

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年2月9日(09.02.2023)



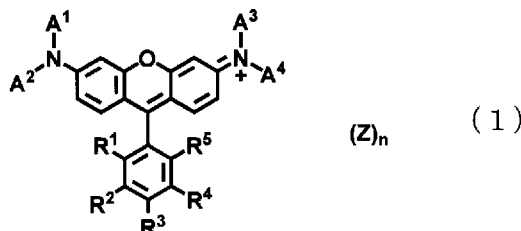
(10) 国際公開番号

WO 2023/013549 A1

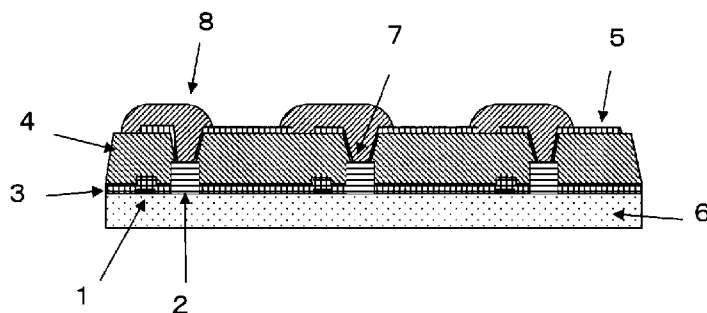
- (51) 国際特許分類:
C07D 311/82 (2006.01) *G09F 9/30* (2006.01)
C08K 5/18 (2006.01) *H01L 27/32* (2006.01)
C08L 101/12 (2006.01) *C09B 11/28* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H05B 33/02* (2006.01)
G03F 7/022 (2006.01) *H05B 33/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/029310
- (22) 国際出願日: 2022年7月29日(29.07.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2021-129709 2021年8月6日(06.08.2021) JP
 特願 2022-024575 2022年2月21日(21.02.2022) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小森 悠 佑 (KOMORI, Yusuke); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 西岡拓紀 (NISHIOKA, Hiroki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 三好一登 (MIYOSHI, Kazuto); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: XANTHENE COMPOUND, RESIN COMPOSITION, CURED OBJECT, METHOD FOR PRODUCING CURED OBJECT, ORGANIC EL DISPLAY DEVICE, AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: キサンテン化合物、樹脂組成物、硬化物、硬化物の製造方法、有機EL表示装置および表示装置



【図1】



(57) Abstract: A purpose of the present invention is to provide a xanthene compound which has high heat resistance and which, compared to conventional xanthene compounds, can block visible light ranging to longer wavelengths. This xanthene compound (b) is represented by formula (1).

WO 2023/013549 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))
-

(57) 要約: 本発明は、高い耐熱性を有し、従来のキサントン化合物と比較して可視光の長波長領域まで遮光することができるキサントン化合物を提供することを目的とする。上記課題を解決するため、本発明のキサントン化合物 (b) は、式 (1) で表されるキサントン化合物 (b) である。

明 細 書

発明の名称：

キサンテン化合物、樹脂組成物、硬化物、硬化物の製造方法、有機EL表示装置および表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、キサンテン化合物およびそのキサンテン化合物を用いた樹脂組成物ならびにその樹脂組成物を用いた有機EL表示装置等に関する。

背景技術

[0002] スマートフォン、タブレットPC、テレビなど、薄型ディスプレイを有する表示装置において、有機エレクトロルミネッセンス（以下、「有機EL」）表示装置を用いた製品が多く開発されている。一般に、有機EL表示装置は、基板上に、駆動回路、平坦化層、第一電極、絶縁層、発光層および第二電極を有し、対向する第一電極と第二電極との間に電圧を印加することで発光することができる。これらのうち、平坦化層用材料および絶縁層用材料としては、紫外線照射によるパターンニング可能な感光性樹脂組成物が一般に用いられている。中でもポリイミド系の樹脂を用いた感光性樹脂組成物は、樹脂の耐熱性が高く、硬化物から発生するガス成分が少ないため、高信頼性の有機EL表示装置を得られる点で好適に用いられている。

[0003] 近年、有機EL表示装置の光取り出し効率向上を目的とし、偏光板の薄膜化や偏光板レスの表示装置が開発されており、コントラストを向上させるために絶縁層や平坦化層の可視光の透過率を低くすることが求められている。

[0004] 硬化物における可視光の透過率を低下させ、黒色度を上げる技術としては、液晶表示装置用ブラックマトリクス材料やRGBペースト材料にみられるように、樹脂組成物にカーボンブラックや有機・無機顔料、染料などの着色剤を添加する方法が挙げられる。

[0005] ポジ型感光性樹脂組成物において硬化物の黒色度を上げる技術としては、例えばノボラック樹脂および／またはビニル重合体からなるアルカリ可溶性

樹脂にキノンジアジド化合物と黒色顔料を添加する方法（特許文献1参照）、可溶性ポリイミドに感光剤、黒色顔料を添加する方法（特許文献2参照）、ポリイミドおよび／またはポリイミド前駆体からなるアルカリ可溶性樹脂に感光剤と黄色、赤色、青色の染料および／または顔料を添加する方法（特許文献3参照）、などがある。また、耐熱性の高く、モル吸光係数が大きい染料として、例えばキサントン化合物が知られている（特許文献4、5参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平6-230215号公報
 特許文献2：特開2003-119381号公報
 特許文献3：特開2018-63433号公報
 特許文献4：特開2014-9330号公報
 特許文献5：特開2020-111627号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

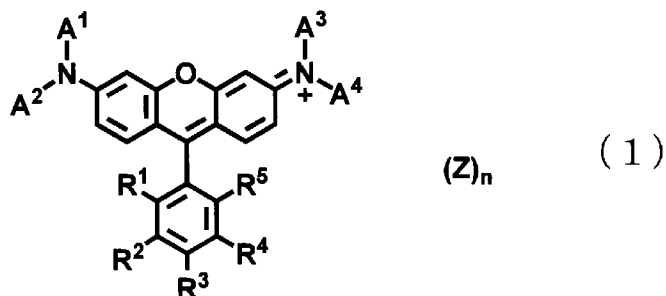
- [0007] 従来のキサントン化合物は、耐熱性は高いものの、最大吸収波長を550nmあたりに有し、可視光の特に長波長領域の遮光性が十分ではなかった。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するため、本発明は、以下の構成を有する。

[1] 式(1)で表されるキサントン化合物(b)。

- [0009] [化1]



[0010] (式(1)中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基または電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基を表す。ただし、 $A^1 \sim A^4$ のうち少なくとも3つは該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基であり、該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基のうち少なくとも1つは電子供与性置換基を有する。 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、炭素原子数1~20の1価の炭化水素基を表す。 R^5 は水素原子、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ を表す。 $R^6 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20の1価の炭化水素基を表す。 Z はアニオン化合物を表し、 n は0または1を表す。ただし、式(1)で表されるキサントン化合物(b)は、全体として電荷的に中性であるものとする。)

[2] 前記電子供与性置換基のハメット則の置換基定数 σ_p 値が、 -0.20 以下である上記[1]に記載のキサントン化合物(b)。

[3] 前記式(1)において、 n が0である上記[1]または[2]に記載のキサントン化合物(b)。

[4] 前記式(1)において、 n が1であり、 Z が脂肪族または芳香族のスルホナートイオンである上記[1]または[2]に記載のキサントン化合物(b)。

[5] 上記[1]~[4]のいずれかに記載のキサントン化合物(b)とアルカリ可溶性樹脂(a)を含む樹脂組成物。

[6] さらに感光性化合物(c)を含む上記[5]に記載の樹脂組成物。

[7] 前記感光性化合物(c)がキノンジアジド化合物を含む上記[6]に記載の樹脂組成物。

[8] さらに、 $350 \sim 800 \text{ nm}$ において、 490 nm 以上 580 nm 未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する着色剤(d-2)を含有する上

記 [5] ~ [7] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[9] 前記式 (1) において n が 1 かつ Z が有機アニオンであるキサンテン化合物 (b1)、および有機イオン同士の間イオン対を形成しているイオン性染料 (d10) を含み、前記有機アニオンが 1 種類である上記 [5] ~ [7] のいずれかに記載の樹脂組成物。

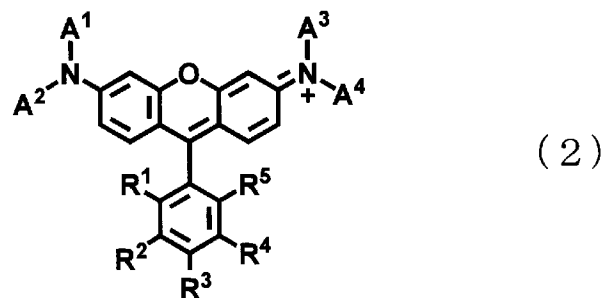
[10] 前記アルカリ可溶性樹脂 (a) が、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド、ポリアミドイミド前駆体およびそれら共重合体からなる群より選択される 1 種類以上を含む上記 [5] ~ [9] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[11] 前記樹脂組成物中に含まれる全塩素原子と全臭素原子の総質量が、樹脂組成物の固形分の総質量に対して、150ppm以下である上記 [5] ~ [10] のいずれかに記載の樹脂組成物。

[12] 上記 [5] ~ [10] のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

[13] 式 (2) で表されるキサンテン化合物 (b') を含有する硬化物。

[0011] [化2]



[0012] (式 (2) 中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基または電子供与性置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 10 のアリール基を表す。ただし、 $A^1 \sim A^4$ のうち少なくとも 3 つは該電子供与性置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 10 のアリール基であり、該電子供与性置換基を有してもよい炭素数 6 ~ 10 のアリール基のうち少なくとも 1 つは電子供与性置換基を有する。 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{COO}$

H、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。R⁵は水素原子、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^6$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ を表す。R⁶～R¹⁰は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。ただし、式(2)で表されるキサテン化合物(b')は、電荷的に中性またはカチオン性であるものとする。)

[14] 基板上に、上記[6]～[11]のいずれかに記載の樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、該樹脂膜を露光する工程、露光した樹脂膜を現像する工程および現像した樹脂膜を加熱処理する工程を含む硬化物の製造方法。

[15] 前記樹脂膜を露光する工程において、露光時に用いるフォトマスクが、透光部、遮光部および半透光部を有するハーフトーンフォトマスクであり、透光部の透過率を100%とした時の半透光部の透過率が5%～30%である上記[14]に記載の硬化物の製造方法。

[16] 基板上に、駆動回路、平坦化層、第1電極、絶縁層、発光層、および第2電極を有する有機EL表示装置であって、該平坦化層および/または絶縁層が上記[12]または[13]に記載の硬化物を有する有機EL表示装置。

[17] 前記絶縁層が前記硬化物を有し、前記絶縁層の膜厚1 μm 当たりの可視光における光学濃度が0.5～1.5である上記[16]に記載の有機EL表示装置。

[18] さらにブラックマトリクスを有するカラーフィルタを具備する上記[16]または[17]に記載の有機EL表示装置。

[19] 少なくとも金属配線、上記[12]または[13]に記載の硬化物、および複数の発光素子を有する表示装置であって、前記発光素子はいずれか一方の面に一对の電極端子を具備し、前記一对の電極端子は前記硬化物中に延在する複数本の前記金属配線と接続し、複数本の前記金属配線は、前記硬化物により電氣的絶縁性を保持する構成である、表示装置。

発明の効果

[0013] 高い耐熱性を有し、従来のキサンテン化合物と比較して可視光の長波長領域まで遮光することができるキサンテン化合物を提供する。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]有機EL表示装置の一例の断面図である。

[図2]表示装置の一例の断面図である。

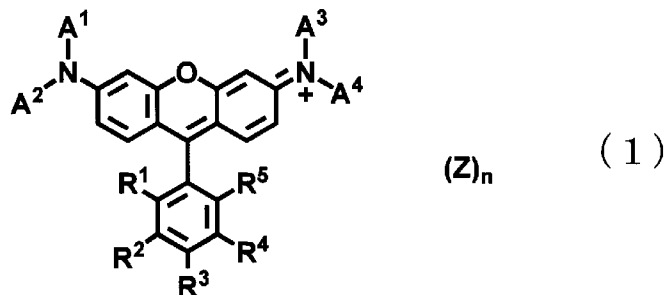
発明を実施するための形態

[0015] 本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[0016] <キサンテン化合物 (b)>

本発明のキサンテン化合物 (b) は、式 (1) で表される化合物である。

[0017] [化3]



[0018] 式 (1) 中、A¹～A⁴はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアシル基または電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基を表す。ただし、A¹～A⁴のうち少なくとも3つは該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基であり、該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基のうち少なくとも1つは電子供与性置換基を有する。R¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。R⁵は水素原子、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ を表す。R⁶～R¹⁰は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。

。Zはアニオン化合物を表し、nは0または1を表す。ただし、式(1)で表されるキサテン化合物(b)は、全体として電荷的に中性であるものとする。

[0019] 本発明のキサテン化合物(b)は、式(1)において、A¹~A⁴のうち少なくとも3つは該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基であり、該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基のうち少なくとも1つは電子供与性置換基を有することにより、そうでないキサテン化合物と比べて350~800nmにおける最大吸収波長を長波長化させることができる。

[0020] 上記、電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基の炭素数6~10のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基などを含有することができる。式(1)において、350~800nmにおける最大吸収波長をより長波長化できる観点から、A¹~A⁴の4つ全てがアリール基であることが好ましい。

[0021] 上記少なくとも3つの電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基のうち少なくとも1つは電子供与性置換基を有する。式(1)における窒素原子上のアリール基が電子供与性置換基を有することにより、キサテン化合物(b)の350~800nmにおける最大吸収波長をさらに長波長化させることができる。電子供与性置換基とは、有機電子論において、誘起効果や共鳴効果により、置換した原子団に、電子を供与する原子団である。電子供与性置換基としては、ハメット則の置換基定数 σ_p 値として、負の値をとるものが挙げられる。ハメット則の置換基定数 σ_p 値は、化学便覧基礎編改訂5版(11-380頁)から引用することができる。電子供与性置換基の具体例としては、例えば、アルキル基(メチル基の σ_p 値:-0.17)やアルコキシ基(メトキシ基の σ_p 値:-0.27)、アリールオキシ基(-OC₆H₅の σ_p 値:-0.32)、水酸基(-OHの σ_p 値:-0.37)、アミノ基(-NH₂の σ_p 値:-0.66)、アルキルアミノ基(-N(CH₃)₂の σ_p 値:-0.83)などを有することができる。

- [0022] キサンテン化合物 (b) の 350~800 nm における最大吸収波長を長波長化できる観点から、電子供与性置換基のハメット則の置換基定数 σ_p 値が、-0.20 以下であることが好ましく、-0.25 以下であることが好ましく、-0.30 以下であることがさらに好ましい。ハメット則の置換基定数 σ_p 値の下限は特に制限されないが、-0.90 以上であることが好ましい。
- [0023] A¹~A⁴のうち、3つが電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基の場合、2つ以上の電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基が電子供与性置換基を有することが好ましく、3つの電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基が電子供与性置換基を有することがより好ましい。
- [0024] A¹~A⁴のうち、4つが電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基の場合、2つ以上の電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基が電子供与性置換基を有することが好ましく、3つ以上の電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基が電子供与性置換基を有することがより好ましく、4つの電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基が電子供与性置換基を有することがさらに好ましい。
- [0025] 電子供与性置換基の好ましい置換位置としては、キサンテン化合物 (b) と窒素原子を介して結合している炭素原子に対し、パラ位またはオルト位であることが好ましく、パラ位であることがさらに好ましい。
- [0026] 上記電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基は、前述の電子供与性置換基以外の置換基を有してもよい。電子供与性置換基以外の置換基の例としては、例えば、アリール基、ハロゲン原子、-COOR_a、-OCOR_a、-SO₃⁻、-SO₂R_a で表される一価の基などを含有することができる。ただし、式(1)で表される化合物は全体として電荷的に中性であるため、炭素数6~10のアリール基が-SO₃⁻を有する場合、-SO₃⁻の置換数は1つであり、R¹~R⁵は中性基を有する。R_aはアルキル基

を表す。キサンテン化合物（b）の分子量を下げ、単位質量あたりの着色成分の割合を上げる観点から、電子供与性置換基以外の置換基は炭素数20以下が好ましく、10以下が好ましい。同観点から、R^aは炭素数20以下が好ましく、炭素数10以下が好ましい。上記電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基に結合するハメット則の置換基定数 σ_p 値の総和は、-0.20以下であることが好ましい。

[0027] A¹とA²、および／またはA³とA⁴は、それぞれ結合して環を形成してもよい。それらの環は単結合、または、窒素原子、酸素原子もしくは硫黄原子のいずれかの原子を介した結合によって環を形成していてもよい。また、その場合に形成される環としては、5員環または6員環が好ましい。形成される環の例としては、例えば、電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基が単結合を介して2つ結合したカルバゾール環、電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基と炭素数1～10のアルキル基が単結合を介して結合したインドール環などを含有することができる。

[0028] R¹～R⁴はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、-SO₃H、-SO₃⁻、-SO₃NR⁶R⁷、-COOH、-COO⁻、-COOR⁸、-CONR⁹R¹⁰、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。R⁶～R¹⁰は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の炭化水素基を表す。炭素原子数1～20の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基などを含有することができる。

[0029] R⁵は水素原子、-SO₃H、-SO₃⁻、-SO₃NR⁶R⁷、-COOH、-COO⁻、-COOR⁸、-CONR⁹R¹⁰を表す。R⁶～R¹⁰は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。耐熱性を高める観点から、R⁵は水素原子、-SO₃H、-SO₃⁻、-SO₃NR⁶R⁷、-COOR⁸、-CONR⁹R¹⁰であることが好ましく、-SO₃H、-SO₃⁻、-SO₃NR⁶R⁷、-CONR⁹R¹⁰であることがさらに好ましい。R⁵が-SO₃NR⁶R⁷である場合、耐熱性を高める観点から、R⁶、R⁷のいずれかがア

リール基であることが好ましく、 R^6 および R^7 がアリール基であることがさらに好ましい。 R^5 が $-CONR^9R^{10}$ である場合、耐熱性を高める観点から、 R^9 、 R^{10} のいずれかがアリール基であることが好ましく、 R^9 および R^{10} がアリール基であることがさらに好ましい。

[0030] Zはアニオン化合物を表す。式(1)で表される化合物がZで表されるアニオン化合物を有する場合、nは1である。アニオン化合物は、無機アニオンおよび有機アニオンのどちらでもよく、無機イオンとしては塩素、臭素等のハライドイオン、有機イオンとしては脂肪族または芳香族のスルホナートイオン、脂肪族または芳香族カルボキシレートイオンの他にスルホンイミドアニオン $[(RSO_2)_2N]^-$ 、ボレートアニオン $(BR_4)^-$ などを含有することができる。イオン式中のRは、それぞれ独立に置換基を有してもよく、炭素鎖中にヘテロ原子を有していてもよい炭素数1~20の1価の炭化水素基である。Rの置換基としては、炭素数1~10のアルキル基、炭素数1~10のアリール基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アリールオキシ基などが挙げられる。ヘテロ原子としては窒素原子、酸素原子、ハロゲン原子などが挙げられる。有機EL表示装置にキサテン化合物(b)を有する樹脂組成物からなる硬化物を適用した際の、有機EL表示装置の電極や発光層の劣化を抑制する観点から、式(1)中のn=1であり、Zのアニオン化合物は、有機アニオンが好ましく、脂肪族または芳香族のスルホナートイオン、脂肪族または芳香族カルボキシレートイオン、スルホンイミドアニオン、ボレートアニオンであることが好ましい。さらに、後述するアルカリ可溶性樹脂(a)および感光性化合物(c)を含む樹脂組成物とした際の、感度を向上させる観点および残渣を低減する観点から、式(1)において、nが1であり、Zが脂肪族もしくは芳香族のスルホナートイオン、または脂肪族もしくは芳香族カルボキシレートイオンであることが好ましく、Zが脂肪族または芳香族のスルホナートイオンであることがさらに好ましい。脂肪族基としては、炭素数1~20の1価のアルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基の他、これらアルキル基の水素原子の一部をハ

ロゲン原子で置換した基などが挙げられる。芳香族基としては、炭素数1～20の1価のアリール基が好ましく、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ドデシルフェニル基などが挙げられる。1分子あたりの着色成分の割合を上げ、イオン性染料の添加量を下げることによって感度を向上させる観点から、Zの分子量は、1000以下が好ましく、700以下が好ましく、300以下がさらに好ましい。Zの分子量の下限は特に限定されないが、1以上が好ましく、100以上がさらに好ましい。

