

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年10月6日(06.10.2022)



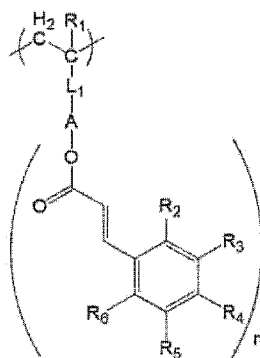
(10) 国際公開番号

WO 2022/210326 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/22 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C08L 33/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/014252
- (22) 国際出願日: 2022年3月25日(25.03.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2021-056777 2021年3月30日(30.03.2021) JP
特願 2021-056778 2021年3月30日(30.03.2021) JP
- (71) 出願人: 東ソ一株式会社 (TOSOH CORPORATION) [JP/JP]; 〒7468501 山口県周南市開成町4560番地 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者: 李廷輝(LEE, Junghwi); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソ一株式会社 四日市事業所内 Mie (JP). 福田 貴(FUKUDA, Takashi); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソ一株式会社 四日市事業所内 Mie (JP). 奥 慎也(OKU, Shinya); 〒5108540 三重県四日市市霞1丁目8番地 東ソ一株式会社 四日市事業所内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府

(54) Title: FLUORINE RESIN, COMPOSITION, PHOTOCROSSLINKED PRODUCT, AND ELECTRONIC DEVICE PROVIDED THEREWITH

(54) 発明の名称: フッ素系樹脂、組成物、光架橋物、およびそれを備えた電子デバイス



(1)

(57) Abstract: Provided is a fluorine resin that has a liquid repellence property, is highly dissolvable in fluorine-based solvents, and is made insoluble in solvents by photocrosslinking using a low quantity of light exposure. A fluorine resin according to the present invention has a repeating unit that is represented by formula (1) and includes a photocrosslinkable group, and a repeating unit that includes a fluorine atom. (In the formula, R₁ represents hydrogen or methyl, L₁ represents a single bond or a linking group, A represents a linking group, and R₂-R₆ each represent one option among the group consisting of hydrogen, a halogen, an alkyl, a halogenated alkyl, an alkoxy group, an aryl, an aryloxy group, a cyano group, and an amino group.

(57) 要約: 撥液性能、フッ素系溶剤への高い可溶性を有し、かつ低露光量での光架橋により溶剤に不溶化するフッ素系樹脂を提供する。本発明のフッ素系樹脂は、光架橋性基を含む式(1)で表される繰り返し単位とフッ素原子を含む繰り返し単位とを有する。(式中、R₁は水素またはメチルを表し、L₁は単結合または連結基を表し、Aは連結基を表し、R₂~R₆は水素、ハロゲン、アルキル、ハロゲン化アルキル、アルコキシ、アリーール、アリーールオキシ、シアノ、アミノからなる群の1種を表す。)

大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

フッ素系樹脂、組成物、光架橋物、およびそれを備えた電子デバイス
技術分野

[0001] 本発明はフッ素系樹脂に関する。より詳細には電子デバイスに好適に用いることができるフッ素系樹脂に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、低コストで生産性が高い全印刷法による有機電子デバイスの製造に関する技術開発が積極的に行われている。電子デバイスとして、例えば有機トランジスタの開発も進められている。この有機トランジスタは多数の工程を経て製造されるが、樹脂よりなる保護膜が有機トランジスタを保護し、EL発光部のパターンを形成する工程も含まれている。このパターンは、例えば、ソース電極、ドレイン電極および有機半導体層またはポリマー層を覆うように設けられていて、EL発光部を形成するところである電極上には存在しないようになっている。

[0003] 通常、EL発光部は、感光性物質（レジスト）を塗布した基板面をフォトリソグラフィまたはレチクル等を介しパターンに露光し、露光された部位と露光されていない部位からなるパターンを形成する技術であるフォトリソグラフィを用いて形成される。フォトリソグラフィではドライエッチング法、または、ウェットエッチングによりEL発光部を開口している。

[0004] パターン形成材料として、光反応性の高分子材料が用いられている。全印刷法のような塗布法では、該材料を溶媒に溶解させたインク状で塗布を行い、溶媒を乾燥除去した後、該材料を光架橋反応させることにより溶媒に不溶化させてパターンを形成させる。したがって、全印刷法のような塗布法に用いられる高分子材料には、該材料の溶媒への可溶性に優れていること、溶媒除去後、常温かつ短時間の露光で該材料の光架橋反応が可能であることの性質を兼ね備えることが求められている。

[0005] ここで、有機電界ディスプレイおよび有機電界照明などに含まれる有機電界発光素子の製造方法を示す。まず基板上に、前記高分子材料を塗布しパターンを形成したい部分を光架橋反応させ、光架橋反応させていない部分を除去する。これにより残存した部分はパターンとなる。この高分子材料が除去されている部分（パターン内部）に、種々の機能層を積層する。該機能層はインク状の原料を用いて形成する技術が有望であるが、パターン内部へのインク付着、および高分子材料が除去されていない部分（パターン外部）を超えた領域外へのインク漏れ予防の観点から、パターンを構成する材料には撥液性能を有することが期待されている。

[0006] また、有機半導体素子においては、ソース電極、ドレイン電極および有機半導体層の上に層間絶縁膜またはゲート絶縁膜を形成する際に、ダメージなくフォトリソグラフィによってパターンを形成し、コンタクトホール等を絶縁膜に形成することが期待されている。

[0007] このような材料として特許文献1の光反応性が高くパターンニングが可能であるとともに、高く誘電特性に優れる被膜を形成できるネガ感光型樹脂組成物およびそれから製造される光硬化パターンが挙げられている。しかしながら、この樹脂は現像の際に水または有機溶剤を使う必要がある。また、組成物の溶剤はPGMEA（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）のような有機溶剤を使う必要がある。有機溶剤と水はいずれも電子デバイスの性能を低下する原因となる。そこで電子デバイスの性能低下を防ぐために溶媒としてフッ素系の溶剤を採用できる材料の開発が求められていた。

[0008] そのような技術として、特許文献2および非特許文献1で開示されているフッ素系溶剤へ可溶なフッ素系樹脂を用いてパターンを形成する方法がある。しかしながら該フッ素系樹脂は光架橋しない問題がある。

[0009] フッ素系溶剤に溶解し、光架橋するフッ素系樹脂としてアントラセン架橋基を用いた非特許文献2のようなフッ素系樹脂が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：日本国特開2017-167513号公報

特許文献2：日本国特許第6281427号

非特許文献

[0011] 非特許文献1：Appl. Phys. Express 7, 101602 (2014)

非特許文献2：J Polym Sci A Polym Chem 53, 1252 (2015)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、非特許文献2に記載のフッ素系樹脂は、光架橋性が低く高露光量が必要である。そのため、高い光反応性を備えたフッ素系樹脂が求められている。

[0013] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、撥液性能を有して、フッ素系溶剤に高い可溶性を有してかつ低露光量で光架橋させることにより溶剤に不溶化し得るフッ素系樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

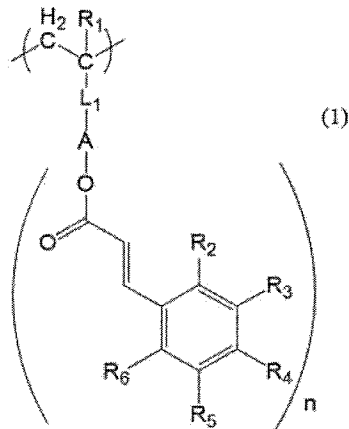
[0014] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の構造を有するフッ素系樹脂が上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

[0015] 即ち、本発明は、光架橋性基を含む下記式(1)で表される繰り返し単位とフッ素原子を含む繰り返し単位を有するフッ素系樹脂である。

[0016] すなわち本発明は、以下の要旨を有するものである。

[0017] [1] 光架橋性基を含む下記式(1)で表される繰り返し単位と、フッ素原子を含む繰り返し単位とを有するフッ素系樹脂。

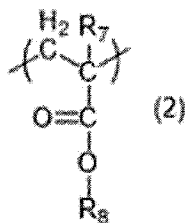
[化1]



(式(1)中、 R_1 は、水素原子またはメチル基を表し、 L_1 は、単結合または2価の連結基を表し、 A は m 価の連結基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数3～20の環状アルキル基、炭素数1～20の直鎖状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、シアノ基、アミノ基からなる群の1種を表す。 m は3以上の整数を表し、 n は $m-1$ の整数を表す。)

[2] さらに、下記式(2)で表される繰り返し単位を有する[1]に記載のフッ素系樹脂。

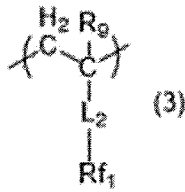
[化2]



(式(2)中、 R_7 は、水素原子またはメチル基を表し、 R_8 は炭素数1～30のアルキル基を表す。)

[3] 前記フッ素原子を含む繰り返し単位が下記式(3)で表される繰り返し単位である[1]または[2]に記載のフッ素系樹脂。

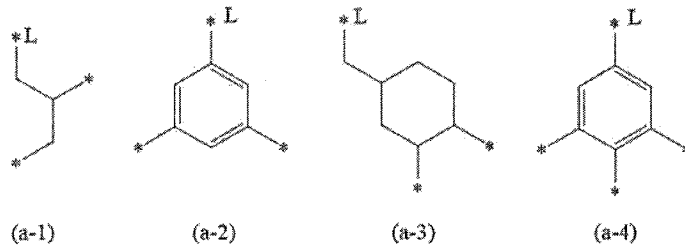
[化3]



(式(3)中、 R_9 は水素原子またはメチル基を表す。 L_2 は、単結合または2価の連結基を表し、 Rf_1 は炭素数1～15の直鎖状フルオロアルキル基、炭素数3～15の分岐鎖状フルオロアルキル基または炭素数3～15の環状フルオロアルキル基からなる群の1種を表す。)

[4] 前記式(1)中、Aが下記式(a-1)～(a-4)からなる群の1種の連結基である[1]～[3]のいずれかに記載のフッ素系樹脂。

[化4]



(式(a-1)～(a-4)中、*Lは、前記式(1)における L_1 との結合位置を表し、炭素原子の先の*は、前記式(1)におけるエステル基を構成する酸素原子との結合位置を表す。)

[5] 前記式(1)中、Aが前記式(a-1)の連結基である[4]に記載のフッ素系樹脂。

[0018] [6] フッ素系溶剤に可溶である[1]～[5]いずれかに記載のフッ素系樹脂。

[0019] [7] [1]～[6]いずれかに記載のフッ素系樹脂と有機溶剤およびフッ素系溶剤の少なくとも一方の溶剤を含む組成物。

[0020] [8] [1]～[6]いずれかに記載のフッ素系樹脂または[7]に記載の組成物の、光架橋物。

[0021] [9] [8]に記載の光架橋物で構成されるパターン。

[0022] [10] [8]に記載の光架橋物を備える電子デバイス。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、撥液性能を有して、フッ素系溶剤に高い可溶性を有してかつ低露光量で光架橋させることにより溶剤に不溶化するフッ素系樹脂が得られる。当該フッ素系樹脂は、パターン形成に用いることができ、当該フッ素系樹脂を用いてパターン形成することにより、得られる電子デバイスの性能の低下を防げることができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]有機トランジスタの断面形状を示す図である。

[図2]本発明の電子デバイスの一形態である有機トランジスタの断面形状を示す図である。

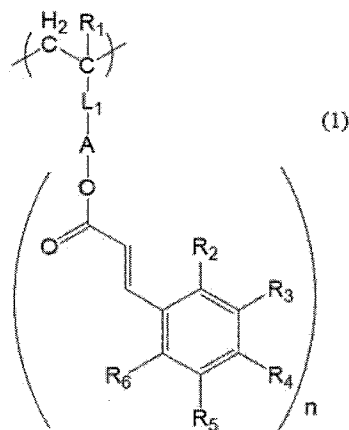
[図3]実施例1で製造したフッ素系樹脂1の¹H-NMRチャートを示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下に本発明の一態様であるフッ素系樹脂に関して詳細に説明する。

[0026] 本発明のフッ素系樹脂は、下記式(1)で表される繰り返し単位と、フッ素原子を含む繰り返し単位とを有するフッ素系樹脂である。

[化5]



本発明のフッ素系樹脂における前記式(1)は光架橋性基を有する。これにより、フッ素系樹脂が高い光反応性を発現し、該樹脂を塗布して得られる

膜において光照射した部位のみを選択的に不溶化させることが可能となる。

[0027] 式(1)中、 R_1 は水素原子またはメチル基を表す。

[0028] 式(1)中、 L_1 は単結合または2価の連結基を表す。

[0029] L_1 における2価の連結基としては、炭素数1~10の直鎖状のアルキレン基、炭素数3~10の分岐状のアルキレン基または炭素数3~10の環状のアルキレン基、炭素数6~12のアリーレン基、エーテル基(-O-)、カルボニル基(-C(=O)-)およびイミノ基(-NH-)からなる群から選択される少なくとも2以上の基を組み合わせた2価の連結基であることが好ましい。これにより平坦でひび割れのない膜を形成することが可能となる。

[0030] 炭素数1~10の直鎖状のアルキレン基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、デシレン基などが挙げられる。

[0031] 炭素数3~10の分岐状のアルキレン基としては、具体的には、例えば、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチル-2-チルプロピレン基などが挙げられる。

[0032] 炭素数3~10の環状のアルキレン基としては、具体的には、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、シクロデシレン基、アダマンタン-ジイル基、ノルボルナン-ジイル基、exo-テトラヒドロジシクロペンタジエン-ジイル基などが挙げられ、中でも、シクロヘキシレン基が好ましい。

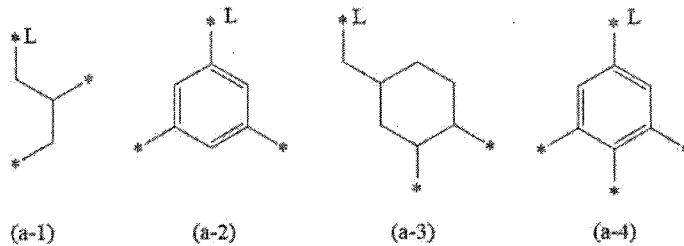
[0033] 炭素数6~12のアリーレン基としては、具体的には、例えば、フェニレン基、キシリレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、2,2'-メチレンビスフェニル基などが挙げられ、中でも、フェニレン基が好ましい。

[0034] これらの2価の連結基のうち、カルボニル基とエーテル基とを組み合わせたエステル結合(-C(=O)O-)またはフェニレン基とエーテル基とを組み合わせた連結基であることがより好ましく、(-C(=O)O-)であることが更に好ましい。

- [0035] 式(1)中、Aはm価の連結基を表す。
- [0036] mは3以上の整数を表し、3～5の整数であることが好ましく、3～4の整数であることがより好ましく、3であることが更に好ましい。
- [0037] Aは、得られる樹脂の有機溶剤およびフッ素系溶剤への可溶性がより良好になることから、置換基を有していてもよい炭素数1～24のm価の炭化水素基であってもよい。
- [0038] m価の炭化水素基Aが有していてもよい置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、水酸基などが挙げられる。
- [0039] アルキル基としては、例えば、炭素数1～18の、直鎖状、分岐鎖状または環状のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基およびシクロヘキシル基等がより好ましく、炭素数1～4のアルキル基であることが更に好ましく、メチル基またはエチル基であるのが特に好ましい。
- [0040] アルコキシ基としては、例えば、炭素数1～16の、直鎖または分岐アルキル基を有するアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、n-ペンチロキシ基、n-ヘキシロキシ基、イソヘキシロキシ基、n-ヘプチロキシ基、n-オクチロキシ基、n-ノニロキシ基、n-デシロキシ基、n-ドデシロキシ基、n-テトラデシロキシ基、2-エチルヘキシロキシ基、3-エチルヘプチロキシ基、2-ヘキシルデシロキシ基等が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、n-ペンチロキシ基、n-ヘキシロキシ基、イソヘキシロキシ基、n-ヘプチロキシ基、n-オクチロキシ基からなる群より選択される基が特に好ましい。
- [0041] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、中でも、フッ素原子、塩素原子であるのが好ましい。
- [0042] なかでも、m価の炭化水素基Aは、下記式(a-1)～(a-4)からな

る群の1種の連結基であることが好ましい。

[化6]



式(a-1)～(a-4)中、*Lは、前記式(1)における L_1 との結合位置を表し、炭素原子の先の*は、前記式(1)におけるエステル基を構成する酸素原子との結合位置を表す。

[0043] m価の炭化水素基Aは、モノマー合成における反応の容易性の理由から、式(a-1)、式(a-2)、式(a-3)からなる群の1種の3価の連結基であることが好ましく、式(a-1)または式(a-2)の3価の連結基であることがより好ましく、式(a-1)の3価の連結基であることがさらに好ましい。

[0044] 式(1)中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数3～20の環状アルキル基、炭素数1～20の直鎖状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、シアノ基、アミノ基からなる群の1種を表す。

[0045] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが挙げられ、中でも、フッ素原子、塩素原子であるのが好ましい。

[0046] 炭素数1～20の直鎖状のアルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基などが挙げられ、中でも、メチル基またはエチル基が好ましい。

