

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月21日 (21.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/042474 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/038, 7/027, 7/004 (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014019
- (22) 国際出願日: 2003年10月31日 (31.10.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (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2002-322215 2002年11月6日 (06.11.2002) JP (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高橋 秀幸 (TAKA-HASHI, Hideyuki) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 石関 健二 (ISHIZEKI, Kenji) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: NEGATIVE TYPE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ネガ型感光性樹脂組成物

(57) Abstract: A negative type photosensitive resin composition characterized by comprising an alkali-soluble photosensitive resin (A) having acid groups and having three or more ethylenic double bonds per molecule, an ink repellent (B) comprising a polymer having monomer units (b1) having C₂₀ or lower alkyl in which at least one of the hydrogen atoms has been replaced with a fluorine atom (provided that the alkyl optionally contains ether oxygen) and monomer units (b2) having an ethylenic double bond, and a photopolymerization initiator (C), wherein the ink repellent (B) has a fluorine content of 5 to 25 wt.% and the proportion of the ink repellent (B) is 0.01 to 20 wt.% based on the whole solid components of the negative type photosensitive resin composition. The negative type photosensitive resin composition is excellent in adhesion to substrates, ink repellency, and persistence of the repellency and in alkali solubility and developability.

(57) 要約: 酸性基および分子内に3個以上のエチレン性二重結合を有するアルカリ可溶の感光性樹脂(A)と、水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された炭素数20以下のアルキル基(ただし、前記アルキル基はエーテル性の酸素を有するものを含む。)を有する重合単位(b1)、およびエチレン性二重結合を有する重合単位(b2)を有する重合体からなる撥インク剤(B)と、光重合開始剤(C)とを含有し、撥インク剤(B)におけるフッ素含有量は、5~25質量%であり、撥インク剤(B)のネガ型感光性樹脂組成物の全固形分における割合は、0.01~20質量%であることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、基材密着性、撥インク性およびその持続性に優れ、さらにはアルカリ溶解性、現像性に優れている。

WO 2004/042474 A1

明細書

ネガ型感光性樹脂組成物

＜技術分野＞

本発明は、ネガ型感光性樹脂組成物に関する。

＜背景技術＞

従来より、半導体集積回路（ＩＣ）、液晶ディスプレイ（ＬＣＤ）用薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）回路等の回路製造用のマスクを作成するために感光性樹脂組成物が用いられており、より微細なパターン構造を形成することのできる感光性樹脂組成物が要求されている。

一方、感光性樹脂組成物は、ＬＣＤ、有機ＥＬディスプレイ等のＩＴＯ電極形成用のためのレジスト材料や層間絶縁膜、回路保護膜、カラーフィルタ用隔壁材、有機ＥＬディスプレイ用隔壁材等の永久膜形成材料としても注目されている。例えば、液晶カラーフィルタの製造においては、微小画素内にインクを噴射塗布するインクジェット法が提案されており、感光性樹脂組成物を画素パターンの隔壁として形成することが行なわれている。

この場合、隔壁となる感光性樹脂組成物は永久膜形成材料として用いられるため、基材との密着性が要求される。また、隣り合う画素領域間におけるインクの混色等が起こるのを防止するために、水やキシレン等のインク溶剤に対する撥溶剤性である、いわゆる撥インク性が要求されている。

このような、撥インク性を有する感光性樹脂組成物として、例えば、ヘキサフルオロプロピレン、不飽和カルボン酸および／または不飽和カルボン酸無水物およびこれらの成分と共重合可能な不飽和化合物との含フッ素

共重合体、放射線の照射を受けて酸を発生する酸発生化合物、架橋性化合物、前記含フッ素共重合体以外の含フッ素有機化合物、並びに有機溶媒からなる、カラーフィルタ隔壁形成用感放射線性樹脂組成物が開示されており、前記含フッ素有機化合物としてパーフルオロアルキル基と親油性基含有オリゴマーが例示されている（特開平11-281815号公報の請求項1参照）。

また、電子線又はX線の照射により、酸及び／又はラジカル種を発生する化合物、酸及び／又はラジカルにより重合可能な不飽和結合を少なくとも1個有する水不溶でアルカリ水溶液に可溶性樹脂、酸の作用により前記樹脂と架橋を生じる架橋剤、及び、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤を含有することを特徴とする電子線又はX線用ネガ型レジスト組成物が開示されている（特開2002-6491号公報の請求項1参照）。

さらに、低誘電率樹脂組成物として、フッ素原子及びエチレン性二重結合を有する単量体とエポキシ基及びエチレン性二重結合を有する単量体から成る共重合体、1分子中にエチレン性二重結合及びカルボキシル基を1つずつ有する化合物、任意成分として飽和モノカルボン酸との反応物と、必要に応じて多塩基酸無水物を反応させた不飽和基含有樹脂、希釈剤及び光重合開始剤を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物が開示されており、トリフルオロエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレートからなる共重合体と、アクリル酸とを反応させた後、次いで無水コハク酸を反応させた不飽和基含有樹脂が例示されている（特開2001-253928号公報の請求項1、2参照）。

さらに、炭素数3～20のパーフルオロアルキル基含有 α 、 β -不飽和単量体と、ポリシロキサン鎖含有 α 、 β -不飽和単量体と、パーフルオロアルキル基不含かつポリシロキサン鎖不含の水酸基含有 α 、 β -不飽和単量体とを必須成分として反応させて得られる重合体の水酸基に、イソシア

ネート基及びアクリロイル基又はメタクリロイル基含有単量体のイソシアネート基を付加反応させた構造のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する共重合体と、分子中にアクリロイル基、メタクリロイル基又はビニル基のいずれかの基を1種または2種以上含有する炭化水素系モノマーを含有してなる被覆剤が開示されている（特開平8-176504号公報の請求項1参照）。

しかし、上記の特開平11-281815号公報、特開2002-6491号公報における樹脂組成物においては、例示の撥インク性成分である含フッ素有機化合物や、フッ素系及び／又はシリコン系界面活性剤にエチレン性二重結合が含まれていない。このため、ラジカル硬化型組成物に上記含フッ素化合物を適用すると、撥インク成分の硬化が不十分で撥インク性の持続性が不十分であった。

また、特開2001-253928号公報における不飽和基含有樹脂は、低誘電率化を目的とするものであり、例示の化合物では撥インク性が不十分であった。また、特開2001-253928号公報に記載の感光性樹脂組成物においては、フッ素原子を含むアルカリ可溶性樹脂を使用しているため、基材密着性が不十分であった。さらに、該感光性樹脂組成物は、現像性が不十分であって、微細なパターン形成が困難であった。

また、特開平8-176504号公報に記載の被覆剤における炭化水素モノマーは、露光部分と未露光部分とのアルカリ溶解度に差がつきにくく、微細なパターン形成が困難であった。

よって、本発明の目的は、基材密着性、撥インク性およびその持続性に優れ、さらには現像性に優れたネガ型感光性樹脂組成物を提供することにある。

<発明の開示>

本発明は、酸性基および分子内に3個以上のエチレン性二重結合を有するアルカリ可溶の感光性樹脂(A)と、水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された炭素数20以下のアルキル基(ただし、前記アルキル基はエーテル性の酸素を有するものを含む。)(以下、本フルオロアルキル基という。)を有する重合単位(b1)、およびエチレン性二重結合を有する重合単位(b2)を有する重合体からなる撥インク剤(B)と、光重合開始剤(C)とを含有し、撥インク剤(B)におけるフッ素含有量は、5~25質量%であり、撥インク剤(B)のネガ型感光性樹脂組成物の全固形分における割合は、0.01~20質量%であることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物を提供する。

