラカルボン酸ジイミド類、金属フタロシアニンよりなる群から選ばれた少なくとも1種が好ましい。

40

【0181】

また、その他の有機半導体材料としては、テトラチアフルバレン(TTF)-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯体、ニスエチレンテトラチアフルバレン(BEDTTF)-過塩素酸錯体、BEDTTF-ヨウ素錯体、TCNQ-ヨウ素錯体、などの有機分子錯体も用いることが出来る。さらにポリシラン、ポリゲルマンなどの σ 共役系ポリマーや特開2000-260999号公報に開示された有機・無機混成材料も用いることができる。

【0182】

50

薄膜半導体に、例えば、アクリル酸、アセトアミド、ジメチルアミノ基、シアノ基、カルボキシ基、ニトロ基などの官能基を有する材料や、ベンゾキノン誘導体、テトラシアノエチレン及びテトラシアノキノジメタンやそれらの誘導体などのように電子を受容するアクセプターとなる材料や、例えば、アミノ基、トリフェニル基、アルキル基、水酸基、アルコキシ基、フェニル基などの官能基を有する材料、フェニレンジアミンなどの置換アミン類、アントラセン、ベンゾアントラセン、置換ベンゾアントラセン類、ピレン、置換ピレン、カルバゾール及びその誘導体、テトラチアフルバレンとその誘導体などのように電子の供与体であるドナーとなるような材料を含有させ、いわゆるドーピング処理を施してもよい。

【0183】

前記ドーピング処理とは、電子授与性分子（アクセプター）又は電子供与性分子（ドナー）をドーパントとして本実施の形態における薄膜半導体に導入することを意味する。従って、ドーピング処理が施された薄膜半導体は、前記縮合多環芳香族化合物などの有機半導体材料とドーパントを含有する薄膜半導体である。ドーパントとしてアクセプター、ドナーのいずれも使用可能であり、公知の材料、プロセスを用いることができる。

【0184】

薄膜半導体パターン形成用インクに用いる溶剤としては、有機半導体材料の種類によって異なるが、有機半導体材料を溶解させるものであれば特に制限されるものではないが、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどの炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピランなどのエーテル系溶剤などが挙げられる。有機半導体材料の化学構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶剤に0.1質量%以上の該材料を溶解させることができる。これらの溶剤は、単独又は2以上の溶剤を混合して使用することができる。

【0185】

薄膜半導体パターン形成用インクを光を照射させて硬化させる場合には、該インク中に、光重合性モノマーを含有させてもよい。光重合性モノマーとしては、例えば、ウレタンアクリレートやエポキシアクリレートなどが挙げられる。

【0186】

本実施の形態における薄膜半導体パターン層の膜厚としては、特に制限はされないが、得られたトランジスタの特性は、有機半導体材料からなる活性層の膜厚に大きく左右される場合が多く、その膜厚は、有機半導体材料によりことなるが、一般に、1 μm 以下、好ましくは10～300 nmが好ましい。

【0187】

本実施の形態における印刷版及び印刷原版の薄膜半導体パターン形成用インクに含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価することができる。前記溶剤への浸漬前後における印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷及び薄膜半導体パターンの均一塗布が可能となる。また、質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となり、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

【0188】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成される印刷パターンの深さは、1 μm 以上1,000 μm 以下が好ましい。より好ましくは5 μm 以上700 μm 以下であり、さらに好ましくは20 μm 以上500 μm 以下である。印刷パターンの深さが1 μm 以上であれば、印刷版から転写される薄膜半導体パターン

10

20

30

40

50

形成用インクを被印刷基板上に保持することができ、印刷パターンの深さが1000 μ m以下であれば、印刷パターンが印刷工程中に変形したり破壊されたりすることがないため好ましい。

【0189】

本実施の形態の薄膜半導体パターン層の製造方法は、印刷版上の薄膜半導体パターン形成用インクを被印刷基板上に転写し、転写された薄膜半導体パターン形成用インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された薄膜半導体パターン形成用インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に薄膜半導体パターン形成用インクを固定化することによって薄膜半導体パターン層を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて薄膜半導体パターン形成用インクを被印刷基板上に転写する、方法である。

10

【0190】

本実施の形態の製造方法においてフレキシソ印刷方式を用いる場合、フレキシソ印刷版上の薄膜半導体パターン形成用インクを被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキシソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどで前記インクを供給し、次に、フレキシソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の前記インクを被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

20

【0191】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に薄膜半導体パターン形成用インクを固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に薄膜半導体パターン形成用インクを固定化する方法である。

。

前記インク中の溶剤を乾燥除去して、前記インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0192】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に薄膜半導体パターン形成用インクを固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に薄膜半導体パターン形成用インクを固定化する方法である。

30

前記インクに光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、前記インクに配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法などが挙げられる。

【0193】

[電子写真感光体の感光層の製造方法について]

本実施の形態における電子写真感光体に用いられる導電性支持体は、従来から知られている導電性を有するものであればよく、アルミニウム、アルミニウム合金などの金属板及び金属ドラム、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物からなる板、又はそれらの金属及び金属酸化物などを真空蒸着、スパッタリング、ラミネート、塗布などによって付着させ導電性処理した各種プラスチックフィルム、紙などである。

40

【0194】

電子写真感光体の感光層としては、電荷輸送層と電荷発生層からなる積層型の感光層や電荷輸送層と電荷発生層とを積層化するのではなく混合して得られる感光層などが挙げられる。積層型の感光層の具体例としては、例えば、特許文献32及び33に開示された感光層が挙げられ、混合型の感光層の具体例としては、例えば、特許文献34に開示された感光層が挙げられる。

【0195】

電子供与性物質からなる電荷輸送層と、電子受容性物質からなる電荷発生層とを積層し

50

てなる、積層型の感光層を有する電子写真感光体に関して詳細に説明する。

【0196】

感光層を形成する電荷輸送層に用いる電子供与性物質としては、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、イミド基などの電子供与性基を有する化合物、アントラセン、ピレン、フェナントレンなどの多環芳香族化合物及びそれらを含む誘導体、インドール、オキサゾール、オキサジアゾール、カルバゾール、チアゾール、ピラゾリン、イミダゾール、トリアゾールなどの複素環化合物及びそれらを含む誘導体、ポリフェニレン及びその誘導体、ポリフェニレンビニレン及びその誘導体、ポリシラン及びその誘導体、ポリアルキルチオフェン及びその誘導体などが挙げられる。電子供与性物質を適当な溶剤に溶解又は分散させて、本実施の形態における印刷版を用いて印刷・乾燥し電荷輸送層を形成する。電子供与性物質により形成される感光層の電荷輸送層にはバインダー樹脂などを混合することが好ましいが、電子供与性物質が高分子化合物の場合はバインダー樹脂を混合せずに単独で電荷輸送層を形成してもよい。

10

【0197】

感光層を形成する電荷発生層に用いる電子受容性物質としては、フタロシアニン系、アゾ系、スクエアリリウム系、シアニン系、ペリレン系などの各種顔料又は染料、ポリ（フルオレン）誘導体、C₆₀などのフラーレン誘導体、カーボンナノチューブなどが挙げられる。電子受容性物質を適当な溶剤に溶解又は分散させて作製した電子写真感光体の感光層を形成するインクを本実施の形態における印刷版を用いて、印刷・乾燥して電荷発生層を形成してもよい。電子写真感光体の感光層を形成する電荷発生層には、電子受容性物質とバインダー樹脂などを混合して用いることが好ましい。

20

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリレート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂などの熱可塑性又は熱硬化性樹脂が挙げられる。

【0198】

電荷輸送層の膜厚としては、5 μm～100 μmが好ましく、より好ましくは5 μm～50 μmである。

30

電荷発生層の膜厚としては、0.05 μm～2 μmが好ましく、より好ましくは0.1 μm～1 μmである。

【0199】

電子供与性物質と電子受容性物質とを混合してなる、混合型の感光層を有する電子写真感光体に関して詳細に説明する。

電子供与性物質と電子受容性物質とを混合して、両者を溶解する溶剤に溶解して作製した感光層を形成するインクを用いて電子写真感光体を製造するに際して、該感光層を形成するインクを本実施の形態における印刷版を用いて印刷・乾燥し、感光層を形成する。また、混合型の感光層の機械的な特性を向上させるために、高分子化合物を溶液に混合して成膜してもよい。混合する高分子化合物としては、キャリア輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また可視光に対する吸収が強くないものが好適に用いられる。例えば、ポリ（p-フェニレンビニレン）及びその誘導体、ポリカーボネート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリシロキサンなどが例示される。

40

【0200】

感光層の膜厚は、少なくともピンホールが発生しないような厚みが必要であり、その膜厚は5 nm～300 μmであり、好ましくは10 nm～100 μm、さらに好ましくは50 nm～50 μmである。

50

【0201】

電子写真感光体の感光層を形成するインク溶剤としては、特に制限はされないが、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、*n*-ブチルベンゼンなどの炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン化不飽和炭化水素系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤などが挙げられる。

【0202】

電子写真感光体の感光層を形成するインクを光を照射させて硬化させる場合には、該インク中に、光重合性モノマーを含有させてもよい。光重合性モノマーとしては、例えば、ウレタンアクリレートやエポキシアクリレートなどが挙げられる。

10

【0203】

本実施の形態における印刷版及び印刷原版の電子写真感光体の感光層を形成するインクに含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価することができる。前記溶剤への浸漬前後の印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷及び電子写真感光体の感光層の均一塗布も可能となるだけでなく、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となり、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

20

【0204】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成される印刷パターンの深さは、1 μm 以上1,000 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは5 μm 以上700 μm 以下であり、さらに好ましくは20 μm 以上500 μm 以下である。印刷パターンの深さが1 μm 以上であれば印刷版から転写される、電子受容性有機物層用インクと電子供与性有機物層用インクなどを保持することができ、印刷パターンの深さが1,000 μm 以下であれば、印刷パターンが印刷工程中に変形したり破壊されたりすることがないため好ましい。

30

【0205】

本実施の形態の電子写真感光体の感光層の製造方法は、印刷版上の電子写真感光体の感光層を形成するインクを被印刷基板上に転写し、転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に電子写真感光体の感光層を形成するインクを固定化することによって電子写真感光体の感光層を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて電子写真感光体の感光層を形成するインクを被印刷基板上に転写する、方法である。

40

【0206】

本実施の形態の製造方法においてフレキシソ印刷方式を用いる場合、フレキシソ印刷版上の電子写真感光体の感光層を形成するインクを被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキシソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどで前記インクを供給し、次に、フレキシソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の前記インクを被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0207】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に電子写真感光体の感光層を形成するインクを固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に電子写真感光体の感光層を形成するインクを固定

50

化する方法である。

前記インク中の溶剤を乾燥除去して、前記インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0208】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に電子写真感光体の感光層を形成するインクを固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に電子写真感光体の感光層を形成するインクを固定化する方法である。

前記インクに光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、前記インクに配合した（メタ）アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法などが挙げられる。

【0209】

[光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の製造方法について]

本実施の形態における光センサー用光起電力素子は、少なくとも一方が透光性である2つの電極の間に、接合により内部電界を生じる電子受容性有機物層と電子供与性有機物層が積層されたものである。光起電力素子が光起電力能（すなわち光センサーとしても機能する）理由は、電子受容性有機物層と電子供与性有機物層の界面で両層のフェルミレベルの違いによって生じる局所的な内部電界に起因している。この内部電界が働いている部分に光が吸収されることによりキャリアが発生する。これが最終的に外部に電流として取り出される。従って、この界面にいかにより多くの光が到達し吸収されるか、電子受容性有機物層と電子供与性有機物層の間に生ずる内部電界の大きさなどのキャリア発生能と電子受容性有機物層、電子供与性有機物層の電子及び正孔の移動能並びに注入性などが光起電力素子の変換効率の大きな因子となる。これらは電子受容性有機物層、電子供与性有機物層に使用される材料に大きく左右されるものである。

【0210】

本実施の形態における光起電力素子を製造するに際し、使用する各種材料、製法について説明する。

使用する透明絶縁支持体としては、ガラス、プラスチックフィルムなどが挙げられる。

使用する透明電極としては、酸化スズインジウム（ITO）、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、半透明Auなどが挙げられる。透明電極の厚さは10nm～1,000nmであることが好ましい。

【0211】

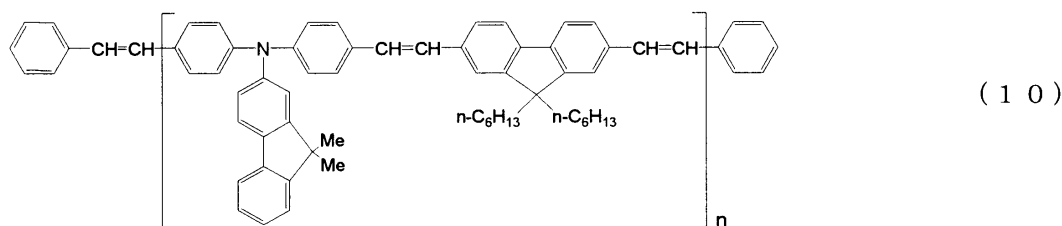
電子受容性有機物層の有機物材料としては、例えば、CN-（ポリフェニレンビニレン）、C₆₀などのフラーレン誘導体、ペリレン系顔料（Pigment Red（以下PR）179、PR190、PR149、PR189、PR123、Pigment Brown26など）、ペリノン系顔料（Pigment Orange 43、PR194など）、アントラキノン系顔料（PR168、PR177、Vat Yellow4など）、フラバンスロンなどの含キノン黄色顔料、クリスタルバイオレット、メチルバイオレット、マラカイトグリーンなどの染料フルオレノン、2,4,7トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどのアクセプター化合物を挙げることができる。

電子受容性有機物層の膜厚としては、5nm～300nmの範囲内の膜厚とすることが好ましい。電子受容性有機物層の膜厚を300nm以下とすることが、膜抵抗の観点から好ましい。また、電子受容性有機物層の膜厚を5nm以上とすることにより、第一電極層及び第二電極層に短絡が生じないようにできる。電子受容性有機物層の膜厚としては、総合的性能の観点から、10nm～250nmの範囲内であることがより好ましい。

【0212】

電子供与性有機物層の有機物材料としては、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフラン、ポリピリジン、ポリカルバゾール、フタロシアニン系顔料（中心金属がCu, Zn, Co, Ni, Pb, Pt, Fe, Mgなどの2価のもの、無金属フタロシアニン、アルミニウムクロルフタロシアニン、インジウムクロルフタロシアニン、インジウムブロムフタロシアニン、ガリウムクロルフタロシアニンなどのハロゲン原子が配位した3価金属のフタロシアニン、塩素化銅フタロシアニン、塩素化亜鉛フタロシアニン、その他バナジルフタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどの酸素が配位したフタロシアニン）、インジゴ、チオインジゴ系顔料（Pigment Blue 66, Pigment Violet 36など）、キナクリドン系顔料（Pigment Violet 19, Pigment Red 122など）、メロシアニン化合物、シアニン化合物、スクアリウム化合物などの染料の他、特許文献36（特開2005-93572号公報）に開示された化合物などが挙げられる。中でも、下記式（10）で表される化合物が好ましい。