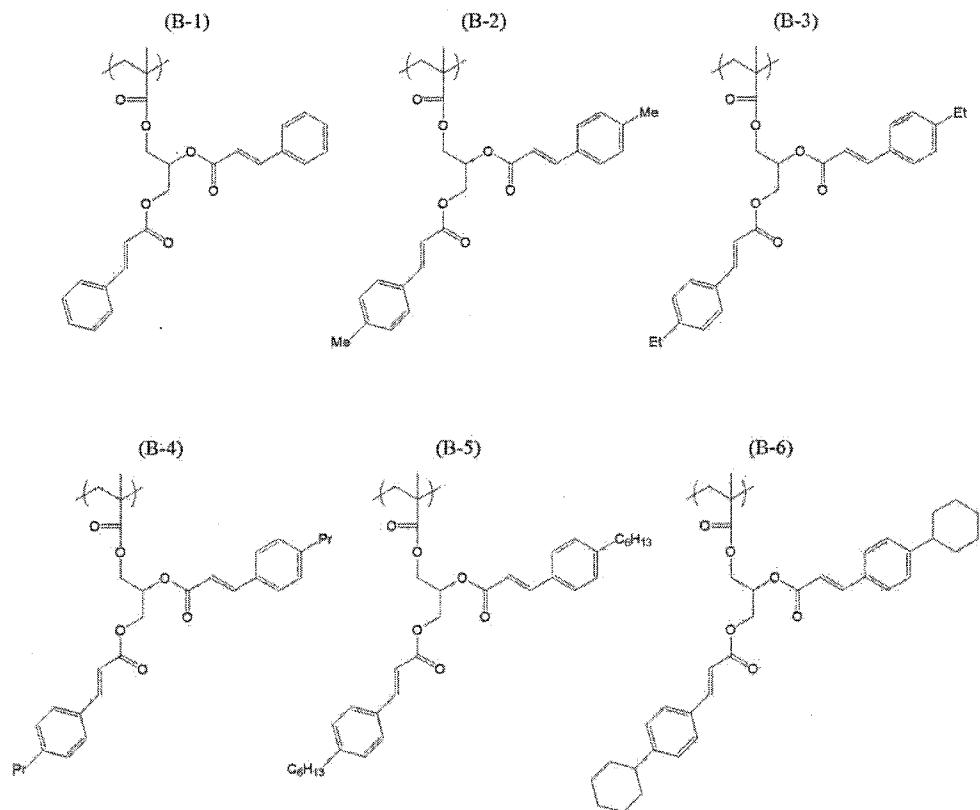
[0047] 炭素数3～20の分岐状のアルキル基としては、炭素数3～6のアルキル基が好ましく、具体的には、例えば、イソプロピル基、tert-ブチル基

などが挙げられる。

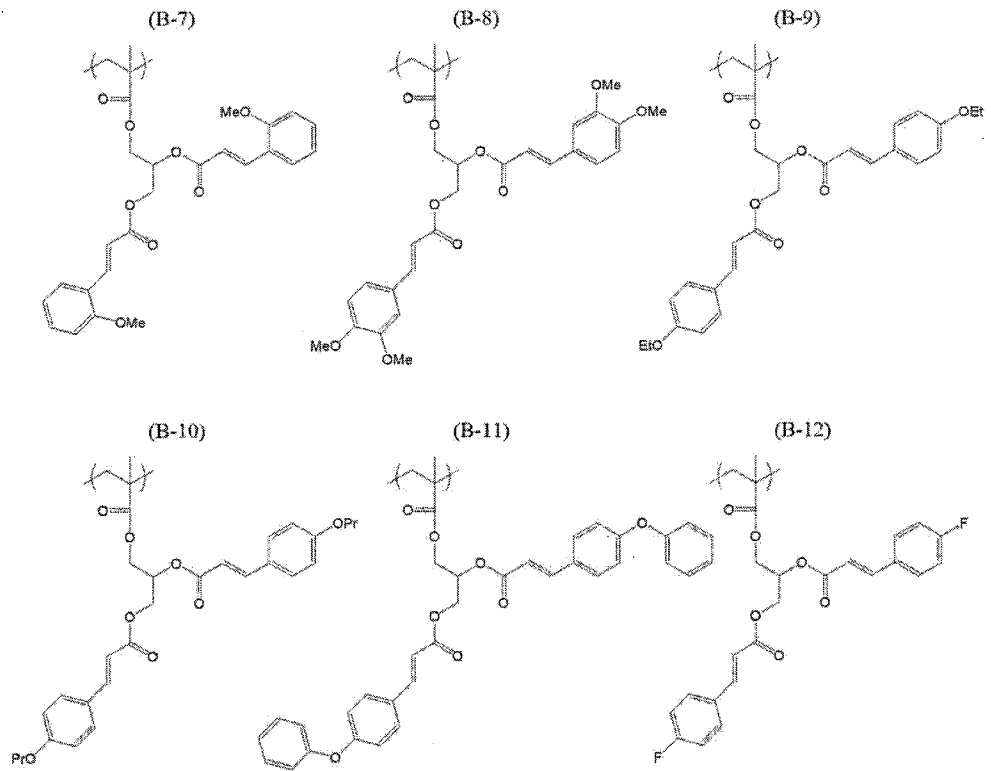
- [0048] 炭素数3～20の環状アルキル基としては、炭素数3～6のアルキル基が好ましく、具体的には、例えば、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられ、中でも、シクロヘキシル基が好ましい。
- [0049] 炭素数1～20の直鎖状のハロゲン化アルキル基としては、炭素数1～4のフルオロアルキル基が好ましく、具体的には、例えば、トリフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基などが挙げられ、中でも、トリフルオロメチル基が好ましい。
- [0050] 炭素数1～20のアルコキシ基としては、炭素数1～8のアルコキシ基が好ましく、具体的には、例えば、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、メトキシエトキシ基などが挙げられる。
- [0051] 炭素数6～20のアリール基としては、炭素数6～12のアリール基が好ましく、具体的には、例えば、フェニル基、 α -メチルフェニル基、ナフチル基などが挙げられ、中でも、フェニル基が好ましい。
- [0052] 炭素数6～20のアリールオキシ基としては、炭素数6～12のアリールオキシ基が好ましく、具体的には、例えば、フェニルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが挙げられ、中でも、フェニルオキシ基が好ましい。
- [0053] アミノ基としては、例えば、第1級アミノ基 ($-NH_2$) ; メチルアミノ基などの第2級アミノ基 ; ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジベンジルアミノ基、含窒素複素環化合物 (例えば、ピロリジン、ピペリジン、ピペラジンなど) の窒素原子を結合手とした基などの第3級アミノ基が挙げられる。
- [0054] R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、フッ素系樹脂におけるフッ素系溶剤への溶解性、光硬化性、撥液性をより高くする理由から、水素原子、アルキル基、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、さらに、水素原子であることが好ましい。
- [0055] 光架橋性基を含む式(1)で表される繰り返し単位(以下、繰り返し単位B、と称することもある)としては、具体的には、例えば、以下に示す繰り返し

返し単位 B-1 ~ B-26 が挙げられ、その中でも B-1 ~ B-16 などが好ましく、特に B-1、B-2、B-13、B-16 が好ましい。なお、下記式中、Me はメチル基を表し、Et はエチル基を表し、Pr はイソプロピル基を表す。

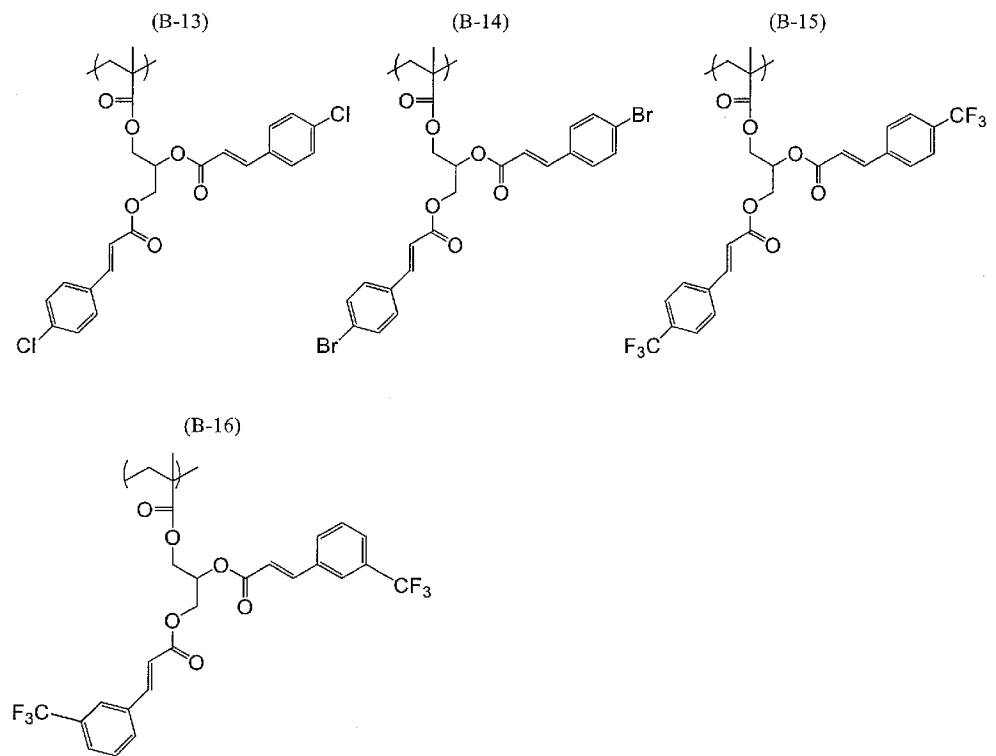
[化7]



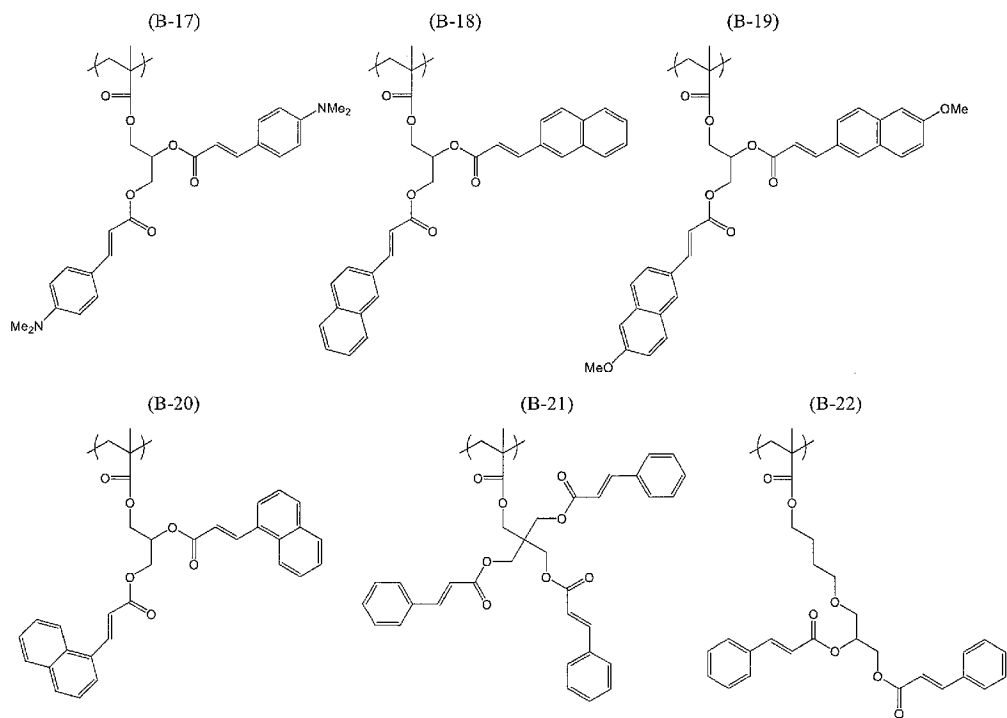
[化8]



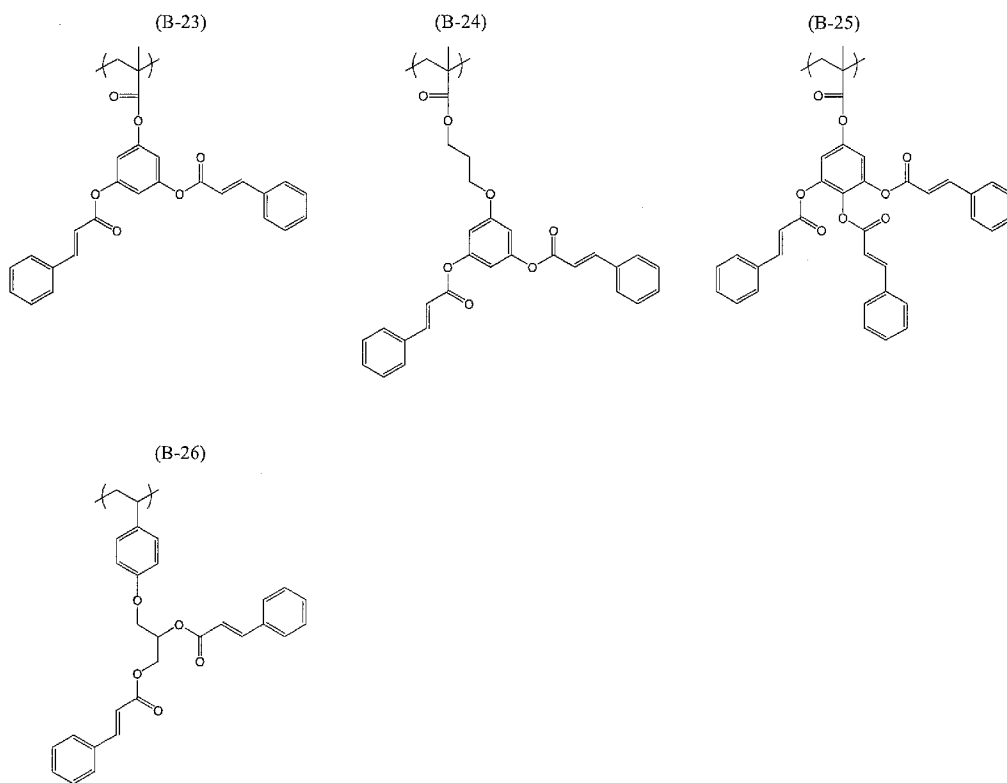
[化9]



[化10]



[化11]

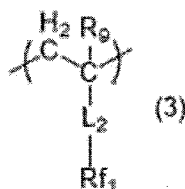


本発明のフッ素系樹脂は、フッ素原子を含む繰り返し単位を有する。これ

により、フッ素系樹脂が撥液性能を発現し、かつ、フッ素系溶剤へも高い溶解性を有する。

[0056] フッ素原子を含む繰り返し単位は下記式（3）で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[化12]



[0057] 式（3）中、 R_9 は水素原子またはメチル基を表す。

[0058] 式（3）中、 L_2 は単結合または2価の連結基を表す。

[0059] L_2 における2価の連結基としては、炭素数1～10の直鎖状のアルキレン基、炭素数3～20の分岐状のアルキレン基または炭素数3～20の環状のアルキレン基、炭素数6～12のアリーレン基、エーテル基（ $-\text{O}-$ ）、カルボニル基（ $-\text{C}(=\text{O})-$ ）またはイミノ基（ $-\text{NH}-$ ）からなる群から選択される少なくとも2以上の基を組み合わせた2価の連結基であることが好ましい。これにより平坦でひび割れのない膜形成ができる。

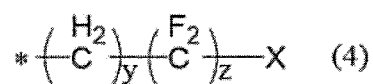
[0060] 炭素数1～10の直鎖状のアルキレン基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、デシレン基などが挙げられる。

[0061] 炭素数3～10の分岐状のアルキレン基としては、具体的には、例えば、ジメチルメチレン基、メチルエチレン基、2,2-ジメチルプロピレン基、2-エチル-2-チルプロピレン基などが挙げられる。

[0062] 炭素数3～10の環状のアルキレン基としては、具体的には、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基、シクロデシレン基、アダマンタン-ジイル基、ノルボルナン-ジイル基、exo-テトラヒドロシクロペンタジエン-ジイル基などが挙げられ、中でも、シクロヘキシレン基が好ましい。

- [0063] 炭素数6～12のアリーレン基としては、具体的には、例えば、フェニレン基、キシリレン基、ピフェニレン基、ナフチレン基、2, 2'-メチレンビスフェニル基などが挙げられ、中でも、フェニレン基が好ましい。
- [0064] これらの2価の連結基のうち、カルボニル基とエーテル基とを組み合わせたエステル結合(-C(=O)O-)またはフェニレン基とエーテル基とを組み合わせた連結基であることがより好ましく、(-C(=O)O-)であることが更に好ましい。
- [0065] 式(3)中、Rf₁は炭素数1～15の直鎖状フルオロアルキル基、炭素数3～15の分岐鎖状フルオロアルキル基または炭素数3～15の環状フルオロアルキル基からなる群の1種を表す。
- [0066] Rf₁がフルオロアルキル基であることにより、本発明の一態様に係るフッ素系樹脂はフッ素系溶剤との親和性、および撥液性を示す。
- [0067] Rf₁が直鎖状のフルオロアルキル基である場合、具体的なRf₁としてフッ素原子で置換されているメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基または炭素数10～14のアルキル基を例示することができる。L₂におけるRf₁との結合元素が酸素である場合、Rf₁におけるフッ素原子の置換位置は、L₂の酸素に直接結合している炭素原子以外の炭素原子上であればよい。
- [0068] Rf₁が直鎖状のフルオロアルキル基である場合、Rf₁は下記式(4)で表される基であることが好ましい。

[化13]



式(4)中、*は、式(4)におけるL₂との結合位置を表す。

- [0069] 式(4)中、Xは水素原子またはフッ素原子である。
- [0070] 式(4)中、yは1～4の整数であり、好ましくは1～2である。
- [0071] 式(4)中、zは1～14の整数であり、好ましくは2～10であり、さらに好ましくは4～8である。

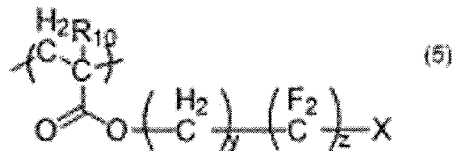
[0072] Rf_1 が式(4)で表される基であることにより、式(3)で表される繰り返し単位の原料となる単量体の合成がより容易となる。

[0073] Rf_1 が分岐状のフルオロアルキル基である場合、具体的な Rf_1 として、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル基、1-(トリフルオロメチル)-2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-2, 2, 2-トリフルオロエチル基または1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エチル基を例示することができる。

[0074] Rf_1 が環状フルオロアルキル基である場合、具体的な Rf_1 として1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ノナフルオロシクロペンタン基、1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ウンデカフルオロシクロヘキサン基を例示することができる。

[0075] 前記式(3)で表される繰り返し単位は、下記式(5)で表される繰り返し単位であることが好ましい。

[化14]



