

(19) 日本国特許庁(JP)

再 公 表 特 許(A1)

(11) 国際公開番号

W02016/047483

発行日 平成29年7月6日(2017.7.6)

(43) 国際公開日 平成28年3月31日(2016.3.31)

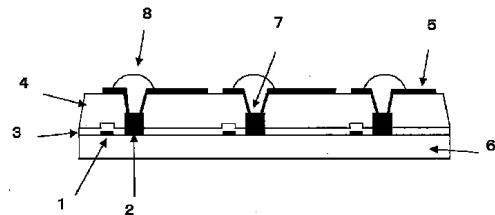
(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H05B 33/22 (2006.01)	H05B 33/22	Z 2H125
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A 2H225
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12	B 3K107
H05B 33/28 (2006.01)	H05B 33/28	
G03F 7/023 (2006.01)	G03F 7/023	
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 43 頁)		

出願番号	特願2015-546752 (P2015-546752)	(71) 出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/075993	(72) 発明者	亀本 聡 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
(22) 国際出願日	平成27年9月14日(2015.9.14)	(72) 発明者	新井 猛 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
(31) 優先権主張番号	特願2014-196331 (P2014-196331)	(72) 発明者	三好 一登 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
(32) 優先日	平成26年9月26日(2014.9.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 有機EL表示装置

(57) 【要約】

本発明の目的は、発光輝度低下や画素シュリンクを引き起さず、長期信頼性に優れた有機EL表示装置を提供することである。本発明は、有機EL表示装置において、第一電極上に形成された絶縁層が(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)ο-キノンジアジド化合物、(C)有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜であって、該硬化膜の断面を測定した際に得られるモル比S/Cが0.003以上0.008以下であることを特徴とする、有機EL表示装置である。



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

有機 E L 表示装置において、第一電極上に形成された絶縁層が (A) アルカリ可溶性樹脂、 (B) o - キノンジアジド化合物、 (C) 有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜であり、該硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比 S / C が 0 . 0 0 3 以上 0 . 0 0 8 以下であることを特徴とする、有機 E L 表示装置。

【請求項 2】

前記ポジ型感光性樹脂組成物に含まれる (A) アルカリ可溶性樹脂が、ポリイミド、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の中から選ばれる少なくとも 1 種以上のアルカリ可溶性樹脂またはそれらの共重合体であることを特徴とする、請求項 1 に記載の有機 E L 表示装置。

10

【請求項 3】

前記絶縁層の硬化膜を 1 8 0 、 3 0 分加熱したときに放出されるアウトガス成分中、パージ・アンド・トラップ法で吸着捕捉され、ガスクロマトグラフ質量分析 (G C - M S) にて検出される成分のうち、有機溶剤に由来するガス成分の総量が n - ヘキサデカン換算で 1 0 p p m 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の有機 E L 表示装置。

【請求項 4】

前記絶縁層の硬化膜の 5 % 熱重量減少温度が 3 5 0 以上であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の有機 E L 表示装置。

20

【請求項 5】

有機 E L 表示装置において、駆動回路上に形成された平坦化層が (A) アルカリ可溶性樹脂、 (B) o - キノンジアジド化合物、 (C) 有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜であり、その硬化膜断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比 S / C が 0 . 0 0 3 以上 0 . 0 0 8 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の有機 E L 表示装置。

【請求項 6】

前記ポジ型感光性樹脂組成物に含まれる (A) アルカリ可溶性樹脂が、ポリイミド、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の中から選ばれる少なくとも 1 種以上のアルカリ可溶性樹脂またはそれらの共重合体であることを特徴とする、請求項 5 に記載の有機 E L 表示装置。

30

【請求項 7】

前記平坦化層の硬化膜を 1 8 0 、 3 0 分加熱したときに放出されるアウトガス成分中、パージ・アンド・トラップ法で吸着捕捉され、ガスクロマトグラフ質量分析 (G C - M S) にて検出される成分のうち、有機溶剤に由来するガス成分の総量が n - ヘキサデカン換算で 1 0 p p m 以下であることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の有機 E L 表示装置。

【請求項 8】

前記平坦化層の硬化膜の 5 % 熱重量減少温度が 3 5 0 以上であることを特徴とする、請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の有機 E L 表示装置。

40

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、第一電極上に形成された絶縁層を具備する有機 E L 表示装置に関する。

【背景技術】**【0002】**

次世代フラットパネルディスプレイとして有機 E L 表示装置が注目されている。有機 E L 表示装置は、有機化合物による電界発光を利用した自己発光型の表示装置であって、広視野角、高速応答、高コントラストの画像表示が可能である。有機 E L 表示装置は、さら

50

に薄型化、軽量化可能といった特徴も有することから、近年盛んに研究開発が進められている。

【 0 0 0 3 】

一方、有機 E L 表示装置の課題のひとつとして長期信頼性が挙げられる。有機発光材料は一般にガス成分や水分に弱く、これらに曝されることで発光輝度低下や画素シュリンクを引き起こす。ここで画素シュリンクとは、画素の端部から発光輝度が低下する、もしくは不点灯となる現象を指す。こうした表示素子の長期信頼性向上のためには、有機発光材料自身の耐久性を高めるのは勿論のこと、駆動回路を覆う平坦化層や第一電極上に形成された絶縁層といった周辺材料の特性向上が不可欠である。上述の平坦化層や絶縁層は、感光性樹脂組成物を用いることで所望のパターンを簡便に得ることができる。中でもポジ型の感光性樹脂組成物がアルカリ現像可能で解像性に優れる点で好ましい。

10

【 0 0 0 4 】

これまでに提案されてきたポジ型感光性樹脂組成物としては、アルカリ可溶性樹脂に感光成分の o - キノンジアジド化合物を混合したもので、樹脂としてポリイミド前駆体を用いたもの（例えば特許文献 1 参照）、ポリベンゾオキサゾール前駆体を用いたもの（例えば特許文献 2 参照）が挙げられる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 2 - 9 1 3 4 3 号公報（請求項 1 ～ 4 ）

20

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 2 - 1 1 6 7 1 5 号公報（請求項 1 ～ 4 ）

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

しかしながら、上記に挙げた特許文献で提案された材料は、絶縁層の断面形状を順テーパーにすることができる点で好ましいが、長期信頼性の観点で十分な性能を有するとは言い難い。本発明は、上記問題点を鑑み、発光輝度低下や画素シュリンクを引き起こさず、長期信頼性に優れた有機 E L 表示装置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 】

【 0 0 0 7 】

30

本発明は、有機 E L 表示装置において、第一電極上に形成された絶縁層が（ A ）アルカリ可溶性樹脂、（ B ） o - キノンジアジド化合物、（ C ）有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜であり、該硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比 S / C が 0 . 0 0 3 以上 0 . 0 0 8 以下であることを特徴とする、有機 E L 表示装置である。

【 発明の効果 】

【 0 0 0 8 】

本発明の有機 E L 表示装置は、発光輝度低下や画素シュリンクを引き起こさず、長期信頼性に優れた有機 E L 表示装置とすることができる。

【 図面の簡単な説明 】

40

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 T F T 基板の断面図である。

【 図 2 】 有機 E L 表示装置の基板の概略図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【 0 0 1 1 】

本発明の実施形態の有機 E L 表示装置は、マトリックス上に形成された複数の画素を有するアクティブマトリックス型の有機 E L 表示装置である。アクティブマトリックス型の表示装置は、ガラスなどの基板上に T F T（薄膜トランジスタ）と T F T の側方部に位置

50

し T F T と接続された配線とを有し、その駆動回路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。また、本発明の実施形態の有機 E L 表示装置では、第一電極上に絶縁層が形成される。

【 0 0 1 2 】

図 1 に平坦化層と絶縁層を形成した T F T 基板の断面図を示す。基板 6 上に、ボトムゲート型またはトップゲート型の T F T 1 が行列状に設けられており、この T F T 1 を覆う状態で T F T 絶縁層 3 が形成されている。また、この T F T 絶縁層 3 の下に T F T 1 に接続された配線 2 が設けられている。さらに T F T 絶縁層 3 上には、配線 2 を開口するコンタクトホール 7 とこれら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 のコンタクトホール 7 に達するように開口部が設けられている。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 I T O (透明電極) 5 が形成されている。ここで、I T O 5 は、有機 E L 素子の第一電極となる。そして I T O 5 の周縁を覆うように絶縁層 8 が形成される。この有機 E L 素子は、基板 6 の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。

10

【 0 0 1 3 】

また、この基板に赤、緑、青色領域にそれぞれ発光ピーク波長を有する有機 E L 素子が配列したもの、もしくは全面に白色の有機 E L 素子を作製して別途カラーフィルタと組み合わせ使用するようなものをカラーディスプレイと呼び、通常、表示される赤色領域の光のピーク波長は 5 6 0 ~ 7 0 0 n m、緑色領域は 5 0 0 ~ 5 6 0 n m、青色領域は 4 2 0 ~ 5 0 0 n m の範囲である。

20

【 0 0 1 4 】

発光画素と呼ばれる範囲は、対向配置された第一電極と第二電極とが交差し重なる部分、さらに、第一電極上の絶縁層により規制される範囲である。アクティブマトリックス型ディスプレイにおいては、スイッチング手段が形成される部分が発光画素の一部を占有するように配置されることがあり、発光画素の形状は矩形状ではなく、一部分が欠落したような形でもよい。しかしながら、発光画素の形状はこれらに限定されるものではなく、例えば円形でもよく、絶縁層の形状によっても容易に変化させることができる。

30

【 0 0 1 5 】

本発明の有機 E L 素子の作製は、マスク蒸着法によって有機 E L 層が形成される。マスク蒸着法とは、蒸着マスクを用いて有機化合物を蒸着してパターンニングする方法で、所望のパターンを開口部とした蒸着マスクを基板の蒸着源側に配置して蒸着を行う。高精度の蒸着パターンを得るためには、平坦性の高い蒸着マスクを基板に密着させることが重要であり、一般的に、蒸着マスクに張力をかける技術や、基板背面に配置した磁石によって蒸着マスクを基板に密着させる技術などが用いられる。

【 0 0 1 6 】

蒸着マスクの製造方法としては、エッチング法や機械的研磨、サンドブラスト法、焼結法、レーザー加工法、感光性樹脂の利用などが挙げられるが、微細なパターンが必要な場合は、加工精度に優れるエッチング法や電鍍法を用いることが多い。

40

【 0 0 1 7 】

本発明の有機 E L 素子に含まれる有機 E L 層の構成は特に限定されず、例えば、(1) 正孔輸送層 / 発光層、(2) 正孔輸送層 / 発光層 / 電子輸送層、(3) 発光層 / 電子輸送層のいずれであってもよい。

【 0 0 1 8 】

続いて第二電極を形成する。アクティブマトリックス型では、発光領域全体に渡って第二電極がベタで形成されることが多い。第二電極には、電子を効率よく注入できる陰極としての機能が求められるので、電極の安定性を考慮して金属材料が多く用いられる。なお、第一電極を陰極に、第二電極を陽極にすることも可能である。

【 0 0 1 9 】

50

第二電極を形成後、封止をおこない有機EL表示装置が得られる。一般的に、有機EL素子は酸素や水分に弱いとされ、信頼性の高い表示装置を得るためには出来るだけ酸素と水分の少ない雰囲気下で封止をおこなうことが好ましい。封止に使用する部材についても、ガスバリア性の高いものを選定することが好ましい

本発明の有機EL表示装置では、第一電極上に形成された絶縁層が(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)ο-キノンジアジド化合物、(C)有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜であって、該硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比S/Cが0.003以上0.008以下であることを特徴とする。

【0020】

本発明者は鋭意検討を重ねた結果、絶縁層中に含有する硫黄原子が、有機EL装置の長期信頼性を低下させる因子であることを突き止めるに至った。より具体的には、平坦化層または絶縁層中の硫黄成分が画素内部に染み出ること、画素の端部から発光輝度が低下する、もしくは不点灯となる、画素シュリンクと呼ばれる現象を引き起こすことを特定した。

【0021】

この課題に対し、該硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比S/Cを0.008以下、より好ましくは0.007以下、さらに好ましくは0.006以下とすることで、発光輝度の低下や画素シュリンクが起こらず、有機EL装置として十分な長期信頼性を与えることが可能となる。また上記モル比S/Cを0.003以上、より好ましくは0.004以上とすることで、ポジ型感光性樹脂として優れた感度で加工することができる。硫黄と炭素のモル比S/Cの測定方法としては、有機EL表示装置を分解および研磨することによって絶縁層を露出させ、電子線マイクロアナライザを用い、標準試料を用いた定量分析法により硫黄および炭素のピーク強度を測定し求めた。