[0031] nは0または1を表す。ただし、式(1)で表される化合物は、全体として電荷的に中性であるものとする。電荷的に中性とは、式(1)で表される化合物の正電荷数と負電荷数が一致している状態を表す。式(1)で表される化合物が全体として電荷的に中性となるため、 $R^1 \sim R^5$ がアニオンを含む場合、 $R^1 \sim R^5$ のうち1つのみが $-SO_3^-$ または $-COO^-$ となる。キサンテン化合物(b)における $R^1 \sim R^5$ のうちいずれか1つのみが $-SO_3^-$ または $-COO^-$ の場合または炭素数6～10のアリール基が $-SO_3^-$ を有する場合、分子中の置換基に対アニオンが存在するため、式(1)で表される化合物はZを有さなくても全体として電荷的に中性となり、nは0となる。一方、キサンテン化合物(b)における $R^1 \sim R^5$ がいずれもアニオンを含まない場合または炭素数6～10のアリール基が $-SO_3^-$ を有さない場合、式(1)で表される化合物が全体として電荷的に中性となるため、nは1となる。nが1の場合、式(1)で表される化合物はZを有する。キサンテン化合物(b)を有する樹脂組成物からなる硬化物へのハライドイオンの混入を防ぐ観点から、式(1)において、nが0であることが好ましい。一方、後述するアルカリ可溶性樹脂(a)および感光性化合物(c)を含む樹脂組成物とした際の、感度を向上させる観点から、nは1が好ましい。

[0032] キサンテン化合物(b)は、350～800nmにおいて、580nm以上700nm以下の範囲のいずれかに最大吸収波長を有することが好ましい。一般的に窒素原子上がアルキル基で置換されているキサンテン化合物は3

50～800 nmにおける最大吸収波長を550 nm程度に有する赤色のスペクトルが得られるが、式(1)で表されるキサントン化合物(b)は、A¹～A⁴のうち少なくとも3つは該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基であり、該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基のうち少なくとも1つは電子供与性置換基を有することにより、最大吸収波長が長波長化し、青色のスペクトルが得られる。キサントン化合物(b)は、最大吸収波長を590 nm以上700 nm以下の範囲のいずれかに有することがより好ましく、600 nm以上700 nm以下の範囲のいずれかに有することがさらに好ましい。

[0033] 可視光の遮光性を高める観点から、樹脂組成物が、580 nm以上700 nm以下の波長範囲のいずれかに最大吸収波長を有するキサントン化合物(b)と後述する350～800 nmにおいて490 nm以上580 nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する着色剤(d-2)とを含有し、さらに、後述する350～800 nmにおいて400 nm以上490 nm未満の範囲に最大吸収波長を有する着色剤(d-1)、または後述する熱発色性化合物を含有することが好ましい。

[0034] 本発明のキサントン化合物(b)は、公知のキサントン化合物の製造方法に準じて製造することができ、特に限定されない。

[0035] 例えば、スルホンフルオレセインの二塩素化体と対応する芳香族アミン化合物を溶媒中で加熱攪拌させ、室温冷却後にこの反応液を塩酸水溶液に注ぎ攪拌する。次いで、析出物をろ取後、水やお湯で洗浄後、乾燥させることにより窒素原子上の2つが同じアリール基で置換されたキサントン化合物が得られる。窒素原子上の2つが異なるアリール基で置換されたキサントン化合物を製造する場合は、対応する半分の芳香族アミン化合物を、スルホンフルオレセインの二塩素化体を含む溶媒中に少量ずつ滴下し、反応後、残る一方の芳香族アミン化合物を滴下することにより得ることができる。

[0036] 続いて、窒素原子上の2つがアリール基で置換されたキサントン化合物と対応する芳香族ハロゲン化合物を銅触媒と塩基を含む溶媒中で加熱攪拌させ

、この反応溶液をろ過して不溶解物を除いた後、塩酸水溶液に注ぎ攪拌する。次いで、析出物をろ取後、水やお湯で洗浄後、乾燥させることにより窒素原子上の3つまたは4つがアリール基で置換されたキサンテン化合物が得られる。窒素原子上の3つがアリール基で置換されたキサンテン化合物の場合、さらに異なる芳香族ハロゲン化合物または脂肪族ハロゲン化合物を用いて同様に反応させることで、窒素原子上の4つがアリール基で置換されたキサンテン化合物または窒素原子上の3つがアリール基、1つがアルキル基で置換されたキサンテン化合物を得ることができる。

[0037] <アルカリ可溶性樹脂 (a)>

本発明の樹脂組成物は、本発明のキサンテン化合物 (b) とアルカリ可溶性樹脂 (a) を含む。アルカリ可溶性とは、樹脂を γ -ブチロラクトンに溶解した溶液をシリコンウエハ上に塗布し、120℃で4分間プリベークを行って膜厚10 μ m \pm 0.5 μ mのプリベーク膜を形成し、該プリベーク膜を23 \pm 1℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少から求められる溶解速度が50nm/分以上であることをいう。

[0038] アルカリ可溶性樹脂 (a) は、アルカリ可溶性を有するため、樹脂の構造単位中および/またはその主鎖末端に水酸基および/または酸性基を有する。酸性基としては、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基などを有することができる。

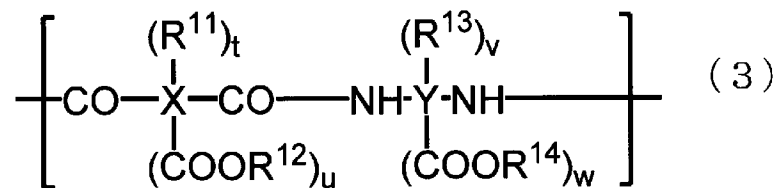
[0039] アルカリ可溶性樹脂 (a) としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド、ポリアミドイミド前駆体、ポリアミド、酸性基を有するラジカル重合性モノマーの重合体、フェノール樹脂などを含有することができるが、これに限定されない。樹脂組成物は、これらの樹脂を2種以上含有してもよい。

[0040] 中でも、現像密着性が高いこと、耐熱性に優れ、高温下におけるアウトガス量が少ないことによって、硬化物を有機EL表示装置に用いた時の長期信頼性が高いことから、アルカリ可溶性樹脂 (a) が、ポリイミド、ポリイミ

ド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド、ポリアミドイミド前駆体およびそれら共重合体からなる群より選択される1種以上を含むことが好ましく、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体またはそれらの共重合体がより好ましい。さらに、感度をより向上させる観点から、ポリイミド前駆体またはポリベンゾオキサゾール前駆体がさらに好ましい。ここで、ポリイミド前駆体とは、加熱処理や化学処理によりポリイミドに変換される樹脂を指す。ポリイミド前駆体の例としては、例えば、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルなどを含有することができる。ポリベンゾオキサゾール前駆体とは、加熱処理や化学処理によりポリベンゾオキサゾールに変換される樹脂を指し、例えば、ポリヒドロキシアミドなどを含有することができる。

[0041] 上述のポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体は下記式(3)で表される構造単位を有し、ポリイミドは下記式(4)で表される構造単位を有する。これらを2種以上含有してもよいし、式(3)で表される構造単位および式(4)で表される構造単位を共重合した樹脂を含有してもよい。

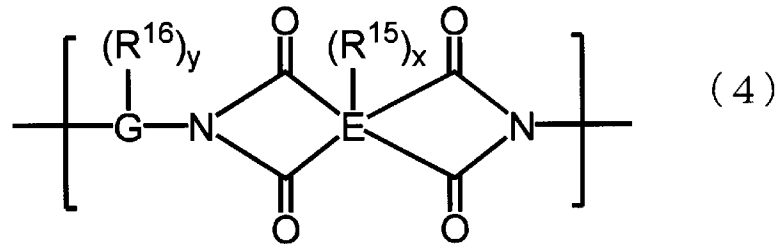
[0042] [化4]



[0043] 式(3)中、Xは炭素数4～40かつ2～8価の有機基、Yは炭素数6～40かつ2～11価の有機基を表す。R¹¹およびR¹³は、それぞれ独立に、水酸基またはスルホン酸基を表す。R¹²およびR¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～20の1価の炭化水素基を表す。t、uおよびwは0～3の整数を表し、vは0～6の整数を表す。ただしt+u+v+w>0である。

[0044]

[化5]



[0045] 式(4)中、Eは炭素数4～40かつ4～10価の有機基、Gは炭素数6～40かつ2～8価の有機基を表す。R¹⁵およびR¹⁶は、それぞれ独立に、カルボキシ基、スルホン酸基または水酸基を表す。xおよびyは、それぞれ独立に、0～6の整数を表す。ただしx+y>0である。

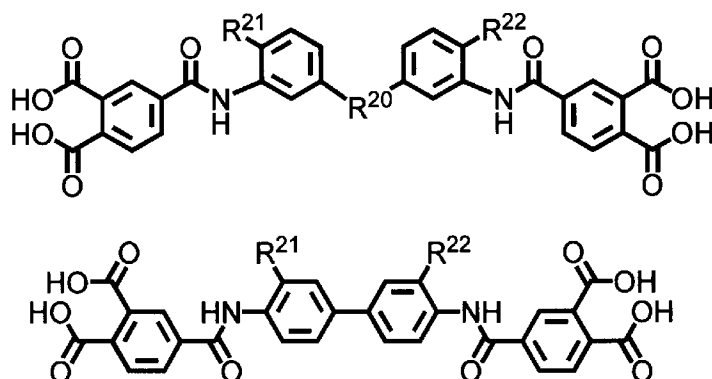
[0046] ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体またはそれらの共重合体は、式(3)または式(4)で表される構造単位を5～10000有することが好ましい。また、式(3)または式(4)で表される構造単位に加えて、他の構造単位を有してもよい。この場合、式(3)または式(4)で表される構造単位を、全構造単位のうち50モル%以上有することが好ましい。

上記式(3)中、X(R¹¹)_t(COOR¹²)_uは酸の残基を表す。Xは炭素数4～40かつ2～8価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する2～8価の有機基が好ましい。

[0047] 酸の残基としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸の残基、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸などのトリカルボン酸の残基、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、

2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、
 1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(2,
 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)
 メタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-
 ジカルボキシフェニル)エーテル、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカル
 ボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-
 ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン
 酸および下記に示した構造の芳香族テトラカルボン酸や、ブタンテトラカル
 ボン酸などの脂肪族テトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテ
 トラカルボン酸などの環状脂肪族基を含有する脂肪族テトラカルボン酸など
 のテトラカルボン酸の残基などを挙げることができる。X (R¹¹)_t (COO
 R¹²)_uは、これらの残基を2種以上有していてもよい。

[0048] [化6]



[0049] R²⁰は酸素原子、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂を表す。R²¹およびR²²はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

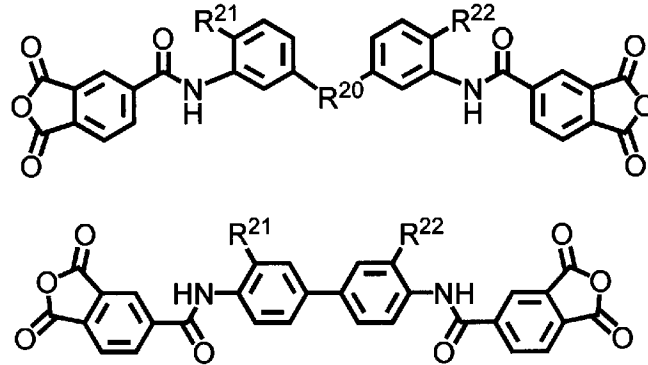
上記酸の残基のうち、トリカルボン酸またはテトラカルボン酸の残基の場合
 は、1つまたは2つのカルボキシ基が式(3)における(COOR¹²)に相
 当する。

[0050] 上記式(4)中、E(R¹⁵)_xは酸二無水物の残基を表す。Eは炭素数4～
 40かつ4価～10価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族
 基を含有する有機基が好ましい。

[0051] 酸二無水物の残基としては、具体的には、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、および下記に示した構造の酸二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物や、ブタンテトラカルボン酸二無水物などの脂肪族テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などの環状脂肪族基を含有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物の残基などを挙げるができる。E (R¹⁵)_xは、これらの残基を2種以上有していてもよい。

[0052]

[化7]



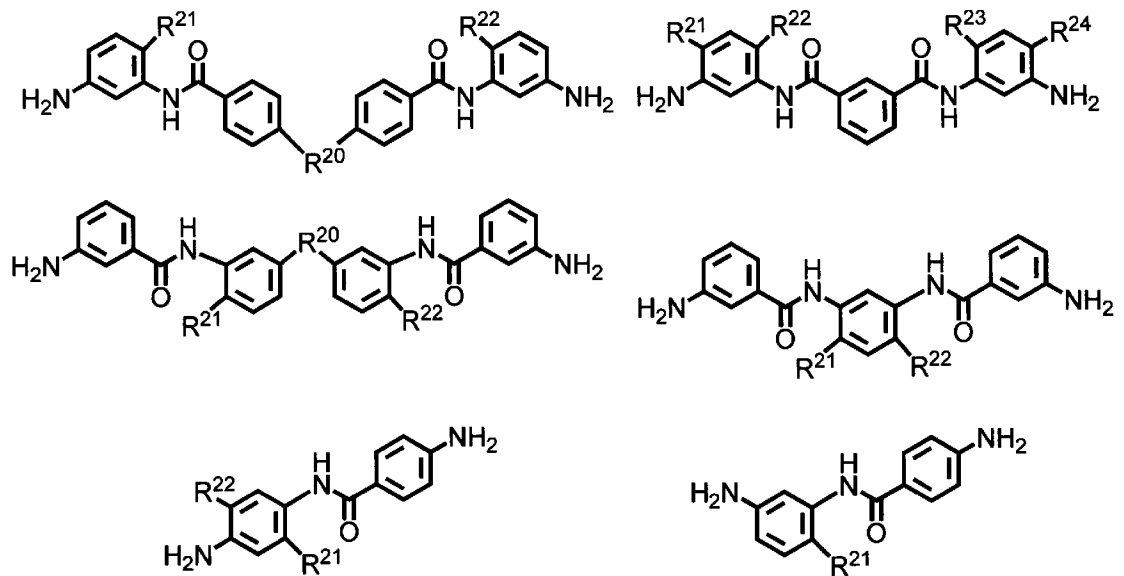
[0053] R^{20} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ または $C(CH_3)_2$ を表す。 R^{21} および R^{22} はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

[0054] 上記式(3)の $Y(R^{13})_v(COOR^{14})_w$ および上記式(4)の $G(R^{16})_y$ はジアミンの残基を表す。 Y は炭素数6~40かつ2~11価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する2~11価の有機基が好ましい。、 G は炭素数6~40かつ2~8価の有機基であり、なかでも芳香族環または環状脂肪族基を含有する2~8価の有機基が好ましい。

[0055] ジアミンの残基の具体的な例としては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジ(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、9

、9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-5, 5'-ジヒドロキシベンジジン、3, 5-ジアミノ安息香酸、3, 4-ジアミノ安息香酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、これらの芳香族環の水素原子の少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などの芳香族ジアミンの残基、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどの環状脂肪族基を含有する脂肪族ジアミンの残基および下記に示した構造のジアミンの残基などを含有することができる。
 $Y(R^{13})_v(COOR^{14})_w$ および $G(R^{16})_y$ は、これらの残基を2種以上有していてもよい。

[0056] [化8]



[0057] R²⁰は酸素原子、C(CF₃)₂またはC(CH₃)₂を表す。R²¹~R²⁴はそれぞれ独立に水素原子または水酸基を表す。

[0058] また、アルカリ可溶性樹脂(a)の末端を、公知の酸性基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸、活性エステル化合物により封止してもよい。

[0059] アルカリ可溶性樹脂(a)は、公知の方法により合成すればよい。

[0060] ポリイミド前駆体であるポリアミド酸の製造方法としては、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を溶剤中で反応させる方法

が挙げられる。

[0061] 同じくポリイミド前駆体であるポリアミド酸エステルの製造方法としては、前述のポリアミド酸をエステル化剤と反応させる方法の他に、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後、縮合剤の存在下でアミンと溶剤中で反応させる方法。テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後、残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと溶剤中で反応させる方法などが挙げられる。合成の容易さの観点から、ポリアミド酸とエステル化剤を反応させる工程を含むことが好ましい。エステル化剤としては、特に限定は無く、公知の方法を適用することができるが、得られた樹脂の精製が容易であることから、N、N-ジメチルホルムアミドジアルキルアセタールが好ましい。

[0062] ポリベンゾオキサゾール前駆体であるポリヒドロキシアミドの製造方法としては、例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を溶剤中で縮合反応させる方法が挙げられる。具体的には、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド（DCC）などの脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法。ピリジンなどの3級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下する方法などが挙げられる。

ポリイミドの製造方法としては、例えば、前述の方法で得られたポリアミド酸またはポリアミド酸エステルを溶剤中で脱水閉環する方法などが挙げられる。脱水閉環の方法としては、酸や塩基などによる化学処理、加熱処理などが挙げられる。

[0063] ポリベンゾオキサゾールの製造方法としては、例えば、前述の方法で得られたポリヒドロキシアミドを溶剤中で脱水閉環する方法などが挙げられる。脱水閉環の方法としては、酸や塩基などによる化学処理、加熱処理などが挙げられる。

ポリアミドイミド前駆体としては、トリカルボン酸、対応するトリカルボン酸無水物、トリカルボン酸無水物ハライドとジアミン化合物との重合体が挙

げられ、無水トリメリット酸クロライドと芳香族ジアミン化合物との重合体が好ましい。ポリアミドイミド前駆体の製造方法としては、例えば、低温中でトリカルボン酸、対応するトリカルボン酸無水物、トリカルボン酸無水物ハライドなどとジアミン化合物を溶剤中で反応させる方法などが挙げられる。

[0064] ポリアミドイミドの製造方法としては、例えば、無水トリメリット酸と芳香族ジイソシアネートを溶剤中で反応させる方法、前述の方法で得られたポリアミドイミド前駆体を溶剤中で脱水閉環する方法などが挙げられる。脱水閉環の方法としては、酸や塩基などによる化学処理、加熱処理などが挙げられる。

[0065] 重合溶剤としては特に限定は無く、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、などのアルキルアセテート類、メチルイソブチルケトン、メチルプロピルケトンなどのケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、乳酸ブチル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテ、ジエチレングリコールジエチルエーテル、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ガンマブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジアセトンアルコール、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N, N-ジメチルイソ酪酸アミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルプロピレン尿素、デルタバレロラクトン、2-フェノキシエタノール、2-ピロリドン、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコールブチルエーテル、トリアセチン、安息香酸

ブチル、シクロヘキシルベンゼン、ビスシクロヘキシル、*o*-ニトロアニソール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、*N*-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリドン、*N*,*N*-ジメチルプロパンアミド、*N*,*N*-ジメチルイソブチルアミド、*N*,*N*,*N*' ,*N*'-テトラメチル尿素、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどを含有することができる。

[0066] アルカリ可溶性樹脂 (a) の含有量は、樹脂組成物の固形分 100 質量%中に 40 質量%~90 質量%が好ましい。アルカリ可溶性樹脂 (a) の含有量をこの範囲とすることで、樹脂組成物の耐熱性を維持しつつ、硬化膜の遮光性を高めることができる。

[0067] <感光性化合物 (c)>

本発明の樹脂組成物は、さらに感光性化合物 (c) を含んでもよい。

[0068] 本発明の樹脂組成物が、感光性化合物 (c) を含有する場合、感光性化合物 (c) の含有量は、高感度化の観点から、アルカリ可溶性樹脂 (a) 100 質量部に対して 0.1 質量部以上が好ましく、より好ましくは 1 質量部以上であり、10 質量部以上がさらに好ましい。一方、本発明の硬化物を有機 EL 表示装置の平坦化層および/または絶縁層としたときの長期信頼性の観点から、100 質量部以下が好ましい。

[0069] 感光性化合物 (c) としては、光酸発生剤 (c1) や、光重合開始剤 (c2)などを含有することができる。光酸発生剤 (c1) は、光照射により酸を発生する化合物であり、光重合開始剤 (c2) は、露光により結合開裂および/または反応し、ラジカルを発生する化合物である。