本発明の感光性樹脂組成物によれば、撥インク剤(B)における本フルオロアルキル基が撥インク性を付与するが、この本フルオロアルキル基が表面移行性を有しているため、プリベークの際に撥インク剤(B)は塗膜表面近傍に移行する。したがって、少量の撥インク剤(B)の添加であっても、プリベーク時には、塗膜表面に十分な撥インク性を付与できる。

また、撥インク剤(B)がエチレン性二重結合を有しており、光照射で硬化するので、この硬化によって、撥インク性の持続性が高くなる。

さらに、プリベークの際に撥インク剤(B)が塗膜表面近傍に移行することによって、基材付近の撥インク剤(B)の濃度が相対的に減少するので、本フルオロアルキル基による基材密着性の低下を防止できる。

また、撥インク剤(B)におけるフッ素含有量および撥インク剤(B)のネガ型感光性樹脂組成物の全固形分における割合が上記範囲であることにより、撥インク性、基材密着性に優れる。

アルカリ可溶の感光性樹脂(A)は、分子内に3個以上のエチレン性二重結合を有するため、露光部分と未露光部分とのアルカリ溶解度に差がつきやすく、現像性に優れ、より少ない露光量での微細なパターン形成が可能

能となる。

本発明は、前記感光性樹脂（A）100質量部に対し、前記撥インク剤（B）を0.1～200質量部、前記光重合開始剤（C）を0.1～50質量部含有することが好ましい。撥インク剤（B）の配合量がこの範囲であると、アルカリ溶解性、現像性、撥インク性および基材密着性が良好である。

また、本発明においては、前記撥インク剤（B）が、酸性基を有することが好ましい。この態様によれば、現像性が良好になるので、より微細なパターン形成が可能となる。

さらに、本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、前記感光性樹脂（A）100質量部に対し、2個以上のエチレン性二重結合を有するアルカリ不溶の化合物からなるラジカル架橋剤（D）を10～500質量部を含有することが好ましい。この態様によれば、光照射による硬化を促進し、より短時間での硬化が可能となる。

さらに、本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、カーボンブラック、チタンブラック、黒色金属酸化物顔料、及び有機顔料からなる群から選択される少なくとも1種を含有することが好ましい。この態様によれば、遮光性を示すのでブラックマトリックス等の遮光用塗膜として使用できる。

<発明を実施するための最良の形態>

以下の具体的化合物名において、（メタ）アクリレートと記載されたものは、アクリレートまたはメタクリレートを意味する。同様に、（メタ）アクリル酸は、アクリル酸またはメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリルアミドは、アクリルアミドまたはメタクリルアミドを意味する。

まず、本発明の感光性樹脂（A）について説明する。感光性樹脂（A）

は、酸性基を有し、かつ、分子内に3個以上のエチレン性二重結合を有する。ただし、感光性樹脂(A)は、本フルオロアルキル基を含有しない。

酸性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基およびスルホン酸基の群から選ばれる少なくとも1つの酸性基またはその塩が好ましい。

エチレン性二重結合としては、例えば、アクリル基、アリル基、ビニル基、ビニルエーテル基等の付加重合性の不飽和基等が挙げられる。それらの基の水素原子の一部またはすべてが、炭化水素基により置換されていてもよい。炭化水素基としては、メチル基が好ましい。

感光性樹脂(A)としては、例えば、酸性基を有する重合単位、エチレン性二重結合を有する重合単位、およびその他の重合単位からなるラジカル重合体(A1)や、分子内に酸性基を有し、かつ、エチレン性二重結合を有するノボラック樹脂(A2)が挙げられる。

上記の好ましい感光性樹脂(A)の1つであるラジカル重合体(A1)について説明すると、ラジカル重合体(A1)において、酸性基を有する重合単位は、酸性基を有する単量体を重合させることにより重合体に導入することが好ましい。また、反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、酸性基を重合体に導入することも好ましい方法である。

カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、もしくはそれらの塩が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

フェノール性水酸基を有する単量体としては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン等が挙げられる。またこれらのベンゼン環の1個以上の水素原子が、メチル、エチル、*n*-ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、*n*-ブトキシ等のアルコキシ

基、ハロゲン原子、アルキル基の1個以上の水素原子がハロゲン原子に置換されたハロアルキル基、ニトロ基、シアノ基、アミド基に置換された化合物等が挙げられる。

スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アリルオキシプロパンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホエチル、(メタ)アクリル酸-2-スルホプロピル、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、もしくはそれらの塩等が挙げられる。

反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、カルボキシル基をラジカル重合体(A1)に導入する方法としては、例えば、1)水酸基を有する単量体をあらかじめ共重合させ、後に酸無水物を反応させる方法、2)エチレン性二重結合を有する酸無水物をあらかじめ共重合させ、後に水酸基を有する化合物を反応させる方法が挙げられる。

水酸基を有する単量体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシペンチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ(メタ)アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサンジオールモノビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、N-ヒドロキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ビス(ヒドロキシメチル)(メタ)ア

クリルアミド等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

さらに、水酸基を有する単量体としては、末端が水酸基であるPOA鎖を有する単量体であってもよい。なお、本明細書においてPOA鎖とはポリオキシアルキレン鎖をいう。例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ （ここで、 k は1～100の整数、以下同じ。）、 $\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_8\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_k\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{H}$ （ここで、 m は0または1～100の整数であり、 n は1～100の整数であり、 $m+n$ は1～100である。以下同じ。）、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n\text{H}$ 等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

酸無水物としては、1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物の酸無水物が挙げられる。無水ピバリン酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。また、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸、無水3-メチルフタル酸、無水メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、無水3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸、無水*cis*-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、2-ブテン-1-イルスシニクアンハイドライド等のエチレン性二重結合を有する酸無水物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

水酸基を有する化合物としては、1つ以上の水酸基を有している化合物であれば良く、前記に示した水酸基を有する単量体の具体例や、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタ

ノール、2-ブトキシエタノール等のセルソルブ類、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール等のカルピトール類等が挙げられる。なかでも分子内に1個の水酸基を有する化合物が好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ラジカル重合体(A1)において、酸価は、10~400(mg KOH/g)が好ましく、50~300(mg KOH/g)がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

ラジカル重合体(A1)においてエチレン性二重結合を有する重合単位は、反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、重合体に導入することが好ましい。この変性方法としては、例えば、以下の方法が例示できる。

1) 水酸基を有する単量体をあらかじめ共重合させ、後にエチレン性二重結合を有する酸無水物を反応させる方法、2) 水酸基を有する単量体をあらかじめ共重合させ、後にイソシアネート基を有する単量体を反応させる方法、3) 水酸基を有する単量体をあらかじめ共重合させ、後に塩化アシル基を有する単量体を反応させる方法、4) エチレン性二重結合を有する酸無水物をあらかじめ共重合させ、後に水酸基を有する単量体を反応させる方法、5) カルボキシル基を有する単量体をあらかじめ共重合させ、その一部をエポキシ基を有する単量体と反応させる方法、6) エポキシ基を有する単量体をあらかじめ共重合させ、後にカルボキシル基を有する単量体を反応させる方法が挙げられる。

水酸基を有する単量体としては、前記の具体例が挙げられる。エチレン性二重結合を有する酸無水物の具体例としては、前記の具体例が挙げられる。イソシアネート基を有する単量体の具体例としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートが挙げられる。塩化アシル基を有

する単量体の具体例としては、(メタ)アクリロイルクロライドが挙げられる。カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、前記の具体例が挙げられる。エポキシ基を有する単量体の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートが挙げられる。

ラジカル重合体(A1)は、分子内に3個以上のエチレン性二重結合を有するため、露光部分と未露光部分とのアルカリ溶解度に差がつきやすく、より少ない露光量での微細なパターン形成が可能となる。分子内のチレン性二重結合の数は好ましくは6個以上である。

