

(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
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/074076 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C08F 220/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077858
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)
- (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 2010-268874 2010 年 12 月 1 日(01.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 原口 将幸 (HARAGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP). 松山 元信 (MATSUYAMA, Motonobu) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP). 三崎 朋子 (MISAKI, Tomoko) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP). 小澤 雅昭 (OZAWA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING HYPERBRANCHED POLYMER, AND PHOTO-SENSITIVE COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む感光性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a liquid repellent exhibiting good dispersiveness in matrix resins, excellent liquid repelling properties, and maintaining said liquid repelling properties, even after development, and a photo-sensitive composition containing the liquid repellent. [Solution] A fluorine-containing hyperbranched polymer and a photo-sensitive composition containing the same, said fluorine-containing hyperbranched polymer being obtained by polymerizing monomer (A), monomer (B), and monomer (C) in the presence of polymerization initiator (D), said polymer initiator (D) being present in an amount of 5-200 mol% relative to the number of moles of said monomer (A). Monomer (A) has at least two radically polymerizable double bonds per molecule, monomer (B) has a fluoroalkyl group and at least one radically polymerizable double bond per molecule, and monomer (C) has a phenol site and at least one radically polymerizable double bond per molecule.

(57) 要約: 【課題】マトリクス樹脂に対する分散性が良好であり、撥液性に優れ、現像後も撥液性を維持する撥液剤及びそれを含む感光性組成物を提供すること。【解決手段】分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A と、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー B と、分子内にフェノール部位及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー C とを、該モノマー A のモル数に対して、5~200 モル%の量の重合開始剤 D の存在下で重合させることにより得られる、含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む感光性組成物。



WO 2012/074076 A1

明 細 書

発明の名称：

含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む感光性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、フェノール部位含有含フッ素高分岐ポリマー、該高分岐ポリマーを添加したネガ型感光性組成物、及び該組成物から得られる表面改質された塗膜に関する。

背景技術

[0002] ポリマー（高分子）材料は、近年、多分野でますます利用されている。それに伴い、それぞれの分野に応じて、マトリクスとしてのポリマーの性状とともに、その表面や界面の特性が重要となっている。例えば、表面エネルギーの低いフッ素系化合物を表面改質剤として用いることにより、撥水・撥油性、防汚性、非粘着性、剥離性、離型性、滑り性、耐磨耗性、反射防止特性、耐薬品性などの表面・界面制御に関する特性の向上が期待され、種々提案されている。

[0003] これらポリマー材料の一つであるレジスト組成物は、インクジェット記録技術法により作製されるカラーフィルタの隔壁、液晶表示素子のITO電極の隔壁、有機EL表示素子の隔壁、回路配線基板の隔壁等の永久膜を形成する材料として近年注目されている。

例えば、カラーフィルタの製造においては、微小画素内にR（レッド）、G（グリーン）、B（ブルー）のインクを噴射塗布するインクジェット記録技術法を利用した、いわゆるインクジェット法が提案されている。ここで、画素パターンの形成はレジスト組成物を使用したフォトリソグラフィーにより行われ、レジスト組成物の塗膜が画素間の隔壁として利用されている。

また、液晶表示素子の製造においては、ITO（スズドープ酸化インジウム）電極形成の際にITO溶液を噴射塗布するインクジェット法が提案されており、ITO電極パターンの形成はレジスト組成物を使用したフォトリソ

グラフィーにより行われ、レジスト組成物の塗膜が隔壁として利用されている。

さらに、有機EL表示素子の製造においては、微小画素内に正孔輸送層、発光層等を形成させるために正孔輸送材料、発光材料の溶液を噴射塗布するインクジェット法が提案されている。ここで、画素パターンの形成はレジスト組成物を使用したフォトリソグラフィーにより行われ、レジスト組成物の塗膜が画素間の隔壁として利用されている。

また、回路配線基板の製造においては、回路配線を形成させる際に、金属溶液を噴射塗布するインクジェット法が提案されている。ここで、回路配線パターンの形成はレジスト組成物からフォトリソグラフィーにより行われ、レジスト組成物の塗膜が隔壁として利用されている。

[0004] 上述のインクジェット法において、隣り合う画素領域間におけるインクの混色等の発生や、所定の領域以外の部分にITO溶液や金属溶液が固まりこびりつく現象を防ぐ必要がある。したがって、隔壁は、インクジェットの塗出液である水や有機溶媒等をはじく性質、いわゆる撥液性を有することが要求されており、ネガ型感光性レジスト組成物に含フッ素ポリマーを内添する方法が開示されている。この方法では、未露光部がアルカリ現像液により溶出するため、露光部では、内添された含フッ素ポリマーとアルカリ可溶ベース樹脂が架橋剤により反応し、現像後も撥液性を維持することが望まれる。

[0005] 具体的には、アルカリ可溶ベース樹脂としてアクリル樹脂、撥液剤としてフルオロアルキル基と水酸基を有する含フッ素直鎖状アクリルポリマーを用い、露光部において、光酸発生剤と架橋剤により含フッ素直鎖状アクリルポリマーの水酸基とアルカリ可溶ベース樹脂の水酸基が反応するレジスト組成物が開示されている（特許文献1）。また、アルカリ可溶ベース樹脂としてラジカル重合性二重結合を有するアクリル樹脂、撥液剤としてフルオロアルキル基とラジカル重合性二重結合を有する含フッ素直鎖状アクリルポリマーを用い、露光部において、光ラジカル発生剤と架橋剤により含フッ素直鎖状アクリルポリマーの二重結合とアルカリ可溶ベース樹脂の二重結合を反応さ

せるレジスト組成物が開示されている（特許文献2）。

また、フルオロアルキル基を有するノボラック樹脂により、エポキシ樹脂による熱硬化型コーティングの表面に防汚性を付与する方法が開示されている（特許文献3）。

[0006] 一方、ポリマーの表面改質方法の一つとして、線状ポリマーからなるマトリクスポリマーに分岐ポリマーを添加し、該分岐ポリマーを該マトリクスポリマー表面に濃縮させる方法が知られている（特許文献4）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2008-287251号公報

特許文献2：特開2010-140043号公報

特許文献3：国際公開第2008/146681号パンフレット

特許文献4：国際公開第2007/049608号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述の通り、含フッ素ポリマーによるレジスト膜の撥液性付与は種々提案されているが、何れもアクリル樹脂をベースとしたレジスト膜への撥液性付与である。しかしながら、アクリル樹脂は耐熱性、難燃性に課題があり、より耐熱性、難燃性の高いレジスト膜として、ノボラック樹脂をベースとしたレジスト膜への撥液性付与が望まれていた。

すなわち、ノボラック樹脂をベースとしたレジスト組成物への分散性が良好であり、撥液性に優れ、しかも現像後も撥液性を維持する撥液剤、及びそれを含むレジスト組成物が求められていた。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノ

マーBと、分子内にフェノール部位及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5～200モル%の量の重合開始剤Dの存在下で重合させることによって得られる含フッ素高分岐ポリマーをレジスト組成物に添加することにより、簡便にレジスト表面に撥液性を付与することができることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、第1観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内にフェノール部位及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5～200モル%の量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第2観点として、前記モノマーAがビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有する化合物である、第1観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第3観点として、前記モノマーAがジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、第2観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第4観点として、前記モノマーAがエチレングリコールジ（メタ）アクリレートである、第3観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

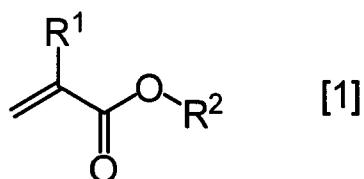
第5観点として、前記モノマーAがジビニルベンゼンである、第3観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第6観点として、前記モノマーAのモル数に対して5～300モル%の量の前記モノマーBを用いて得られる、第1観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第7観点として、前記モノマーBがビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有する化合物である、第6観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第8観点として、前記モノマーBが下記式〔1〕で表される化合物である、第7観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

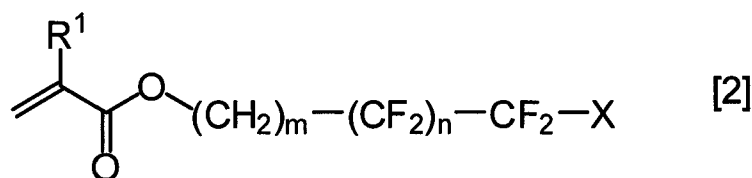
〔化1〕



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2～12のフルオロアルキル基を表す。)

第9観点として、前記モノマーBが下記式〔2〕で表される化合物である、第8観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

〔化2〕



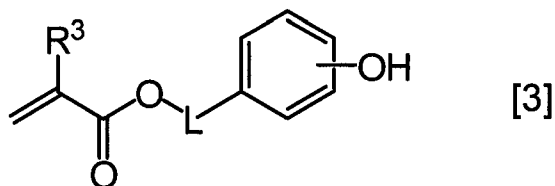
(式中、 R^1 は前記式〔1〕における定義と同じ意味を表し、 X は水素原子又はフッ素原子を表し、 m は1又は2を表し、 n は0～5の整数を表す。)

第10観点として、前記モノマーAのモル数に対して10～300モル%の量の前記モノマーCを用いて得られる、第1観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第11観点として、前記モノマーCがビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有する化合物である、第10観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第12観点として、前記モノマーCが下記式〔3〕で表される化合物である、第11観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

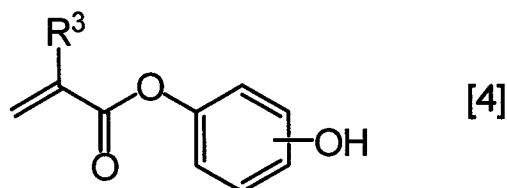
[化3]



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、 L は単結合、又はエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。)

第13観点として、前記モノマーCが下記式[4]で表される化合物である、第12観点到記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

[化4]



(式中、 R^3 は前記式[3]における定義と同じ意味を表す。)

第14観点として、前記重合開始剤Dがアゾ系重合開始剤である、第1観点到第13観点的うち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第15観点として、前記重合開始剤Dが2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルである、第14観点到記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第16観点として、第1観点到第15観点的うち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマーからなる、ネガ型レジストの撥液剤に関する。

第17観点として、(a)第1観点到第15観点的うち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマー、(b)アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂、(c)光酸発生剤、及び(d)架橋剤を含む、ネガ型感光性組成物に関する。

第18観点として、前記(d)架橋剤がアルコキシメチルメラミンである、第17観点到記載の感光性組成物に関する。

第19観点として、さらに着色剤を含む、第17観点到記載の感光性組成

物に関する。

第20観点として、隔壁の形成に用いられる、第17観点乃至第19観点のうち何れか一項に記載の感光性組成物に関する。

第21観点として、第17観点乃至第19観点のうち何れか一項に記載の感光性組成物より得られる塗膜に関する。

第22観点として、第17観点乃至第19観点のうち何れか一項に記載の感光性組成物より得られる隔壁に関する。

第23観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内にフェノール部位及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5～200モル%の量の重合開始剤Dの存在下で重合させることを特徴とする、含フッ素高分岐ポリマーの製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 含フッ素高分岐ポリマーは、積極的に枝分かれ構造を導入しているため、線状高分子と比較して分子間の絡み合いが少なく、微粒子的挙動を示し、有機溶媒に対する溶解性及び樹脂に対する分散性が高い。このため、マトリクスである樹脂中において、高分岐ポリマーの凝集を防ぎ、さらに、表面に移動しやすく、樹脂表面に活性を付与しやすい。従って、含フッ素高分岐ポリマーをレジスト組成物に添加することで、簡便にレジスト表面に撥液性を付与することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1で合成された高分岐ポリマー1の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図2]実施例1で合成された高分岐ポリマー1の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図3]実施例2で合成された高分岐ポリマー2の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図4]実施例2で合成された高分岐ポリマー2の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図5]実施例3で合成された高分岐ポリマー3の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図6]実施例3で合成された高分岐ポリマー3の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図7]実施例4で合成された高分岐ポリマー4の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図8]実施例4で合成された高分岐ポリマー4の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図9]実施例5で合成された高分岐ポリマー5の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図10]実施例5で合成された高分岐ポリマー5の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図11]実施例6で合成された高分岐ポリマー6の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図12]実施例6で合成された高分岐ポリマー6の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図13]実施例7で合成された高分岐ポリマー7の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図14]実施例7で合成された高分岐ポリマー7の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図15]比較例1で合成された高分岐ポリマー8の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図16]比較例1で合成された高分岐ポリマー8の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] [含フッ素高分岐ポリマー]