【化17】



【0213】

電子供与性有機物層の膜厚としては、5nm～300nmの範囲内の膜厚とすることが好ましい。電子供与性有機物層の膜厚を300nm以下とすることが、膜抵抗の観点から好ましい。また、電子供与性有機物層の膜厚を5nm以上とすることにより、第一電極層及び第二電極層に短絡が生じないようにできる。電子供与性有機物層の膜厚としては、総合的性能の観点から、10nm～250nmの範囲内であることがより好ましい。

【0214】

また、印刷法による電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の製造性の向上及び光起電力素子にピンホールを生じにくくし、かつ高い変換効率を与えることを目的として、電子供与性有機物層中に以下のような特許文献において開示されている特定の構成単位を有する高分子有機物材料を含有させてもよい。

- (1) 特開2005-93572号公報に開示されている有機半導体、
- (2) ポリ-N-ビニルカルバゾール誘導体、ポリ-γ-カルバゾリルエチルグルタメート誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、オキサゾール誘導体、イミダゾール誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジフェネチルベンゼン誘導体（特開平9-127713号公報）、
- (3) α-フェニルスチルベン誘導体（特開平9-297419号公報）
- (4) プタジエン誘導体（特開平9-80783号公報）
- (5) 水素化プタジエン（特開平9-80784号公報）
- (6) ジフェニルシクロヘキサン誘導体（特開平9-80772号公報）
- (7) ジスチリルトリフェニルアミン誘導体（特開平9-222740号公報）
- (8) ジフェニルジスチリルベンゼン誘導体（特開平9-265197号公報、特開平9-265201号公報）
- (9) スチルベン誘導体（特開平9-211877号公報）
- (10) m-フェニレンジアミン誘導体（特開平9-304956号公報、特開平9-304957号公報）
- (11) レゾルシン誘導体（特開平9-329907号公報）
- (12) トリアリールアミン誘導体（特開昭64-9964号公報、特開平7-1995

03号公報、特開平8-176293号公報、特開平8-208820号公報、特開平4-11627号公報、特開平4-316543号公報、特開平5-310904号公報、特開平7-56374号公報、特開平8-62864号公報、米国特許第5,428,090号明細書、米国特許第5,486,439号明細書)

【0215】

さらに、光電変換効率の向上を目的として、従来公知の低分子型電子供与性有機物材料を前記高分子有機物材料と共に又は前記高分子有機物材料に代えて含有させてもよい。従来公知の低分子型電子供与性有機物材料とは、

(a) ヒドラゾン誘導体 (特開昭55-154955号、特開昭55-156954号公報、特開昭55-52063号公報、特開昭56-81850号公報)

(b) アントラセン誘導体 (特開昭51-94829号公報)

(c) オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体 (特開昭52-139065号公報、特開昭52-139066号公報)

(d) イミダゾール誘導体、トリフェニルアミン誘導体 (特開平3-285960号公報)

(e) ベンジジン誘導体 (特公昭58-32372号公報)

(f) スチリル誘導体 (特開昭56-29245号公報、特開昭58-198043号公報)

(g) カルバゾール誘導体 (特開昭58-58552号公報)

などの特許文献において開示された低分子有機物材料が挙げられる。

【0216】

また、背面電極としては、Au, Pt, Ni, Pd, Cu, Cr, Agなどの仕事関数の高い金属が用いられる。背面電極の厚さは5~300nmが好ましい。

【0217】

本実施の形態における電子受容性有機物層用インクと電子供与性有機物層用インクに用いる溶剤としては、前述した電子供与性の有機物材料及び電子受容性の有機物材料を、一方又は双方を溶解させることができるものであれば特に制限はされないが、具体的には、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、デカリン、n-ブチルベンゼンなどの炭化水素系溶剤、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン系溶剤、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤などが挙げられる。電子受容性有機物材料と電子受容性有機物材料の化学構造や分子量にもよるが、通常はこれらの溶剤に0.1質量%以上の該有機物材料を溶解させることができる。これらの溶剤は、単独又は2種以上の溶剤を混合して使用することができる。

【0218】

電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを光を照射させて硬化させる場合には、該インク中に、光重合性モノマーを含有させてもよい。光重合性モノマーとしては、例えば、ウレタンアクリレートやエポキシアクリレートなどが挙げられる。

【0219】

本実施の形態における印刷版及び印刷原版の光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクに含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価することができる。前記溶剤への浸漬前後の印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。質量変化率が10質量%以下であれば、レーザー彫刻印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷が可能となり、また、電子受容性有機物層及び／又は電子供与性

有機物層の均一塗布も可能となるだけでなく、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となり、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

【0220】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成される印刷パターンの深さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1,000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、さらに好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。印刷パターンの深さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば印刷版から転写される、電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクなどを保持することができ、印刷パターンの深さが $1,000\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、印刷パターンが印刷工程中に変形したり破壊されたりすることがないため好ましい。

10

【0221】

本実施の形態の光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の製造方法は、印刷版上の電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを被印刷基板上に転写し、転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを固定化することによって電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを被印刷基板上に転写する、方法である。

20

【0222】

本実施の形態の製造方法においてフレキシソ印刷方式を用いる場合、印刷版上の電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキシソ印刷版の凸部の表面に、インキ供給ロールなどで前記インクを供給し、次に、フレキシソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の前記インクを被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0223】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写された前記インク中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを固定化する方法である。

30

前記インク中の溶剤を乾燥除去して、前記インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0224】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写された前記インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に電子受容性有機物層用インク及び／又は電子供与性有機物層用インクを固定化する方法である。

40

前記インクに光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、前記インクに配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法などが挙げられる。

【0225】

[光スイッチング素子のポリシラン薄膜の製造方法について]

本実施の形態における光スイッチング素子は、以下のようにして製造することができる。まず、基板上に、繰り返し単位を有する光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液を印刷版を用いて印刷・乾燥してポリシラン薄膜を形成する。

このポリシラン薄膜の一部を、マスクを通して、例えば、水銀ランプの波長 $250\sim 360\text{ nm}$ の紫外線を照射し、選択的に露光することにより、繰り返し単位を有するポリシロ

50

キサンに変換する。ポリシロキサンは多孔質であり、フォトクロミック材料の溶液を含浸し乾燥することにより、フォトクロミック材料を含有する光スイッチング部を形成することができる。

【0226】

本実施の形態における光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液のポリシランとしては特に制限はされないが、水銀ランプで露光することにより効率よくポリシロキサンに変換できることから、ポリシランのケイ素に結合する置換基がメチル基及びフェニル基であるポリメチルフェニルシラン並びに水素及びフェニル基であるポリフェニルヒドロシランなどが好ましい。ポリシランの分子量は、総合的性能の観点から、1,000~20,000であることが好ましく、1,300~1,700であることがより好ましい。

10

【0227】

ポリシランを溶解させる溶剤としては、ポリシランを溶解させることができる溶剤であれば特に制限はされないが、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、*n*-ブチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶剤、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロシクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジブチルエーテルなどのエーテル系溶剤などが挙げられる。ポリシラン溶液の濃度は、印刷性の観点から、1~20質量%であることが好ましい。

20

【0228】

ポリシラン薄膜の膜厚は特に制限はされないが、具体的には、0.1 μm ~10 μm の範囲の膜厚とすることが好ましい。ポリシラン薄膜の膜厚を10 μm 以下とすることが、の観点から好ましい。また、ポリシラン薄膜の膜厚を0.1 μm 以上とすることが、の観点から好ましい。ポリシラン薄膜の膜厚としては、総合的性能の観点から、0.5 μm ~8 μm の範囲内であることがより好ましい。

【0229】

光スイッチング素子の構造は、透過型でもよいし光導波路型でもよい。

透過型の素子は、例えば、ガラスからなる透明基板上にポリシラン薄膜を形成し、その一部を選択的に露光し、フォトクロミック材料の溶液を含浸させることにより製造することができる。フォトクロミック材料を含有するポリシロキサンからなる光スイッチング部の膜面に垂直にモニター光を入射し、透過する光を検出する。このとき、光スイッチング部の膜面に垂直に制御光を照射することにより、フォトクロミック材料の吸収スペクトルを変化させ、モニター光をスイッチングする。

30

光導波路型の素子は、反射面を有する基板（ガラスなどの透明基板上に金属反射層を形成したもの、又は金属基板）上にポリシランの薄膜を形成し、所定の光導路波パターンが形成されるように選択的に露光し、フォトクロミック材料の溶液を含浸させることにより製造することができる。フォトクロミック材料の溶液を含有するポリシロキサンからなる光スイッチング部（光導波路）の一端から膜面に沿って光を入射し、他端から出射する光を検出する。このとき、光スイッチング部（光導波路）の所定位置で膜面に垂直に制御光を照射することにより、フォトクロミック材料の吸収スペクトルを変化させ、モニター光をスイッチングする。

40

【0230】

フォトクロミック材料としては、例えば、スピロピラン誘導体、キサンテン、オキサジン、フルギド、ジヒドロピレン、チオインジゴ、ビピリジン、アジリジン、芳香族多環化合物、アゾベンゼン、サリチリデンアニリン、シクロファン化合物、スピロオキサジン化合物、ジアリールエテン化合物、カルコン化合物などが挙げられる。

フォトクロミック材料を溶解させる溶剤としては特に制限されるものではないが、例えば、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロブタン、ブロモブタン、クロロペンタン、ブロモペンタン、クロロヘキサン、ブロモヘキサン、クロロ

50

シクロヘキサン、ブロモシクロヘキサンなどのハロゲン系溶剤などが挙げられる。

【0231】

本実施の形態における印刷版の光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液に含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価することができる。前記溶剤への浸漬前後における印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷及びポリシラン薄膜の均一塗布が可能となる。また、質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となるので、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

10

【0232】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成されるパターンの深さは、1 μm 以上1,000 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは5 μm 以上700 μm 以下であり、さらに好ましくは20 μm 以上500 μm 以下である。印刷パターンの深さが1 μm 以上あれば、印刷版から転写される光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液を被印刷基板上に保持することができ、1,000 μm 以下であれば印刷パターンが印刷工程中に変形したり、破壊されたりすることがないため好ましい。

20

【0233】

本実施の形態の光スイッチング素子のポリシラン薄膜の製造方法は、印刷版上の光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液を被印刷基板上に転写し、転写された前記ポリシラン溶液中の溶剤を乾燥除去して被印刷基板上に前記ポリシラン溶液を固定化することによって、光スイッチング素子のポリシラン薄膜を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液を被印刷基板上に転写する、方法である。

30

【0234】

本実施の形態の製造方法においてフレキソ印刷方式を用いる場合、フレキソ印刷版上の光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液を被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキソ印刷版の凸部の表面に、溶液供給ロールなどで前記ポリシラン溶液を供給し、次に、フレキソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の前記ポリシラン溶液を被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0235】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に前記ポリシラン溶液を固定化する方法としては、前記方法により転写された前記ポリシラン溶液中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に光スイッチング素子のポリシラン薄膜を形成するポリシラン溶液を固定化する方法である。

40

前記ポリシラン溶液中の溶剤を乾燥除去して、前記インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0236】

[バンク等の製造方法について]

本実施の形態におけるバンク形成用組成物に用いられる樹脂としては、特に制限はされないが、例えば、ノボラック系樹脂、ポリアミック酸、ポリイミド系樹脂、ポリメタクリレート、ポリ6フッ化プロピレン、ポリ4フッ化エチレン、ポリ3フッ化エチレン、ポリ

50

フッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリブタジエン、ポリスチレン、フッ素化ポリスチレン、ポリアクリル酸エチル、パーフロロオクチルエチルメタクリレート、ポリビニルアルコール、ポリクロロプレン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸メチル、ポリ塩化ビニリデン、6ナイロン、6-6ナイロン、7-7ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンアジパミドなどの有機材料や、サイロライト、サイロホービック（富士シリシア化学社製）などの無機材料や、これら有機材料、無機材料をポジ型レジスト、ネガ型レジスト中に分散したものなどを使用することができる。

【0237】

バンク形成用組成物の溶剤としては、バンク形成用組成物に用いられる樹脂を溶解させるものであれば特に制限はされないが、具体的には、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶剤、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン系溶剤、ブチルセロソルブなどのアルコキシアルキルアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミドなどが溶解性の面から好適である。中でも溶解性の点でγ-ブチロラクトンが好ましい。また、バンク形成用の溶剤として1種を用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

10

【0238】

バンク形成用組成物を光を照射させて硬化させる場合には、該組成物中に、光重合性モノマーを含有させてもよい。光重合性モノマーとしては、例えば、ウレタンアクリレートやエポキシアクリレートなどが挙げられる。

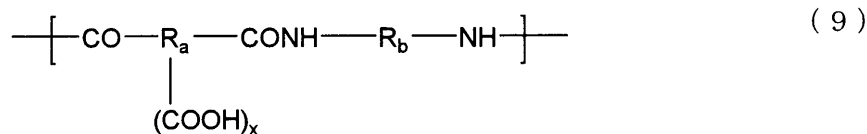
20

【0239】

ポリイミド系樹脂は、例えば、前駆体としてのポリアミック酸を加熱閉環イミド化することによって形成される。ポリアミック酸は、通常、下記式（9）で表される構造単位を主成分とする。

【0240】

【化18】



30

ここで、式（9）のXは1又は2の整数である。Ra及びRbは、各々独立に、少なくとも2個の炭素原子を有する有機基を示す。耐熱性の観点から、Ra及びRbは、各々独立に、環状炭化水素、芳香族環又は芳香族複素環を含有し、かつ、炭素数6から30の基が好ましい。Ra及びRbとしては、特に制限されるものではないが、例えば、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基、ジフェニルメタン基、シクロヘキシルメタン基などから誘導された基などが挙げられる。

40

【0241】

ポリアミック酸をバンク形成用組成物として使用する場合の溶剤としては、ポリアミック酸を溶解させるものであれば特に制限はされないが、具体的には、例えば、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶剤、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、δ-バレロラクトン、γ-カプロラクトン、ε-カプロラクトンなどのラクトン系溶剤、ブチルセロソルブなどのアルコキシアルキルアルコール系溶媒、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミドなどが溶解性の面から好適である。中でも溶解性の点でγ-ブチロラクトンが好ましい。また、ポリアミック酸の溶剤としては1種を用いてもよく、又は2種