式(5)中、 R_{10} は水素原子またはメチル基のいずれかを表す。

[0076] 式(5)中、 X は水素原子またはフッ素原子である。

[0077] 式(5)中、 y は1~4の整数であり、好ましくは1~2である。

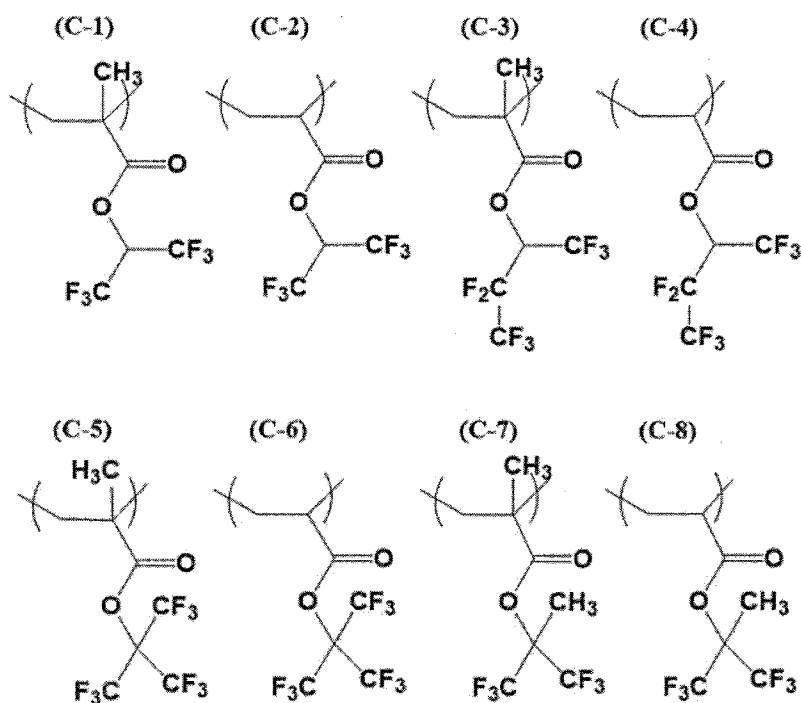
[0078] 式(5)中、 z は1~14の整数であり、好ましくは2~10であり、さらに好ましくは4~8である。

[0079] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂は、前記式(3)で表わされる繰り返し単位を1種含んでいてもよく、2種以上含んでもよい。例えば、 Rf_1 として前述した直鎖状のフルオロアルキル基を有する繰り返し単位、および Rf_1 として前述した分岐上のフルオロアルキル基を有する繰り返し単位の両方の繰り返し単位を含んでもよいし、互いに炭素数の異なる直鎖状フルオロアルキル基を有する2種以上の繰り返し単位を含んでもよい。本発明の一態様に

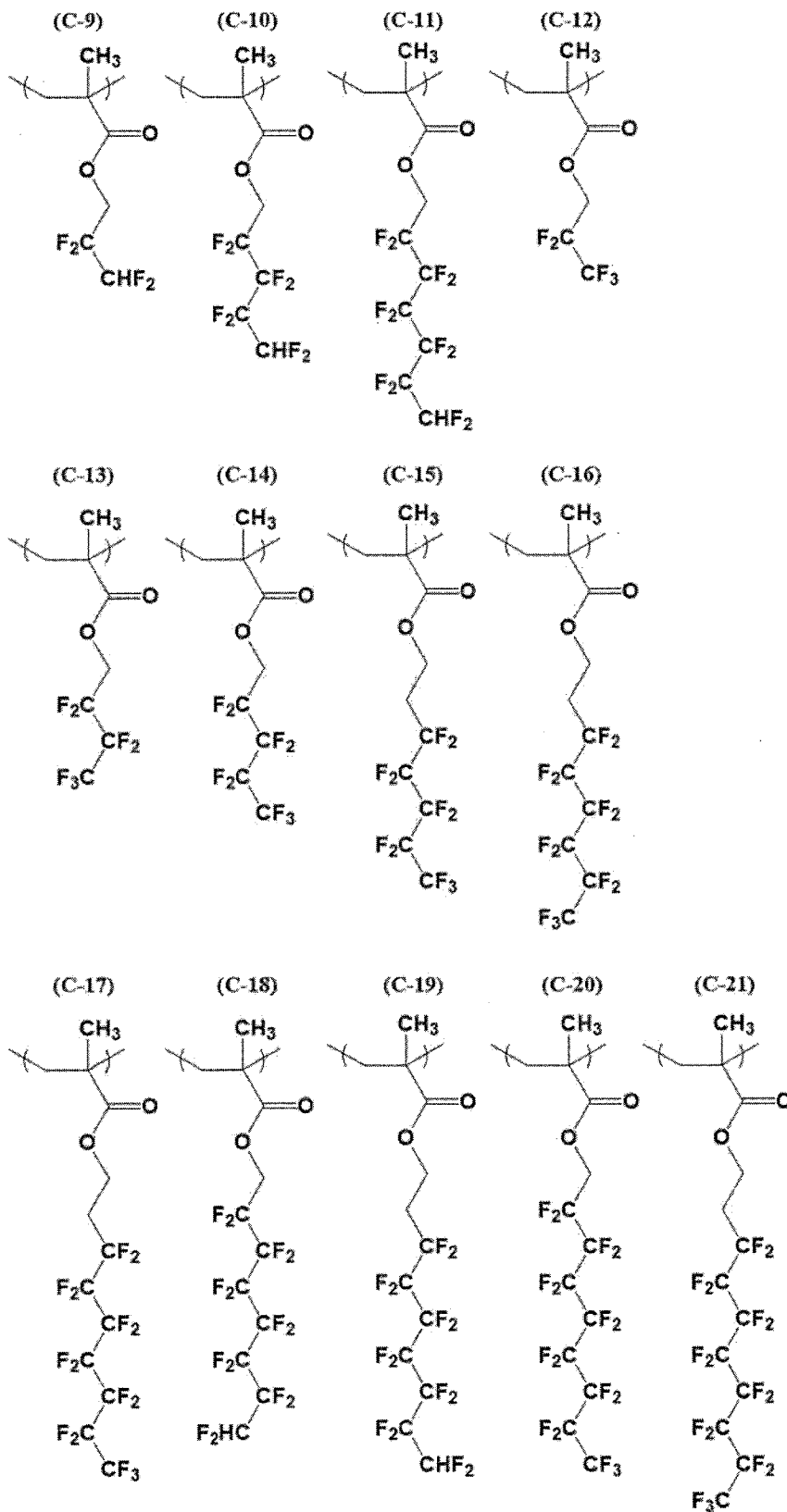
係るフッ素系樹脂は、好ましくは式（3）で表わされる繰り返し単位を1種含む。

[0080] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂におけるフッ素原子を含む繰り返し単位として、具体的に、以下の式（C-1）～（C-33）で表される繰り返し単位からなる群の1種を挙げることができる。

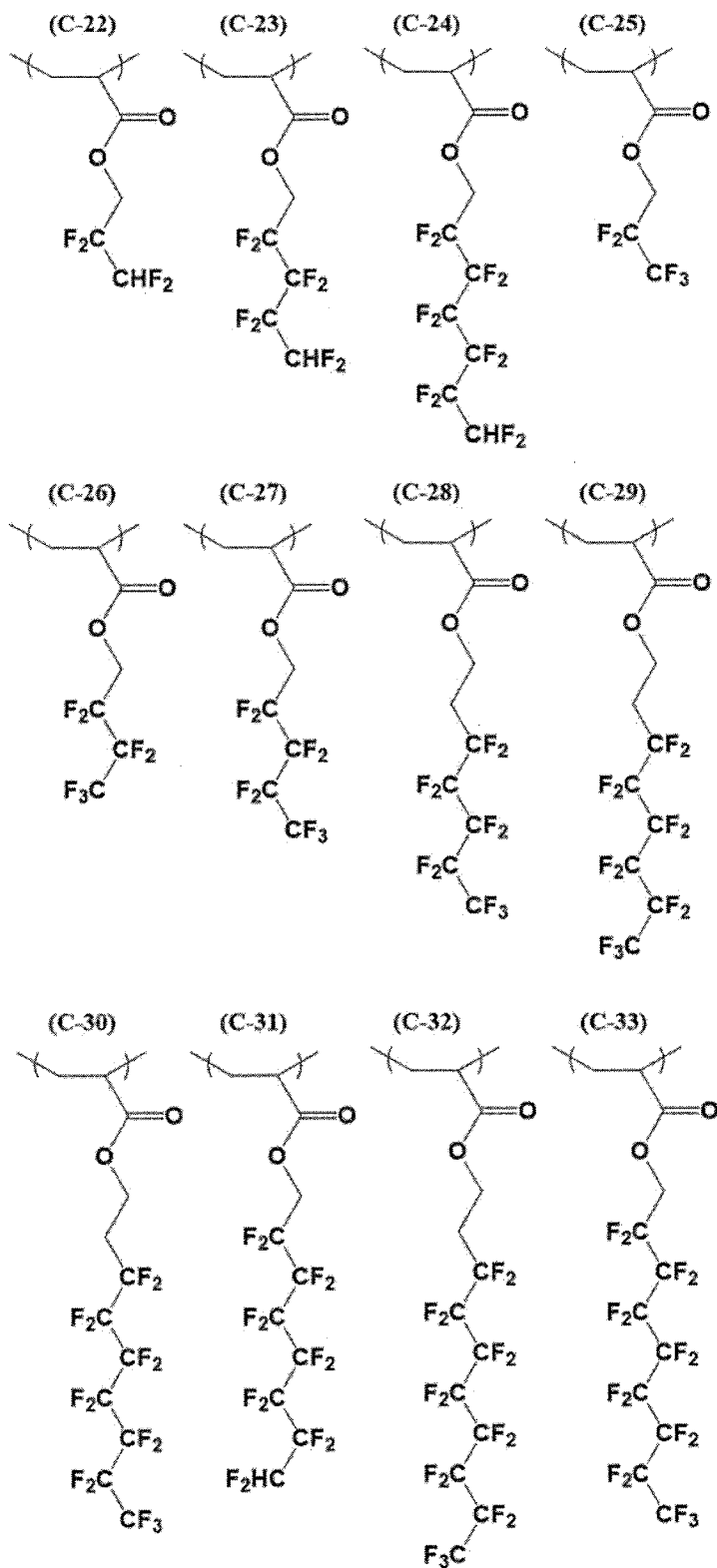
[化15]



[化16]



[化17]

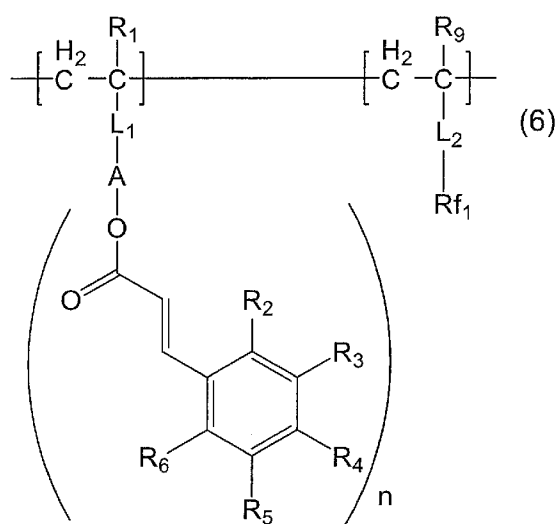


フッ素原子を含む繰り返し単位として、前記式 (C-1) ~ (C-33) で表される繰り返し単位からなる群の1種が好ましく、式 (C-9) ~ (C

− 3 3) で表される繰り返し単位からなる群の 1 種がさらに好ましく、式 (C − 1 4) ~ (C − 2 1) で表される繰り返し単位からなる群または式 (C − 2 7) ~ (C − 3 3) で表される繰り返し単位からなる群の 1 種が特に好ましい。

[0081] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂は、前記式 (1) で表される繰り返し単位と、前記式 (3) で表される繰り返し単位を含む共重合体であることが好ましい。すなわち、本発明の一態様に係るフッ素系樹脂は、以下の式 (6) で表される共重合体であることが好ましい。

[化18]



(式 (6) の中で R_1 、 R_9 は、水素原子またはメチル基を表し、 L_1 、 L_2 は、単結合または 2 価の連結基を表し、 A は m 価の連結基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は、同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の分岐状アルキル基、炭素数 3 ~ 20 の環状アルキル基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状のハロゲン化アルキル基、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリアル基、炭素数 6 ~ 20 のアリアルオキシ基、シアノ基、アミノ基からなる群の 1 種を表す。 m は、3 以上の整数を表し、 n は、 $m - 1$ の整数を表す。 R_{f1} は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状フルオロアルキル基、炭素数 3 ~ 15 の分岐鎖状フルオロアルキル基または炭素数 3 ~ 15 の環状フルオロアルキル基からなる群

の1種を表す。)

式(6)中、 R_1 、 L_1 、 A 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 は前記式(1)における R_1 、 L_1 、 A 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 および R_6 と同義である。

[0082] 式(6)中、 R_9 、 L_2 、 R_{f1} は前記式(3)における R_9 、 L_2 、 R_{f1} と同義である。

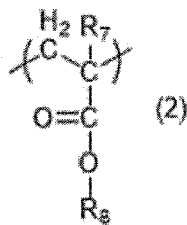
[0083] 式(6)で表される共重合体はランダム共重合体であってもブロック共重合体であってもよい。

[0084] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂は、フッ素系溶剤への可溶性が高まり、より効率よく光硬化されるようになる観点から、前記式(1)で表される繰り返し単位を10mol%以上90mol%以下含むことが好ましく、20mol%以上80mol%以下含むことが好ましく、20mol%以上70mol%以下含むことが好ましい。

[0085] また、フッ素原子を含む繰り返し単位を10mol%以上90mol%以下含むことが好ましく、20mol%以上80mol%以下含むことが好ましく、30mol%以上80mol%以下含むことが好ましい。

[0086] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂は、式(2)で表される繰り返し単位をさらに有することが好ましい。

[化19]



式(2)中、 R_7 は、水素原子またはメチル基を表す。

[0087] 式(2)中、 R_8 は炭素数1~30のアルキル基を表す。

[0088] 式(2)中、 R_8 は炭素数1~30のアルキル基を表し、炭素数1~30のアルキルとしては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル

基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基等の直鎖アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、イソバレリル基、イソヘキシル基、2-エチルヘキシル基、3-エチルヘプチル基、3-エチルデシル基、2-ヘキシルデシル基、2-ヘキシルウンデシル基、2-オクチルデシル基、2-オクチルドデシル基、2-デシルテトラデシル基、2-デシルヘキサデシル基、3-ヘキシルデシル基、3-オクチルデシル基、3-オクチルドデシル基、3-デシルテトラデシル基、3-デシルヘキサデシル基、4-ヘキシルデシル基、4-オクチルデシル基、4-オクチルドデシル基、4-デシルテトラデシル基、4-デシルヘキサデシル基、4-シクロヘキシルブチル基、8-シクロヘキシルオクチル基等の分岐アルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、3-デシルシクロペンチル基、4-デシルシクロヘキシル基等の環状アルキル基が挙げられる。そして、その中でも、炭素数1~15の直鎖アルキル基、炭素数3~15の分岐アルキル基からなる群の1種が好ましく、炭素数1~3の直鎖アルキル基がより好ましく、メチル基がより好ましい。

[0089] 式(2)で表される繰り返し単位として、具体的に、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ヘプチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニルで表される繰り返し単位からなる1種を挙げることができる。

[0090] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂において、式(2)で表される繰り返し単位を有する場合、フッ素系溶剤への可溶性が高まり、より効率よく光硬化されるようになる観点から、式(1)で表される繰り返し単位を10mol%以上70mol%以下含むことが好ましく、20mol%以上50mol%以下含むことが好ましく、30mol%以上50mol%以下含むことが好ましい。

- [0091] また、式（２）で表される繰り返し単位を１０ｍｏｌ％以上７０ｍｏｌ％以下含むことが好ましく、２０ｍｏｌ％以上６０ｍｏｌ％以下含むことが好ましく、３０ｍｏｌ％以上５０ｍｏｌ％以下含むことが好ましい。
- [0092] また、フッ素原子を含む繰り返し単位を１０ｍｏｌ％以上８０ｍｏｌ％以下含むことが好ましく、１０ｍｏｌ％以上６０ｍｏｌ％以下含むことが好ましく、１０ｍｏｌ％以上４０ｍｏｌ％以下が好ましく、１０ｍｏｌ％以上３０ｍｏｌ％以下含むことがより好ましい。
- [0093] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂には、本発明の目的を逸脱しない範囲において、他の単量体繰り返し単位が含まれていても良い。他の単量体繰り返し単位としては、例えば、エチレン残基、プロピレン残基、１－ブテン残基等のオレフィン類残基；スチレン残基、 α -メチルスチレン残基等のビニル芳香族炭化水素類残基；酢酸ビニル残基、プロピオン酸ビニル残基、ピバル酸ビニル残基等のカルボン酸ビニルエステル類残基；メチルビニルエーテル残基、エチルビニルエーテル残基、ブチルビニルエーテル残基等のビニルエーテル類残基；N-メチルマレイミド残基、N-シクロヘキシルマレイミド残基、N-フェニルマレイミド残基等のN-置換マレイミド類残基；アクリロニトリル残基；メタクリロニトリル残基等が挙げられる。
- [0094] 本発明のフッ素系樹脂において、分子量に対して何ら制限はなく、例えば、２０００～１０，０００，０００（g／モル）のものを用いることができる。得られる樹脂の溶液粘度、および力学強度の観点から、好ましくは１０，０００～１，０００，０００（g／モル）である。
- [0095] 本発明のフッ素系樹脂の合成法は特に限定されず、例えば、上述した繰り返し単位Bを形成するモノマー、上述したフッ素原子を含む繰り返し単位を形成するモノマー、および、任意の他の繰り返し単位を形成するモノマーを混合し、有機溶剤中で、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。
- [0096] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂において、式（２）で表される繰り返し単位を有する場合、フッ素系樹脂の合成法は特に限定されず、例えば、上

述した繰り返し単位Bを形成するモノマー、上述した式(2)で表される繰り返し単位を形成するモノマー、上述したフッ素原子を含む繰り返し単位を形成するモノマー、および、任意の他の繰り返し単位を形成するモノマーを混合し、有機溶剤中で、ラジカル重合開始剤を用いて重合することにより合成することができる。