本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内にフェノール部位及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5～200モル%の量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる。また本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、いわゆる開始剤断片組込み型高分岐ポリマーであり、その末端に重合に使用した重合開始剤Dの断片を有している。

[0013] <モノマーA>

モノマーAは、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーであり、ビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有することが好ましく、特にジビニル化合物又はジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。

なお、本発明では(メタ)アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば(メタ)アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

前記モノマーAとしては、例えば、以下の(A1)～(A7)に示した有機化合物が挙げられる。

(A1) ビニル系炭化水素：

(A1-1) 脂肪族ビニル系炭化水素；イソプレン、ブタジエン、3-メチルー1,2-ブタジエン、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、1,2-ポリブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン等

(A1-2) 脂環式ビニル系炭化水素；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等

(A1-3) 芳香族ビニル系炭化水素；ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルフルオレン、ジビニルカルバゾール、ジビニルピリジン等

(A 2) ビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルケトン：

(A 2-1) ビニルエステル；アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、イタコン酸ジビニル、ビニル（メタ）アクリレート等

(A 2-2) アリルエステル；マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、アリル（メタ）アクリレート等

(A 2-3) ビニルエーテル；ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等

(A 2-4) アリルエーテル；ジアリルエーテル、ジアリルオキシエタン、トリアリルオキシエタン、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、テトラメタリルオキシエタン等

(A 2-5) ビニルケトン；ジビニルケトン、ジアリルケトン等

(A 3) (メタ) アクリル酸エステル：

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、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、トリメチロールプロパントリ

（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（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、アルコキシチタントリ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、2-メチル-1，8-オクタンジオールジ（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、1，10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート、ジオキサングリコールジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシー-1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシー-1，3-ジ（メタ）アクリロイルオキシプロパン、9，9-ビス[4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）フェニル]フルオレン、ウンデシレノ

キシエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビス〔4－（メタ）アクリロイルチオフェニル〕スルフィド、ビス〔2－（メタ）アクリロイルチオエチル〕スルフィド、1，3－アダマンタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，3－アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート等

（A 4）ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物：

ポリエチレングリコール（分子量300）ジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（分子量500）ジ（メタ）アクリレート等

（A 5）含窒素ビニル系化合物：

ジアリルアミン、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ビスマレイミド等

（A 6）含ケイ素ビニル系化合物：

ジメチルジビニルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、1，3－ジビニル－1，1，3，3－テトラメチルジシラザン、1，3－ジビニル－1，1，3，3－テトラフェニルジシラザン、ジエトキシジビニルシラン等

（A 7）含フッ素ビニル系化合物：

1，4－ジビニルパーフルオロブタン、1，6－ジビニルパーフルオロヘキサン、1，8－ジビニルパーフルオロオクタン等。

[0014] これらのうち好ましいものは、上記（A 1－3）群の芳香族ビニル系炭化水素、（A 2）群のビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル及びビニルケトン、（A 3）群の（メタ）アクリル酸エステル、（A 4）群のポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物、並びに（A 5）群の含窒素ビニル系化合物である。

より好ましいのは、（A 1－3）群に属するジビニルベンゼン、（A 2－2）群に属するフタル酸ジアリル、（A 3）群に属するエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3－アダマンタンジメタノールジ（メタ）アクリレート、トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{2, 6}〕デカンジメタノールジ（メタ）アクリレート並びに（A 5）群に属するメチレンビス（メタ）アクリルアミ

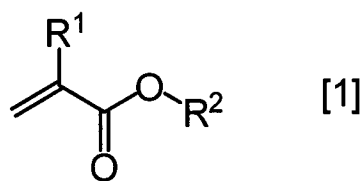
ドである。

これらの中でもジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、及びトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンジメタノールジ（メタ）アクリレートが好ましく、特にジビニルベンゼン及びエチレングリコールジ（メタ）アクリレートがより好ましい。

[0015] <モノマーB>

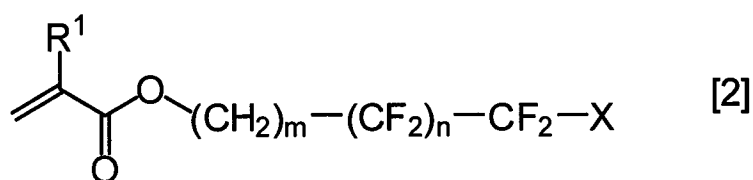
前記モノマーBは、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーであって、好ましくはビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有することが好ましく、特に下記式〔1〕又は式〔2〕で表される化合物が好ましい。

[化5]



（式中、R¹は水素原子又はメチル基を表し、R²はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2～12のフルオロアルキル基を表す。）

[化6]



（式中、R¹は前記式〔1〕における定義と同じ意味を表し、Xは水素原子又はフッ素原子を表し、mは1又は2を表し、nは0～5の整数を表す。）

[0016] 前記モノマーBとしては、例えば2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロオクチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロデシル）

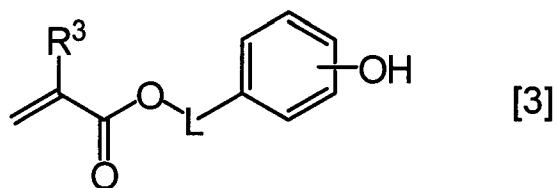
エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロ-3-メチルブチル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）エチル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 3H-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 9H-ヘキサデカフルオロノニル（メタ）アクリレート、1H-1-（トリフルオロメチル）トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-3-メチルブチル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、及び3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0017] 本発明において、前記モノマーAと前記モノマーBを共重合させる割合は、反応性や表面改質効果の観点から、好ましくは前記モノマーAのモル数に対して前記モノマーB 5～300モル%、より好ましくは10～150モル%であり、さらに好ましくは20～100モル%である。

[0018] <モノマーC>

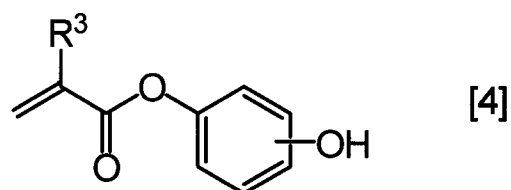
前記モノマーCは、分子内にフェノール部位及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーであって、好ましくはビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有することが好ましく、特に下記式〔3〕又は式〔4〕で表される化合物が好ましい。

[化7]



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、 L は単結合、又はエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。)

[化8]



(式中、 R^3 は前記式[3]における定義と同じ意味を表す。)

[0019] 前記モノマーCとしては、芳香族ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリルアミド化合物、芳香族ヒドロキシ基を有する(メタ)アクリレート化合物、ヒドロキシスチレン化合物などが挙げられる。具体的には、例えば、 N -(4-ヒドロキシフェニル)(メタ)アクリルアミド、 N -(3,5-ジメチルー4-ヒドロキシベンジル)(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシスチレン、3-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレンなどが挙げられ、中でも2-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートが好ましく、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレートがより好ましい。

[0020] 本発明において、前記モノマーAと前記モノマーCを共重合させる割合は、反応性や表面改質効果の観点から、好ましくは前記モノマーAのモル数に対して前記モノマーC 10～300モル%、より好ましくは20～150モル%であり、さらに好ましくは20～100モル%である。

[0021] <重合開始剤D>

前記重合開始剤Dとしては、好ましくはアゾ系重合開始剤が用いられる。アゾ系重合開始剤としては、例えば以下の(1)～(6)に示す化合物が挙げられる。

(1) アゾニトリル化合物：

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、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-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル等；

(2) アゾアミド化合物：

2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)等；

(3) 環状アゾアミジン化合物：

2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジスルフェートジヒドレート、2, 2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)ジヒドロクロリド等；

(4) アゾアミジン化合物：

2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2

、2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラヒドレート等；

(5) その他：

2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等；

(6) フルオロアルキル基含有アゾ系重合開始剤：

4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロメチル)エチル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロブチル)エチル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロヘキシル)エチル)等。

[0022] 前記アゾ系重合開始剤の中でも、得られる含フッ素高分岐ポリマーの表面エネルギーの観点から、極性の比較的低い置換基を有するものが望ましく、特に2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル又は2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)が好ましい。

[0023] 前記重合開始剤Dは、前記モノマーAのモル数に対して、5～200モル%の量で使用され、好ましくは15～200モル%、より好ましくは15～170モル%、最も好ましくは50～100モル%の量で使用される。

[0024] <含フッ素高分岐ポリマーの製造方法>

本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、上記モノマーAと上記モノマーBと上記モノマーCとを、該モノマーAに対して所定量の重合開始剤Dの存在下で重合させることで得られ、該重合方法としては公知の方法、例えば溶液重合、分散重合、沈殿重合、及び塊状重合等が挙げられ、なかでも溶液重合又は沈殿重合が好ましい。特に分子量制御の点から、有機溶媒中での溶液重合によって反応を実施することが好ましい。

このとき用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、

エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶媒；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素系溶媒；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、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又はエステルエーテル系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-*n*-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；*N*-メチル-2-ピロリドン等の複素環式化合物系溶媒、並びにこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒、エステル系又はエステルエーテル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒、スルホキシド系溶媒等であり、特に好ましいものはトルエン、キシレン、オルトジクロロベンゼン、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、メチルイソブチルケトン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等である。

[0025] 上記重合反応を有機溶媒の存在下で行う場合、重合反応物全体における有機溶媒の含量は、上記モノマーAの1質量部に対し、好ましくは1～100

質量部、さらに好ましくは5～50質量部である。

重合反応は常圧、加圧密閉下、又は減圧下で行われ、装置及び操作の簡便さから常圧下で行うのが好ましい。また、N₂等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

重合反応の温度は好ましくは50～200℃、より好ましくは80～150℃、さらに好ましくは80～130℃である。

より好ましくは、重合反応の温度は上記重合開始剤Dの10時間半減期温度より20℃以上高い温度で実施され、より具体的には、上記モノマーA、上記モノマーB、上記モノマーC、上記重合開始剤D及び有機溶媒を含む溶液を、該重合開始剤Dの10時間半減期温度より20℃以上高い温度に保たれた該有機溶媒中へ滴下することにより、重合反応を行うことが好ましい。

また、さらにより好ましくは反応圧力下での前記有機溶媒の還流温度で重合反応を実施することが好ましい。

重合反応の終了後、得られた含フッ素高分岐ポリマーを任意の方法で回収し、必要に応じて洗浄等の後処理を行なう。反応溶液から高分子を回収する方法としては、再沈殿等の方法が挙げられる。

[0026] 得られた含フッ素高分岐ポリマーの重量平均分子量（以下、M_wと略記）は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で好ましくは1,000～200,000、さらに好ましくは2,000～100,000、最も好ましくは5,000～60,000である。

[0027] <ネガ型レジストの撥液剤>

本発明の含フッ素高分岐ポリマーからなるネガ型レジストの撥液剤を製造する具体的な方法としては、含フッ素高分岐ポリマーを溶媒に溶解又は分散する。

前記溶媒としては、含フッ素高分岐ポリマーを溶解するものであればよく、例えばアセトン、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコー

ルモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノエチルエーテル（PGE）、乳酸エチル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これら溶媒は単独で使用してもよく、2種類以上の溶媒を混合してもよい。

また、前記溶媒に溶解又は分散させる濃度は任意であるが、含フッ素高分岐ポリマーと溶媒の総質量（合計質量）に対して、含フッ素高分岐ポリマーの濃度は0.001乃至90質量%であり、好ましくは0.002乃至80質量%であり、より好ましくは0.005乃至70質量%である。