50

以上を混合して用いてもよい。

【0242】

バンクの膜厚は特に制限はされないが、具体的には、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ の範囲の膜厚とすることが好ましい。バンクの膜厚を $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることが、生産性の観点から好ましい。また、バンクの膜厚を $0.1\ \mu\text{m}$ 以上とすることが、総合的性能の観点から好ましい。バンクの膜厚としては、総合的性能の観点から、 $0.2\ \mu\text{m}$ ～ $8\ \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

【0243】

本実施の形態における印刷版のバンク形成用組成物に含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価することができる。前記溶剤への浸漬前後における印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

10

溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷及びバンクの均一塗布が可能となる。また、質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となるので、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

【0244】

本実施の形態における有機発光インクとして、特に制限されるものではないが、有機発光材料とバインダー成分、溶剤よりなるものを用いることができる。印刷品位、生産性、チキソトロピー性などの向上のために、必要に応じて各種添加剤を添加して用いてもよい。

20

有機発光材料としては、高分子型の有機発光材料が用いられ、例えば、クマリン系、ペリレン系、ピラン系、アンスロン系、ポリフィレン系、キナクリドン系、N、N'-ジアルキル置換キナクリドン系、ナフタルイミド系、N、N'-ジアリール置換ピロロピロール系、イリジウム錯体系などの発光性色素をポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルカルバゾールなどの高分子中に分散させたものや、ポリアリーレン系、ポリアリーレンビニリレン系やポリフルオレンといった高分子系材料などが挙げられる。

有機発光インクが紫外線硬化型である場合、バインダー樹脂成分としては、ラジカル重合性の化合物に、紫外線照射により活性カチオン種を発生しうるカチオン重合開始剤を配合したものが、好適に用いられる。

30

【0245】

また、有機発光インク中の溶剤としては、前述した高分子系材料を溶解させることができるものであれば特に制限されるものではないが、トルエン、キシレン、アニソールなどの芳香族系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶剤などが挙げられ、これらの溶剤を単独で用いてもよく、これらの混合溶媒を用いてもよい。中でも、トルエン、キシレン、アニソールといった芳香族系溶剤が有機発光材料の溶解性の面から好ましい。

有機発光インク中の溶剤は、ポリマー成分の溶解性や印刷工程中での乾燥性などにより決定される。芳香族系溶剤の中から選ばれる少なくとも1種類の溶剤成分を、溶剤全体量の20質量%以上100質量%以下含有していることが好ましい。前記溶剤成分の含有量が質量%以上100質量%以下であれば、有機発光インク用途で用いられる有機発光材料を十分に溶解又は分散することができる。

40

【0246】

照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層の膜厚は特に制限はされないが、具体的には、 $1\ \text{nm}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ の範囲の膜厚とすることが好ましい。該有機発光層の膜厚を $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることが、生産性の観点から好ましい。また、該有機発光層の膜厚を $1\ \text{nm}$ 以上とすることが、総合的性能の観点から好ましい。該有機発光層の膜厚としては、総合的性能の観点から、 $5\ \text{nm}$ ～ $5\ \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい、 $10\ \text{nm}$ ～ $1\ \mu\text{m}$ の範囲内であることがさらに好まし

50

い。

【0247】

本実施の形態における印刷版の有機発光インクに含有される溶剤に対する耐溶剤性は、溶剤浸漬膨潤テストにて評価することができる。前記溶剤への浸漬前後における印刷原版の質量変化率が10質量%以下であることが好ましく、5質量%以下であることがより好ましい。

溶剤浸漬膨潤テストは、テストサンプルを室温において24時間、溶剤に浸漬して実施される。浸漬前後で印刷原版の質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法変化が小さく、微細なパターンの印刷及び有機発光インクの均一塗布が可能となる。また、質量変化率が10質量%以下であれば、印刷版の寸法安定性を確保でき、印刷版の耐久性も良好となるので、繰り返しの印刷工程に耐えることができる。

10

【0248】

レーザー彫刻により印刷原版表面に印刷パターンを形成する場合には、形成されるパターンの深さは、1 μm 以上1,000 μm 以下であることが好ましい。より好ましくは5 μm 以上700 μm 以下であり、さらに好ましくは20 μm 以上500 μm 以下である。印刷パターンの深さが1 μm 以上あれば、印刷版から転写されるバンク形成用組成物や有機発光インクを被印刷基板上に保持することができ、1,000 μm 以下であれば印刷パターンが印刷工程中に変形したり、破壊されたりすることがないため好ましい。

【0249】

本実施の形態におけるバンクの用途としては、インクジェット印刷法によるRGB画素形成用途に制限されるものではなく、RGB画素をその他の印刷法、例えば、フレキソ印刷、グラビア印刷、オフセット印刷などで形成する場合にも利用することが可能である。

20

【0250】

本実施の形態のバンクの製造方法は、印刷版上のバンク形成用組成物を被印刷基板上に転写し、転写されたバンク形成用組成物中の溶剤を乾燥除去して、又は転写されたバンク形成用組成物に光を照射して硬化させて、被印刷基板上にバンク形成用組成物を固定化することによってバンクを製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いてバンク形成用組成物を被印刷基板上に転写する、方法である。

30

【0251】

本実施の形態の製造方法においてフレキソ印刷方式を用いる場合、フレキソ印刷版上のバンク形成用組成物を被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、凹凸のあるフレキソ印刷版の凸部の表面に、溶液供給ロールなどでバンク形成用組成物を供給し、次に、フレキソ印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面のバンク形成用組成物を被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0252】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上にバンク形成用組成物を固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写されたバンク形成用組成物中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上にバンク形成用組成物を固定化する方法である。

40

バンク形成用組成物中の溶剤を乾燥除去して、バンク形成用組成物を固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0253】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上にバンク形成用組成物を固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写されたバンク形成用組成物に光を照射して硬化させて、被印刷基板上にバンク形成用組成物を固定化する方法である。

バンク形成用組成物に光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、バンク形成用組成物に配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬

50

化させる方法などが挙げられる。

【0254】

本実施の形態の照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層の製造方法は、印刷版上の有機発光インクを被印刷基板上に転写し、転写された有機発光インク中の溶剤を乾燥除去して、又は転写された有機発光インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に有機発光インクを固定化することによって照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層を製造する方法であって、

前記式(1)及び／又は式(2)で表される繰り返し単位からなり、両末端基が水酸基であるポリカーボネートジオールから製造されるポリマー(a)を含有する感光性樹脂組成物を硬化して得られる印刷版を用いて有機発光インクを被印刷基板上に転写する、方法である。

10

【0255】

本実施の形態の製造方法における、印刷版上の有機発光インクを被印刷基板上に転写する方法としては、特に制限はされないが、例えば、凹凸のある印刷版の凸部の表面に、溶液供給ロールなどで有機発光インクを供給し、次に、印刷版を被印刷基板に接触させて、凸部表面の有機発光インクを被印刷基板に転移させて行う方法などが挙げられる。

【0256】

本実施の形態の製造方法における、被印刷基板上に有機発光インクを固定化する方法の第1の態様としては、前記方法により転写された有機発光インク中の溶剤を乾燥除去して、被印刷基板上に有機発光インクを固定化する方法である。

20

有機発光インク中の溶剤を乾燥除去して、有機発光インクを固定化させる方法としては、例えば、窒素ガスなどの不活性ガスの存在下で熱処理することにより、前記溶剤を蒸気化して乾燥する方法などが挙げられる。

【0257】

本実施の形態の製造方法における、有機発光インクを固定化する方法の第2の態様としては、前記方法により転写された有機発光インクに光を照射して硬化させて、被印刷基板上に有機発光インクを固定化する方法である。

有機発光インクに光を照射して硬化させて固定化させる方法としては、例えば、有機発光インクに配合した(メタ)アクリル酸誘導体などの光重合性モノマーを光で硬化させる方法や有機発光インクに配合したラジカル重合性の化合物に、紫外線照射して硬化させる方法などが挙げられる。

30

【実施例】

【0258】

本実施の形態をさらに詳細に説明するために、以下に、実施例及び比較例を示すが、これらの実施例は本実施の形態の説明及びそれによって得られる効果などを具体的に示すものであって、本実施の形態を何ら制限するものではない。なお、以下の実施例及び比較例における諸特性は、下記の方法に従って測定した。

【0259】

<測定方法>

40

1. ポリカーボネートジオールのOH価

無水酢酸12.5gをピリジン50mlでメスアップしアセチル化試薬を調製した。100mlナスフラスコに、サンプルを1.0g精秤した。アセチル化試薬2mlとトルエン4mlをホールピペットで添加後、冷却管を取り付けて、100℃で1時間攪拌加熱した。蒸留水1mlをホールピペットで添加、さらに10分間加熱攪拌した。

2～3分間冷却後、エタノールを5ml添加し、指示薬として1%フェノールフタレイン／エタノール溶液を2～3滴入れた後に、0.5mol/lエタノール性水酸化カリウムで滴定した。

ブランク試験としてアセチル化試薬2ml、トルエン4ml、蒸留水1mlを100mlナスフラスコに入れ、10分間加熱攪拌した後、同様に滴定を行った。この結果をもと

50

に、下記計算式 (i) を用いてOH価を計算した。

$$\text{OH価 (mg-KOH/g)} = \{ (b-a) \times 28.05 \times f \} / e \quad (\text{i})$$

a : サンプルの滴定量 (ml)

b : 空試験の滴定量 (ml)

e : サンプル質量 (g)

f : 滴定液のファクター

【0260】

2. ポリカーボネートジオールの分子量

合成例及び比較合成例中のポリカーボネートジオールの末端は、 ^{13}C -NMR (270 MHz) の測定により、実質的に全てがヒドロキシル基であった。また、ポリカーボネートジオール中の酸価をKOHによる滴定により測定したところ、合成例、比較合成例の全てにおいて、酸化が0.01以下であった。

そこで、得られたポリマーの数平均分子量を下記計算式 (ii) により求めた。

$$\text{数平均分子量 } Mn = 2 / (\text{OH価} \times 10^{-3} / 56.11) \quad (\text{ii})$$

【0261】

3. ポリカーボネートジオールの共重合組成

ポリカーボネートジオールの共重合組成は、以下のように測定した。

100ml のナスフラスコにサンプルを1g取り、エタノール30g、水酸化カリウム4gを入れて、100℃で1時間反応した。室温まで冷却後、指示薬として1%フェノールフタレイン/エタノール溶液を2~3滴添加し、塩酸で中和した。冷蔵庫で1時間冷却後、沈殿した塩を濾過で除去し、ガスクロマトグラフィーにより分析を行った。ガスクロマトグラフィー分析は、カラムとしてDB-WAX (J&W製) をつけたガスクロマトグラフィーGC-14B (島津製作所製) を使い、ジエチレングリコールジエチルエステルを内標として、検出器をFIDとして行った。なお、カラムの昇温プロファイルは、60℃で5分保持した後、10℃/minで250℃まで昇温した。

【0262】

4. ポリカーボネートジオールの溶解度

ポリカーボネートジオールと溶剤 (N-メチル-2-ピロリドン : NMP) を10/90、20/80、30/70、40/60、50/50、60/40、70/30、80/20、90/10の各質量比率 (質量%) にて密閉容器中で混合したものを、80℃で加熱溶解した後、25℃に保った室内で放冷した。24時間後も均一に溶解しているものの内で最も濃度の高いものを、その溶媒に対する溶解度とした。

溶解度が10質量%未満のものについては、上記試験を実施した後の質量比率が10/90である混合液の上澄み部分をサンプリングし、オープンで溶剤を蒸発乾固させた後の残渣の質量より溶解度を求めた。

【0263】

5. 印刷原版の質量変化率

N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に対する質量変化率については、印刷原版を3cm×5cmに切り、常温の各溶剤中に24hr浸漬させ、下記計算式 (iii) を用いて質量変化率を求めた。

その他の溶剤に対する質量変化率については、印刷原版を1cm×2cmに切り、常温の各溶剤中に24hr浸漬させ、下記計算式 (iii) を用いて質量変化率を求めた。

$$\text{質量変化率 (\%)} = \{ (\text{浸漬後の質量} - \text{浸漬前の質量}) / \text{浸漬前の質量} \} \times 100 \quad (\text{iii})$$

【0264】

6. 印刷原版の硬度

デュロメータ タイプA GS-719G及びデュロメータ用定圧荷重器 GS-710 (株式会社テクロック) を使い、加圧面が版に密着してから15秒後の値を測定した。3cm×5cmの印刷原版について3ヶ所につきそれぞれ3回測定し、それらの平均値を硬度とした。

【0265】

7. 印刷原版のレーザー彫刻性

炭酸ガスレーザー彫刻機（出力12ワット、商標Laser Pro Venus、GCC社製）を用いて印刷原版のレーザー彫刻を行った。彫刻は、200 μ m幅の凸線による線画を含むパターンを作成して実施した。彫刻深さ（レリーフ深度）は400 μ mとした。レーザー彫刻による粘稠性液状カス発生の有無及び線画の鮮明性を目視判定した。

【0266】

〔合成例1〕

規則充填物ヘリパックパッキンNo. 3を充填した、充填高さ300mm、内径30mmの蒸留塔、及び分留頭を備えた500ml四口フラスコに、ジエチレングリコール214g（2.01mol）、エチレンカーボネート186g（2.12mol）を仕込み、70℃で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを0.177gを加えた。このフラスコを、フラスコの内温が145～150℃、圧力が2.5～3.5kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、22時間反応した。その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温170℃に上げ、圧力を0.2kPaまで落として、フラスコ内に残った、ジエチレングリコール及びエチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温170℃、圧力0.1kPaでさらに5時間反応した。この反応により、室温で粘稠な液状のポリカーボネートジオールが174g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は60.9（数平均分子量 $M_n=1843$ ）であった。

攪拌機を備えた300mlのセパブルフラスコにこのポリカーボネートジオール65.0g、リン酸モノブチル0.05gを入れ、80℃で3時間攪拌することにより、テトラブトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート4.63g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.07g、アジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート2.77g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート24.14g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート7.24g、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.12g、シリカゲルC-1504（富士シリシア化学株式会社）5.55g、シリコンオイルKF-410（信越化学工業株式会社）1.21g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.72g、ベンゾフェノン1.21g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.72g、リン酸トリフェニル2.17g、サノールLS-785（三共株式会社）1.21gを加えて80℃で攪拌しながら、13kPaに減圧して脱泡し、室温で粘稠な液体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0267】

