

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-122152

(P2014-122152A)

(43) 公開日 平成26年7月3日(2014.7.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 17/28 (2006.01)	C O 3 C 17/28 A	2 H 1 8 6
B41M 5/00 (2006.01)	B 4 1 M 5/00 B	4 G O 5 9
B41M 5/50 (2006.01)		
B41M 5/52 (2006.01)		

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 32 頁)

(21) 出願番号	特願2013-196537 (P2013-196537)	(71) 出願人	000006644
(22) 出願日	平成25年9月24日 (2013. 9. 24)		新日鉄住金化学株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2012-255569 (P2012-255569)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(32) 優先日	平成24年11月21日 (2012. 11. 21)	(74) 代理人	100132230
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 佐々木 一也
		(74) 代理人	100082739
			弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100087343
			弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100088203
			弁理士 佐野 英一
		(72) 発明者	吉岡 敬裕
			千葉県木更津市築地1番地 新日鉄住金化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット下地用処理剤

(57) 【要約】

【課題】 インクジェット印刷法により、フォトリソグラフィーに相当する精度で所定のパターン形成を可能にするインクジェット印刷用の下地処理剤を提供する。

【解決手段】 予めインクジェット印刷に使用する基材に表面処理を施すインクジェット下地用処理剤であって、少なくともバインダー樹脂（A）、含フッ素オリゴマー（B）、光酸発生剤（C）、及び溶剤（D）を含有して、含フッ素オリゴマー（B）としては、一般式（1）の含フッ素モノマーを必須成分として重合される共重合体を含み、該下地処理剤によって形成された樹脂層は、パターンマスクを介した光照射又はパターンマスクを介した光照射と加熱により、親撥液パターンニングすることを可能にしたインクジェット下地用処理剤である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

予めインクジェット印刷に使用する基材に表面処理を施すインクジェット下地用処理剤において、

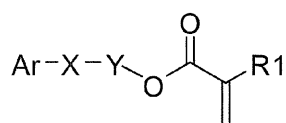
該下地処理剤は少なくともバインダー樹脂（A）、含フッ素オリゴマー（B）、光酸発生剤（C）、及び溶剤（D）を含有し、

該下地処理剤によって形成された樹脂層は、パターンマスクを介した光照射又はパターンマスクを介した光照射と加熱により、親液部分と撥液部分とを備えた親撥液パターンニングの形成が可能であって、

該樹脂層の光照射又は光照射と加熱を施す前のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は40°以上であり、また、光照射又は光照射と加熱を施した部分のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は15°以下であり、

含フッ素オリゴマー（B）として、下記一般式（1）の含フッ素モノマーを必須成分として重合される共重合体を含むことを特徴とするインクジェット下地用処理剤。

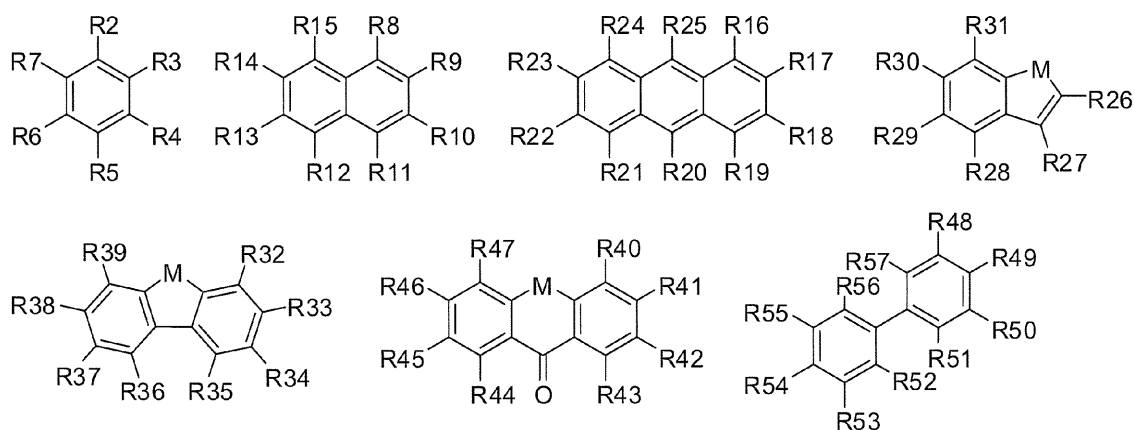
【化 1】



一般式（1）

〔一般式（1）中のR1は水素原子又はメチル基である。Xは直接結合、 $-C(=O)O-$ 、 $-OC(=O)-$ 、 $-CH_2OC(=O)-$ のいずれかである。Yは直接結合もしくは2個の有機基（炭素数は1～10個であり、酸素原子や窒素原子を含んでもよい）である。Arは一般式群（2）に記載の構造のいずれかである。〕

【化 2】

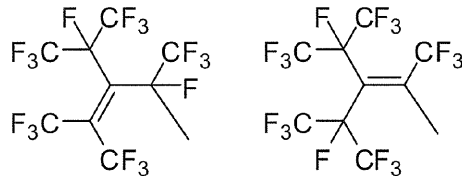


一般式群（2）

〔R2～R57はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、複素環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基、置換されていてよいアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子であり、R2～R7のうちの一つ、R8～R15のうちの一つ、R16～R25のうちの一つ、R26～R31のうちの一つ、R32～R39のうちの一つ、R40～R47のうちの一つ、及びR48～R57のうちの一つは、それぞれ一般式（1）中の

Xであると共に、R 2～R 7のうちの少なくとも一つ、R 8～R 15のうちの少なくとも一つ、R 16～R 25のうちの少なくとも一つ、R 26～R 31のうちの少なくとも一つ、R 32～R 39のうちの少なくとも一つ、R 40～R 47のうちの少なくとも一つ、及びR 48～R 57のうちの少なくとも一つは、それぞれR_f-0-である（R_fは下記一般式群（3）のいずれかを示す）。Mは酸素原子、硫黄原子、>N-R 58のいずれかであり、R 58は炭素数が1～10個であり、酸素原子や窒素原子を含んでもよい1価の有機基である。]

【化 3】



一般式群（3）

【請求項 2】

バインダー樹脂（A）がエポキシ樹脂（A 1）であることを特徴とする請求項 1 に記載のインクジェット下地用処理剤。

【請求項 3】

下地処理剤中のエポキシ樹脂（A 1）、含フッ素オリゴマー（B）、及び光酸発生剤（C）の質量比率が、（A）／（B）／（C）＝100／2～0.1／10～0.5の範囲であることを特徴とする請求項 2 に記載のインクジェット下地用処理剤。

【請求項 4】

エポキシ樹脂（A 1）の内、少なくとも50質量％は常温（23℃）で固体であることを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載のインクジェット下地用処理剤。

【請求項 5】

光酸発生剤（C）が、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、C F₃ S O₃の塩、p-CH₃Ph S O₃の塩、p-NO₂Ph S O₃の塩（ただし、Phはフェニル基を示す）、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及びスルホン酸エステルからなる群から選択された少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のインクジェット下地用処理剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インクジェット下地用処理剤に関し、詳しくは、インクジェット印刷する際の下地として親撥液パターンニングを施すことができる下地処理剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

半導体素子、集積回路、有機ELディスプレイ用デバイス等の微細デバイスの製造方法としては、一般に真空蒸着、スパッタリング等によって基板上に機能性材料の薄膜を形成させ、該薄膜をフォトリソグラフィによってパターン化する手法が用いられる。一般にフォトリソグラフィは、先ず、パターンニングを行う材料の薄膜を基板上に形成し、次に薄膜上にフォトレジスト膜を形成し、所定のパターンを有するフォトマスクを介して露光し、アルカリ現像液により現像して、フォトレジストパターンを形成する。そして、フォトレジストパターンをマスクとしてエッチングを行い、不要な部分を除去して所望のパターン形状を有する薄膜を得る。フォトリソグラフィは工程が複雑で、クリーンルーム内で実施する必要があることから、エネルギー、材料等の利用効率が低く、設備が高価となることが問題であり、低コスト、低エネルギーで実施できるパターン形成方法として、印刷法の導入が検討されている。印刷法の中でも、インクジェット印刷法は、他の印刷方

10

20

30

40

50

式と比較して、ノズルから吐出される液滴の量や、吐出位置を制御する点で優れており、今後さまざまな分野でその利用が広がることが予想される。

【0003】

しかし、インクジェット装置の印刷精度は現在 $\pm 10 \mu\text{m}$ 程度であり、半導体素子、集積回路、有機ELディスプレイ用デバイス等の微細デバイスの要求する精度、すなわちこれらデバイス製造にもっぱら用いられるフォトリソグラフィ法なみ($\pm 2 \mu\text{m}$)の精度を有していない。また、インクジェット装置から塗布するインキが、塗布される基板の性状、例えばインキとの濡れ性によって印刷される面積が変動する。一方で、印刷される基板(下地)を均一にすることにより、インクジェット装置の印刷精度はそのままで、より高精細な印刷物を得る方法として、例えば、特許文献1に開示されている方法がある。この方法は、インクジェットインクとの親和性の高い(インクジェットインクを吸着し易い若しくは吸収し易い)受容層を下地の表面に予め形成し、そこに印刷を行うことで、にじみの少ない鮮明な印刷物を作成することが出来る。しかし、単純に受容層上に印刷するだけでは微細デバイスに必要な精度の印刷物を得ることはできない。