[0028] <ネガ型感光性組成物>

本発明はまた、（a）上記含フッ素高分岐ポリマー、（b）アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂、（c）光酸発生剤、及び（d）架橋剤を含む、ネガ型感光性組成物に関する。

[0029] <（b）アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂>

アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂としては、特に限定されないが、例えば、フェノール性ヒドロキシ基を有する芳香族化合物（以下、「フェノール類」という）とアルデヒド類とを酸触媒下で付加縮合させることにより得られる。

[0030] 前記フェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール等のクレゾール類；2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール等のキシレノール類；*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール等のエチルフェノール類；2-イソプロピルフェノール、3-イソプロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール等のアルキルフェノール類；2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール等のトリアルキルフェノール類；レゾルシノール、カテコール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、フロ

ログリシノール等の多価フェノール類；アルキルレゾルシン、アルキルカテコール、アルキルハイドロキノン等のアルキル多価フェノール類（いずれのアルキル基も炭素原子数1～4である）； α -ナフトール； β -ナフトール；ヒドロキシジフェニル；並びにビスフェノールA等が挙げられる。これらのフェノール類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0031] 前記アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド、ニトロベンズアルデヒド、アセトアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒド類は、単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] <（c）光酸発生剤>

光酸発生剤としては、露光により直接若しくは間接的に酸を発生する化合物であれば特に制限はなく、公知のものを使用することができ、例えば、ジアゾメタン化合物、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホン系化合物、スルホン酸誘導体化合物、ニトロベンジル化合物、ベンゾイントシレート化合物、鉄アレーン錯体、ハロゲン含有トリアジン化合物、アセトフェノン誘導体化合物、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物などが挙げられる。具体的には、BASFジャパン(株)製（以下、商品名）のIRGACURE（登録商標）PAG103、同108、同121、同203等が挙げられる。また、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0033] <（d）架橋剤>

架橋剤は、熱や酸の作用により、樹脂等の配合組成物や他の架橋剤分子との結合を形成する化合物である。架橋剤としては、例えば、ヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基で置換された窒素原子を二つ以上有する化合物が挙げられる。

このような化合物としては、メトキシメチル化グリコールウリル、メトキシメチル化ベンゾグアナミン、メトキシメチル化メラミン等が挙げられ、例

例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、テトラメトキシメチルベンゾグアニミン、1, 3, 4, 6-テトラキス（ブトキシメチル）グリコールウリル、1, 3, 4, 6-テトラキス（ヒドロキシメチル）グリコールウリル、1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス（ブトキシメチル）尿素、1, 1, 3, 3-テトラキス（メトキシメチル）尿素、1, 3-ビス（ヒドロキシメチル）-4, 5-ジヒドロキシー-2-イミダゾリノン、及び1, 3-ビス（メトキシメチル）-4, 5-ジメトキシ-2-イミダゾリノン等がある。また、メトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名：CYMEL（登録商標）300、同301、同303、同350）、ブトキシメチルタイプメラミン化合物（商品名：マイコート（登録商標）506、508）、グリコールウリル化合物（商品名：CYMEL（登録商標）1170、POWDERLINK（登録商標）1174）等の化合物、メチル化尿素樹脂（商品名：UFR65）、ブチル化尿素樹脂（商品名：UFR300、U-VAN10S60、U-VAN10R、U-VAN11HV）[以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製]、メチル化メラミン樹脂（商品名：ニカラック（登録商標）MW-30HM、MW-390、MW-100LM、MW-750LM）、メチル化尿素樹脂（商品名：ニカラック（登録商標）MX-270、MX-280、MX-290）[以上、（株）三和ケミカル製]、尿素／ホルムアルデヒド系樹脂（高縮合型、商品名：ベッカミン（登録商標）J-300S、同P-955、同N）[以上、DIC（株）製]等を挙げることができる。また、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] <着色剤>

本発明の感光性組成物は、さらに着色剤を含有していてもよい。この着色剤としては、例えば、カラーインデックス（C. I. ; The Society of Dyers and Colourists社発行）においてピグメント（Pigment）に分類されている化合物、具体的には、下記のようなカラーインデックス（C. I. ）番号が付されているもの等が挙げ

られる。この着色剤は、単独で用いてもよく、色調を整えるために二種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0035] C. I. ピグメントイエロー1（以下、「C. I. ピグメントイエロー」は同様に番号のみ記載する。）、3、11、12、13、14、15、16、17、20、24、31、53、55、60、61、65、71、73、74、81、83、86、93、95、97、98、99、100、101、104、106、108、109、110、113、114、116、117、119、120、125、126、127、128、129、137、138、139、147、148、150、151、152、153、154、155、156、166、167、168、175、180、185；

C. I. ピグメントオレンジ1（以下、「C. I. ピグメントオレンジ」は同様に番号のみ記載する。）、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、55、59、61、63、64、71、73；

C. I. ピグメントバイオレット1（以下、「C. I. ピグメントバイオレット」は同様に番号のみ記載する。）、19、23、29、30、32、36、37、38、39、40、50；

C. I. ピグメントレッド1（以下、「C. I. ピグメントレッド」は同様に番号のみ記載する。）、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、14、15、16、17、18、19、21、22、23、30、31、32、37、38、40、41、42、48：1、48：2、48：3、48：4、49：1、49：2、50：1、52：1、53：1、57、57：1、57：2、58：2、58：4、60：1、63：1、63：2、64：1、81：1、83、88、90：1、97、101、102、104、105、106、108、112、113、114、122、123、144、146、149、150、151、155、166、168、170、171、172、174、175、176、177、178、17

9、180、185、187、188、190、192、193、194、
202、206、207、208、209、215、216、217、22
0、223、224、226、227、228、240、242、243、
245、254、255、264、265；

C. I. ピグメントブルー1（以下、「C. I. ピグメントブルー」は同
様で番号のみ記載する。）、2、15、15：3、15：4、15：6、1
6、22、60、64、66；

C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントグリーン36、C.
I. ピグメントグリーン37；

C. I. ピグメントブラウン23、C. I. ピグメントブラウン25、C
. I. ピグメントブラウン26、C. I. ピグメントブラウン28；

C. I. ピグメントブラック1、C. I. ピグメントブラック7。

[0036] また、液晶表示ディスプレイにおけるブラックマトリックスを形成する際
には、着色剤として黒色顔料が用いられる。

そのような黒色顔料としては、カーボンブラックやチタンブラックを用い
ることが好ましい。この他、Cu、Fe、Mn、Cr、Co、Ni、V、Z
n、Se、Mg、Ca、Sr、Ba、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb
、Hg、Pb、Bi、Si、Al等の各種金属酸化物、複合酸化物、金属硫
化物、金属硫酸塩、金属炭酸塩等の無機顔料等を挙げられる。

[0037] 上記ネガ型感光性組成物において、（a）含フッ素高分岐ポリマー、（b
）アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂、（c）光酸発生剤、及び（d
）架橋剤の配合量は以下の通りである。

すなわち、（b）アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂の質量に対し
て、（a）含フッ素高分岐ポリマーは好ましくは0.001～20質量%で
あり、より好ましくは0.005～15質量%であり、さらに好ましくは0
.01～10質量%である。

また、（b）アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂の質量に対して、
（c）光酸発生剤は好ましくは0.5～30質量%であり、より好ましくは

0. 25～25質量%であり、さらに好ましくは1. 0～20質量%である。

さらに、(b) アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂の質量に対して、(d) 架橋剤は好ましくは1～80質量%であり、より好ましくは2～60質量%であり、さらに好ましくは5～60質量%である。

また、本発明のネガ型感光性組成物に着色剤を添加する場合、着色剤の配合量は、(b) アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂の質量に対して、好ましくは1～100質量%であり、より好ましくは20～60質量%である。

[0038] 本発明のネガ型感光性組成物には、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて一般的に添加される添加剤、例えば、光増感剤、重合禁止剤、重合開始剤、レベリング剤、界面活性剤、密着性付与剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、貯蔵安定剤、帯電防止剤、無機充填剤等を適宜配合してよい。

[0039] <塗膜の製造方法>

本発明の感光性組成物より得られる塗膜を形成する具体的な方法としては、まず、含フッ素高分岐ポリマー、アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂、光酸発生剤、及び架橋剤を溶媒に溶解又は分散してワニスの形態（膜形成材料）とし、該ワニスを基板上（例えば、酸化珪素膜で被膜されたシリコン等の半導体基板、窒化珪素膜又は酸化窒化珪素膜で被膜されたシリコン等の半導体基板、窒化珪素基板、石英基板、ガラス基板（無アルカリガラス、低アルカリガラス、結晶化ガラスを含む）、ITO膜が形成されたガラス基板、熱可塑性プラスチック（ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル；ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン；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；ポリイミド等）シート、熱硬化性プラスチック（エポキシ樹脂等）シート等）にキャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法（凸版、凹版、平版

、スクリーン印刷等)、スプレーコート法等によって塗布し、その後、ホットプレートまたはオープン等で予備乾燥することにより、成膜する。

これらの塗布方法の中でもスピコート法が好ましい。スピコート法を用いる場合には、単時間で塗布することができるために、揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、均一性の高い塗布を行うことができるという利点がある。

[0040] 前記ワニスの形態において使用する溶媒としては、含フッ素高分岐ポリマーを溶解するものであればよく、上記<ネガ型レジストの撥液剤>で例示された溶媒が挙げられ、溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

固形分(溶媒以外の成分)濃度としては、5～90質量%であり、好ましくは10～80質量%であり、より好ましくは20～60質量%である。

また、前記溶媒に溶解又は分散させる濃度は任意であるが、含フッ素高分岐ポリマーと溶媒の総質量(合計質量)に対して、含フッ素高分岐ポリマーの濃度は0.001乃至90質量%であり、好ましくは0.002乃至80質量%であり、より好ましくは0.005乃至70質量%である。

さらに、前記予備乾燥の条件としては、温度80～250℃、時間0.3～60分間から適宜選択され、好ましくは、温度100～250℃、時間0.5～5分間である。

感光性組成物より得られる塗膜の厚さは特に限定されないが、通常0.01μm乃至50μm、好ましくは0.05μm乃至20μmである。

[0041] <隔壁の製造方法>

本発明の感光性組成物より得られる隔壁を形成する具体的な方法としては、上述より、形成された塗膜に所定のパターンを有するマスクを介して露光を行う。そして、必要に応じて露光後加熱を行い、アルカリ現像液を用いて現像することにより未露光部分を除去し、目的とする隔壁に対応するパターン状薄膜を基板の表面上に形成する。

露光には、波長100～600nmの光線であり、300～500nmの

範囲に分布を有する電磁波を使用することができる。中でも、i 線（365 nm）、h 線（405 nm）、g 線（436 nm）が好ましい。具体的には、KrFエキシマーレーザー、ArFエキシマーレーザー、F₂エキシマーレーザー、極端紫外線（EUV）の他、露光装置用途に汎用的に用いられている超高圧水銀灯等を使用することができる。

露光量としては、通常、5～1,000 mJ/cm²の範囲で露光するのが好ましい。

また、露光後加熱の条件としては、温度80～150℃、時間0.3～60分間から適宜選択される。

さらに、前記アルカリ現像液としては、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、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-ブチルアミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジメチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等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、コリン等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等のアルカリ水溶液を使用することができる。さらに、これらの現像液に界面活性剤等を加えることもできる。現像条件としては、現像温度5～50℃、現像時間10～300秒から適宜選択される。

実施例

[0042] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0043] (1) ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

装置：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

カラム：Shodex（登録商標） KF-804L、KF-805L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：RI

(2) ^1H NMRスペクトル及び ^{13}C NMRスペクトル

装置：日本電子データム（株）製 JNM-ECA700

溶媒： CDCl_3

内部標準1：テトラメチルシラン（高分岐ポリマー1～4、8）

内部標準2： CHCl_3 (δ 7.25 ppm)（高分岐ポリマー5～7）

(3) イオンクロマトグラフィー（F定量分析）

装置：日本ダイオネクス（株）製 ICS-1500

溶媒： $(2.7\text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 + 0.3\text{ mmol NaHCO}_3) /$