〔合成例2〕

規則充填物ヘリパックパッキンNo. 3を充填した、充填高さ300mm、内径30mmの蒸留塔及び分留頭を備えた500ml四口フラスコに、ジエチレングリコール214g（2.01mol）、エチレンカーボネート186g（2.12mol）を仕込み、70℃で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを、0.177g加えた。このフラスコを、フラスコの内温が145～150℃、圧力が2.5～3.5kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、22時間反応した。その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温170℃に上げ、圧力を0.2kPaまで落として、フラスコ内に残った、ジエチレングリコール、エチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温170℃、圧力0.1kPaでさらに5時間反応した。この反応により、室温で粘稠

な液状のポリカーボネートジオールが174 g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は60.9（数平均分子量 $M_n=1843$ ）であった。

攪拌機を備えた300 mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール65.0 g、リン酸モノブチル0.05 gを入れ、80℃で3時間攪拌することにより、テトラブトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート4.63 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.07 g、アジピン酸0.01 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001 gを加えて、乾燥空気雰囲気下で、80℃で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート2.77 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001 gを加えて、乾燥空気雰囲気下で、80℃で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

10

その後、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート10.74 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート5.96 g、シリカゲルC-1504（富士シリシア化学株式会社）5.55 g、シリコンオイルKF-410（信越化学工業株式会社）1.21 g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.72 g、ベンゾフェノン1.21 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.72 g、リン酸トリフェニル2.17 g、サノールLS-785（三共株式会社）1.21 gを加えて80℃で攪拌しながら、13 kPaに減圧して脱泡し、室温で粘稠な液体状の感光性樹脂組成物を得た。

20

【0268】

〔合成例3〕

エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレートの代わりにヒドロキシエチルメタクリレートを用いた以外は、合成例2と同様にして感光性樹脂組成物を合成した。

【0269】

〔合成例4〕

トリレンジイソシアナートの代わりにヘキサメチレンジイソシアナートを用いた以外は、合成例2と同様にして感光性樹脂組成物を合成した。

【0270】

〔合成例5〕

分留頭を備えた300 ml四口フラスコに、1,20-エイコサンジオール100 g（0.32 mol）、エチレンカーボネート30 g（0.34 mol）を仕込み、70℃で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを0.062 gを加えた。このフラスコを、フラスコの内温が150～155℃、圧力が7～8 kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、11時間反応した。その後、エチレンカーボネート30 g（0.34 mol）を追加し、フラスコの内温155℃、圧力6～7 kPaで7時間反応した後、圧力を0.2 kPaまで落として、フラスコ内に残ったエチレンカーボネートを留去した。その後さらに、エチレンカーボネート30 g（0.34 mol）を追加し、同様にしてフラスコの内温155℃、圧力5～6 kPaで5時間反応した後、圧力を0.2 kPaまで落として、フラスコ内に残ったエチレンカーボネートを留去した。この反応により、室温で固体のポリカーボネートジオールが102 g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は45.3（数平均分子量 $M_n=2476$ ）であった。

30

40

攪拌機を備えた300 mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール65.1 g、リン酸モノブチル0.03 gを入れ、80℃で3時間攪拌することにより、テトラブトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート3.18 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.08 g、アジピン酸0.01 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.002 gを加えて、乾燥空気雰囲気下で、80℃で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート2.77 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001 gを加えて、乾燥空気雰囲気下で、80℃で2時間

50

攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート 23.61 g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート 7.08 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート 0.12 g、シリカゲル C-1504（富士シリシア化学株式会社） 5.43 g、シリコンオイル KF-410（信越化学工業株式会社） 1.12 g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 0.71 g、ベンゾフェノン 1.19 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.71 g、リン酸トリフェニル 2.13 g、サノール LS-785（三共株式会社） 1.20 g を加えて 80℃ で攪拌しながら、13 kPa に減圧して脱泡し、室温で固体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0271】

〔合成例6〕

合成例5のエチレングリコールフェニルエーテルメタクリレートをラウリルメタクリレートに変更し、以下に示すような樹脂組成物を得た。

攪拌機を備えた 300 ml のセパラブルフラスコに合成例5で得られたポリカーボネートジオール 34.5 g、リン酸モノブチル 0.02 g を入れ、80℃ で3時間攪拌することにより、テトラブトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート 1.61 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.04 g、アジピン酸 0.01 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.001 g を加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃ で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート 1.44 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.001 g を加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃ で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、ラウリルメタクリレート 12.54 g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート 3.59 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート 0.07 g、シリカゲル C-1504（富士シリシア化学株式会社） 2.90 g、シリコンオイル KF-410（信越化学工業株式会社） 0.63 g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 0.38 g、ベンゾフェノン 0.63 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.38 g、リン酸トリフェニル 1.13 g、サノール LS-785（三共株式会社） 0.63 g を加えて 80℃ で攪拌しながら、13 kPa に減圧して脱泡し、室温で固体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0272】

〔合成例7〕

分留頭を備えた 300 ml 四口フラスコに、8,13-ジメチル-1,20-エイコサンジオール 100 g（0.29 mol）、エチレンカーボネート 27 g（0.31 mol）を仕込み、70℃ で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを 0.062 g を加えた。このフラスコを、フラスコの内温が 150～155℃、圧力が 7～8 kPa となるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、8時間反応した。その後、エチレンカーボネート 27 g（0.31 mol）を追加し、フラスコの内温 155～160℃、圧力 7～8 kPa で6時間反応した後、圧力を 0.1 kPa まで落として、フラスコ内に残ったエチレンカーボネートを留去した。その後さらに、エチレンカーボネート 27 g（0.31 mol）を追加し、同様にしてフラスコの内温 155℃、圧力 5～6 kPa で4時間反応した後、圧力を 0.1 kPa まで落として、フラスコ内に残ったエチレンカーボネートを留去した。この反応により、室温で粘稠な液状のポリカーボネートジオールが 105 g 得られた。得られたポリカーボネートジオールの OH 価は 28.6（数平均分子量 $M_n = 3927$ ）であった。

攪拌機を備えた 300 ml のセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール 51.4 g、リン酸モノブチル 0.05 g を入れ、95℃ で3時間攪拌することにより、テト

ラプトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート1.30g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.06g、アジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、40℃で30分間、さらに80℃で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート2.16g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、ラウリルメタクリレート18.22g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート5.46g、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.10g、シリカゲルC-1504（富士シリシア化学株式会社）4.18g、シリコンオイルKF-410（信越化学工業株式会社）0.91g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.55g、ベンゾフェノン0.91g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.55g、リン酸トリフェニル1.67g、サノールLS-785（三共株式会社）0.93gを加えて80℃で攪拌しながら、13kPaに減圧して脱泡し、室温で粘稠な液体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0273】

〔合成例8〕

分留頭を備えた300ml四口フラスコに、1,12-ドデカンジオール26g（0.13mol）、1,20-エイコサンジオール40g（0.13mol）、エチレンカーボネート24g（0.27mol）を仕込み、70℃で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラプトキシチタン0.068gを加えた。このフラスコを、フラスコの内温が145～150℃、圧力が5～6kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、8時間反応した。その後、エチレンカーボネート24g（0.27mol）を追加し、フラスコの内温150℃、圧力4～5kPaで7時間反応した後、圧力を0.2kPaまで落として、フラスコ内に残ったエチレンカーボネートを留去した。その後さらに、エチレンカーボネート24g（0.27mol）を追加し、同様にフラスコの内温155℃、圧力4～5kPaで5時間反応した後、圧力を0.2kPaまで落として、フラスコ内に残ったエチレンカーボネートを留去した。再度エチレンカーボネート24g（0.27mol）を追加し、同様にフラスコの内温155℃、圧力4～5kPaで2時間反応した後、圧力を0.2kPaまで落として、フラスコ内に残ったエチレンカーボネートを留去した。この反応により、室温で固体のポリカーボネートジオールが67g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は47.3（数平均分子量Mn=2371）であった。

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール40.1g、リン酸モノブチル0.04gを入れ、80℃で3時間攪拌することにより、テトラプトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート2.04g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.05g、アジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2.5時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート1.66g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2.5時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、ラウリルメタクリレート14.57g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート4.37g、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.07g、シリカゲルC-1504（富士シリシア化学株式会社）3.35g、シリコンオイルKF-410（信越化学工業株式会社）0.73g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.44g、ベンゾフェノン0.73g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.44g、リン酸トリフェニル1.31g、サノールLS-785

(三共株式会社) 0.73 gを加えて80℃で攪拌しながら、13 kPaに減圧して脱泡し、室温で固体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0274】

〔合成例9〕

分留頭を備えた500ml四口フラスコに、1,12-ドデカンジオール274.5 g (1.36 mol)、エチレンカーボネート125.6 g (1.43 mol)を仕込み、80℃で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを0.150 gを加えた。オイルバスで加熱し、フラスコの内温140～175℃、圧力0.2～2.0 kPaで、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら計12時間反応した。

その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温195℃に上げ、圧力を0.2 kPaにして、フラスコ内に残った、1,12-ドデカンジオール、エチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温216℃、圧力0.2 kPaでさらに7時間反応した。この反応により、室温で固体状のポリカーボネートジオールが212 g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は63.0 (数平均分子量 $M_n = 1781$)であった。

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール60.1 g、リン酸モノブチル0.03 gを入れ、80℃で3時間攪拌することにより、テトラブトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート4.47 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.07 g、アジピン酸0.01 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001 gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート2.57 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001 gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、ラウリルメタクリレート22.37 g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート6.71 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.11 g、シリカゲルC-1504 (富士シリシア化学株式会社) 5.15 g、シリコンオイルKF-410 (信越化学工業株式会社) 1.12 g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.67 g、ベンゾフェノン1.12 g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.67 g、リン酸トリフェニル2.01 g、サノールLS-785 (三共株式会社) 1.12 g、顔料Green AG (日本化薬株式会社) 0.007 gを加えて80℃で攪拌しながら、13 kPaに減圧して脱泡し、室温で固体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0275】

〔合成例10〕

分留頭を備えた300ml四口フラスコに、10-オキサノデカン-1,19-ジオール193 g (0.64 mol)、エチレンカーボネート59 g (0.67 mol)を仕込み、70℃で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを0.11 g加えた。このフラスコを、フラスコの内温が150～155℃、圧力が4～6 kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながら、オイルバスで加熱し、11時間反応した。その後、エチレンカーボネート59 g (0.67 mol)を追加し、フラスコの内温150℃、圧力4～6 kPaで反応した後、圧力を0.1 kPaまで落として、フラスコ内に残ったエチレンカーボネートを留去するという操作を3度繰り返した。1回目、2回目、3回目の反応時間はそれぞれ6時間、7時間、4時間であった。この反応により、室温で固体のポリカーボネートジオールが195 g得られた。得られたポリカーボネートジオールのOH価は51.1 (数平均分子量 $M_n = 2196$)であった。

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール96.6 g、リン酸モノブチル0.04 gを入れ、95℃で3時間攪拌することにより、テト

ラプトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート 5.74 g、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.11 g、アジピン酸 0.02 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.002 g を加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート 4.09 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.002 g を加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ、二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、ラウリルメタクリレート 35.38 g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート 10.62 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート 0.18 g、シリカゲル C-1504 (富士シリシア化学株式会社) 8.18 g、シリコンオイル KF-410 (信越化学工業株式会社) 1.78 g、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 1.07 g、ベンゾフェノン 1.77 g、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 1.06 g、リン酸トリフェニル 3.19 g、サノール LS-785 (三共株式会社) 1.78 g を加えて 80℃で攪拌しながら、13 kPa に減圧して脱泡し、室温で固体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0276】

〔合成例 11〕

攪拌機を備えた 300 ml のセパラブルフラスコに合成例 1 のポリカーボネートジオール 65.0 g、リン酸モノブチル 0.05 g を入れ、80℃で3時間攪拌することにより、テトラプトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート 8.16 g、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.08 g、アジピン酸 0.01 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.001 g を加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で3時間攪拌した。その後、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート 6.66 g、ジ-n-ブチルスズジラウレート 0.001 g を加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。この段階で、ポリカーボネートジオールの末端水酸基がウレタン結合により連結され、かつ、二重結合を有するポリマーが得られたことを、赤外分光分析により確認した。

その後、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート 10.74 g、トリメチロールプロパントリメタクリレート 5.96 g、シリカゲル C-1504 (富士シリシア化学株式会社) 5.55 g、シリコンオイル KF-410 (信越化学工業株式会社) 1.21 g、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン 0.72 g、ベンゾフェノン 1.21 g、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール 0.72 g、リン酸トリフェニル 2.17 g、サノール LS-785 (三共株式会社) 1.21 g を加えて 80℃で攪拌しながら、13 kPa に減圧して脱泡し、室温で粘稠な液体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0277】

〔合成例 12〕

規則充填物ヘリパックパッキン No. 3 を充填した、充填高さ 300 mm、内径 30 mm の蒸留塔、及び分留頭を備えた 500 ml 四口フラスコに、ジブチレングリコール 254.8 g (1.57 mol)、エチレンカーボネート 145.2 g (1.65 mol) を仕込み、80℃で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラプトキシチタンを 0.16 g 加えた。このフラスコを、フラスコの内温が 150~155℃、圧力が 2~3 kPa となるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながらオイルバスで加熱し、20時間反応した。その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温を 155℃、圧力を 1.0 kPa にして、フラスコ内に残ったジブチレングリコール及びエチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温 155~175℃、圧力 0.1~0.2 kPa で、さらに7時間反応した。この反応により、室温で固体状のポリカーボネートジオールが 164 g 得られた。得られたポリカーボネートジオールの OH 価は 55.8 (数平均分子量 $M_n = 2,011$) であった。

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール65.0g、リン酸モノブチル0.04gを入れ、95℃で3時間攪拌することにより、テトラブトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート4.13g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.07g、アジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、40℃で30分間、さらに80℃で4時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート2.75g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。

その後、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート24.14g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート7.26g、トリメチロールプロパントリメ
10
タクリレート0.13g、シリカゲルC-1504（富士シリシア化学株式会社）5.55g、シリコンオイルKF-410（信越化学工業株式会社）1.20g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.72g、ベンゾフェノン1.19g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.72g、リン酸トリフェニル2.16g、サノールLS-785（三共株式会社）1.19g、顔料GreenAG（日本化薬株式会社）0.007gを加えて80℃で攪拌しながら、13kPaに減圧して脱泡し、室温で固体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0278】