[0070] 光酸発生剤 (c1) を含有することにより、光照射部に酸が発生して光照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性が增大し、光照射部が溶解するポジ型のレリーフパターンを得ることができる。また、光酸発生剤 (c1) と後述するエポキシ化合物または熱架橋剤を含有することにより、光照射部に発生した酸がエポキシ化合物や熱架橋剤の架橋反応を促進し、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。一方、光重合開始剤 (

c 2) および後述するラジカル重合性化合物を含有することにより、光照射部においてラジカル重合が進行し、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。本発明の硬化物を有機EL表示装置の平坦化層および／または絶縁層とした際に、微細パターンを形成できる観点から、感光性化合物(c)としてはポジ型のレリーフパターンを得られる光酸発生剤(c 1)を含むことが好ましい。

[0071] 光酸発生剤(c 1)としては、例えば、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩などを含有することができる。本発明の樹脂組成物は、光酸発生剤(c 1)を2種以上含有することが好ましく、2種以上含有する場合には、より高感度な感光性樹脂組成物を得ることができる。本発明の硬化物を有機EL表示装置の平坦化層および／または絶縁層としたときの長期信頼性の観点から、光酸発生剤(c 1)は、特にキノンジアジド化合物を含むことが好ましい。

[0072] キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどを含有することができる。

[0073] キノンジアジドとしては、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基、4-ナフトキノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホニル基、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有するナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよいし、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよい。4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を持っており、i線露光に適している。5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収が伸びており、g線露光に適している。

- [0074] 露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましいが、高感度化の観点から4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含むことが好ましい。
- [0075] 上記キノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、キノンジアジドスルホン酸化合物とから、任意のエステル化反応によって合成することができる。これらのキノンジアジド化合物を使用することにより、解像度、感度、残膜率がより向上する。
- [0076] 本発明において、光酸発生剤(c1)のうち、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩は、露光によって発生した酸成分を適度に安定化させるため好ましい。中でもスルホニウム塩が好ましい。さらに増感剤などを必要に応じて含有することもできる。
- [0077] 上記樹脂組成物が、光酸発生剤(c1)を含有する場合、光酸発生剤(c1)の含有量は、高感度化の観点から、アルカリ可溶性樹脂(a)100質量部に対して0.1質量部以上が好ましく、より好ましくは10質量部以上であり、25質量部以上がさらに好ましい。一方、本発明の硬化物を有機EL表示装置の平坦化層および/または絶縁層としたときの長期信頼性の観点から、100質量部以下が好ましい。
- [0078] 光重合開始剤(c2)としては、例えば、ベンジルケタール系光重合開始剤、 α -ヒドロキシケトン系光重合開始剤、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、芳香族ケトエステル系光重合開始剤、安息香酸エステル系光重合開始剤などを含有することができる。本発明の樹脂組成物は、光重合開始剤(c2)を2種以上含有してもよい。感度をより向上させる観点から、光重合開始剤(c2)は、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤またはオキシムエステル系光重合開始剤を含有することがさらに好ましい。

- [0079] α -アミノケトン系光重合開始剤としては、例えば、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、3,6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-オクチル-9H-カルバゾールなどを含有することができる。
- [0080] アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤としては、例えば、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキシド、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキシド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-(2,4,4-トリメチルペンチル)ホスフィンオキシドなどを含有することができる。
- [0081] オキシムエステル系光重合開始剤としては、例えば、1-フェニルプロパン-1,2-ジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニルブタン-1,2-ジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1,3-ジフェニルプロパン-1,2,3-トリオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-[4-(フェニルチオ)フェニル]オクタン-1,2-ジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、1-[4-[4-(カルボキシフェニル)チオ]フェニル]プロパン-1,2-ジオン-2-(O-アセチル)オキシム、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1-(O-アセチル)オキシム、1-[9-エチル-6-[2-メチル-4-[1-(2,2-ジメチル-1,3-ジオキサラン-4-イル)メチルオキシ]ベンゾイル]-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン-1-(O-アセチル)オキシム又は1-(9-エチル-6-ニトロ-9H-カルバゾール-3-イル)-1-[2-メチル-4-(1-メトキシプロパン-2-イルオキシ)フェニル]メタノン-1-(O-アセチル)オキシムなどを含有することができる。
- [0082] 本発明において、光重合開始剤(c2)を含有する場合、光重合開始剤(

c 2) の含有量は、高感度化の観点から、アルカリ可溶性樹脂 (a) および後述のラジカル重合性化合物の合計 100 質量部に対して、0.1 質量部以上が好ましく、より好ましくは 1 質量部以上であり、10 質量部以上がさらに好ましい。一方、解像度をより向上させ、テーパー角度を低減する観点から、50 質量部以下が好ましい。

[0083] <着色剤 (d)>

本発明の樹脂組成物は、キサンテン化合物 (b) 以外の着色剤 (d) を含有してもよい。着色剤 (d) を含有させることで、樹脂組成物の膜を透過する光、または樹脂組成物の膜から反射する光から、着色剤 (d) が吸収する波長の光を遮光する、遮光性を付与することができる。遮光性を付与することで、後述する本発明の硬化物を有機 EL 表示装置の平坦化層および／または絶縁層としたときに TFT への光の侵入による劣化や誤作動、リーク電流などを防ぐことができる。さらに、配線や TFT からの外光反射の抑制や、発光エリアと非発光エリアのコントラストを向上させることができる。

[0084] 着色剤 (d) としては、染料 (d1) および／または顔料 (d2) を使用することが好ましい。着色剤 (d) は少なくとも 1 種類含有することが好ましく、例えば、1 種の染料または有機顔料を含有したり、または 2 種以上の染料または顔料を含有したり、1 種以上の染料と 1 種以上の顔料を含有したりすることが好ましい。

[0085] 溶剤溶解性の観点から本発明における着色剤 (d) としては、染料 (d1) が好ましい。さらに、高感度化の観点および残渣を低減する観点から染料 (d1) としては、有機イオン同士のイオン対を形成するイオン性染料 (d10) (以下、イオン性染料 (d10) と呼ぶ場合がある。) が好ましい。一方、後述する本発明の樹脂組成物の加熱処理工程における着色剤の退色を抑制できる観点からは、顔料 (d2) が好ましい。

[0086] 本発明の樹脂組成物は、350~800 nm において、490 nm 以上 580 nm 未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する着色剤 (d-2) を含有することが好ましく、具体的には、350~800 nm において、49

0 nm以上580 nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する染料（d1-2）、および／または、350～800 nmにおいて、490 nm以上580 nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する顔料（d2-2）を含有することが好ましい。以下、それぞれ単に（d-2）成分、（d1-2）成分および（d2-2）成分という場合がある。

[0087] 本発明において、（d1-2）成分は、保存安定性、硬化時、光照射時の退色の観点からアルカリ可溶性樹脂（a）を溶解する有機溶剤に可溶でかつ樹脂と相溶する染料、耐熱性、耐光性の高い染料を含有することが好ましい。（d1-2）成分は、350～800 nmにおいて、490 nm以上580 nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有することから、例えば、赤色染料や紫色染料などを含有することができる。染料の種類として例えば、油溶性染料、分散染料、反応性染料、酸性染料もしくは直接染料などを含有することができる。

[0088] 染料の骨格構造としては、アントラキノン系、アゾ系、フタロシアニン系、メチン系、オキサジン系、キノリン系、トリアリールメタン系、キサントゲン系などが挙げられるがこれらに限定しない。これらのうち、有機溶剤に対する溶解性や耐熱性の観点から、アントラキノン系、アゾ系、メチン系、トリアリールメタン系、キサントゲン系が好ましい。また、本発明のキサントゲン化合物（b）を樹脂組成物とした際の加工性の観点からキサントゲン系がさらに好ましい。またこれら各染料は単独でも含金属錯塩系として用いてもよい。具体的には、Sumilan、Lanyl染料（住友化学工業（株）製）、Orasol、Oracet、Filamid、Irgasperse染料（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）、Zapon、Neozapon、Neptune、Acidol染料（BASF（株）製）、Kayaset、Kayakalan染料（日本化薬（株）製）、Valifast Colors染料（オリエント化学工業（株）製）、Sandoplast、Polysynthren、Lanasyn染料（クラリアントジャパン（株）製）、Aizen Sphilon染料（保土

谷化学工業（株）製）、機能性色素（山田化学工業（株）製）、Plast Color染料、Oil Color染料（有本化学工業（株）製）等のうち、350～800nmにおいて、490nm以上580nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有するものをそれぞれ入手できるが、それらに限定されるものではない。これらの染料は単独または混合することで用いられる。

- [0089] 本発明において、(d-2)成分は、硬化時、光照射時の退色の観点から耐熱性および耐光性の高い顔料が好ましい。
- [0090] 有機顔料の具体例をカラーインデックス(CI)ナンバーで表す。赤色顔料の例としては、ピグメントレッド48:1、122、168、177、202、206、207、209、224、242、254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、36、37、38などが挙げられる。また、これら以外の顔料を含有することもできる。
- [0091] (d-2)成分の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(a)100質量部に対して、0.1～300質量部が好ましく、更に0.2～200質量部が好ましく、特に1～200質量部が好ましい。(d-2)成分の含有量が0.1質量部以上とすることで、対応する波長の光を吸収させることができる。また、300質量部以下とすることで、感光性着色樹脂膜と基板の密着強度や熱処理後の膜の耐熱性、機械特性を維持しつつ、対応する波長の光を吸収させることができる。
- [0092] 本発明において、(d2-2)成分として用いられる有機顔料は、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含有してもよい。また、場合により分散剤とともに含有することができる。分散剤は、例えば、カチオン系、アニオン系、非イオン系、両性、シリコーン系、フッ素系の界面活性剤などを含有することができる。
- [0093] また、本発明の樹脂組成物において、着色剤(d)は、350～800nmにおいて、400nm以上490nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波

長を有する着色剤（d-1）を含有してもよく、具体的には、350～800nmにおいて、400nm以上490nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する染料（d1-1）、および／または、350～800nmにおいて、400nm以上490nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する顔料（d2-1）を含有してもよい。以下、それぞれ単に（d-1）成分、（d1-1）成分、（d2-1）成分という場合がある。

[0094] 本発明において、（d-1）成分として用いられる染料（d1-1）は保存安定性、硬化時、光照射時の退色の観点からアルカリ可溶性樹脂（a）を溶解する有機溶剤に可溶でかつ樹脂と相溶する染料、耐熱性、耐光性の高い染料が好ましい。（d1-1）成分は波長400nm以上490nm未満の範囲のいずれかに最大吸収を持つことから、例えば、黄色染料や橙色染料などが挙げられる。染料の種類として例えば、油溶性染料、分散染料、反応性染料、酸性染料もしくは直接染料などが挙げられる。

[0095] 染料の骨格構造としては、アントラキノン系、アゾ系、フタロシアニン系、メチン系、オキサジン系、キノリン系、トリアリールメタン系、キサントゲン系などが挙げられるがこれらに限定しない。これらのうち、有機溶剤に対する溶解性や耐熱性の観点から、アントラキノン系、アゾ系、メチン系、トリアリールメタン系、キサントゲン系が好ましい。またこれら各染料は単独でも含金属錯塩系として用いてもよい。具体的には、Sumilan、Lanyl染料（住友化学工業（株）製）、Orasol、Oracet、Filamid、Irgasperse染料（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）、Zapon、Neozapon、Neptune、Acidol染料（BASF（株）製）、Kayaset、Kayakalan染料（日本化薬（株）製）、Valifast Colors染料（オリエント化学工業（株）製）、Savinyl、Sandoplast、Polysynthren、Lanasyn染料（クラリアントジャパン（株）製）、Aizen Sphilon染料（保土谷化学工業（株）製）、機能性色素（山田化学工業（株）製）、Plast Color染料、Oil Color

染料（有本化学工業（株）製）等のうち、350～800nmにおいて、400nm以上490nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有するものをそれぞれ入手できるが、それらに限定されるものではない。これらの染料は単独または混合することで用いられる。

[0096] 本発明において、(d-1)成分として用いられる顔料(d2-1)は、硬化時、光照射時の退色の観点から耐熱性および耐光性の高い顔料が好ましい。

[0097] 有機顔料の具体例をカラーインデックス(CI)ナンバーで表す。黄色顔料の例としては、ピグメントイエロー83、117、129、138、139、150、180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38、43、64、71、72などが挙げられる。また、これら以外の顔料を含有することもできる。

[0098] (d-1)成分の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(a)100質量部に対して、0.1～300質量部が好ましく、更に0.2～200質量部が好ましく、特に1～200質量部が好ましい。(d-1)成分の含有量が0.1質量部以上とすることで、対応する波長の光を吸収させることができる。また、300質量部以下とすることで、感光性着色樹脂膜と基板の密着強度や熱処理後の膜の耐熱性、機械特性を維持しつつ、対応する波長の光を吸収させることができる。

[0099] 本発明において、(d2-1)成分として用いられる有機顔料は、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、場合により分散剤とともに使用することができる。分散剤は、例えば、カチオン系、アニオン系、非イオン系、両性、シリコーン系、フッ素系の界面活性剤を挙げることができる。

[0100] 本発明の樹脂組成物において、着色剤(d)は、350～800nmにおいて、580nm以上800nm以下の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する着色剤(d-3)を含有してもよく、具体的には、350～800nmにおいて、580nm以上800nm以下の範囲のいずれかに最大吸収波長

を有する染料（d1-3）、および／または、350～800nmにおいて、580nm以上800nm以下の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する顔料（d2-3）を含有してもよい。以下、それぞれ単に（d-3）成分、（d1-3）成分、（d2-3）成分という場合がある。

[0101] 本発明において、（d-3）成分として用いられる染料（d1-3）は保存安定性、硬化時、光照射時の退色の観点からアルカリ可溶性樹脂（a）を溶解する有機溶剤に可溶でかつ樹脂と相溶する染料、耐熱性、耐光性の高い染料が好ましい。（d1-3）成分は350～800nmにおいて、580nm以上800nm以下の範囲のいずれかに最大吸収波長を有することから例えば青色染料や緑色染料などが挙げられる。

[0102] 染料の種類として例えば、油溶性染料、分散染料、反応性染料、酸性染料もしくは直接染料などが挙げられる。

[0103] 染料の骨格構造としては、アントラキノン系、アゾ系、フタロシアニン系、メチン系、オキサジン系、キノリン系、トリアリールメタン系などが挙げられるがこれらに限定しない。これらのうち、有機溶剤に対する溶解性や耐熱性の観点から、アントラキノン系、アゾ系、メチン系、トリアリールメタン系が好ましい。またこれら各染料は単独でも含金属錯塩系として用いてもよい。具体的には、Sumilan、Lanyl染料（住友化学工業（株）製）、Orasol、Oracet、Filamid、Irgaspers e染料（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ（株）製）、Zapon、Neozapon、Neptune、Acidol染料（BASF（株）製）、Kayaset、Kayakalan染料（日本化薬（株）製）、Valifast Colors染料（オリエント化学工業（株）製）、Savinyl、Sandoplast、Polysynthren、Lanasyn染料（クラリアントジャパン（株）製）、Aizen Sphilon染料（保土谷化学工業（株）製）、機能性色素（山田化学工業（株）製）、Plast Color染料、Oil Color染料（有本化学工業（株）製）等のうち、350～800nmにおいて、580nm以上800nm以下の

範囲のいずれかに最大吸収波長を有するものをそれぞれ入手できるが、それらに限定されるものではない。これらの染料は単独または混合することで用いられる。

- [0104] 本発明において、(d-3)成分として用いられる顔料(d2-3)は、硬化時、光照射時の退色の観点から耐熱性および耐光性の高い顔料が好ましい。
- [0105] 有機顔料の具体例をカラーインデックス(CI)ナンバーで表す。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。緑色顔料の例としてはピグメントグリーン7、10、36、47、58などが挙げられる。また、これら以外の顔料を含有することもできる。
- [0106] (d-3)成分の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(a)100質量部に対して、0.1~300質量部が好ましく、更に0.2~200質量部が好ましく、特に1~200質量部が好ましい。(d-3)成分の含有量が0.1質量部以上とすることで、対応する波長の光を吸収させることができる。また、300質量部以下とすることで、感光性着色樹脂膜と基板の密着強度や熱処理後の膜の耐熱性、機械特性を維持しつつ、対応する波長の光を吸収させることができる。
- [0107] 本発明において、(d2-3)成分として用いられる有機顔料は、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、場合により分散剤とともに使用することができる。分散剤は、例えば、カチオン系、アニオン系、非イオン系、両性、シリコーン系、フッ素系の界面活性剤を挙げることができる。
- [0108] また、本発明においてキサンテン化合物(b)、(d-2)成分、(d-1)成分および/または後述する熱発色性化合物および必要に応じて(d-3)成分を併用することで、硬化物の可視光透過率を下げ、黒色とすることが可能である。本発明のキサンテン化合物(b)を含む樹脂組成物を硬化した硬化物の膜厚1 μ m当たりの光学濃度(以下、OD値という場合がある)

は、好ましくはOD値0.5以上、より好ましくは0.7以上である。OD値が上記範囲内であると、硬化物によって遮光性を向上させることができるため、有機EL表示装置又は液晶表示装置などの表示装置において、電極配線の可視化や外光反射をより低減し、画像表示におけるコントラストを向上させることができる。一方、後述の感光化合物を含む樹脂組成物とした際の露光時の感度を向上させることができる観点から、OD値は、1.5以下が好ましい。

[0109] <イオン性染料（d10）と有機アニオン>

本発明の樹脂組成物は、式（1）においてnが1かつZが有機アニオンであるキサンテン化合物（b1）（以下、キサンテン化合物（b1）と呼ぶ場合がある）、および有機イオン同士の間でイオン対を形成するイオン性染料（d10）を含み、前記有機アニオンが1種類であることが好ましい。ただし、有機イオン同士の間でイオン対を形成するイオン性染料とは、個々の有機アニオン、有機カチオンからなるイオン性染料を表し、式（1）においてnが0であるキサンテン化合物のように、単体にてアニオン部位とカチオン部位を有し、全体として電荷的に中性となる化合物は有機アニオンとしては数えない。また、ここで有機アニオンが1種類であるとは、キサンテン化合物（b1）中の有機アニオンとイオン性染料（d10）を構成する有機アニオンが同一であることを意味する。本発明の樹脂組成物が、キサンテン化合物（b1）およびイオン性染料（d10）を含み、それぞれの有機アニオン部同士が異なる場合、樹脂組成物に含まれる有機アニオン種は2種以上となる。この場合、樹脂組成物中に有機アニオン、有機カチオンが複数種存在することで、イオン性染料同士の間でイオン交換により冷凍保管中に異物が増加し、保存安定性が悪化する問題が発生する。一方、キサンテン化合物（b1）およびイオン性染料（d10）を含む場合、本発明の樹脂組成物中に含まれる有機アニオン種が1種類であることにより、冷凍保管時の保存安定性が向上する。これはキサンテン化合物（b1）およびイオン染料（d10）に対する有機アニオン種が限定されたことにより、有機カチオン部同士が異なっていて

も樹脂組成物中においてイオン性染料同士のイオン交換が抑制されたからと推定される。

[0110] 本発明における有機イオン同士のイオン対を形成するイオン性染料（d 10）とは、酸性染料の有機アニオン部と非染料の有機カチオン部からなる造塩化合物、塩基性染料の有機カチオン部と非染料の有機アニオン部からなる造塩化合物、または酸性染料の有機アニオン部と塩基性染料の有機カチオン部からなる造塩化合物のことをいう。

[0111] 塩基性染料の有機カチオン部と非染料の有機アニオン部からなる造塩化合物は、塩基性染料を原料として、公知の方法でカウンターアニオンを非染料の有機アニオンに交換して製造できる。酸性染料の有機アニオン部と非染料の有機カチオン部からなる造塩化合物は、酸性染料を原料として、公知の方法でカウンターカチオンを非染料の有機カチオンに交換して製造できる。酸性染料の有機アニオン部と塩基性染料の有機カチオン部からなる造塩化合物は、酸性染料と塩基性染料を原料として、公知の方法でそれぞれのカウンターイオンを交換して製造できる。

[0112] イオン性染料（d 10）の原料となる酸性染料とは、色素の分子中にスルホ基やカルボキシ基などの酸性の置換基を有する化合物か、またはその塩であるアニオン性の水溶性染料である。なお酸性染料としては、スルホ基やカルボキシ基などの酸性の置換基を有し、直接染料に分類されるものを含む。