- [0097] 以下に本発明の一態様である組成物について説明する。
- [0098] 本発明の一態様に係る組成物は有機溶剤およびフッ素系溶剤の少なくとも一方の溶剤とフッ素系樹脂とを含む。
- [0099] 前記のフッ素系溶剤は、本発明のフッ素系樹脂を溶解させるものであればよい。フッ素系樹脂を溶解させる溶剤としてフッ素系溶剤を用いることで、全印刷法による電子デバイスの作製の際に、有機物を主成分とするデバイス構成部材へのダメージを最小限に抑えることができ、電子デバイスの性能を十分に発揮することが可能となる。
- [0100] フッ素系溶剤を構成するフッ素系化合物中、フッ素原子含有量は、フッ素系化合物の全質量に対して、50質量%以上70質量%以下、より好ましくは55質量%以上70質量%以下である。70質量%を超えると前述のフッ素系樹脂が十分溶解しなくなる。また、50質量%より少ないと、有機半導体膜上に塗布または印刷する際、有機半導体膜の表面を溶解または膨潤することがある。
- [0101] 本発明の組成物に含まれるフッ素系溶剤として、以下に示す含フッ素炭化水素、含フッ素エーテルまたは含フッ素アルコールを好ましく用いることができ、含フッ素炭化水素または含フッ素エーテルをより好ましく用いることができる。
- [0102] 含フッ素炭化水素はオゾン破壊係数が低く、本発明の組成物が含むフッ素系溶剤として好ましい。特に、炭素数4~8の、直鎖状、分岐鎖状または環状の炭化水素で、水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されている含フッ素炭化水素は塗布しやすく好ましい。
- [0103] このような含フッ素炭化水素として具体的には、ブタン、ペンタン、ヘキ

サン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサンまたはベンゼンの水素原子の少なくとも1個がフッ素原子で置換されたものを例示することができる。具体的に示せば、例えば、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン、2H, 3H-デカフルオロペンタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロオクタン、ヘキサフルオロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、ヘキサフルオロベンゼンの含フッ素炭化水素を例示することができる。

[0104] 含フッ素炭化水素は、沸点が200℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは180℃以下である。含フッ素炭化水素の沸点が200℃以下であると、加熱により含フッ素炭化水素を蒸発除去しやすい。

[0105] 前記含フッ素炭化水素のうち、特に好ましい沸点を有する例として、以下を例示することができる。

[0106] 2H, 3H-デカフルオロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロオクタン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-トリデカフルオロヘキサン、ヘキサフルオロベンゼンを例示することができる。

[0107] また、オゾン破壊係数の低さから、フッ素系溶剤として含フッ素エーテルを使用することができる。特に、含フッ素エーテルは、沸点が200℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは180℃以下である。含フッ素エーテルの沸点が200℃以下であると、フッ素系樹脂膜から、加熱により含フッ素エーテルを蒸発除去しやすい。

[0108] 好ましい含フッ素エーテルの例として、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-(2, 2, 2-トリフルオロエトキシ)プロパン、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ)プロパン、1, 1, 2, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-1

－ (2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ) プロパン、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロエトキシ) プロパン、1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-3-メトキシプロパン、メチルパーフルオロブチルエーテル、または、エチルノナフルオロブチルエーテルを例示することができる。

[0109] 好ましい沸点を有する含フッ素エーテルとしてはエチルノナフルオロブチルエーテル、メチルパーフルオロブチルエーテル、エチルノナフルオロブチルエーテル、1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-デカフルオロ-3-メトキシ-2-(トリフルオロメチル) ペンタン、2-(トリフルオロメチル)-3-エトキシドデカフルオロヘキサン、(1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロポキシ) ペンタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、メトキシパーフルオロヘプテン等を例示することができる。

[0110] フッ素系溶剤として含フッ素アルコールを使用することができる。用いられる含フッ素アルコールは、沸点が200℃以下であることが好ましく、さらに好ましくは180℃以下である。含フッ素アルコールの沸点が200℃以下であると、加熱により含フッ素アルコールを蒸発除去しやすい。

[0111] 好ましい含フッ素アルコールの例として、1H, 1H-トリフルオロエタノール、1H1H-ペンタフルオロプロパノール、1H, 1H-ヘプタフルオロブタノール、2-(パーフルオロブチル) エタノール、3-(パーフルオロブチル) プロパノール、2-(パーフルオロヘキシル) エタノール、3-(パーフルオロヘキシル) プロパノール、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロパノール、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンタノール、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプタノール、2H-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブタノールを例示することができる。

[0112] さらに、フッ素系樹脂の溶解性をより高めるためにフッ素系溶剤を2種類以上含んでもよい。

[0113] 本発明の組成物に用いられるものとしての有機溶剤とは、フッ素系溶剤に該当しない有機溶剤を指す。有機溶剤としては本発明のフッ素系樹脂が溶解する限り何ら制限はなく、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、デカリン、インダン、1-メチルナフタレン、2-エチルナフタレン、1,4-ジメチルナフタレン、ジメチルナフタレン異性体混合物、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、メシチレン、イソプロピルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、テトラリン、オクチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、 γ -ブチロラクトン、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、ベンジルアルコール、グリセリン、シクロヘキサノールアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブ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、アニソール、シクロヘキサノン、メシチレン、3-メトキシブチルアセテート、シクロヘキサノールアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブ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、1,6-ヘキサンジオールジアセテート、1,3-ブチレングリコールジアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、エチルアセテート、フェニルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-N-プロピルエーテル、テトラデカヒドロフェナントレン、1,2,3,4,5,6,7,8-オクタヒドロフェナントレン、デカヒドロ-2-ナフトール、1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフトール、 α -テルピネオール、イソホロントリアセチンデカヒドロ-2-ナフトール、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、2,6-ジメチルアニソール、1,2-ジメチルアニソール、2,3-ジメチルアニソール、3

、4-ジメチルアニソール、1-ベンゾチオフェン、3-メチルベンゾチオフェン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジオキサン、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、アセトフェノン、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、リモネン等が例示される。好ましい性状の膜を得るためにはフッ素系樹脂を溶解する溶解力が高い有機溶剤が適しており、キシレン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートが好ましい。また、前述の溶剤2種以上を適切な割合で混合した混合溶剤も用いることができる。

[0114] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂と有機溶剤およびフッ素系溶剤の少なくとも一方の溶剤との組成物は、フッ素系樹脂を1wt%以上50wt%以下含み、当該溶剤を50wt%以上99wt%以下含むことが好ましい。

[0115] また、本発明の一態様に係る組成物は光増感剤を含んでもよい。光増感剤は、光架橋性基の架橋反応を促進させるものであれば良い。

[0116] 光増感剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテルなどのアシロイン類；アントラキノン、2-メチルアントラキノン、1,2-ベンズアントラキノン、1-クロロアントラキノン、シクロヘキサノンなどのカルボニル類；ジアセチル、ベンジルなどのジケトン類；ジフェニルモノサルファイド、ジフェニルジサルファイド、テトラメチルチウラムジサルファイドなどの有機サルファイド類；アセトフェノン、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、o-メトキシベンゾフェノン、2,4,6-トリメトキシベンゾフェノンなどのフェノン類；p-トルエンスルホニルクロライド、1-ナフタレンスルホニルクロライド、1,3-ベンゼンスルホニルクロライド、2,4-ジニトロベンゼンスルホニルブロマイド、p-アセトアミドベンゼンスルホニルクロライドなどのスルホニルハライド類；5-ニトロフル

オレン、5-ニトロアセナフテン、N-アセチル-4-ニトロ-1-ナフチルアミン、ピクラミド等の芳香族ニトロ化合物類；7-ジエチルアミノ-3-テノイルクマリン、3, 3'-カルボニルビス（7-ジエチルアミノクマリン）などのクマリン類；四塩化炭素、ヘキサブROMエタン、1, 1, 2, 2-テトラブROMエタンなどのハロゲン化炭化水素類；ジアゾメタン、アブビスイソブチロニトリル、ヒドラジン、トリメチルベンジルアンモニウムクロライドなどの窒素誘導体；エチオニン、チオニン、メチレンブルーなどの色素類などが挙げられる。光増感剤を添加することで、より低露光量で本発明の一態様に係るフッ素系樹脂を架橋（不溶化）することができる。また、該増感剤は必要に応じて2種以上を組み合わせ使用できる。

[0117] 本発明の一態様に係るフッ素系樹脂と光増感剤と有機溶剤およびフッ素系溶剤の少なくとも一方の溶剤との組成物は、フッ素系樹脂を1wt%以上50wt%以下含み、当該溶剤を50wt%以上99wt%以下含み、光増感剤を0.001wt%以上5wt%以下含むことが好ましい。

[0118] 以下に本発明の一態様であるパターンについて説明する。

[0119] 本発明のフッ素系樹脂を用いてパターンを形成することができる。より詳細には、本発明のフッ素系樹脂またはその組成物を用いて光架橋物を得、パターンを形成する。

[0120] 最初に、公知の塗膜形成方法によって、基板の表面にフッ素系樹脂の塗膜を形成する。基板としては、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；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン；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、ポリイミド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。

[0121] 塗膜の形成方法としては、例えば、スピンコーティング、ドロップキャスト、ディップコーティング、ドクターブレードコーティング、パッド印刷、スキージコート、ロールコーティング、ロッドバーコーティング、エアナイ

フコーティング、ワイヤーバーコーティング、フローコーティング、グラビア印刷、フレキソ印刷、スーパーフレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、凸版反転印刷、反転オフセット印刷、付着力コントラスト印刷等を用いることができる。

[0122] 次に、塗膜は乾燥される。乾燥することによって、溶剤が揮発し、粘着性のない塗膜が得られる。乾燥条件は、用いる溶剤の沸点および配合割合などによっても異なるが、好ましくは50～150℃、10～2000秒間程度の幅広い範囲で使用できる。

[0123] 塗膜形成時に、印刷手法を用いて、所定の形状、すなわち目的とするパターンと同一の形状を有する塗膜を形成した際は、露光を行うことで、所定の形状を有する塗膜が光架橋し光架橋物を得、固定化され、パターンを形成できる。

[0124] 一方、塗膜形成時に所定の形状を有する塗膜を形成しなかった場合は、フォトリソグラフィ技術を用いて、塗膜からパターンを形成できる。フォトリソグラフィ技術を用いる場合、まず、乾燥された塗膜に、所定の形状、すなわち目的とするパターンを形成し得る形状のマスクを介して露光し、光架橋させる。

[0125] 本発明のフッ素系樹脂を光架橋により硬化させる際、紫外線、可視光等の放射線が用いられ、例えば、波長245～435nmの紫外線が例示される。照射量は樹脂の組成により適宜変更されるが、例えば、10～5000mJ/cm²が挙げられる。架橋度の低下を防止し、かつ、プロセスの短時間化による経済性の向上の観点から、照射量は、好ましくは100～4000mJ/cm²である。具体的な光照射装置または光源としては、例えば、殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧または高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ等が挙げられる。

[0126] 紫外線の照射は通常大気中で行うが、必要に応じて不活性ガス中、または一定量の不活性ガス気流下で行うこともできる。必要に応じて前記の光増感

剤を添加して光架橋反応を促進させることもできる。その後、現像液により現像し、未露光部分を除去する。現像液としては、未硬化のフッ素系樹脂が溶解する溶剤であれば如何なるものでもよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤；ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；2H, 3H-デカフルオロペンタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4-ヘプタフルオロシクロペンタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2, 2-トリフルオロエチルエーテル、ヘキサフルオロベンゼン、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1-ペンタノール、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール、2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール等のフッ素系溶剤等を用いることができる。

[0127] 現像時間は、30～300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、溶剤で洗浄を行い、圧縮空気または圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の溶剤を除去する。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40～150℃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。

[0128] 上記のフォトリソグラフィ工程を経て画素パターンを形成させた後、画素内の基板表面の汚れを除去してもよい。例えば、低圧水銀灯もしくはエキシマUV等の短波長紫外線の照射、または光アッシング処理等により基板表面を洗浄することが挙げられる。光アッシング処理とはオゾンガス存在下、短波長紫外線を照射する処理である。前記短波長紫外線とは、100～300nmの波長にメインピークを有する光である。

[0129] このように、本発明のフッ素系樹脂は、それ自体はフッ素系溶剤または有機溶剤に可溶であり、光照射により、側鎖に有する光架橋性基が架橋され硬

化し、用いた溶剤に不溶化する。この性質を利用し、本発明のフッ素系樹脂を光照射により架橋した際に、フッ素系溶剤または有機溶剤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。

[0130] 本発明のフッ素系樹脂を用いてパターンニングした後、フッ素系樹脂が架橋して残っている部分（パターン外部）は、機能層を形成するためのインクの濡れ広がりを避けるため、インクに対する接触角は 40° 以上であることが好ましく、 50° 以上であることがより好ましい。

[0131] 本発明のフッ素系樹脂は、塗膜形成方法、光架橋、現像などのパターンと同様の方法で保護膜とすることができる。

[0132] 本発明のフッ素系樹脂は、優れた撥液特性を有し、有機トランジスタ素子、カラーフィルター、有機EL素子を製造する際のパターン材料に用いることができる。また、本発明のフッ素系樹脂は前記の有機トランジスタ素子、カラーフィルター、有機EL素子を含む電子バイスに用いることができる。

[0133] 以下に本発明の一態様である電子デバイスについて詳細に説明する。

[0134] 本発明のフッ素系樹脂は、電子デバイスに用いることができ、より詳細には、本発明のフッ素樹脂またはフッ素系樹脂と有機溶剤およびフッ素系溶剤の少なくとも一方の溶剤とを含む組成物の、光架橋物を備える電子デバイスとすることができ、電子デバイスとして、有機トランジスタを挙げることができる。

[0135] 一般的な有機トランジスタは、基板上にゲート絶縁層を有し、更にこのゲート絶縁層の上に有機半導体層を成膜し、ソース電極、ドレイン電極およびゲート電極を付設することにより得られる。有機トランジスタの素子構造の一例を、断面図として図1に示す。1001は、ボトムゲートトップコンタクト型、1002は、ボトムゲートボトムコンタクト型、1003は、トップゲートトップコンタクト型、1004は、トップゲートボトムコンタクト型の素子構造である。1は有機半導体層、2は基板、3はゲート電極、4はゲート絶縁層、5はソース電極、6はドレイン電極を示す。

[0136] 本発明の有機トランジスタの一形態を図2に示す。図2に示す有機トラン

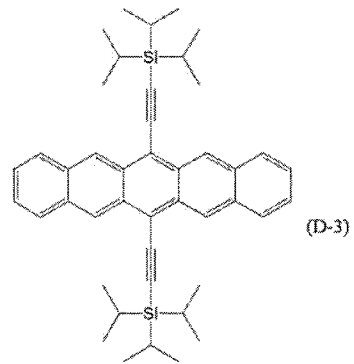
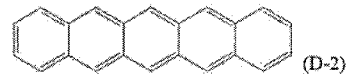
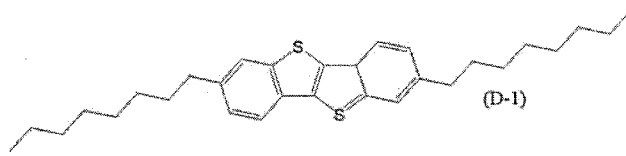
ジスタ1005は、図1におけるボトムゲートーボトムコンタクト型に対応する。7はパターン、8は保護膜層を示す。

[0137] 該有機トランジスタにおいて、用いることができる基板は素子を作製できる十分な平坦性を確保できれば特に制限されず、例えば、ガラス、石英、酸化アルミニウム、ハイドロキシシリコン、酸化シリコン、二酸化タンタル、五酸化タンタル、インジウム錫酸化物等の無機材料基板；プラスチック；金、銅、クロム、チタン、アルミニウム等の金属；セラミックス；コート紙；表面コート不織布等が挙げられ、これらの材料からなる複合材料またはこれらの材料を多層化した材料であっても良い。また、表面張力を調整するため、これらの材料表面をコーティングすることもできる。

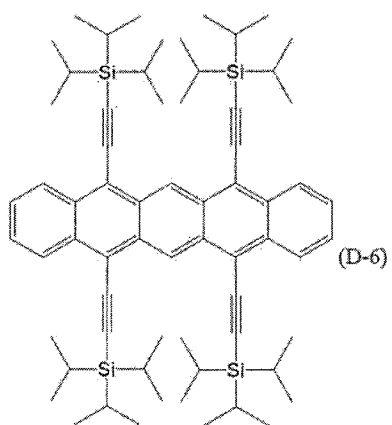
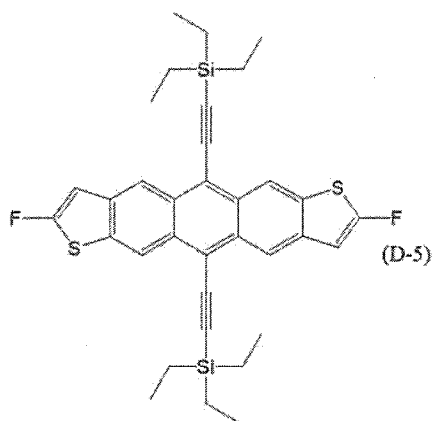
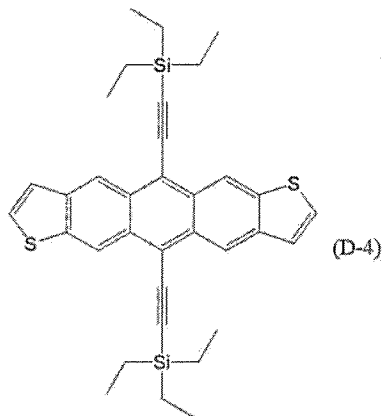
[0138] 基板として用いるプラスチックとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、トリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリメチルペンテンー1、ポリプロピレン、環状ポリオレフィン、フッ素化環状ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリイミド、ポリビニルフェノール、ポリビニルアルコール、ポリ（ジイソプロピルマレレート）、ポリ（ジエチルマレレート）、ポリ（ジイソプロピルマレエート）、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステルエラストマー、ポリウレタンエラストマー、ポリオレフィンエラストマー、ポリアミドエラストマー、スチレンブロック共重合体等が例示される。また、上記のプラスチックを2種以上用いて積層して基板として用いることができる。

[0139] 有機半導体層で用いることができる有機半導体には何ら制限はなく、N型およびP型の有機半導体の何れも使用することができ、N型とP型とを組み合わせたバイポーラトランジスタとしても使用できる。また、低分子および高分子の有機半導体の何れも用いることができ、これらを混合して使用することもできる。有機半導体の具体的な化合物としては、例えば下記式（D-1）～（D-11）で表される化合物等が例示される。