〔比較合成例1〕

規則充填物ヘリパックパッキンNo. 3を充填した、充填高さ300mm、内径30m
20
mの蒸留塔、及び分留頭を備えた500ml四口フラスコに、1,4-ブタンジオール197.4g（2.19mol）、エチレンカーボネート202.6g（2.30mol）を仕込み、80℃で攪拌溶解し、系内を窒素置換した後、触媒としてテトラブトキシチタンを0.033g加えた。このフラスコを、フラスコの内温が139~145℃、圧力が2~3kPaとなるように、分留頭から還流液の一部を抜き出しながらオイルバスで加熱し、計23時間反応した。その後、充填式蒸留塔を外して、単蒸留装置に取り替え、フラスコの内温145℃、圧力を1.5kPaにして、フラスコ内に残った、1,4-ブタンジオール及びエチレンカーボネートを1時間かけて留去した。その後、フラスコの内温145~185℃、圧力0.08~0.3kPaで、さらに7.5時間反応した。この反応により、室温で固体状のポリカーボネートジオールが128g得られた。得られたポリカ
30
ーボネートジオールのOH価は45.0（数平均分子量Mn=2493）であった。

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにこのポリカーボネートジオール50.2g、リン酸モノブチル0.009gを入れ、80℃で3時間攪拌することにより、テトラブトキシチタンを失活させた。その後、トリレンジイソシアナート2.36g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.05g、アジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート2.09g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。

その後、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート18.22g、ジエチレ
40
ングリコールブチルエーテルメタクリレート5.47g、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.09g、シリカゲルC-1504（富士シリシア化学株式会社）4.19g、シリコンオイルKF-410（信越化学工業株式会社）0.91g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.55g、ベンゾフェノン0.91g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.55g、リン酸トリフェニル1.64g、サノールLS-785（三共株式会社）0.91g、顔料GreenAG（日本化薬株式会社）0.006gを加えて80℃で攪拌しながら、13kPaに減圧して脱泡し、室温で固体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0279】

〔比較合成例2〕

10

20

30

40

50

攪拌機を備えた300mlのセパラブルフラスコにポリカーボネートジオール「T6002」（OH価=56、数平均分子量 $M_n=2004$ 旭化成ケミカルズ株式会社）61.67g、トリレンジイソシアナート3.93g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.07g、アジピン酸0.01g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で3時間攪拌した。その後、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアナート2.61g、ジ-n-ブチルスズジラウレート0.001gを加えて、乾燥空気雰囲気下、80℃で2時間攪拌した。

その後、エチレングリコールフェニルエーテルメタクリレート22.74g、ジエチレングリコールブチルエーテルメタクリレート6.82g、トリメチロールプロパントリメタクリレート0.11g、シリカゲルC-1504（富士シリシア化学株式会社）5.23g、シリコンオイルKF-410（信越化学工業株式会社）1.14g、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン0.68g、ベンゾフェノン1.14g、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール0.68g、リン酸トリフェニル2.05g、サノールLS-785（三共株式会社）1.14g、顔料GreenAG（日本化薬株式会社）0.007gを加えて80℃で攪拌しながら、13kPaに減圧して脱泡し、室温で固体状の感光性樹脂組成物を得た。

【0280】

〔実施例1～9、比較例1～2〕

合成例1～9、比較合成例1～2で得られた感光性樹脂組成物の各々を用いて、下記の方法で印刷原版を作製した。なお、合成例1～9の感光性樹脂組成物を用いて実施例1～9を、比較合成例1～2の感光性樹脂組成物を用いて比較例1～2をそれぞれ実施した。

12×11×0.3cmのガラス板にジエチレングリコールを薄く塗布した後、PETフィルムを乗せ、ヘラでこすり密着させた。そのフィルム上に両面シールにより固定させたスポンジ枠で作成した1辺10cmの四角枠と、その枠外の四隅に厚さ3mmのアルミスペーサーを置いた。この作成した治具を約90℃のホットプレート上に置いた。

治具の枠内に前記各樹脂組成物を注いだ後、ジエチレングリコールを塗布しPETフィルムを乗せたガラス板を、PETフィルム面が樹脂組成物に接触するようにかぶせた。その後、上下のガラス板をクリップで挟み固定した。

この治具について高圧水銀灯（HC-98、センエンジニアリング株式会社）を用いて、500mJ/cm²（照度33.7mW/cm²、時間14.8秒）露光した後、治具面を逆にし、更に500mJ/cm²露光した。これを両面もう一度ずつ行い、トータルで2000mJ/cm²露光して印刷原版を作成した。

【0281】

各合成例及び比較合成例のポリカーボネートジオールの溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）に対する溶解度を測定した結果を表1に示す。

また、各実施例及び比較例の印刷原版について、レーザー彫刻性、各溶剤に対する質量変化率を測定した結果を表1に示す。

【0282】

【表 1】

実施例	ポリカーボネートジオール 主な繰り返し単位	Mn	NMPに 対する溶解度 (%)	ポリイソシア ナート化合物	印刷原版の特性					
					溶剤に対する 溶解性	線画の鮮明 度	NMP	酢酸エチル	トルエン	キシレン
実施例 1		1,843	-	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	-	10	18	5
実施例 2		1,843	-	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	-	-	3	0.6
実施例 3		1,843	-	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	-	-	2	0.7
実施例 4		1,843	-	ヘキサメチレ ンジイソシア ナート	やや多い	やや不明	-	-	23	12
実施例 5		2,476	0.6	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	15	-	27	-
実施例 6		2,476	-	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	6	-	9	-
実施例 7		3,927	-	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	16	-	-	-
実施例 8		2,371	1.3	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	10	-	19	-
実施例 9		1,781	2	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	29	-	-	-
比較例 1		2,633	40	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	183	24	80	39
比較例 2		2,004	60	トリレンジイ ソシアナート	少ない	良好	143	-	-	-

【0283】

表 1 の結果から、実施例のポリカーボネートジオールは、NMP（N-メチル-2-ピロリドン）に対する溶解度が低く、耐溶剤性に優れるものであった。

また、実施例の印刷原版は、NMP、トルエンなどの溶剤に対する質量変化率が、前記式（1）における R_1 の n が 1 であるか、また前記式（2）における R_2 の炭素数が 10 未

満である比較例 1 及び比較例 2 の印刷原版に比して低く、耐溶剤性に優れるものであった。

さらに、印刷原版を製造する際に、ポリイソシアナート化合物として芳香族ジイソシアナートを用いた場合、脂肪族ジイソシアナートを用いた場合に比べ、耐溶剤性やレーザー彫刻性に関し、より良好な性能を有する印刷原版が得られた。

【0284】

〔導電性層の製造方法について〕

〔実施例 10〕

（導電性層の印刷評価）

合成例 2 で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例 2 と同様にして印刷原版を作成し

た。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表2に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、導電性インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製 IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付け、表面が易接着性処理されたポリエチレンテレフタレート（厚み100 μ m）の易接着処理面に、銀の超微粒子（平均粒子径7nm）を分散させた導電性インクとして、商標「銀ナノペースト」（ハリマ化成社製）100質量部にキシレン30質量部を添加して作製した導電性インクを使用して、焼成後のインクの膜厚が、1 μ mとなるように印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表2に示す。

（質量変化率の測定）

10

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記導電性インクで用いたキシレン及び混合溶剤（酢酸エチル／2-プロパノール＝20／80質量％）中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表2に示す。

【0285】

〔実施例11〕

（導電性層の印刷評価）

合成例6で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例6と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表2に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、導電性層の印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製 IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付け、表面が易接着性処理されたポリエチレンテレフタレート（厚み100 μ m）の易接着処理面に、銀の超微粒子（平均粒子径7nm）を分散させた導電性インクとして、商標「銀ナノペースト」（ハリマ化成社製）100質量部に混合溶剤（酢酸エチル／2-プロパノール＝20／80質量％）30質量部を添加して作製した導電性インクを使用して、焼成後のインクの膜厚が、1 μ mとなるように印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表2に示す。

20

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記導電性インクで用いた混合溶剤（酢酸エチル／2-プロパノール＝20／80質量％）中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表2に示す。

30

【0286】

〔実施例12〕

（導電性層の印刷評価）

合成例8で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例8と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表2に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例11と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表2に示す。

（質量変化率の測定）

40

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記導電性インクで用いた混合溶剤（酢酸エチル／2-プロパノール＝20／80質量％）中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表2に示す。

【0287】

〔比較例3〕

（導電性層の印刷評価）

比較合成例1で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例1と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表2に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、実施例10と同様にして印刷、乾燥、焼成を行っ

50

た。結果を表 2 に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記導電性インクで用いたキシレン及び混合溶剤（酢酸エチル／２－プロパノール＝２０／８０質量％）中に、２０℃、２４時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表 2 に示す。

【０２８８】

〔比較例 ４〕

（導電性層の印刷評価）

比較合成例 2 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 2 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 2 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、実施例 10 と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表 2 に示す。

10

【０２８９】

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記導電性インクで用いたキシレン及び混合溶剤（酢酸エチル／２－プロパノール＝２０／８０質量％）中に、２０℃、２４時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表 2 に示す。

【０２９０】

20

【表 2】

【表2】	ポリカーボネートジオール	印刷原版の特性				導電性層膜厚(μm)
		レーザー彫刻性		質量変化率(質量%)		
		粘着性液状 カス発生	線画の鮮明度	キシレン	酢酸エチル/2- プロパノール (20/80質量%)	
	主な繰り返し単位	Mn				
実施例10		1,843	良好	0.6	2.5	1±0.1
実施例11		2,476	良好	—	1.8	1±0.1
実施例12		2,371	良好	—	2.0	1±0.1
比較例3		2,483	良好	39	23	1±0.5
比較例4		2,004	良好	58	32	1±0.8

【0291】

表2の結果から前記式(1)における R_1 の n が1であるか、また前記式(2)における R_2 の炭素数が10未満である比較例3及び比較例4では、溶剤に対する質量変化率が高く、導電性層の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物である導電性層の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版により導電回路性能と直結する導電性層の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0292】

[有機発光層の製造方法について]

〔実施例 13〕

(有機発光層の印刷評価)

合成例 2 で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例 2 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 3 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、有機発光層の印刷評価を実施した。印刷にはフレキシ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストシステムズ社製 IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、厚さ 0.7 mm のガラス基板（ソーダライムガラス）の表面に、真空蒸着法によって厚さ 0.1 μm の ITO 膜（陽極）を形成後、UV-オゾン洗浄を施し、有機物などの付着物を除去した後、当該機材の ITO 膜側の表面にスピコート法により正孔輸送材料として、ポリエチレンジオキシチオフェンを含むコーティング液（ポリエチレンジオキシチオフェンポリスチレンスルフォネート（PEDT/PSS）、バイエル社製、商品名「Baytron P」）を塗布し、70～80℃で乾燥させることにより正孔輸送層を作製した。有機高分子発光体にはポリ（9,9-ジアルキルフルオレン（PDAF）を用い、固相分濃度が 2 質量%となるように溶剤（キシレン）で中に溶解させて、発光層形成用のインク（有機発光インク）として使用し、印刷を行った。結果を表 3 に示す。

10

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記有機発光インクで用いたキシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表 3 に示す。

20

【0293】

〔実施例 14〕

(有機発光層の印刷評価)

合成例 5 で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例 5 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 3 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、キシレンの代わりにメチルエチルケトンを用いた以外は実施例 13 と同様にして有機発光層の印刷評価を実施した。結果を表 3 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記有機発光インクで用いたメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表 3 に示す。

30

【0294】

〔比較例 5〕

(有機発光層の印刷評価)

比較合成例 1 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 1 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 3 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、実施例 13 と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表 3 に示す。

(質量変化率の測定)

40

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記有機発光インクで用いたキシレン及びメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。その結果を表 3 に示す。

【0295】

〔比較例 6〕

(有機発光層の印刷評価)

比較合成例 2 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 2 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 3 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、実施例 13 と同様にして印刷、乾燥、焼成を行っ

50

た。結果を表3に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記有機発光インクで用いたキシレン及びメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表3に示す。

【0296】

【表3】

【表3】	ポリカーボネートジオール	印刷原版の特性				有機発光層膜厚 (nm)	
		レーザー彫刻性		質量変化率(質量%)			
		粘着性液状 カス発生	線画の鮮明度	キシレン	メチルエチルケ トン		
実施例13	主な繰り返し単位 $\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	Mn 1,843	少ない	良好	0.6	—	120±3
実施例14	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]$	2,476	少ない	良好	—	2.0	120±4
比較例5	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]$	2,493	少ない	良好	39	78	120±24
比較例6	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]$	2,004	少ない	良好	58	66	120±26

【0297】

表3の結果から前記式(1)における R_1 の n が1であるか、また前記式(2)における R_2 の炭素数が10未満である比較例5及び比較例6では、溶剤に対する質量変化率が

10

20

30

40

50

高く、有機発光層の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物である有機発光層の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版により有機EL素子性能と直結する有機発光層の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0298】

〔液晶配向膜の製造方法について〕

〔実施例15〕

（液晶配向膜の印刷評価）

合成例5で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例5と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表4に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻により50%網点（レリーフ深度20μm）を描画した印刷版を用いて、液晶配向膜の印刷評価を実施した。印刷にはフレクソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、厚さ1.0mmのガラス基板の表面に、真空蒸着法によって厚さ0.1μmのITO膜（陽極）を形成後、UV-オゾン洗浄を施し、有機物などの付着物を除去した後、当該機材のITO膜側の表面に液晶配向膜液としてポリアミック酸ワニスの3質量%溶液（溶媒：N-メチル-2-ピロリドン／ブチルセロソルブ＝90／10）を塗布し、220℃で1時間焼成してポリイミド膜とした。結果を表4に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記液晶配向膜液で用いたN-メチル-2-ピロリドン／ブチルセロソルブ＝90／10混合溶媒中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表4に示す。

【0299】

〔実施例16〕

（液晶配向膜の印刷評価）

合成例6で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例6と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表4に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻により50%網点（レリーフ深度20μm）を描画した印刷版を用いて、実施例15と同様に液晶配向膜液の印刷評価を実施した。結果を表4に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記液晶配向膜液で用いたN-メチル-2-ピロリドン／ブチルセロソルブ＝90／10混合溶媒中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表4に示す。

【0300】

〔実施例17〕

（液晶配向膜の印刷評価）

合成例8で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例8と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表4に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻により50%網点（レリーフ深度20μm）を描画した印刷版を用いて、実施例15と同様に液晶配向膜液の印刷評価を実施した。結果を表4に示す。

（質量変化率の測定）

各印刷原版から作製した試験サンプルを、上記液晶配向膜液で用いたN-メチル-2-ピロリドン／ブチルセロソルブ＝90／10混合溶媒中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表4に示す。

【0301】

〔比較例7〕

(液晶配向膜の印刷評価)

比較合成例 1 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 1 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 4 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻により 50 % 網点 (レリーフ深度 20 μm) を描画した印刷版を用いて、実施例 15 と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表 4 に示す。

【0302】

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記液晶配向膜液で用いた N-メチル-2-ピロリドン/ブチルセロソルブ=90/10 混合溶媒中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表 4 に示す。