【0022】

また、該硬化膜を180℃、30分加熱したときに放出されるアウトガス成分中、パージ・アンド・トラップ法で吸着捕捉され、ガスクロマトグラフ質量分析(GC-MS)にて検出される成分のうち、有機溶剤に由来するガス成分の総量がn-ヘキサデカン換算で10ppm以下であることが好ましい。これにより有機EL表示装置の信頼性をさらに高めることができる。より具体的には、硬化膜中に残存する微量の有機溶剤が原因で引き起こされる画素シュリンクを大幅に抑制できる。有機溶剤に由来するアウトガスの測定方法としては、有機EL表示装置を分解および研磨することによって絶縁層を露出させ、絶縁層を必要量採取した上、180℃、30分加熱し、パージ・アンド・トラップ法で吸着捕捉した成分をGC-MSを用いて分析した。n-ヘキサデカンを標準物質として、検量線を作成し、ガス成分の発生量を求めた。なお、有機溶剤に由来するガス成分とは、後述する(C)成分として具体的に記載している化合物のことを指す。さらには、該硬化膜の5%熱重量減少温度は350℃以上であることが好ましい。これにより、有機EL表示装置の長期信頼性をさらに高める効果が得られる。5%熱重量減少温度の測定方法は、有機EL表示装置を分解および研磨することによって絶縁層を露出させ、絶縁層を必要量採取した上、熱重量分析装置を用いて重量が初期重量に対して5%減少した温度を測定することにより求めた。

【0023】

絶縁層と同様に、駆動回路上に形成された平坦化層についても上記の硬化膜であることが好ましい。すなわち、駆動回路上に形成された平坦化層が(A)アルカリ可溶性樹脂、(B)ο-キノンジアジド化合物、(C)有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜であり、その硬化膜断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比S/Cが0.003以上0.008以下であることが好ましい。平坦化層に上記の硬化膜を用いることで、有機ELの長期信頼性をより向上させることが可能となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 4 】

平坦化層の硬化膜について、硫黄と炭素のモル比 S/C 、有機溶剤に由来するアウトガス、および 5 % 熱重量減少温度を測定する場合も、有機 EL 表示装置を分解および研磨することによって平坦化層を露出させ、絶縁層と同様の方法で実施する。

【 0 0 2 5 】

本発明の有機 EL 表示装置において、第一電極上に形成された絶縁層の硬化膜や、駆動回路上に形成された平坦化層の硬化膜は、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) o - キノンジアジド化合物、(C) 有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜と規定されている。すなわち、上記硬化膜は、特定のポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜として規定されている。よって、「その物の製造方法が記載されている場合」に該当すると解される可能性がある。

10

【 0 0 2 6 】

しかしながら、一般的に硬化膜を、「その構造又は特性により直接特定すること」は困難である。よって、「出願人にこのような特定を要求することがおよそ实际的でないという事情（「不可能・非实际的事情」）」が存在すると考えられる。

【 0 0 2 7 】

本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は (A) アルカリ可溶性樹脂を含有する。本発明における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ェハー上に塗布し、120 で4分間プリベークを行って膜厚 $10 \mu m \pm 0.5 \mu m$ のプリベーク膜を形成し、該プリベーク膜を 23 ± 1 の 2.38 重量% 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 $50 nm / 分$ 以上であることをいう。

20

【 0 0 2 8 】

(A) アルカリ可溶性樹脂としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミノアミド、ポリアミド、アルカリ可溶性基を有するラジカル重合性モノマーから得られる重合体、カルド樹脂、フェノール樹脂、環状オレフィン重合体、シロキサン樹脂などが挙げられるが、これに限定されない。これらの樹脂を2種以上含有してもよい。これらのアルカリ可溶性樹脂の中でも、耐熱性に優れ、高温下におけるアウトガス量が少ないものが好ましい。具体的には、ポリイミド、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の中から選ばれる少なくとも1種以上のアルカリ可溶性樹脂またはそれらの共重合体が好ましい。

30

【 0 0 2 9 】

本発明の (A) アルカリ可溶性樹脂として用いることができるポリイミド、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の中から選ばれるアルカリ可溶性樹脂またはそれらの共重合体は、上記アルカリ可溶性を付与するため、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、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基などが挙げられ、これらの中で、カルボキシル基またはフェノール性水酸基が、硫黄原子を含まない点で好ましい。また、フッ素原子を有することが好ましく、アルカリ水溶液で現像する際に、膜と基材との界面に撥水性を付与し、界面へのアルカリ水溶液のしみこみを抑制することができる。アルカリ可溶性樹脂中のフッ素原子含有量は、界面へのアルカリ水溶液のしみこみ防止効果の観点から5重量%以上が好ましく、アルカリ水溶液に対する溶解性の点から20重量%以下が好ましい。

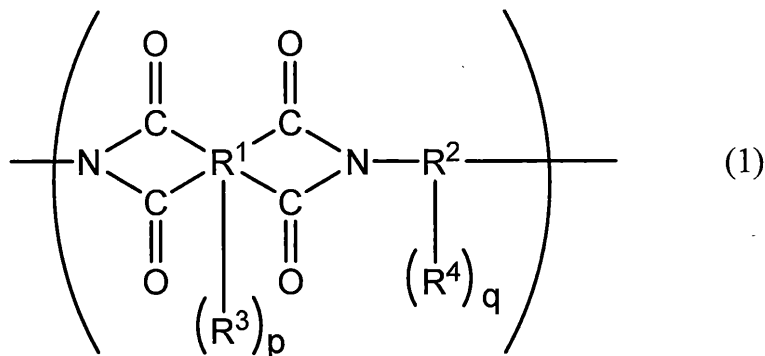
40

【 0 0 3 0 】

上述のポリイミドは下記一般式(1)で表される構造単位を有し、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一般式(2)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、一般式(1)で表される構造単位および一般式(2)で表される構造単位を共重合した樹脂を用いてもよい。

【 0 0 3 1 】

【化 1】



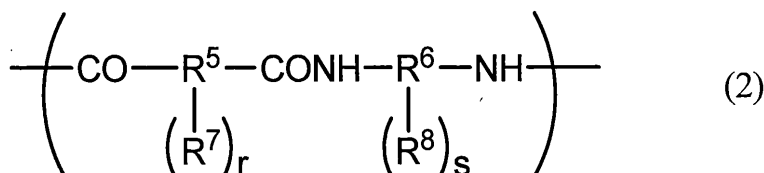
10

【0032】

一般式(1)中、 R^1 は4～10価の有機基、 R^2 は2～8価の有機基を表す。 R^3 および R^4 はカルボキシル基、またはフェノール性水酸基を表し、それぞれ単一のものであっても異なるものが混在していてもよい。 p および q は0～6の整数を表す。

【0033】

【化 2】



20

【0034】

一般式(2)中、 R^5 は2～8価の有機基、 R^6 は2～8価の有機基を表す。 R^7 および R^8 はフェノール性水酸基、または COOR^9 を表し、それぞれ単一のものであっても異なるものが混在していてもよい。 R^9 は水素原子または炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。 r および s は0～6の整数を表す。ただし $r + s > 0$ である。

【0035】

ポリイミド、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の中から選ばれるアルカリ可溶性樹脂またはそれらの共重合体は、一般式(1)または(2)で表される構造単位を5～10000有することが好ましい。また、一般式(1)または(2)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、一般式(1)または(2)で表される構造単位を、全構造単位数のうち50モル%以上有することが好ましい。

30

【0036】

上記一般式(1)中、 $R^1 - (R^3)_p$ は酸二無水物の残基を表す。 R^1 は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炭素原子数5～40の有機基が好ましい。

【0037】

酸二無水物としては、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、

40

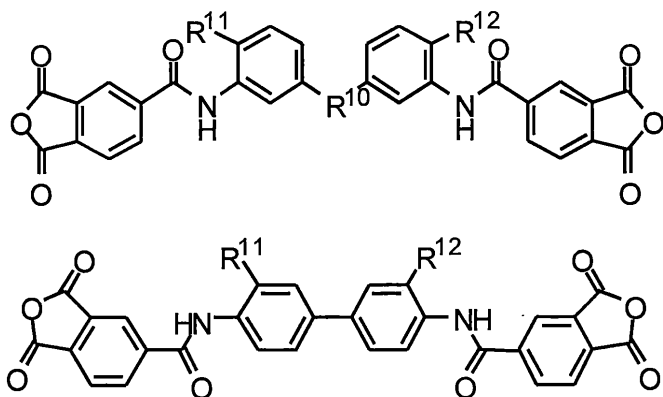
50

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、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脂肪族のテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらを2種以上用いてもよい。

【0038】

【化3】

10



20

【0039】

R^{10} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、または $C(CH_3)_2$ を表す。 R^{11} および R^{12} は水素原子、または水酸基を表す。

【0040】

上記一般式(2)中、 $R^5 - (R^7)_r$ は酸の残基を表す。 R^5 は2価～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炭素原子数5～40の有機基が好ましい。

【0041】

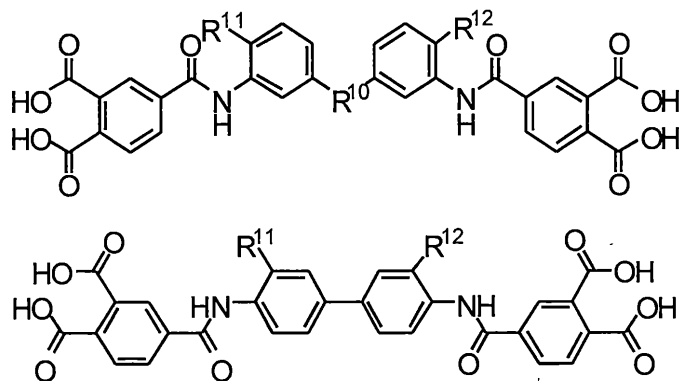
酸成分としては、ジカルボン酸の例としてテレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸など、トリカルボン酸の例としてトリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸など、テトラカルボン酸の例としてピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾ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、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸などを挙げることができる。これらを2種以上用いてもよい。

30

40

【0042】

【化 4】



10

【 0 0 4 3 】

R^{10} は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、または $C(CH_3)_2$ を表す。 R^{11} および R^{12} は水素原子、または水酸基を表す。

【 0 0 4 4 】

これらのうち、トリカルボン酸、テトラカルボン酸では1つまたは2つのカルボキシル基が一般式(2)における R^7 基に相当する。また、上に例示したジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸の水素原子を、一般式(2)における R^7 基、好ましくは水酸基で1~4個置換したものがより好ましい。これらの酸は、そのまま、あるいは酸無水物、活性エステルとして使用できる。

20

【 0 0 4 5 】

上記一般式(1)の $R^2 - (R^4)_q$ および上記一般式(2)の $R^6 - (R^8)_s$ はジアミンの残基を表す。 R^2 および R^8 は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炭素原子数5~40の有機基が好ましい。

【 0 0 4 6 】

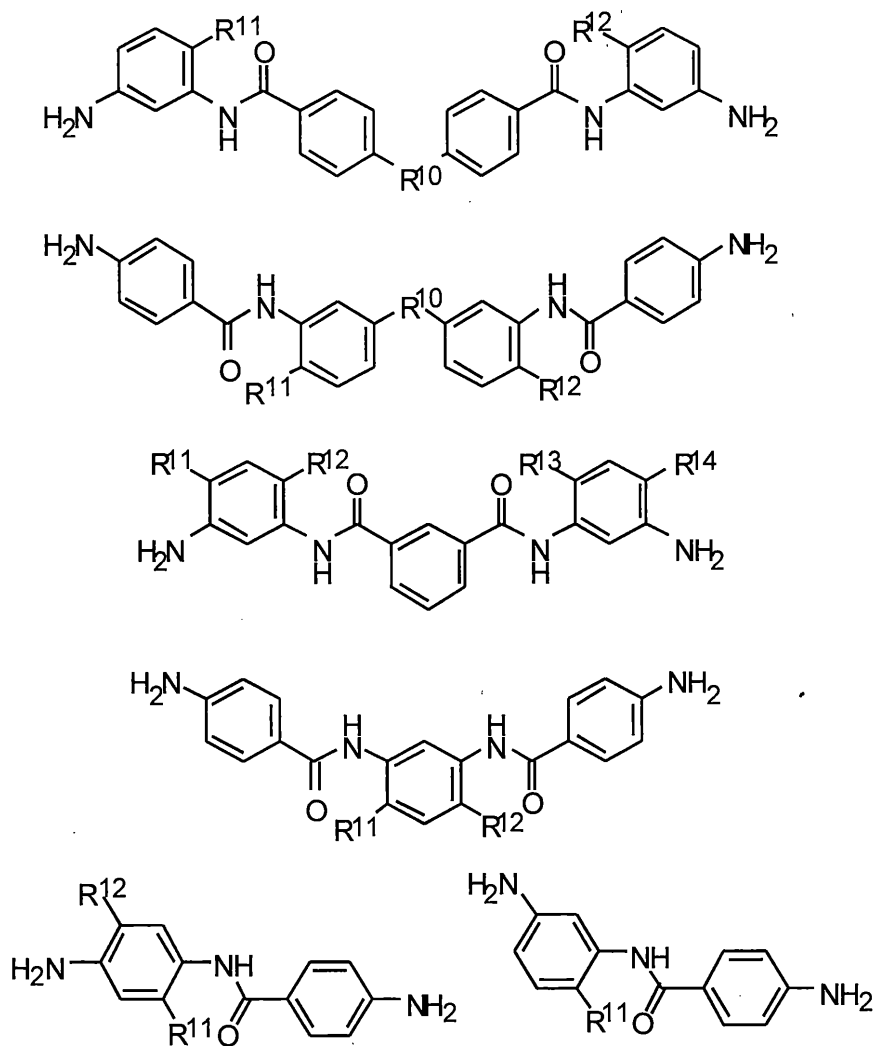
ジアミンの具体的な例としては、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-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)フルオレンあるいは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や、脂肪族の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および下記に示した構造のジアミンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