本明細書のラジカル重合体(A1)は、酸性基を有する重合単位、エチレン性二重結合を有する重合単位以外の重合単位(以下、その他の重合単位という。)を有していても良い。その他の重合単位は、その他の重合単位を与える単量体を重合させることにより重合体に導入することが好ましい。また、反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によってその他の重合単位を重合体に導入することも好ましい方法である。以下、その他の重合単位を与える重合性単量体を例として説明する。

その他の重合単位を与える単量体としては、炭化水素系オレフィン類、ビニルエーテル類、イソプロペニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、芳香族ビニル化合物、クロロオレフィン類、共役ジエン類が挙げられる。これらの化合物には、官能基が含まれていても良く、例えば水酸基、カルボニル基、アルコキシ基等が挙げられる。ただし、これらの化合物には、酸性基および/またはエチレン性二重結合は含まれない。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。特に(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類が耐熱性に優れた重合体を与えるので好ましい。

(メタ) アクリル酸エステル類の具体例としては、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、*n*-プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、*n*-ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、*sec*-ブチル (メタ) アクリレート、*tert*-ブチル (メタ) アクリレート、*n*-ペンチル (メタ) アクリレート、3-メチルブチル (メタ) アクリレート、*n*-ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチル-*n*-ヘキシル (メタ) アクリレート、*n*-オクタチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、5-ヒドロキシペンチル (メタ) アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ (メタ) アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル) (メタ) アクリレート、2-アセトアセトキシエチル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-エトキシエチル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

(メタ) アクリルアミド類の具体例としては、(メタ) アクリルアミド、*N*-ビニルアセトアミド、*N*-ビニルホルムアミド、*N*-ヒドロキシメチル (メタ) アクリルアミド、*N*, *N*-ビス (ヒドロキシメチル) (メタ) アクリルアミド、*N*-(1, 1-ジメチル-3-オキソブチル) (メタ) アクリルアミド、*N*-メトキシメチル (メタ) アクリルアミド、*N*, *N*-ビス (メトキシメチル) (メタ) アクリルアミド等が挙げられる。

ラジカル重合体 (A1) において、その他の重合単位の割合は70質量

%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

本発明における上記のラジカル重合体(A1)の数平均分子量は、500以上20000未満が好ましく、2000以上15000未満がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

ラジカル重合体(A1)は、例えば、以下の方法によって合成できる。すなわち、重合性単量体を溶媒に溶解して加熱し、重合開始剤を加えて反応させる方法である。該反応においては、必要に応じて連鎖移動剤を存在させるのが好ましい。重合性単量体、重合開始剤、溶剤および連鎖移動剤は連続して添加しても良い。

前記合成方法における溶媒としては、例えばエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、エチレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール等のセルソルブ類、2-(2-メトキシエトキシ)エタノール、2-(2-エトキシエトキシ)エタノール、2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール等のカルピトール類、メチルアセテート、エチルアセテート、n-ブチルアセテート、エチルラクテート、n-ブチルラクテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート等のエステル類、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メチルエチルエーテル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合開始剤としては、公知の有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。有機過酸化物、無機過酸化物は、還元剤と組み合わせて、レドックス系触媒として使用することもできる。これらの重合開始剤は

単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

有機過酸化物としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、イソブチリルパーオキシド、*t*-ブチルヒドロパーオキシド、*t*-ブチル- α -クミルパーオキシド等が挙げられる。

無機過酸化物としては、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、過炭酸塩等が挙げられる。

アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等が挙げられる。

連鎖移動剤としては、メルカプタン類、ハロゲン化アルキル類等が挙げられる。

メルカプタン類としては、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メルカプトエタノール等が挙げられる。

ハロゲン化アルキル類としては、クロロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

また、反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、酸性基および/またはエチレン性二重結合を重合体に導入する際は、反応に用いる溶媒としては、前記の共重合体を合成するとき使用する溶剤の説明で例示した溶剤が挙げられる。

また、重合禁止剤を配合することが好ましい。重合禁止剤としては、公知公用の重合禁止剤を使用することができ、具体的には、2, 6-ジ-*t*

ーブチル-p-クレゾールが挙げられる。

また、触媒や中和剤を加えても良い。例えば、水酸基を有する重合単位に、イソシアネート基を有する単量体を反応させる場合、錫化合物等を用いることができる。錫化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ(マレイン酸モノエステル)、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジ(マレイン酸モノエステル)、ジブチル錫ジアセテート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

水酸基有する重合単位に、塩化アシル基を有する単量体を反応させる場合、塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、テトラメチル尿素等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

次に、好ましい感光性樹脂(A)の1つであるノボラック樹脂(A2)について説明する。

本発明における上記のノボラック樹脂(A2)とは、フェノール類をアルデヒド類と重縮合して得られるものである。フェノール類の具体例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、ピロガロール、フロログリシノール等が挙げられる。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒドが好ましい。

このようなノボラック樹脂(A2)としては、例えば、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂等が挙げられる。

上記樹脂に、エチレン性二重結合を導入する方法としては、例えば、フェノール性水酸基の一部をエポキシ基を有する単量体と反応させる方法が挙げられる。また、フェノール性水酸基の一部またはすべてをエピクロロ

ヒドリンと反応させて、ノボラック樹脂にエポキシ基を導入した後に、該エポキシ基とカルボキシル基を有する単量体を反応させる方法が挙げられる。さらに、この反応で生成した水酸基と酸無水物とを反応させ、分子内にカルボキシル基を導入しても良い。特に、感光性樹脂(A)として、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂型の感光性樹脂を使用した場合、現像により樹脂を除去した基材表面のインクに対する濡れ性が良好であり好ましい。

上記の酸性基およびエチレン性二重結合を含有するノボラック樹脂の市販品としては、KAYARAD PCR-1069、K-48C、CCR-1105、CCR-1115、TCR-1025、TCR-1064、TCR-1286、ZFR-1122、ZFR-1124、ZFR-1185（以上、日本化薬社製）等が挙げられる。

ノボラック樹脂(A2)の酸価は、10~400(mg KOH/g)が好ましく、50~300(mg KOH/g)がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

ノボラック樹脂(A2)は、分子内に3個以上のエチレン性二重結合を有するため、露光部分と未露光部分とのアルカリ溶解度に差がつきやすく、より少ない露光量での微細なパターン形成が可能となる。分子内のチレン性二重結合の数は好ましくは6個以上である。

さらに、ノボラック樹脂(A2)の数平均分子量は、500以上20000未満が好ましく、2000以上15000未満がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

次に、本発明における撥インク剤(B)について説明する。撥インク剤(B)は、水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された炭素数20以下のアルキル基（ただし、前記アルキル基はエーテル性の酸素を有するものを含む。以下、本フルオロアルキル基とも言う）を有する重合単位

(b 1)、およびエチレン性二重結合を有する重合単位 (b 2) を含有する重合体である。

本フルオロアルキル基は直鎖状でもよく、分岐状でもよい。本フルオロアルキル基の具体例としては、

CF_3 、 CF_2CF_3 、 CF_2CHF_2 、 $(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$ 、 $(\text{CF}_2)_{15}\text{CF}_3$ が挙げられる。

また、本フルオロアルキル基がエーテル性の酸素原子を有する場合の具体例としては、以下の構造が挙げられる。

$\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、
 $\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_3$ (p は 1 ~ 8)、
 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q\text{C}_6\text{F}_{13}$ (q は 1 ~ 4)、
 $\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_r\text{C}_3\text{F}_7$ (r は 1 ~ 5)

本フルオロアルキル基はパーフルオロアルキル基であることが好ましい。これによって、撥インク性が良好となる。また、本フルオロアルキル基の炭素数は 4 ~ 15 であることが好ましい。これによって、撥インク性に優れ、本フルオロアルキル基を有する重合性単量体とその他の重合性単量体との相溶性が良好となる。