10

【0303】

〔比較例 8〕

(液晶配向膜の印刷評価)

比較合成例 2 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 2 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 4 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻により 50 % 網点 (レリーフ深度 20 μm) を描画した印刷版を用いて、実施例 15 と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表 4 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、前記液晶配向膜液で用いた N-メチル-2-ピロリドン/ブチルセロソルブ=90/10 混合溶媒中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表 4 に示す。

20

【0304】

【表 4】

【表 4】

	ポリカーボネートジオール	印刷原紙の特性			
		レーザー彫刻性		質量変化率(質量%)	液晶配向膜厚 (nm)
		粘性液体状 カス発生	線画の鮮明度		
	Mn				
実施例15	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-O-C(=O)-]}$	少ない	良好	3	50±2
実施例16	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-O-C(=O)-]}$	少ない	良好	3	50±3
実施例17	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-O-C(=O)-}$ $\text{[-O-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-O-C(=O)-]}$	少ない	良好	3	50±3
比較例7	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-O-C(=O)-]}$	少ない	良好	124	50±11
比較例8	$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_6\text{-O-C(=O)-]}$	少ない	良好	108	50±14

【0305】

表4の結果から前記式(1)における R_1 の n が1であるか、また前記式(2)における R_2 の炭素数が10未満である比較例7及び比較例8では、溶剤に対する質量変化率が高く、液晶配向膜の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物である液晶配向膜の厚み変動を縮小させることができ、また、実施例の印刷版により液晶配向装置性能と直結する液晶配向膜の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0306】

[ブラックマトリックスの製造方法について]

〔実施例 18〕

(ポリアミック酸溶液の作製)

γ -ブチロラクトン (382.5 g) 溶剤中で、ピロメリット酸二無水物 (149.6 g)、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (225.5 g)、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル (210.2 g)、ビス-3-(アミノプロピル) テトラメチルシロキサン (17.4 g) を 60℃、3 時間反応させた後、無水マレイン酸 (2.25 g) を添加し、更に 60℃、1 時間反応させることによって、前駆体であるポリアミック酸溶液 (ポリマー濃度 15 質量%) を得た。

(顔料分散液の作製)

酸化シリコンで表面被覆したチタンブラック粒子 11.2 g、前記ポリマー濃度 15 質量%のポリアミック酸溶液 18.7 g、N-メチル-2-ピロリドン 57.2 g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート 12.9 g をガラスビーズ 100 g とともに、ホモジナイザーを用いて、7000 rpm で 30 分間処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度 14 質量%の顔料分散液を得た。このときのチタンブラック/ポリイミド樹脂の質量比率は 80/20 であった。

なお、チタンブラック樹脂表面への絶縁被膜の形成方法は下記のとおりである。まず、チタンブラックを水中に分散させた後、ダイノミル解砕機でチタンブラックを十分解砕した。該分散液に、シリコンテトラエトキシドのエチルアルコール溶液を滴下しながらチタンブラック表面に絶縁被膜である酸化シリコンの被膜を形成した。その後、生成物を濾過して乾燥後、粉碎することによって絶縁被膜の形成されたチタンブラックを得た。

顔料分散液 27.5 g に、前記のポリマー濃度 15 質量%のポリアミック酸溶液 3.7 g、 γ -ブチロラクトン 1 g、N-メチル-2-ピロリドン 6 g、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート 1.8 g を添加混合し、黒色ペーストを作製した。

(ブラックマトリックスの印刷評価)

合成例 5 で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例 5 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 5 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、前記黒色ペーストの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター (アイジーティ・テストングシステムズ社製 IGT-F1) を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、厚さ 1.0 mm の無アルカリガラス基板を用いた。焼成後のブラックマトリックスの膜厚が、1 μ m となるように前記黒色ペーストを印刷した後、145℃でプリベークを行い、ポリイミド前駆体薄膜を形成した。次いで該ポリイミド前駆体薄膜を 290℃に加熱して熱硬化を行いポリイミドに転換してブラックマトリックスとした。結果を表 5 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/ γ -ブチロラクトン/3-メチル-3-メトキシブチルアセテート = 1/1/1 (質量比) 混合溶剤中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表 5 に示す。

【0307】

〔実施例 19〕

(ブラックマトリックスの印刷評価)

合成例 6 で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例 6 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 5 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、実施例 18 と同様に印刷評価を実施した。結果を表 5 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/ γ -ブチロラクトン/3-メチル-3-メトキシブチルアセテート = 1/1/1 (質量比) 混合溶剤中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表 5 に示す。

【0308】

〔実施例20〕

(ブラックマトリックスの印刷評価)

合成例8で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例8と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表5に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例18と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表5に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/3-メチル-3-メトキシブチルアセテート=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表5に示す。

10

【0309】

〔実施例21〕

(ブラックマトリックスの印刷評価)

合成例10で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例18と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表5に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例18と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表5に示す。

(質量変化率の測定)

20

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/3-メチル-3-メトキシブチルアセテート=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表5に示す。

【0310】

〔比較例9〕

(ブラックマトリックスの印刷評価)

比較合成例1で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例1と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表5に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例18と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表5に示す。

30

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/3-メチル-3-メトキシブチルアセテート=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表5に示す。

【0311】

〔比較例10〕

(ブラックマトリックスの印刷評価)

比較合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表5に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例18と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表5に示す。

40

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/3-メチル-3-メトキシブチルアセテート=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表5に示す。

【0312】

実施例18～21及び比較例9及び10の印刷版を用いて、下記印刷評価を行った。結

50

果を表5に示す。

(ブラックマトリックス被膜の体積電気抵抗 (ρ))

ブラックマトリックス被膜の体積電気抵抗 (ρ) はブラックマトリックス被膜 (電極断面積 (S)、電極間隔 (d) に電圧 (V) を印加し、流れた電流 (I) から、オームの法則を用いて下記計算式 (iv) により求めた。

$$\rho = (V / I) \cdot (d / S) \quad (\text{iv})$$

【0313】

(ブラックマトリックスの光学濃度 OD (optical density) 値の測定)

顕微分光器 (大塚電子製 MCPD2000) を用いて、下記計算式 (v) により求めた

。

$$\text{OD 値} = \log_{10} (I_0 / I) \quad (\text{v})$$

ここで I_0 は入射光強度、 I は透過光強度である。

【0314】

【表5】

【表5】		ポリカーボネートジオール		印刷原版の特性			ブラックマトリックスの特性		
				レーザー彫刻性	質量変化率(質量%)	ブラックマトリックス形成用溶剤*1	膜厚(μm)	電気抵抗(Ω・cm)	OD値
		主な繰り返し単位	Mn						
実施例18		$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-O-C(=O)-]}$	2,476	少ない	良好	3	1±0.03	4.8×10 ¹¹	3.2
実施例19		$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-O-C(=O)-]}$	2,476	少ない	良好	3	1±0.03	4.8×10 ¹¹	3.2
実施例20		$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_{12}\text{-O-C(=O)-]}$ $\text{[-O-(CH}_2\text{)}_{20}\text{-O-C(=O)-]}$	2,371	少ない	良好	4	1±0.04	4.8×10 ¹¹	3.2
実施例21		$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_8\text{-O-C(=O)-]}$	2,196	少ない	良好	5	1±0.04	4.8×10 ¹¹	3.2
比較例9		$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_4\text{-O-C(=O)-]}$	2,493	少ない	良好	100	1±0.21	開口部が不均一で、RGB画素印刷不能	
比較例10		$\text{[-O-(CH}_2\text{)}_6\text{-O-C(=O)-]}$	2,004	少ない	良好	90	1±0.33	開口部が不均一で、RGB画素印刷不能	

*1: N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/3-メチル-3-メトキシブチルアセテート=1/1/1(質量比)

【0315】

表5の結果から前記式(1)におけるR₁のnが1であるか、また前記式(2)におけるR₂の炭素数が10未満である比較例9及び比較例10では、溶剤に対する質量変化率が高く、ブラックマトリックスの精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物であるブラックマトリックスの厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版により液晶表示用カラーフィルター性能と直結するブラックマトリックスの厚みを高精度で制御することが可能である。

【0316】

[カラーフィルター用着色層の製造方法について]

〔実施例 2 2〕

(着色層用インクの調製)

γ-ブチロラクトンとN-メチル-2-ピロリドンの混合溶剤中で、ピロメリット酸二無水物(0.49モル当量)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.95モル当量)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(0.05モル当量)を反応させ、ポリアミック酸溶液(ポリマー濃度20質量%)を得た。このポリアミック酸溶液を200g取り出し、それにγ-ブチロラクトン186gとブチルセロソルブ64gを添加してポリマー濃度10質量%の画素用ポリアミック酸を得た。

ピグメントレッド177(アントラキノンレッド)4g、γ-ブチロラクトン40g、ブチルセロソルブ6gをガラスビーズ100gとともにホモジナイザーを用いて、7000rpmで30分間分散処理後、ガラスビーズを濾過により除去し、顔料濃度8質量%の分散液を得た。顔料分散液30gに、前記ポリマー濃度10質量%の画素用ポリアミック酸溶液30gを添加混合し、赤色ペーストを得た。

(着色層の印刷評価)

合成例5で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例5と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表6に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、前記赤色ペーストの印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。焼成後の着色層の膜厚が、1μmとなるように前記赤色ペーストを印刷した後、145℃でプリベークを行った後、290℃に加熱して熱硬化を行った。結果を表6に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表6に示す。

【0317】

〔実施例 2 3〕

(着色層の印刷評価)

合成例6で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例6と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表6に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、実施例22と同様に印刷評価を実施した。焼成後の着色層の膜厚が、1μmとなるように印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表6に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表6に示す。

【0318】

〔実施例 2 4〕

(着色層の印刷評価)

合成例8で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例8と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表6に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例22と同様に印刷評価を実施した。焼成後の着色層の膜厚が、1μmとなるように印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表6に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化

率測定法により質量変化率を求めた。結果を表6に示す。

【0319】

〔実施例25〕

（着色層の印刷評価）

合成例10で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例22と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表5に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例22と同様に印刷評価を実施した。焼成後の着色層の膜厚が、1 μm となるように印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表6に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/ γ -ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1（質量比）混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表6に示す。

10

【0320】

〔比較例11〕

（着色層の印刷評価）

比較合成例1で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例1と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表6に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例22と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表6に示す。

20

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/ γ -ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1（質量比）混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表6に示す。

【0321】

〔比較例12〕

（着色層の印刷評価）

比較合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表6に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例22と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表6に示す。

30

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/ γ -ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1（質量比）混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、前記質量変化率測定法により質量変化率を求めた。結果を表6に示す。

【0322】

【表 6】

【表6】

	ポリカーボネートジオール	印刷原版の特性	着色層厚 (μm)	
		レーザー彫刻性	質量変化率(質量%)	
		結露性減状 カス発生	細面の 鮮明度	
実施例22	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	Mn 2,476 少ない	良好	3 1 ± 0.03
実施例23	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,476 少ない	良好	4 1 ± 0.04
実施例24	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,371 少ない	良好	4 1 ± 0.04
	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$			
実施例25	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_8-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,198 少ない	良好	8 1 ± 0.05
比較例11	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,483 少ない	良好	106 1 ± 0.28
比較例12	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,004 少ない	良好	98 1 ± 0.30

* 1: N-マチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)

*1: N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)

【0323】

表6の結果から前記式(1)における R_1 の n が1であるか、また前記式(2)における R_2 の炭素数が10未満である比較例11及び比較例12では、溶剤に対する質量変化率が高く、カラーフィルター用着色層の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物であるカラーフィルター用着色層の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版によりカラーフィルター性能と直結する着色層の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0324】

[有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造方法について]

[実施例26]

(有機薄膜太陽電池用光電変換層の印刷評価)

正孔輸送層形成材料として分子量57,000の立体規性ポリ-3-オードデシルチオフェン(立体規則性90%)と、電子輸送層形成材料としてフラーレン誘導体(PCBM: [6

10

20

30

40

50

、6]ーフェニルーC61ブチリックアシッドメチルエステル)を1:1の質量比となるように秤量し、これに脱水キシレンを添加し、2.5質量%となるように有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを作製した。

合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表7に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGTF1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥を行い、有機薄膜太陽電池用光電変換層を形成した。結果を表7に示す。

10

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、浸漬前後の質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表7に示す。

【0325】

〔実施例27〕

(有機薄膜太陽電池用光電変換層の印刷評価)

正孔輸送層形成材料として分子量57,000の立体規性ポリ-3-オードデシルチオフェン(立体規則性90%)と、電子輸送層形成材料としてフラーレン誘導体(PCBM:[6,6]ーフェニルーC61ブチリックアシッドメチルエステル)を1:1の質量比となるように秤量し、これに脱水キシレンを添加し、2.5質量%となるように有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを作製した。

20

合成例11で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例26と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表7に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGTF1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥を行い、有機薄膜太陽電池用光電変換層を形成した。結果を表7に示す。

30

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、浸漬前後の質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表7に示す。

【0326】

〔実施例28〕

(有機薄膜太陽電池用光電変換層の印刷評価)

正孔輸送層形成材料として分子量57,000の立体規性ポリ-3-オードデシルチオフェン(立体規則性90%)と、電子輸送層形成材料としてフラーレン誘導体(PCBM:[6,6]ーフェニルーC61ブチリックアシッドメチルエステル)を1:1の質量比となるように秤量し、これに脱水キシレンを添加し、2.5質量%となるように有機薄膜太陽電池用光電変換層インクを作製した。

40

合成例12で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例26と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表7に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGTF1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥を行い、有機薄膜太陽電池用光電変換層を形成した。結果を表7

50

に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、浸漬前後の質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表7に示す。

【0327】

〔実施例29〕

(有機薄膜太陽電池用光電変換層の印刷評価)

正孔輸送層形成材料として分子量57,000の立体規性ポリ-3-ドデシルチオフェン(立体規則性90%)と、電子輸送層形成材料としてフラーレン誘導体(PCBM:[6,6]-フェニルーC61ブチリックアシッドメチルエステル)を1:1の質量比となるように秤量し、これに脱水メチルエチルケトンを追加し、2.5質量%となるように有機薄膜太陽電池用光電変換層用インクを作製した。

合成例5で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例26と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表7に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥を行い、有機薄膜太陽電池用光電変換層を形成した。結果を表7に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、メチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、浸漬前後の質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表7に示す。

【0328】

〔比較例13〕

(有機薄膜太陽電池用光電変換層の印刷評価)

比較合成例1で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例1と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表7に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例26と同様にして同様に印刷、乾燥を行った。結果を表7に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン又はメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、浸漬前後の質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表7に示す。

【0329】

〔比較例14〕

(有機薄膜太陽電池用光電変換層の印刷評価)