10

【0004】

上記の問題に対して、フォトマスクを介して受容層に光照射を行うことにより、インクジェットインクとの親和性を制御することで、印刷精度を高めた印刷物を得る方法が提案されている。例えば、特許文献2では、光照射又は光照射と加熱によりインクジェットインクとの親液性の増す樹脂層を設け、フォトマスクを介して光照射(、さらに加熱)を施すことによりインクジェットインクとの親液性の高い部分を形成し、この部分に対してインクジェット印刷を行うことで、より精度の高い印刷物(該文献中ではカラーフィルター)を得ることができるといふ。この場合、露光部分はヒドロキシ基などの親液性残基が形成され、未露光部分はアルキル基やシリコン含有基が形成される。特に、有機溶媒系インクジェットインキに対しては、親液部分と撥液部分との区別が十分ではなく、有機溶媒系インキ受容量の差を明確にすることができない。また、液付けできるインクの量自体に制限があり、十分な性能を呈するデバイスを作製することは困難である。

20

【0005】

その他の方法として、あらかじめ下地表面にインクジェットインクのぬれ広がり易い部分(親液性部分)とぬれ広がり難い部分(撥液性部分)を作成し、親液性部分にのみ印刷を行うことで高精細な印刷を行う方法がある。この場合、撥液性部分に間違えて吐出されたインクジェットインクは下地表面で弾かれてしまい、この部分には印刷は行われない。

30

【0006】

その具体的な例として、特許文献3や非特許文献1が例示される。特許文献3には、エネルギー照射により表面のぬれ性が変化する光触媒含有層を用いたインクジェット印刷によるカラーフィルターの製造方法が提案されている。この方法は、光触媒含有層をパターン露光することにより親液性のパターンを形成し、この親液性のパターン上にインクを塗布することにより、画素部などを形成してカラーフィルターを作成するものである。ただし、この方法では非常に活性な光触媒がデバイスに残るため、長期信頼性に課題がある。

【0007】

一方の非特許文献1では、インクジェット印刷によるフルオロアルキルシラン単分子膜によるパターン基板への選択的な高分子薄膜の形成方法が記載されている。この方法によれば、実質的にインクジェットヘッドより吐出されたインクジェットインクの着弾径よりも精細な印刷が可能となる。ただし、単分子膜の作成は前述したフォトリソグラフィと同様に複雑であり、また使用する光源が深紫外線であるために、基板に対する深紫外線によるダメージ等が生じる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平11-216945号公報

【特許文献2】特許第2872596号公報

50

【特許文献 3】特開平 1 1 - 3 3 7 7 2 6 号公報

【非特許文献】

【0 0 0 9】

【非特許文献 1】表面科学 Vol. 27、No. 2、pp. 108 - 115、2006

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 1 0】

従って、本発明の目的は、インクジェットインクのぬれ広がり易い部分（親液性部分）とぬれ広がり難い部分（撥液性部分）とを簡便に作成することができ、しかも、高精細なインクジェット印刷を行うことができるようにするインクジェット下地用処理剤を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0 0 1 1】

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、所定の成分を含んだ下地処理剤によれば、光照射（又は光照射と加熱）を施すことで各成分が相まって、インクジェットインクの親液性部分と撥液性部分とを簡便にパターンニングすることができ、フォトリソグラフィー相当の精度でインクジェット印刷が可能になることを見出し、本発明を完成させた。

【0 0 1 2】

すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

20

（１） 予めインクジェット印刷に使用する基材に表面処理を施すインクジェット下地用処理剤において、

該下地処理剤は少なくともバインダー樹脂（Ａ）、含フッ素オリゴマー（Ｂ）、光酸発生剤（Ｃ）、及び溶剤（Ｄ）を含有し、

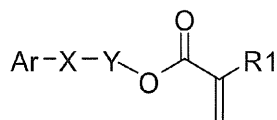
該下地処理剤によって形成された樹脂層は、パターンマスクを介した光照射又はパターンマスクを介した光照射と加熱により、親液部分と撥液部分とを備えた親撥液パターンニングの形成が可能であって、

該樹脂層の光照射又は光照射と加熱を施す前のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 40° 以上であり、また、光照射又は光照射と加熱を施した部分のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 15° 以下であり、

30

含フッ素オリゴマー（Ｂ）として、下記一般式（１）の含フッ素モノマーを必須成分として重合される共重合体を含むことを特徴とするインクジェット下地用処理剤。

【化 1】

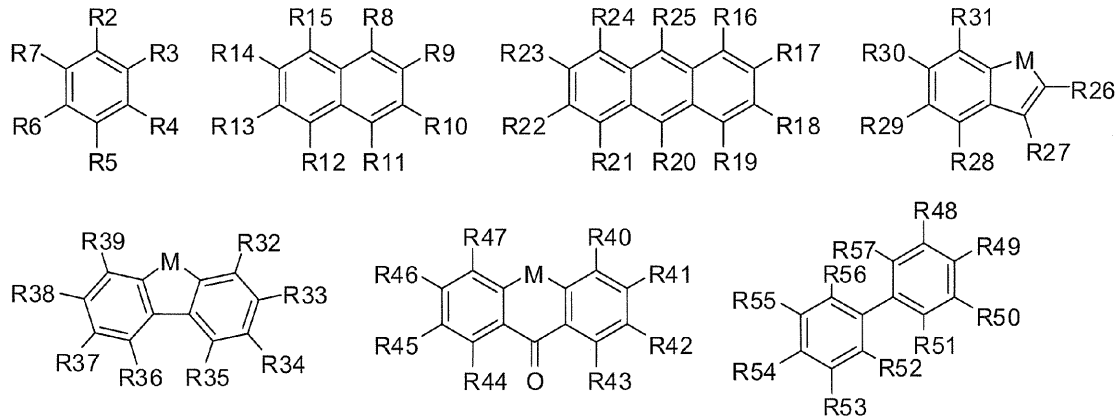


一般式（１）

40

〔一般式（１）中の R 1 は水素原子又はメチル基である。X は直接結合、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-CH₂OC(=O)- のいずれかである。Y は直接結合もしくは 2 価の有機基（炭素数は 1 ～ 10 個であり、酸素原子や窒素原子を含んでもよい）である。Ar は一般式群（２）に記載の構造のいずれかである。〕

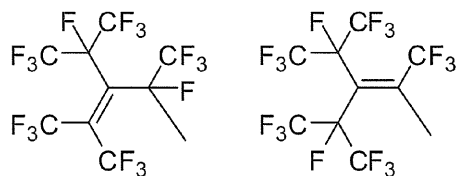
【化 2】



一般式群 (2)

〔R 2～R 57はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、複素環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基、置換されていてよいアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子であり、R 2～R 7のうちの一つ、R 8～R 15のうちの一つ、R 16～R 25のうちの一つ、R 26～R 31のうちの一つ、R 32～R 39のうちの一つ、R 40～R 47のうちの一つ、及びR 48～R 57のうちの一つは、それぞれ一般式（1）中のXであると共に、R 2～R 7のうち少なくとも一つ、R 8～R 15のうち少なくとも一つ、R 16～R 25のうち少なくとも一つ、R 26～R 31のうち少なくとも一つ、R 32～R 39のうち少なくとも一つ、R 40～R 47のうち少なくとも一つ、及びR 48～R 57のうち少なくとも一つは、それぞれR f-O-である（R fは下記一般式群（3）のいずれかを示す）。Mは酸素原子、硫黄原子、>N-R 58のいずれかであり、R 58は炭素数が1～10個であり、酸素原子や窒素原子を含んでもよい1価の有機基である。〕

【化 3】



一般式群 (3)

【0013】

（2） バインダー樹脂（A）がエポキシ樹脂（A1）であることを特徴とする（1）に記載のインクジェット下地用処理剤。

（3） 下地処理剤中のエポキシ樹脂（A1）、含フッ素オリゴマー（B）、及び光酸発生剤（C）の質量比率が、（A）／（B）／（C）＝100／2～0.1／10～0.5の範囲であることを特徴とする（2）に記載のインクジェット下地用処理剤。

（4） エポキシ樹脂（A1）の内、少なくとも50質量％は常温（23℃）で固体であることを特徴とする（2）又は（3）に記載のインクジェット下地用処理剤。

（5） 光酸発生剤（C）が、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、CF₃SO₃の塩、p-CH₃PhSO₃の塩、p-NO₂PhSO₃の塩（ただ