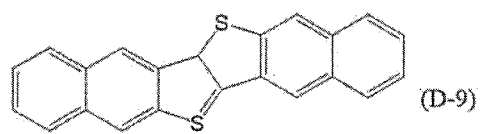
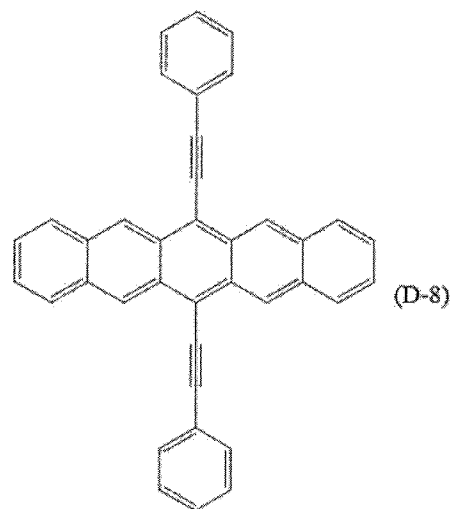
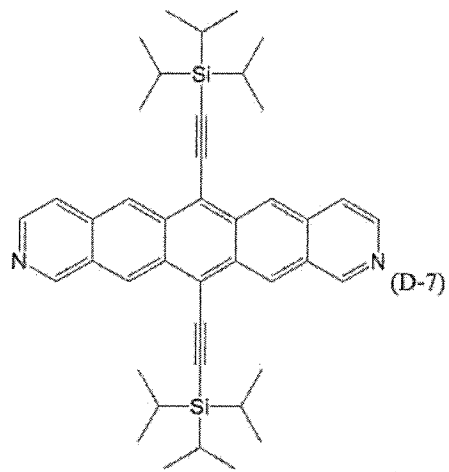
[化20]



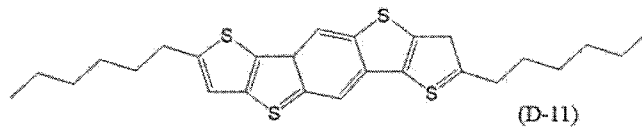
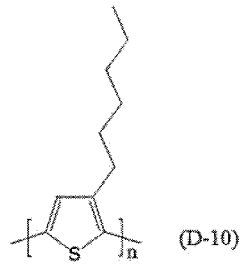
[化21]



[化22]



[化23]



本発明において、有機半導体層を形成する方法としては、有機半導体を真空蒸着する方法、または有機半導体を有機溶剤に溶解させて塗布、印刷する方法等が例示されるが、有機半導体層の薄膜を形成できる方法であれば何らの制限もない。有機半導体層を有機溶剤に溶解させた溶液を用いて塗布、または印刷する場合の溶液濃度は、有機半導体の構造および用いる溶剤により異なるが、より均一な半導体層の形成および層の厚みの低減の観点から、0.5%～5wt%であることが好ましい。この際の有機溶剤としては有機半導体が製膜可能な一定の濃度で溶解する限り何ら制限はなく、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、テトラデカン、ヘキサデカン、デカリン、インダン、1-メチルナフタレン、2-エチルナフタレン、1,4-ジメチルナフタレン、ジメチルナフタレン異性体混合物、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、1,2,4-トリメチルベンゼン、メシチレン、イソプロピルベンゼン、ペンチルベンゼン、ヘキシルベンゼン、テトラリン、オクチルベンゼン、シクロヘキシルベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジクロロベンゼン、1,4-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、γ-ブチrolacton、1,3-ブチレングリコール、エチレングリコール、ベンジルアルコール、グリセリン、シクロヘキサノールアセテート、3-メトキシブチルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレ

ングリコールモノブ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、アニソール、シクロヘキサノン、メシチレン、3-メトキシブチルアセテート、シクロヘキサノールアセテート、ジプロピレングリコールジアセテート、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブ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、1, 6-ヘキサンジオールジアセテート、1, 3-ブチレングリコールジアセテート、1, 4-ブタンジオールジアセテート、エチルアセテート、フェニルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチル-N-プロピルエーテル、テトラデカヒドロフェナントレン、1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8-オクタヒドロフェナントレン、デカヒドロ-2-ナフトール、1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフトール、 α -テルピネオール、イソホロントリアセチンデカヒドロ-2-ナフトール、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、2, 6-ジメチルアニソール、1, 2-ジメチルアニソール、2, 3-ジメチルアニソール、3, 4-ジメチルアニソール、1-ベンゾチオフェン、3-メチルベンゾチオフェン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、ジオキサン、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、アセトフェノン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、リモネン等が例示される。好ましい性状の結晶膜を得るためには有機半導体を溶解する溶解力が高く、沸点が100℃以上の溶剤が適しており、キシレン、イソプロピルベンゼン、アニソール、シクロヘキサノン、メシチレン、1, 2-ジクロロベンゼン、3, 4-ジメチルアニソール、ペンチルベンゼン、テトラリン、シクロヘキシルベンゼン、デカヒドロ-2-ナフトールが好ましい。また、前述の溶剤2種以上を適切な割合で混合した混合溶剤も用いることができる。

[0140] 有機半導体層には必要に応じて各種有機・無機の高分子若しくはオリゴマ

一、または有機・無機ナノ粒子を固体若しくは、ナノ粒子を水若しくは有機溶剤に分散させた分散液として添加でき、上記絶縁層上に高分子溶液を塗布して保護膜を形成できる。更に、必要に応じて本保護膜上に各種防湿コーティング、耐光性コーティング等を行うことができる。

[0141] 本発明で用いることができるゲート電極、ソース電極、またはドレイン電極としては、アルミニウム、金、銀、銅、ハイドロシリコン、ポリシリコン、シリサイド、スズ酸化物、酸化インジウム、インジウムスズ酸化物、クロム、白金、チタン、タンタル、グラフェン、カーボンナノチューブ等の無機電極、またはドーパされた導電性高分子（例えば、PEDOT-PSS）等の有機電極等の導電性材料が例示され、これらの導電性材料を複数、積層して用いることもできる。また、キャリアの注入効率を上げるために、これらの電極に表面処理剤を用いて表面処理を実施することもできる。このような表面処理剤としては、例えば、ベンゼンチオール、ペンタフルオロベンゼンチオール等を挙げることができる。

[0142] また、前記の基板、絶縁層または有機半導体層の上に電極を形成する方法に特に制限はなく、蒸着、高周波スパッタリング、電子ビームスパッタリング等が挙げられ、前記導電性材料のナノ粒子を水または有機溶剤に溶解させたインクを用いて、溶液スピコート、ドロップキャスト、ディップコート、ドクターブレード、ダイコート、パッド印刷、ロールコーティング、グラビア印刷、フレキソ印刷、スーパーフレキソ印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、凸版反転印刷等の方法を採用することもできる。

[0143] 本発明のフッ素系樹脂は、有機トランジスタにおけるパターン、保護膜層に好適に用いることができる。

[0144] 本発明の一態様に係る有機トランジスタは、有機トランジスタ素子の実用性の観点から、移動度が $0.20\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上であることが好ましい。

[0145] 本発明の一態様に係る有機トランジスタは、有機トランジスタ素子の実用性の観点から、オン電流／オフ電流比が 10^5 以上であることが好ましい。

[0146] 本発明の一態様に係る有機トランジスタは、有機トランジスタ素子の実用

性の観点から、ソース・ドレイン間電流のヒステリシスが無いことが好ましい。

実施例

[0147] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0148] 実施例において、以下に示す条件・装置で実施した。

[0149] <モノマー純度>

ガスクロマトグラフィー装置；島津製作所製、（商品名）GC2014
カラム；RESTEK社製、（商品名）Rxi-1HT、30m
上記のガスクロマトグラフィー装置（GC）を用い、モノマーの純度を分析した。

[0150] <フッ素系樹脂の組成>

核磁気共鳴測定装置（日本電子製、商品名JNM-ECZ400S）を用い、
プロトン核磁気共鳴分光（ $^1\text{H-NMR}$ ）スペクトル分析より求めた。

[0151] <スピンコート>

ミカサ株式会社製MS-A100を用いた。

[0152] <膜厚測定>

ブルカー社製DektakXTスタイラスプロファイラーを用いて測定した。
。

[0153] <UV照射>

ウシオライティング（株）製UVマスクアライナ、UPE-1605MAを用い、
UV強度 14.2 mW/cm^2 の条件で、搬送速度を変えてUV照射時間を調整した。

[0154] <インクジェット印刷>

特開2015-224238号公報の製造方法に従って合成した、有機半
導体（ジ-n-ヘキシルジチエノベンゾジチオフエン）の溶液を基本液滴量
10 pLのカートリッジに充填し、インクジェット装置（富士フィルムDi
matix社製、DMP-2831、ステージ温度 30°C 、カートリッジ温

度30℃)を用いて印刷した。

[0155] <レーザー顕微鏡>

レーザーテック社製レーザーマイクロスコープ、OPTELICS HYBRIDでインクジェット印刷した有機半導体層またはパターンを確認した。

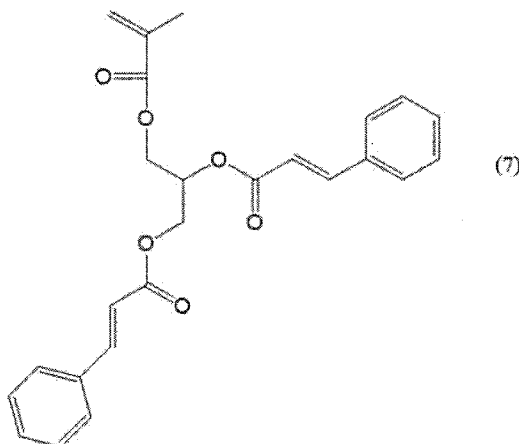
[0156] 実施例において、以下の結果を得た。

[0157] 合成例1 (光架橋性モノマー1の合成)

窒素雰囲気下で200mLのフラスコにグリセリンモノメタクリレート (ブレンマーGLM、日油) 6gとトリエチルアミン8.6gとテトラヒドロフラン18gとを入れ、十分に混合した。また、窒素雰囲気下でガラス瓶に桂皮酸クロリド14.1gとテトラヒドロフラン42gとを入れて溶かした。その後グリセリンモノメタクリレート、トリエチルアミンおよびテトラヒドロフランを入れたフラスコに窒素を流し、滴下ロートを用いて桂皮酸クロリドを溶かした溶液を滴下し、22時間攪拌した。その後、ろ過して副産物である塩を除去し、アスピレーターでテトラヒドロフランを除去した。その後、生成物をトルエン50gに溶解させて炭酸水素ナトリウム水溶液で3回洗浄して真空乾燥した。乾燥後得られた物質の¹H-NMRおよびガスクロマトグラフィー分析の結果、下記式(7)で表される物質(光架橋性モノマー1)であることを確認した。(GC純度87%)

(光架橋性モノマー1)

[化24]

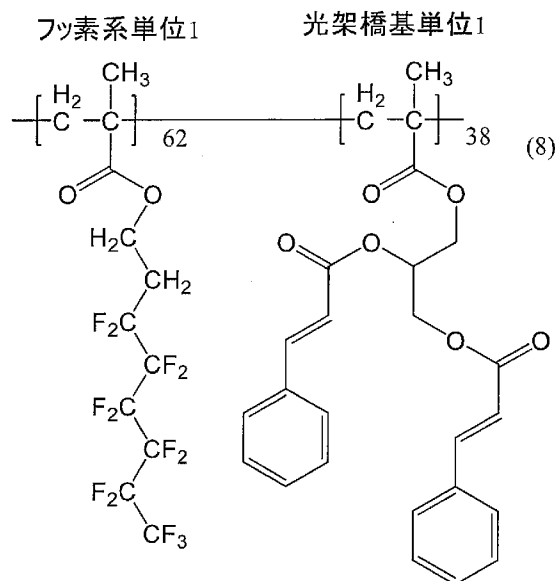


実施例 1 (フッ素系樹脂 1 の重合)

容量 75 mL のガラスアンプルに、合成例 1 で得られた光架橋性モノマー 1 6.78 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル 9.10 g、重合開始剤としてパーヘキシルND (日油製) 0.27 g、および 2-ブタノン 37 g を入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 45 °C の恒温槽に入れ、24 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール 500 mL 中に滴下して析出させた後、メタノール 300 mL で 2 回洗浄した。さらに 30 °C で 8 時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂 1 を 13.8 g 得た (収率: 約 87%)。フッ素系樹脂 1 の $^1\text{H-NMR}$ 測定により、その組成は、光架橋性モノマー 1 (光架橋基単位 1) [B-1] / メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル (フッ素系単位) [C-29] = 38 / 62 (モル%) であり、式 (8) で表される共重合体であることを確認した。 $^1\text{H-NMR}$ 測定結果を図 3 に示す。

[0158] (フッ素系樹脂 1)

[化25]

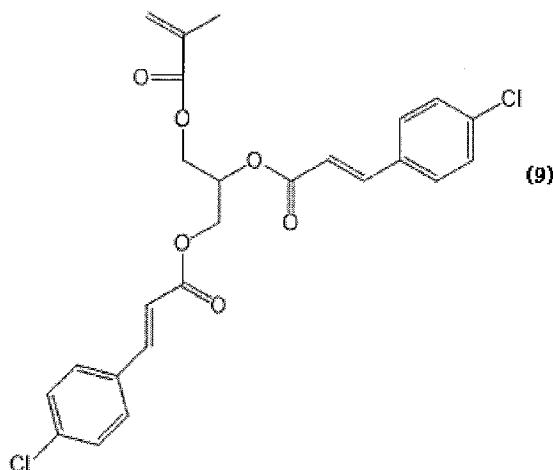


合成例 2 (光架橋性モノマー 2 の合成)

窒素雰囲気下で50 mLのシュレンク管に4-クロロ桂皮酸5 gと塩化チオニル7 gとN,N-ジメチルホルムアミド3滴とジクロロメタン20 mLとを加えて、40°Cで4時間攪拌しながら反応を行って真空乾燥し、4-クロロ桂皮酸クロリドを得た。その後、窒素雰囲気下で100 mLのフラスコにグリセリンモノメタクリレート（ブレンマーGLM、日油）1.7 gとトリエチルアミン3 gとトルエン5.1 gとを入れ、十分に混合した。また、窒素雰囲気下でガラス瓶に4-クロロ桂皮酸クロリド5.3 gとトルエン16 gとを入れて溶かした。その後グリセリンモノメタクリレート、トリエチルアミンおよびトルエンを入れたフラスコに窒素を流し、滴下ロートを用いてpCl-桂皮酸クロリドを溶かした溶液を滴下し、22時間攪拌した。その後、ろ過して副産物である塩を除去した。その後、炭酸水素ナトリウム水溶液で3回洗浄して真空乾燥した。乾燥後得られた物質の¹H-NMRおよびガスクロマトグラフィー分析の結果、下記式(9)で表される化合物（光架橋性モノマー2）であることを確認した。（GC純度93%）

（光架橋性モノマー2）

[化26]



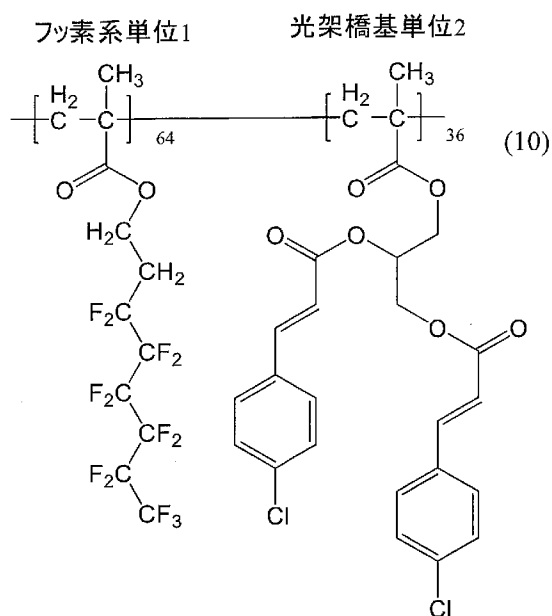
実施例2（フッ素系樹脂2の重合）

容量75 mLのガラスアンプルに、合成例2で得られた光架橋性モノマー2 2.31 g、メタクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチル2.85 g、重合開始剤としてパーヘキシルND（日油製）

0.09 g、および2-ブタノン12 gを入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを45℃の恒温槽に入れ、24時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール200 mL中に滴下して析出させた後、メタノール100 mLで2回洗浄した。さらに30℃で8時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂2を3.0 g得た（収率：約61%）。フッ素系樹脂2の¹H-NMR測定により、その組成は、光架橋性モノマー2（光架橋基単位2）[B-13] / メタクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチル（フッ素系単位1）[C-29] = 36 / 64（モル%）であり、式（10）で表される共重合体であることを確認した。

[0159] （フッ素系樹脂2）

[化27]

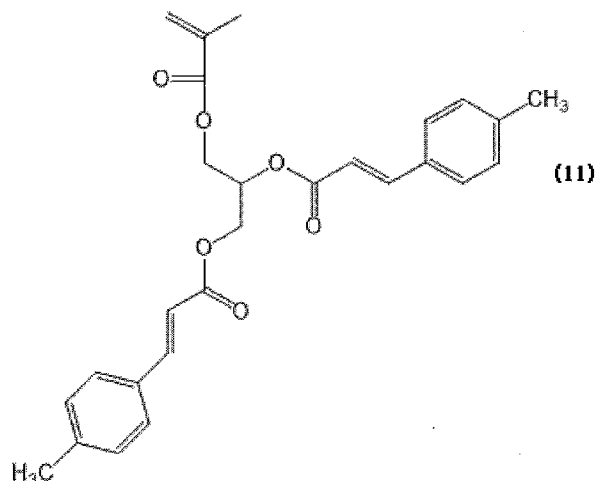


合成例3（光架橋性モノマー3の合成）

4-クロロ桂皮酸の代わりに（E）-3-（4-メチルフェニル）-2-プロペン酸を使うこと以外は合成例2と同じ方法で合成をおこなった。分析の結果、得られた物質が、下記式（11）で表される化合物（光架橋性モノマー3）であることを確認した。（GC純度89%）

(光架橋性モノマー 3)

[化28]

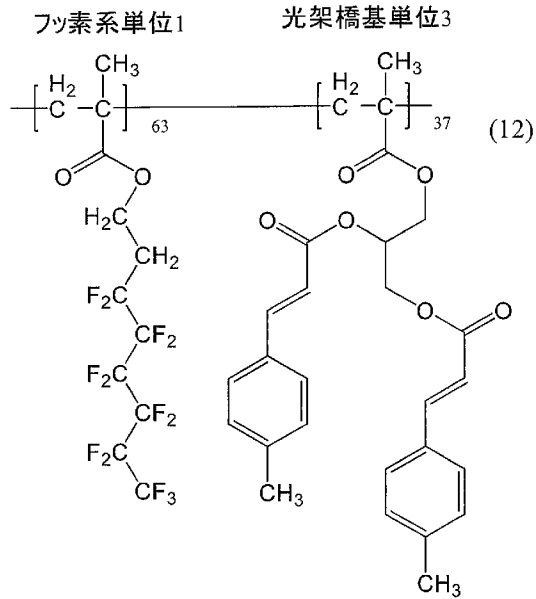


実施例 3 (フッ素系樹脂 3 の重合)