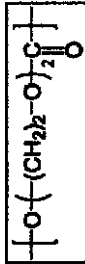
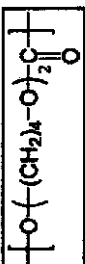
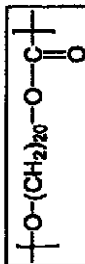
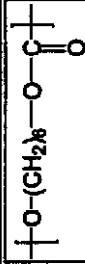
比較合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表7に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例26と同様にして印刷、乾燥を行った。結果を表7に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン又はメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、浸漬前後の質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表7に示す。

【0330】

【表 7】

【表7】	ポリカーボネートジオール	印刷原版の特性				光電変換層膜厚 (nm)
		レーザー彫刻性	質量変化率(質量%)		メチルエチルケトン	
			線画の鮮明度	キシレン		
	主な繰り返し単位	Mn	粘潤性液状 ガス発生			
実施例26		1,843	少ない	良好	0.6	100±3
実施例27		1,843	少ない	良好	0.6	100±3
実施例28		2,011	少ない	良好	0.8	100±5
実施例29		2,476	少ない	良好	-	100±5
比較例13		2,493	少ない	良好	39	100±20
比較例14		2,004	少ない	良好	58	100±35

【0331】

表 7 の結果から前記式 (1) における R_1 の n が 1 であるか、また前記式 (2) における R_2 の炭素数が 10 未満である比較例 13 及び比較例 14 では、溶剤に対する質量変化率が高く、有機薄膜太陽電池用光電変換層の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物である光電変換層の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版により太陽電池性能と直結する有機薄膜太陽電池用光電変換層の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0332】

[薄膜半導体パターン層の製造方法について]

〔実施例 30〕

(薄膜半導体パターン層の印刷評価)

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を1.0質量%の濃度で脱水キシレンに溶解し、薄膜半導体パターン形成用インクを作製した。

合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表8に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGTF1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、140℃で20分間乾燥して、薄膜半導体パターン層を製造した。結果を表8に示す。

10

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表8に示す。

【0333】

〔実施例 31〕

(薄膜半導体パターン層の印刷評価)

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を1.0質量%の濃度で脱水キシレンに溶解し、薄膜半導体パターン形成用インクを作製した。

20

合成例11で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例30と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表8に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGTF1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、140℃で20分間乾燥して、薄膜半導体パターン層を製造した。結果を表8に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表8に示す。

30

【0334】

〔実施例 32〕

(薄膜半導体パターン層の印刷評価)

ポリ(3-ヘキシルチオフェン)を1.0質量%の濃度で脱水キシレンに溶解し、薄膜半導体パターン形成用インクを作製した。

合成例12で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例30と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表7に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGTF1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、140℃で20分間乾燥して、薄膜半導体パターン層を製造した。結果を表8に示す。

40

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表8に示す。

【0335】

〔実施例 33〕

(薄膜半導体パターン層の印刷評価)

50

ポリ（３－ヘキシルチオフェン）を１．０質量％の濃度で脱水メチルエチルケトンに溶解し、薄膜半導体パターン形成用インクを作製した。

合成例５で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例３０と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表７に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製ＩＧＴ－Ｆ１）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ１．０ｍｍの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、１４０℃で２０分間乾燥して、薄膜半導体パターン層を製造した。結果を表８に示す。

（質量変化率の測定）

10

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、メチルエチルケトン中に、２０℃、２４時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表８に示す。

【０３３６】

〔比較例１５〕

（薄膜半導体パターン層の印刷評価）

比較合成例１で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例１と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表８に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例３０と同様にして同様に印刷、乾燥を行った。結果を表８に示す。

20

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、２０℃、２４時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表８に示す。

【０３３７】

〔比較例１６〕

（薄膜半導体パターン層の印刷評価）

比較合成例２で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例２と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表８に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例３０と同様にして印刷、乾燥を行った。結果を表８に示す。

30

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、２０℃、２４時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表８に示す。

【０３３８】

【表 8】

【表8】	ポリカーボネートジオール	印刷原版の特性				薄膜半導体パターン層 膜厚 (nm)
		レーザー彫刻性		質量変化率(質量%)		
		粘性液体状 ガス発生	線画の鮮明度	キシレン	メチルエチルケトン	
実施例30		少ない	良好	0.8	—	100±3
実施例31		少ない	良好	0.8	—	100±3
実施例32		少ない	良好	0.8	—	100±5
実施例33		少ない	良好	—	2.0	100±5
比較例15		少ない	良好	39	78	100±20
比較例16		少ない	良好	58	66	100±35

【0339】

表8の結果から前記式(1)における R_1 の n が1であるか、また前記式(2)における R_2 の炭素数が10未満である比較例15及び比較例16では、溶剤に対する質量変化率が高く、薄膜半導体パターン層の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物である薄膜半導体パターン層の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版によりトランジスタ性能と直結する薄膜半導体パターン層の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0340】

[電子写真感光体の感光層の製造方法について]

〔実施例 3 4〕

(電子写真感光体の感光層の印刷評価)

ポリ(2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン)とフラーレン C_{60} の混合物を、0.5質量%の濃度で脱水キシレンに分散させ、感光層形成用インクを作製した。なお、置換ポリ(p-フェニレンビニレン)の繰り返し単位に対するフラーレン C_{60} の混合割合は、5mol%とした。

合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表8に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ0.7mmのガラス基板(ソーダーライムガラス)の表面に、真空蒸着法によって厚さ0.1 μ mのITO膜を形成後、UV-オゾン洗浄を施し、有機物などの付着物を除去したものをを用いた。該ITO薄膜電極を有するガラス板上に、前記感光層形成用インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、電子写真感光体の感光層を製造した。結果を表9に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表9に示す。

【0341】

〔実施例 3 5〕

(電子写真感光体の感光層の印刷評価)

ポリ(2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン)とフラーレン C_{60} の混合物を、0.5質量%の濃度で脱水キシレンに分散させ、感光層形成用インクを作製した。なお、置換ポリ(p-フェニレンビニレン)の繰り返し単位に対するフラーレン C_{60} の混合割合は、5mol%とした。

合成例11で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例34と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表9に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ0.7mmのガラス基板(ソーダーライムガラス)の表面に、真空蒸着法によって厚さ0.1 μ mのITO膜を形成後、UV-オゾン洗浄を施し、有機物などの付着物を除去したものをを用いた。該ITO薄膜電極を有するガラス板上に、前記感光層形成用インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、電子写真感光体の感光層を製造した。結果を表9に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表9に示す。

【0342】

〔実施例 3 6〕

(電子写真感光体の感光層の印刷評価)

ポリ(2, 5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン)とフラーレン C_{60} の混合物を、0.5質量%の濃度で脱水キシレンに分散させ、感光層形成用インクを作製した。なお、置換ポリ(p-フェニレンビニレン)の繰り返し単位に対するフラーレン C_{60} の混合割合は、5mol%とした。

合成例12で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例34と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表9に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によ

りパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製 I G T - F 1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ 0.7 mm のガラス基板（ソーダーライムガラス）の表面に、真空蒸着法によって厚さ 0.1 μ m の I T O 膜を形成後、U V - オゾン洗浄を施し、有機物などの付着物を除去したものを用いた。該 I T O 薄膜電極を有するガラス板上に、前記感光層形成用インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、電子写真感光体の感光層を製造した。結果を表9に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表9に示す。

【0343】

〔実施例37〕

（電子写真感光体の感光層の印刷評価）

ポリ（2,5-ジオクチルオキシ-p-フェニレンビニレン）とフラーレン C₆₀ の混合物を、0.5質量%の濃度で脱水メチルエチルケトンに分散させ、感光層形成用インクを作製した。なお、置換ポリ（p-フェニレンビニレン）の繰り返し単位に対するフラーレン C₆₀ の混合割合は、5mol%とした。

合成例5で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例30と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表9に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキシソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製 I G T - F 1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ 0.7 mm のガラス基板（ソーダーライムガラス）の表面に、真空蒸着法によって厚さ 0.1 μ m の I T O 膜を形成後、U V - オゾン洗浄を施し、有機物などの付着物を除去したものを用いた。該 I T O 薄膜電極を有するガラス板上に、前記感光層形成用インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、電子写真感光体の感光層を製造した。結果を表9に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、メチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表9に示す。

【0344】

〔比較例17〕

（電子写真感光体の感光層の印刷評価）

比較合成例1で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例1と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表9に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例34と同様にして同様に印刷、乾燥を行った。結果を表9に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表9に示す。

【0345】

〔比較例18〕

（電子写真感光体の感光層の印刷評価）

比較合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表9に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例34と同様にして印刷、乾燥を行った。結果

を表 9 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表 9 に示す。

【0346】

【表 9】

【表9】	ポリカーボネートジオール	印刷原版の特性				感光層膜厚 (nm)	
		レーザー彫刻性		質量変化率(質量%)			
		粘潤性液状 カス発生	線面の鮮明度	キシレン	メチルエチルケトン		
	主な繰り返し単位	Mn					
実施例34	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	1,843	少ない	良好	0.6	—	50±2
実施例35	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	1,843	少ない	良好	0.6	—	50±2
実施例36	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	2,011	少ない	良好	0.8	—	50±3
実施例37	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	2,476	少ない	良好	—	2.0	50±3
比較例17	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	2,493	少ない	良好	39	78	50±8
比較例18	$\left[\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right]_2$	2,004	少ない	良好	58	66	50±10

【0347】

表 9 の結果から前記式 (1) における R_1 の n が 1 であるか、また前記式 (2) における R_2 の炭素数が 10 未満である比較例 17 及び比較例 18 では、溶剤に対する質量変化率が高く、感光層の精度が悪ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物である電子写真感光体の感光層の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版により電子写真感光体性能と直結する電子写真感光体の感光層の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0348】

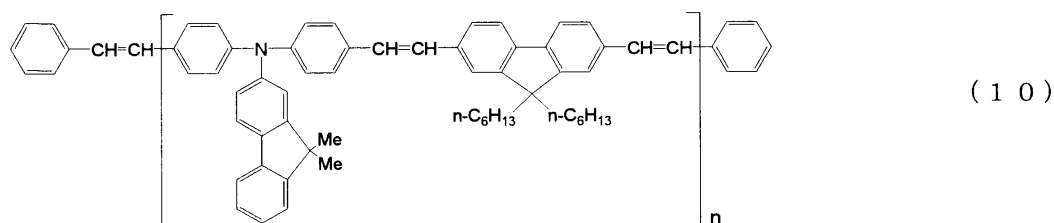
〔光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の製造方法について〕

〔実施例38〕

（電子供与性有機物層の印刷評価）

数平均分子量17,000の下記式(10)で表される重合体を0.5質量%の濃度で脱水キシレンに溶解し、電子供与性有機物層用インクを作製した。

【化19】



合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表10に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレクソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストシステムズ社製IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、電子供与性有機物層を製造した。結果を表10に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表10に示す。

【0349】

〔実施例39〕

（電子供与性有機物層の印刷評価）

数平均分子量17,000の前記式(10)で表される重合体を0.5質量%の濃度で脱水キシレンに溶解し、電子供与性有機物層用インクを作製した。

合成例11で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例38と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表10に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレクソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストシステムズ社製IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、電子供与性有機物層を製造した。結果を表10に示す。

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表10に示す。

【0350】

〔実施例40〕

(電子供与性有機物層の印刷評価)

数平均分子量 17,000 の前記式 (10) で表される重合体を 0.5 質量% の濃度で脱水キシレンに溶解し、電子供与性有機物層用インクを作製した。

合成例 12 で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例 38 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 10 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター (アイジーティ・テストングシステムズ社製 IGT-F1) を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ 1.0 mm の無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃ で 10 分間乾燥して、電子供与性有機物層を製造した。結果を表 10 に示す。

10

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表 10 に示す。

【0351】

〔実施例 41〕

(電子供与性有機物層の印刷評価)

数平均分子量 17,000 の前記式 (10) で表される重合体を 0.5 質量% の濃度で脱水メチルエチルケトンに溶解し、電子供与性有機物層用インクを作製した。

20

合成例 5 で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例 38 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 10 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター (アイジーティ・テストングシステムズ社製 IGT-F1) を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ 1.0 mm の無アルカリガラス基板を用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、120℃ で 10 分間乾燥して、電子供与性有機物層を製造した。結果を表 10 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、メチルエチルケトン中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表 10 に示す。

30

【0352】

〔比較例 19〕

(電子供与性有機物層の印刷評価)

比較合成例 1 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 1 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 10 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例 38 と同様にして同様に印刷、乾燥を行った。結果を表 10 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表 10 に示す。

40

【0353】

〔比較例 20〕

(電子供与性有機物層の印刷評価)

比較合成例 2 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 2 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 10 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例 38 と同様にして印刷、乾燥を行った。結果を表 10 に示す。

(質量変化率の測定)

50

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表10に示す。

【0354】

【表10】

【表10】	ポリカーボネートジオール	印刷原版の特性				電子供与性有機物層 膜厚 (nm)
		レーザー彫刻性		質量変化率(質量%)		
		粘潤性液状 カス発生	線画の鮮明度	キシレン	メチルエチルケトン	
	主な繰り返し単位	Mn				
実施例38		1,843	少ない	良好	0.6	40±2
実施例39		1,843	少ない	良好	0.6	40±2
実施例40		2,011	少ない	良好	0.8	40±3
実施例41		2,476	少ない	良好	-	40±3
比較例19		2,483	少ない	良好	39	40±8
比較例20		2,004	少ない	良好	58	40±10

【0355】

表10の結果から前記式(1)における R_1 の n が1であるか、また前記式(2)における R_2 の炭素数が10未満である比較例19及び比較例20では、溶剤に対する質量変化率が高く、電子供与性有機物層の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物である光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層

10

20

30

40

50

及び／又は電子供与性有機物層の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版により光起電力素子性能と直結する光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0356】

〔光スイッチング素子のポリシラン薄膜の製造方法について〕

〔実施例42〕

（ポリシラン薄膜の印刷評価）

ポリメチルフェニルシラン（分子量3,000）を脱水キシレンに20質量％の濃度で溶解したポリシラン溶液を調整した。

合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表10に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記溶液の印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ0.7mmのガラス基板（ソーダーライムガラス）を用いた。前記溶液を印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、ポリシラン薄膜を製造した。結果を表11に示す。

10

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表11に示す。

20

【0357】

〔実施例43〕

（ポリシラン薄膜の印刷評価）

ポリメチルフェニルシラン（分子量3,000）を脱水キシレンに20質量％の濃度で溶解したポリシラン溶液を調整した。

合成例11で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例42と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表11に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記溶液の印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ0.7mmのガラス基板（ソーダーライムガラス）を用いた。前記溶液を印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、ポリシラン薄膜を製造した。結果を表11に示す。