L水溶液

検出器：電気伝導度

(4) スピンコーター

装置：ミカサ（株）製 MS-A100

(5) エリプソメトリー（屈折率及び膜厚測定）

装置：J. A. Woollam社製 EC-400

(6) 接触角測定

装置：AST Products社製 VCA Optima

測定温度：20℃

測定法：測定媒体を被測定表面へ滴下し10秒後の接触角を5回測定し、最大値と最小値を除いた3つの値の平均値を接触角値とした。

(7) ガラス転移温度（ T_g ）測定

(7-1)（高分岐ポリマー1～7）

装置：NETZSCH社製 DSC204 F1 Phoenix（登録商標）

測定条件：窒素雰囲気下

昇温速度：10℃/分

(7-2) (高分岐ポリマー8)

装置：PerkinElmer社製 Diamond DSC

測定条件：窒素雰囲気下

昇温速度：5℃/分 (25～160℃)

(8) 5%重量減少時温度 ($T_{d5\%}$) 測定

装置：(株)リガク製 TG8120

測定条件：空気雰囲気下

昇温速度：10℃/分 (25～500℃)

(9) UV照射装置

装置：アイグラフィックス(株)製 H02-L41

強度：16mW/cm² (365nm)

[0044] また、略記号は以下の意味を表す。

EGDMA：エチレングリコールジメタクリレート [新中村化学工業(株)製 1G]

DVB：ジビニルベンゼン [新日鐵化学(株)製 DVB-960]

C6FA：2- (パーフルオロヘキシル) エチルアクリレート [ダイキン化成品販売(株)製 R-1620]

PQMA：4-ヒドロキシフェニルメタクリレート [昭和電工(株)製 PQMA]

MAIB：2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル [大塚化学(株)製 MAIB]

AMBN：2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル) [和光純薬工業(株)製 V-59]

TESMA：3-メタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン [信越化学工業(株)製 信越シリコンKBE-503]

MI BK：イソブチルメチルケトン

PGME：プロピレングリコールモノメチルエーテル

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

[0045] [実施例1] 高分岐ポリマー1の合成

200 mLの反応フラスコに、MIBK 44 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度115℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、EGDMA 4.0 g (20 mmol)、C6FA 5.0 g (12 mmol)、PQMA 1.8 g (10 mmol)、MAIB 2.8 g (12 mmol) 及びMIBK 44 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込むことにより窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を行った。

前述の200 mLの反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、EGDMA、C6FA、PQMA及びMAIBが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 28 gを留去後、ヘキサン198 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー1）5.7 gを得た（収率50%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図1及び図2に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは5,000、分散度：M_w（重量平均分子量）／M_n（数平均分子量）は1.8であった。

[0046] [実施例2] 高分岐ポリマー2の合成

300 mLの反応フラスコに、MIBK 89 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度115℃）加熱した。

別の200 mLの反応フラスコに、EGDMA 6.0 g (30 mmol)、C6FA 7.5 g (18 mmol)、PQMA 5.3 g (30 mmol)、MAIB 4.1 g (18 mmol) 及びMIBK 89 gを仕込

み、攪拌しながら5分間窒素を流し込むことにより窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を行った。

前述の300mLの反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、EGDMA、C6FA、PQMA及びMAIBが仕込まれた前記200mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてトルエン75gを留去後、その残渣をヘキサン／エタノール（質量比9：1）300gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー2）8.9gを得た（収率39%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図3及び図4に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは6,000、分散度：M_w/M_nは1.7であった。

[0047] [実施例3] 高分岐ポリマー3の合成

MAIBに替えてAMBN 3.5g（18mmol）を使用した以外は実施例2と同様に操作し、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー3）10.8gを得た（収率50%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図5及び図6に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは5,000、分散度：M_w/M_nは2.1であった。

[0048] [実施例4] 高分岐ポリマー4の合成

EGDMAに替えてDVB 2.6g（20mmol）を使用し、C6FAの仕込量を5.4g（13mmol）に変更した以外は実施例1と同様に操作し、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー4）6.7gを得た（収率55%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図7及び図8に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均

分子量 M_w は19,000、分散度： M_w/M_n は1.7であった。

[0049] [実施例5] 高分岐ポリマー5の合成

200 mLの反応フラスコに、PGME 32 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度120℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、EGDMA 4.0 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、PQMA 1.1 g (6.0 mmol)、TESMA 2.9 g (10 mmol)、MAIB 2.3 g (10 mmol) 及びPGME 32 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込むことにより窒素置換を行い、氷浴にて5℃まで冷却を行った。

前述の200 mLの反応フラスコ中の還流してあるPGME中に、EGDMA、C6FA、PQMA、TESMA及びMAIBが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてPGME 22 gを留去後、その残渣をヘキサン279 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、トルエン15 gに再溶解させた後、ヘキサン／エタノール（質量比9：1）200 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー5）5.5 gを得た（収率39%）。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを図9及び図10に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は13,000、分散度： M_w/M_n は2.1であった。

[0050] [実施例6] 高分岐ポリマー6の合成

200 mLの反応フラスコに、PGME 32 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度120℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、EGDMA 4.0 g (20 mmol)

)、C6FA 4.3 g (10 mmol)、PQMA 1.8 g (10 mmol)、TESMA 2.9 g (10 mmol)、MAIB 2.3 g (10 mmol) 及びPGME 32 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込むことにより窒素置換を行い、氷浴にて5℃まで冷却を行った。

前述の200 mLの反応フラスコ中の還流してあるPGME中に、EGDMA、C6FA、PQMA、TESMA及びMAIBが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてPGMEを減圧留去後、その残渣をトルエンに溶解し、総質量27 gのトルエン溶液とした。この溶液をヘキサン／エタノール（質量比23：2）250 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー6）7.9 gを得た（収率53%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図11及び図12に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは12,000、分散度：Mw/Mnは2.4であった。

[0051] [実施例7] 高分岐ポリマー7の合成

200 mLの反応フラスコに、PGME 32 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度120℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、EGDMA 4.0 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、PQMA 2.5 g (14 mmol)、TESMA 2.9 g (10 mmol)、MAIB 2.3 g (10 mmol) 及びPGME 32 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込むことにより窒素置換を行い、氷浴にて5℃まで冷却を行った。

前述の200 mLの反応フラスコ中の還流してあるPGME中に、EGDMA、C6FA、PQMA、TESMA及びMAIBが仕込まれた前記10

0 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いて PGME を減圧留去後、その残渣をトルエン 10 g に溶解し、ヘキサン 325 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、トルエン 15 g に再溶解させた後、ヘキサン／エタノール（質量比 8 : 1）200 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 7）7.0 g を得た（収率 45 %）。

得られた目的物の ^1H NMR 及び ^{13}C NMR スペクトルを図 13 及び図 14 に示す。また、目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 14,000、分散度： M_w/M_n は 2.8 であった。

[0052] [比較例 1] 高分岐ポリマー 8 の合成

200 mL の反応フラスコに、トルエン 44 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度 110 °C）加熱した。

別の 100 mL の反応フラスコに、EGDMA 4.0 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、MAIB 2.8 g (12 mmol) 及びトルエン 44 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込むことにより窒素置換を行い、氷浴にて 0 °C まで冷却を行った。

前述の 200 mL の反応フラスコ中の還流してあるトルエン中に、EGDMA、C6FA 及び MAIB が仕込まれた前記 100 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてトルエン 75 g を留去後、その残渣をヘキサン 278 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 8）4.4 g を得た（収率 45 %）。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを図15及び図16に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は6,200、分散度： M_w/M_n は1.8であった。

[0053] 実施例1～7及び比較例1で得られた高分岐ポリマー1～8の、各モノマー及び開始剤の種類及びモノマーAに対する仕込量[mol%]、重量平均分子量 M_w 、分散度 M_w/M_n 、 ^{13}C NMRスペクトルから算出したフッ素モノマー（モノマーB）導入量[mol%]、並びにフッ素定量分析から算出したフッ素原子含有量[質量%]を表1に示す。

[0054] [表1]

表1

高分岐ポリマー	モノマーA	モノマーB		モノマーC		モノマーE		開始剤D		M_w	M_w/M_n	モノマーB導入量[mol%]	F原子含有量[wt%]
		種類	仕込量[mol%]	種類	仕込量[mol%]	種類	仕込量[mol%]	種類	仕込量[mol%]				
1	EGDMA	C6FA	60	PQMA	50	なし	—	MAIB	60	5,000	1.8	25	25
2	EGDMA	C6FA	60	PQMA	100	なし	—	MAIB	60	6,000	1.7	20	19
3	EGDMA	C6FA	60	PQMA	100	なし	—	AMBN	60	5,000	2.1	15	18
4	DVB	C6FA	65	PQMA	50	なし	—	MAIB	60	19,000	1.7	23	25
5	EGDMA	C6FA	50	PQMA	30	TESMA	50	MAIB	50	13,000	2.1	20	18
6	EGDMA	C6FA	50	PQMA	50	TESMA	50	MAIB	50	12,000	2.4	19	17
7	EGDMA	C6FA	50	PQMA	70	TESMA	50	MAIB	50	14,000	2.8	17	16
8	EGDMA	C6FA	50	なし	—	なし	—	MAIB	60	6,200	1.8	25	23

[0055] [各高分岐ポリマーの物性評価]

実施例1～7及び比較例1で得られた高分岐ポリマー1～8の各50mgを、表2に記載の溶媒950mgに溶解し、フィルタろ過を行い、各高分岐ポリマー溶液を調製した。この高分岐ポリマー溶液をガラス基板（高分岐ポリマー8のみシリコンウェハー）上にスピンコーティング（slope5秒間、次いで1,500rpm30秒間、さらにslope5秒間）し、10

0℃にて30分間の熱処理を行うことにより溶媒を蒸発させて、成膜した。

得られた薄膜の波長633nmにおける屈折率、並びに水及びジヨードメタンの接触角の評価を行った。また接触角の結果から表面エネルギーを算出した。さらに、各高分岐ポリマー粉末のガラス転移温度（ T_g ）及び5%重量減少温度（ $T_{d5\%}$ ）を測定した。得られた結果を表2に示す。

[0056] [表2]

表 2

ポリマー	溶媒	T_g [°C]	$T_{d5\%}$ [°C]	膜厚 [nm]	屈折率 (633nm)	接触角[度]		表面 エネルギー [mJ/m ²]
						H ₂ O	CH ₂ I ₂	
高分岐ポリマー1	PGME	56.4	262.2	165.1	1.448	101.7	78.6	18.7
高分岐ポリマー2	PGME	87.2	283.5	172.9	1.469	102.2	78.6	18.7
高分岐ポリマー3	PGME	84.4	288.2	168.3	1.476	103.2	77.6	19.0
高分岐ポリマー4	PGME	62.6	283.8	166.5	1.477	101.3	79.8	18.3
高分岐ポリマー5	トルエン	55.8	271.1	225.4	1.448	100.3	74.3	20.9
高分岐ポリマー6	PGME	51.5	268.0	162.8	1.459	98.6	74.1	21.2
高分岐ポリマー7	PGME	58.8	271.8	173.0	1.465	99.7	74.9	20.7
高分岐ポリマー8	PGMEA	74.7	278.0	108.1	1.450	105.0	78.2	18.6

[0057] [実施例8] フェノール部位を有する高分岐ポリマーによるレジストの表面改質

実施例1で得られた高分岐ポリマー1 25mg、ノボラック樹脂〔旭有機材工業（株）製 EP4050G〕2.5g、光酸発生剤〔BASFジャパン（株）製 I R G A C U R E（登録商標）PAG121〕125mg、及び架橋剤〔（株）三和ケミカル製 ニカラックMW-390〕2.5gを、PGMEA 21gに溶解し、ノボラック系ネガ型感光性レジスト組成物を調製した。

このレジスト組成物を、シリコンウェハー上にスピンコーティング（slope 5秒間、次いで2,000rpm 60秒間、さらにslope 5秒間）し、110℃のホットプレートで90秒間ソフトベークを行った。得られ