[0113] 酸性染料としては、例えば、C. I. アシッドイエロー1、17、18、23、25、36、38、42、44、54、59、72、78、151；C. I. アシッドオレンジ7、10、12、19、20、22、28、30、52、56、74、127；C. I. アシッドレッド1、3、4、6、8、11、12、14、18、26、27、33、37、53、57、88、106、108、111、114、131、137、138、151、154、158、159、173、184、186、215、257、266、296、337；C. I. アシッドブラウン2、4、13、248；C. I. アシッドバイオレット11、56、58；C. I. アシッドブルー92、

102、113、117などのアゾ系酸性染料；C. 1. アシッドイエロー2、3、5などのキノリン系酸性染料；C. 1. アシッドレッド50、51、52、87、91、92、93、94、289などのキサンテン系酸性染料；C. 1. アシッドレッド82、92；C. 1. アシッドバイオレット41、42、43；C. 1. アシッドブルー14、23、25、27、40、45、78、80、127：1、129、145、167、230；C. 1. アシッドグリーン25、27などのアントラキノン系酸性染料；C. 1. アシッドバイオレット49；C. 1. アシッドブルー7、9、22、83、90；C. 1. アシッドグリーン9、50；C. 1. フードグリーン3等のトリアリールメタン系酸性染料；C. 1. アシッドブルー249などのフタロシアニン系酸性染料；C. 1. アシッドブルー74などのインジゴイド系酸性染料が挙げられる。中でも、酸性染料は、耐熱性の高さの点で、キサンテン系酸性染料を含有することが好ましい。キサンテン系酸性染料は、C. 1. アシッドレッド50、52、289などのローダミン系酸性染料を含有することがより好ましい。

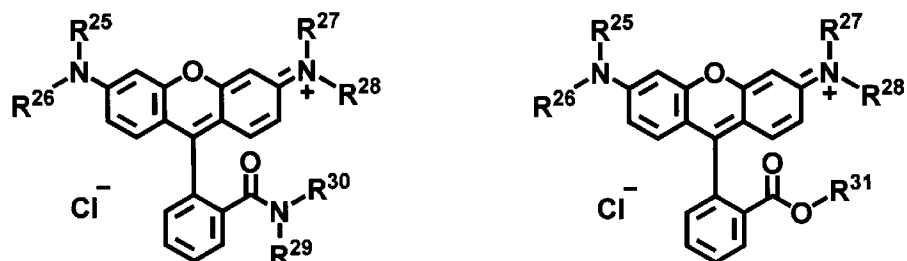
[0114] イオン性染料（d10）の原料となる非染料の有機カチオン部としては、アンモニウムイオン $[N(R)_4]^+$ 、ホスホニウムイオン $[P(R)_4]^+$ 、イミニウムイオン $[(R)_2-N=C(R)_2]^+$ 、アルソニウムイオン $[As(R)_4]^+$ 、スチボニウムイオン $[Sb(R)_4]^+$ 、オキソニウムイオン $[O(R)_3]^+$ 、スルホニウムイオン $[S(R)_3]^+$ 、セレノニウムイオン $[Se(R)_3]^+$ 、スタノニウムイオン $[Sn(R)_3]^+$ 、ヨードニウムイオン $[I(R)_2]^+$ 、ジアゾニウムイオン $[R-N^+ \equiv N]$ 等が挙げられる。本発明の樹脂組成物からなる硬化物を適用した際の絶縁性の観点から、アンモニウムイオン $[N(R)_4]^+$ 、ホスホニウムイオン $[P(R)_4]^+$ 、イミニウムイオン $[(R)_2-N=C(R)_2]^+$ が好ましい。なお、イオン式中のRは、それぞれ独立に置換基を有してもよく、炭素鎖中にヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基である。1分子あたりの着色成分の割合を上げ、イオン性染料の添加量を下げることによって感度を向上させる観点か

ら、非染料の有機カチオン部の分子量は、1000以下が好ましく、700以下が好ましく、300以下がさらに好ましい。非染料の有機カチオン部の分子量の下限は特に限定されないが、1以上が好ましく、100以上がさらに好ましい。

[0115] イオン性染料（d10）の原料となる塩基性染料とは、分子中にアミノ基やイミノ基などの塩基性の基を有する化合物か、またはその塩であり、水溶液中でカチオンとなる染料である。

[0116] 塩基性染料としては、例えば、C. I. ベーシックレッド17、22、23、25、29、30、38、39、46、46:1、82；C. I. ベーシックオレンジ2、24、25；C. I. ベーシックバイオレット18；C. I. ベーシックイエロー15、24、25、32、36、41、73、80；C. I. ベーシックブラウン1；C. I. ベーシックブルー41、54、64、66、67、129などのアゾ系塩基性染料；C. I. ベーシックレッド1、2；C. I. ベーシックバイオレット10、11などのキサントレン系塩基性染料；C. I. ベーシックイエロー11、13、21、23、28；C. I. ベーシックオレンジ21；C. I. ベーシックレッド13、14；C. I. ベーシックバイオレット16、39；などのメチン系塩基性染料；C. I. ベーシックブルー22、35、45、47などのアントラキノン系塩基性染料；C. I. ベーシックバイオレット1、2、3、4、13、14、23；C. I. ベーシックブルー1、5、7、8、11、15、18、21、24、26；C. I. ベーシックグリーン1、4などのトリアリールメタン系塩基性染料および下記に示した構造のキサントレン系塩基性染料が挙げられる。

[0117] [化9]



[0118] R^{25} 、 R^{27} および $R^{29} \sim R^{31}$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基を、 R^{26} および R^{28} はそれぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基を表す。

中でも、塩基性染料は、硬化膜の黒色度を高くできる点で、キサントゲン系塩基性染料、トリアリールメタン系塩基性染料を含有することが好ましく、耐熱性の高さの点で、キサントゲン系酸性染料を含有することが好ましい。

[0119] イオン性染料(d10)の原料となる非染料の有機アニオン部としては、脂肪族または芳香族のスルホナートイオン、脂肪族または芳香族カルボキシレートイオンの他にスルホンイミドアニオン $[(RSO_2)_2N]^-$ 、ボレートアニオン $(BR_4)^-$ などが挙げられる。本発明の樹脂組成物からなる硬化物を適用した際の、有機EL表示装置の電極や発光層の劣化を抑制する観点から、アニオン化合物は脂肪族または芳香族のスルホナートイオン、脂肪族または芳香族カルボキシレートイオンが好ましい。さらに、高感度化の観点および残渣を低減する観点から脂肪族または芳香族のスルホナートイオンが好ましい。なお、イオン式中のRは、それぞれ独立に置換基を有してもよく、炭素鎖中にヘテロ原子を有していてもよい炭素数1～20の炭化水素基である。1分子あたりの着色成分の割合を上げ、イオン性染料の添加量を下げることによって感度を向上させる観点から、非染料の有機アニオン部の分子量は、1000以下が好ましく、700以下が好ましく、300以下がさらに好ましい。非染料のアニオン部の分子量の下限は特に限定されないが、1以上が好ましく、100以上がさらに好ましい。

[0120] 耐熱性の高さの観点から、イオン性染料(d10)の有機アニオン部および/または有機カチオン部が、キサントゲン骨格を有することが好ましい。キサントゲン骨格を有する有機アニオンとしては、上述のキサントゲン系酸性染料が挙げられ、キサントゲン骨格を有する有機カチオンとしては、上述のキサントゲン系塩基性染料が挙げられる。

[0121] イオン性染料(d10)は、現像時のアルカリ溶解性を高め、感度を向上

させる観点から、酸性基を有することが好ましい。酸性基としては、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、スルホナート基などを有することができ、スルホン酸基、スルホナート基が特に好ましい。

[0122] キサンテン化合物（b）と併用する際に、可視光の遮光性を高める観点から、イオン性染料（d10）は、350～800nmにおいて、490nm以上580nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する着色剤（d10-2）を含有することが好ましい。

[0123] 酸性染料や塩基性染料のイオン交換による造塩化合物は、公知の方法で製造できる。例えば、酸性染料の水溶液と塩基性染料の水溶液をそれぞれ調製し、両者を攪拌しながらゆっくり混合すると、析出物として、酸性染料の有機アニオン部と塩基性染料の有機カチオン部からなる造塩化合物が生成する。これをろ過により回収することにより、該造塩化合物を得ることができる。得られた該造塩化合物は、60～70℃程度で乾燥することが好ましい。

[0124] 本発明の樹脂組成物に含まれるイオン性染料（d10）の総含有量は、アルカリ可溶性樹脂（a）100質量部に対して、0.1質量部以上300質量部以下が好ましく、更に0.2質量部以上200質量部以下が好ましく、特に1質量部以上200質量部以下が好ましい。イオン性染料（b）の含有量が0.1質量部以上とすることで、対応する波長の光を吸収させることができる。また、300質量部以下とすることで、感光性着色樹脂膜と基板の密着強度や熱処理後の膜の耐熱性、機械特性を維持しつつ、対応する波長の光を吸収させることができる。

[0125] <熱発色性化合物>

本発明の樹脂組成物は、熱発色性化合物を含有してもよい。熱発色性化合物は加熱処理により発色し、350nm以上、700nm以下に最大吸収を有する熱発色性化合物であり、より好ましくは加熱処理により発色し、350nm以上、500nm以下に最大吸収を有する熱発色性化合物である。

[0126] 本発明において、熱発色性化合物は、120℃より高温で発色する化合物が好ましく、180℃より高温で発色する熱発色性化合物がより好ましい。

熱発色性化合物の発色温度が高いほど高温条件下での耐熱性に優れ、また長時間の紫外光および可視光の照射により退色することが少なく耐光性に優れる。

[0127] 本発明において、熱発色性化合物は、一般の感熱色素または感圧色素であってもよいし、その他の化合物であってもよい。熱発色性化合物の例としては、加熱処理時に系中に共存する酸性基の作用により、その化学構造や電荷状態を変化させることによって発色するもの、あるいは空気中の酸素の存在により熱酸化反応等を起こして発色するものなどを含有することができる。本発明の熱発色性化合物は、加熱処理前は350nm以上、700nm以下の範囲のいずれかに最大吸収を有さないため、着色剤(d)とは異なる。例えば、トリアリールメタン骨格を有する熱発色性化合物は、加熱処理によりメチン基の水素が脱離し、1つのアリール基がキノン構造となることで発色するとされる。一方、トリアリールメタン骨格を有する着色材(d)は加熱処理前からキノン構造を有するため、本発明の熱発色性化合物とは異なる。

[0128] 熱発色性化合物の骨格構造としては、トリアリールメタン骨格、ジアリールメタン骨格、フルオラン骨格、ビスラクトン骨格、フタリド骨格、キサントン骨格、ローダミンラクタム骨格、フルオレン骨格、フェノチアジン骨格、フェノキサジン骨格、スピロピラン骨格などを含有することができる。中でも、熱発色温度が高く耐熱性に優れるためトリアリールメタン骨格が好ましい。

[0129] トリアリールメタン骨格の具体例としては、2, 4', 4''-メチリジントリスフェノール、4, 4', 4''-メチリジントリスフェノール、4, 4'-[(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス(ベンゼンアミン)、4, 4'-[(4-アミノフェニル)メチレン]ビスフェノール、4, 4'-[(4-アミノフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4-[(ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル)-2-メトキシフェノール]、4, 4'-[(2-ヒドロキシフェニル)

メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4 - [ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチル] - 2-エトキシフェノール、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、2, 2' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、2, 2' - [(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 5-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-メチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 6-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、などを含有することができる。これらは単独でもしくは混合して用いられる。なお、トリアリールメタン骨格を有する水酸基含有化合物は当該化合物にナフトキノンジアジドのスルホン酸をエステル結合させて、キノンジアジド化合物として用いてもよい。

[0130] 本発明において、熱発色性化合物を含有する場合の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(a) 100質量部に対して、5~80質量部が好ましく、特に10~60質量部が好ましい。熱発色性化合物の含有量が5質量部以上であれば、硬化物の紫外可視光領域における透過率を低下させることができる。また80質量部以下であれば、硬化物の耐熱性や強度を維持し、吸水率を低減することができる。

[0131] <ラジカル重合性化合物>

本発明の樹脂組成物は、ラジカル重合性化合物を含有してもよい。特に、上記樹脂組成物が光重合開始剤（c 2）を含有する場合は、ラジカル重合性化合物を含有することが必須である。ラジカル重合性化合物とは、分子中に複数のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物をいう。露光時、前述の光重合開始剤（c 2）から発生するラジカルによって、ラジカル重合性化合物のラジカル重合が進行し、光照射部が不溶化することにより、ネガ型のパターンを得ることができる。さらにラジカル重合性化合物を含有することにより、光照射部の光硬化が促進されて、感度をより向上させることができる。加えて、熱硬化後の架橋密度が向上することから、硬化物の硬度を向上させることができる。

[0132] ラジカル重合性化合物としては、ラジカル重合の進行しやすい、（メタ）アクリル基を有する化合物が好ましい。露光時の感度向上及び硬化物の硬度向上の観点から、（メタ）アクリル基を分子内に二つ以上有する化合物がより好ましい。ラジカル重合性化合物の二重結合当量としては、露光時の感度向上及び硬化物の硬度向上の観点から、80～400 g/molが好ましい。

[0133] ラジカル重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、2，2-ビス[4-（3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル]プロパン、1，3，5-トリス（（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌル酸、1，3-ビス（（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌル酸、9，9-ビス[4-（2-（メタ）アクリロキシエ

トキシ)フェニル]フルオレン、9,9-ビス[4-(3-(メタ)アクリロキシプロポキシ)フェニル]フルオレン、9,9-ビス(4-(メタ)アクリロキシフェニル)フルオレンまたはそれらの酸変性体、エチレンオキシド変性体、プロピレンオキシド変性体などを含有することができる。

[0134] ラジカル重合性化合物の含有量は、感度をより向上させ、テーパー角度を低減する観点から、アルカリ可溶性樹脂(a)およびラジカル重合性化合物の合計100質量%中に、15質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましい。一方、硬化物の耐熱性をより向上させ、テーパー角度を低減する観点から、アルカリ可溶性樹脂(a)およびラジカル重合性化合物の合計100質量%中に、65質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。

[0135] <熱架橋剤>

本発明の樹脂組成物は、熱架橋剤を含有してもよい。熱架橋剤とは、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基、オキセタニル基などの熱反応性の官能基を分子内に少なくとも2つ有する化合物を指す。熱架橋剤を含有することにより、熱架橋剤とアルカリ可溶性樹脂(a)との間、または熱架橋剤同士で架橋し、熱硬化後の硬化物の耐熱性、耐薬品性および折り曲げ耐性を向上させることができる。

[0136] アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物の好ましい例としては、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BP

A、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、“NIKALAC”（登録商標）MX-290、“NIKALAC”MX-280、“NIKALAC”MX-270、“NIKALAC”MX-279、“NIKALAC”MW-100LM、“NIKALAC”MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）などを含有することができる。

[0137] エポキシ基を少なくとも2つ有する化合物の好ましい例としては、“エポライト”（登録商標）40E、“エポライト”100E、“エポライト”200E、“エポライト”400E、“エポライト”70P、“エポライト”200P、“エポライト”400P、“エポライト”1500NP、“エポライト”80MF、“エポライト”4000、“エポライト”3002（以上、共栄社化学（株）製）、“デナコール”（登録商標）EX-212L、“デナコール”EX-214L、“デナコール”EX-216L、“デナコール”EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）、GAN、GOT（以上、日本化薬（株）製）、“エピコート”（登録商標）828、“エピコート”1002、“エピコート”1750、“エピコート”1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン”（登録商標）EXA-9583、HP4032（以上、DIC（株）製）、VG3101（三井化学（株）製）、“テピック”（登録商標）S、“テピック”G、“テピック”P（以上、日産化学工業（株）製）、“デナコール”EX-321L（ナガセケムテックス（株）製）、NC6000（日本化薬（株）製）、“エポトート”（登録商標）YH-434L（東都化成（株）製）、EPPN502H、NC3000（日本化薬（株）製）、“エピクロン”（登録商標）N695、HP7200（以上、DIC（株）製）などを含有することができる。

[0138] オキセタニル基を少なくとも2つ有する化合物としては、例えば、エタナ

コールEHO、エタナコールOXBP、エタナコールOXTP、エタナコールOXMA（以上、宇部興産（株）製）、オキセタン化フェノールノボラックなどを含有することができる。

熱架橋剤は2種類以上を組み合わせるともよい。

[0139] 熱架橋剤を含有する場合の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量100質量%中に、1質量%以上30質量%以下が好ましい。熱架橋剤の含有量が1質量%以上であれば、硬化物の耐薬品性および折り曲げ耐性をより高めることができる。また、熱架橋剤の含有量が30質量%以下であれば、硬化物からのアウトガス量をより低減し、有機EL表示装置の長期信頼性をより高めることができ、樹脂組成物の保存安定性にも優れる。

[0140] <溶剤>

本発明の樹脂組成物は、溶剤を含有してもよい。溶剤を含有することにより、ワニスの状態にすることができ、塗布性を向上させることができる。

[0141] 溶剤としては、 γ -ブチロラクトンなどの極性の非プロトン性溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、プロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチ

ルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、ぎ酸*n*-ペンチル、酢酸*i*-ペンチル、プロピオン酸*n*-ブチル、酪酸エチル、酪酸*n*-プロピル、酪酸*i*-プロピル、酪酸*n*-ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸エチル等の他のエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、*N*-メチルピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、3-メトキシ-*N,N*-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-*N,N*-ジメチルプロピオンアミド、*N,N*-ジメチルプロパンアミド、*N,N*-ジメチルイソブチルアミド等のアミド類、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどを含有してもよい。溶剤は、これらを2種以上含有してもよい。

[0142] 溶剤の含有量は、特に限定されないが、溶剤を除く樹脂組成物全量100質量部に対して、100~3000質量部が好ましく、150~2000質量部がさらに好ましい。また、溶剤全量100質量%中における沸点180℃以上の溶剤が占める割合は、20質量%以下が好ましく、10質量%以下がさらに好ましい。沸点180℃以上の溶剤の割合を20質量%以下にする

ことにより、熱硬化後のアウトガス量をより低減することができ、有機EL装置の長期信頼性をより高めることができる。

[0143] <密着改良剤>

本発明の樹脂組成物は、密着改良剤を含有してもよい。密着改良剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤、芳香族アミン化合物とアルコキシ基含有ケイ素化合物を反応させて得られる化合物などを含有することができる。これらを2種以上含有してもよい。これらの密着改良剤を含有することにより、樹脂膜を現像する場合などに、シリコンウエハ、酸化インジウムスズ（ITO）、SiO₂、窒化ケイ素などの下地基材との現像密着性を高めることができる。また、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UVオゾン処理に対する耐性を高めることができる。密着改良剤の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量100質量%中に、0.01~10質量%が好ましい。

[0144] <界面活性剤>

本発明の樹脂組成物は、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤を含有することにより、基板との濡れ性を向上させることができる。界面活性剤としては、例えば、東レ・ダウコーニング（株）のSHシリーズ、SDシリーズ、STシリーズ、ビックケミー・ジャパン（株）のBYKシリーズ、信越化学工業（株）のKPシリーズ、日油（株）のディスフォームシリーズ、DIC（株）の“メガファック（登録商標）”シリーズ、住友スリーエム（株）のフロラードシリーズ、旭硝子（株）の“サーフロン（登録商標）”シリーズ、“アサヒガード（登録商標）”シリーズ、オムノヴァ・ソリューション社のポリフォックスシリーズなどのフッ素系界面活性剤、共栄社化学（株）

のポリフロースシリーズ、楠本化成（株）の“ディスパロン（登録商標）”シリーズなどのアクリル系および／またはメタクリル系の界面活性剤などを含有することができる。

[0145] 界面活性剤を含有する場合の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量100質量%中に、好ましくは0.001～1質量%である。

[0146] <無機粒子>

本発明の樹脂組成物は、無機粒子を含有してもよい。無機粒子の好ましい具体例としては、例えば、酸化珪素、酸化チタン、チタン酸バリウム、アルミナ、タルクなどを含有することができる。無機粒子の一次粒子径は100nm以下が好ましく、60nm以下がより好ましい。

[0147] 無機粒子の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量100質量%中に、好ましくは5～90質量%である。