30

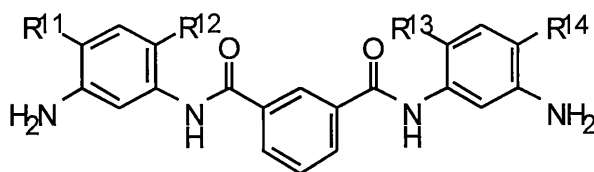
40

【 0 0 4 7 】

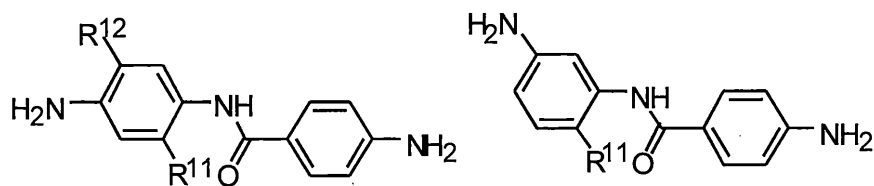
【化 5】



10



20



30

【 0 0 4 8 】

R¹⁰は酸素原子、C(CF₃)₂、またはC(CH₃)₂を表す。R¹¹～R¹⁴はそれぞれ独立に水素原子、または水酸基を表す。

【 0 0 4 9 】

これらのジアミンは、ジアミンとして、または対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンとして使用できる。

【 0 0 5 0 】

また、これらの樹脂の末端を、酸性基を有するモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸により封止することで、主鎖末端に酸性基を有する樹脂を得ることができる。

40

【 0 0 5 1 】

このようなモノアミンの好ましい例としては、5 - アミノ - 8 - ヒドロキシキノリン、1 - ヒドロキシ - 7 - アミノナフタレン、1 - ヒドロキシ - 6 - アミノナフタレン、1 - ヒドロキシ - 5 - アミノナフタレン、1 - ヒドロキシ - 4 - アミノナフタレン、2 - ヒドロキシ - 7 - アミノナフタレン、2 - ヒドロキシ - 6 - アミノナフタレン、2 - ヒドロキシ - 5 - アミノナフタレン、1 - カルボキシ - 7 - アミノナフタレン、1 - カルボキシ - 6 - アミノナフタレン、1 - カルボキシ - 5 - アミノナフタレン、2 - カルボキシ - 7 - アミノナフタレン、2 - カルボキシ - 6 - アミノナフタレン、2 - カルボキシ - 5 - アミノナフタレン、2 - アミノ安息香酸、3 - アミノ安息香酸、4 - アミノ安息香酸、4 - アミノサリチル酸、5 - アミノサリチル酸、6 - アミノサリチル酸、3 - アミノ - 4, 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - アミノフェノール、3 - アミノフェノール、4 - アミノフ

50

ェノール、2 - アミノチオフェノール、3 - アミノチオフェノール、4 - アミノチオフェノールなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

【0052】

また、このような酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸の好ましい例としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3 - ヒドロキシフタル酸無水物などの酸無水物、3 - カルボキシフェノール、4 - カルボキシフェノール、3 - カルボキシチオフェノール、4 - カルボキシチオフェノール、1 - ヒドロキシ - 7 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 6 - カルボキシナフタレン、1 - ヒドロキシ - 5 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 7 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 6 - カルボキシナフタレン、1 - メルカプト - 5 - カルボキシナフタレン、などのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1, 5 - ジカルボキシナフタレン、1, 6 - ジカルボキシナフタレン、1, 7 - ジカルボキシナフタレン、2, 6 - ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の1つのカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN - ヒドロキシベンゾトリアゾールやN - ヒドロキシ - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物が挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

10

【0053】

上記したモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸などの末端封止剤の含有量は、樹脂を構成する酸およびアミン成分の総和100モル%に対して、2 ~ 25モル%が好ましい。

20

【0054】

樹脂中に導入された末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入された樹脂を、酸性溶液に溶解し、樹脂の構成単位であるアミン成分と酸成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー (GC) や、NMR測定することにより、末端封止剤を容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入された樹脂を直接、熱分解ガスクロマトグラフ (PGC) や赤外スペクトル及び¹³C - NMRスペクトル測定することで検出することが可能である。

【0055】

本発明の (A) アルカリ可溶性樹脂は公知の方法により合成される。ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルの場合、製造方法として例えば、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、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、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、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などで合成することができる。

30

【0056】

ポリヒドロキシアミドの場合、製造方法としては、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させることで得ることが出来る。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) のような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やピリジンなどの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などがある。

40

【0057】

ポリイミドの場合、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加熱あるいは酸や塩基などの化学処理で脱水閉環することにより得ることができる。

【0058】

本発明の (A) アルカリ可溶性樹脂として用いることができるアルカリ可溶性基を有するラジカル重合性モノマーを含む重合体は、アルカリ可溶性を付与するために、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーを用いる。フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとしては、例えば、o -

50

ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル、カルボキシ置換体；ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-ビニルフロログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類；*o*-ビニル安息香酸、*m*-ビニル安息香酸、および*p*-ビニル安息香酸、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体、メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらの α -位のハロアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸および1,4-シクロヘキセンジカルボン酸等の二価の不飽和カルボン酸、ならびにこれらのメチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、フェニル、*o*-、*m*-、*p*-トルイルハーフエステルおよびハーフアミドが好ましい。

【0059】

これらのうち、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ置換体がパターンニング時の感度や解像度、現像後の残膜率、耐熱変形性、耐溶剤性、下地との密着性、溶液の保存安定性等の点から好ましく用いられる。これらは1種または2種以上のモノマーと一緒に用いることができる。

【0060】

また、その他のラジカル重合性モノマーは、例えばスチレン、およびスチレンの α -位、*o*-位、*m*-位、または*p*-位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等のジオレフィン類；メタクリル酸またはアクリル酸のメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、イソアミルヘキシル、シクロヘキシル、アダマンチル、アリル、プロパギル、フェニル、ナフチル、アントラセニル、アントラキノニル、ピペロニル、サリチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェネシル、クレシル、グリシジル、1,1,1-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ-*n*-プロピル、パーフルオロ-*i*-プロピル、トリフェニルメチル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル（慣用名：「ジシクロペンタニル」）、クミル、3-(*N,N*-ジメチルアミノ)プロピル、3-(*N,N*-ジメチルアミノ)エチル、フリル、フルフリルの各エステル化物、メタクリル酸またはアクリル酸のアニリド、アミド、または*N,N*-ジメチル、*N,N*-ジエチル、*N,N*-ジプロピル、*N,N*-ジイソプロピル、アントラニルアミド、アクリロニトリル、アクロレイン、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、*N*-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、*N*-フェニルマレインイミド、*N*-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミド、*N*-メタクリロイルフタルイミド、*N*-アクリロイルフタルイミド等を用いることができる。これらは1種または2種以上併用することができる。

【0061】

これらのうち、スチレン、およびスチレンの α -位、*o*-位、*m*-位、*p*-位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル置換体；ブタジエン、イソブレン；メタクリル酸、またはアクリル酸のメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、グリシジルおよびトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルの各エステル物が、パターンニング時の感度や解像度、現像後の残膜率、耐熱変形性、耐溶剤性、下地との密着性、溶液の保存安定性等の観点から特に好適に用いられる。アルカリ可溶性樹脂としてフェノール性水酸基を有するラジカル重合性モノマーとその他のラジカル重合性モノマーの共重合体を用いる場合、その他のラジカル重合性モノマーの好ましい割合は、フェノール性水酸基を持つラジカル重合性モノマーおよび他のラジカル重合性モノマーの合計量に対して、好ましくは40重量%以下、特に好ましくは5~30重量%である。また、アルカリ可溶性樹脂としてカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとその他のラジカル重合性モノマ

10

20

30

40

50

ーの共重合体を用いる場合、他のラジカル重合性モノマーの好ましい割合は、カルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーおよび他のラジカル重合性モノマーの合計量に対して、好ましくは90重量%以下、特に好ましくは10～80重量%である。これらのラジカル重合性モノマーの割合がフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーに対して前述した割合を越えると、アルカリ現象が困難となる場合がある。

【0062】

アルカリ可溶性基を有するラジカル重合性モノマーを含む重合体の製造に用いられる溶剤は、例えばメタノール、エタノールなどのアルコール類； テトラヒドロフランなどのエーテル類； 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などのグリコールエーテル類； メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートなどのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類； 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ジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類； 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プロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類； プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類； プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルプロピオネート類； トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類； メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノンなどのケトン類； および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、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-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらの溶剤の使用量は、ラジカル重合性モノマー100重量部当たり、好ましくは20～1000重量部である。

【0063】

アルカリ可溶性基を有するラジカル重合性モノマーを含む重合体の製造に用いられる重合開始剤は、例えば 2, 2' - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス - (2, 4 - ジメチルパレロニトリル)、2, 2' - アゾビス - (4 - メトキシ - 2, 4 - ジメチルパレロニトリル) のようなアゾ化合物 ; ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t - ブチルペルオキシビバレート、1, 1' - ビス - (t - ブチルペルオキシ) シクロヘキサンのような有機過酸化物 ; および過酸化水素が挙げられる。ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

【 0 0 6 4 】

アルカリ可溶性基を有するラジカル重合性モノマーを含む重合体の好ましい重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いポリスチレン換算で、好ましくは 2 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 0、より好ましくは 3 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0、特に好ましくは 5 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 である。重量平均分子量が 1 0 0 0 0 0 を超えると現像性、感度が悪化する傾向があり、2 0 0 0 未満ではパターン形状、解像度、現像性、耐熱性が劣化しやすい。

10

【 0 0 6 5 】

これらのアルカリ可溶性基を有するラジカル重合性モノマーを含む重合体は、単独または 2 種以上を混合して用いてもよい。また重合前にカルボキシル基やフェノール性水酸基に保護基を導入しておき、重合後に脱保護することによってアルカリ可溶性を付与する方法でアルカリ可溶性樹脂を合成してもよい。さらに水添処理等によって可視光における透明性や軟化点を変化させてもよい。

20

【 0 0 6 6 】

本発明の (A) アルカリ可溶性樹脂として用いることができるカルド樹脂としては、カルド構造、即ち、環状構造を構成している 4 級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造、を有する樹脂が挙げられる。カルド構造の一般的なものはフルオレン環にベンゼン環が結合したものである。

【 0 0 6 7 】

環状構造を構成している 4 級炭素原子に二つの環状構造が結合した骨格構造の具体例としては、フルオレン骨格、ビスフェノールフルオレン骨格、ビスアミノフェニルフルオレン骨格、エポキシ基を有するフルオレン骨格、アクリル基を有するフルオレン骨格等が挙げられる。

30

【 0 0 6 8 】

カルド樹脂は、このカルド構造を有する骨格がそれに結合している官能基間の反応等により重合して形成される。カルド樹脂は、主鎖と嵩高い側鎖が一つの元素で繋がれた構造 (カルド構造) をもち、主鎖に対してほぼ垂直方向に環状構造を有している。

【 0 0 6 9 】

カルド構造を有する単量体の具体例としては、ビス (グリシジルオキシフェニル) フルオレン型エポキシ樹脂、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) フルオレン等のカルド構造含有ビスフェノール類や 9, 9 - ビス (シアノメチル) フルオレン等の 9, 9 - ビス (シアノアルキル) フルオレン類、9, 9 - ビス (3 - アミノプロピル) フルオレン等の 9, 9 - ビス (アミノアルキル) フルオレン類等が挙げられる。

40

【 0 0 7 0 】

カルド樹脂は、カルド構造を有する単量体を重合して得られる重合体であるが、その他の共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。

【 0 0 7 1 】

上記単量体の重合方法としては、一般的な方法を用いることができ、例えば、開環重合法や付加重合法などが挙げられる。

【 0 0 7 2 】

本発明の (A) アルカリ可溶性樹脂として用いることができるフェノール樹脂としては

50

、ノボラックフェノール樹脂やレゾールフェノール樹脂があり、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で重縮合することにより得られる。