た塗膜全面に露光量 $100 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の UV 光を照射し露光した後、さらに 110°C のホットプレートで 90 秒間ポストベークを行い、ノボラック系ネガ型レジストの露光膜を作製した。

得られたレジスト膜の水の接触角を測定し、撥液性を評価した。また、該レジスト膜をアセトン及びアルカリ現像液〔シグマ アルドリッチ ジャパン（株）製 水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）10 質量％水溶液〕に 1 分間浸漬し、水洗浄、エアーガンで乾燥させた後、再度水の接触角を測定し、撥液性の有機溶媒耐性及びアルカリ現像液耐性を評価した。また、各液浸漬前後の膜厚を測定した。得られた結果を表 3 に示す。

[0058] [実施例 9～14] フェノール部位を有する高分岐ポリマーによるレジストの表面改質

高分岐ポリマー 1 に替えて、実施例 2～7 で得られた高分岐ポリマー 2～7 をそれぞれ使用した以外は実施例 8 と同様に操作、評価した。結果を表 3 にあわせて示す。

[0059] [比較例 2] フェノール部位を有さない高分岐ポリマーによるレジストの表面改質

高分岐ポリマー 1 に替えて、比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 8 を使用した以外は実施例 8 と同様に操作、評価した。結果を表 3 にあわせて示す。

[0060] [比較例 3] 撥液剤を添加しないレジストの表面特性

高分岐ポリマー 1 を添加しない以外は実施例 8 と同様に操作、評価した。結果を表 3 にあわせて示す。

[0061]

[表3]

表 3

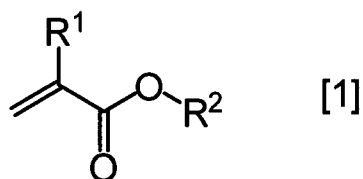
	添加ポリマー	接触角[度]			膜厚[nm]		
		浸漬前	アセトン 浸漬後	TMAH 浸漬後	浸漬前	アセトン 浸漬後	TMAH 浸漬後
実施例 8	高分岐ポリマー1	98.1	94.3	94.5	648	650	647
実施例 9	高分岐ポリマー2	92.6	86.4	88.8	636	637	635
実施例 10	高分岐ポリマー3	92.0	90.6	89.1	610	612	608
実施例 11	高分岐ポリマー4	97.5	94.2	95.0	648	643	637
実施例 12	高分岐ポリマー5	95.4	92.2	91.5	627	626	627
実施例 13	高分岐ポリマー6	94.4	93.1	91.8	640	640	643
実施例 14	高分岐ポリマー7	92.4	88.7	90.5	616	620	618
比較例 2	高分岐ポリマー8	93.1	67.2	85.6	533	534	533
比較例 3	なし	70.1	67.4	67.2	556	545	541

[0062] 表3に示す通り、フェノール部位を有さない高分岐ポリマーによるレジストの露光膜（比較例2）では、浸漬前の接触角が93.1度であるのに対し、アセトン浸漬後の接触角が67.2度、TMAH浸漬後の角度が85.6度であった。また高分岐ポリマーを添加していないレジストの露光膜（比較例3）では、浸漬前の接触角が70.1度であるのに対し、アセトン浸漬後の接触角が67.4度、TMAH浸漬後の角度が67.2度であった。一方、フェノール部位を有する高分岐ポリマーによるレジストの露光膜（実施例8乃至14）では、浸漬前の接触角が92.0～98.1度であるのに対し、アセトン浸漬後の接触角が86.4～94.3度、TMAH浸漬後の角度が88.8～95.0度といずれも高い接触角を示した。この結果から、フェノール部位を有する高分岐ポリマーを添加することで、撥液性の有機溶剤耐性及びアルカリ現像液耐性が付与されたことが明らかとなった。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内にフェノール部位及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5～200モル%の量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項2] 前記モノマーAがビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有する化合物である、請求項1に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項3] 前記モノマーAがジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、請求項2に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項4] 前記モノマーAがエチレングリコールジ（メタ）アクリレートである、請求項3に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項5] 前記モノマーAがジビニルベンゼンである、請求項3に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項6] 前記モノマーAのモル数に対して5～300モル%の量の前記モノマーBを用いて得られる、請求項1に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項7] 前記モノマーBがビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有する化合物である、請求項6に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項8] 前記モノマーBが下記式〔1〕で表される化合物である、請求項7に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

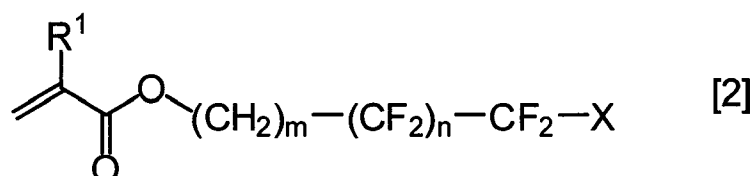
[化1]



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2～12のフルオロアルキル基を表す。)

[請求項9] 前記モノマーBが下記式〔2〕で表される化合物である、請求項8に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[化2]



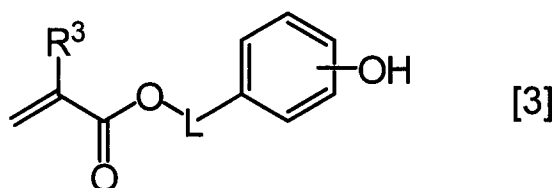
(式中、 R^1 は前記式〔1〕における定義と同じ意味を表し、Xは水素原子又はフッ素原子を表し、mは1又は2を表し、nは0～5の整数を表す。)

[請求項10] 前記モノマーAのモル数に対して10～300モル%の量の前記モノマーCを用いて得られる、請求項1に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項11] 前記モノマーCがビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方を少なくとも1つ有する化合物である、請求項10に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項12] 前記モノマーCが下記式〔3〕で表される化合物である、請求項11に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

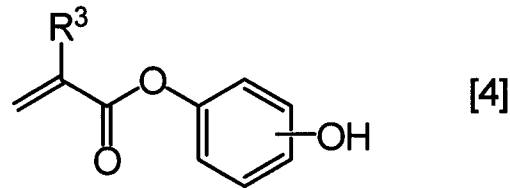
[化3]



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、Lは単結合、又はエーテル結合を含んでいてもよい炭素原子数1～6のアルキレン基を表す。)

[請求項13] 前記モノマーCが下記式〔4〕で表される化合物である、請求項12に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[化4]

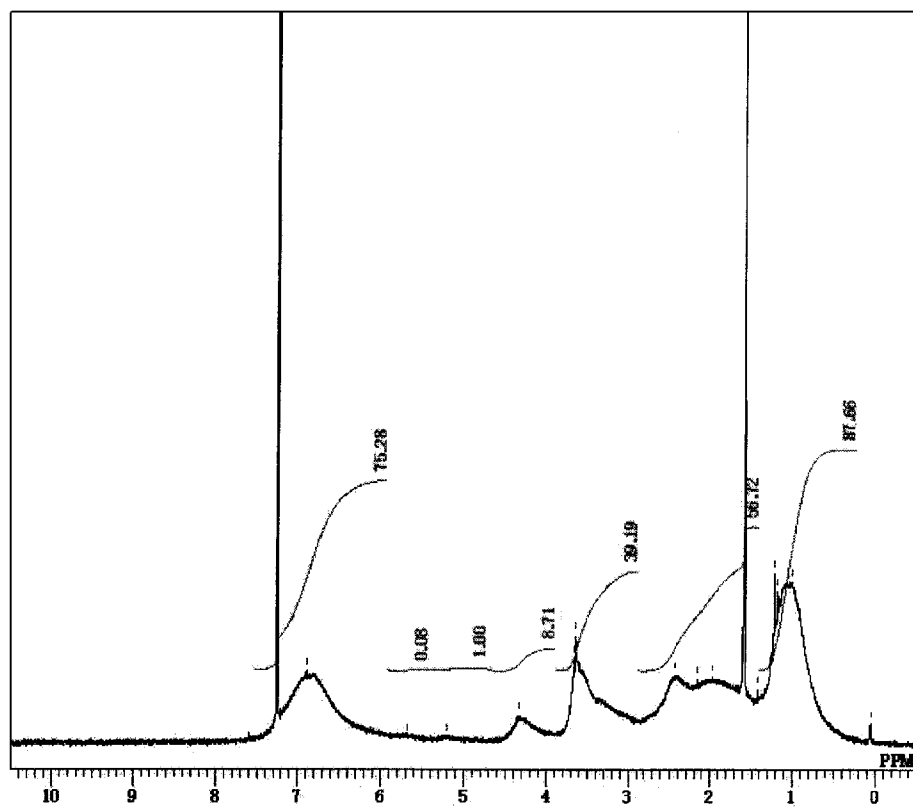


(式中、 R^3 は前記式〔3〕における定義と同じ意味を表す。)

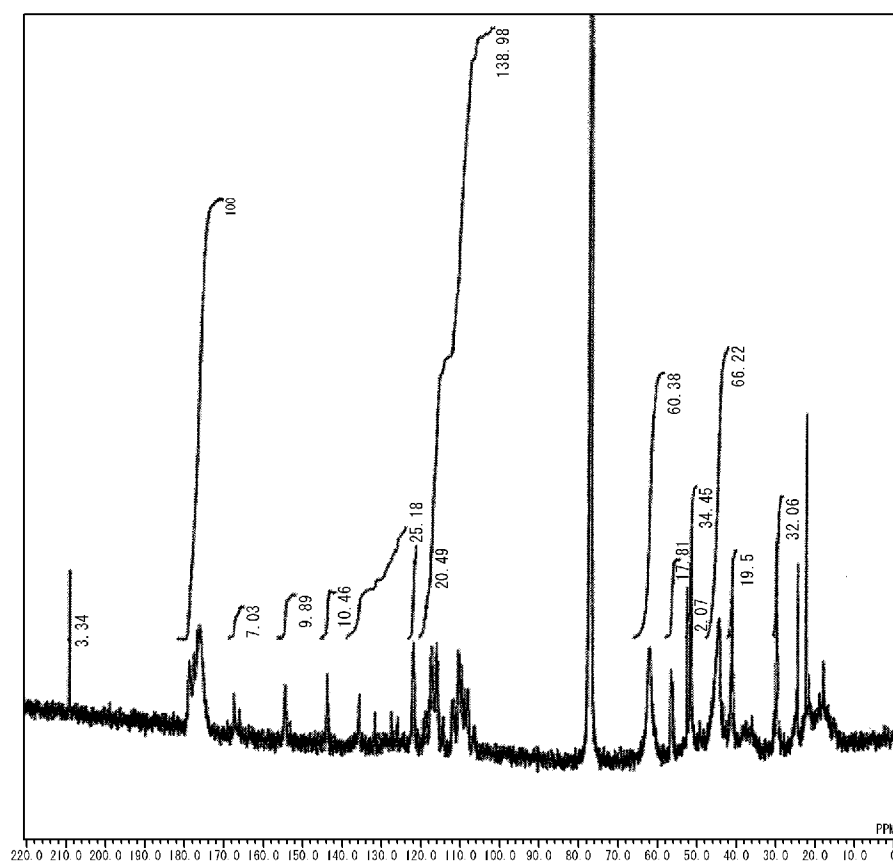
- [請求項14] 前記重合開始剤Dがアゾ系重合開始剤である、請求項1乃至請求項13のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項15] 前記重合開始剤Dが2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチルである、請求項14に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項16] 請求項1乃至請求項15のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマーからなる、ネガ型レジストの撥液剤。
- [請求項17] (a) 請求項1乃至請求項15のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマー、(b) アルカリ可溶性フェノールノボラック樹脂、(c) 光酸発生剤、及び(d) 架橋剤を含む、ネガ型感光性組成物。
- [請求項18] 前記(d) 架橋剤がアルコキシメチルメラミンである、請求項17に記載の感光性組成物。
- [請求項19] さらに着色剤を含む、請求項17に記載の感光性組成物。
- [請求項20] 隔壁の形成に用いられる、請求項17乃至請求項19のうち何れか一項に記載の感光性組成物。
- [請求項21] 請求項17乃至請求項19のうち何れか一項に記載の感光性組成物より得られる塗膜。
- [請求項22] 請求項17乃至請求項19のうち何れか一項に記載の感光性組成物より得られる隔壁。
- [請求項23] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二