本フルオロアルキル基を有する重合単位 (b 1) は、本フルオロアルキル基を有する重合性単量体を重合させることにより重合体に導入することが好ましい。また、反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、本フルオロアルキル基を重合体に導入することも好ましい方法である。以下、本フルオロアルキル基を有する重合単位 (b 1) を与える重合性単量体について説明する。

本フルオロアルキル基を有する単量体としては、 $\text{CH}_2=\text{CR}^4\text{COOR}^5$

R^f 、 $CH_2=CR^4COOR^6NR^4SO_2R^f$ 、 $CH_2=CR^4COOR^6NR^4COR^f$ 、 $CH_2=CR^4COOCH_2CH(OH)R^5R^f$ 、 $CH_2=CR^4CR^4=CFR^f$ 等が挙げられる。ただし、 R^f は本フルオロアルキル基を、 R^4 は水素原子またはメチル基を、 R^5 は単結合または炭素数1～6の2価有機基を、 R^6 は炭素数1～6の2価有機基を、それぞれ示す。

R^5 、 R^6 の具体例としては、 CH_2 、 CH_2CH_2 、 $CH(CH_3)$ 、 $CH_2CH_2CH_2$ 、 $C(CH_3)_2$ 、 $CH(CH_2CH_3)$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2$ 、 $CH(CH_2CH_2CH_3)$ 、 $CH_2(CH_2)_3CH_2$ 、 $CH(CH_2CH(CH_3)_2)$ 等が挙げられる。なお、本発明においては R^5 は単結合であってもよい。

また、上記の重合性単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

撥インク剤(B)におけるフッ素含有量は、5～25質量%であり、好ましくは12～20質量%である。撥インク剤における本フルオロアルキル基はネガ型感光性樹脂組成物の他の成分との相溶性が悪く、フォトリソグラフィ工程を経て得られた塗膜または隔壁の外観が損なわれることがある。撥インク剤(B)におけるフッ素含有量が上記範囲であることにより、本発明におけるネガ型感光性樹脂組成物の他の成分との相溶性が良好であり、したがって塗膜外観や基材密着性が良好となる。さらに、撥インク性が良好である。

撥インク剤(B)において、エチレン性二重結合を有する重合単位(b2)は、前記したラジカル重合体(A1)においてエチレン性二重結合を有する重合単位を導入する方法と同様の方法により、重合体に導入できる。なお、重合単位(b2)には、本フルオロアルキル基が含まれない。

撥インク剤(B)は、分子内に3個以上100個以下のエチレン性二重結合を有することが好ましい。より好ましくは6個以上30個以下である。

。この範囲であると現像性が良好となる。

本発明において、撥インク剤（B）は、酸性基を有することが好ましい。これにより、現像性が良好になるので、より微細なパターン形成が可能となる。

酸性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基およびスルホン酸基の群から選ばれる少なくとも1つの酸性基またはその塩が好ましい。

撥インク剤（B）への酸性基の導入方法としては、例えば、酸性基を有する単量体を重合させることにより重合体に導入することが好ましい。また、反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、酸性基を重合体に導入することも好ましい方法である。

カルボキシル基を有する単量体、フェノール性水酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体としては、前記ラジカル重合体（A1）の説明で記述した単量体等が挙げられる。

反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、カルボキシル基を重合体に導入する方法としては、例えば、1）水酸基を有する単量体をあらかじめ共重合させ、後に酸無水物を反応させる方法、2）エチレン性二重結合を有する酸無水物をあらかじめ共重合させ、後に水酸基を有する化合物を反応させる方法が挙げられる。

水酸基を有する単量体、酸無水物、エチレン性二重結合を有する酸無水物、水酸基を有する化合物としては、前記ラジカル重合体（A1）の説明で記述した具体例が挙げられる。

撥インク剤（B）の酸価は10～400（mg KOH/g）が好ましく、20～300（mg KOH/g）がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

本発明においては、撥インク剤（B）は、必要に応じて、本フルオロアルキル基を有する重合単位（b1）、エチレン性二重結合を有する重合単

位 (b 2)、および酸性基を有する重合単位 (b 3) 以外の重合単位 (b 4) を有していてもよい。

重合単位 (b 4) は、単量体を重合させることにより重合体に導入することが好ましい。また、反応部位を有する重合体に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、重合体に導入することも好ましい方法である。以下、重合単位 (b 4) を与える重合性単量体について例を挙げて説明する。

重合単位 (b 4) を与える単量体としては、炭化水素系オレフィン類、ビニルエーテル類、イソプロペニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、(メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリルアミド類、芳香族ビニル化合物、クロロオレフィン類、共役ジエン類が挙げられる。これらの化合物には、官能基が含まれていても良く、官能基としては、例えば、水酸基、カルボニル基、アルコキシ基等が挙げられる。

なお、上記の単量体は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。特に(メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリルアミド類が好ましい。(メタ) アクリル酸エステル類、(メタ) アクリルアミド類としては、前記ラジカル重合体 (A 1) の説明で記述した具体例が挙げられる。

また、撥インク剤 (B) において、重合単位 (b 4) の割合は70質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

撥インク剤 (B) は、ラジカル重合体 (A 1) において述べたと同様の手法によって合成できる。

撥インク剤 (B) の数平均分子量は、500以上15000未満が好ましく、1000以上10000未満がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

撥インク剤（B）のネガ型感光性樹脂組成物の全固形分における割合は、0.01～20質量%である。撥インク剤（B）の配合量がこの範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物の他の成分との相溶性が良好であり、したがって塗膜外観や基材密着性が良好となる。さらに、撥インク性が良好である。割合は、0.05～15質量%が好ましい。

また、撥インク剤（B）の配合量は、アルカリ可溶の感光性樹脂（A）の100質量部に対して0.1～200質量部が好ましく、0.5～100質量部がより好ましい。この範囲であるとアルカリ溶解性、現像性、撥インク性が良好で、かつ本フルオロアルキル基による基材密着性の低下を防止することができる。

次に、光重合開始剤（C）について説明する。光重合開始剤（C）は特に限定されないが、光ラジカル発生剤が好ましい。

光ラジカル発生剤としては、例えば、ベンジル、ジアセチル、メチルフェニルグリオキシレート、9,10-フェナンスレンキノン等の α -ジケトン類、ベンゾイン等のアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2-（4-トルエンシルホニルオキシ）-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-（メチルチオ）フェニル]

－2－モルフォリノ－1－プロパノン、2－ベンジル－2－ジメチルアミノ－1－（4－モルフォリノフェニル）－ブタン－1－オン等のアセトフェノン類、アントラキノン、2－エチルアントラキノン、カンファーキノン、1，4－ナフトキノン等のキノン類、2－ジメチルアミノ安息香酸エチル、4－ジメチルアミノ安息香酸エチル、4－ジメチルアミノ安息香酸（*n*－ブトキシ）エチル、4－ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4－ジメチルアミノ安息香酸2－エチルヘキシル等のアミノ安息香酸類、フェナシルクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン等のハロゲン化合物、アシルホスフィンオキシド類、ジ－*t*－ブチルパーオキシド等の過酸化化合物等が挙げられる。

特に、上記アミノ安息香酸類、上記ベンゾフェノン類等は、その他の光ラジカル発生剤と共に用いられて、増感効果を発現することがある。また、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、*n*－ブチルアミン、*N*－メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチルメタクリレート等の脂肪族アミン類も同じく光ラジカル発生剤と共に用いられて、増感効果を発現することがある。

光重合開始剤（C）の市販品としては、IRGACURE－184、同261、同369、同500、同651、同907（以上、チバーガイギー社製）、Darocur－1173、同1116、同2959、同1664、同4043（以上、メルクジャパン社製）、KAYACURE－DET X、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA（以上、日本化薬社製）、VICURE－10、同55（以上、STAUFFER Co. LTD 製）、TRIGONALP1（AKZO Co. LTD 製）、SANDORAY 1000（SANDOZ Co. LTD 製）、DEAP（APJOHN Co. LTD 製）、QUANTACURE－PDO、同ITX、同EPD（WARD BLEKINSOP Co