[0148] <全塩素原子、全臭素原子>

本発明の樹脂組成物は、樹脂組成物中に含まれる全塩素原子と全臭素原子の総質量が、樹脂組成物の固形分の総質量に対して、150ppm以下であることが好ましく、100ppm以下であることがより好ましく、燃焼イオンクロマトグラフィーの検出下限である2ppm以下であることがさらに好ましい。ここで、樹脂組成物の固形分の総質量とは、樹脂組成物の全質量から溶剤の質量を除いた質量を指す。全塩素原子と全臭素原子の総質量の下限は0ppmであり、燃焼イオンクロマトグラフィーの検出下限以下を0ppmとみなす。

[0149] 樹脂組成物中に含まれる全塩素原子と全臭素原子の総量を樹脂組成物の固形分に対して、150ppm以下とすることで、樹脂組成物を硬化した硬化物を有する有機EL表示装置の電極や発光層の劣化を抑制し、長期信頼性を向上させることができる。

[0150] <樹脂組成物の製造方法>

次に、本発明の樹脂組成物を製造する方法について説明する。例えば、キサンテン化合物（b）、アルカリ可溶性樹脂（a）と、必要により、感光性

化合物（c）、着色剤（d）、熱発色性化合物、ラジカル重合性化合物、熱架橋剤、溶剤、密着改良剤、界面活性剤、無機粒子などを溶解させることにより、本発明の樹脂組成物を得ることができる。

[0151] 溶解方法としては、攪拌や加熱が挙げられる。加熱する場合、加熱温度は樹脂組成物の性能を損なわない範囲で設定することが好ましく、通常、室温～80℃である。また、各成分の溶解順序は特に限定されず、例えば、溶解性の低い化合物から順次溶解させる方法が挙げられる。また、界面活性剤や一部の密着改良剤など、攪拌溶解時に気泡を発生しやすい成分については、他の成分を溶解してから最後に添加することにより、気泡の発生による他成分の溶解不良を防ぐことができる。

[0152] 得られた樹脂組成物は、濾過フィルターを用いて濾過し、ゴミや粒子を除去することが好ましい。フィルター孔径は、例えば0.5 μm、0.2 μm、0.1 μm、0.07 μm、0.05 μm、0.02 μmなどが挙げられるが、これらに限定されない。濾過フィルターの材質には、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン（NY）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などが挙げられる。中でも、ポリエチレンやナイロンが好ましい。

[0153] <硬化物の製造方法>

本発明の硬化物の製造方法は、基板上に、本発明の樹脂組成物のうち、感光性化合物（c）を含む樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、該樹脂膜を露光する工程、露光した樹脂膜を現像する工程および現像した樹脂膜を加熱処理する工程を含む硬化物の製造方法である。

[0154] 基板上に、本発明の樹脂組成物のうち、感光性化合物（c）を含む樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程について説明する。本発明において、樹脂膜は、本発明の樹脂組成物のうち、感光性化合物（c）を含む樹脂組成物を塗布して樹脂組成物の塗布膜を得て、乾燥することにより得ることができる。

[0155] 本発明の樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、

スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などが挙げられる。これらの中でも、少量の塗布液で塗布を行うことができ、コスト低減に有利であることから、スリットコート法が好ましい。スリットコート法に必要とされる塗布液の量は、例えば、スピンコート法と比較すると、 $1/5 \sim 1/10$ 程度である。塗布に用いるスリットノズルとしては、例えば、大日本スクリーン製造（株）製「リニアコーター」、東京応化工業（株）製「スピンレス」、東レエンジニアリング（株）製「TSコーター」、中外炉工業（株）製「テーブルコータ」、東京エレクトロン（株）製「CSシリーズ」「CLシリーズ」、サーマトロニクス貿易（株）製「インライン型スリットコーター」、平田機工（株）製「ヘッドコーターHCシリーズ」など、複数のメーカーから上市されているものを選択することができる。塗布速度は、 $10 \text{ mm/秒} \sim 400 \text{ mm/秒}$ の範囲が一般的である。塗布膜の膜厚は、樹脂組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ になるように塗布される。

[0156] 塗布に先立ち、樹脂組成物を塗布する基材を、予め前述した密着改良剤で前処理してもよい。前処理方法としては、例えば、密着改良剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に $0.5 \sim 20$ 質量％溶解させた溶液を用いて、基材表面を処理する方法が挙げられる。基材表面の処理方法としては、スピンコート法、スリットダイコート法、バーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、蒸気処理法などの方法が挙げられる。

[0157] 塗布後、必要に応じて減圧乾燥処理を施す。

減圧乾燥速度は、真空チャンバー容積、真空ポンプ能力やチャンバーとポンプ間の配管径等にもよるが、例えば、塗布基板のない状態で、真空チャンバー内が 60 秒経過後 40 Pa まで減圧される条件等に設定することが好まし

い。一般的な減圧乾燥時間は、30秒から100秒程度であることが多く、減圧乾燥終了時の真空チャンバー内到達圧力は、塗布基板のある状態で通常100Pa以下である。到達圧を100Pa以下にすることにより塗布膜表面のべた付きを低減した乾燥状態にすることができ、これにより、続く基板搬送における表面汚染やパーティクルの発生を抑制することができる。

[0158] 塗布後または減圧乾燥後、塗布膜を加熱乾燥することが一般的である。この工程をプリベークとも言う。乾燥はホットプレート、オーブン、赤外線などを使用する。ホットプレートを用いる場合、プレート上に直接、もしくは、プレート上に設置したプロキシピン等の治具上に塗布膜を保持して加熱する。加熱時間は1分間～数時間が好ましい。加熱温度は塗布膜の種類や目的により様々であるが、プリベーク時の溶剤乾燥を促進する観点から、80℃以上が好ましく、90℃以上がさらに好ましい。一方、プリベーク時の硬化進行を低減する観点から150℃以下が好ましく、140℃以下がさらに好ましい。

[0159] 次に上記樹脂膜を露光する工程について説明する。

感光性化合物(c)を含有する樹脂膜は、パターンを形成することができる。例えば、樹脂膜に、所望のパターンを有するフォトマスクを通して化学線を照射することにより露光し、現像することにより、所望のパターンを形成することができる。

[0160] 樹脂膜を露光する工程において、露光時に用いるフォトマスクは、透光部、遮光部および半透光部を有するハーフトーンフォトマスクであることが好ましい。ハーフトーンフォトマスクを用いて露光することで、現像後に段差形状を有するパターンを形成することができる。なお、ポジ型の樹脂膜を用いた場合、段差形状を有するパターンにおいて、該遮光部から形成した箇所は、厚膜部に相当し、該半透光部を介して活性化学線を照射したハーフトーン露光部から形成した箇所は、薄膜部に相当する。ハーフトーンフォトマスクにおける透光部の透過率を100%とした時の半透光部の透過率は5%以上が好ましく、10%以上がさらに好ましい。半透光部の透過率が前述の範

囲内であると、厚膜部と薄膜部の段差を明確に形成することができる。一方、半透光部の透過率は30%以下が好ましく、25%以下が好ましく、20%以下がさらに好ましく、15%以下が最も好ましい。半透光部の透過率が前述の範囲内であると、薄膜部の膜厚を厚く形成することができ、膜厚1 μ m当たりの可視光における光学濃度が低い黒色の硬化物を形成する場合でも、膜全体の光学濃度を上げることができる。

[0161] 露光に用いられる化学線としては、紫外線、可視光線、電子線、X線などが挙げられる。本発明においては、水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。ポジ型の感光性を有する場合、露光部が現像液に溶解する。ネガ型の感光性を有する場合、露光部が硬化し、現像液に不溶化する。

[0162] 次に、露光した樹脂膜を現像する工程について説明する。

露光後、ポジ型の場合は露光部を、ネガ型の場合は非露光部を、現像液により除去することによって所望のパターンを形成する。現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。これらのアルカリ水溶液に、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを1種以上添加してもよい。現像方式としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が挙げられる。

[0163] 次に、現像によって形成したパターンを、蒸留水によりリンス処理することが好ましい。エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを蒸留水に加えてリンス処理してもよい。

[0164] 次に、現像した樹脂膜を加熱処理する工程について説明する。

現像後、現像した樹脂膜を加熱処理することによって、硬化物を得る。

加熱処理温度は、硬化物から発生するアウトガス量をより低減させる観点から、180℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、230℃以上がさらに好ましく、250℃以上が特に好ましい。一方、硬化物の膜靱性を向上させる観点から、500℃以下が好ましく、450℃以下がより好ましい。この温度範囲において、段階的に昇温してもよいし、連続的に昇温してもよい。加熱処理時間は、アウトガス量をより低減させる観点から、30分間以上が好ましい。また、硬化物の膜靱性を向上させる観点から3時間以下が好ましい。例えば、150℃、250℃で各30分間ずつ加熱処理する方法や、室温から300℃まで2時間かけて直線的に昇温しながら加熱処理する方法などが挙げられる。

[0165] <硬化物>

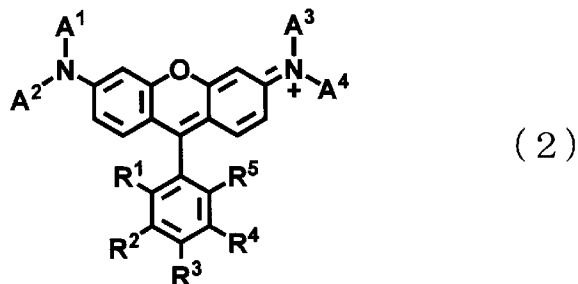
本発明の硬化物の第一の態様は、本発明の樹脂組成物を硬化した硬化物である。本発明の樹脂組成物を加熱処理することにより、耐熱性の低い成分を除去できるため、耐熱性および耐薬品性をより向上させることができる。特に、本発明の樹脂組成物が、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体、それらの共重合体またはそれらとポリイミドとの共重合体を含む場合は、加熱処理によりイミド環、オキサゾール環を形成するため、耐熱性および耐薬品性をより向上させることができる。

[0166] また、本発明においてキサンテン化合物 (b)、(d-2) 成分、(d-1) 成分および/または熱発色性化合物および必要に応じて (d-3) 成分を併用することで、可視光の遮光性を高め、黒色の硬化物を得ることができる。加熱処理温度は、硬化物から発生するアウトガス量をより低減させる観

点から、180℃以上が好ましく、200℃以上がより好ましく、230℃以上がさらに好ましく、250℃以上が特に好ましい。一方、硬化物の膜靱性を向上させる観点から、500℃以下が好ましく、450℃以下がより好ましい。この温度範囲において、段階的に昇温してもよいし、連続的に昇温してもよい。加熱処理時間は、アウトガス量をより低減させる観点から、30分間以上が好ましい。また、硬化物の膜靱性を向上させる観点から3時間以下が好ましい。例えば、150℃、250℃で各30分間ずつ熱処理する方法や、室温から300℃まで2時間かけて直線的に昇温しながら熱処理する方法などが挙げられる。

[0167] また本発明の硬化物の第二の態様は、式(2)で表されるキサnten化合物(b')を含有する硬化物(以下、第二の態様の硬化物と呼ぶ場合がある。)である。

[0168] [化10]



[0169] 式(2)中、A¹~A⁴はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基または電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基を表す。ただし、A¹~A⁴のうち少なくとも3つは該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基であり、該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基のうち少なくとも1つは電子供与性置換基を有する。R¹~R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、-SO₃H、-SO₃⁻、-SO₃NR⁶R⁷、-COOH、-COO⁻、-COOR⁸、-CONR⁹R¹⁰、炭素原子数1~20の1価の炭化水素基を表す。R⁵は水素原子、-SO₃H、-SO₃⁻、-SO₃NR⁶R⁷、-COOH、-COO⁻、-COOR⁸、-CONR⁹R¹⁰を表す。R⁶~

R¹⁰は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。ただし、式(2)で表されるキサテン化合物(b')は、電荷的に中性またはカチオン性であるものとする。

[0170] 硬化物が式(2)で表されるキサテン化合物(b')を含有することにより、硬化物の可視光における遮光性を高めることができる。可視光全体の遮光性を高める観点から、第二の態様の硬化物はさらに式(2)以外の着色剤(d)を含むことが好ましく、350～800nmにおいて、490nm以上580nm未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する着色剤(d-2)を含むことがより好ましい。

[0171] 式(2)で表されるキサテン化合物(b')のその他の好適な態様は、式(1)で表されるキサテン化合物(b)と同様である。

[0172] <樹脂組成物および硬化物の適用例>

本発明のキサテン化合物(b)を含む樹脂組成物および硬化物は、半導体素子の表面保護層や層間絶縁層、有機エレクトロルミネッセンス(Electroluminescence:以下ELと記す)素子の絶縁層、有機EL素子を用いた表示装置の駆動用薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor:以下TFTと記す)基板の平坦化層、回路基板の配線保護絶縁層、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種表示装置・固体撮像素子用平坦化層に好適に用いられる。例えば、耐熱性の低いMRAM、次世代メモリとして有望なポリマーメモリ(Polymer Ferroelectric RAM:PFram)や相変化メモリ(Phase Change RAM:PCRAM、Ovonics Unified Memory:OUM)などの表面保護層や層間絶縁層として好適である。また、基板上に形成された第一電極と、前記第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置、例えば、LCD、ECD、ELD、有機電界発光素子を用いた表示装置(有機電界発光装置)などの絶縁層にも用いることができる。以下、有機EL表示装置および半導体装置、半導体電子部品を例に説明する。

[0173] <有機EL表示装置>

本発明の有機EL表示装置は、基板上に、駆動回路、平坦化層、第1電極、絶縁層、発光層および第2電極を有する有機EL表示装置であって、平坦化層および／または絶縁層が本発明の硬化物を有する。なお、基板は、有機EL表示装置の一部である。

[0174] 本発明の有機EL表示装置は、前記絶縁層が本発明の硬化物を有し、前記絶縁層の膜厚1 μ m当たりの可視光における光学濃度が0.5~1.5であることが好ましい。OD値が0.5以上であると、硬化物によって遮光性を向上させることができるため、有機EL表示装置又は液晶表示装置などの表示装置において、電極配線の可視化や外光反射をより低減し、画像表示におけるコントラストを向上させることができる。またOD値が1.5以下であると、感光化合物を含む樹脂組成物とした際の露光時の感度を向上させることができる。

[0175] 前記絶縁層が黒色膜の場合、絶縁層の膜厚は1.0~5.0 μ mが好ましく、より好ましくは1.5 μ m以上、さらに好ましくは2.0 μ m以上である。黒色の絶縁層を前述の範囲内とすることで、膜厚1 μ m当たりの可視光における光学濃度が低い黒色膜であっても、膜全体の光学濃度を上げることができ、外光反射の低減効果を高めることができる。

[0176] アクティブマトリックス型の表示装置を例に挙げると、ガラスや各種プラスチックなどの基板上に、TFTと、TFTの側方部に位置しTFTと接続された配線とを有し、その上に凹凸を覆うようにして平坦化層を有し、さらに平坦化層上に表示素子が設けられている。表示素子と配線とは、平坦化層に形成されたコンタクトホールを介して接続される。特に、近年有機EL表示装置のフレキシブル化が主流になっているため、前述の駆動回路を有する基板が樹脂フィルムを含む有機EL表示装置であることが好ましい。本発明の樹脂組成物を硬化した硬化物をそのようなフレキシブル表示装置の絶縁層、平坦化層として用いると、折り曲げ耐性に優れるため特に好ましく用いられる。本発明の樹脂組成物を硬化した硬化物との密着性を向上させる観点か

ら、樹脂フィルムとしてはポリイミドが特に好ましい。

[0177] 本発明の有機EL表示装置は、外光反射の低減効果を高めるため、さらにブラックマトリクスを有するカラーフィルタを具備することが好ましい。ブラックマトリクスは、例えば、エポキシ系樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂またはシロキサン系樹脂等の樹脂を含有することが好ましい。

[0178] ブラックマトリクスは、着色剤を含有する。着色剤としては、例えば、黒色有機顔料、混色有機顔料、黒色無機顔料などを含有することができる。黒色有機顔料としては、例えば、カーボンブラック、ペリレンブラックアニリンブラック、ベンゾフラノン系顔料などを含有することができる。混色有機顔料としては、例えば、赤、青、緑、紫、黄色、マゼンダおよび／またはシアン等の2種以上の顔料を混合して疑似黒色化したものなどを含有することができる。黒色無機顔料としては、例えば、グラファイト；チタン、銅、鉄、マンガン、コバルト、クロム、ニッケル、亜鉛、カルシウム、銀等の金属の微粒子；金属酸化物；金属複合酸化物；金属硫化物；金属窒化物；金属酸窒化物；金属炭化物などを含有することができる。これらの中でも、高い遮光性を有するカーボンブラック、チタン窒化物、チタン炭化物や、これらと銀などの金属との複合粒子が好ましい。

[0179] ブラックマトリクスのOD値としては、1.5以上であることが好ましく、2.5以上であることがより好ましく、4.5以上であることがさらに好ましい。

[0180] 図1にTF T基板の一例の断面図を示す。基板6上に、ボトムゲート型またはトップゲート型のTF T（薄膜トランジスタ）1が行列状に設けられており、このTF T 1を覆う状態でTF T絶縁層3が形成されている。また、このTF T絶縁層3上にTF T 1に接続された配線2が設けられている。さらにTF T絶縁層3上には、配線2を埋め込む状態で平坦化層4が設けられている。平坦化層4には、配線2に達するコンタクトホール7が設けられている。そして、このコンタクトホール7を介して、配線2に接続された状態

で、平坦化層4上にITO（透明電極）5が形成されている。ここで、ITO5は、表示素子（例えば有機EL素子）の電極となる。そしてITO5の周縁を覆うように絶縁層8が形成される。有機EL素子は、基板6と反対側から発光光を放出するトップエミッション型でもよいし、基板6側から光を取り出すボトムエミッション型でもよい。このようにして、各有機EL素子にこれを駆動するためのTF T1を接続したアクティブマトリクス型の有機EL表示装置が得られる。

[0181] かかるTF T絶縁層3、平坦化層4および／または絶縁層8は、前述の通り本発明の樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、前記樹脂膜を露光する工程、露光した樹脂膜を現像する工程および現像した樹脂膜を加熱処理する工程により形成することができる。これらの工程を有する製造方法より、有機EL表示装置を得ることができる。

[0182] <有機EL表示装置以外の表示装置>

本発明の表示装置は、少なくとも金属配線、本発明の硬化物、および複数の発光素子を有する表示装置であって、前記発光素子はいずれか一方の面に一对の電極端子を具備し、前記一对の電極端子は前記硬化物中に延在する複数本の前記金属配線と接続し、複数本の前記金属配線は、前記硬化物により電氣的絶縁性を保持する構成である。本発明の表示装置とは、有機EL表示装置以外の表示装置を指す。

[0183] 前記表示装置について、図2を一態様の例として説明する。

図2において、表示装置11は、対向基板15上に複数の発光素子12を配し、発光素子12上に硬化物13を配する。発光素子上とは、発光素子の表面のみならず、支持基板や発光素子の上側にあればよい。図2に示す態様では、発光素子12の少なくとも一部と接するように配した硬化物13の上にさらに複数の硬化物13を積層し合計して3層積層する構成を例示しているが、硬化物13は単層であってもよい。発光素子12は対向基板15と接する面とは反対の面に一对の電極端子16を具備し、それぞれの電極端子16が硬化物13中に延在する金属配線14と接続されている。なお、硬化物1

3中に延在する複数本の金属配線14は、硬化物13により覆われていれば、硬化物13は、絶縁層としても機能するため、電氣的絶縁性を保持する構成となっている。金属配線が電氣的絶縁性を保持する構成となっているとは、アルカリ可溶性樹脂(a)を含む樹脂組成物を硬化した硬化物によって金属配線の電氣的絶縁性が必要な部分が覆われること意味する。また、本発明において絶縁層が、電氣的絶縁性がある状態とは、絶縁層の体積抵抗率が $10^{12}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である状態を意味する。さらに発光素子12が、対向基板15に対して対向した位置に設けられた発光素子駆動基板17に付加された駆動素子18と、金属配線14や14cを通じて電氣的に接続されて、発光素子12の発光を制御させることができる。また、発光素子駆動基板17は、例えばはんだバンプ20を介して金属配線14と電氣的に接続されている。さらに金属配線14などの金属の拡散を防止するため、バリアメタル19を配してもよい。