重結合を有するモノマーBと、分子内にフェノール部位及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5～200モル%の量の重合開始剤Dの存在下で重合させることを特徴とする、含フッ素高分岐ポリマーの製造方法。

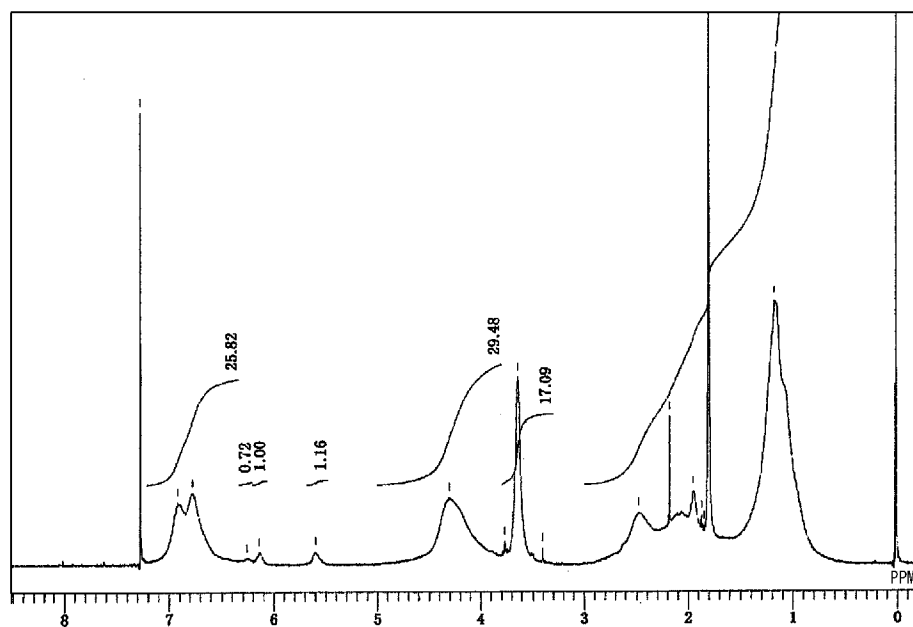
[図1]



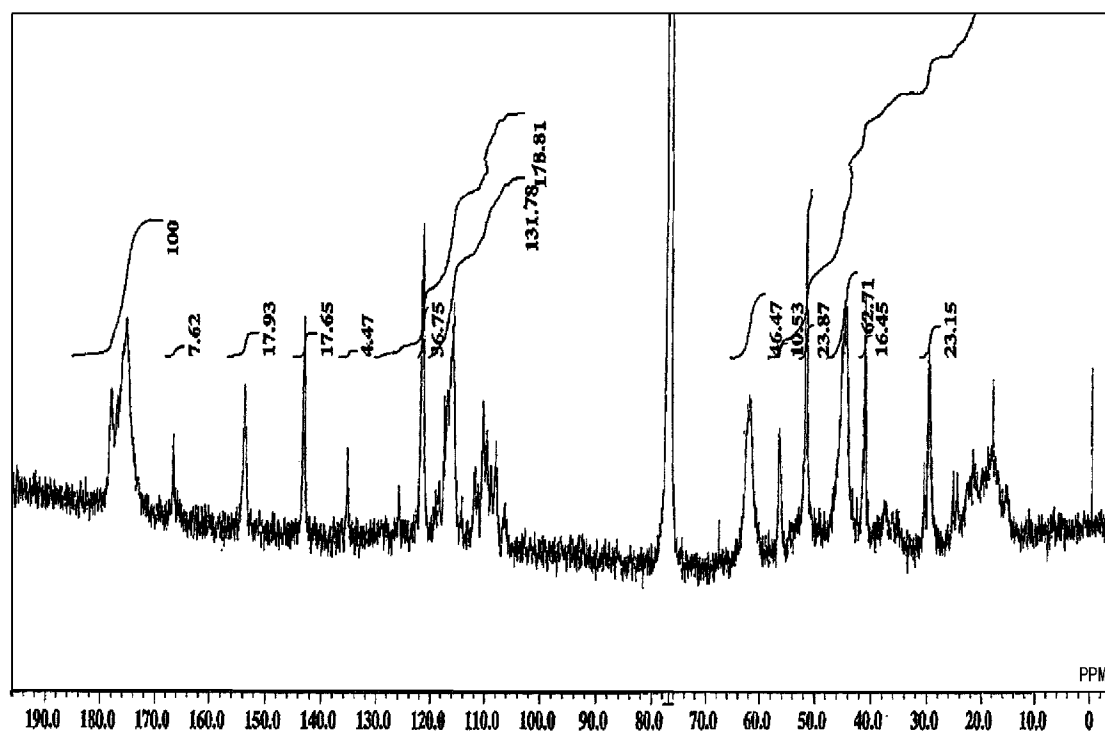
[図2]



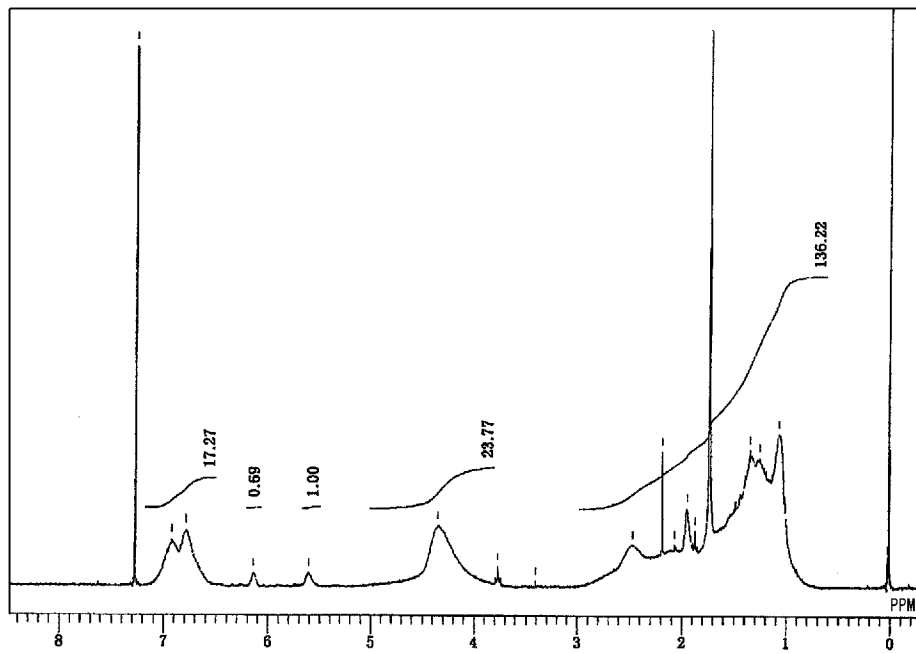
[図3]



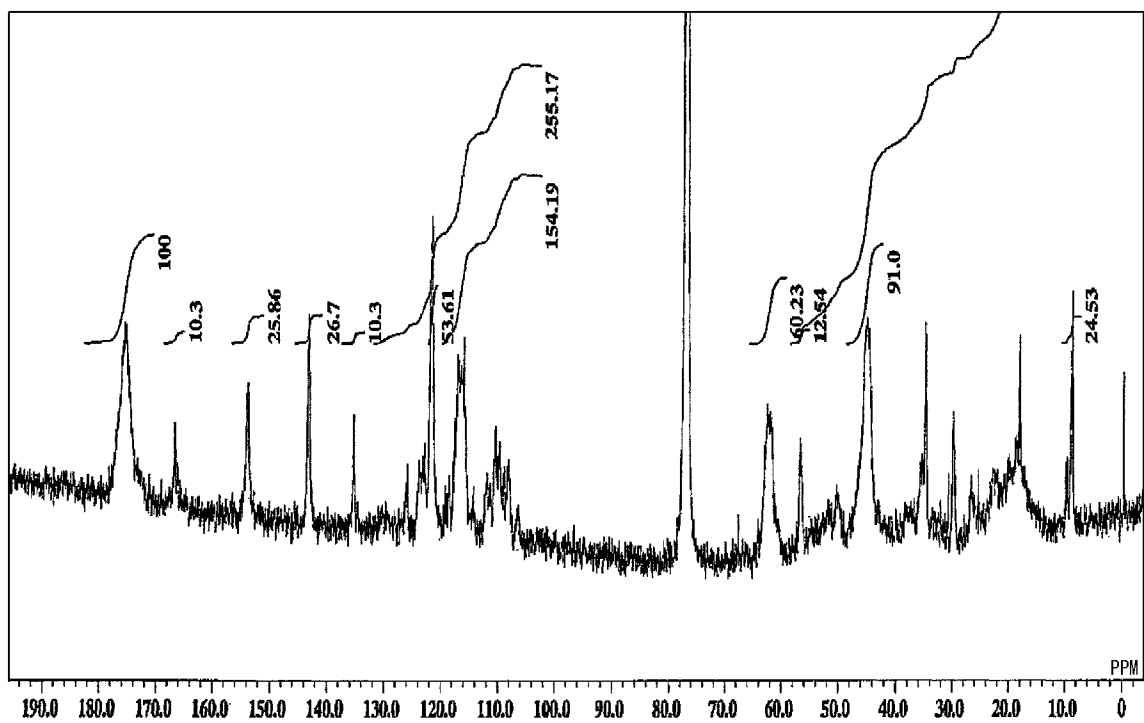
[図4]



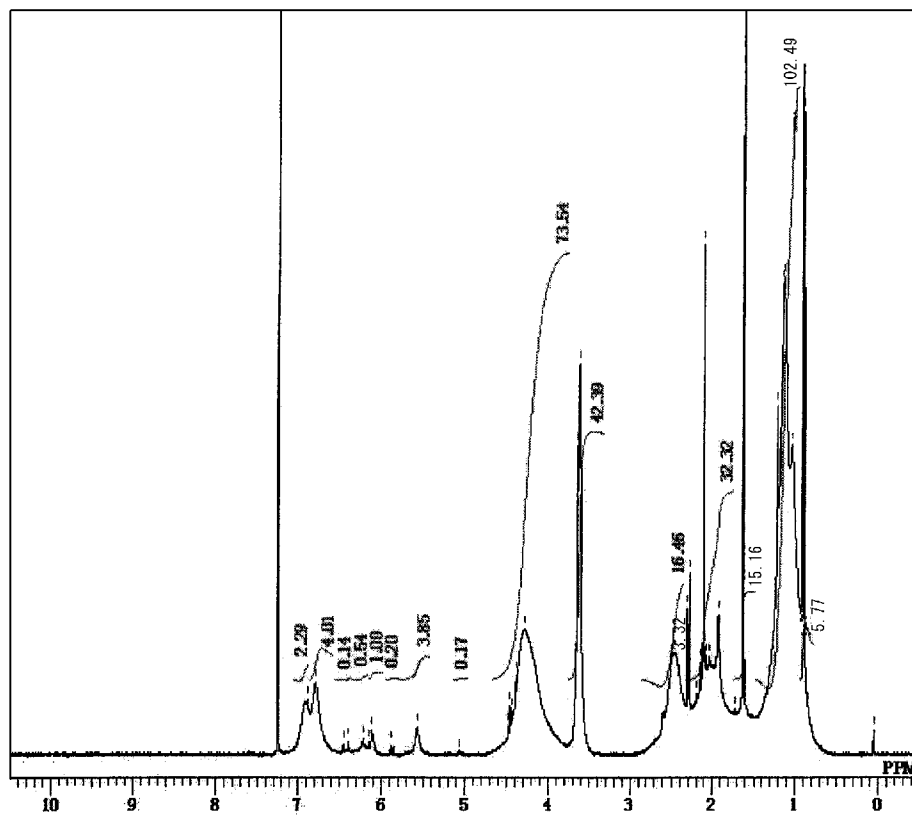
[図5]