【0073】

ノボラックフェノール樹脂およびレゾールフェノール樹脂を構成するフェノール類としては、例えばフェノール、p - クレゾール、m - クレゾール、o - クレゾール、2, 3 - ジメチルフェノール、2, 4 - ジメチルフェノール、2, 5 - ジメチルフェノール、2, 6 - ジメチルフェノール、3, 4 - ジメチルフェノール、3, 5 - ジメチルフェノール、2, 3, 4 - トリメチルフェノール、2, 3, 5 - トリメチルフェノール、3, 4, 5 - トリメチルフェノール、2, 4, 5 - トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビス p - クレゾール、レゾルシン、カテコール、2 - メチルレゾルシン、4 - メチルレゾルシン、o - クロロフェノール、m - クロロフェノール、p - クロロフェノール、2, 3 - ジクロロフェノール、m - メトキシフェノール、p - メトキシフェノール、p - ブトキシフェノール、o - エチルフェノール、m - エチルフェノール、p - エチルフェノール、2, 3 - ジエチルフェノール、2, 5 - ジエチルフェノール、p - イソプロピルフェノール、α - ナフトール、β - ナフトールなどが挙げられ、これらは単独で、または複数の混合物として用いることができる。

10

【0074】

また、アルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物として用いることができる。

20

【0075】

本発明で用いられるフェノール樹脂の好ましい重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用い、ポリスチレン換算で2000 ~ 50000、好ましくは3000 ~ 30000の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が50000を超えると現像性、感度が悪化する傾向があり、2000未満ではパターン形状、解像度、現像性、耐熱性が劣化しやすい。

【0076】

本発明の(A)アルカリ可溶性樹脂として用いることができる環状オレフィン重合体としては、環状構造(脂環又は芳香環)と炭素 - 炭素二重結合とを有する環状オレフィン単量体の、単独重合体又は共重合体が挙げられる。環状オレフィン重合体は、環状オレフィン単量体以外の単量体を有していてもよい。

30

【0077】

環状オレフィン重合体を構成するための単量体としては、プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体、プロトン性以外の極性基を有する環状オレフィン単量体、極性基を有さない環状オレフィン単量体、および環状オレフィン以外の単量体などが挙げられる。なお、環状オレフィン以外の単量体はプロトン性極性基またはこれ以外の極性基を有してもよく、極性基を有していなくてもよい。

【0078】

プロトン性極性基を有する環状オレフィン単量体の具体例としては、5 - ヒドロキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、5 - メチル - 5 - ヒドロキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、5 - カルボキシメチル - 5 - ヒドロキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、5 - エキソ - 6 - エンド - ジヒドロキシカルボニルピシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、8 - ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、8 - メチル - 8 - ヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン、8 - エキソ - 9 - エンド - ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ - 3 - エン等のカルボキシル基含有環状オレフィンや5 - (4 - ヒドロキシフェニル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、5 - メチル - 5 - (4 - ヒドロキシフェニル)ピシクロ[2.2.1]ヘプト - 2 - エン、8 - (4 - ヒドロキシフェニル)

40

50

テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(4-ヒドロキシフェニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等の水酸基含有環状オレフィン等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0079】

プロトン性以外の極性基を有する環状オレフィン単量体の具体例としては、5-アセトキシビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチル-5-メトキシカルボニルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-アセトキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-メトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-エトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-プロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-イソプロポキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-n-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-(2,2,2-トリフルオロエトキシカルボニル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等エステル基を有する環状オレフィンやN-フェニル-(5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミド)等のN-置換イミド基を有する環状オレフィン、8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン等のシアノ基を有する環状オレフィン、8-クロロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチル-8-クロロテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン等のハロゲン原子を有する環状オレフィンが挙げられる。これらの単量体はそれぞれ単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

【0080】

極性基を有さない環状オレフィン単量体の具体例としては、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ブチル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-エチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-メチリデン-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、5-ビニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、トリシクロ[4.3.0.1^{2,5}]デカ-3,7-ジエン、テトラシクロ[8.4.0.1^{11,14}.0^{3,7}]ペンタデカ-3,5,7,12,11-ペンタエン、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]デカ-3-エン、8-メチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-メチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-エチリデン-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、8-プロペニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、ペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカ-3,10-ジエン、シクロペンテン、シクロペンタジエン、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン、8-フェニル-テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカ-3-エン、テトラシクロ[9.2.1.0^{2,10}.0^{3,8}]テトラデカ-3,5,7,12-テトラエン、ペン

10

20

30

40

50

タシクロ [7 . 4 . 0 . 1^{3,6} . 1^{10,13} . 0^{2,7}] ペンタデカ - 4 , 1 1 - ジエン、ペンタシクロ [9 . 2 . 1 . 1⁴ , 7 . 0^{2,10} . 0^{3,8}] ペンタデカ - 5 , 1 2 - ジエン等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 8 1 】

環状オレフィン以外の単量体の具体例としては、エチレン；プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、1 - ヘキセン、3 - メチル - 1 - ブテン、3 - メチル - 1 - ペンテン、3 - エチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ヘキセン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ヘキセン、4 , 4 - ジメチル - 1 - ペンテン、4 - エチル - 1 - ヘキセン、3 - エチル - 1 - ヘキセン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、1 - オクタデセン、1 - エイコセン等の炭素数 2 ~ 2 0 の α - オレフィン；1 , 4 - ヘキサジエン、4 - メチル - 1 , 4 - ヘキサジエン、5 - メチル - 1 , 4 - ヘキサジエン、1 , 7 - オクタジエン等の非共役ジエン等の鎖状オレフィンが挙げられる。これらの単量体はそれぞれ単独で使用してもよく、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

10

【 0 0 8 2 】

前記単量体を用いて環状オレフィン重合体を重合するための方法としては、一般的な方法を用いることができる。例えば、開環重合法や付加重合法などが挙げられる。

【 0 0 8 3 】

その際用いる重合触媒としては、例えば、モリブデン、ルテニウム、オスミウム等の金属錯体が好適に用いられる。これらの重合触媒は、それぞれ単独で又は2 種以上を組み合わせ用いることができる。

20

【 0 0 8 4 】

各単量体を重合して得られた環状オレフィン重合体の水素添加は、通常、水素添加触媒を用いて行われる。水素添加触媒としては、例えば、オレフィン化合物の水素添加に際して一般的に使用されているものを用いることができる。具体的には、チーグラータタイプの均一系触媒、貴金属錯体触媒、及び担持型貴金属系触媒等が利用できる。

【 0 0 8 5 】

これらの水素添加触媒のうち、官能基が変性する等の副反応が起きず、重合体中の炭素 - 炭素不飽和結合を選択的に水素添加できる点から、ロジウム、ルテニウム等の貴金属錯体触媒が好ましく、電子供与性の高い含窒素複素環式カルベン化合物又はホスフィン類が配位したルテニウム触媒が特に好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

本発明の (A) アルカリ可溶性樹脂として用いることができるシロキサン樹脂としては、一般式 (3) で表されるオルガノシランおよび一般式 (4) で表されるオルガノシランから選ばれた少なくとも1 種の化合物を加水分解縮合されることによって得られるポリシロキサンが挙げられる。一般式 (3) および (4) に示すオルガノシランを用いることにより、感度と解像度に優れた感光性着色樹脂組成物が得られる。

【 0 0 8 7 】

本発明で用いる一般式 (3) で表されるオルガノシランは以下の通りである。

40

【 0 0 8 8 】

【 化 6 】



【 0 0 8 9 】

(上記一般式 (3) 中、 R^{15} は水素、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、炭素数 2 ~ 1 0 のアルケニル基または炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基を表す。 R^{16} は水素、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 2 ~ 6 のアシル基または炭素数 6 ~ 1 6 のアリール基を表す。 m は 0 ~ 3 の整数を表す。 m が 2 以上の場合、複数の R^{15} はそれぞれ同じでも異なってもよい。また

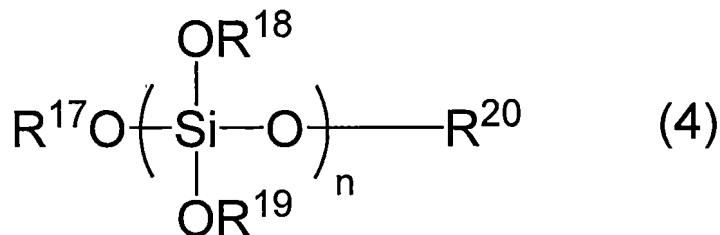
50

、 m が2以下の場合、複数の R^{16} はそれぞれ同じでも異なってもよい。)

前記一般式(3)で表されるオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラフェノキシシラン等の4官能性シラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ n -ブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ n -ブトキシシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -ブチルトリメトキシシラン、 n -ブチルトリエトキシシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、 p -ヒドロキシフェニルトリメトキシシラン、1-(p -ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、2-(p -ヒドロキシフェニル)エチルトリメトキシシラン、4-ヒドロキシ-5-(p -ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)ペンチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロメチルトリエトキシシラン、3,3,3-トリフルオロプロピ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、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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリメトキシシラン、[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]プロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-トリメトキシシリルプロピルコハク酸、1-ナフチルトリメトキシシラン、1-ナフチルトリエトキシシラン、1-ナフチルトリ- n -プロポキシシラン、2-ナフチルトリメトキシシラン、1-アントラセニルトリメトキシシラン、9-アントラセニルトリメトキシシラン、9-フェナントレニルトリメトキシシラン、9-フルオレニルトリメトキシシラン、2-フルオレニルトリメトキシシラン、1-ピレニルトリメトキシシラン、2-インデニルトリメトキシシラン、5-アセナフテニルトリメトキシシラン等の3官能性シラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジ n -ブチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)メチルジエトキシシラン、ジ(1-ナフチル)ジメトキシシラン、ジ(1-ナフチル)ジエトキシシラン等の2官能性シラン、トリメチルメトキシシラン、トリ n -ブチルエトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジメチルメトキシシラン、(3-グリシドキシプロピル)ジメチルエトキシシラン等の1官能性シランが挙げられる。これらのオルガノシランを2種以上用いてもよい。本発明で用いる一般式(4)で表されるオルガノシランは以下の通りである。

【0090】

【化7】



【0091】

(上記一般式(4)中、 $R^{17} \sim R^{20}$ はそれぞれ独立に水素、炭素数1~6のアルキル基、炭素数2~6のアシル基または炭素数6~16のアリール基を表す。 n は2~8の範囲を表す。 n が2以上の場合、複数の R^{18} および R^{19} はそれぞれ同じでも異なってもよい。)

前記一般式(4)で表されるオルガノシランの具体例としては、扶桑化学工業株式会社製メチルシリケート51($R^{17} \sim R^{20}$:メチル基、 n :平均4)、多摩化学工業株式会社製Mシリケート51($R^{17} \sim R^{20}$:メチル基、 n :平均3~5)、シリケート40($R^{17} \sim R^{20}$:エチル基、 n :平均4~6)、シリケート45($R^{17} \sim R^{20}$:エチル基、 n :平均6~8)、コルコート株式会社製メチルシリケート51($R^{17} \sim R^{20}$:メチル基、 n :平均4)、メチルシリケート53A($R^{17} \sim R^{20}$:メチル基、 n :平均7)、エチルシリケート40($R^{17} \sim R^{20}$:エチル基、 n :平均5)等が挙げられ、各社から入手できる。これらを2種以上用いてもよい。

【0092】

ポリシロキサンにおける一般式(3)および一般式(4)で表されるオルガノシランに由来するSi原子の含有量は、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR、 ^{29}Si -NMR、IR、TOF-MS等により原料となるオルガノシランの構造を決定し、IRスペクトルのSi-C結合由来のピークとSi-O結合由来のピークの積分比から求めることができる。

【0093】

ポリシロキサンの重量平均分子量(Mw)は特に制限されないが、GPC(ゲルパーミネーションクロマトグラフィ)で測定されるポリスチレン換算で1,000以上であれば、塗膜性が向上するため好ましい。一方、現像液に対する溶解性の観点からは100,000以下が好ましく、50,000以下がより好ましい。

【0094】

本発明におけるポリシロキサンは、前記一般式(3)および(4)で表されるオルガノシランなどのモノマーを加水分解および部分縮合させることにより合成される。ここで、部分縮合とは、加水分解物のSi-OHを全て縮合させるのではなく、得られるポリシロキサンに一部Si-OHを残存させることを指す。加水分解および部分縮合には一般的な方法を用いることができる。例えば、オルガノシラン混合物に溶剤、水、必要に応じて触媒を添加し、50~150で0.5~100時間程度加熱撹拌する方法等が挙げられる。撹拌中、必要に応じて、加水分解副生物(メタノール等のアルコール)や縮合副生物(水)を蒸留により留去してもよい。

【0095】

触媒に特に制限はないが、酸触媒、塩基触媒が好ましく用いられる。酸触媒の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、フッ酸、リン酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、多価カルボン酸あるいはその無水物、イオン交換樹脂等が挙げられる。塩基触媒の具体例としては、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、ジエチルアミン、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アミノ基を有するアルコキシシラン、イオン交換樹脂等が挙げられる。