10

20

30

40

50

し、Phはフェニル基を示す)、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホンクロリド、及びスルホン酸エステルからなる群から選択された少なくとも一種であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のインクジェット下地用処理剤。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、下地に簡便に親撥液パターンニングを施すことが可能になり、より高精細なインクジェット印刷物を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1は、実施例1で得た樹脂層に評価用インクジェットインクを吐出して親撥液パターンニングの評価をした様子を示す顕微鏡写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の処理剤を構成する材料について説明する。

【0017】

<バインダー樹脂(A)>

本発明の下地処理剤に使用するバインダー樹脂としては特に制限はなく、一般公知の材料を使用することができる。例えば、ポリエチレンやポリエステル、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン、ポリイミド、ポリアミド、メラミン樹脂、ポリカーボネートなどが挙げられる。この中でも特に、エポキシ樹脂(A1)を使用することが好ましい。エポキシ樹脂を使用することで光照射した部分(又は光照射と加熱した部分)は光酸発生剤により発生した酸と反応・硬化することで、インクジェットインクに対する溶解性が無くなり、インクのぬれ広がり性が向上する。

20

【0018】

また、バインダー樹脂は印刷物に要求される特性に応じて選択することも出来る。例えば、絶縁性、耐熱性を求められる用途ではポリイミドをバインダー樹脂として選択すると良い。バインダー樹脂として使用するポリイミドは、溶剤に溶解する可溶性ポリイミドであることが好ましいが、前駆体であるポリアミック酸として配合し、のちに熱硬化によってポリイミド化する方法をとることもできる。可溶性ポリイミドとしては、例えば、脂肪族酸二無水物/ジアミン、含フッ素酸二無水物/ジアミン、含シリコーン酸二無水物/ジアミン、分子中に折れ曲がり構造(例えば、エーテル性酸素原子など)を持つ酸二無水物/ジアミンなどからなる繰り返し単位を含むポリイミドが挙げられる。

30

【0019】

<エポキシ樹脂(A1)>

本発明の処理剤に使用するエポキシ樹脂(A1)としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、テトラフェノールエタン型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、ピフェノール型エポキシ樹脂エポキシ樹脂、シリコーン変性エポキシ樹脂、ε-カプロラクトン変性エポキシ樹脂、脂環式もしくは複素環式のエポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型もしくはナフタレン型の構造を有するエポキシ樹脂などが挙げられる。

40

【0020】

エポキシ樹脂の市販品としては、例えば三菱化学のjERシリーズ、新日鉄住金化学のYD/YDF/ZX/PG/YDPN/YDCN/YDB/FX/YH/ST/YDS/YSLV/YC/YPB/PB/YPシリーズ、DICのEPICLONシリーズ、ダイセル化学のセロキサイド/EHPE/エポリード/エポフレンドシリーズ、日本化薬のECON/EPN/NC/BREN/GAN/GOT/AK/RE/CER/XDシリーズ、ダウ・ケミカルのD.E.R./D.E.N.シリーズなどが挙げられる。これらの

50

エポキシ樹脂は単独で使用してもかまわないし、二種類以上を組み合わせ使用してもかまわない。

【0021】

エポキシ樹脂（A1）について、単独で使用する場合はそれ自身が、もしくは二種類以上を組み合わせ使う場合はその内の少なくとも50質量%が、常温（23℃）で固体であることが望ましい。固体のエポキシ樹脂としては、三菱化学製のjER1001、jER1002、jER1003、jER1055、jER1004、jER1004AF、jER1007、jER1009、jER1010、jER1003F、jER1004F、jER1005F、jER1009F、jER1004FS、jER1006FS、jER1007FS、jER4005P、jER4007P、jER4010P、jER1256、jER4250、jER4275、jER5050、jER5051、jER154、jER157S70、jER1031S、jER1032H60、jER545、jERYL6810、jERYX8800、jERYX4000、jERYX4000H、jERYL6121H、jERYX7399、新日鉄住金化学製のYDF-2001、YDF-2004、YDF-2005RL、YDB-400、YDB-405、ST-4000D、YP-50、YP-50S、YP-70、ZX-1356-2、FX-316、YPB-43C、YPB-43M、ダイセル化学製のEHPE3150、エポフレンドAT501、エポフレンドCT310、日本化薬製のNC-3000、NC-3000-L、NC-3000-H、CER-3000-L、NC-2000-L、XD-1000、NC-7000L、NC-7300L、EPPN-501H、EPPN-501HY、EPPN-502H、ECON-1020、ECON-102S、ECON-103S、ECON-104S、CER-1020、EPPN-201L、BREN-S、BREN-105等が挙げられる。

10

20

【0022】

また、エポキシ樹脂（A1）としては、エポキシ当量が1000以下のものが好ましく、500以下であることがより好ましい。エポキシ当量が1000を超えると、光酸発生剤により発生した酸による反応効率が低下し、露光した部分もインクジェットインクを吸収・膨潤しやすい状態なためインクのぬれ広がりが悪くならない。

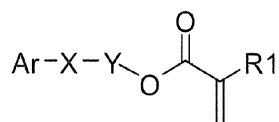
【0023】

<含フッ素オリゴマー（B）>

30

本発明の下地処理剤に使用する含フッ素オリゴマー（B）は、一般式（1）の含フッ素モノマーを必須成分として重合される共重合を含むものである。

【化4】



一般式（1）

【0024】

一般式（1）中のR1は水素原子又はメチル基である。

40

【0025】

一般式（1）中のXは直接結合、-C(=O)O-、-OC(=O)-、-CH2OC(=O)-のいずれかである。

【0026】

一般式（1）中のYは直接結合もしくは2価の有機基（炭素数は1～10個であり、酸素原子や窒素原子を含んでもよい）である。例えば、-CH2-、-CH(OH)-、-CH(OCH3)-、-CH(NH2)-、-CH(NH(CH3))-、-CH(N(CH3)2)-、-(CH2)2-、-CH(OH)CH2-、-CH2CH(OH)-、-CH(OCH3)CH2-、-CH2CH(OCH3)-、-CH(N(CH3)2)CH2-、-CH2CH(N(CH3)2)-、-CH2OCH2-、-(CH2)2O(CH2)2-、-C

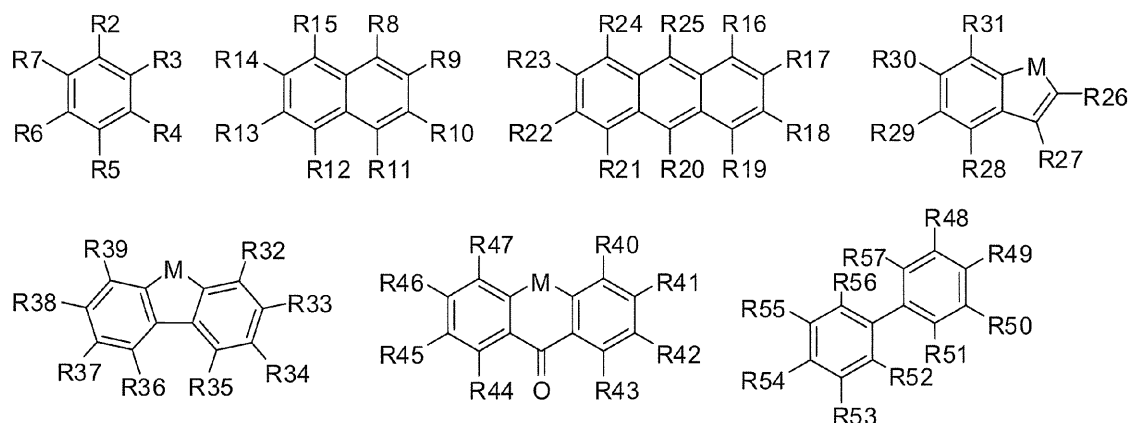
50

H(CH₃)OCH(CH₃)-, -CH₂N(CH₃)CH₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂O)₂CH₂-などが挙げられる。

【0027】

一般式(1)中のArは一般式群(2)に記載の構造のいずれかである。

【化5】



10

一般式群(2)

20

含フッ素オリゴマー中に一般式群(2)のような芳香族構造を持つことにより、含フッ素オリゴマーの紫外線に対する感光性が向上し、光照射又は光照射と加熱により接触角を低下させることができる。

【0028】

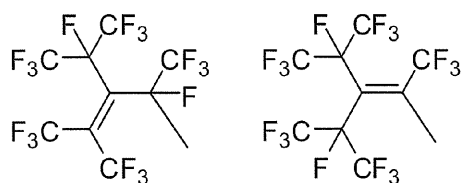
一般式群(2)中のR2～R57はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アリールチオカルボニル基、アシロキシ基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アリール基、複素環式炭化水素基、アリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、置換されていてよいアミノ基、シアノ基、ニトロ基又はハロゲン原子である。また、Mは酸素原子、硫黄原子、>N-R58(ここでR58は、炭素数が1～10個であり、酸素原子や窒素原子を含んでもよい1価の有機基)のいずれかである。