30

（質量変化率の測定）

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表11に示す。

【0358】

〔実施例44〕

（ポリシラン薄膜の印刷評価）

ポリメチルフェニルシラン（分子量3,000）を脱水キシレンに20質量％の濃度で溶解したポリシラン溶液を調整した。

合成例12で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例42と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表11に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ0.7mmのガラス基板（ソーダーライムガラス）を用いた。前記溶液を印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、ポリシラン薄膜を製造した。結果を表1

40

50

1 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表11に示す。

【0359】

〔実施例45〕

(ポリシラン薄膜の印刷評価)

ポリメチルフェニルシラン(分子量3,000)を脱水メチルエチルケトンに20質量%の濃度で溶解したポリシラン溶液を調整した。

10

合成例5で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例42と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表11に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレキソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ0.7mmのガラス基板(ソーダーライムガラス)を用いた。前記溶液を印刷した後、窒素雰囲気下、120℃で10分間乾燥して、ポリシラン薄膜を製造した。結果を表11に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、メチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表11に示す。

20

【0360】

〔比較例21〕

(ポリシラン薄膜の印刷評価)

比較合成例1で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例1と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表11に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例42と同様にして印刷、乾燥を行った。結果を表11に示す。

(質量変化率の測定)

30

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表11に示す。

【0361】

〔比較例22〕

(ポリシラン薄膜の印刷評価)

比較合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表11に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例42と同様にして印刷、乾燥を行った。結果を表11に示す。

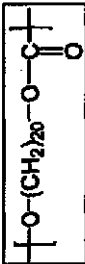
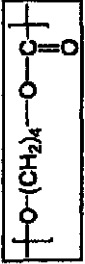
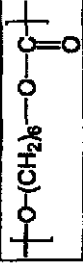
40

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表11に示す。

【0362】

【表 1 1】

【表11】	ポリカーボネートジオール		印刷原版の特性				ポリシラン薄膜膜厚 (μm)
			レーザー彫刻性		質量変化率(質量%)		
					粘着性液状 ガス発生	線面の鮮明度	
	主な繰り返し単位	Mn					
実施例42		1,843	少ない	良好	0.6	—	1±0.03
実施例43		1,843	少ない	良好	0.6	—	1±0.03
実施例44		2,011	少ない	良好	0.8	—	1±0.05
実施例45		2,476	少ない	良好	—	2.0	1±0.05
比較例21		2,493	少ない	良好	39	78	1±0.20
比較例22		2,004	少ない	良好	58	66	1±0.35

【0363】

表11の結果から前記式(1)における R_1 の n が1であるか、また前記式(2)における R_2 の炭素数が10未満である比較例21及び比較例22では、溶剤に対する質量変化率が高く、ポリシラン薄膜の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物であるポリシラン薄膜の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版により光スイッチング素子性能と直結する光スイッチング素子のポリシラン薄膜の厚みを高精度で制御することが可能である。

【0364】

[バンク等の製造方法について]

〔実施例 4 6〕

(バンク形成用ポリアミック酸組成物の調製)

γ-ブチロラクトンとN-メチル-2-ピロリドンの混合溶剤中で、ピロメリット酸二無水物(0.49モル当量)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(0.95モル当量)、ビス-3-(アミノプロピル)テトラメチルシロキサン(0.05モル当量)を反応させ、ポリアミック酸溶液(ポリマー濃度20質量%)を得た。このポリアミック酸溶液を200g取り出し、それにγ-ブチロラクトン186gとブチルセロソルブ64gを添加してポリマー濃度10質量%のバンク形成用ポリアミック酸組成物を得た。

(バンクの印刷評価)

合成例5で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例5と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表12に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、バンク形成用ポリアミック酸の印刷評価を実施した。印刷にはフレクソ用印刷適性テスター(アイジーティ・テストングシステムズ社製IGT-F1)を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷基板としては、厚さ1.0mmの無アルカリガラス基板の表面に、真空蒸着法によって厚さ0.1μmのITO膜(陽極)を形成後、UV-オゾン洗浄を施し、有機物などの付着物を除去したものをを用いた。当該基板のITO膜側の表面に、前記バンク形成用ポリアミック酸組成物を印刷した後、145℃でプリベークを行った後、290℃に加熱して熱硬化を行い、バンクを製造した。結果を表12に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表12に示す。

【0365】

〔実施例 4 7〕

(バンクの印刷評価)

合成例6で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例46と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表12に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、実施例46と同様に印刷評価を実施した。結果を表12に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表12に示す。

【0366】

〔実施例 4 8〕

(バンクの印刷評価)

合成例8で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例8と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表12に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例46と同様に印刷評価を実施した。結果を表12に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)混合溶剤中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表12に示す。

【0367】

〔実施例 4 9〕

(バンクの印刷評価)

合成例 10 で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例 46 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 12 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例 46 と同様に印刷評価を実施した。結果を表 12 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1 (質量比) 混合溶剤中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表 12 に示す。

10

【0368】

〔比較例 23〕

(バンクの印刷評価)

比較合成例 1 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 1 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 12 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例 46 と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表 12 に示す。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1 (質量比) 混合溶剤中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表 12 に示す。

20

【0369】

〔比較例 24〕

(バンクの印刷評価)

比較合成例 2 で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例 2 と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版のレーザー彫刻性を表 12 に示す。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例 46 と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った。結果を表 12 に示す。

(質量変化率の測定)

30

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1 (質量比) 混合溶剤中に、20℃、24 時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。結果を表 12 に示す。

【0370】

【表 1 2】

【表12】

	ポリカーボネートジオール	印刷原版の特性	バンク膜厚(μm)	
		レーザー彫刻性	質量変化率(質量%) バンク形成用溶剤*1	
		粘着性液状カス発生	線画の鮮明度	
	主な繰り返し単位	Mn		
実施例46	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,476	少ない	良好
実施例47	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,476	少ない	良好
実施例48	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_{12}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,371	少ない	良好
	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$			
実施例49	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,186	少ない	良好
比較例23	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,493	少ない	良好
比較例24	$\text{---}[\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}]_n\text{---}$	2,004	少ない	良好

*1: N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)

*1: N-メチル-2-ピロリドン/γ-ブチロラクトン/ブチルセロソルブ=1/1/1(質量比)

【0371】

表12の結果から前記式(1)におけるR₁のnが1であるか、また前記式(2)におけるR₂の炭素数が10未満である比較例23及び比較例24では、溶剤に対する質量変化率が高く、バンクの精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物であるバンクの厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版によりRGB画素性能と直結するバンクの厚みを高精度で制御することが可能である。

【0372】

〔実施例 50〕

(照明用有機発光層の印刷評価)

燐光発光性高分子（芳香族アミン（ホール輸送材料）とホウ素系分子（電子輸送材料）とイリジウム錯体（燐光発光色素）の三元系高分子： $\text{poly}[\text{viTPD}-\text{viTMB}-\text{viIr}(\text{ppy})_2(\text{acac})]$ ）を脱水キシレンに添加し、3.0質量%となるように照明用有機発光インクを作製した。

合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレクソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストイングシステムズ社製IGTF1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、ITO付基板に中間層としてバイエル社製「バイترونP」を予め塗布したものをを用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、100℃で30分間乾燥を行い、照明用有機発光層を形成した。当該発光層の膜厚は $90 \pm 3 \text{ nm}$ という高い平滑性を有していた。

10

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン中に、20℃、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。質量変化率は0.6質量%であった。

【0373】

〔実施例 51〕

(照明用有機発光層の印刷評価)

実施例50と同様にして照明用有機発光インクを作製した。

合成例2で得られた感光性樹脂組成物を用いて実施例2と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版をブランケットロール（オフセットロール）として用い、グラビアオフセット印刷機（アイジーティ・テストイングシステムズ社製IGTF1において、版胴をブランケットロールに変更し、アニロックスロールをグラビア版に変更）により、前記発光インクの印刷評価を実施した。被印刷体としては、ITO付基板に中間層としてバイエル社製「バイترونP」を予め塗布したものをを用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、100℃で30分間乾燥を行い、照明用有機発光層を形成した。当該発光層の膜厚は $90 \pm 5 \text{ nm}$ という高い平滑性を有していた。

20

30

【0374】

〔実施例 52〕

(照明用有機発光層の印刷評価)

実施例50と同様にして照明用有機発光インクを作製した。

実施例50でのレーザー彫刻による印刷版パターン形成の代わりに、フォトリソグラフィ法によりパターン形成した以外は、実施例50と同様にして印刷評価を実施した。すなわち、合成例2で得られた感光性樹脂組成物をガラス板上に均一塗膜し、厚さ3mmの塗膜を形成した。当該塗膜に対し、フォトマスクを介して高圧水銀灯露光し潜像を形成した後、現像することにより、レリーフパターンを有する印刷版を作成した。当該印刷版を用いて、前記インクの印刷評価を実施した。印刷にはフレクソ用印刷適性テスター（アイジーティ・テストイングシステムズ社製IGTF1）を用い、版胴上に前記印刷版を、両面テープを用いて貼り付けた。被印刷体としては、ITO付基板に中間層としてバイエル社製「バイترونP」を予め塗布したものをを用いた。前記インクを印刷した後、窒素雰囲気下、100℃で30分間乾燥を行い、照明用有機発光層を形成した。当該発光層の膜厚は $90 \pm 6 \text{ nm}$ という高い平滑性を有していた。

40

【0375】

〔比較例 25〕

(照明用有機発光層の印刷評価)

比較合成例1で得られた感光性樹脂組成物を用いて比較例1と同様にして印刷原版を作成した。当該印刷原版にレーザー彫刻によりパターンを描画した印刷版を用い、実施例5

50

0と同様にして印刷、乾燥、焼成を行った結果、印刷、乾燥を行った結果、乾燥後の有機発光層の膜厚は約 90 ± 20 nmと極めて不均一であった。

(質量変化率の測定)

前記印刷原版から作製した試験サンプルを、キシレン及びメチルエチルケトン中に、 20°C 、24時間浸漬後、表面に付着した液滴をふき取り、質量増加量を測定することにより、質量変化率を求めた。質量変化率は、それぞれ39質量%及び78質量%であった。

【0376】

前記式(1)における R_1 の n が1であるか、また前記式(2)における R_2 の炭素数が10未満である比較例25では、溶剤に対する質量変化率が高く、有機発光層の精度が劣ることが判明した。

また、実施例の印刷版を用いると、溶剤膨潤による印刷版の厚み変動を減少させることができるので、被印刷物である有機発光層の厚み変動を縮小させることができる。実施例の印刷版により照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源性能と直結する有機発光層の厚みを高精度で制御することができる。

【産業上の利用可能性】

【0377】

本発明のポリカーボネートジオール、これから製造されるポリマーは、耐溶剤性に優れるので、溶剤にさらされる可能性のある、例えば、衣料品、電子部品などの様々な用途に用いることができ、特に、溶剤含有インクを用いる可能性のある印刷、例えば、フレキソ印刷、活版印刷などの凸版印刷；オフセット印刷などの平版印刷；グラビア印刷などの凹版印刷；スクリーン印刷などの孔版印刷などの各種印刷、のための印刷版や印刷原版を製造することが可能である。

特に、本発明のポリカーボネートジオール、これから製造されるポリマー、このポリマーを含む感光性樹脂組成物は、レーザーによる彫刻により画像形成して印刷版を形成するレーザー彫刻用印刷原版の製造に適している。

本発明の導電性層の製造方法により、高精細かつ膜厚均一のパターンを有する導電性層を製造することが可能である。また、該導電性層を含む導電回路を提供することが可能である。特に、該導電回路は、高精度の導電性層を含むことにより、電磁波シールド又はRFIDタグなどに好適に用いることが可能である。

本発明の有機発光層の製造方法により、高精細かつ膜厚均一のパターンを有する有機発光層を製造することが可能である。また、該有機発光層を含む有機EL素子と該有機EL素子を用いた有機ELディスプレイ、照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源、玩具、化粧品、ノベルティー・グッズなどを提供することが可能である。

本発明の液晶配向膜の製造方法により、膜厚均一の液晶配向膜を効率的に製造することが可能である。該液晶配向膜を含む液晶表示装置を提供することが可能である。

本発明のブラックマトリックスの製造方法により、高精度でブラックマトリックスを製造することが可能である。また、該ブラックマトリックスを含む液晶表示用カラーフィルターを提供することが可能である。

本発明のカラーフィルター用着色層の製造方法により、高精度でカラーフィルター用着色層を製造することが可能である。また、該着色層を含むカラーフィルターを提供することが可能である。

本発明の有機薄膜太陽電池用光電変換層の製造方法により、高精度で有機薄膜太陽電池用光電変換層を製造することが可能である。また、該有機薄膜太陽電池用光電変換層を含む有機薄膜太陽電池を提供することが可能である。

本発明の薄膜半導体パターン層の製造方法により、高精度で薄膜半導体パターン層を製造することが可能である。

本発明の電子写真感光体の感光層の製造方法により、高精度で電子写真感光体の感光層を製造することが可能である。また、該感光層を含む電子写真感光体を提供することが可能である。

10

20

30

40

50

本発明の光センサー用光起電力素子を構成する電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層の製造方法により、高精度で電子受容性有機物層及び／又は電子供与性有機物層を製造することが可能である。また、該電子受容性有機物層及び／又は該電子供与性有機物層を含む光センサー用光起電力素子及び光センサーを提供することが可能である。

本発明の光スイッチング素子のポリシラン薄膜の製造方法により、高精度で光スイッチング素子のポリシラン薄膜を製造することが可能である。また、該ポリシラン薄膜を含む光スイッチング素子を提供することが可能である。

本発明のバンクの製造方法により、高精度でバンクを製造する方法を提供することが可能である。また、本発明の照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源用有機発光層の製造方法により、高精度で有機発光層を製造する方法を提供することが可能である。また、該有機発光層を含む照明、表示装置、表示装置用バックライト、インテリア、エクステリア、面発光光源、玩具、化粧品、ノベルティー・グッズなどを提供することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 2 B 5/20 (2006.01) G 0 2 B 5/20 1 0 1

- (31)優先権主張番号 特願2007-129387(P2007-129387)
(32)優先日 平成19年5月15日(2007.5.15)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2007-129691(P2007-129691)
(32)優先日 平成19年5月15日(2007.5.15)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2007-129698(P2007-129698)
(32)優先日 平成19年5月15日(2007.5.15)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願2007-234510(P2007-234510)
(32)優先日 平成19年9月10日(2007.9.10)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

審査官 小森 勇

- (56)参考文献 特開平8－92342 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 8 G 1 8 / 8 1
B 4 1 N 1 / 1 2
C 0 8 F 2 9 0 / 0 6
G 0 2 B 5 / 2 0
H 0 1 L 3 1 / 0 2 4 8
H 0 1 L 5 1 / 4 2