[0184] 前記硬化物13は黒色かつ該絶縁層の膜厚 $1\mu\text{m}$ 当たりの可視光におけるOD値が0.5~1.5であることが好ましい。OD値が0.5以上であると、硬化物によって遮光性を向上させることができるため、有機EL表示装置又は液晶表示装置などの表示装置において、電極配線の可視化や外光反射をより低減し、画像表示におけるコントラストを向上させることができる。またOD値が1.5以下であると、感光化合物を含む樹脂組成物とした際の露光時の感度を向上させることができる。

実施例

[0185] 以下、実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の各評価は以下の方法により行った。

[0186] (1) キサンテン化合物(b)の350~800nmにおける最大吸収波長の評価

各実施例および比較例により得られたキサンテン化合物(b)を含む樹脂組成物のワニスAおよびキサンテン化合物(b)を含まない樹脂組成物のワ

ニスBを、5センチ角のガラス基板上に加熱処理（キュア）後の膜厚が1.5 μm となるようにスピコートで塗布し、120°Cで120秒間プリベークし、対応するプリベーク膜Aとプリベーク膜Bを得た。得られたプリベーク膜Aとプリベーク膜Bについて、紫外可視分光光度計MultiSpec-1500（島津製作所（株）製）を用いて、波長300nm~800nmの透過スペクトルを測定した。次にプリベーク膜Aの透過スペクトルからプリベーク膜Bの透過スペクトルを吸光度に変換してから差し引くことで、キサントン化合物（b）由来の透過スペクトルを求め、350~800nmにおいて、最大吸収波長を600nm以上に有する場合は「A」、580nm以上600nm未満に有する場合は「B」、580nm未満に有する場合は「C」と判定した。

[0187] （2）キサントン化合物（b）の耐熱性評価

（1）と同様にして得られたプリベーク膜Aとプリベーク膜Bをそれぞれ2つにカットし、1つ目は何も処理せず、2つ目をイナートオープンCLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて230°Cにて大気雰囲気下で1時間加熱処理して、対応する硬化物Aと硬化物Bを作製した。その後、（1）と同様にしてプリベーク膜と硬化物の波長300nm~800nmの透過スペクトルを測定し、プリベーク膜Aおよび硬化膜Aの透過スペクトルから対応するプリベーク膜Bおよび硬化膜Bの透過スペクトルを吸光度に変換してから差し引くことで、キサントン化合物（b）由来のプリベーク膜および硬化膜の透過スペクトルを求めた。得られたキサントン化合物（b）由来のプリベーク膜および硬化膜の透過スペクトルから最大吸収波長における吸光度を算出し、吸光度変化率（キサントン化合物（b）由来の硬化物の吸光度/キサントン化合物（b）由来のプリベーク膜の吸光度）（%）を計算した。吸光度変化率が90%以上であった場合は「A」、90%未満75%以上であった場合は「B」、75%未満であった場合は「C」と判定した。

[0188] （3）樹脂組成物の感度の評価

各実施例および比較例により得られたワニス、塗布現像装置ACT-8（東京エレクトロン（株）製）を用いて、8インチシリコンウェハー上にスピコート法により塗布し、120℃で2分間ベークをして膜厚4.0μmのプリベーク膜を作製した。なお、膜厚は、触針式プロファイラー（P-15；ケーエルエー・テンコール社製）を用いて測定した。その後、露光機i線ステッパーNSR-2005i9C（ニコン社製）を用いて、10μmのホールのパターンを有するマスクを介して、露光量50~300mJ/cm²の範囲で5mJ/cm²毎に露光した。露光後、前記ACT-8の現像装置を用いて、2.38質量%のテトラメチルアンモニウム水溶液（以下TMAH、多摩化学工業（株）製）を現像液として、非露光部の膜減り量が0.5μmになるまで現像した後、蒸留水でリンスを行い、振り切り乾燥し、パターンを得た。

[0189] 得られたパターンをFPD顕微鏡MX61（オリンパス（株）製）を用いて倍率20倍で観察し、ホールの開口径を測定した。コンタクトホールの開口径が10μmに達した最低露光量を求め、これを感度とした。感度が120mJ/cm²未満であった場合は「A」、120mJ/cm²以上150mJ/cm²未満であった場合は「B」、150mJ/cm²以上であった場合は「C」と判定した。

[0190] （4）樹脂組成物の1μm当たりのOD値の評価

5センチ角のガラス基板上に各実施例および比較例により得られたワニスを加熱処理（キュア）後の膜厚が2.0μmとなるようにスピコートで塗布し、120℃で120秒間プリベークし、プリベーク膜を作製した。その後、光洋サーモシステム（株）製高温クリーンオープンINH-9CD-Sを用いて、大気雰囲気下230℃で60分間キュアし、硬化膜を作製した。なお、硬化膜の膜厚は、触針式プロファイラー（P-15；ケーエルエー・テンコール社製）を用いて測定した。このようにして得られた硬化膜について、光学濃度計（361T；X-Rite社製）を用いて、OD値を測定した。得られたOD値を硬化膜の膜厚で割り返すことで、1μm当たりOD値

とした（ $1\mu\text{m}$ 当たりのOD値＝OD値／硬化膜の膜厚）。 $1\mu\text{m}$ 当たりのOD値が0.70以上であった場合は「A」、0.70未満0.50以上であった場合は「B」、0.50未満であった場合は「C」と判定した。

[0191] (5) 樹脂組成物の繰り返しキュアによるOD値の変化量の評価

(4) で得られた硬化膜を、光洋サーモシステム（株）製高温クリーンオーブンINH-9CD-Sを再度用いて、大気雰囲気下 230°C で60分間キュアし、2回キュアを行った硬化膜を作製した。(4)と同様にして硬化膜の膜厚およびOD値を測定し、得られたOD値を硬化膜の膜厚で割り返すことで、繰り返しキュア後の $1\mu\text{m}$ 当たりOD値を算出した。繰り返しキュアによるOD値の変化量が0.05未満であった場合は「A」、0.10未満0.05以上であった場合は「B」、0.10以上であった場合は「C」と判定した。ただし、OD値の変化量が0.10未満であっても、(4)のOD値が0.50未満であった場合は「C」と判定した。

[0192] (6) 樹脂組成物の冷凍保存安定性の評価

東京エレクトロン（株）製塗布・現像装置“CLEAN TRACK ACT-12”を用いて、ろ過後 -18°C の冷凍庫で60日間静置保存した各ワニスを12インチSiウエハ上に塗布し、 100°C で3分間、ホットプレートで乾燥させ、膜厚 1000nm の感光性樹脂膜を得た。得られた感光性樹脂膜について、（株）トプコン製ウエハ表面検査装置“WM-10”にて $0.27\mu\text{m}$ 以上の大きさの異物数を計測した。計測面積はウエハの中心から半径 8cm の円の内側の約 201cm^2 とし、塗膜 1cm^2 あたりの異物数（欠陥密度）を求めた。基板1枚あたりの欠陥密度が $1.00\text{個}/\text{cm}^2$ 未満であった場合は「A」、 $1.00\text{個}/\text{cm}^2$ 以上 $3.00\text{個}/\text{cm}^2$ 未満であった場合は「B」、 $3.00\text{個}/\text{cm}^2$ 以上であった場合は「C」と判定した。

[0193] (7) TOF-SIMSによる硬化膜中のキサンテン化合物（b'）の分析

得られた硬化膜に対して、膜表面をエッチングイオンでクリーニングして

からTOF-SIMS分析を行った。分析に用いたTOF-SIMS装置と測定条件は以下の通りである。

[0194] 装置：ION-TOF社製「TOF, SIMS 5」

一次イオン： Bi_3^{++}

一次イオンの加速電圧：30 kV

一次イオン電流：0.1 pA

エッチングイオン：Arガスクラスターイオン

エッチングイオン加速電圧：5.0 kV

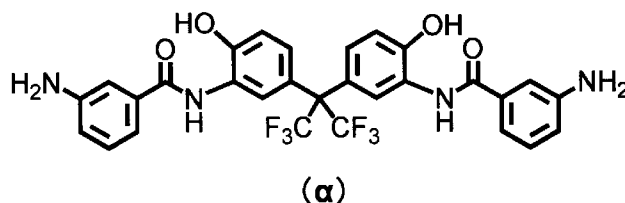
測定範囲： $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 。

[0195] 合成例1 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (α) の合成

2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(以降BAHFと呼ぶ) 18.3 g (0.05モル) をアセトン100 mL、プロピレンオキシド17.4 g (0.3モル) に溶解させ、 -15°C に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド20.4 g (0.11モル) をアセトン100 mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、 -15°C で4時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、 50°C で真空乾燥した。

[0196] 固体30 gを300 mLのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセロソルブ250 mLに分散させ、5質量%パラジウム-炭素を2 g加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、濾過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、下記式で表されるヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (α) を得た。

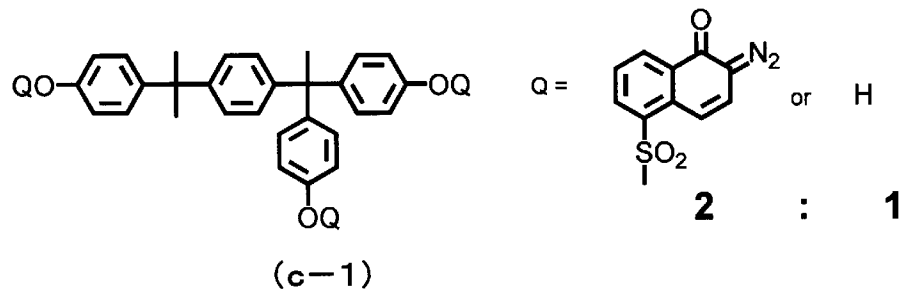
[0197] [化11]



[0198] 合成例2 キノンジアジド化合物(c-1)の合成

乾燥窒素気流下、Tri s P - P A (商品名、本州化学工業(株)製) 21.22 g (0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド26.87 g (0.10モル)を1,4-ジオキササン450 gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキササン50 gと混合したトリエチルアミン15.18 gを、系内が35℃以上にならないように滴下した。滴下後30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入した。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、下記式で表されるキノンジアジド化合物(c-1)を得た。

[0199] [化12]



[0200] 合成例3 アルカリ可溶性樹脂(a-1)の合成

乾燥窒素気流下、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物(以降ODPAと呼ぶ)31.0 g (0.10モル)を1-メチル-2-ピロリドン(以下、NMPという場合がある)500 gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物(α)45.35 g (0.075モル)と1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(以降SiDAと呼ぶ)1.24 g (0.005モル)をNMP50 gとともに加えて、40℃で2時間反応させた。次に末端封止剤として3-アミノフェノール(以降MAPと呼ぶ)4.36 g (0.04モル)をNMP5 gとともに加え、50℃で2時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール32.39 g (0.22モル)をNMP50 gで希釈した溶液を投入した。投入後、50℃で3時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を室温まで冷却した後、溶液を水3 Lに投入

して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で24時間乾燥し、アルカリ可溶性樹脂であるポリイミド前駆体(a-1)を得た。

[0201] 合成例4 キサンテン化合物(b-1)の合成

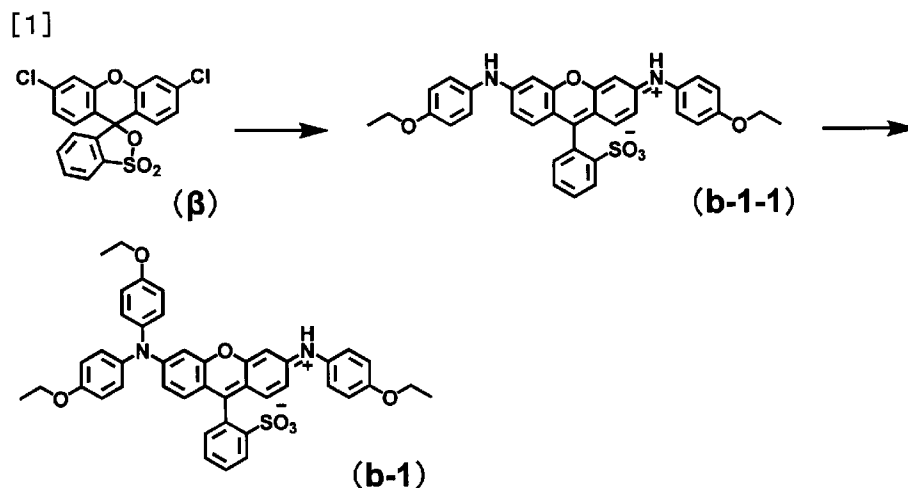
下記反応式[1]において、(β)で表される化合物20.26g(0.05モル)、エチレングリコール120gおよび4-エトキシアニリン20.58g(0.15モル)の混合物を120℃で18時間加熱攪拌をした。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷した後、反応溶液を0~10℃の17.5質量%塩酸450gに滴下して1時間攪拌をした。その後、析出物をろ取して、80℃の純水で洗浄し、60℃で24時間乾燥させ、窒素原子上の2つがアリール基で置換されたキサンテン化合物(b-1-1)を得た。

[0202] 次に、得られた化合物(b-1-1)24.27g(0.04モル)、1-メチル-2-ピロリドン150g、銅粉末1.3g、炭酸カリウム8.3gおよび4-ヨードフェネトール19.84g(0.08モル)の混合物を150℃で12時間加熱攪拌をした。反応終了後、反応溶液をろ過して不溶解物を除き、反応溶液を0~10℃の17.5質量%塩酸540gに滴下して1時間攪拌をした。その後、析出物をろ取して、60℃で24時間乾燥することにより、窒素原子上の3つがアリール基で置換されたキサンテン化合物(b-1)を得た。得られた化合物は、LC-MS2020(島津製作所(株)製)を用いてLC-MS分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS(ESI、posi): m/z 727 [M+H]⁺

[0203]

[化13]



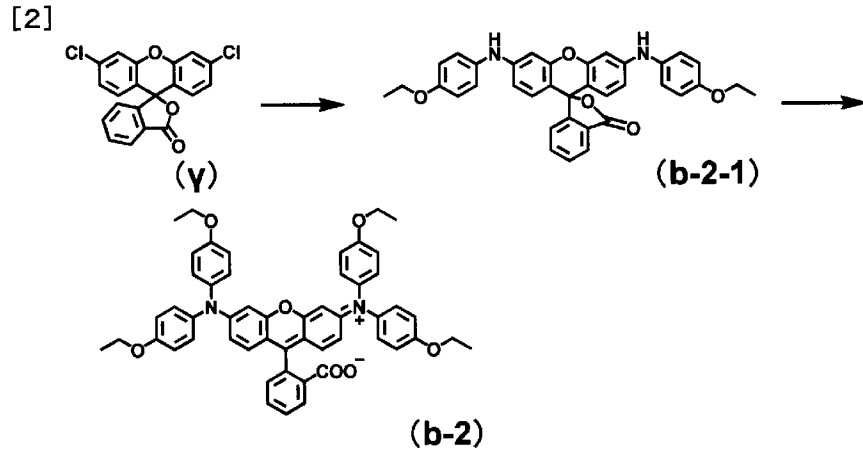
[0204] 合成例5 キサンテン化合物 (b-2) の合成

下記反応式 [2] において (γ) で表される化合物 18.46 g (0.05 モル)、スルホラン 120 g、塩化亜鉛 13.63 g および 4-エトキシアニリン 20.58 g (0.15 モル) の混合物を 170°C で 8 時間加熱攪拌をした。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷した後、反応溶液を 0~10°C の 17.5% 質量塩酸 450 g に滴下して 1 時間攪拌をした。続いて、析出物をろ取し、5 質量% 炭酸ナトリウム水溶液 500 g に加え、1 時間攪拌をし、ろ取後に純水で洗浄し、60°C で 24 時間乾燥させ、窒素原子上の 2 つがアリール基で置換されたキサンテン化合物 (b-2-1) を得た。

[0205] 次に、得られた化合物 (b-2-1) 22.83 g (0.04 モル)、1-メチル-2-ピロリドン 150 g、銅粉末 1.3 g、炭酸カリウム 8.3 g および 4-ヨードフェネトール 19.84 g (0.08 モル) の混合物を 150°C で 12 時間加熱攪拌をした。反応終了後、反応溶液をろ過して不溶解物を除き、反応溶液を 0~10°C の 17.5% 質量塩酸 450 g に滴下して 1 時間攪拌をした。その後、析出物をろ取して、60°C で 24 時間乾燥することにより、窒素原子上の 4 つがアリール基で置換されたキサンテン化合物 (b-2) を得た。得られた化合物は、LC-MS 2020 (島津製作所 (株) 製) を用いて LC-MS 分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 811 [M+H]⁺

[0206] [化14]

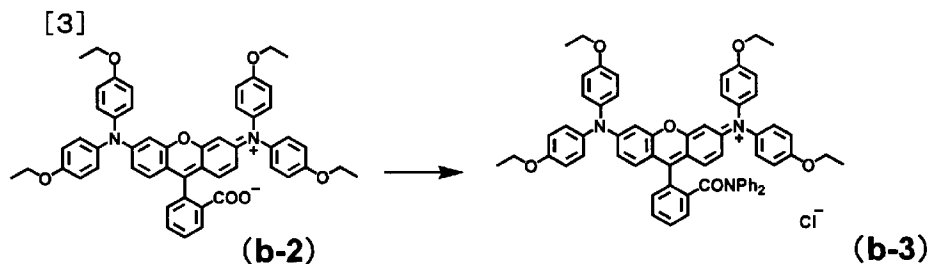


[0207] 合成例6 キサンテン化合物 (b-3) の合成

下記反応式 [3] において、合成例5で得られたキサンテン化合物 (b-2) 8.10 g (0.01モル)、ジフェニルアミン2.54 g (0.015モル)、トリエチルアミン10.11 g (0.1モル) および1,2-ジクロロエタン150 gの混合物中に、室温でオキシ塩化リン1.69 g (0.011モル) を滴下し、85℃で3時間加熱攪拌をした。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷した後、反応溶液を純水300 gに入れ、クロロホルム100 gで抽出した。有機層を4 mol/Lの塩酸150 g、純水150 gで洗浄したのち、溶剤を留去し、キサンテン化合物 (b-2) がアミド化されたキサンテン化合物 (b-3) を得た。得られた化合物は、LC-MS 2020 (島津製作所 (株) 製) を用いてLC-MS分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 963 [M+H]⁺

[0208] [化15]

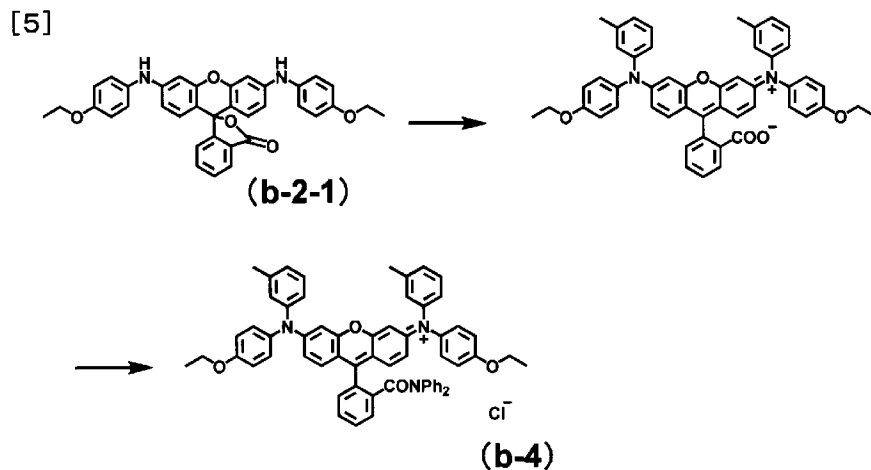


[0209] 合成例7 キサンテン化合物 (b-4) の合成

下記反応式 [5] において、合成例5と同様にして得られた化合物 (b-2-1) 22.83 g (0.04モル)、1-メチル-2-ピロリドン150 g、銅粉末1.3 g、炭酸カリウム8.3 gおよび3-ヨードトルエン17.43 g (0.08モル) の混合物を150℃で12時間加熱撹拌をした。反応終了後、反応溶液をろ過して不溶解物を除き、反応溶液を0~10℃の17.5%質量塩酸450 gに滴下して1時間撹拌をした。その後、析出物をろ取して、60℃で24時間乾燥することにより、窒素原子上の4つがアリール基で置換されたキサンテン化合物を得た。得られたキサンテン化合物7.51 g (0.01モル)、ジフェニルアミン2.54 g (0.015モル)、トリエチルアミン10.11 g (0.1モル) および1,2-ジクロロエタン150 gの混合物中に、室温でオキシ塩化リン1.69 g (0.011モル) を滴下し、85℃で3時間加熱撹拌をした。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷した後、反応溶液を純水300 gに入れ、クロロホルム100 gで抽出した。有機層を4 mol/Lの塩酸150 g、純水150 gで洗浄したのち、溶剤を留去し、アミド化されたキサンテン化合物 (b-4) を得た。得られた化合物は、LC-MS2020 (島津製作所 (株) 製) を用いてLC-MS分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, pos) : m/z 903 [M+H]⁺