30

【0029】

ただし、R2～R7のうち、必ず一つは一般式(1)におけるYに結合するXであり、また、別の少なくとも一つはRf-O-であり、Rfは下記一般式群(3)のいずれかの基)である。

【化6】



一般式群(3)

40

【0030】

ただし、R8～R15のうち、必ず一つは一般式(1)におけるYに結合するXであり、また、別の少なくとも一つはRf-O-であり、Rfは上記一般式群(3)のいずれかの基)である。

【0031】

50

ただし、R 1 6 ~ R 2 5 のうち、必ず一つは一般式 (1) におけるYに結合するXであり、また、別の少なくとも一つはR f - O - であり、R f は上記一般式群 (3) のいずれかの基) である。

【 0 0 3 2 】

ただし、R 2 6 ~ R 3 1 のうち、必ず一つは一般式 (1) におけるYに結合するXであり、また、別の少なくとも一つはR f - O - であり、R f は上記一般式群 (3) のいずれかの基) である。

【 0 0 3 3 】

ただし、R 3 2 ~ R 3 9 のうち、必ず一つは一般式 (1) におけるYに結合するXであり、また、別の少なくとも一つはR f - O - であり、R f は上記一般式群 (3) のいずれかの基) である。

10

【 0 0 3 4 】

ただし、R 4 0 ~ R 4 7 のうち、必ず一つは一般式 (1) におけるYに結合するXであり、また、別の少なくとも一つはR f - O - であり、R f は上記一般式群 (3) のいずれかの基) である。

【 0 0 3 5 】

ただし、R 4 8 ~ R 5 7 のうち、必ず一つは一般式 (1) におけるYに結合するXであり、また、別の少なくとも一つはR f - O - であり、R f は上記一般式群 (3) のいずれかの基) である。

【 0 0 3 6 】

ここで、一般式群 (3) で表される基は、それぞれがC₉F₁₇-の組成式で表されるパーフルオロアルケニル基の構造異性体の関係にあり、合成時にはこれらの混合物として得られるが、混合物のまま使用して差し支えない。

20

【 0 0 3 7 】

また、一般式群 (2) 中のR 2 ~ R 5 7 におけるアルキル基としては、炭素数 1 ~ 1 8 の直鎖アルキル基 (メチル、エチル、n - プロピル、n - ブチル、n - ペンチル、n - オクチル、n - デシル、n - ドデシル、n - テトラデシル、n - ヘキサデシル及びn - オクタデシル等)、炭素数 1 ~ 1 8 の分枝鎖アルキル基 (イソプロピル、イソブチル、sec - ブチル、tert - ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert - ペンチル、イソヘキシル及びイソオクタデシル)、及び炭素数 3 ~ 1 8 のシクロアルキル基 (シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル及び4 - デシルシクロヘキシル等) 等が挙げられる。

30

【 0 0 3 8 】

また、アルコキシ基としては、炭素数 1 ~ 1 8 の直鎖又は分枝鎖アルコキシ基 (メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec - ブトキシ、tert - ブトキシ、ヘキシルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ及びオクタデシルオキシ等) 等が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

アルキルカルボニル基としては、炭素数 2 ~ 1 8 の直鎖又は分枝鎖アルキルカルボニル基 (アセチル、プロピオニル、ブタノイル、2 - メチルプロピオニル、ヘプタノイル、2 - メチルブタノイル、3 - メチルブタノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル及びオクタデカノイル等) 等が挙げられる。

40

【 0 0 4 0 】

アリールカルボニル基としては、炭素数 7 ~ 1 1 のアリールカルボニル基 (ベンゾイル及びナフトイル等) 等が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

アルコキシカルボニル基としては、炭素数 2 ~ 1 8 の炭素数 2 ~ 1 9 の直鎖又は分枝鎖アルコキシカルボニル基 (メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、sec - ブトキシカルボニル、tert - ブトキシカルボニル、オクチロキシカルボニル、テ

50

トラデシルオキシカルボニル及びオクタデシロキシカルボニル等)等が挙げられる。

【0042】

アリールオキシカルボニル基としては、炭素数7～11のアリールオキシカルボニル基(フェノキシカルボニル及びナフトキシカルボニル等)等が挙げられる。

【0043】

アリールチオカルボニル基としては、炭素数7～11のアリールチオカルボニル基(フェニルチオカルボニル及びナフトキシチオカルボニル等)等が挙げられる。

【0044】

アシロキシ基としては、炭素数2～19の直鎖又は分枝鎖アシロキシ基(アセトキシ、エチルカルボニルオキシ、プロピルカルボニルオキシ、イソプロピルカルボニルオキシ、ブチルカルボニルオキシ、イソブチルカルボニルオキシ、sec-ブチルカルボニルオキシ、tert-ブチルカルボニルオキシ、オクチルカルボニルオキシ、テトラデシルカルボニルオキシ及びオクタデシルカルボニルオキシ等)等が挙げられる。

【0045】

アリールチオ基としては、炭素数6～20のアリールチオ基(フェニルチオ、2-メチルフェニルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メチルフェニルチオ、2-クロロフェニルチオ、3-クロロフェニルチオ、4-クロロフェニルチオ、2-ブロモフェニルチオ、3-ブロモフェニルチオ、4-ブロモフェニルチオ、2-フルオロフェニルチオ、3-フルオロフェニルチオ、4-フルオロフェニルチオ、2-ヒドロキシフェニルチオ、4-ヒドロキシフェニルチオ、2-メトキシフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオ、1-ナフチルチオ、2-ナフチルチオ、4-[4-(フェニルチオ)ベンゾイル]フェニルチオ、4-[4-(フェニルチオ)フェノキシ]フェニルチオ、4-[4-(フェニルチオ)フェニル]フェニルチオ、4-(フェニルチオ)フェニルチオ、4-ベンゾイルフェニルチオ、4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ、4-ベンゾイル-3-クロロフェニルチオ、4-ベンゾイル-3-メチルチオフェニルチオ、4-ベンゾイル-2-メチルチオフェニルチオ、4-(4-メチルチオベンゾイル)フェニルチオ、4-(2-メチルチオベンゾイル)フェニルチオ、4-(p-メチルベンゾイル)フェニルチオ、4-(p-エチルベンゾイル)フェニルチオ、4-(p-イソプロピルベンゾイル)フェニルチオ及び4-(p-tert-ブチルベンゾイル)フェニルチオ等)等が挙げられる。

【0046】

アルキルチオ基としては、炭素数1～18の直鎖又は分枝鎖アルキルチオ基(メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イソブチルチオ、sec-ブチルチオ、tert-ブチルチオ、ペンチルチオ、イソペンチルチオ、ネオペンチルチオ、tert-ペンチルチオ、オクチルチオ、デシルチオ、ドデシルチオ及びイソオクタデシルチオ等)等が挙げられる。

【0047】

アリール基としては、炭素数6～10のアリール基(フェニル、トリル、ジメチルフェニル及びナフチル等)等が挙げられる。

【0048】

複素環式炭化水素基としては、炭素数4～20の複素環式炭化水素基(チエニル、フラニル、ピラニル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル、インドリル、ベンゾフラニル、ベンゾチエニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、キナゾリニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、キサントニル、チアントレニル、フェノキサジニル、フェノキサチイニル、クロマニル、イソクロマニル、ジベンゾチエニル、キサントニル、チオキサントニル及びジベンゾフラニル等)等が挙げられる。

【0049】

アリールオキシ基としては、炭素数6～10のアリールオキシ基(フェノキシ及びナフチルオキシ等)等が挙げられる。

【0050】

10

20

30

40

50

アルキルスルフィニル基としては、炭素数 1 ～ 18 の直鎖又は分枝鎖スルフィニル基（メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、プロピルスルフィニル、イソプロピルスルフィニル、ブチルスルフィニル、イソブチルスルフィニル、sec-ブチルスルフィニル、tert-ブチルスルフィニル、ペンチルスルフィニル、イソペンチルスルフィニル、ネオペンチルスルフィニル、tert-ペンチルスルフィニル、オクチルスルフィニル及びイソオクタデシルスルフィニル等）等が挙げられる。

【0051】

アリールスルフィニル基としては、炭素数 6 ～ 10 のアリールスルフィニル基（フェニルスルフィニル、トリルスルフィニル及びナフチルスルフィニル等）等が挙げられる。