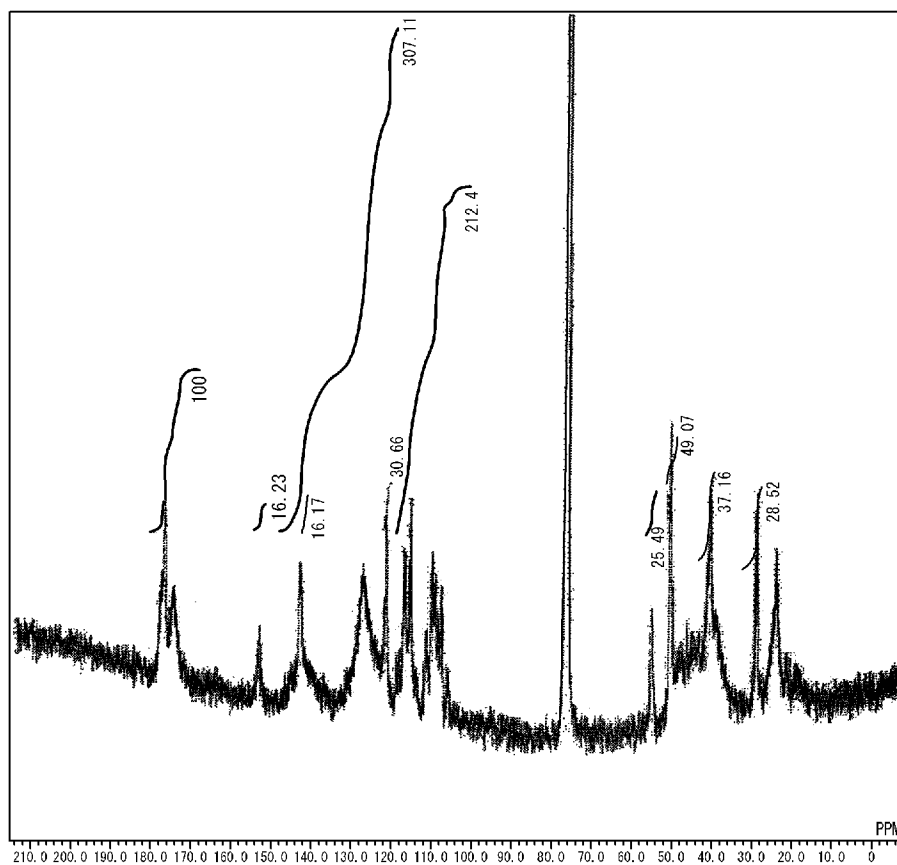
[図6]



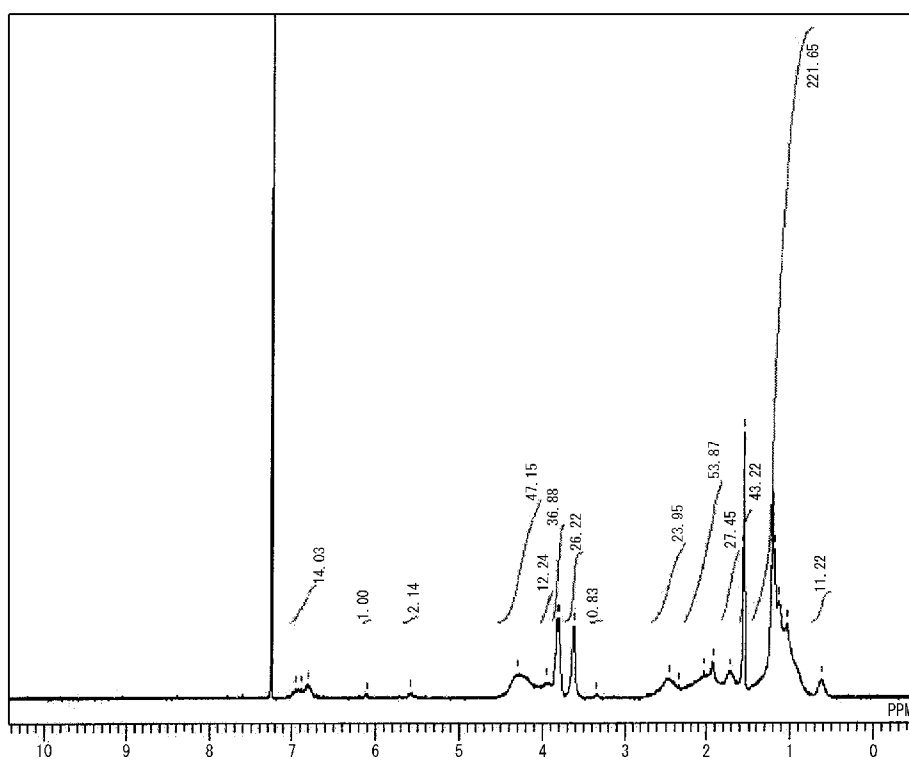
[図7]



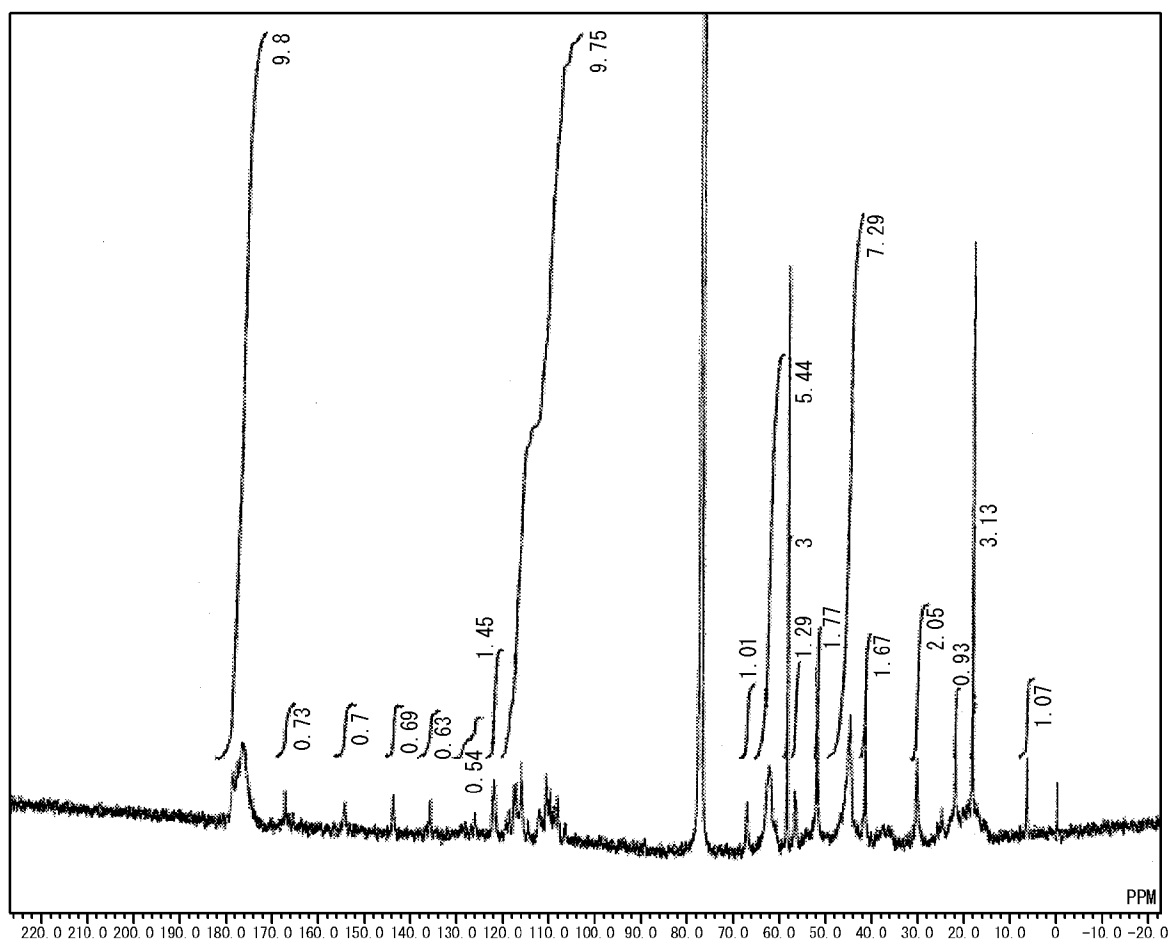
[図8]



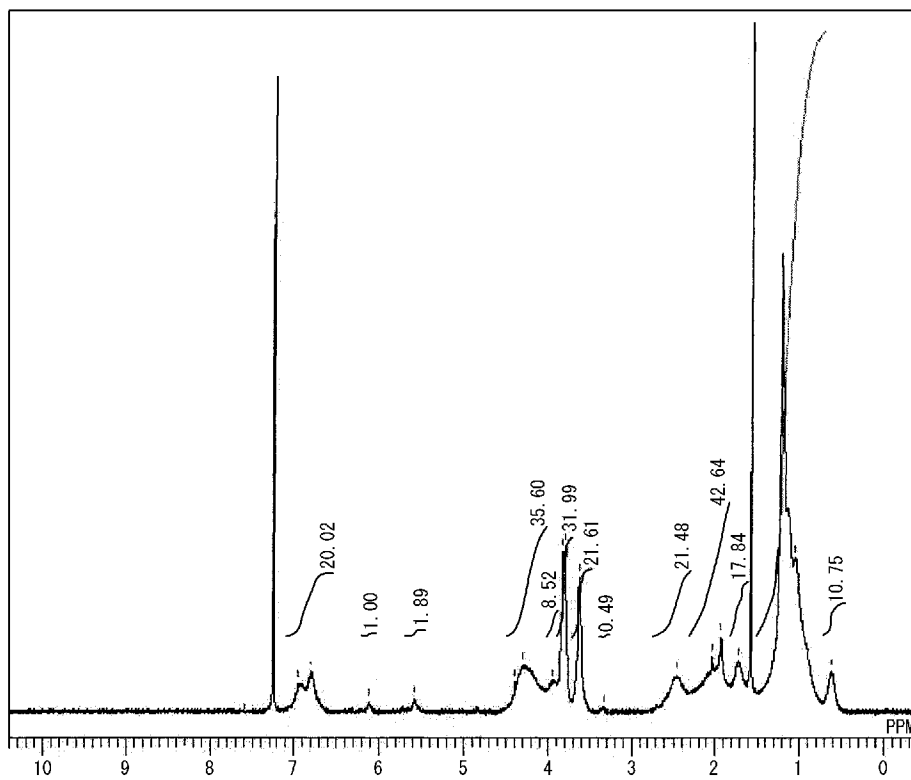
[図9]



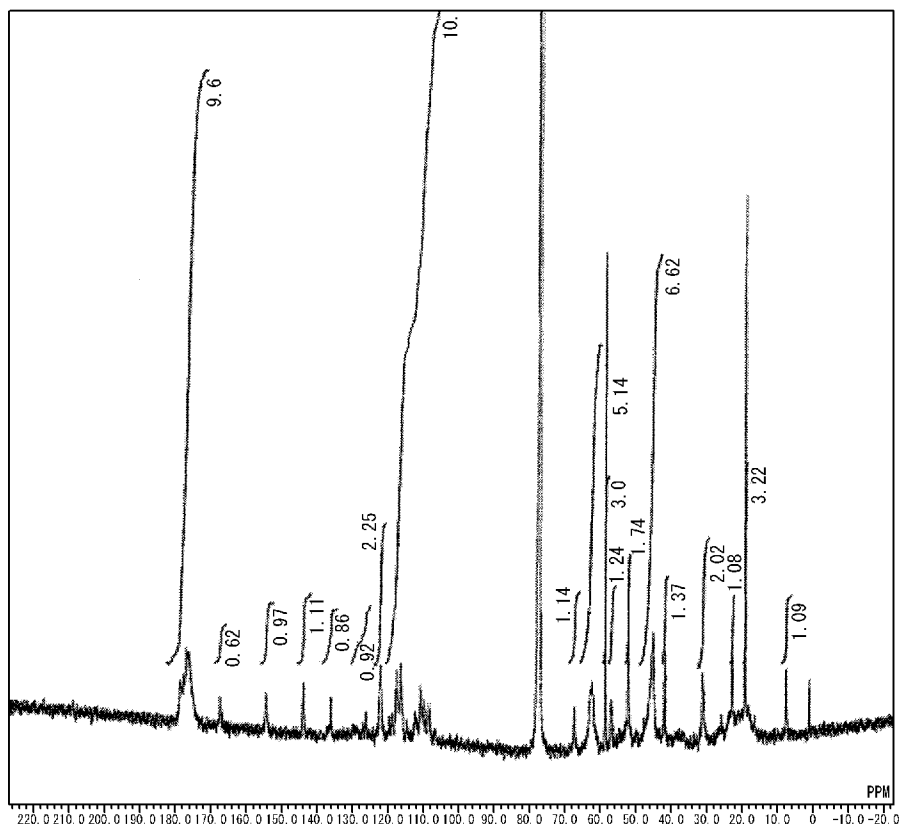
[図10]