【0096】

また、ポジ型感光性樹脂組成物の貯蔵安定性の観点から、加水分解、部分縮合後のポリシロキサン溶液には上記触媒が含まれないことが好ましく、必要に応じて触媒の除去を行うことができる。除去方法に特に制限はないが、操作の簡便さと除去性の点で、水洗浄および/またはイオン交換樹脂による処理が好ましい。水洗浄とは、ポリシロキサン溶液を適当な疎水性溶剤で希釈した後、水で数回洗浄して得られた有機層をエバポレーター等で濃縮する方法である。イオン交換樹脂による処理とは、ポリシロキサン溶液を適当なイオン交換樹脂に接触させる方法である。

【0097】

本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、(B)ο-キノンジアジド化合物を含有する。ο-キノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有した化合物にナフトキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合した化合物が好ましい。ここで用いられるフェノール性水酸基を有する化合物としては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、Bi

10

20

30

40

50

s O C P - I P Z、B i s P - C P、B i s R S - 2 P、B i s R S - 3 P、B i s P - O C H P、メチレントリス - F R - C R、B i s R S - 2 6 X、D M L - M B P C、D M L - M B O C、D M L - O C H P、D M L - P C H P、D M L - P C、D M L - P T B P、D M L - 3 4 X、D M L - E P、D M L - P O P、ジメチロール - B i s O C - P、D M L - P F P、D M L - P S B P、D M L - M T r i s P C、T r i m L - P、T r i m L - 3 5 X L、T M L - B P、T M L - H Q、T M L - p p - B P F、T M L - B P A、T M O M - B P、H M L - T P P H B A、H M L - T P H A P（商品名、本州化学工業（株）製）、B I R - O C、B I P - P C、B I R - P C、B I R - P T B P、B I R - P C H P、B I P - B I O C - F、4 P C、B I R - B I P C - F、T E P - B I P - A、4 6 D M O C、4 6 D M O E P、T M - B I P - A（商品名、旭有機材工業（株）製）、2, 6 - ジメトキシメチル - 4 - t e r t - ブチルフェノール、2, 6 - ジメトキシメチル - p - クレゾール、2, 6 - ジアセトキシメチル - p - クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノール A、ビスフェノール E、メチレンビスフェノール、B i s P - A P（商品名、本州化学工業（株）製）などの化合物に 4 - ナフトキノンジアジドスルホン酸あるいは 5 - ナフトキノンジアジドスルホン酸をエステル結合で導入したものが好ましいものとして例示することが出来るが、これ以外の化合物を使用することもできる。

【0098】

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 線露光に適しており、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。本発明は、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のどちらも好ましく使用することが出来るが、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、または 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。また、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併用した、ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を得ることもできるし、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混合して使用することもできる。

【0099】

これらのうち、4 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は、加熱処理工程において、o - キノンジアジド化合物が分解し、一部が二酸化硫黄となり膜外に除去されるため、硬化膜に含まれる硫黄原子量を低減できる。結果、硫黄原子に由来する画素シュリンクをさらに抑制できることから、特に好ましく用いられる。

【0100】

上記ナフト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のエステル化反応によって、合成することが可能であって、公知の方法により合成することができる。これらのナフトキノンジアジド化合物を使用することで解像度、感度、残膜率がより向上する。

【0101】

(B) 成分の添加量は、溶剤を除く樹脂組成物全量に対して好ましくは 4 重量%以上、より好ましくは 5 重量%以上、さらに好ましくは 6 重量%以上で、好ましくは 12 重量%以下、より好ましくは 10 重量%以下、さらに好ましくは 9 重量%以下である。4 重量%以上とすることで優れた感度でパターン形成することができ、12 重量%以下とすることで、o - キノンジアジド化合物の硫黄原子に由来する画素シュリンクを抑制でき、有機 EL 装置の長期信頼性を高めることができる。

【0102】

本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、(C) 有機溶剤を含有する。これ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。

【0103】

前記有機溶剤は、 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、ギ酸*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、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキシ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等のアミド類、などの溶剤を単独、または混合して使用することができる。

【0104】

前記有機溶剤の使用量は、特に限定されないが、溶剤を除く樹脂組成物全量に対して、100～3000重量%が好ましく、150～2000重量部がさらに好ましい。また有機溶剤全量に対する沸点180以上の溶剤が占める割合は、20重量%以下が好ましく、10重量%以下がさらに好ましい。沸点180以上の溶剤の割合を30重量%以下にすることで、熱硬化後の平坦化層または絶縁層からのアウトガス量を低く抑えることができ、結果として有機EL装置の長期信頼性を高めることができる。

【0105】

本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、(D)熱架橋剤を含有することができる。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、オキセタニル基をはじめとする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。熱架橋剤は(A)成分の樹脂またはその他添加成分を架橋し、熱硬化後の膜の耐熱性、耐薬品性および硬度を高めることができ、さらには硬化膜からのアウトガス量を低減し、有機EL表示装置の長期信頼性を高めることができることから、含有することが好ましい。

【0106】

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、例えば、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-BP

C、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBP
C、TrimL-P、TrimL-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-p
p-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、
TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM
-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、H
MOM-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）が挙げられる。

【0107】

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、例えば、エポライト
40E、エポライト100E、エポライト200E、エポライト400E、エポライト7
0P、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EXA-9583、HP403
2（以上、大日本インキ化学工業（株）製）、VG3101（三井化学（株）製）、テビ
ックS、テビックG、テビックP（以上、日産化学工業（株）製）、デナコールEX-3
21L（ナガセケムテックス（株）製）、NC6000（日本化薬（株）製）、エポト
ートYH-434L（東都化成（株）製）、EPPN502H、NC3000（日本化薬（
株）製）、エピクロンN695、HP7200（以上、大日本インキ化学工業（株）製）
などが挙げられる。

【0108】

オキセタニル基を少なくとも2つ有する化合物の好ましい例としては、例えば、エタナ
コールEHO、エタナコールOXB P、エタナコールOXP、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が挙げられる。

【0109】

熱架橋剤は2種類以上を組み合わせてもよい。

【0110】

熱架橋剤の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量に対して1重量%以上30重量%以下
が好ましい。熱架橋剤の含有量が1重量%以上30重量%以下であれば、焼成後または硬
化後の膜の耐薬品性および硬度を高めることができ、さらには硬化膜からのアウトガス量
を低減し、有機EL表示装置の長期信頼性を高めることができ、感光性樹脂組成物の保存
安定性にも優れる。

【0111】

本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、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が挙げられる。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、感光性樹脂膜を現像する場合などに、シリコンウェハー、
ITO、SiO₂、窒化ケイ素などの下地基材との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に対して、0.1~10重量%が好

10

20

30

40

50

ましい。

【0112】

本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて基板との濡れ性を向上させる目的で界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤は市販の化合物を用いることができ、具体的にはシリコン系界面活性剤としては、東レダウコーニングシリコン社のSHシリーズ、SDシリーズ、STシリーズ、ビックケミー・ジャパン社のBYKシリーズ、信越シリコン社のKPシリーズ、日本油脂社のディスフォームシリーズ、東芝シリコン社のTSFシリーズなどが挙げられ、フッ素系界面活性剤としては、大日本インキ工業社の“メガファック（登録商標）”シリーズ、住友スリーエム社のフロラードシリーズ、旭硝子社の“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、新秋田化成社のEF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が挙げられ、アクリル系および/またはメタクリル系の重合体からなる界面活性剤としては、共栄社化学社のポリフロシリーズ、楠本化成社の“ディスパロン（登録商標）”シリーズなどが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0113】

界面活性剤の含有量は溶剤を除く樹脂組成物全量に対して好ましくは0.001～1重量%である。

【0114】

本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて感光性樹脂組成物のアルカリ現像性を補う目的で、フェノール性水酸基を有する化合物を含有してもよい。フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCRIPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA（テトラキスP-DO-BPA）、TrisPHAP、TrisP-PA、TrisP-PHBA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、（商品名、本州化学工業（株）製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,4-ジヒドロキシキノリン、2,6-ジヒドロキシキノリン、2,3-ジヒドロキシキノキサリン、アントラセン-1,2,10-トリオール、アントラセン-1,8,9-トリオール、8-キノリノールなどが挙げられる。これらのフェノール性水酸基を有する化合物を含有することで、得られるポジ型感光性樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。そのため、感度が向上しやすくなる。

20

30

40

【0115】

このようなフェノール性水酸基を有する化合物の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量に対して、好ましくは1重量%以上20重量%以下である。

【0116】

また、本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、無機粒子を含んでもよい。好ましい具体例としては酸化珪素、酸化チタン、チタン酸バリウム、アルミナ、タルクなどが挙げられるがこれらに限定されない。これら無機粒子の一次粒子径は100nm以下、より好ましくは60nm以下が好ましい。

50

【 0 1 1 7 】

無機粒子の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量に対して、好ましくは 5 ~ 9 0 重量 % である。

【 0 1 1 8 】

本発明で用いられるポジ型感光性樹脂組成物は、有機 E L 表示装置の長期信頼性を損わない範囲で熱酸発生剤を含有してもよい。熱酸発生剤は、加熱により酸を発生し、(D) 熱架橋剤の架橋反応を促進する他、(A) 成分の樹脂に未閉環のイミド環構造、オキサゾール環構造を有している場合はこれらの環化を促進し、硬化膜の機械特性をより向上させることができる。

【 0 1 1 9 】

本発明に用いられる熱酸発生剤の熱分解開始温度は、5 0 ~ 2 7 0 が好ましく、2 5 0 以下がより好ましい。また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を基板に塗布した後の乾燥 (プリベーク : 約 7 0 ~ 1 4 0) 時には酸を発生せず、その後の露光、現像でパターンニングした後の最終加熱 (キュア : 約 1 0 0 ~ 4 0 0) 時に酸を発生するものを選択すると、現像時の感度低下を抑制できるため好ましい。

【 0 1 2 0 】

本発明に用いられる熱酸発生剤から発生する酸は強酸が好ましく、例えば、p - トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリアルスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸やトリフルオロメチルスルホン酸などのハロアルキルスルホン酸などが好ましい。これらはオニウム塩のような塩として、またはイミドスルホナートのような共有結合化合物として用いられる。これらを 2 種以上含有してもよい。

【 0 1 2 1 】

本発明に用いられる熱酸発生剤の含有量は、溶剤を除く樹脂組成物全量に対して、0 . 0 1 重量 % 以上が好ましく、0 . 1 重量 % 以上がより好ましい。0 . 0 1 重量 % 以上含有することで、架橋反応および樹脂の未閉環構造の環化が促進されるため、硬化膜の機械特性および耐薬品性をより向上させることができる。また、有機 E L 表示装置の長期信頼性の観点から、5 重量 % 以下が好ましく、3 重量 % 以下がより好ましく、2 重量 % 以下がより好ましい。

【 0 1 2 2 】

本発明の有機 E L 表示装置の製造方法は、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) o - キノンジアジド化合物、(C) 有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物を用いて第一電極上に形成された絶縁層の硬化膜を得る工程を含むことを特徴とする、有機 E L 表示装置の製造方法である。また、本発明の有機 E L 表示装置の製造方法は、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) o - キノンジアジド化合物、(C) 有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物を用いて駆動回路上に形成された平坦化層の硬化膜を得る工程を含むことが好ましい。

【 0 1 2 3 】

次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いた硬化膜の製造方法について詳しく説明する。本発明のポジ型感光性樹脂組成物をスピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などで塗布し、ポジ型感光性樹脂組成物の塗布膜を得る。塗布に先立ち、ポジ型感光性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。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剤に 0 . 5 ~ 2 0 重量 % 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、スリットダイコート、バーコート、ディップコート、スプレーコート、蒸気処理などの方法が挙げられる。塗布後、必要に応じて減圧乾燥処理を施し、その後、ホットプレート、オーブン、赤外線などを用いて、5 0 ~ 1 8 0 の範囲で 1 分間 ~ 数時間の熱処理を施すことで感光性樹脂膜を得る。

【 0 1 2 4 】

次に、得られた感光性樹脂膜からパターンを形成する方法について説明する。感光性樹脂膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射する。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線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。

【0125】

露光後、現像液を用いて露光部を除去する。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。また場合によっては、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剤、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単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像方式としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

10

【0126】

次に、現像によって形成したパターンを蒸留水にてリンス処理をすることが好ましい。ここでもエタノール、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をしてもよい。

20

【0127】

次に加熱処理を行う。加熱処理により残留溶剤や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向上させることができる。特に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物が、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体の中から選ばれるアルカリ可溶性樹脂、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できるため、耐熱性および耐薬品性を向上させることができ、また、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基、またはオキタニル基を少なくとも2つ有する化合物を含む場合は、加熱処理により熱架橋反応を進行させることができ、耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分間~5時間実施する。一例としては、150、250で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より300まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。本発明においての加熱処理条件としては150から400が好ましく、200以上350以下がより好ましい。

30

【実施例】

【0128】

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、実施例中のポジ型感光性樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