【0052】

10

アルキルスルホニル基としては、炭素数 1 ～ 18 の直鎖又は分枝鎖アルキルスルホニル基（メチルスルホニル、エチルスルホニル、プロピルスルホニル、イソプロピルスルホニル、ブチルスルホニル、イソブチルスルホニル、sec-ブチルスルホニル、tert-ブチルスルホニル、ペンチルスルホニル、イソペンチルスルホニル、ネオペンチルスルホニル、tert-ペンチルスルホニル、オクチルスルホニル及びオクタデシルスルホニル等）等が挙げられる。

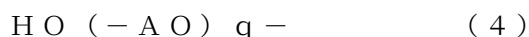
【0053】

アリールスルホニル基としては、炭素数 6 ～ 10 のアリールスルホニル基（フェニルスルホニル、トリルスルホニル（トシル基）及びナフチルスルホニル等）等が挙げられる。

【0054】

20

ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基としては、一般式（4）で表されるヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基等が挙げられる。



[AOはエチレンオキシ基及び／又はプロピレンオキシ基、qは1～5の整数を表す。]

【0055】

置換されていてよいアミノ基としては、アミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）及び炭素数 1 ～ 15 の置換アミノ基（メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジエチルアミノ、n-プロピルアミノ、メチル-n-プロピルアミノ、エチル-n-プロピルアミノ、n-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、イソプロピルメチルアミノ、イソプロピルエチルアミノ、ジイソプロピルアミノ、フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、メチルフェニルアミノ、エチルフェニルアミノ、n-プロピルフェニルアミノ及びイソプロピルフェニルアミノ等）等が挙げられる。

30

【0056】

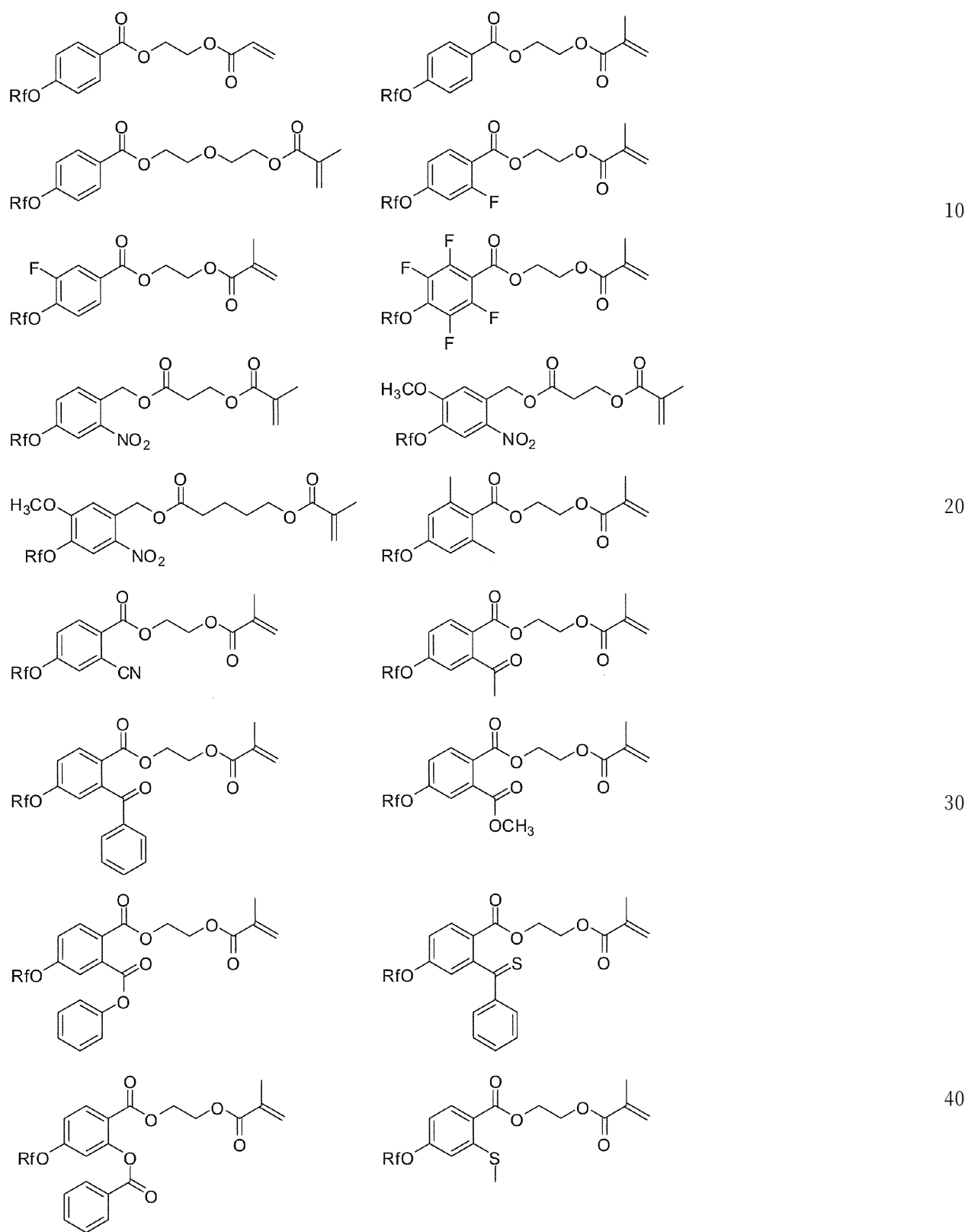
R58としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピルなどのアルキル基や、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))\text{OCH}_3$ などが挙げられる。

【0057】

以下、含フッ素モノマーの具体例として、一般式群（4a）及び一般式群（4b）を例示する。なお、一般式群（4a）及び一般式群（4b）におけるRfは一般式群（3）に記載した構造のいずれかの官能基である。

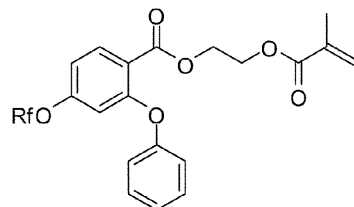
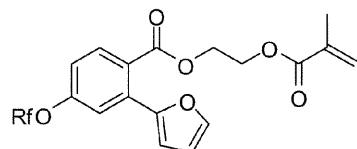
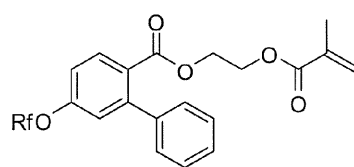
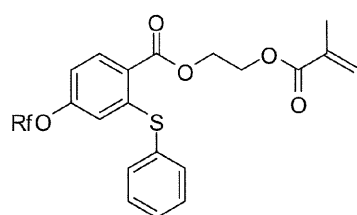
40

【化 7】

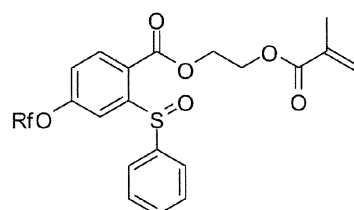
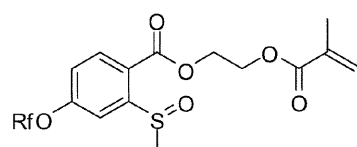


一般式群 (4 a)

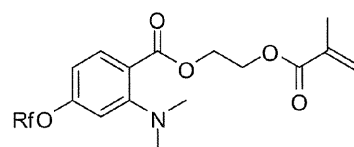
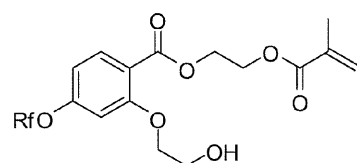
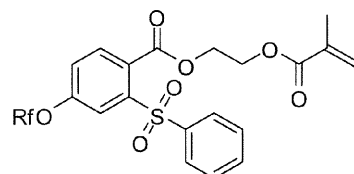
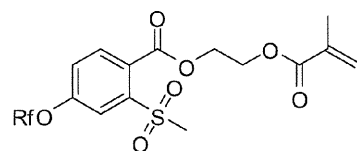
【化 8】



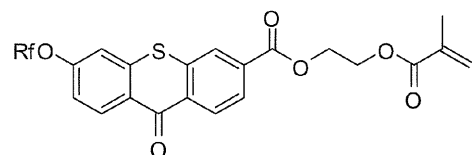
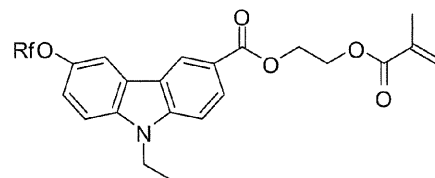
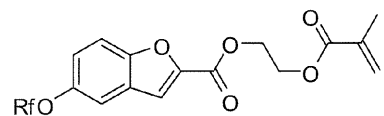
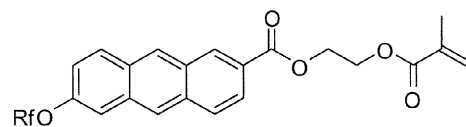
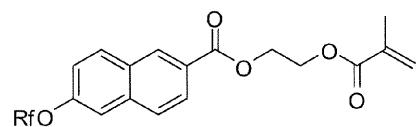
10