． L T D 製）等が挙げられる。

なお、上記の光重合開始剤（C）は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

光重合開始剤（C）の配合量は、感光性樹脂（A）100質量部に対して0.1～50質量部が好ましく、0.5～30質量部がより好ましい。この範囲であると現像性が良好である。

本発明においては、さらに、ラジカル架橋剤（D）を含有していてもよい。これにより、光照射による硬化を促進して比較的短時間での硬化が可能となる。

ラジカル架橋剤（D）は、アルカリ不溶であり、2個以上のエチレン性二重結合を有する化合物からなる。ただし、本フルオロアルキル基を有さない。

具体例としては、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、1,9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（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、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

ラジカル架橋剤（D）の市販品としては、アロニックスM-309、同M-400、同M-405、同M-450、同M-7100、同M-8030、同M-8060（東亜合成化学工業社製）、KAYARAD DPHA、同D-310、同D-330、同TMP TA、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120（以上、日本

化薬社製)、V-295、同-300、同-360、同-GPT、同-3PA、同-400(大阪有機化学工業(株)製)、PPZ(出光石油化学(株)製)が挙げられる。

ラジカル架橋剤(D)の配合量は、アルカリ可溶の感光性樹脂(A)の100質量部に対して10~500質量部が好ましく、50~200質量部がより好ましい。この範囲であると現像性が良好である。

さらに、本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、必要に応じてシランカップリング剤(E)を使用することができる。これにより、基材との密着性が向上することがある。

シランカップリング剤の具体例としては、テトラエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、POA鎖含有トリエトキシシラン等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

さらに、本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、希釈剤(F)を使用することができる。

希釈剤(F)の具体例としては、ラジカル重合体(A1)の説明で例示した重合性単量体が挙げられる。また、ラジカル重合体(A1)を合成するときに使用する溶剤の説明で例示した溶剤が挙げられる。その他には、n-ブタン、n-ヘキサン等の鎖式炭化水素、シクロヘキサン等の環式飽和炭化水素、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

さらに、本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、必要に応じ熱硬

化剤（G）を使用することができる。これにより、感光性樹脂の耐熱性、耐透水性が向上することがある。

熱硬化剤（G）としては、例えば、アミノ樹脂、2個以上のエポキシ基を有する化合物、2個以上のヒドラジノ基を有する化合物、ポリカルボジイミド化合物、2個以上のオキサゾリン基を有する化合物、2個以上のアジリジン基を有する化合物、多価金属類、2個以上のメルカプト基を有する化合物、ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

アミノ樹脂としては、メラミン系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物等のアミノ基の一部もしくはすべてをヒドロキシメチル化した化合物、または該ヒドロキシメチル化した化合物の水酸基の一部もしくはすべてをメタノール、エタノール、*n*-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール等でエーテル化した化合物、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。

2個以上のエポキシ基を有する化合物としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル類、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテルなどの脂環式エポキシ樹脂、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルトetraヒドロフタレート、ジグリシジルフタレート等のグリシジルエステル類、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール等のグリシジルアミン類、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

2個以上のヒドラジノ基を有する化合物としては、カルボヒドラジド、

シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ヘプタン二酸ジヒドラジド、オクタン二酸ジヒドラジド、ノナン二酸ジヒドラジド、ドデカン二酸ジヒドラジド、ヘキサデカン二酸ジヒドラジド、フタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、1, 4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2, 6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4, 4'-ビスベンゼンジヒドラジド、2, 6-ピリジンジヒドラジド、1, 4-シクロヘキサンジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、イタコン酸ジヒドラジド等が挙げられる。エチレンジアミンテトラ酢酸テトラヒドラジド、クエン酸トリヒドラジド、シクロヘキサントリカルボン酸トリヒドラジド、トリメリット酸トリヒドラジド、ピロメリット酸トリヒドラジド、ピロメリット酸テトラヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフトエ酸テトラヒドラジドが挙げられる。

ポリカルボジイミド化合物は、公知の有機ジイソシアネートの脱二酸化炭素縮合反応により得られる。このときに公知の触媒としてトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート等のリン酸系化合物を用いることができる。また、有機ジイソシアネートと水酸基含有ポリエチレングリコールの混合物を用いることによりノニオン親水性ポリカルボジイミド化合物が得られる。

2個以上のオキサゾリン基を有する化合物としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン等の重合性単量体の共重合体を挙げる事ができる。

2個以上のアジリジン基を有する化合物としては、2, 2-ビスヒドロキシメチルブタノールトリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネー

ト〕、2, 2, 2-トリスヒドロキシメチルエタノール-トリス〔3-(1-アジリジニル)プロピオネート〕等が挙げられる。

多価金属類としては、塩化亜鉛、塩化亜鉛アンモニウム、硝酸亜鉛、炭酸亜鉛、硫酸亜鉛、クロム酸およびその塩、重クロム酸およびその塩、ジイソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトン、硫酸アルミニウム、トリアセチルアルミニウム、硝酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、炭酸ジルコニルアンモニウム、フッ化ジルコニウムカリウム、フッ化ジルコニウムアンモニウム等が挙げられる。

2個以上のメルカプト基を有する化合物としては、脂肪族ジメルカプト化合物、芳香族ジメルカプト化合物等が挙げられる。

脂肪族ジメルカプト化合物としては、1, 6-ジメルカプトヘキサン、ジメルカプトジエチルエーテル、トリグリコールジメルカプタン、ビス-(2-メルカプトエチル)サルファイド等の脂肪族ジメルカプト化合物等が挙げられる。

芳香族ジメルカプト化合物としては、3, 4-ジメルカプトトルエン、ビス(4-メルカプトフェニル)サルファイド、2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール、4-t-ブチル-1, 2-ベンゼンジチオール、2-ジ-n-ブチルアミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリメルカプト-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

ポリイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアナートやイソホロンジイソシアナート等のポリイソシアナート化合物、メチルシリルトリイソシアナート等のシリルイソシアナート化合物および/またはこれらの縮合物や多量体、およびフェノール等のブロック化剤でイソシアネート基をブロックしたブロック化ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。

上記の熱硬化剤（G）のうち、特に、アミノ樹脂、2個以上のエポキシ基を有する化合物、2個以上のオキサゾリン基を有する化合物が好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物の貯蔵安定性が良好となる。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、必要に応じて硬化促進剤、着色剤、増粘剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、ハジキ防止剤、紫外線吸収剤等を使用することができる。着色剤としては、染料、有機顔料、無機顔料、メタリック顔料等が例示される。

着色剤を混合したネガ型感光性樹脂組成物は、遮光用塗膜として使用できる。例えばカラーフィルター用隔壁材としては、RGBの発光色のコントラストを高めるため黒色の塗膜を形成できるネガ型感光性樹脂組成物が適用される。

黒色となる着色剤としては、カーボンブラック、チタンブラック、黒色金属酸化物顔料が好ましい。また、赤、青、緑、紫、黄、シアン、マゼンタ等から選ばれる2種以上の有機顔料を混合し、黒色化した組み合わせも好ましい。

カーボンブラックとしては、ランプブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック等が挙げられる。

チタンブラックとは、チタンの酸化または二酸化チタンの還元により得られるもので、 Ti_uO_{2u-1} （ u は、1以上の数）で表される少なくとも1種である。

黒色金属酸化物顔料としては、銅、鉄、クロム、マンガン、コバルトの酸化物が挙げられる。前記金属酸化物から選ばれる少なくとも2種以上の複合金属酸化物も好ましい。例えば、銅-クロムの酸化物、銅-クロム-マンガンの酸化物、銅-鉄-マンガンの酸化物又はコバルト-鉄-マンガンの酸化物等が挙げられる。