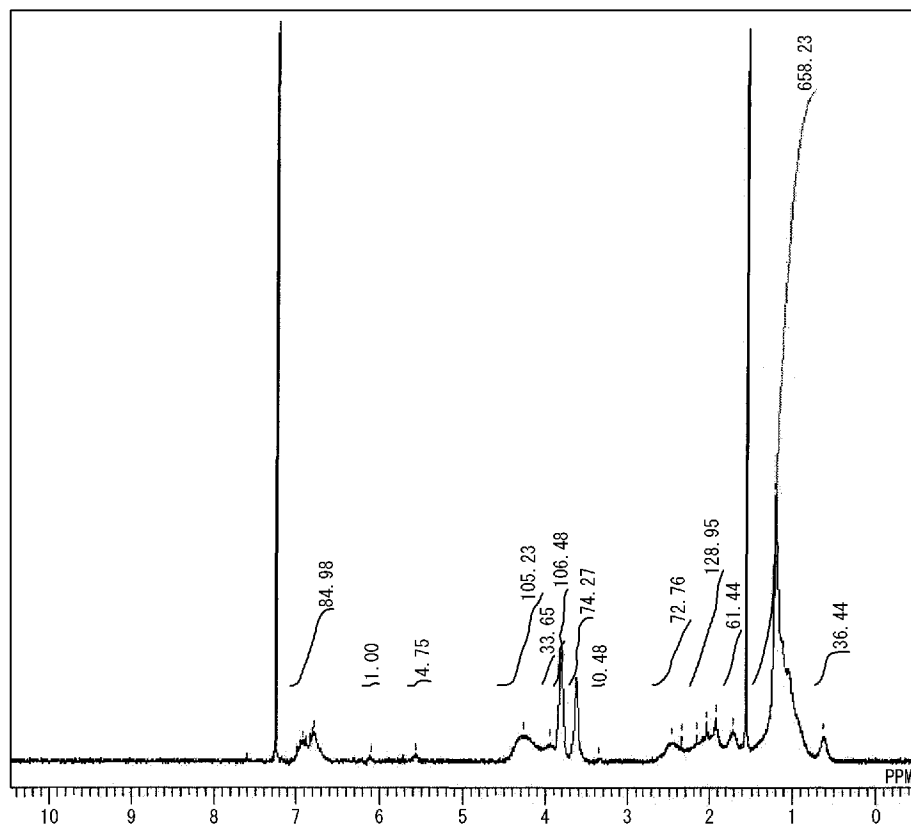
[図11]



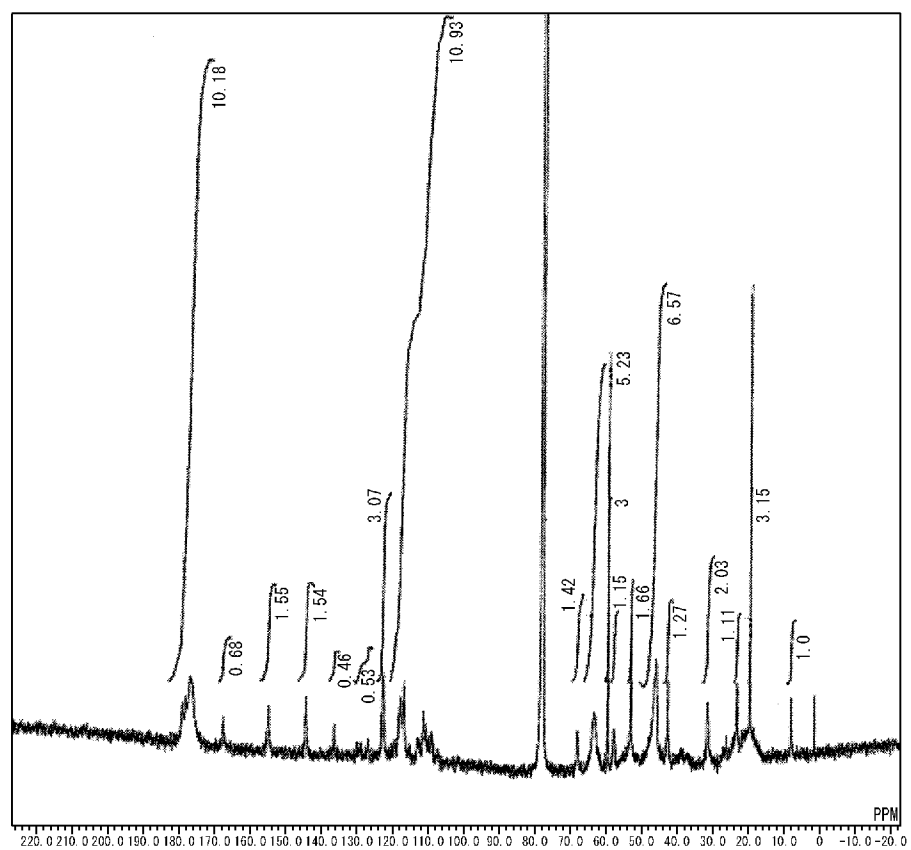
[図12]



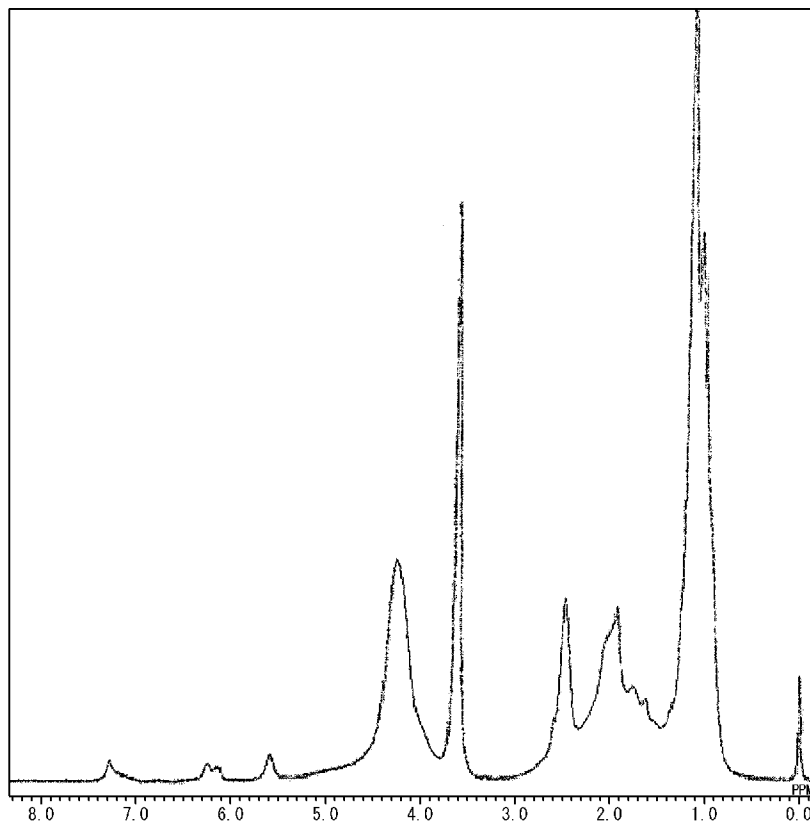
[図13]



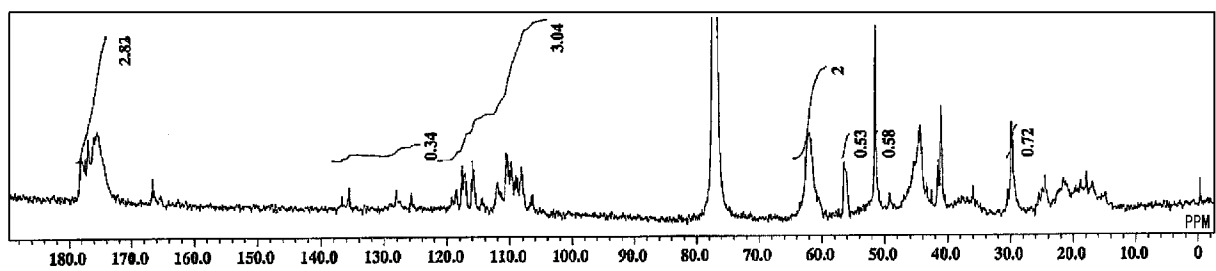
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077858

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F12/00-34/04, G03F7/004, G03F7/038

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 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-237303 A (Fujifilm Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1 to 3 (Family: none)	1-23
A	JP 2003-277443 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), claims 1 to 52 & US 2003/0125511 A1 & DE 10251667 A & KR 10-2003-0037674 A	1-23
A	JP 5-239155 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 17 September 1993 (17.09.1993), claim 1 (Family: none)	1-23

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2012 (28.02.12)Date of mailing of the international search report
19 March, 2012 (19.03.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077858

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 6-148578 A (Menicon Co., Ltd.), 27 May 1994 (27.05.1994), claims 1, 2; examples & US 5416180 A & EP 600269 A2	1-23
A	JP 7-252325 A (Nitto Denko Corp.), 03 October 1995 (03.10.1995), claims 1 to 10 (Family: none)	1-23
A	JP 8-283345 A (Menicon Co., Ltd.), 29 October 1996 (29.10.1996), claims 1 to 7 & US 5741830 A & EP 729041 A2	1-23
A	JP 11-56998 A (Menicon Co., Ltd.), 02 March 1999 (02.03.1999), claims 1 to 8 & US 6140438 A & EP 898972 A2	1-23
A	JP 60-248713 A (Central Glass Co., Ltd.), 09 December 1985 (09.12.1985), claims 1 to 4 & US 4609715 A & GB 2159166 A	1-23
A	JP 52-138070 A (Maruzen Sekiyu Kabushiki Kaisha), 17 November 1977 (17.11.1977), claims (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, C08F220/30(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F 12/00-34/04, G03F7/004, G03F7/038

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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(STN), 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
A	JP 2010-237303 A (富士フイルム株式会社) 2010.10.21, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 2003-277443 A (三星電子株式会社) 2003.10.02, 請求項 1 - 5 2 & US 2003/0125511 A1 & DE 10251667 A & KR 10-2003-0037674 A	1-23
A	JP 5-239155 A (東亜合成化学工業株式会社) 1993.09.17, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-23

☒ 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

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

久保田 英樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-148578 A (株式会社メニコン) 1994.05.27, 請求項 1, 2, 実施例 & US 5416180 A & EP 600269 A2	1-23
A	JP 7-252325 A (日東電工株式会社) 1995.10.03, 請求項 1 - 10 (ファミリーなし)	1-23
A	JP 8-283345 A (株式会社メニコン) 1996.10.29, 請求項 1 - 7 & US 5741830 A & EP 729041 A2	1-23
A	JP 11-56998 A (株式会社メニコン) 1999.03.02, 請求項 1 - 8 & US 6140438 A & EP 898972 A2	1-23
A	JP 60-248713 A (セントラル硝子株式会社) 1985.12.09, 特許請求の範囲 1 - 4 & US 4609715 A & GB 2159166 A	1-23
A	JP 52-138070 A (丸善石油株式会社) 1977.11.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-23