[0210] [化16]



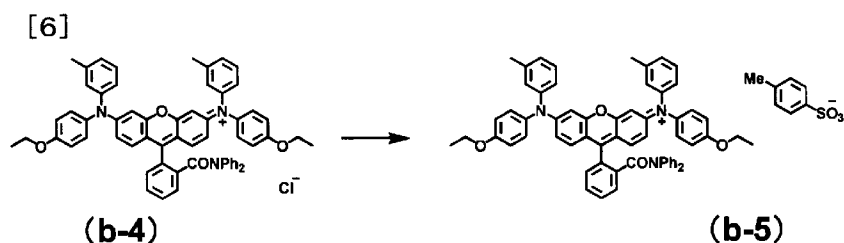
[0211] 合成例8 キサンテン化合物 (b-5) の合成

下記反応式 [6] において、合成例7と同様にして得られた化合物 (b-4) 9.39 g (0.01 mol) をN, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 150 g 中に溶解させ、パラトルエンスルホン酸ナトリウム 2.91 g (0.015 mol) を加え、40°Cで3時間加熱攪拌した。反応溶液を室温まで放冷した後、反応溶液を純水1000 gに注ぎ、析出した結晶をろ取して、水洗浄後、60°Cで24時間乾燥させることにより、(b-4) のカウンターイオンを交換させたキサンテン化合物 (b-5) を得た。得られた化合物は、LC-MS 2020 (島津製作所 (株) 製) を用いてLC-MS分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 903 [M+H]⁺

LC-MS (ESI, nega) : m/z 171 [M]⁻

[0212] [化17]



[0213] 合成例9 キサンテン化合物 (b-6) の合成

下記反応式 [7] において、パラトルエンスルホン酸ナトリウム 2.91 g (0.015 mol) をラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.23 g (0.015 mol) とした以外は合成例8と同様にして (b-4) のカウンターイオンを交換させたキサンテン化合物 (b-6) を得た。

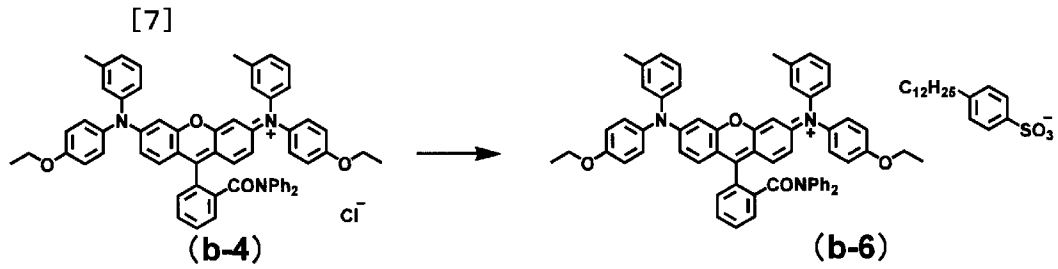
得られた化合物は、LC-MS 2020 (島津製作所 (株) 製) を用いてLC-MS分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 903 [M+H]⁺

LC-MS (ESI, nega) : m/z 325 [M]⁻

[0214]

[化18]



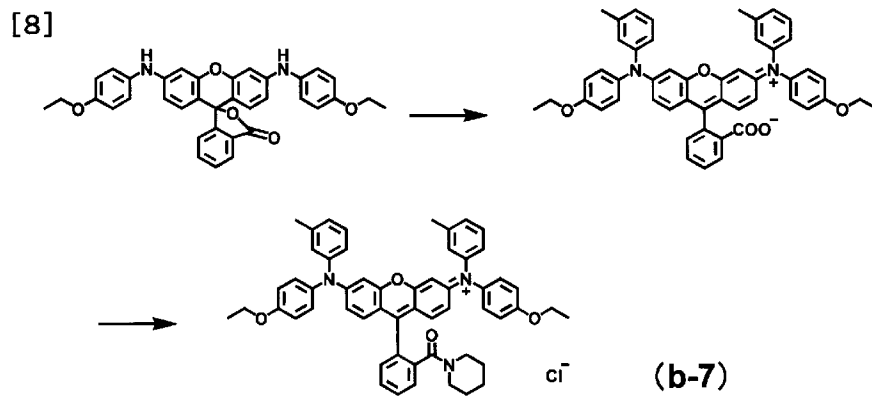
[0215] 合成例 10 キサンテン化合物 (b-7) の合成

下記反応式 [8] において、ジフェニルアミン 2.54 g (0.015 mol) をピペリジン 1.28 g (0.015 mol) とした以外は合成例 7 と同様にしてアミド化されたキサンテン化合物 (b-7) を得た。

得られた化合物は、LC-MS 2020 (島津製作所 (株) 製) を用いて LC-MS 分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, pos) : m/z 819 [M+H]⁺

[0216] [化19]



[0217] 合成例 11 キサンテン化合物 (b-8) の合成

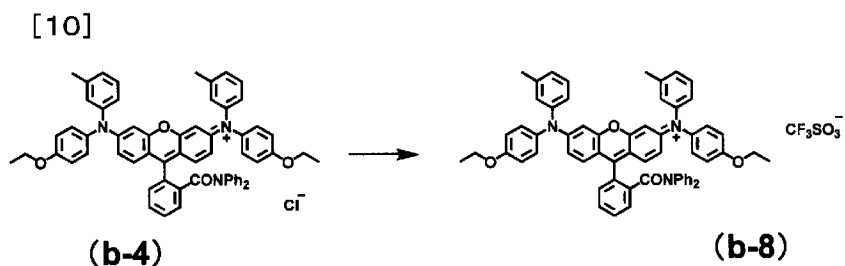
下記反応式 [10] において、パラトルエンスルホン酸ナトリウム 2.91 g (0.015 mol) をトリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム 2.58 g (0.015 mol) とした以外は合成例 5 と同様にして (b-4) のカウンターイオンを交換させたキサンテン化合物 (b-8) を得た。

得られた化合物は、LC-MS 2020 (島津製作所 (株) 製) を用いて LC-MS 分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 903 [M+H]⁺

LC-MS (ESI, nega) : m/z 149 [M]⁻

[0218] [化20]



[0219] 合成例12 キサンテン化合物 (b-9) の合成

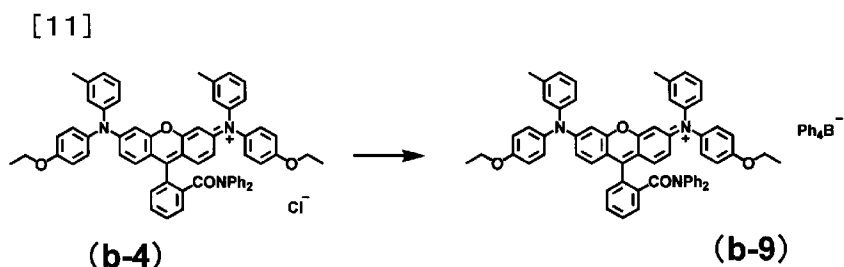
下記反応式 [11] において、パラトルエンスルホン酸ナトリウム 2.91 g (0.015 mol) をテトラフェニルほう酸ナトリウム 5.13 g (0.015 mol) とした以外は合成例8と同様にして (b-4) のカウンターイオンを交換させたキサンテン化合物 (b-9) を得た。

得られた化合物は、LC-MS2020 (島津製作所 (株) 製) を用いて LC-MS 分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 903 [M+H]⁺

LC-MS (ESI, nega) : m/z 319 [M]⁻

[0220] [化21]



[0221] 合成例13 キサンテン化合物 (b-10) の合成

下記反応式 [12] において、パラトルエンスルホン酸ナトリウム 2.91 g (0.015 mol) をビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドカリウム 4.78 g (0.015 mol) とした以外は合成例8と同様にして (b-4) のカウンターイオンを交換させたキサンテン化合物 (b-10) を得た。

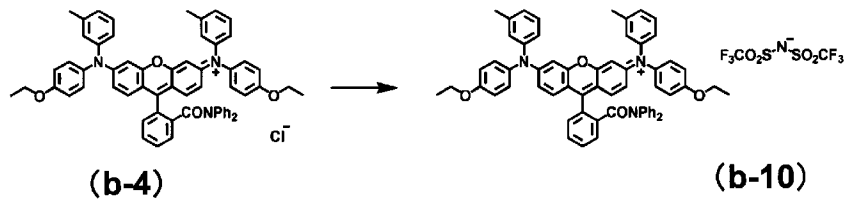
得られた化合物は、LC-MS2020（島津製作所（株）製）を用いてLC-MS分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 903 [M+H]⁺

LC-MS (ESI, nega) : m/z 280 [M]⁻

[0222] [化22]

[12]



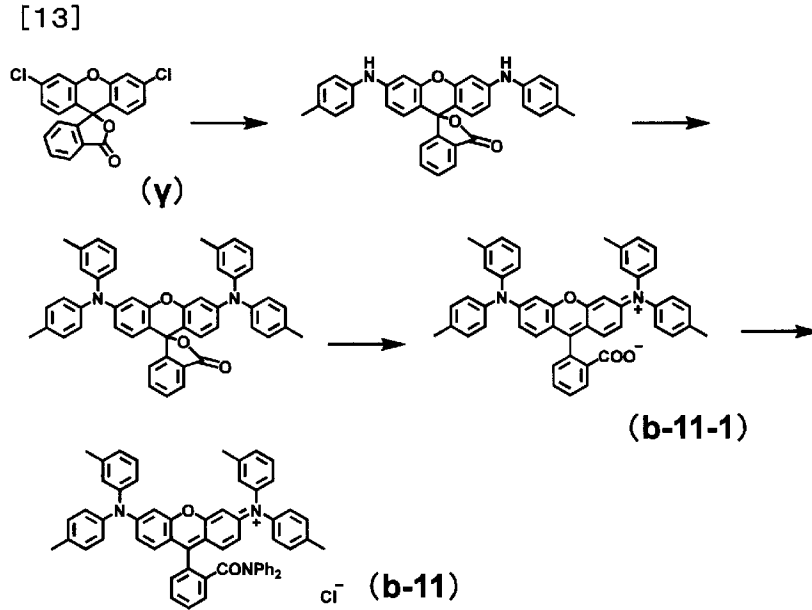
[0223] 合成例11 キサンテン化合物 (b-11) の合成

下記反応式 [13] において、4-エトキシアニリン 20.58 g (0.15 mol) を p-トルイジン 16.07 g (0.15 mol) とした以外は合成例5と同様にして窒素原子上の4つがアリール基で置換されたキサンテン化合物 (b-11-1) を得た。次に、キサンテン化合物 (b-2) 8.10 g (0.01 mol) を得られたキサンテン化合物 (b-11-1) 6.90 g (0.01 mol) とした以外は合成例6と同様にしてキサンテン化合物 (b-11-1) がアミド化されたキサンテン化合物 (b-11) を得た。得られた化合物は、LC-MS2020（島津製作所（株）製）を用いてLC-MS分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 842 [M+H]⁺

[0224]

[化23]



[0225] 比較合成例1 キサンテン化合物(1)の合成

下記反応式[4]において(β)で表される化合物20.26g(0.05モル)、2-プロパノール120gおよび2,6-ジメチルアニリン7.3g(0.06モル)の混合物を80℃で15時間加熱撹拌をした。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷した後、反応溶液を17.5質量%塩酸450gに滴下して室温で1時間、撹拌をした。その後、析出物をろ取して、80℃の純水で洗浄し、60℃で24時間、乾燥することにより、窒素原子上の1つがアリアル基で置換されたキサンテン化合物を得た。

[0226] 次に得られたキサンテン化合物19.60g(0.04モル)、エチレングリコール100gおよびオートルイジン8.57g(0.08モル)の混合物を120℃で18時間加熱撹拌をした。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷した後、反応溶液を17.5質量%塩酸400gに滴下して室温で1時間、撹拌をした。その後、析出物をろ取して、80℃の純水で洗浄し、60℃で24時間乾燥することにより、窒素原子上の2つがアリアル基で置換されたキサンテン化合物を得た。

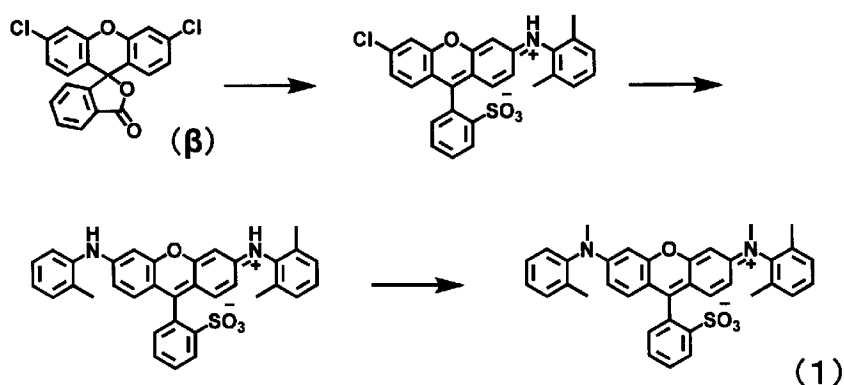
[0227] 続いて、得られたキサンテン化合物19.62g(0.035モル、1-メチル-2-ピロリジノン130g、炭酸カリウム7.8gおよびヨウ化メ

チル 14.9 g (0.105 モル) の混合物を 80°C で 2 時間、攪拌をした。反応終了後、反応溶液を室温まで放冷した後、反応溶液を 0~10°C の 17.5 質量% 塩酸 540 g に滴下して 1 時間、攪拌をした。その後、析出物をろ取して、60°C で 24 時間乾燥することにより、キサントン化合物 (1) を得た。得られた化合物は、LC-MS 2020 (島津製作所 (株) 製) を用いて LC-MS 分析を行い、目的の化合物であることを確認した。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 589 [M+H]⁺

[0228] [化24]

[4]



[0229] 比較合成例 2 キサントン化合物 (2) の合成

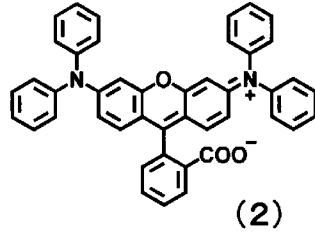
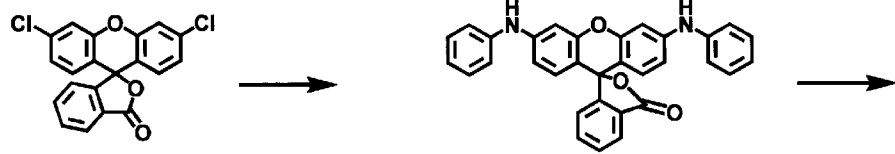
下記反応式 [9] において、4-エトキシアニリン 20.58 g (0.15 モル) をアニリン g (0.015 モル) とした以外は合成例 5 と同様にして窒素原子上の 2 つが電子供与性置換基を有さないアリール基で置換されたキサントン化合物を得た。

[0230] 次に、(b-2-1) 22.83 g (0.04 モル) を得られた窒素原子上の 2 つが電子供与性置換基を有さないアリール基で置換されたキサントン化合物 19.30 g (0.04 モル)、4-ヨードフェネトール 19.84 g (0.08 モル) をヨードベンゼン 16.32 g (0.08 モル) とした以外は合成例 5 と同様にして窒素原子上の 4 つが電子供与性置換基を有さないアリール基で置換されたキサントン化合物 (2) を得た。

LC-MS (ESI, posi) : m/z 635 [M+H]⁺

[0231] [化25]

[9]



[0232] 各実施例、比較例で用いた化合物の名称を以下に示す。なお着色剤 (d) は公知の方法を用いて合成し、紫外可視分光光度計MultiSpec-1500 (島津製作所 (株) 製) を用いて、GBL溶液中の波長300nm~800nmの透過スペクトルを測定することで最大吸収波長を算出した。化合物 (d10-2-1) の最大吸収波長は534nm、化合物 (d10-2-2) の最大吸収波長は536nmであった。

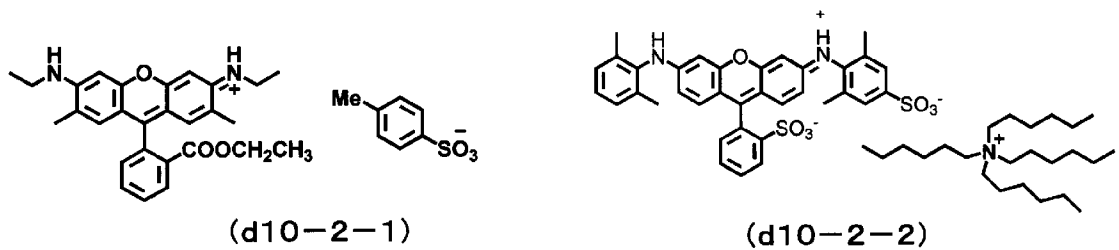
e-1 : 4, 4', 4''-メチリジントリスフェノール (熱発色性化合物)

GBL : γ -ブチロラクトン

EL : 乳酸エチル

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

[0233] [化26]



[0234] 実施例 1

ポリイミド前駆体 (a-1) 7.0g、キサンテン化合物 (b-1) 0.