40

【0129】

(1) 感度評価現像膜の作製

塗布現像装置Mark-7(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ワニスのスピンコート法で塗布を行い、120で3分間ホットプレートにてベークをして膜厚3.0μmのプリベーク膜を作製した。その後、露光機i線ステッパ-NSR-2005i9C(ニコン社製)を用い、10μmのコンタクトホールのパターンを有するマスクを介して、100~1200mJ/cm²の露光量にて50mJ/cm²ステップで露光した。露光後、前記Mark-7の現像装置を用いて、2.38重量%の

50

テトラメチルアンモニウム水溶液（以下 T M A H、多摩化学工業（株）製）を用いて現像時の膜減りが $0.5 \mu\text{m}$ になる時間で現像した後、蒸留水でリンス後、振り切り乾燥し、パターンを得た。

【0130】

膜厚の測定方法

大日本スクリーン製造（株）製ラムダエース S T M - 6 0 2 を使用し、屈折率 1.63 として測定した。

【0131】

感度の算出

前記の方法で得た現像膜のパターンを F D P 顕微鏡 M X 6 1（オリンパス（株）社製）を用いて倍率 20 倍で観察し、コンタクトホルの開口径が $10 \mu\text{m}$ に達した最低必要露光量を求め、これを感度とした。

10

【0132】

（2）絶縁層の電子線マイクロアナライザ測定

有機 E L 表示装置の作製方法

図 2 に使用した基板の概略図を示す。まず、 $38 \times 46 \text{ mm}$ の無アルカリガラス基板 10 に、表 1 の参考例の内、各実施例に即したワニスをスピンコート法により塗布し、 120 のホットプレート上で 2 分間プリベークした。この膜にフォトリソを介して UV 露光した後、 2.38% T M A H 水溶液で現像し、露光部分のみを溶解させた後、純水でリンスした。得られたポリイミド前駆体パターンを、窒素雰囲気下 250 のオープン中で 60 分間キュアした。このようにして、基板有効エリアに限定して平坦化層 11 を形成した。平坦化層の厚さは約 $2.0 \mu\text{m}$ であった。次に、スパッタ法により A P C 合金膜 100 nm を基板全面に形成し、反射電極 12 としてエッチングした。その後、スパッタ法により I T O 透明導電膜 10 nm を基板全面に形成し、第一電極 13 としてエッチングした。また、同時に第二電極を取り出すため補助電極 14 も同時に形成した。得られた基板を“セミコクリーン 56”（商品名、フルウチ化学（株）製）で 10 分間超音波洗浄してから、超純水で洗浄した。次にこの基板全面に、表 1 の参考例の内、各実施例に即したワニスをスピンコート法により塗布し、 120 のホットプレート上で 2 分間プリベークした。この膜にフォトリソを介して UV 露光した後、 2.38% T M A H 水溶液で現像し、露光部分のみを溶解させた後、純水でリンスした。得られたポリイミド前駆体パターンを、窒素雰囲気下 250 のオープン中で 60 分間キュアした。このようにして、幅 $70 \mu\text{m}$ 、長さ $260 \mu\text{m}$ の開口部が幅方向にピッチ $155 \mu\text{m}$ 、長さ方向にピッチ $465 \mu\text{m}$ で配置され、それぞれの開口部が第一電極を露出せしめる形状の感光性ポリイミドからなる絶縁層 15 を、基板有効エリアに限定して形成した。なお、この開口部が最終的に発光画素となる。また、基板有効エリアは 16 mm 四方、絶縁層の厚さは約 $2.0 \mu\text{m}$ であった。

20

30

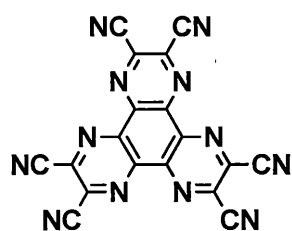
【0133】

次に、平坦化層、反射電極、第一電極、絶縁層を形成した基板を用いて有機 E L 表示装置の作製を行った。前処理として窒素プラズマ処理をおこなった後、真空蒸着法により発光層を含む有機 E L 層 16 を形成した。なお、蒸着時の真空度は $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下であり、蒸着中は蒸着源に対して基板を回転させた。まず、正孔注入層として化合物（H T - 1）を 10 nm 、正孔輸送層として化合物（H T - 2）を 50 nm 蒸着した。次に発光層に、ホスト材料としての化合物（G H - 1）とドープ材料としての化合物（G D - 1）を、ドープ濃度が 10% になるようにして 40 nm の厚さに蒸着した。次に、電子輸送材料として化合物（E T - 1）と L i Q を体積比 $1:1$ で 40 nm の厚さに積層した。有機 E L 層で用いた化合物の構造を以下に示す。

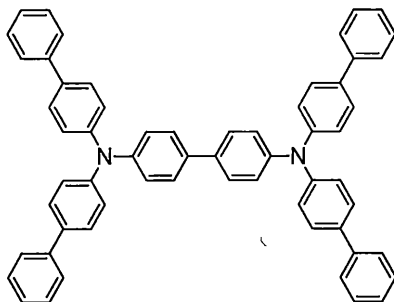
40

【0134】

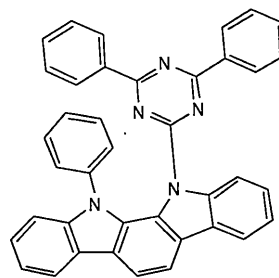
【化 8】



HT-1

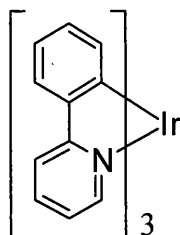


HT-2

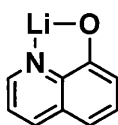


GH-1

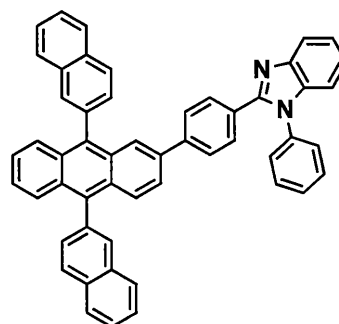
10



GD-1



LiQ



ET-1

20

【 0 1 3 5 】

次に、LiQを2nm蒸着した後、MgAgを体積比10:1で10nm蒸着して第二電極17とした。最後に、低湿窒素雰囲気下でキャップ状ガラス板をエポキシ樹脂系接着剤を用いて接着することで封止をし、1枚の基板の上に5mm四方の発光装置を4つ作製した。なお、ここで言う膜厚は水晶発振式膜厚モニター表示値である。

【 0 1 3 6 】

電子線マイクロアナライザ測定

30

上記で作製した有機EL表示装置のキャップ状ガラス板を取り除き、斜め研磨およびイオンミリングにより、絶縁層部分を露出させた。カーボン蒸着の上、電子線マイクロアナライザEMP-A-1610((株)島津製作所製)で硬化膜を元素分析した。測定条件は、加速電圧:15kV、ビームサイズ:10μm、照射電流:10nA、計測時間:10秒、CはLS12L分光結晶を用いて44.70オングストロームのKαピーク強度、SはPET分光結晶を用いて5.37オングストロームのKαピーク強度を測定した。標準試料としてC、BaSO₄を用い、ZAF補正(Z:原子番号補正、A:吸収補正、F:蛍光励起補正)を施した。各サンプルにつき3回測定し、その平均値で硫黄と炭素のモル比S/Cを算出した。

【 0 1 3 7 】

40

(3) 平坦化層の電子線マイクロアナライザ測定

(2)と同様の方法で作製した有機EL表示装置のキャップ状ガラス板を取り除き、斜め研磨およびイオンミリングにより、平坦化層部分を露出させた。次に(2)と同様の方法で電子線マイクロアナライザを測定、硫黄と炭素のモル比S/Cを算出した。

【 0 1 3 8 】

(4) 絶縁層のアウトガス測定

(2)と同様の方法で作製した有機EL表示装置のキャップ状ガラス板、第二電極、有機薄膜層を除いて絶縁層を露出させた。この絶縁層10mgをバージ・アンド・トラップ法にて吸着捕捉した。具体的には、採取した硬化膜をバージガスとしてヘリウムを用いて180℃で30分間加熱し、脱離した成分を吸着剤(Carbotrap400)に捕集

50

した。

【0139】

捕集した成分を280 で5分間熱脱離させ、次いで、GC-MS装置6890/5973N(Agilent社製)を用い、カラム温度:40~300、キャリアガス:ヘリウム(1.5mL/min)、スキャン範囲:m/Z=29~600の条件で、GC-MS分析を実施した。n-ヘキサデカンを標準物質として上記と同一条件でGC-MS分析して検量線を作成することで、n-ヘキサデカン換算でガス発生量を算出した。

【0140】

得られた硬化膜のうち10mgをパージ・アンド・トラップ法にて吸着捕捉した。具体的には、採取した硬化膜をパージガスとしてヘリウムを用いて180 で30分間加熱し、脱離した成分を吸着剤(Carbotrap400)に捕集した。

10

【0141】

捕集した成分を280 で5分間熱脱離させ、次いで、GC-MS装置6890/5973N(Agilent社製)を用い、カラム温度:40~300、キャリアガス:ヘリウム(1.5mL/min)、スキャン範囲:m/Z29~600の条件で、GC-MS分析を実施した。n-ヘキサデカンを標準物質として上記と同一条件でGC-MS分析して検量線を作成することで、n-ヘキサデカン換算でガス発生量を算出した。

【0142】

(5) 平坦化層のアウトガス測定

(2)と同様の方法で作製した有機EL表示装置のキャップ状ガラス板、第二電極、有機薄膜層、絶縁層、第一電極を除いて平坦化層を露出させた。この平坦化層10mgを(4)と同様の方法でアウトガス測定をした。

20

【0143】

(6) 絶縁層の熱重量減少温度測定

(2)と同様の方法で作製した有機EL表示装置のキャップ状ガラス板、第二電極、有機薄膜層を除いて絶縁層を露出させた。この絶縁層10mgを熱重量分析装置TGA-50(島津製作所(株)製)を用い、窒素雰囲気下、150 で30分予備乾燥した後、昇温速度10 /分での昇温過程で、重量が初期重量に対して5%減少した時の温度を測定した。

【0144】

(7) 平坦化層の熱重量減少温度測定

(2)と同様の方法で作製した有機EL表示装置のキャップ状ガラス板、第二電極、有機薄膜層、絶縁層、第一電極を除いて平坦化層を露出させた。この平坦化層10mgを(6)と同様の方法で熱重量減少温度測定を行い、重量が初期重量に対して5%減少した時の温度を測定した。

30

【0145】

(8) 有機EL表示装置の長期信頼性試験

(2)の方法で作製した有機EL表示装置を、発光面を上にして80 に加熱したホットプレートに乗せ、波長365nm、照度0.6mW/cm²のUV光を照射した。250時間、500時間、1000時間経過後に10mA/cm²で直流駆動にて発光させ、発光画素における発光面積を測定した。

40

【0146】

合成例1 ヒドロキシシル基含有ジアミン化合物の合成

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)18.3g(0.05モル)をアセトン100mL、プロピレンオキシド17.4g(0.3モル)に溶解させ、-15 に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド20.4g(0.11モル)をアセトン100mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15 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 で真空乾燥した。

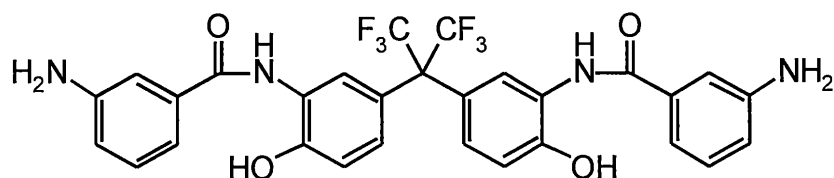
【0147】

50

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 % 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なった。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を得た。

【0148】

【化9】



10

【0149】

合成例 2 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 ODP A と呼ぶ) 31.0 g (0.10 モル) を NMP 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 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 1.24 g (0.005 モル) を NMP 50 g とともに加えて、20 で 1 時間反応させ、次いで 50 で 2 時間反応させた。次に末端封止剤として 4 - アミノフェノール 4.36 g (0.04 モル) を NMP 5 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メチルアセタール 28.6 g (0.24 モル) を NMP 50 g で希釈した溶液を 10 分かけて滴下した。滴下後、50 で 3 時間撹拌した。撹拌終了後、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、目的の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。

20

【0150】

合成例 3 アルカリ可溶性樹脂 (A - 2) の合成

乾燥窒素気流下、BAHF 29.3 g (0.08 モル)、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 1.24 g (0.005 モル)、末端封止剤として、3 - アミノフェノール 3.27 g (0.03 モル) を N - メチル - 2 - ピロリドン (NMP) 150 g に溶解した。ここに ODP A 31.0 g (0.1 モル) を NMP 50 g とともに加えて、20 で 1 時間撹拌し、次いで 50 で 4 時間撹拌した。その後、キシレンを 15 g 添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、150 で 5 時間撹拌した。撹拌終了後、溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、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 (A - 2) を得た。