容量 75 mL のガラスアンプルに、合成例 3 で得られた光架橋性モノマー 3 2.30 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル 2.95 g、重合開始剤としてパーヘキシル ND (日油製) 0.09 g、および 2-ブタノン 12 g を入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 45 °C の恒温槽に入れ、24 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール 200 mL 中に滴下して析出させた後、メタノール 100 mL で 2 回洗浄した。さらに 30 °C で 8 時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂 3 を 4.2 g 得た (収率: 約 84%)。フッ素系樹脂 3 の ¹H-NMR 測定により、その組成は、光架橋性モノマー 3 (光架橋基単位 3) [B-2] / メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル (フッ素系単位 1) [C-29] = 37 / 63 (モル%) であり、式 (12) で表される共重合体であることを確認した。

[0160] (フッ素系樹脂 3)

[化29]

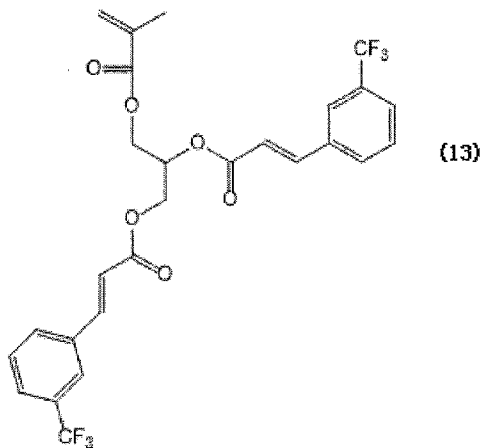


合成例4（光架橋性モノマー4の合成）

4-クロロ桂皮酸の代わりに3-(トリフルオロメチル)桂皮酸を使うこと以外は合成例2と同じ方法で合成をおこなった。分析の結果、得られた物質が、下記式(13)で表される化合物(光架橋性モノマー4)であることを確認した。(GC純度81%)

(光架橋性モノマー4)

[化30]



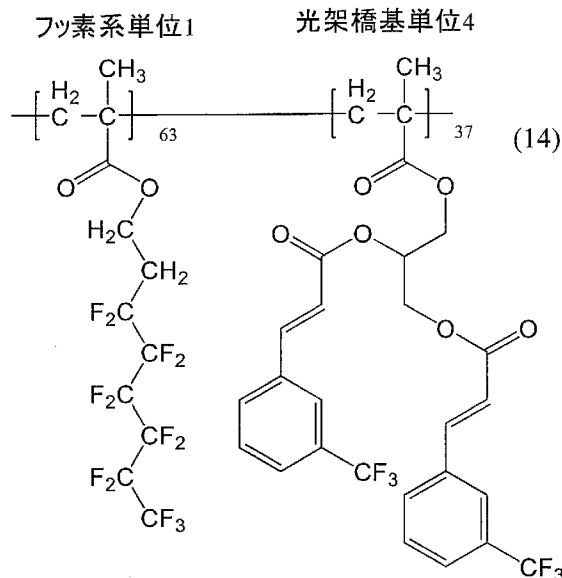
実施例4（フッ素系樹脂4の重合）

容量75 mLのガラスアンプルに、合成例4で得られた光架橋性モノマー

4 2.78 g、メタクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチル 2.69 g、重合開始剤としてパーヘキシルND（日油製）0.08 g、および2-ブタノン13 gを入れ、窒素置換および抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを45℃の恒温槽に入れ、24時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール200 mL中に滴下して析出させた後、メタノール100 mLで2回洗浄した。さらに30℃で8時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂4を4.1 g得た（収率：約82%）。フッ素系樹脂4の¹H-NMR測定により、その組成は、光架橋性モノマー4（光架橋基単位4）[B-16] / メタクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチル（フッ素系単位1）[B-29] = 37 / 63（モル%）であり、式（14）で表される共重合体であることを確認した。

[0161] （フッ素系樹脂4）

[化31]



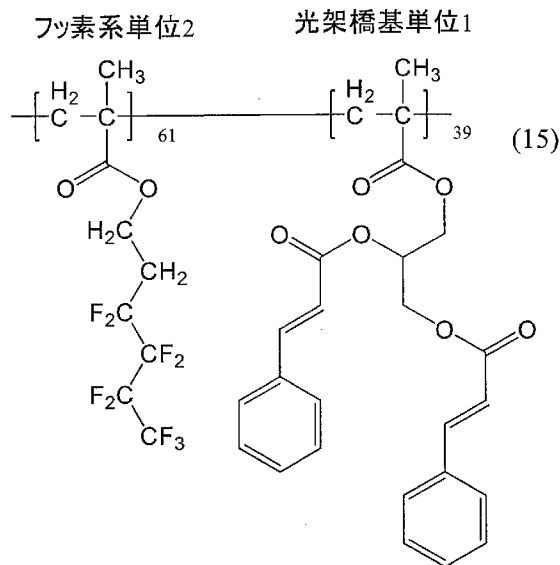
実施例5（フッ素系樹脂5の重合）

容量75 mLのガラスアンプルに、合成例1で得られた光架橋性モノマー 1 5.4 g、メタクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキ

シル5. 4 g、重合開始剤としてパーヘキシルND（日油製）0. 21 g、および2-ブタノン25 gを入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを45℃の恒温槽に入れ、24時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール500 mL中に滴下して析出させた後、メタノール300 mLで2回洗浄した。さらに30℃で8時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂5を8. 4 g得た（収率：約83%）。フッ素系樹脂5の¹H-NMR測定により、その組成は、光架橋性モノマー1（光架橋基単位1）[B-1] / メタクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-ノナフルオロヘキシル（フッ素系単位2）[C-27] = 39 / 61（モル%）であり、式（15）で表される共重合体であることを確認した。

[0162] （フッ素系樹脂5）

[化32]



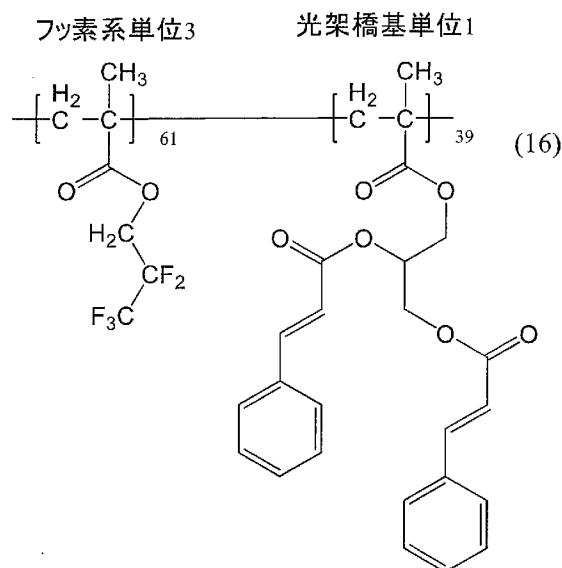
実施例6（フッ素系樹脂6の重合）

容量75 mLのガラスアンプルに、合成例1で得られた光架橋性モノマー1 6. 6 g、メタクリル酸2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル 4. 4 g、重合開始剤としてパーヘキシルND（日油製）0. 26 g、および2-ブタノン25 gを入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを45℃の恒温槽に入れ、24時間保持すること

によりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール500 mL中に滴下して析出させた後、メタノール300 mLで2回洗浄した。さらに30°Cで8時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂6を7.0 g得た（収率：約69%）。フッ素系樹脂6の¹H-NMR測定により、その組成は、光架橋性モノマー1（光架橋基単位1）[B-1] / メタクリル酸2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル（フッ素系単位3）[C-25] = 39 / 61（モル%）であり、式（16）で表される共重合体であることを確認した。

[0163] （フッ素系樹脂6）

[化33]



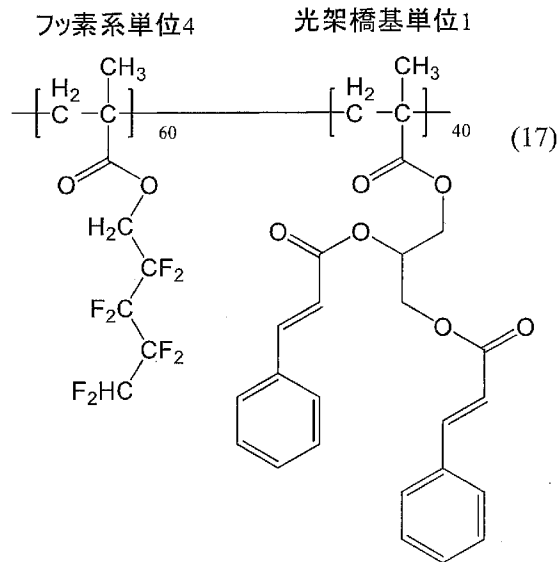
実施例7（フッ素系樹脂7の重合）

容量75 mLのガラスアンプルに、合成例1で得られた光架橋性モノマー1 5.7 g、メタクリル酸 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル 5.2 g、重合開始剤としてパーヘキシルND（日油製）0.22 g、および2-ブタノン25 gを入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを45°Cの恒温槽に入れ、24時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール500 mL中に滴下して析出

させた後、メタノール300 mLで2回洗浄した。さらに30°Cで8時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂7を4.3 g得た（収率：約43%）。フッ素系樹脂7の¹H-NMR測定により、その組成は、光架橋性モノマー1（光架橋基単位1）[B-1] / メタクリル酸 1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル（フッ素系単位4）[C-23] = 40 / 60（モル%）であり、式（17）で表される共重合体であることを確認した。

[0164] （フッ素系樹脂7）

[化34]



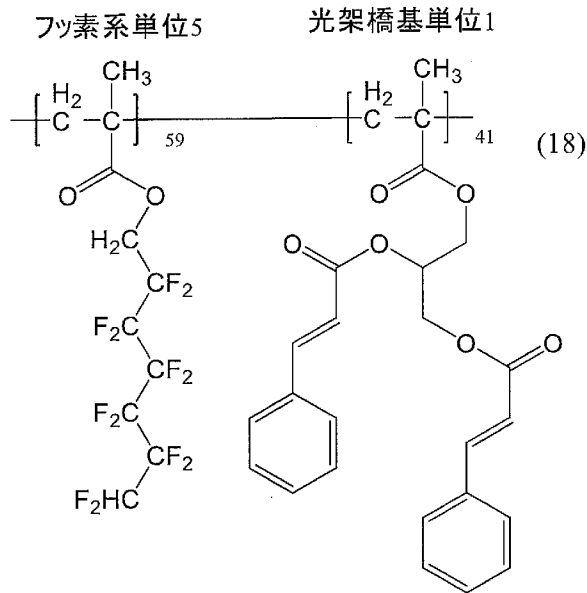
実施例8（フッ素系樹脂8の重合）

容量75 mLのガラスアンプルに、合成例1で得られた光架橋性モノマー1 4.8 g、メタクリル酸2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル5.9 g、重合開始剤としてパーヘキシルND（日油製）0.19 g、および2-ブタノン25 gを入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを45°Cの恒温槽に入れ、24時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール500 mL中に滴下して析出させた後、メタノール300 mLで2回洗浄した。さらに30°Cで8時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂8を0.8 g得た（収率：約8%）。フッ素系樹脂8の¹H-NMR測定により、そ

の組成は、光架橋性モノマー1（光架橋基単位1）[B-1] / メタクリル酸2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプチル（フッ素系単位5）[C-24] = 41 / 59（モル%）であり、式（18）で表される共重合体であることを確認した。

[0165] （フッ素系樹脂8）

[化35]



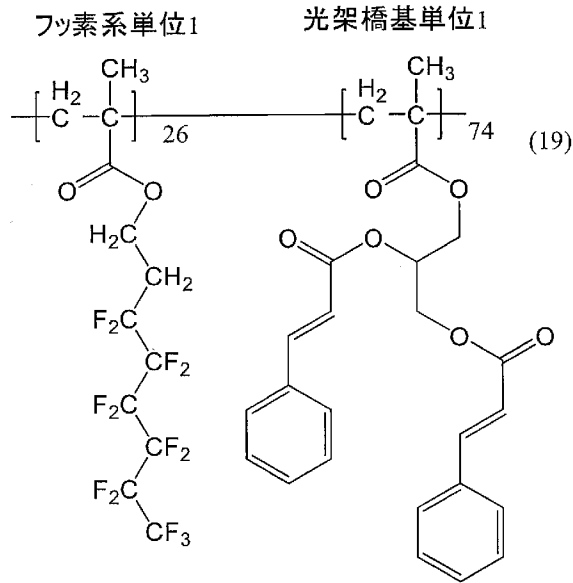
実施例9（フッ素系樹脂9の重合）

容量75 mLのガラスアンプルに、合成例1で得られた光架橋性モノマー1 8.2 g、メタクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチル3.1 g、重合開始剤としてパーヘキシルND（日油製）0.18 g、および2-ブタノン26 gを入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを45℃の恒温槽に入れ、24時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール500 mL中に滴下して析出させた後、メタノール300 mLで2回洗浄した。さらに30℃で8時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂9を8.8 g得た（収率：約88%）。フッ素系樹脂9の¹H-NMR測定により、その組成は、光架橋性モノマー1（光架橋基単位1）[B-1] / メタクリル酸1H, 1H,

2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル (フッ素系単位 1) [C-29] = 26 / 74 (モル%) であり、式 (19) で表される共重合体であることを確認した。

[0166] (フッ素系樹脂 9)

[化36]



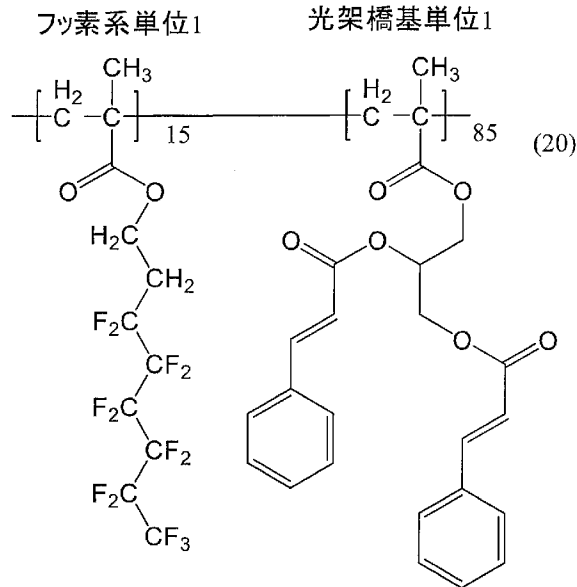
実施例 10 (フッ素系樹脂 10 の重合)

容量 75 mL のガラスアンプルに、合成例 1 で得られた光架橋性モノマー 1 10.6 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル 1.0 g、重合開始剤としてパーヘキシル ND (日油製) 0.18 g、および 2-ブタノン 27 g を入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 45 °C の恒温槽に入れ、24 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール 500 mL 中に滴下して析出させた後、メタノール 300 mL で 2 回洗浄した。さらに 30 °C で 8 時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂 10 を 8.2 g 得た (収率: 約 82%)。フッ素系樹脂 10 の ¹H-NMR 測定により、その組成は、光架橋性モノマー 1 (光架橋基単位 1) [B-1] / メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル (フッ素系単位 1) [

C-29] = 15 / 85 (モル%) であり、式 (20) で表される共重合体であることを確認した。

[0167] (フッ素系樹脂 10)

[化37]



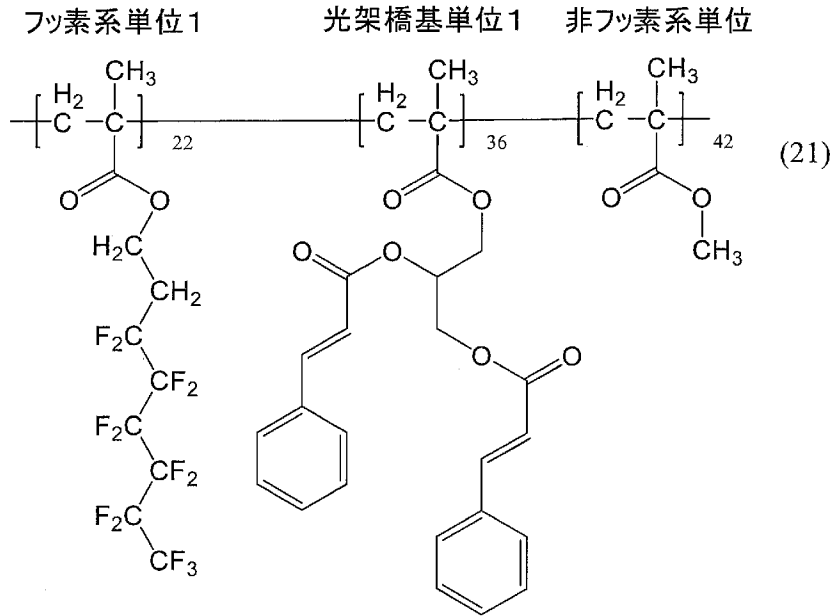
実施例 11 (フッ素系樹脂 11 の製造)

容量 15 mL のガラスアンプルに、合成例 1 で得られた光架橋性モノマー 10.81 g、メタクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチル 0.35 g、メタクリル酸メチル 0.16 g、重合開始剤としてパーヘキシルND (日油製) 0.03 g、および 2-ブタノン 3.1 g を入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 45°C の恒温槽に入れ、24 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール 100 mL 中に滴下して析出させた後、メタノール 100 mL で 2 回洗浄した。さらに 30°C で 8 時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂 11 を 1.1 g 得た (収率: 約 83%)。フッ素系樹脂 11 の ¹H-NMR 測定により、その組成は、光架橋性モノマー 1 (光架橋基単位 1) [B-1] / メタクリル酸 1H, 1H, 2H, 2H-トリデカフルオロ-n-オクチル (フッ素系単位 1) [C-29] / メタクリル酸メチル (

非フッ素系単位) = 36 / 22 / 42 (モル%) であり、下記式 (21) で表される共重合体であることを確認した。

[0168] (フッ素系樹脂 11)

[化38]