青の顔料としては、フタロシアニン系顔料が、赤の顔料としては、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ピロロ・ピロール系顔料、アントラキノン系顔料等が、緑の顔料としては、ハロゲン化フタロシアニン系顔料、紫の顔料としては、ジオキサジンバイオレット、ファストバイオレットB、メチルバイオレットイーキ、インダントレンブリリアントバイオレット、黄の顔料としては、テトラクロロイソインドリノン系顔料、ハンザイロー系顔料、ベンジジンエロー系顔料、アゾ系顔料、シアンの顔料としては無金属フタロシアニン、メロシアニン、マゼンタの顔料としては、ジメチルキナクリドン、チオインジゴなどが挙げられる。

顔料は、分散剤（例えば、ポリカプロラクトン系化合物、長鎖アルキルポリアミノアמיד系化合物等。）と共にサンドミル、ロールミル等の分散機によって分散され、その後、感光性樹脂組成物に加えてもよい。粒径は、1 μm 以下が好ましい。当該範囲であるとネガ型感光性樹脂組成物の現像性が良好となる。

次に、上記のネガ型感光性樹脂組成物を用いたパターン形成方法について説明する。

まず、公知の塗膜形成方法によって、基材の表面にネガ型感光性樹脂組成物の塗膜を形成する。塗膜の形成方法としては、スプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法などが挙げられる。

基材としては、その材質は特に限定されるものではないが、例えば、各種ガラス板、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルやポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン等、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホンの熱可塑性プラスチックシート、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱硬化性プラスチックシート等を挙げることができる。特に、耐熱性の点からガラス板、耐熱性プラスチックが好ましく用いられる。

次に、塗膜は乾燥（以下、プリベークと呼ぶ。）される。プリベークすることによって、溶剤が揮発し、流動性のない塗膜が得られる。プリベーク条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、好ましくは60～120℃、10～600秒間程度の幅広い範囲で使用できる。

次に、加熱された塗膜に所定パターンのマスクを介して光を照射した後、現像液により現像し、未露光部分を除去する。照射する光としては、可視光、紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー、F₂エキシマレーザー、Kr₂エキシマレーザー、KrArエキシマレーザー、Ar₂エキシマレーザー等のエキシマレーザー、X線、電子線等が挙げられ、反応制御の容易性、経済性の点から、紫外線が好ましい。

照射装置として、公知の超高圧水銀灯等を用いることができる。通常は、5～1000mJ/cm²の露光量の範囲で露光される。

現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミンなどの第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミンなどの第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、N-メチルピロリドンなどの第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン等の環状アミン類のアルカリ類からなるアルカリ水溶液を用いることができる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒、界面活性剤などを適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

現像時間は、30～180秒間が好ましい。また現像方法は液盛り法、ディッピング法などのいずれでもよい。現像後、流水洗浄を行い、圧縮空

気や圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の水分を除去する。続いて、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置により、好ましくは150～250℃で、5～90分間加熱処理をすることによって、パターンが形成される。

このように、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、それ自体はアルカリ可溶性であり、光照射により光重合開始剤（C）からラジカルが発生し、主としてアルカリ可溶の感光性樹脂（A）および撥インク剤（B）が架橋され硬化し、アルカリ現像によって光の照射されていない部分が除去されるネガ型レジストとして使用できる。

そして、基材の表面にパターン化された塗膜は、上記のように後工程にて洗浄工程を経ることが多いが、本発明のネガ型感光性樹脂組成物から得られる塗膜は、洗浄工程を経ても撥インク性が良好であり、優れた撥インク性とその持続性、アルカリ溶解性、現像性を得ることができ、更に、基材密着性に優れる。

この優れた撥インク性、その持続性、基材密着性および現像性を発現する機構は、必ずしも明確ではないが、以下のように考えられる。

撥インク剤（B）における本フルオロアルキル基は撥インク性を付与するが、この本フルオロアルキル基は、表面移行性を有しており、プリベークの際に撥インク剤（B）は塗膜表面近傍に移行する。したがって、少量の撥インク剤（B）の添加であっても、プリベーク時には、塗膜表面に十分な撥インク性を付与できる。また、撥インク剤（B）は、エチレン性二重結合を有しており、光照射で硬化するので、この硬化によって、撥インク性の持続性が高くなるものと考えられる。

さらに、プリベークの際に撥インク剤（B）が塗膜表面近傍に移行することによって、基材付近の撥インク剤（B）の濃度が相対的に減少し、本フルオロアルキル基による基材密着性の低下を防止することができる。

また、感光性樹脂（A）は主に現像性を付与し、分子内に3個以上のエチレン性二重結合を有するため、露光部分と未露光部分とのアルカリ溶解度に差がつきやすく、より少ない露光量での微細なパターン形成を可能にする。

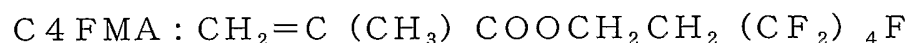
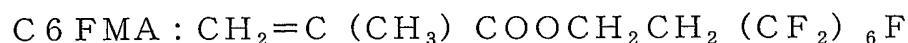
なお、上記の撥インク性は、水およびキシレンの接触角で見積もることができ、水の接触角は90度以上が好ましく、100度以上がより好ましい。また、キシレンの接触角は30度以上が好ましく、40度以上がより好ましい。

また、上記の本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、優れたアルカリ溶解性、現像性を有するので、微細なパターンを形成することが可能である。具体的には100 μ 以下のパターン形成に好ましく用いられ、50 μ m以下のパターン形成により好ましく用いられる。

<実施例>

以下に、合成例および実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、これにより本発明は限定されない。例1～9、16、および17が実施例であり、例10～15が比較例である。なお、以下において、特に断らない限り、部および%は質量基準である。また、数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法によりポリスチレンを標準物質として測定した値である。

各例において用いた略号の化合物を以下に示す。



MAA : メタクリル酸

AA : アクリル酸

- HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート
- N-MAA : N-ヒドロキシメチルアクリルアミド
- MMA : メチルメタクリレート
- CHMA : シクロヘキシルメタクリレート
- IBMA : イソボルニルメタクリレート
- GMA : グリシジルメタクリレート
- TFEMA : トリフルオロエチルメタクリレート
- DSH : n-ドデシルメルカプタン
- V-70 : 2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)
(和光純薬社製、商品名 V-70)
- MOI : 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート
- AC : アクリロイルクロライド
- ECA : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート
- DBTDL : ジブチル錫ジラウレート
- BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール
- TEA : トリエチルアミン
- EEA : 2-(2-エトキシエトキシ)エチルアセテート
- MIBK : メチルイソブチルケトン
- IR907 : 光重合開始剤 (チバーガイギー社製、IRGACURE-907)
- D310 : ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (日本化薬社製、商品名 KAYARAD D-310)
- DEAB : 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン
- KBM403 : 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学社製商品名 KBM-403)
- DEGDM : ジエチレングリコールジメチルエーテル
- M325 : メチルエーテル化メラミン樹脂 (三井サイテック社製、商品名 マイコー

ト#325)

CCR-1115:クレゾールノボラック樹脂(日本化薬社製、商品名 CCR-1115、エチレン性二重結合数 \approx 6)

EOCN-104S:クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬社製、商品名 EOCN-104S)

F172:パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー(大日本インキ化学工業社製、商品名 メガファックF172)

P-1M: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$ (共栄社化学社製、商品名 ライトエステルP-1M)

P-2M: $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{POOH}$ (共栄社化学社製、商品名 ライトエステルP-2M)