30

【0151】

合成例 4 アルカリ可溶性樹脂 (A - 3) の合成

乾燥窒素気流下、BAHF 18.3 g (0.05 モル) を NMP 50 g、グリシジルメチルエーテル 26.4 g (0.3 モル) に溶解させ、溶液の温度を -15 まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド (日本農薬 (株) 製) 7.4 g (0.025 モル)、イソフタル酸クロリド (東京化成 (株) 製) 5.1 g (0.025 モル) を γ - ブチロラクトン (GBL) 25 g に溶解させた溶液を内部の温度が 0 を越えないように滴下した。滴下終了後、-15 で 6 時間撹拌を続けた。反応終了後、メタノールを 10 重量 % 含んだ水 3 L に溶液を投入して白色の沈殿を集めた。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、目的のアルカリ可溶性樹脂であるポリベンゾオキサゾール前駆体 (A - 3) を得た。

40

【0152】

合成例 5 アルカリ可溶性樹脂溶液 (A - 4) の合成

50

500 ml のフラスコに 2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を 5 g、t-ドデカンチオールを 5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、PGMEA と略する)を 150 g 入れた。その後、メタクリル酸を 30 g、ベンジルメタクリレートを 35 g、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレートを 35 g 加え、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70 で 5 時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジルを 15 g、ジメチルベンジルアミンを 1 g、p-メトキシフェノールを 0.2 g 添加し、90 で 4 時間加熱攪拌し、アクリル樹脂溶液(A-4)を得た。得られたアクリル樹脂溶液(A-4)の固形分濃度は 43 重量%であった。

【0153】

10

合成例 6 アルカリ可溶性樹脂(A-5)の合成

酸二無水物として ODP A を 15.5 g (0.05 モル)、3,3',4,4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 17.9 g (0.05 モル)を加えた以外は合成例 3 と同様にして、骨格中に硫黄原子を含むアルカリ可溶性樹脂であるポリイミド(A-5)を得た。

【0154】

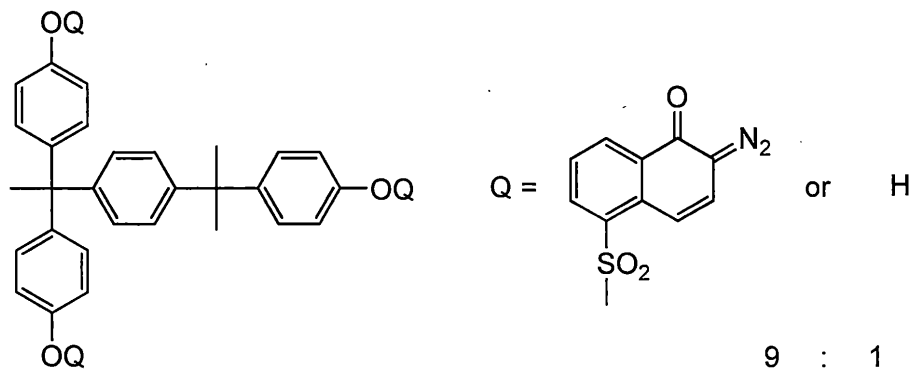
合成例 7 キノンジアジド化合物(B-1)の合成

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 36.27 g (0.135 モル)を 1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 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(B-1)を得た。

20

【0155】

【化10】



30

【0156】

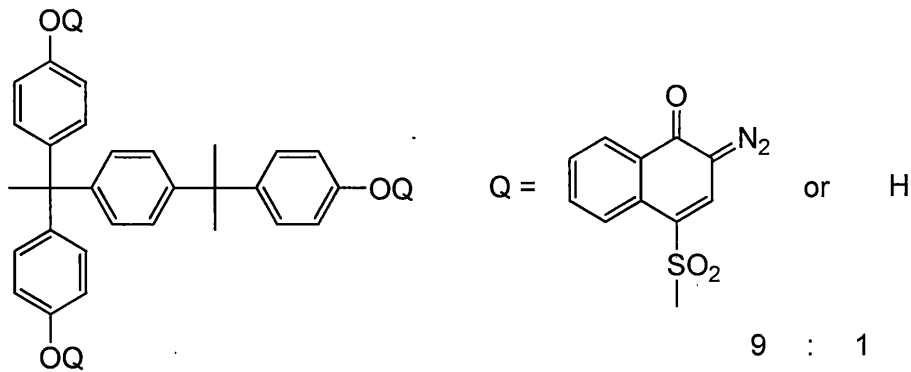
合成例 8 キノンジアジド化合物(B-2)の合成

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 4-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド 36.27 g (0.135 モル)を 1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 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(B-2)を得た。

40

【0157】

【化 1 1】



10

【0 1 5 8】

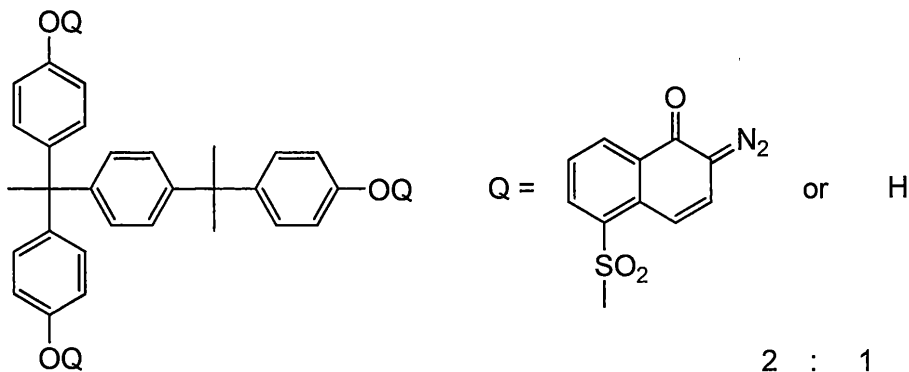
合成例 9 キノンジアジド化合物 (B - 3) の合成

乾燥窒素気流下、T r i 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ニル酸クロリド 36.27 g (0.10 モル) を 1, 4 - ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1, 4 - ジオキサン 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 時間撹拌した。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 (B - 3) を得た。

20

【0 1 5 9】

【化 1 2】



30

【0 1 6 0】

参考例 1

前記合成例 2 で得られたアルカリ可溶性樹脂 (A - 1) 10.0 g、(B - 1) 1.2 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル (以下 P G M E と呼ぶ) 32.0 g と γ - ブチロラクトン (以下 G B L と呼ぶ) 8.0 g に溶解した後、0.2 μm のポリテトラフルオロエチレン製のフィルター (住友電気工業 (株) 製) で濾過してポジ型感光性樹脂組成物 (ワニス) A を得た。

【0 1 6 1】

参考例 2 ~ 3 1

参考例 1 と同様の方法で、化合物の種類と量は表 1、2 記載の通りでワニス B ~ X、およびワニス a ~ h を得た。なお、表 1 で示した化合物の名称と構造を示す。

【0 1 6 2】

D - 1 : H M O M - T P H A P (商品名、本州化学工業 (株) 製)

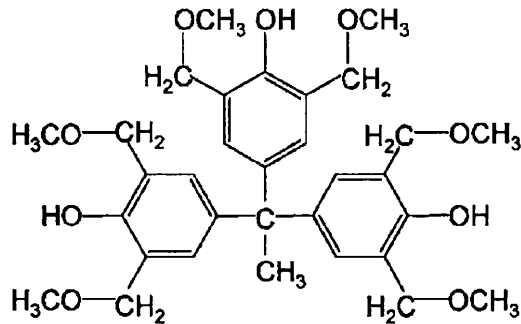
D - 2 : N C 6 0 0 0 (商品名、日本化薬 (株) 製)

E - 1 : P A G - 1 0 3 (商品名、チバスペシャルティケミカルズ (株) 製)

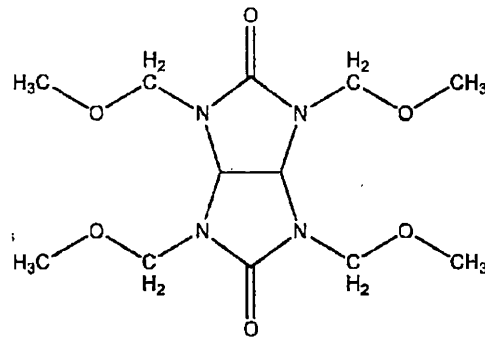
【0 1 6 3】

40

【化 1 3】

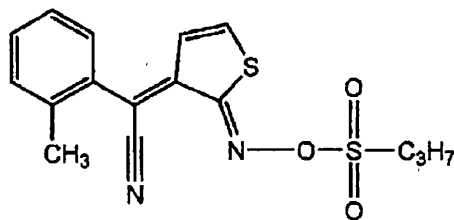


D-1



D-2

10



E-1

20

【 0 1 6 4 】

実施例 1 ~ 2 4、比較例 1 ~ 8

平坦化層にワニス a、絶縁層に表 1 記載のワニスを用い、前記方法で有機 E L 表示装置を作製した。この有機 E L 表示装置を用いて前記方法で絶縁層の電子線マイクロアナライザ測定、絶縁層のアウトガス測定、絶縁層の熱重量減少温度測定、および有機 E L 表示装置の長期信頼性試験を実施した。評価結果を表 3、4 に示す。

【 0 1 6 5 】

実施例 2 5 ~ 3 3

平坦化層、絶縁層にそれぞれ表 1 記載のワニスを用い、前記方法で有機 E L 表示装置を作製した。この有機 E L 表示装置を用いて前記方法で絶縁層および平坦化層の電子線マイクロアナライザ測定、絶縁層および平坦化層のアウトガス測定、絶縁層および平坦化層の熱重量減少温度測定、および有機 E L 表示装置の長期信頼性試験を実施した。評価結果を表 5 に示す。

30

【 0 1 6 6 】

有機 E L 表示装置の長期信頼性試験結果

絶縁層が、(A) アルカリ可溶性樹脂、(B) o - キノンジアジド化合物、(C) 有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜であって、電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比 S / C が 0 . 0 0 3 以上 0 . 0 0 8 以下の条件を満たす有機 E L 表示装置である実施例 1 ~ 2 4 は、上記条件を満たさない比較例 1 ~ 8 に比べて長期信頼性が極めて良好な結果となった。なお、比較例 3 は 1 2 0 0 m J / c m² の露光量でも露光部に溶け残りがあり、所望のパターンを得ることができなかったため、長期信頼性試験を実施できなかった。比較例 3 は絶縁層のパターン加工をせずに有機 E L 表示装置を作製し、上記方法で電子線マイクロアナライザ測定、アウトガス測定、熱重量減少温度測定を行った。

40

【 0 1 6 7 】

さらに絶縁層に加えて平坦化層も (A) アルカリ可溶性樹脂、(B) o - キノンジアジド化合物、(C) 有機溶剤を含むポジ型感光性樹脂組成物より得られる硬化膜であって、電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比 S / C が 0 . 0 0 3 以上 0 . 0 0 8 以下である有機 E L 表示装置である実施例 2 5 ~ 2 7、2 9、3 1、3

50

3 は、長期信頼性がさらに良好な結果となった。

【 0 1 6 8 】

【 表 1 】

【 表 1 】

	感光性 樹脂組成物	(A)アルカリ 可溶性樹脂	(B)ローキノン ジアジド化合物	(C)溶剤	(D)熱架橋剤	(E)熱酸発生剤
参考例1	A	A-1 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例2	B	A-1 10.0g	B-1 1.0g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例3	C	A-1 10.0g	B-1 0.8g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例4	D	A-1 10.0g	B-1 0.6g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例5	E	A-1 10.0g	B-1 0.4g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例6	F	A-1 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 25.0g/15.0g		
参考例7	G	A-1 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 36.0g/4.0g		
参考例8	H	A-1 10.0g	B-1 1.2g	PGME/PGMEA 32.0g/8.0g		
参考例9	I	A-1 10.0g	B-1 1.2g	GBL 40.0g		E-1 0.2g
参考例10	J	A-1 10.0g	B-1 1.0g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例11	K	A-1 10.0g	B-2 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例12	L	A-1 10.0g	B-2 1.0g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例13	M	A-1 10.0g	B-3 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例14	N	A-1 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	D-1 1.5g	
参考例15	O	A-1 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	D-2 1.5g	
参考例16	P	A-2 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		

【 0 1 6 9 】

10

20

30

40

【表 2】

	感光性 樹脂組成物	(A)アルカリ 可溶性樹脂	(B)オーキノン ジアジド化合物	(C)溶剤	(D)熱架橋剤	(E)熱酸発生剤
参考例17	Q	A-2 10.0g	B-1 0.8g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例18	R	A-2 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	D-1 1.5g	
参考例19	S	A-3 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例20	T	A-3 10.0g	B-1 0.8g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例21	U	A-3 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	D-1 1.5g	
参考例22	V	A-4 23.3g	B-1 1.2g	PGMEA/GBL 18.7g/8.0g		
参考例23	W	A-4 23.3g	B-1 0.8g	PGMEA/GBL 18.7g/8.0g		
参考例24	X	A-4 23.3g	B-1 1.2g	PGMEA/GBL 18.7g/8.0g	D-1 1.5g	
参考例25	a	A-1 10.0g	B-1 1.5g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例26	b	A-1 10.0g	B-1 2.0g	PGME/GBL 32.0g/8.0g	D-1 1.5g	
参考例27	c	A-1 10.0g	B-1 0.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例28	d	A-1 10.0g	B-1 1.0g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		E-1 0.6g
参考例29	e	A-2 10.0g	B-1 1.5g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例30	f	A-3 10.0g	B-1 1.5g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例31	g	A-4 10.0g	B-1 1.5g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		
参考例32	h	A-5 10.0g	B-1 1.2g	PGME/GBL 32.0g/8.0g		