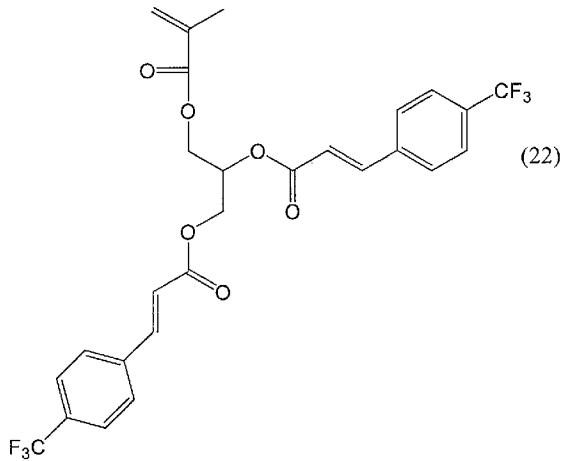


合成例5 (光架橋性モノマー5の合成)

4-クロロ桂皮酸の代わりに4-(トリフルオロメチル)桂皮酸を使うこと以外は合成例2と同じ方法で合成をおこなった。分析の結果、得られた物質が、下記式(22)で表される化合物(光架橋性モノマー5)であることを確認した。(GC純度83%)

(光架橋性モノマー5)

[化39]

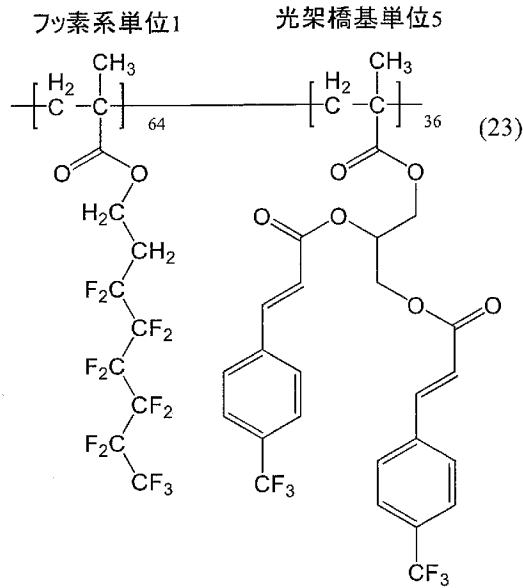


実施例 1 2（フッ素系樹脂 1 2 の重合）

容量 75 mL のガラスアンプルに、合成例 5 で得られた光架橋性モノマー 5 2.69 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル 2.78 g、重合開始剤としてパーヘキシル ND（日油製）0.08 g、および 2-ブタノン 13 g を入れ、窒素置換および抜圧を繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 45℃ の恒温槽に入れ、24 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール 200 mL 中に滴下して析出させた後、メタノール 100 mL で 2 回洗浄した。さらに 30℃ で 8 時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂 1 2 を 4.1 g 得た（収率：約 83%）。フッ素系樹脂 1 2 の ¹H-NMR 測定により、その組成は、光架橋性モノマー 5（光架橋基単位 5）[B-15] / メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル（フッ素系単位 1）[B-29] = 36 / 64（モル%）であり、式（23）で表される共重合体であることを確認した。

[0169] （フッ素系樹脂 1 2）

[化40]

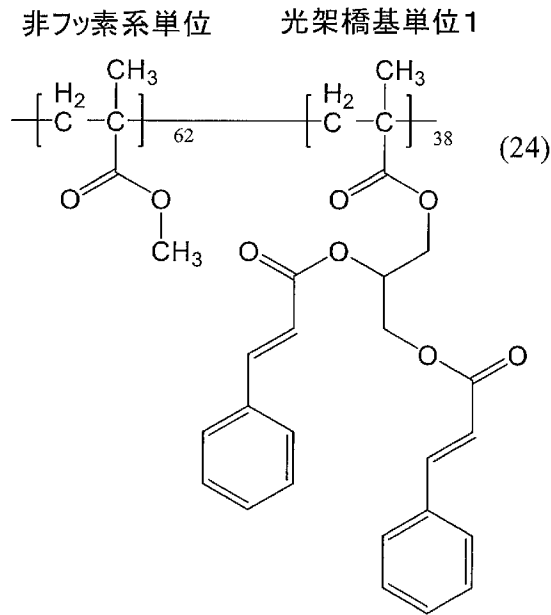


比較例 1（非フッ素系樹脂 1 の重合）

容量 75 mL のガラスアンプルに、合成例 1 で得られた光架橋性モノマー 1 4.36 g、メタクリル酸メチル 1.32 g、重合開始剤としてパーヘキシルND（日油製）0.17 g、および 2-ブタノン 13 g を入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 45℃ の恒温槽に入れ、24 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール 500 mL 中に滴下して析出させた後、メタノール 300 mL で 2 回洗浄した。さらに 30℃ で 8 時間真空乾燥することにより、非フッ素系樹脂 1 を 4.6 g 得た（収率：約 81%）。非フッ素系樹脂 1 の $^1\text{H-NMR}$ 測定により、その組成は、光架橋性モノマー 1（光架橋基単位 1）／メタクリル酸メチル（非フッ素系単位）＝38／62（モル%）であり、下記式（24）で表される共重合体であることを確認した。

[0170] （非フッ素系樹脂 1）

[化41]

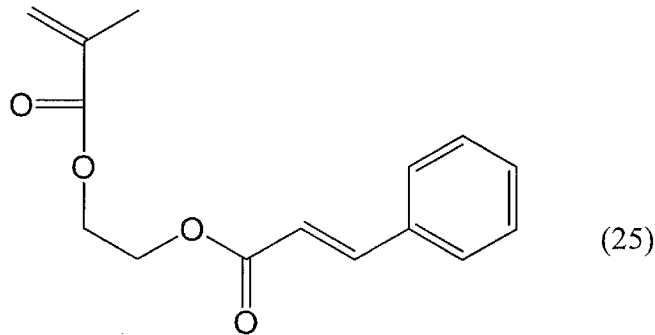


合成例6（光架橋性モノマー6の合成）

窒素雰囲気下で200 mLのフラスコにメタクリル酸2-ヒドロキシエチル6 gとトリエチルアミン5.3 gとテトラヒドロフラン18 gとを入れ、十分に混合した。また、窒素雰囲気下でガラス瓶に桂皮酸クロリド8.7 gとテトラヒドロフラン26 gとを入れて溶かした。その後メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、トリエチルアミンおよびテトラヒドロフランを入れたフラスコに窒素を流し、滴下ロートを用いて桂皮酸クロリド溶かした溶液を滴下し、22時間攪拌した。その後、ろ過して副産物である塩を除去し、アスピレーターでテトラヒドロフランを除去した。その後、生成物をトルエン50 gに溶解させて炭酸水素ナトリウム水溶液に3回洗浄して真空乾燥した。乾燥後、得られた物質の¹H-NMRおよびガスクロマトグラフィーの結果、下記式(25)で表される物質(光架橋性モノマー6)であることを確認した。(GC純度91%)

[0171] (光架橋性モノマー6)

[化42]

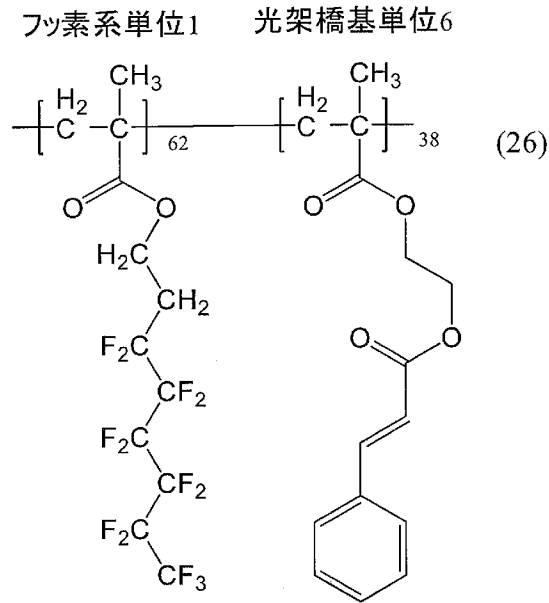


比較例 2 (フッ素系樹脂 13 の重合製造)

容量 75 mL のガラスアンプルに、合成例 2 で得られた光架橋性モノマー 2 3. 11 g、メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル 7. 14 g、重合開始剤としてパーヘキシル ND (日油製) 0. 21 g、および 2-ブタノン 24 g を入れ、窒素置換と抜圧とを繰り返したのち減圧状態で熔封した。このアンプルを 45 °C の恒温槽に入れ、24 時間保持することによりラジカル重合を行った。重合反応終了後、アンプルからポリマー溶液を取り出し、このポリマー溶液を、メタノール 500 mL 中に滴下して析出させた後、メタノール 300 mL で 2 回洗浄した。さらに 30 °C で 8 時間真空乾燥することにより、フッ素系樹脂 13 を 9. 2 g 得た (収率: 約 90%)。フッ素系樹脂 13 の ¹H-NMR 測定により、その組成は、光架橋性モノマー 6 (光架橋基単位 6) /メタクリル酸 1 H, 1 H, 2 H, 2 H-トリデカフルオロ-n-オクチル (フッ素系単位) = 38 / 62 (モル%) であり、下記式 (26) 表される共重合体であることを確認した。

[0172] (フッ素系樹脂 13)

[化43]



<フッ素系溶剤への溶解性評価>

合成したフッ素系樹脂1～12または非フッ素系樹脂1を、下記の各フッ素系溶剤（溶剤1～溶剤8）に3wt%となるように加えて50℃まで加熱しながら混合し、常温まで温度を下げて不溶解分または析出分があるかを目視にて確認した。結果を表1に示す。表1では、不溶解分または析出分がある場合を「不溶」として示し、これらがなかった場合を「溶解」として示している。

溶剤1：2H，3H-デカフルオロペンタン

溶剤2：1，1，2，2，3，3，4-ヘプタフルオロシクロペンタン

溶剤3：1，1，2，2-テトラフルオロエチル-2，2，2-トリフルオロエチルエーテル

溶剤4：ヘキサフルオロベンゼン

溶剤5：2，2，3，3-テトラフルオロ-1-プロパノール

溶剤6：2，2，3，3，4，4，5，5-オクタフルオロ-1-ペンタノール

溶剤7：1H，1H，7H-ドデカフルオロ-1-ヘプタノール

溶剤8：2，2，3，3，4，4，4-ヘプタフルオロ-1-ブタノール

フッ素系樹脂 1～12 は多くのフッ素系溶剤に溶解することが確認された。

[表1]

	樹脂	溶剤1	溶剤2	溶剤3	溶剤4	溶剤5	溶剤6	溶剤7	溶剤8
実施例1	フッ素系樹脂1	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
実施例2	フッ素系樹脂2	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解
実施例3	フッ素系樹脂3	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解
実施例4	フッ素系樹脂4	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解
実施例5	フッ素系樹脂5	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
実施例6	フッ素系樹脂6	不溶	不溶	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
実施例7	フッ素系樹脂7	不溶	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶
実施例8	フッ素系樹脂8	不溶	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
実施例9	フッ素系樹脂9	不溶	不溶	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
実施例10	フッ素系樹脂10	不溶	不溶	不溶	不溶	溶解	溶解	溶解	不溶
実施例11	フッ素系樹脂11	不溶	不溶	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
実施例11	フッ素系樹脂12	溶解	溶解	溶解	溶解	不溶	溶解	溶解	溶解
比較例1	非フッ素系樹脂1	不溶	不溶	不溶	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解

<撥液特性（撥水性・撥油性）の評価>

洗浄、乾燥した30×30mm²のガラス（コーニング社製Eagle XG）にフッ素系樹脂1～11または非フッ素系樹脂1の溶液（3wt%、溶剤：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）を500rpm×5秒、1500rpm×20秒の条件でスピンコートした。UV照射を行った場合は、500mJ/cm²の紫外線を照射した。接触角計（協和界面化学社製、商品名DM-300）を使用して、 $\theta/2$ 法により水、ジヨードメタン、*m*-キシレン、テトラリンに対する接触角を測定した。結果を表2に示す。

[0173] フッ素系樹脂1～12は優れた撥液特性を有することが確認された。一方で非フッ素系樹脂1は優れた撥液特性を有するものではなかった。

[表2]

種類	樹脂	接触角(°)			
		水	ジオドメタン	テトラリン	キシレン
実施例1	フッ素系樹脂1	116	93	76	66
実施例2	フッ素系樹脂2	114	89	76	70
実施例3	フッ素系樹脂3	114	87	76	68
実施例4	フッ素系樹脂4	109	90	74	59
実施例5	フッ素系樹脂5	110	86	70	60
実施例6	フッ素系樹脂6	101	78	61	45
実施例7	フッ素系樹脂7	93	72	48	27
実施例8	フッ素系樹脂8	100	77	52	33
実施例9	フッ素系樹脂9	112	86	70	60
実施例10	フッ素系樹脂10	100	70	52	42
実施例11	フッ素系樹脂11	109	83	66	58
比較例1	非フッ素系樹脂1	78	34	<5	<5

<光架橋（硬化）性の評価>

洗浄、乾燥した30×30mm²のガラス基板（コーニング社製Eagle XG）上に、スピナーを用いてフッ素系樹脂1～11もしくはフッ素系樹脂13の溶液またはさらに増感剤を含む溶液（使用溶液は表3を参考）を、乾燥後の膜厚が100～150nmとなるようにスピコート製膜し、十分に乾燥させた。このフッ素系樹脂に50～500mJ/cm²の紫外線を照射して樹脂膜を光架橋した。この膜の厚みをブルカー社製Dektak XTスタイラスプロファイラーにより測定し、T₀とした。次に、この光架橋した樹脂膜がコーティングされたガラス板をフッ素系樹脂の良溶剤であるアセトンに1分浸漬後、取り出してホットプレート用いて100℃で1分乾燥した後の膜厚を測定してT₁とした。これらの膜厚測定値を用いて、残膜率（R）を下記の式により算出した。

$$[0174] \quad R = T_1 / T_0 \times 100 (\%)$$

残膜率（R）95%以上を架橋の判断基準として、光架橋（硬化）性を評価した。なお、残膜率95%以上に達する紫外線照射量が低いほど光架橋性が高い（早い）ことを示す。500mJ/cm²以下の紫外線照射量においてR95%以上が達成されたものを「架橋」と判定し、500mJ/cm²以下の紫外線照射量においてはR95%以上が達成されなかったものを「架橋不足」と判定した。結果を表3に示す：

溶剤6：2，2，3，3，4，4，5，5-オクタフルオロ-1-ペンタノール

溶剤9：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

増感剤1：4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（東京化成工業製）。

[表3]

	溶液			溶液濃度(%)		UV照射量(mJ/cm ²)毎の 残膜率(%)				架橋 判定
	樹脂	溶剤	増感剤	樹脂	増感剤	50	100	250	500	
実施例 1	フッ素系樹脂 1	6	-	3	-	-	71	95	100	架橋
			1	3	0.1	95	97	-	-	架橋
実施例 2	フッ素系樹脂 2	6	-	3	-	-	100	103	103	架橋
			1	3	0.1	98	-	-	-	架橋
実施例 3	フッ素系樹脂 3	6	-	3	-	-	94	100	103	架橋
			1	3	0.1	100	-	-	-	架橋
実施例 4	フッ素系樹脂 4	6	-	3	-	-	0	74	100	架橋
			1	3	0.1	95	-	-	-	架橋
実施例 5	フッ素系樹脂 5	6	-	3	-	-	65	100	100	架橋
			1	3	0.1	95	-	-	-	架橋
実施例 6	フッ素系樹脂 6	6	-	3	-	-	69	96	102	架橋
			1	3	0.1	-	96	-	-	架橋
実施例 7	フッ素系樹脂 7	6	-	3	-	-	97	100	100	架橋
			1	3	0.1	97	-	-	-	架橋
実施例 8	フッ素系樹脂 8	6	-	3	-	-	99	102	100	架橋
実施例 9	フッ素系樹脂 9	6	-	3	-	-	86	98	101	架橋
			1	3	0.1	99	-	-	-	架橋
実施例 10	フッ素系樹脂 10	6	-	3	-	-	83	95	100	架橋
			1	3	0.1	97	-	-	-	架橋
実施例 11	フッ素系樹脂 11	9	-	3	-	-	78	99	99	架橋
			1	3	0.1	-	97	-	-	架橋
比較例 2	フッ素系樹脂 13	6	-	3	-	-	0	23	44	架橋 不足

<パターン形成・半導体溶液の塗分け評価>

パターン形成のため、フッ素系樹脂1～11または非フッ素系樹脂1を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剤に溶解させ、3wt%溶液を調製した。パターン形成用マスクとしては、一辺が50μmの正方形を縦に10個、横に10個配列した形状の、クロムでパターニングしたマスクを用いた。100×100mm²のガラス基板上に前記の溶液をスピッコ

ートして得られた膜上にマスクを配置し、UVを $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。照射後、未架橋部分をアセトンで1分間洗浄除去することにより、膜上に $50 \times 50\ \mu\text{m}^2$ サイズの穴が100個空いた形状のパターンを形成したか否かを、レーザ顕微鏡を用いて確認した。

[0175] 次いで、半導体溶液の塗分け評価を実施した。パターンの内部（フッ素系樹脂1～11または非フッ素系樹脂1が除去された領域。以下同じ。）に、上述の式（D-11）で表す有機半導体（ジ-n-ヘキシルジチエノベンゾジチオフェン）の0.8wt%テトラリン溶液をインクジェット印刷した。印刷後、半導体溶液がパターンの外部（フッ素系樹脂1～11または非フッ素系樹脂1が除去されてない領域）に濡れなくパターンの内部に半導体層が形成されたか否かを、レーザ顕微鏡を用いて確認した。結果を表4に示す。なお、式（D-11）で表す有機半導体は、特開2012-209329号公報に記載の方法に準じ合成した。

[表4]

	樹脂	パターンの形成	半導体溶液の塗分け評価
実施例1	フッ素系樹脂1	形成	塗分け可能
実施例2	フッ素系樹脂2	形成	塗分け可能
実施例3	フッ素系樹脂3	形成	塗分け可能
実施例4	フッ素系樹脂4	形成	塗分け可能
実施例5	フッ素系樹脂5	形成	塗分け可能
実施例6	フッ素系樹脂6	形成	塗分け可能
実施例7	フッ素系樹脂7	形成	塗分け可能
実施例8	フッ素系樹脂8	形成	塗分け可能
実施例9	フッ素系樹脂9	形成	塗分け可能
実施例10	フッ素系樹脂10	形成	塗分け可能
実施例11	フッ素系樹脂11	形成	塗分け可能
比較例1	非フッ素系樹脂1	形成	塗分け不可