PETMA:ペンタエリスリトールテトラメタクリレート

HPPMA:2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピルメタクリレート

NVP:N-ビニルピロリドン

CB:カーボンブラック(ブラック顔料20%プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート溶液)

[アルカリ可溶の感光性樹脂(A)の合成]

[合成例1]

攪拌機を備えた内容積1Lのオートクレーブに、アセトンの555.0g、AAの96.0g、HEMAの96.0g、IBMAの48.0g、連鎖移動剤DSHの9.7gおよび重合開始剤V-70の7.1gを仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、40℃で18時間重合させ、重合体1の溶液を得た。該重合体1の数平均分子量は5000であった。

得られた重合体1のアセトン溶液に水を加え再沈精製し、次いで石油エーテルにて再沈精製し、真空乾燥し、重合体1の240gを得た。

温度計、攪拌機、加熱装置を備えた内容積300mLのガラス製フラス

コに、重合体1の100g、MOIの48.3g、DBTDLの0.19g、BHTの2.4gおよびアセトンの100gを仕込み、攪拌しながら、30℃で18時間重合させ、樹脂A-1の溶液を得た。該樹脂A-1の数平均分子量は6900であった。

得られた樹脂A-1のアセトン溶液に水を加え再沈精製し、次いで石油エーテルにて再沈精製し、真空乾燥し、樹脂A-1の148gを得た。1分子中に含まれるエチレン性二重結合は、12.3個である。

[合成例2]

重合体1の合成において、原料の配合量を表1のように変更したほかは同様にして、重合体2~9および11を得た。

得られた重合体2のアセトン溶液に水を加え再沈精製し、次いで石油エーテルにて再沈精製し、真空乾燥し、重合体2の240gを得た。

温度計、攪拌機、加熱装置を備えた内容量300mLのガラス製フラスコに、重合体2の100g、ACの41.8g、TEAの46.7gおよびアセトンの100gを仕込み、攪拌しながら、30℃で18時間重合させ、樹脂A-2の溶液を得た。該樹脂A-2の数平均分子量は6860であった。

得られた樹脂A-2のアセトン溶液に水を加え再沈精製し、塩酸1%水溶液にて洗浄し、次いで石油エーテルにて再沈精製し、真空乾燥し、樹脂A-2の140gを得た。

[撥インク剤(B)およびその比較例の合成]

[合成例3]

樹脂A-1の合成において、原料の配合量を表2のように変更したほかは同様にして、樹脂B-1を得た。

[合成例4]

樹脂A-2の合成において、原料の配合量を表2のように変更したほか

は同様にして、樹脂 B-2 を得た。

[合成例 5]

樹脂 A-1 の合成において、原料の配合量を表 2 のように変更したほかは同様にして、樹脂 B-3 を得た。

[合成例 6]

温度計、攪拌機、加熱装置を備えた内容量 300 mL のガラス製フラスコに、重合体 5 の 100 g、ECA の 42.4 g、MIBK の 100 g を仕込み、攪拌しながら、50℃で 48 時間重合させ、樹脂 B-4 の溶液を得た。該樹脂 B-4 の数平均分子量は 10000 であった。

得られた樹脂 B-4 のアセトン溶液に水を加え再沈精製し、次いで石油エーテルにて再沈精製し、真空乾燥し、樹脂 B-4 の 140 g を得た。

[合成例 7]

樹脂 A-1 の合成において、原料の配合量を表 2 のように変更したほかは同様にして、樹脂 B-5 を得た。

[合成例 8]

樹脂 A-1 の合成において、原料の配合量を表 2 のように変更したほかは同様にして、樹脂 B-6 を得た。

[合成例 9]

樹脂 A-2 の合成において、原料の配合量を表 2 のように変更したほかは同様にして、樹脂 B-7 を得た。

[合成例 10]

樹脂 A-1 の合成において、原料の配合量を表 2 のように変更したほかは同様にして、樹脂 B-8 を得た。

[合成例 11]

攪拌機を備えた内容積 0.3 L のオートクレーブに、EEA の 100.0 g、GMA の 40.0 g、TFEMA の 60.0 g および重合開始剤ベ

ンゾイルパーオキシサイドの 3.0 g を仕込み、窒素雰囲気下に攪拌しながら、75℃で5時間重合させ、重合体10の50%溶液を得た。

次いで、温度計、攪拌機、加熱装置を備えた内容量500 mLのガラス製フラスコに、該重合体10の50%溶液の300 g、AAの26.9 g、メチルヒドロキノンの0.16 gおよびトリフェニルホスフィンの0.9 gを仕込み、95℃で32時間重合させ、さらに無水コハク酸の49.8 g、EEAの79.4 gを追加で仕込み、90℃で10時間重合させ、樹脂B-9の溶液を得た。樹脂B-9の数平均分子量は20000であった。

得られた樹脂B-9のEEA溶液に水を加え再沈精製し、次いで石油エーテルにて再沈精製し、真空乾燥し、樹脂B-9の220 gを得た。該樹脂B-9の含フッ素割合は11.5%である。

[合成例12]

樹脂A-1の合成において、原料の配合量を表2のように変更したほかは同様にして、樹脂B-10を得た。

表 1

重合体	1	2	3	4	5	6	7	8	9	11
配合量 (g)										
C6FMA			96.0	96.0	144.0			96.0	96.0	96.0
C4FMA						96.0				
C8FA							96.0			
AA	96.0	48.0							48.0	
MAA			72.0	48.0	96.0	72.0	72.0	48.0		
HEMA	96.0	144.0	72.0			72.0	72.0	48.0	48.0	96.0
IBMA	48.0			48.0						48.0
CHMA		48.0							48.0	
MMA								48.0		
N-MAA				48.0						
アセトン	555.0	555.0	555.0	555.0	555.0	555.0	555.0	555.0	555.0	555.0
V-70	7.1	6.4	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	3.6
DSH	9.7	9.7	9.7	24.2	9.7	9.7	9.7	6.9	9.7	16.2
収量(g)	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
分子量	5000	5000	5000	2000	5000	5000	5000	7000	5000	2900

表 2

合成例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
樹脂	A-1	A-2	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6	B-7	B-8	B-10
配合量 (g)											
	重合 体1; 100	重合 体2; 100	重合 体3; 100	重合 体3; 100	重合 体4; 100	重合 体5; 100	重合 体6; 100	重合 体7; 100	重合 体8; 100	重合 体9; 100	重合 体11; 100
MOI	48.3		36.2		30.7		35.8	35.8		23.8	47.7
DBTDL	0.19		0.15		0.12		0.14	0.14		0.10	0.19
BHT	2.4		1.8		1.5		1.8	1.8		1.2	2.4
AC		41.8		20.9					13.9		
TEA		46.7		23.4					15.6		
ECA						42.4					
アセトン	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100
MIBK						100					
収量 (g)	148	140	135	112	130	140	132	134	110	121	145
分子量	6900	6860	7000	6200	3000	10000	7000	7000	8100	6400	4500
酸価 (mgKOH/g)	229	115	139	158	87	72	140	138	113	102	0
1分子中の C=C (個)	12.3	20.6	13.2	13.2	6.4	13.4	12.7	13.5	12.2	9.1	14.4
フッ素含有量 (%)			16.2	18.5	15.3	18.9	14.8	17.6	19.8	17.8	13.1

[ネガ型感光性樹脂組成物の評価]

表 3、4 に示す割合で、樹脂 A-1、A-2、樹脂 B-1～B-10、光重合開始剤 (C)、ラジカル架橋剤 (D)、シランカップリング剤 (E)、希釈剤 (F)、熱硬化剤 (G) および必要に応じその他成分を配合して例 1～17 のネガ型感光性樹脂組成物を得た。