5 g を G B L 2 0 g に加えてキサンテン化合物 (b) を含む樹脂組成物のワニス A 1 を得た。また、ポリイミド前駆体 (a - 1) 7 . 0 g を G B L 2 0 g に加えてキサンテン化合物 (b) を含まない樹脂組成物のワニス B 1 を得た。得られたワニス A 1 および B 1 を用いて前記のように 3 5 0 ~ 8 0 0 n m の最大吸収波長、染料の耐熱性評価を行った。

[0235] 実施例 2 ~ 1 1、比較例 1 ~ 3

アルカリ可溶性樹脂 (a)、キサンテン化合物 (b)、溶剤を表 1 に記載の通り変更した以外は実施例 1 と同様にしてキサンテン化合物 (b) を含む樹脂組成物のワニス A、キサンテン化合物 (b) を含まない樹脂組成物のワニス B を得た。得られたワニス A および B を用いて前記のように 3 5 0 ~ 8 0 0 n m の最大吸収波長、染料の耐熱性評価を行った。

[0236] 実施例 1 2

ポリイミド前駆体 (a - 1) 1 0 . 0 g、キサンテン化合物 (b) 2 . 0 g、感光性化合物 (c - 1) 2 . 0 g、(d 1 0 - 2 - 2) 1 . 0 g、(e - 1) 2 . 0 g を G B L 1 0 g、E L 2 0 g、P G M E 7 0 g に溶解した後、0 . 2 μ m のポリテトラフルオロエチレン製のフィルターでろ過し、ポジ型感光性樹脂組成物のワニス A A を得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、O D 値、O D 値の変化量の評価を行った。

[0237] 実施例 1 3 ~ 2 3、比較例 3 ~ 5

アルカリ可溶性樹脂 (a)、キサンテン化合物 (b)、感光性化合物 (c)、着色材 (d)、その他添加剤、溶剤を表 2 に記載の通り変更した以外は実施例 1 2 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように感度、O D 値、O D 値の変化量の評価を行った。

[0238] 実施例 2 4 ~ 2 5

表 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物のワニスを用いて、前記のように冷凍保存安定性の評価を行った。

[0239] 実施例 2 6

実施例16で得られた樹脂組成物AEの硬化膜を用いて、前期のようにTOF-SIMSによる硬化膜中のキサンテン化合物(b')の分析を行った。分析の結果、 m/z 902 ($^{902}\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{N}_3\text{O}_4$)の分子イオンが確認された。本結果より、樹脂組成物AEの硬化膜は、キサンテン化合物(b-5)のカチオン部が含まれることを確認した。

[0240] 各実施例および比較例の組成および評価結果を表1~4に示す。

[0241] [表1]

【表1】

	ワニスA				最大吸収波長		耐熱性	
	キサンテン化合物 (b)	キサンテン化合物 (b)のアニオン部	ワニスB		波長(nm)	判定	吸光度変化率 (%)	判定
			アルカリ可 溶性樹脂 (a)	溶剤				
実施例1	b-1 0.5g	-	a-1 7.0g	GBL 20g	583	B	100	A
実施例2	b-2 0.5g	-	a-1 7.0g	GBL 20g	604	A	78	B
実施例3	b-3 0.5g	塩素イオン	a-1 7.0g	GBL 20g	622	A	100	A
実施例4	b-4 0.5g	塩素イオン	a-1 7.0g	GBL 20g	612	A	100	A
実施例5	b-5 0.5g	p-トルエンスルホナート	a-1 7.0g	GBL 20g	609	A	100	A
実施例6	b-6 0.5g	ラウリルベンゼンスルホ ナート	a-1 7.0g	GBL 20g	610	A	100	A
実施例7	b-7 0.5g	塩素イオン	a-1 7.0g	GBL 20g	603	A	88	A
実施例8	b-8 0.5g	トリフルオロメタンスルホ ナート	a-1 7.0g	GBL 20g	610	A	100	A
実施例9	b-9 0.5g	テトラフェニルボレート	a-1 7.0g	GBL 20g	610	A	100	A
実施例10	b-10 0.5g	ビス(トリフルオロメタンス ルホニル)イミドイオン	a-1 7.0g	GBL 20g	610	A	100	A
実施例11	b-11 0.5g	塩素イオン	a-1 7.0g	GBL 20g	596	B	100	A
比較例1	キサンテン化合物1 0.5g	-	a-1 7.0g	GBL 20g	557	C	96	A
比較例2	Basic Blue 7 0.5g	塩素イオン	a-1 7.0g	GBL 20g	617	A	40	C
比較例3	キサンテン化合物2 0.5g	塩素イオン	a-1 7.0g	GBL 20g	564	C	76	B

[0242]

[表2]

【表2】

	樹脂組成物	アルカリ可溶性樹脂 (a) (種類) (配合量)	キサンテン化合物 (b) (種類) (配合量)	感光性化合物 (c) (種類) (配合量)	着色剤 (d) (種類) (配合量)	その他 (種類) (配合量)	溶剤 (種類) (配合量)
実施例 12	AA	a-1 10.0g	b-1 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 13	AB	a-1 10.0g	b-2 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 14	AC	a-1 10.0g	b-3 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 15	AD	a-1 10.0g	b-4 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 16	AE	a-1 10.0g	b-5 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 17	AF	a-1 10.0g	b-6 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 18	AG	a-1 10.0g	b-7 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 19	AH	a-1 10.0g	b-5 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-1 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 20	AI	a-1 10.0g	b-8 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 21	AJ	a-1 10.0g	b-9 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 22	AK	a-1 10.0g	b-10 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
実施例 23	AK	a-1 10.0g	b-11 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
比較例 3	ZA	a-1 10.0g	キサンテン化合物 1 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
比較例 4	ZB	a-1 10.0g	Basic Blue 7 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g
比較例 5	ZC	a-1 10.0g	キサンテン化合物 2 2.0g	c-1 2.0g	d10-2-2 1.0g	e-1 2.0g	GBL 10g EL 20g PGME 70g

[0243]

[表3]

【表3】

	感度		1 μm 当たりのOD値		繰り返しキュアによるOD値の変化量		
	(mJ/cm^2)	判定	(μm)	判定	(μm)	変化量	判定
実施例12	125	B	0.82	A	0.82	0.00	A
実施例13	130	B	0.78	A	0.70	0.08	B
実施例14	130	B	0.76	A	0.76	0.00	A
実施例15	130	B	0.81	A	0.81	0.00	A
実施例16	110	A	0.75	A	0.75	0.00	A
実施例17	115	A	0.68	B	0.68	0.00	A
実施例18	120	B	0.84	A	0.79	0.05	B
実施例19	110	A	0.77	A	0.73	0.04	A
実施例20	120	B	0.77	A	0.77	0.00	A
実施例21	145	B	0.67	B	0.67	0.00	A
実施例22	130	B	0.72	A	0.72	0.00	A
実施例23	130	B	0.70	A	0.70	0.00	A
比較例3	125	B	0.40	C	0.39	0.01	C
比較例4	130	B	0.71	A	0.56	0.15	C
比較例5	130	B	0.48	C	0.40	0.08	C

[0244] [表4]

【表4】

	樹脂組成物	有機アニオンの種類	冷凍保存安定性	
			(個/ cm^2)	判定
実施例24	AE	2	1.95	B
実施例25	AH	1	0.04	A

符号の説明

[0245] 1 : TFT (薄膜トランジスタ)

2 : 配線

3 : TFT絶縁層

4 : 平坦化層

5 : ITO (透明電極)

6 : 基板

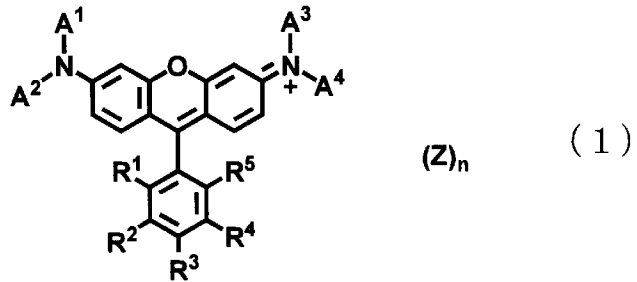
7 : コンタクトホール

- 8 : 絶縁層
- 1 1 : 表示装置
- 1 2 : 発光素子
- 1 3 : 硬化物
- 1 4、1 4 c : 金属配線
- 1 5 : 対向基板
- 1 6 : 電極端子
- 1 7 : 発光素子駆動基板
- 1 8 : 駆動素子
- 1 9 : バリアメタル
- 2 0 : はんだバンプ

請求の範囲

[請求項1] 式(1)で表されるキサントン化合物(b)。

[化1]



(式(1)中、A¹~A⁴はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基または電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基を表す。ただし、A¹~A⁴のうち少なくとも3つは該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基であり、該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6~10のアリール基のうち少なくとも1つは電子供与性置換基を有する。R¹~R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、-SO₃H、-SO₃⁻、-SO₃NR⁶R⁷、-COOH、-COO⁻、-COOR⁸、-CONR⁹R¹⁰、炭素原子数1~20の1価の炭化水素基を表す。R⁵は水素原子、-SO₃H、-SO₃⁻、-SO₃NR⁶R⁷、-COOH、-COO⁻、-COOR⁸、-CONR⁹R¹⁰を表す。R⁶~R¹⁰は、それぞれ独立に、炭素原子数1~20の1価の炭化水素基を表す。Zはアニオン化合物を表し、nは0または1を表す。ただし、式(1)で表されるキサントン化合物(b)は、全体として電荷的に中性であるものとする。)

[請求項2] 前記電子供与性置換基のハメット則の置換基定数σ_p値が、-0.20以下である請求項1に記載のキサントン化合物(b)。

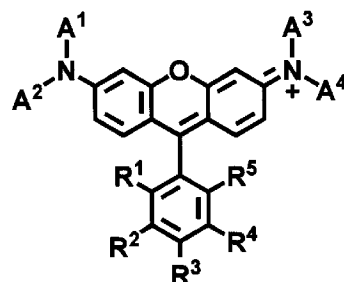
[請求項3] 前記式(1)において、nが0である請求項1または2に記載のキサントン化合物(b)。

[請求項4] 前記式(1)において、nが1であり、Zが脂肪族または芳香族のス

ルホナートイオンである請求項 1 または 2 に記載のキサンテン化合物 (b)。

- [請求項5] 請求項 1 に記載のキサンテン化合物 (b) とアルカリ可溶性樹脂 (a) を含む樹脂組成物。
- [請求項6] さらに感光性化合物 (c) を含む請求項 5 に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記感光性化合物 (c) がキノンジアジド化合物を含む請求項 6 に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] さらに、350～800 nm において、490 nm 以上 580 nm 未満の範囲のいずれかに最大吸収波長を有する着色剤 (d-2) を含有する請求項 5 に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記式 (1) において n が 1 かつ Z が有機アニオンであるキサンテン化合物 (b1)、および有機イオン同士の間イオン対を形成しているイオン性染料 (d10) を含み、前記有機アニオンが 1 種類である請求項 5 に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記アルカリ可溶性樹脂 (a) が、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミドイミド、ポリアミドイミド前駆体およびそれら共重合体からなる群より選択される 1 種類以上を含む請求項 5 に記載の樹脂組成物。
- [請求項11] 前記樹脂組成物中に含まれる全塩素原子と全臭素原子の総質量が、樹脂組成物の固形分の総質量に対して、150 ppm 以下である請求項 5 に記載の樹脂組成物。
- [請求項12] 請求項 5 に記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。
- [請求項13] 式 (2) で表されるキサンテン化合物 (b') を含有する硬化物。

[化2]



(2)

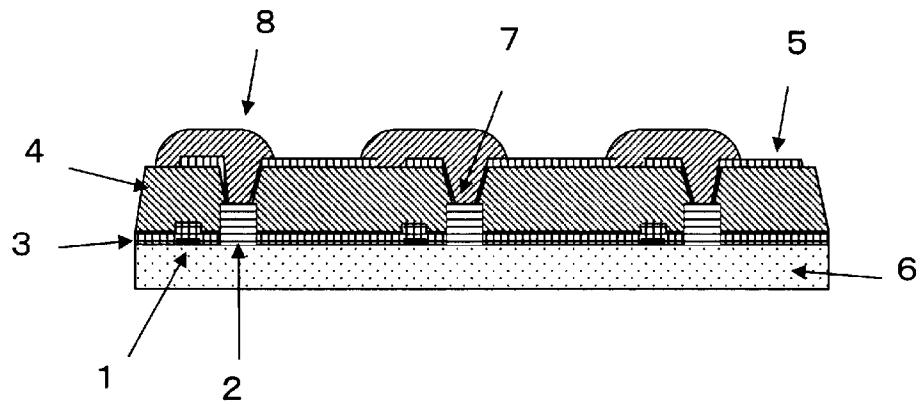
(式(2)中、 $A^1 \sim A^4$ はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基または電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基を表す。ただし、 $A^1 \sim A^4$ のうち少なくとも3つは該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基であり、該電子供与性置換基を有してもよい炭素数6～10のアリール基のうち少なくとも1つは電子供与性置換基を有する。 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。 R^5 は水素原子、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{COOR}^8$ 、 $-\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ を表す。 $R^6 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、炭素原子数1～20の1価の炭化水素基を表す。ただし、式(2)で表されるキサンテン化合物(b')は、電荷的に中性またはカチオン性であるものとする。)

- [請求項14] 基板上に、請求項6に記載の樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、該樹脂膜を露光する工程、露光した樹脂膜を現像する工程および現像した樹脂膜を加熱処理する工程を含む硬化物の製造方法。
- [請求項15] 前記樹脂膜を露光する工程において、露光時に用いるフォトマスクが、透光部、遮光部および半透光部を有するハーフトーンフォトマスクであり、透光部の透過率を100%とした時の半透光部の透過率が5%～30%である請求項14に記載の硬化物の製造方法。
- [請求項16] 基板上に、駆動回路、平坦化層、第1電極、絶縁層、発光層、および第2電極を有する有機EL表示装置であって、該平坦化層および／または絶縁層が請求項12または13に記載の硬化物を有する有機EL表示装置。
- [請求項17] 前記絶縁層が前記硬化物を有し、前記絶縁層の膜厚1 μm 当たりの可視光における光学濃度が0.5～1.5である請求項16に記載の有機EL表示装置。

- [請求項18] さらにブラックマトリクスを有するカラーフィルタを具備する請求項16に記載の有機EL表示装置。
- [請求項19] 少なくとも金属配線、請求項12または13に記載の硬化物、および複数の発光素子を有する表示装置であって、前記発光素子はいずれか一方の面に一对の電極端子を具備し、前記一对の電極端子は前記硬化物中に延在する複数本の前記金属配線と接続し、複数本の前記金属配線は、前記硬化物により電氣的絶縁性を保持する構成である、表示装置。

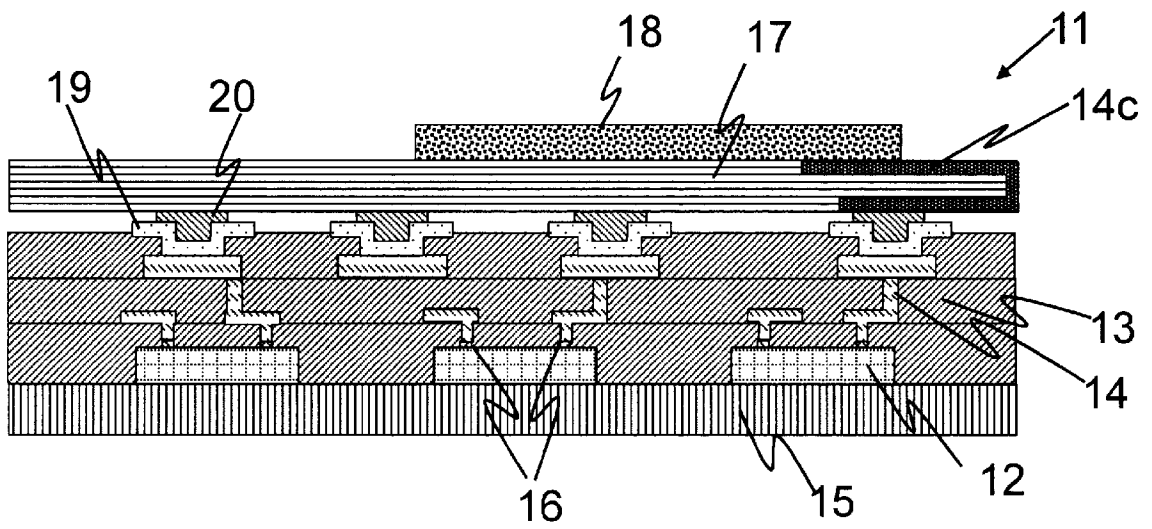
[図1]

【図1】



[図2]

【図2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/029310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C07D 311/82</i>(2006.01)i; <i>C08K 5/18</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/12</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/004</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/022</i>(2006.01)i; <i>G09F 9/30</i>(2006.01)i; <i>H01L 27/32</i>(2006.01)i; <i>C09B 11/28</i>(2006.01)i; <i>H05B 33/02</i>(2006.01)i; <i>H05B 33/12</i>(2006.01)i FI: C09B11/28 F; C07D311/82 CSP; C08K5/18; C08L101/12; G03F7/004 505; G03F7/022; G09F9/30 330; G09F9/30 338; G09F9/30 348A; G09F9/30 349C; G09F9/30 365; H01L27/32; H05B33/02; H05B33/12 B</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D311/82; C08K5/18; C08L101/12; G03F7/004; G03F7/022; G09F9/30; H01L27/32; C09B11/28; H05B33/02; H05B33/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-137876 A (HODOGAYA CHEMICAL CO., LTD.) 25 June 1986 (1986-06-25) claims, p. 2, lower right column, lines 16-20, p. 5, lower left column, lines 5-12, p. 6, upper left column, line 1 to p. 9, lower left column, line 20	1-15
A	WO 2015/115416 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 06 August 2015 (2015-08-06) entire text	1-19
A	JP 59-135460 A (POLAROID CORPORATION) 03 August 1984 (1984-08-03) entire text	1-19
A	JP 2001-288389 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 16 October 2001 (2001-10-16) entire text	1-19
P, A	WO 2022/138710 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 30 June 2022 (2022-06-30) entire text	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 14 September 2022		Date of mailing of the international search report 27 September 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/029310

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	61-137876	A	25 June 1986	US 4749796 A claims, column 1, lines 5-12, column 4, lines 49-54, column 5, line 24 to column 18, line 12	
				EP 184114 A1	
				DE 184114 T	
WO	2015/115416	A1	06 August 2015	JP 2015-145442 A entire text	
				KR 10-2016-0102272 A	
				TW 201529746 A	
JP	59-135460	A	03 August 1984	US 4416971 A full text	
				EP 115701 A1	
				CA 1211115 A	
				AU 2184583 A	
JP	2001-288389	A	16 October 2001	(Family: none)	
WO	2022/138710	A1	30 June 2022	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07D 311/82(2006.01)i; C08K 5/18(2006.01)i; C08L 101/12(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/022(2006.01)i; G09F 9/30(2006.01)i; H01L 27/32(2006.01)i; C09B 11/28(2006.01)i; H05B 33/02(2006.01)i; H05B 33/12(2006.01)i FI: C09B11/28 F; C07D311/82 CSP; C08K5/18; C08L101/12; G03F7/004 505; G03F7/022; G09F9/30 330; G09F9/30 338; G09F9/30 348A; G09F9/30 349C; G09F9/30 365; H01L27/32; H05B33/02; H05B33/12 B</p>																																
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C07D311/82; C08K5/18; C08L101/12; G03F7/004; G03F7/022; G09F9/30; H01L27/32; C09B11/28; H05B33/02; H05B33/12</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																						
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																															
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																															
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																															
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 61-137876 A（保土谷化学工業株式会社）25.06.1986（1986 - 06 - 25） 特許請求の範囲、第2頁右下欄第16 - 20行、第5頁左下欄第5 - 12行、第6頁左上欄第1行 - 第9頁左下欄第20行</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2015/115416 A1（富士フイルム株式会社）06.08.2015（2015 - 08 - 06） 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 59-135460 A（ボラロイド・コーポレーション）03.08.1984（1984 - 08 - 03） 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-288389 A（富士写真フイルム株式会社）16.10.2001（2001 - 10 - 16） 全文</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>WO 2022/138710 A1（富士フイルム株式会社）30.06.2022（2022 - 06 - 30） 全文</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 61-137876 A（保土谷化学工業株式会社）25.06.1986（1986 - 06 - 25） 特許請求の範囲、第2頁右下欄第16 - 20行、第5頁左下欄第5 - 12行、第6頁左上欄第1行 - 第9頁左下欄第20行	1-15	A	WO 2015/115416 A1（富士フイルム株式会社）06.08.2015（2015 - 08 - 06） 全文	1-19	A	JP 59-135460 A（ボラロイド・コーポレーション）03.08.1984（1984 - 08 - 03） 全文	1-19	A	JP 2001-288389 A（富士写真フイルム株式会社）16.10.2001（2001 - 10 - 16） 全文	1-19	P, A	WO 2022/138710 A1（富士フイルム株式会社）30.06.2022（2022 - 06 - 30） 全文	1-19	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																														
X	JP 61-137876 A（保土谷化学工業株式会社）25.06.1986（1986 - 06 - 25） 特許請求の範囲、第2頁右下欄第16 - 20行、第5頁左下欄第5 - 12行、第6頁左上欄第1行 - 第9頁左下欄第20行	1-15																														
A	WO 2015/115416 A1（富士フイルム株式会社）06.08.2015（2015 - 08 - 06） 全文	1-19																														
A	JP 59-135460 A（ボラロイド・コーポレーション）03.08.1984（1984 - 08 - 03） 全文	1-19																														
A	JP 2001-288389 A（富士写真フイルム株式会社）16.10.2001（2001 - 10 - 16） 全文	1-19																														
P, A	WO 2022/138710 A1（富士フイルム株式会社）30.06.2022（2022 - 06 - 30） 全文	1-19																														
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																															
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																															
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																															
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																															
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																
国際調査を完了した日	14.09.2022	国際調査報告の発送日	27.09.2022																													
名称及びあて先	日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）	水野 明梨 4Z 5085 電話番号 03-3581-1101 内線 3480																													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/029310

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	61-137876	A	25.06.1986	US	4749796	A	
				claims, column 1 lines 5-12, column 4 lines 49-54, column 5 line 24 - column 18 line 12			
				EP	184114	A1	
				DE	184114	T	
WO	2015/115416	A1	06.08.2015	JP	2015-145442	A	
				全文			
				KR	10-2016-0102272	A	
				TW	201529746	A	
JP	59-135460	A	03.08.1984	US	4416971	A	
				Full text			
				EP	115701	A1	
				CA	1211115	A	
				AU	2184583	A	
JP	2001-288389	A	16.10.2001	(ファミリーなし)			
WO	2022/138710	A1	30.06.2022	(ファミリーなし)			