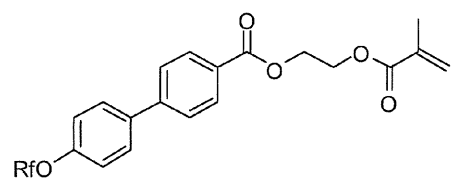
20



30



40



一般式群 (4 b)

【0058】

含フッ素オリゴマーを構成するその他のモノマー成分としては、一般式 (1) で表され

50

る含フッ素モノマーと共重合可能なものであれば特に制限はなく、一般公知の材料を使用することができる。

【0059】

その他のモノマーの市販品としては、例えば、日油のブレンマーシリーズ、新中村化学のNKエステルシリーズ、日立化成のファンクリルシリーズ、大阪有機化学のビスコートシリーズ、共栄社化学のライトエステル／ライトアクリレートシリーズ、東亜合成のアロニックスシリーズなどが挙げられる。

【0060】

含フッ素オリゴマーを構成する全モノマーの質量の和に対する一般式(1)で表される含フッ素モノマーの質量比率は40～80質量%であることが望ましい。より望ましくは50～70質量%の範囲である。40質量%を下回ると、光照射又は光照射と加熱を行わない部分のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が低くなり、80質量%を超えるとエポキシ樹脂や溶剤との相溶性が悪くなり、きれいな樹脂層を形成することができなくなる。

10

【0061】

含フッ素オリゴマーの製造には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。たとえば、丸善(株)が出版している「第4版 実験科学講座28 高分子合成 (日本化学会編)、2.2.4 アクリル系ポリマー」に記載の方法を使用することができる。

【0062】

含フッ素オリゴマーの重量平均分子量は2000～20000であることが望ましい。より望ましくは4000～10000の範囲である。重量平均分子量はこの範囲を外れると、該処理剤で作成した樹脂層が所望の性能を有さないおそれがある。

20

【0063】

<光酸発生剤(C)>

光酸発生剤は光をあてることによって反応し酸を発生する材料である。ここで発生した酸が含フッ素オリゴマーを構成する含フッ素モノマーに作用することで、含フッ素オリゴマーの母骨格からRfを含む構造単位の脱離を促進し、光照射した部分(又は光照射と加熱を施した部分)のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角の低下を促進させる。

【0064】

このような材料としては、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、 CF_3SO_3 の塩、 $\text{p-CH}_3\text{PhSO}_3$ の塩、 $\text{p-NO}_2\text{PhSO}_3$ の塩(ただし、Phはフェニル基)等、有機ハロゲン化合物、オルトキノンジアジドスルホニルクロリド、及びスルホン酸エステル等を挙げることができる。

30

【0065】

光酸発生剤の市販品としては、和光純薬工業製のWPAG-145、WPAG-170、WPAG-199、WPAG-281、WPAG-336、WPAG-367、WPI-113、サンアプロ製のCPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-210S、三和ケミカル製のTS-01、TS-91、TFE-トリアジン、TME-トリアジン、MP-トリアジン、ジメトキシトリアジン、BASF製のIrgacure PAG103、Irgacure PAG121、Irgacure PAG203、CGI725、CGI1907、Irgacure 250、Irgacure PAG290、GSID26-1、ADEKA製のアデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-152、アデカオプトマーSP-170、アデカオプトマーSP-172、アデカオプトマーSP-300などが挙げられる。これらの光酸発生剤は単独で使用してもかまわないし、二種類以上を組み合わせて使用してもかまわない。この中でも特に、スルホニウム塩系光酸発生剤であるWPAG-281、WPAG-336、WPAG-367、CPI-100P、CPI-101A、CPI-200K、CPI-210S、TS-01、TS-91、Irgacure PAG290、GSID26-1、アデカオプトマーSP-150、アデカオプトマーSP-152、アデカオプトマーSP-170、アデカオ

40

50

プトマーSP-172、アデカオプトマーSP-300の使用が望ましい。

【0066】

<溶剤(D)>

本発明の処理剤に使用する溶剤としては、例えば、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、エチレングリコール、プロピレングリコール等のアルコール類、 α -若しくは β -テルピネオール等のテルペン類等、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、N-メチル-2-ピロリドン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、セロソルブ、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、カルビトール、メチルカルビトール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類等が挙げられる。これらの溶剤は単独で使用してもかまわないし、二種類以上を組み合わせて使用してもかまわない。

10

【0067】

<(A)～(D)以外の成分>

本発明の処理剤には、必要に応じて上記(A)～(D)以外の成分(その他の成分)を添加してもかまわない。その他の成分として、染料や顔料などの色材、多官能エポキシ化合物や多官能オキセタン化合物などの架橋剤、アルミナやマイカ、シリカのような充填剤、レベリング剤や消泡剤、可塑剤、カップリング剤、硬化剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、蛍光増白剤などの添加剤を適宜含有してもよい。

20

【0068】

<処理剤中の各成分の質量比率>

下地処理剤中のエポキシ樹脂(A1)、含フッ素オリゴマー(B)、光酸発生剤(C)の質量比率が、 $(A1)/(B)/(C) = 100/2 \sim 0.1/10 \sim 0.5$ の範囲であることが望ましい。含フッ素オリゴマーは、上記比率で2を超える量を添加すると、光照射(又は光照射と加熱)を施した後のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が高くなるため不適であり、0.1を下回ると光照射(又は光照射と加熱)を施す前の樹脂層でのジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が低くなり適切でない。また、光酸発生剤は、上記比率で0.5を下回るとエポキシ樹脂の硬化が不十分となり適切ではなく、大量に添加しても性能に変化はないので10を超えて添加する必要はない。また、その他の成分を添加する場合の質量比率は(A)～(C)成分の合計を100質量部とすると、その他の成分は100質量部を超えない範囲であることが好ましい。その他の成分が100質量部を超えてしまうと本来の性能が発揮されなくなる。また、溶剤(D)の質量比率は、(A)～(C)成分とその他の成分の合計を100質量部とすると、150～900質量部の範囲であることが好ましい。より好ましくは300～700質量部の範囲である。溶剤(D)が150質量部を下回る又は900質量部を超える場合、それぞれ下地処理剤の基材への塗工が困難になる。

30

40

【0069】

次に、本発明の下地処理剤の使用方法について説明する。まず、本処理剤を、インクジェット印刷を行う基材の表面に塗工し、プレバークを行うことで、基材表面に下地処理剤からなる樹脂層を形成する。次に、この樹脂層にパターンマスクを介した光照射又は光照射と加熱を行うことで、インクジェットインキに対する親液部分と撥液部分とを有するような親撥液パターンニングを施す。ここで、得られた親液部分にインクジェット装置で機能性インクを印刷することで、微細デバイスの作成が可能となる。

【0070】

50

<塗工>

本発明の下地処理剤の塗工方法には特に制限はなく、公知の方法、例えば、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法、スリットコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法などの何れの方法も採用することができ、塗工する基材や、塗工厚に応じて適宜選択される。塗工厚は、乾燥膜厚に換算して0.5～20 μmが望ましい。より好ましくは1.0～10 μmである。塗工厚が乾燥膜厚に換算して0.5 μm未満の場合、作成した樹脂層が所望の性能を発揮しないおそれがある。また、樹脂層の性能上、乾燥膜厚に換算して20 μmを超える厚みまでは必要とされない。

【0071】

10

なお、本発明の下地処理剤を塗工する基材には特に制限はなく、ステンレスや銅箔、ガラス、シリコンウエハのような無機基材や、ポリエチレンテレフタレートやポリカーボネートなどの板やフィルムのような有機基材など、いずれの基材でも採用することができ、作製するデバイスの特性に応じて適宜選択される。

【0072】

<プレバーク>

プレバークは、オープン、ホットプレート等による加熱、真空乾燥又はこれらの組み合わせることによって行われ、下地処理剤中の溶剤（D）の種類や基材の種類によって適宜選択される。ただし、乾燥温度としては45～120℃が望ましい。45℃未満の場合、樹脂層中に溶剤が残留してしまう可能性があり、120℃超の場合、組成物中の活性基が失活してしまう可能性がある。乾燥時間としては、例えば1～10分間程度行えばよい。この時の樹脂層表面のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は40°以上となる。