次に、ガラス基板上にスピナーを用いて、ネガ型感光性樹脂組成物を塗布した後、100℃で2分間ホットプレート上でプリバークし、膜厚 3.0 μm の塗膜を形成した。

その後、塗膜にマスク（ライン／スペース＝ $20\ \mu\text{m}/20\ \mu\text{m}$ ）を接触させ、超高圧水銀灯により $150\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射し、次いで未露光部分を0.1重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に40秒間浸漬し現像し、未露光部を水により洗い流し、乾燥させた。次いで、ホットプレート上、 $220\ ^\circ\text{C}$ で1時間加熱することにより、パターンが形成されたガラス基板を得た。

パターンが形成されたガラス基板について、以下の方法で、撥インク性、撥インク持続性、現像性の評価を行なった。その結果を表3、4にまとめて示す。

撥インク性：ガラス基板に形成されたパターンの樹脂部分の水およびキシレンの接触角を測定した。

撥インク持続性：パターンが形成されたガラス基板を $5\ \text{mm}/\text{sec}$ の一定速度で試料台上を搬送させながら、高圧噴射装置として超高圧ジェット精密洗浄システムAF5400S（旭サナック（株）製）を使用して扇状に拡がる薄層の水噴射を試料に施した。超高圧マイクロジェットは、扇状の噴射面が、試料の進行方向に直角であり、かつ試料面に垂直な方向に噴射した。また、そのときの超高圧マイクロジェットの印加圧力は、 $150\ \text{kgf}/\text{cm}^2$ （ $14.7\ \text{MPa}$ ）とした。水洗後のガラス基板の形成されたパターンの樹脂部分の水およびキシレンの接触角を測定した。

現像性：現像できたものを○、ライン／スペースのパターンは形成できたが、ライン／スペースのライン部分の一部が断絶したり、曲がったり、折れ曲がったりしたものについては△、ライン／スペースのパターンが形成できなかったものについては×とした。

基材密着性：JIS K 5400記載の碁盤目テープ法により評価した。塗板をカッターにて、2mm間隔でます目の数が25個となるように、碁盤目状に傷を付けた。次に粘着テープを貼り、剥がした後の塗膜の付

表 4

[配合]	例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	
(A)	A-1		100	100	100		100	100	
	A-2								
						P-1M;50			
						P-2M;100			
(B)	B-1 100	B-9 100		F172 1.0	B-1 300	B-1 10	B-1 10	B-10 4.0	
(C)	IR907	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0	1.0	20	20
	DEAB	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0	1.0	10	10
(D)	D310	100	100	100	100	400	PETMA;50	100	100
(E)	KBM403	0.5	0.5	0.5	0.5	2.0	0.5	10	10
(F)	DEGDM	300	300	300	300	1200	HPPMA;50 NVP;50	140	140
(G)	M325	1.0	1.0	1.0	1.0	4.0	1.0	1.0	1.0
	EOCN-104S		20						
その他成分							CB;200		
撥インク割合 (%)	49.1	44.7	0	0.5	36.9	4.7	3.4	1.6	
[塗膜評価結果]									
水接触角 (°)	110	81	75	103	109	99	105	110	
キリ接触角 (°)	58	28	10以下	52	54	45	53	55	
水洗後水接触角 (°)	108	80	69	94	108	97	104	109	
水洗後キリ接触角 (°)	56	27	10以下	28	54	43	51	54	
現像性	△	×	○	○	△	×	○	○	
基材密着性	×	×	○	○	×	○	○	○	

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、ガラス基材等との密着性に優れ、撥インク性およびその持続性が高く、後工程にて洗浄工程等を経た場合にも撥インク性能が低下することがなく、さらに、優れたアルカリ溶解性、現像性を有するネガ型感光性樹脂組成物を提供できる。したがって、本発明のネガ型感光性樹

脂組成物は、基材密着性や撥インク性が要求される、インクジェット方式の液晶用カラーフィルタ又は有機ELディスプレイ等の隔壁、半導体装置又は電気回路における配線パターンの製造等に好適に用いられる。

請求の範囲

1. 酸性基および分子内に3個以上のエチレン性二重結合を有するアルカリ可溶の感光性樹脂(A)と、水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された炭素数20以下のアルキル基(ただし、前記アルキル基はエーテル性の酸素を有するものを含む。)を有する重合単位(b1)、およびエチレン性二重結合を有する重合単位(b2)を有する重合体からなる撥インク剤(B)と、光重合開始剤(C)とを含有することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。ただし、撥インク剤(B)におけるフッ素含有量は、5~25質量%であり、撥インク剤(B)のネガ型感光性樹脂組成物の全固形分における割合は、0.01~20質量%である。

2. 前記感光性樹脂(A)100質量部に対し、前記撥インク剤(B)を0.1~200質量部、前記光重合開始剤(C)を0.1~50質量部含有する請求項1記載のネガ型感光性樹脂組成物。

3. 前記撥インク剤(B)が、酸性基を有する請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

4. 前記感光性樹脂(A)100質量部に対し、2個以上のエチレン性二重結合を有するアルカリ不溶の化合物からなるラジカル架橋剤(D)を10~500質量部を含有する請求項1~3のいずれか1つに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

5. カーボンブラック、チタンブラック、黒色金属酸化物顔料、および有機顔料からなる群から選択される少なくとも1種を含有する請求項1~4のいずれか1つに記載のネガ型感光性樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14019

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ G03F7/038, 7/027, 7/004</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																																
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18</p> <p>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 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>																																
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 11-281815 A (JSR Corp.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text (Family: none)</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 10-142779 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 May, 1998 (29.05.98), Full text (Family: none)</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 4-39317 A (NOF Corp.), 10 February, 1992 (10.02.92), Full text (Family: none)</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table> <p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p> <table border="1"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table> <table border="1"> <tr> <td>Date of the actual completion of the international search 27 November, 2003 (27.11.03)</td> <td>Date of mailing of the international search report 16 December, 2003 (16.12.03)</td> </tr> <tr> <td>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</td> <td>Authorized officer</td> </tr> <tr> <td>Facsimile No.</td> <td>Telephone No.</td> </tr> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 11-281815 A (JSR Corp.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text (Family: none)	1-5	A	JP 10-142779 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 May, 1998 (29.05.98), Full text (Family: none)	1-5	A	JP 4-39317 A (NOF Corp.), 10 February, 1992 (10.02.92), Full text (Family: none)	1-5	* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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		Date of the actual completion of the international search 27 November, 2003 (27.11.03)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2003 (16.12.03)	Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	Facsimile No.	Telephone No.
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																														
A	JP 11-281815 A (JSR Corp.), 15 October, 1999 (15.10.99), Full text (Family: none)	1-5																														
A	JP 10-142779 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 May, 1998 (29.05.98), Full text (Family: none)	1-5																														
A	JP 4-39317 A (NOF Corp.), 10 February, 1992 (10.02.92), Full text (Family: none)	1-5																														
* Special categories of cited documents:	"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																															
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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																															
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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																															
"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)	"&" document member of the same patent family																															
"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																																
Date of the actual completion of the international search 27 November, 2003 (27.11.03)	Date of mailing of the international search report 16 December, 2003 (16.12.03)																															
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer																															
Facsimile No.	Telephone No.																															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/14019

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 8-176504 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 09 July, 1996 (09.07.96), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/038, 7/027, 7/004

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. Cl⁷ G03F7/004-7/18

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	1971-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003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 請求の範囲の番号
A	JP 11-281815 A (ジェイエスアール株式会社) 1999. 10. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 10-142779 A (富士写真フイルム株式会社) 1998. 05. 29, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 4-39317 A (日本油脂株式会社) 1992. 02. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-5

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

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 27. 11. 03

国際調査報告の発送日 16.12.03

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 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) 2H 3209
 前田 佳与子 
 電話番号 03-3581-1101 内線 3229

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 請求の範囲の番号
A	JP 8-176504 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1996.07.09, 全文 (ファミリーなし)	1-5