【 0 1 7 0 】

【表 3】

【表3】

	感光性 樹脂組成物		感光特性	絶縁層の硬化膜特性				有機EL装置長期信頼性 画素発光面積[%]		
	平坦化層	絶縁層		S/C比	5%重量 減少温度	アウトガス成分	アウトガス量 合計	250hr	500hr	1000hr
実施例1	a	A	150mJ/cm ²	0.008	330°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	95	80
実施例2	a	B	200mJ/cm ²	0.006	333°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	85
実施例3	a	C	250mJ/cm ²	0.005	338°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	95
実施例4	a	D	400mJ/cm ²	0.004	345°C	PGME = 1ppm GBL = 5ppm	6ppm	100	100	100
実施例5	a	E	700mJ/cm ²	0.003	346°C	PGME = 1ppm GBL = 5ppm	6ppm	100	100	100
実施例6	a	F	150mJ/cm ²	0.008	330°C	PGME = 1ppm GBL = 9ppm	10ppm	100	90	75
実施例7	a	G	150mJ/cm ²	0.008	330°C	PGME = 1ppm GBL = 3ppm	4ppm	100	100	85
実施例8	a	H	150mJ/cm ²	0.008	330°C	PGME = 1ppm PGMEA = 1ppm	2ppm	100	100	90
実施例9	a	I	250mJ/cm ²	0.008	328°C	GBL = 23ppm	23ppm	100	85	55
実施例10	a	J	200mJ/cm ²	0.008	340°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	95	80
実施例11	a	K	120mJ/cm ²	0.005	328°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	95
実施例12	a	L	180mJ/cm ²	0.004	326°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	100
実施例13	a	M	200mJ/cm ²	0.006	333°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	95
実施例14	a	N	150mJ/cm ²	0.006	373°C	PGME = 1ppm GBL = 4ppm	5ppm	100	100	90
実施例15	a	O	200mJ/cm ²	0.006	366°C	PGME = 1ppm GBL = 4ppm	5ppm	100	100	90
実施例16	a	P	250mJ/cm ²	0.008	340°C	PGME = 1ppm GBL = 5ppm	6ppm	100	95	80

【0171】

10

20

30

40

50

【表 4】

【表4】	感光性 樹脂組成物		感光特性	絶縁層の硬化膜特性					有機EL装置長期信頼性 画素発光面積「%」		
	平坦化層	絶縁層		S/C比	5%重量 減少温度	アウトガス成分	アウトガス量 合計		250hr	500hr	1000hr
実施例17	a	P	450mJ/cm ²	0.005	342°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm		100	100	95
実施例18	a	Q	300mJ/cm ²	0.006	375°C	PGME = 1ppm GBL = 4ppm	5ppm		100	100	90
実施例19	a	R	200mJ/cm ²	0.008	321°C	PGME = 1ppm GBL = 7ppm	8ppm		100	95	80
実施例20	a	S	300mJ/cm ²	0.005	322°C	PGME = 1ppm GBL = 7ppm	8ppm		100	100	95
実施例21	a	T	200mJ/cm ²	0.006	360°C	PGME = 1ppm GBL = 5ppm	6ppm		100	100	90
実施例22	a	U	600mJ/cm ²	0.008	310°C	PGMEA = 2ppm GBL = 7ppm	9ppm		100	85	75
実施例23	a	V	900mJ/cm ²	0.005	312°C	PGMEA = 2ppm GBL = 7ppm	9ppm		100	90	80
実施例24	a	W	700mJ/cm ²	0.006	330°C	PGMEA = 2ppm GBL = 7ppm	9ppm		100	90	80
比較例1	a	a	150mJ/cm ²	0.010	325°C	PGME = 1ppm GBL = 7ppm	8ppm		100	75	20
比較例2	a	b	150mJ/cm ²	0.012	365°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm		80	60	0
比較例3	a	c	加工不可	0.001	336°C	PGME = 1ppm GBL = 5ppm	6ppm	評価不可			
比較例4	a	d	150mJ/cm ²	0.012	365°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm		80	60	0
比較例5	a	e	150mJ/cm ²	0.009	343°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm		100	75	30
比較例6	a	f	250mJ/cm ²	0.009	320°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm		100	75	20
比較例7	a	g	500mJ/cm ²	0.010	308°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm		100	65	0
比較例8	a	h	400mJ/cm ²	0.014	325°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm		100	80	40

【表 5】

【表5】	感光性 樹脂組成物		絶縁層の硬化膜特性				平坦化層の硬化膜特性				有機EL装置長期信頼性 画素発光面積「%」		
	平坦化層	絶縁層	S/C 比	5%重量 減少温度	アウトガス 成分	アウトガス量 合計	S/C 比	5%重量 減少温度	アウトガス 成分	アウトガス量 合計	250hr	500hr	1000hr
実施例1	a	A	0.008	330°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	0.010	328°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	95	80
実施例25	A	A					0.008	330°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	90
実施例26	B	A					0.006	336°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	95
実施例27	C	A					0.005	340°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	100
実施例28	e	A					0.009	346°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	95	80
実施例29	P	A					0.005	342°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	100	90
実施例30	f	A					0.009	320°C	PGME = 1ppm GBL = 6ppm	7ppm	100	95	80
実施例31	S	A					0.005	322°C	PGME = 1ppm GBL = 7ppm	8ppm	100	100	90
実施例32	g	A	0.005	308°C	PGMEA = 1ppm	7ppm	0.010	308°C	PGMEA = 1ppm	7ppm	100	85	75
実施例33	U	A					0.005	312°C		8ppm	100	95	85

10

20

30

40

【符号の説明】

50

1 : T F T (薄膜トランジスタ)

3 : T F T 絕緣層

5 : I T O (透明電極)

7 : コンタクトホール

8 : 絕緣層

10 : ガラス基板

1 1 : 平坦化層

1 2 : 反射電極

1 3 : 第一電極

1 4 : 補助電極

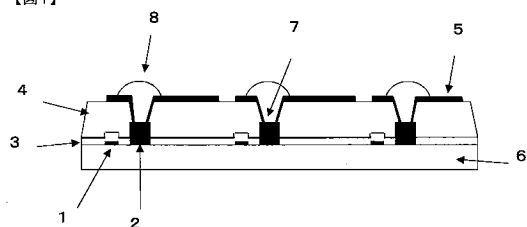
1 5 : 絶縁層

16 : 有機 EL 層

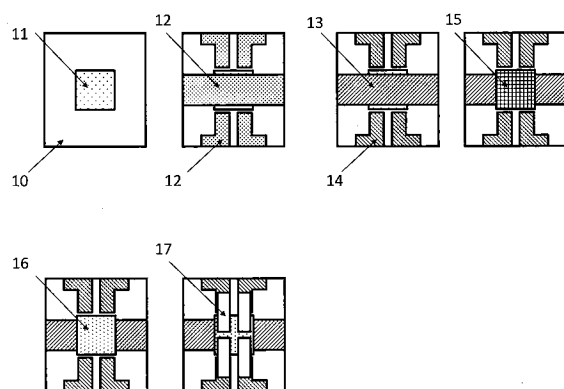
1 7 : 第二電極

10

【図1】



【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/22(2006.01)i, C08K5/22(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/22, C08K5/22, C08L101/00, H01L51/50, H05B33/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2007-183388 (Toray Industries, Inc.), 19 July 2007 (19.07.2007), paragraphs [0001] to [0009], [0049] to [0071], [0126], [0137] to [0214] (Family: none)	1-8
Y A	JP 2009-235311 A (Toray Industries, Inc.), 15 October 2009 (15.10.2009), paragraph [0048] (Family: none)	3, 7 1-2, 4-6, 8
A	JP 2010-85673 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 November 2015 (09.11.15)Date of mailing of the international search report
24 November 2015 (24.11.15)Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/075993

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-139860 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text (Family: none)	1-8
A	WO 2009/087964 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), entire text & JP 4245074 B & US 2010/0196808 A1 & EP 2131238 A1 & CN 101681100 A & KR 10-2009-0088862 A & TW 200947124 A	1-8
A	JP 2014-170080 A (JSR Corp.), 18 September 2014 (18.09.2014), entire text (Family: none)	1-8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 5 9 9 3	
A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/22 (2006.01)i, C08K5/22 (2006.01)i, C08L101/00 (2006.01)i, H01L51/50 (2006.01)i, H05B33/12 (2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H05B33/22, C08K5/22, C08L101/00, H01L51/50, H05B33/12			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2007-183388（東レ株式会社）2007.07.19, 段落 [0001] - [0009], [0049] - [0071], [0126], [0137] - [0214] （ファミリーなし）	1-8	
Y A	JP 2009-235311 A（東レ株式会社）2009.10.15, 段落 [0048] （ファミリーなし）	3, 7 1-2, 4-6, 8	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 09.11.2015		国際調査報告の発送日 24.11.2015	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 素川 慎司 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 7 5 9 9 3
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-85673 A (日産化学工業株式会社) 2010.04.15, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2010-139860 A (日産化学工業株式会社) 2010.06.24, 全文 (ファミリーなし)	1-8
A	WO 2009/087964 A1 (住友ベークライト株式会社) 2009.07.16, 全文 & JP 4245074 B & US 2010/0196808 A1 & EP 2131238 A1 & CN 101681100 A & KR 10-2009-0088862 A & TW 200947124 A	1-8
A	JP 2014-170080 A (J S R株式会社) 2014.09.18, 全文 (ファミリーなし)	1-8

 フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

F ターム(参考) 2H125 AE04P AE05P AF05P AF52P AM22P AM23P AM32P AM73P AM75P AM77P
 AN38P AN39P AN54P BA01P BA22P BA24P CA24 CB06 CC03 CC21
 CD01P CD31
 2H225 AE04P AE05P AF05P AF82P AM22P AM23P AM32P AM73P AM75P AM77P
 AN38P AN39P AN54P BA01P BA22P BA24P CA24 CB06 CC03 CC21
 3K107 AA01 BB01 CC21 CC23 CC28 DD22 DD89 DD97 FF05 FF14

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。

专利名称(译)	有机EL表示装置		
公开(公告)号	JPWO2016047483A1	公开(公告)日	2017-07-06
申请号	JP2015546752	申请日	2015-09-14
[标]申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
申请(专利权)人(译)	东丽株式会社		
[标]发明人	亀本 聡 新井 猛 三好 一登		
发明人	亀本 聡 新井 猛 三好 一登		
IPC分类号	H05B33/22 H01L51/50 H05B33/12 H05B33/28 G03F7/023		
CPC分类号	C08K5/22 C08L101/00 G03F7/0233 H01L27/3246 H05B33/22 C08G73/10 C08G73/22 C08K5/28 C08L79/04 C08L79/08 C08L2201/02 H01L27/3258 G03F7/039 H01L27/3262 H01L27/3276 H01L2227/323		
FI分类号	H05B33/22.Z H05B33/14.A H05B33/12.B H05B33/28 G03F7/023		
F-TERM分类号	2H125/AE04P 2H125/AE05P 2H125/AF05P 2H125/AF52P 2H125/AM22P 2H125/AM23P 2H125/AM32P 2H125/AM73P 2H125/AM75P 2H125/AM77P 2H125/AN38P 2H125/AN39P 2H125/AN54P 2H125/BA01P 2H125/BA22P 2H125/BA24P 2H125/CA24 2H125/CB06 2H125/CC03 2H125/CC21 2H125/CD01P 2H125/CD31 2H225/AE04P 2H225/AE05P 2H225/AF05P 2H225/AF82P 2H225/AM22P 2H225/AM23P 2H225/AM32P 2H225/AM73P 2H225/AM75P 2H225/AM77P 2H225/AN38P 2H225/AN39P 2H225/AN54P 2H225/BA01P 2H225/BA22P 2H225/BA24P 2H225/CA24 2H225/CB06 2H225/CC03 2H225/CC21 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC21 3K107/CC23 3K107/CC28 3K107/DD22 3K107/DD89 3K107/DD97 3K107/FF05 3K107/FF14		
优先权	2014196331 2014-09-26 JP		
其他公开文献	JP6693128B2 JPWO2016047483A5		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种有机EL显示装置，其在不降低发光亮度和像素收缩的情况下具有优异的长期可靠性。本发明涉及一种正性光敏树脂组合物，其包含在有机EL显示装置中的第一电极上形成的碱溶性树脂（A），邻醌二叠氮化合物（B）和有机溶剂（C）。测量由制品得到的固化膜，固化膜的横截面其中，当所述为0.003以上0.008以下，有机EL显示装置的摩尔比S / C获得的。