20

【0073】

<光照射又は光照射と加熱>

本発明における光照射とは、主に250 nmから400 nmの波長を含む紫外線を照射することである。使用する紫外線光源としては、高圧水銀灯やメタルハライドランプなどが挙げられるが、特に制限はない。樹脂層への光照射は、例えばパターンニングされた石英製クロム蒸着マスクのようなフォトマスクを介して行う。露光量は1000～10000 mJ/cm²が望ましい。より望ましくは、3000～7000 mJ/cm²がよい。1000 mJ/cm²を下回る場合は光照射部分のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が15°以下に低下せず、露光量が10000 mJ/cm²を超えても性能に影響はないため、これ程の露光量は必要ない。更に、露光に続いて加熱を行うことがより望ましい。加熱を行うことで光照射された部分が硬化し、より接触角が低下する。この加熱は、オープン、ホットプレート等によって行われる。加熱温度としては50～150℃が望ましい。50℃未満の場合、加熱の効果が不十分であり、硬化に150℃を超す温度は必要ない。

30

【0074】

このようにして得られた親撥液性パターンの親液部分にインクジェット印刷機で機能性インクを印刷することで、微細デバイスの作成が可能になる。

40

【0075】

作製した親撥液性パターンの評価には、未露光部分（撥液性部分に相当する）と露光部分（親液性部分に相当する）のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートの接触角を測定することで行う。インクジェットインクは、一般的に大気圧（760 mmHg）で沸点が200℃以上の高沸点溶剤を使用することが多い。これにより、インクジェットヘッドにおけるインクの乾燥を抑制し、インクの吐出不良を軽減することができる。従って本発明では、高沸点（大気圧（760 mmHg）で217℃）であり、インクジェットインクに使用されることが多いジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを、高価なインクジェットインクの代わりに使用して接触角を測定し、親撥液性の評価としている。

50

【実施例】

【0076】

以下、実施例及び比較例に基づいて、本発明の実施形態を具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例にのみに限定されるものではない。

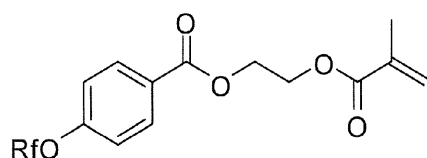
【0077】

<合成例1> 含フッ素オリゴマーB1の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式(b1、 $\lambda_{\max}(\epsilon) = 232.5$ (10390)、257 (5940) (アセトニトリル中))で表される含フッ素モノマー16.67g、アクリル酸4-ヒドロキシブチル6.67g、メタクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル10g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート51.56g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.26g、及びラウリルメルカプタン0.78gを入れて反応溶液とした。

10

【化9】



一般式(b1)

[Rfは一般式群(3)に示す構造の混合物である]

20

【0078】

反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら90℃まで加熱し、反応を開始した。その後、90℃で攪拌を14時間続行した。反応の終了は¹H-NMRを用いて確認した。降温後、固形分濃度が20質量%となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液B1を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒としたGPCにより重量平均分子量(ポリスチレン換算)を求めると、8000だった。

【0079】

<合成例2> 含フッ素オリゴマーB2の合成

窒素置換を行ったナスフラスコ内に、含フッ素オリゴマー溶液B1を10g、アクリル酸2-イソシアネートエチル0.20g、及び1,4-ジアザビスクロ[2.2.2]オクタン0.003gを入れた。その後、50℃にて12時間攪拌して、室温へ冷却した。反応の終了はFT-IRを用いて確認した。降温後、固形分濃度が20質量%となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液B2を得た。

30

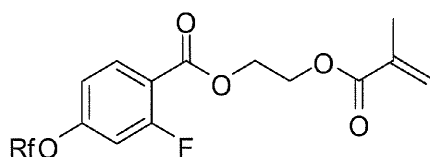
【0080】

<合成例3> 含フッ素オリゴマーB3の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式(b2)で表される含フッ素モノマー16.67g、アクリル酸4-ヒドロキシブチル6.67g、メタクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル10g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート51.56g、及び2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.26g、ラウリルメルカプタン0.78gを入れて反応溶液とした。

40

【化10】



一般式(b2)

[Rfは一般式群(3)に示す構造の混合物である]

50

【0081】

反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら90℃まで加熱し、反応を開始した。その後、90℃で攪拌を14時間続行した。反応の終了は¹H-NMRを用いて確認した。降温後、固形分濃度が20質量%となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液B3を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒としたGPCにより重量平均分子量（ポリスチレン換算）を求めると、8200だった。

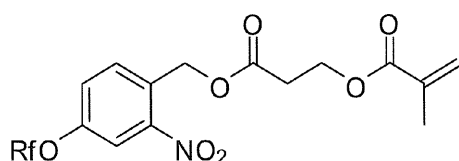
【0082】

<合成例4> 含フッ素オリゴマーB4の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式(b3)で表される含フッ素モノマー16.67g、アクリル酸4-ヒドロキシブチル6.67g、メタクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル10g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート51.56g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.26g、及びラウリルメルカプタン0.78gを入れて反応溶液とした。

10

【化11】



一般式(b3)

20

[Rfは一般式群(3)に示す構造の混合物である]

【0083】

反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら90℃まで加熱し、反応を開始した。その後、90℃で攪拌を14時間続行した。反応の終了は¹H-NMRを用いて確認した。降温後、固形分濃度が20質量%となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液B4を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒としたGPCにより重量平均分子量（ポリスチレン換算）を求めると、7500だった。

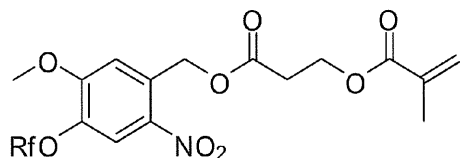
30

【0084】

<合成例5> 含フッ素オリゴマーB5の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式(b4)で表される含フッ素モノマー16.67g、アクリル酸4-ヒドロキシブチル6.67g、メタクリル酸2-(2-メトキシエトキシ)エチル10g、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート51.56g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.26g、及びラウリルメルカプタン0.78gを入れて反応溶液とした。

【化12】



一般式(b4)

40

[Rfは一般式群(3)に示す構造の混合物である]

【0085】

反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら90℃まで加熱し、反応を開始した。その後、90℃で攪拌を14時間続行した。反応の終了は¹H-NMRを用いて確認した。降温後、固形分濃度が20質量%となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液B5を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒としたGPCにより重量平均

50

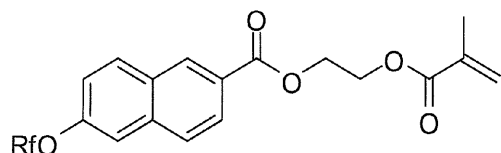
分子量（ポリスチレン換算）を求めると、８０００だった。

【００８６】

<合成例６> 含フッ素オリゴマーＢ６の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式（ｂ５、 $\lambda_{\max}(\epsilon) = 234(65000)$ 、 $268.5(12500)$ 、 $332(2390)$ （アセトニトリル中））で表される含フッ素モノマー１６．６７ｇ、アクリル酸４－ヒドロキシブチル６．６７ｇ、メタクリル酸２－（２－メトキシエトキシ）エチル１０ｇ、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート５１．５６ｇ、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．２６ｇ、及びラウリルメルカプタン０．７８ｇを入れて反応溶液とした。

【化１３】



一般式（ｂ５）

〔Rfは一般式群（３）に示す構造の混合物である〕

【００８７】

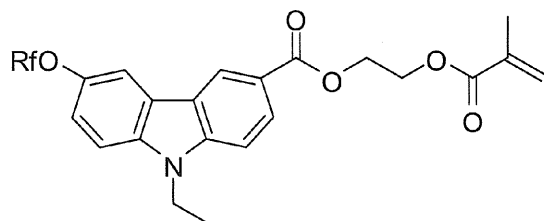
反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら９０℃まで加熱し、反応を開始した。その後、９０℃で攪拌を１４時間続行した。反応の終了は¹H-NMRを用いて確認した。降温後、固形分濃度が２０質量％となるように、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液Ｂ６を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒としたGPCにより重量平均分子量（ポリスチレン換算）を求めると、８５００だった。

【００８８】

<合成例７> 含フッ素オリゴマーＢ７の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式（ｂ６）で表される含フッ素モノマー１６．６７ｇ、アクリル酸４－ヒドロキシブチル６．６７ｇ、メタクリル酸２－（２－メトキシエトキシ）エチル１０ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート５１．５６ｇ、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル０．２６ｇ、及びラウリルメルカプタン０．７８ｇを入れて反応溶液とした。

【化１４】



一般式（ｂ６）

〔Rfは一般式群（３）に示す構造の混合物である〕

【００８９】

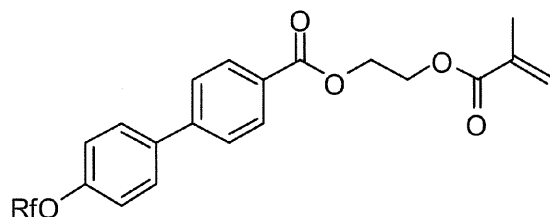
反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら９０℃まで加熱し、反応を開始した。その後、９０℃で攪拌を１４時間続行した。反応の終了は¹H-NMRを用いて確認した。降温後、固形分濃度が２０質量％となるように、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液Ｂ７を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒としたGPCにより重量平均分子量（ポリスチレン換算）を求めると、８８００だった。