<有機トランジスタ評価>

（ゲート電極の形成）

$100 \times 100\text{ mm}^2$ のガラス基板をスパッタリング装置（芝浦メカトロニクス株式会社、CFS-4EP-LL）内に設置し、銀を 50 nm になるように成膜してからフォトリソグラフィでパターンニングし、銀電極、すなわちゲート電極を形成した。

[0176] (絶縁層の形成)

上述のゲート電極を形成した基板に、パリレン蒸着装置（日本パリレン合同会社、PDS2010）を用いてパリレンCの膜厚が約500nmになるように絶縁層を成膜した。

[0177] (ソース・ドレイン電極の形成)

上述の絶縁層を形成した基板をスパッタリング装置内に設置し、200Wで銀が50nmになるように成膜してからフォトリソグラフィでパターンニングし、チャンネル長20 μ mおよびチャンネル幅50 μ mのソース・ドレイン電極を形成した。

[0178] (撥液性のパターン形成)

フッ素系樹脂1～11それぞれの酢酸2-メトキシ-1-メチルエチル溶液（3wt%）を調製し、膜厚が約100nmになるように、ソース・ドレイン電極を形成した基板上にスピコートし、100 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥した。その後、30 μ m \times 60 μ mの長方形の遮光部を有するマスクを、上記の遮光部の中心部が上記のソース電極およびドレイン電極間の中心部と合致するように位置合わせを行った後、基板と接触させ250mJ/cm²の紫外線を照射することで上記遮光部以外の範囲を架橋させた。紫外線照射後の基板をアセトンにて1分間洗浄した後、窒素ガスでブロー乾燥し、前記マスク遮光部に存在したフッ素系樹脂を除去し、撥液性のパターンを形成した。

[0179] (電極表面修飾)

上記のソース・ドレイン電極を形成した基板を、ペンタフルオロベンゼンチオールのイソプロピルアルコール溶液（30mmol/L）に5分間浸漬することにより、基板上に形成した電極の表面を修飾した。

[0180] (有機半導体層形成用溶液の調製)

空気下、10mlサンプル管内に、上述の式（D-11）で表す有機半導体（ジ-n-ヘキシルジチエノベンゾジチオフェン）24mgとポリスチレン（シグマアルドリッチ社製 averageMw280,000）3mgとテトラリン（シグマアルドリッチ社製）2,973mgとを入れ、50 $^{\circ}$ Cに加

熱して有機半導体およびポリスチレンを溶解させることで、有機半導体層形成用溶液の調製を行った。なお、式(D-11)で表す有機半導体は、特開2012-209329号公報に記載の方法に準じ合成した。

[0181] (有機半導体層の形成)

上述で調製した有機半導体層形成用溶液を基本液滴量10pLのカートリッジに充填し、インクジェット装置(富士フイルムDimatix社製、DMP-2831)を用いて前記電極修飾したソース・ドレイン電極間のチャンネル部に印刷し、ホットプレート上で90℃、10分間乾燥することで有機半導体層を形成し、有機トランジスタを作製した。

[0182] (電気特性の結果)

作製した有機トランジスタについて、ソース・ドレイン間電圧(V_d)を-15Vとして、ゲート電圧(V_g)を走査し、バイアス電圧印加前の伝達特性(I_d-V_g)を測定した。結果、移動度は0.5~0.7 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であり、優れた移動度を示した。

[0183] <有機半導体へのダメージ評価>

実施例1で得られたフッ素系樹脂1に、増感剤として4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンを加え、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロ-1-ペンタノール溶剤に溶解させ溶液を調製した(フッ素系樹脂15wt%、増感剤0.4wt%)。該溶液を用いて上記の有機トランジスタの有機半導体層上にスピコートし、約2 μm の保護膜を形成した。その後、遮光部を有するマスクを、当該保護膜を形成した基板と接触させ、300 mJ/cm^2 の紫外線を照射して硬化させた。また、フッ素系溶剤である1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,2-トリフルオロエチルエーテルを用いて前記マスク遮光部に存在したフッ素系樹脂を除去してパターンを形成した。その結果、保護膜の形成前後の移動度の変化は5%以下であり、有機半導体へのダメージはなかった。

符号の説明

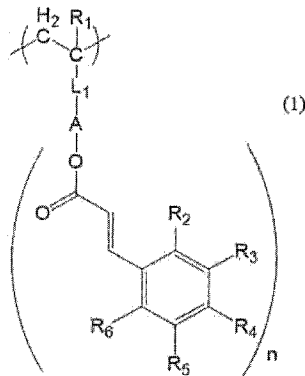
[0184] 1 有機半導体層

- 2 基板
- 3 ゲート電極
- 4 ゲート絶縁層
- 5 ソース電極
- 6 ドレイン電極
- 7 パターン
- 8 保護膜層

請求の範囲

[請求項1] 光架橋性基を含む下記式（1）で表される繰り返し単位と、フッ素原子を含む繰り返し単位とを有するフッ素系樹脂。

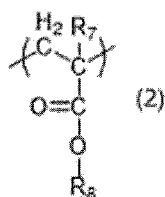
[化1]



（式（1）中、R₁は、水素原子またはメチル基を表し、L₁は、単結合または2価の連結基を表し、Aはm価の連結基を表し、R₂、R₃、R₄、R₅およびR₆は、同一または相異なって、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の直鎖状アルキル基、炭素数3～20の分岐状アルキル基、炭素数3～20の環状アルキル基、炭素数1～20の直鎖状のハロゲン化アルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、シアノ基、アミノ基からなる群の1種を表す。mは3以上の整数を表し、nはm-1の整数を表す。）

[請求項2] さらに、下記式（2）で表される繰り返し単位を有する、請求項1に記載のフッ素系樹脂。

[化2]

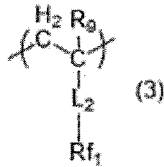


（式（2）中、R₇は、水素原子またはメチル基を表し、R₈は炭素数

1～30のアルキル基を表す。)

[請求項3] 前記フッ素原子を含む繰り返し単位が下記式(3)で表される繰り返し単位である、請求項1または2に記載のフッ素系樹脂。

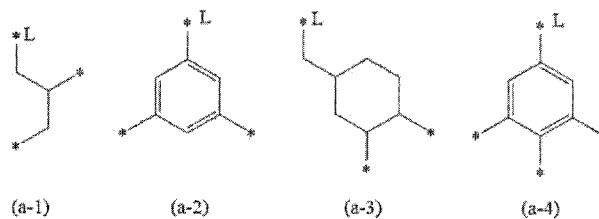
[化3]



(式(3)中、 R_9 は水素原子またはメチル基を表す。 L_2 は、単結合または2価の連結基を表し、 R_{f1} は炭素数1～15の直鎖状フルオロアルキル基、炭素数3～15の分岐鎖状フルオロアルキル基または炭素数3～15の環状フルオロアルキル基からなる群の1種を表す。)

[請求項4] 前記式(1)中、Aが下記式(a-1)～(a-4)からなる群の1種の連結基である、請求項1～3のいずれか一項に記載のフッ素系樹脂。

[化4]



(式(a-1)～(a-4)中、*Lは、前記式(1)における L_1 との結合位置を表し、炭素原子の先の*は、前記式(1)におけるエステル基を構成する酸素原子との結合位置を表す。)

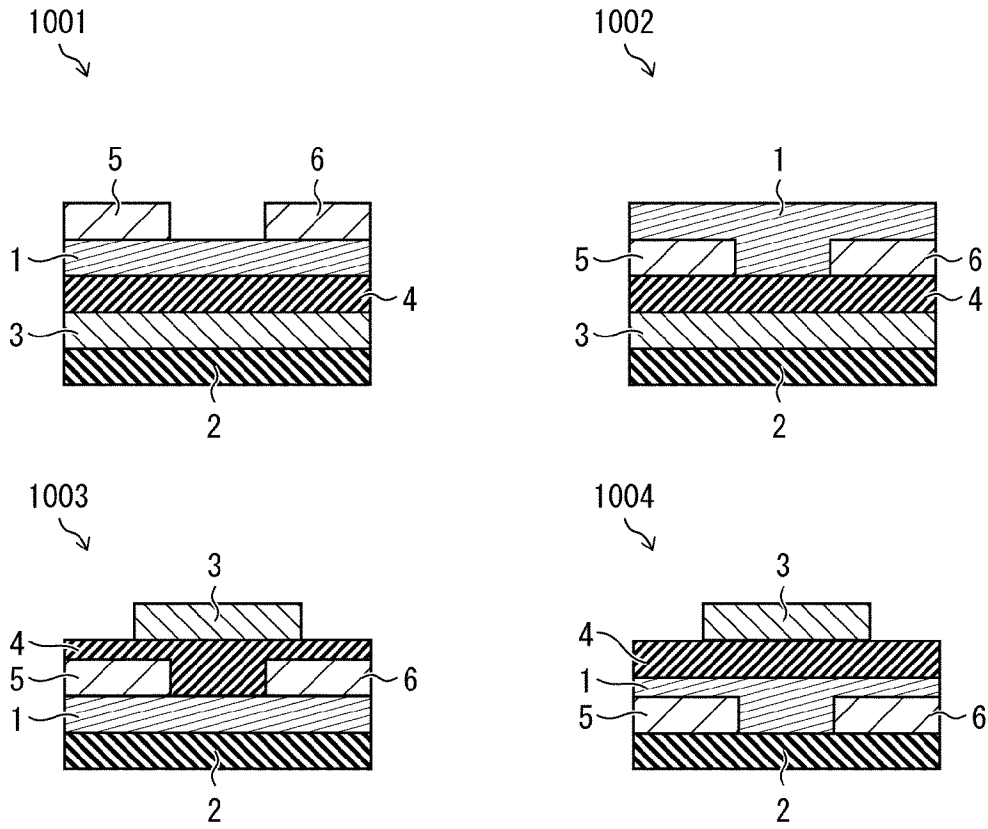
[請求項5] 前記式(1)中、Aが前記式(a-1)の連結基である、請求項4に記載のフッ素系樹脂。

[請求項6] フッ素系溶剤に可溶である、請求項1～5いずれか一項に記載のフッ素系樹脂。

- [請求項7] 請求項 1 ～ 6 いずれか一項に記載のフッ素系樹脂と有機溶剤およびフッ素系溶剤の少なくとも一方の溶剤とを含む、組成物。
- [請求項8] 請求項 1 ～ 6 いずれか一項に記載のフッ素系樹脂または請求項 6 に記載の組成物の、光架橋物。
- [請求項9] 請求項 8 に記載の光架橋物で構成されるパターン。
- [請求項10] 請求項 8 に記載の光架橋物を備える電子デバイス。

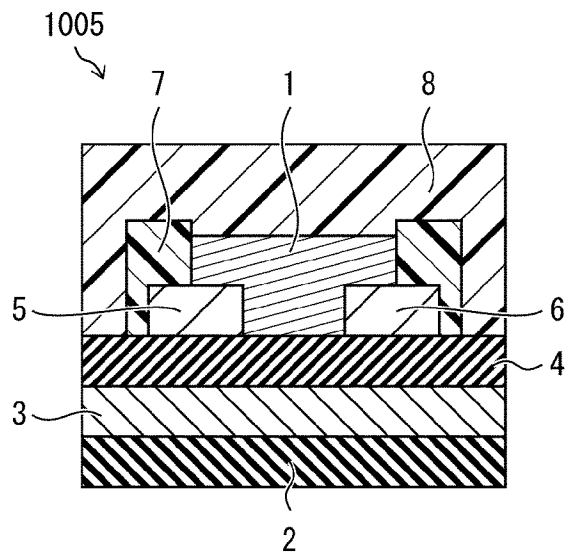
[図1]

図 1



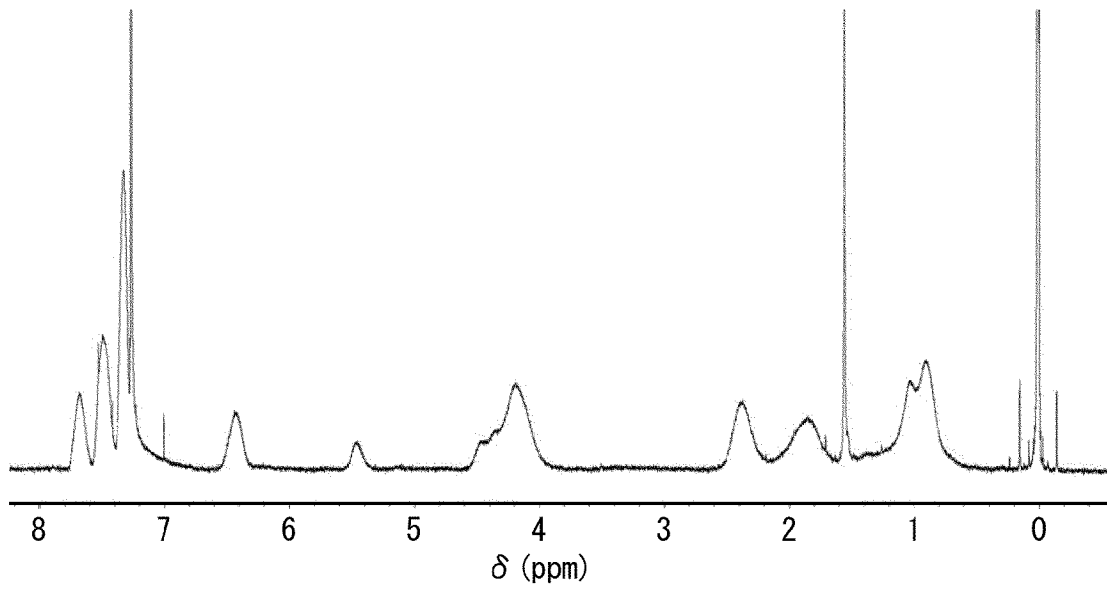
[図2]

図 2



[図3]

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/014252

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08F 220/22</i> (2006.01)i; <i>C08L 33/16</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/027</i> (2006.01)i FI: C08F220/22; C08L33/16; G03F7/027 504		
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) C08F220/22; C08L33/16; G03F7/027		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2019/003682 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 January 2019 (2019-01-03) claims, paragraphs [0017], [0034], [0035], [0045]-[0075], [0080], examples	1-10
Y	JP 2006-259129 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 28 September 2006 (2006-09-28) claims, paragraphs [0008], [0029], [0030], [0037], examples	1-10
A	JP 2008-050440 A (FUJIFILM CORP.) 06 March 2008 (2008-03-06) entire text	1-10
A	WO 2018/181364 A1 (NISSAN CHEMICAL CORP.) 04 October 2018 (2018-10-04) entire text	1-10
A	WO 2016/104317 A1 (DIC CORP.) 30 June 2016 (2016-06-30) entire text	1-10
A	WO 2016/114346 A1 (DIC CORP.) 21 July 2016 (2016-07-21) entire text	1-10
A	WO 2016/114253 A1 (DIC CORP.) 21 July 2016 (2016-07-21) entire text	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 23 May 2022		Date of mailing of the international search report 31 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/014252

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	WO 2022/071410 A1 (FUJIFILM CORP.) 07 April 2022 (2022-04-07) entire text	1-10
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/014252

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2019/003682	A1	03 January 2019	(Family: none)	
JP	2006-259129	A	28 September 2006	(Family: none)	
JP	2008-050440	A	06 March 2008	US 2008/0049319	A1
				entire text	
WO	2018/181364	A1	04 October 2018	CN 110461965	A
				KR 10-2019-0130583	A
WO	2016/104317	A1	30 June 2016	US 2017/0369783	A1
				entire text	
				CN 107108458	A
				KR 10-2017-0101194	A
WO	2016/114346	A1	21 July 2016	US 2018/0016502	A1
				entire text	
				CN 107209309	A
				KR 10-2017-0105016	A
WO	2016/114253	A1	21 July 2016	US 2018/0002460	A1
				entire text	
				CN 107108775	A
				KR 10-2017-0105015	A
WO	2022/071410	A1	07 April 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/22(2006.01)i; C08L 33/16(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i FI: C08F220/22; C08L33/16; G03F7/027 504		
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）） C08F220/22; C08L33/16; G03F7/027 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 1971-2022年 日本国実用新案登録公報 1996-2022年 日本国登録実用新案公報 1994-2022年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)		
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
Y	WO 2019/003682 A1 (富士フイルム株式会社) 03.01.2019 (2019-01-03) 請求の範囲, [0017], [0034], [0035], [0045]-[0075], [0080], 実施例	1-10
Y	JP 2006-259129 A (富士写真フイルム株式会社) 28.09.2006 (2006-09-28) 特許請求の範囲, [0008], [0029], [0030], [0037], 実施例	1-10
A	JP 2008-050440 A (富士フイルム株式会社) 06.03.2008 (2008-03-06) 全文	1-10
A	WO 2018/181364 A1 (日産化学株式会社) 04.10.2018 (2018-10-04) 全文	1-10
A	WO 2016/104317 A1 (DIC株式会社) 30.06.2016 (2016-06-30) 全文	1-10
A	WO 2016/114346 A1 (DIC株式会社) 21.07.2016 (2016-07-21) 全文	1-10
A	WO 2016/114253 A1 (DIC株式会社) 21.07.2016 (2016-07-21) 全文	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 23.05.2022	国際調査報告の発送日 31.05.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 工藤 友紀 4J 1153 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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
E, A	WO 2022/071410 A1 (富士フイルム株式会社) 07.04.2022 (2022 - 04 - 07) 全文	1-10

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/014252

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/003682 A1	03.01.2019	(ファミリーなし)	
JP 2006-259129 A	28.09.2006	(ファミリーなし)	
JP 2008-050440 A	06.03.2008	US 2008/0049319 A1 全文	
WO 2018/181364 A1	04.10.2018	CN 110461965 A KR 10-2019-0130583 A	
WO 2016/104317 A1	30.06.2016	US 2017/0369783 A1 全文 CN 107108458 A KR 10-2017-0101194 A	
WO 2016/114346 A1	21.07.2016	US 2018/0016502 A1 全文 CN 107209309 A KR 10-2017-0105016 A	
WO 2016/114253 A1	21.07.2016	US 2018/0002460 A1 全文 CN 107108775 A KR 10-2017-0105015 A	
WO 2022/071410 A1	07.04.2022	(ファミリーなし)	