【００９０】

<合成例８> 含フッ素オリゴマーＢ８の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式 (b7、 $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 279 (294 \text{ } 20)$ (アセトニトリル中)) で表される含フッ素モノマー 16.67 g、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル 6.67 g、メタクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル 10 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 51.56 g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.26 g、及びラウリルメルカプタン 0.78 g を入れて反応溶液とした。

【化 15】



一般式 (b7)

10

[Rf は一般式群 (3) に示す構造の混合物である]

【0091】

反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら 90℃ まで加熱し、反応を開始した。その後、90℃ で攪拌を 14 時間続行した。反応の終了は $^1\text{H-NMR}$ を用いて確認した。降温後、固形分濃度が 20 質量% となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液 B8 を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒とした GPC により重量平均分子量 (ポリスチレン換算) を求めると、8600 だった。

20

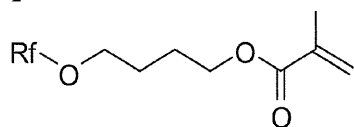
【0092】

<合成例 9> 含フッ素オリゴマー B9 の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式 (b8、 $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 227 (103 \text{ } 0)$ (アセトニトリル中)) で表される含フッ素モノマー 16.67 g、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル 6.67 g、メタクリル酸 2-(2-メトキシエトキシ)エチル 10 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 51.24 g、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.30 g、及びラウリルメルカプタン 0.80 g を入れた。

30

【化 16】



一般式 (b8)

[Rf は一般式群 (3) に示す構造の混合物である]

【0093】

反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら 90℃ まで加熱し、反応を開始した。その後、90℃ で攪拌を 14 時間続行した。反応の終了は $^1\text{H-NMR}$ を用いて確認した。降温後、固形分濃度が 20 質量% となるように、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用いて希釈した。テトラヒドロフランを展開溶媒とした GPC により重量平均分子量 (ポリスチレン換算) を求めると、6200 だった。窒素置換を行ったナスフラスコ内に、得られた含フッ素オリゴマー溶液 10 g、アクリル酸 2-イソシアネートエチル 0.20 g、1,4-ジアザビスクロ [2.2.2] オクタン 0.003 g を入れた。その後、50℃ にて 12 時間攪拌して、室温へ冷却した。反応の終了は FT-IR を用いて確認した。降温後、固形分濃度が 20 質量% となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液 B9 を得た。

40

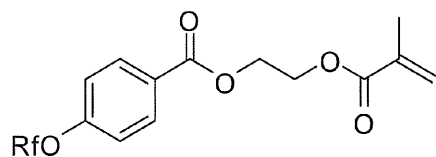
【0094】

<合成例 10> 含フッ素オリゴマー B10 の合成

50

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式（b 1、 $\lambda_{\max}(\epsilon) = 232.5(10390)$ 、 $257(5940)$ （アセトニトリル中））で表される含フッ素モノマー 16.67 g、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル 6.67 g、メタクリル酸 2-（2-メトキシエトキシ）エチル 8 g、メタクリル酸 2 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 51.56 g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.26 g、及びラウリルメルカプタン 0.78 g を入れて反応溶液とした。

【化 17】



一般式（b 1）

10

〔R f は一般式群（3）に示す構造の混合物である〕

【0095】

反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら 90℃まで加熱し、反応を開始した。その後、90℃で攪拌を 14 時間続行した。反応の終了は $^1\text{H-NMR}$ を用いて確認した。降温後、固形分濃度が 20 質量%となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液 B 10 を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒とした GPC により重量平均分子量（ポリスチレン換算）を求めると、5000 だった。

20

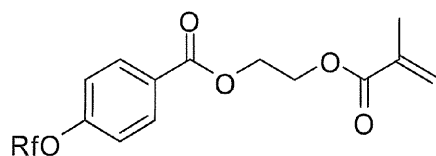
【0096】

<合成例 11> 含フッ素オリゴマー B 11 の合成

冷却管を備えた三つ口フラスコ内に、下記一般式（b 1、 $\lambda_{\max}(\epsilon) = 232.5(10390)$ 、 $257(5940)$ （アセトニトリル中））で表される含フッ素モノマー 16.67 g、アクリル酸 4-ヒドロキシブチル 6.67 g、メタクリル酸 2-（2-メトキシエトキシ）エチル 5 g、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート 5 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 51.56 g、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.26 g、及びラウリルメルカプタン 0.78 g を入れて反応溶液とした。

30

【化 18】



一般式（b 1）

〔R f は一般式群（3）に示す構造の混合物である〕

【0097】

反応溶液中に窒素ガスを導入し、反応容器内を窒素置換した。その後、反応溶液を攪拌しながら 90℃まで加熱し、反応を開始した。その後、90℃で攪拌を 14 時間続行した。反応の終了は $^1\text{H-NMR}$ を用いて確認した。降温後、固形分濃度が 20 質量%となるように、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用いて希釈し、含フッ素オリゴマー溶液 B 11 を得た。テトラヒドロフランを展開溶媒とした GPC により重量平均分子量（ポリスチレン換算）を求めると、8800 だった。

40

【0098】

<合成例 12> バインダー樹脂 A-P I（可溶性ポリイミド）の合成

乾燥窒素気流下、加熱乾燥させたディーンスタークトラップを備えたガラス製反応容器にダイマージアミン 27.8 g、脱水精製したキシレン 87.5 g を投入した。しばらく攪拌した後、脱水精製した N-メチルピロリドン 87.5 g、3, 3', 4, 4'-ベ

50

ンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 47.2 g を加え、昇温を開始した。170～180℃で4時間重合反応を行った。その間、脱水縮合により発生する水及び共沸溶媒であるキシレンはディーンスタークトラップにより反応系中から除外した。降温後、固形分濃度が35質量%となるように、N-メチルピロリドンを用いて希釈し、バインダー樹脂A-P I を得た。

【0099】

<配合例1> 評価用インクジェットインクの作製

ピグメントレッド254を高分子分散剤の共存下、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートを溶媒としてビーズミル中で分散を行い、赤色分散体を作成した。この分散体を元に、以下に記載する組成で混合した。

ピグメントレッド254 : 4.1質量部

高分子分散剤 : 2.3質量部

ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（ダイセル化学製） : 60.4質量部

ペンタエリスリトールトリアクリレート（日本化薬製） : 28.4質量部

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン（BAS Fジャパン製） : 3.9質量部

3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン（信越化学工業製） : 0.6質量部

界面活性剤（ビックケミー・ジャパン製、商品名「BYK-378」） : 0.1質量部

【0100】

上記で得られた混合溶液を1μmデプスフィルターによって加圧ろ過を行い、評価用インクジェットインクを作製した。作製したインクジェットインクの粘度は11.3mPa・sec（23℃、RE型粘度計（東機産業）により測定）、表面張力は22.3mN/m（23℃、CBVP-Z（協和界面科学）により測定）だった。

【0101】

<実施例1>

EHP E-3150（（A）成分、ダイセル化学製固形エポキシ樹脂：2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールの1,2-エポキシ-4-(2-オキシラニル)シクロヘキサン付加物）10g、含フッ素オリゴマー溶液B1（（B）成分、20質量%溶液）0.25g、CPI-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量%溶液）0.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30gを混合した。次いで、2μmのポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤1を調整した。

【0102】

得られた下地処理剤1を、スピンコーターを用いて125mm×125mmのガラス基板の上にプレベーク後の膜厚が2μmとなるように塗工し、ホットプレートを用いて70℃で3分間プレベークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレベーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は49°だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（5000mJ/cm²、i線基準）を行った後、70℃で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、光照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が11°に低下した。

【0103】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン/スペース=30μm/30μm）を樹脂層に被せて露光（5000mJ/cm²、i線基準）し、さらに基板ごと70℃で5分間加熱することで、ライン/スペース=30μm/30μmの親撥液パターンニングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ piezo素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14pl吐出した。この時の顕微鏡写真を図1に示す。この写真から分かるように、評価用

インクジェットインキに対する親液部分と撥液部分とを有する親撥液パターンング（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0104】

<実施例2>

EHP E-3150（（A）成分、ダイセル化学製固形エポキシ樹脂）10g、含フッ素オリゴマー溶液B2（（B）成分、20質量％溶液）0.25g、CPI-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量％溶液）0.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30gを混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インク

10

【0105】

得られた下地処理剤2を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 48° だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、光照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が 10° 以下に低下した。

20

【0106】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を樹脂層に被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらに基板ごと 70°C で5分間加熱することで、ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターンングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14p1吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターンング（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0107】

<実施例3>

jER YX-4000HK（（A）成分、三菱化学製固形エポキシ樹脂：ビフェニル型エポキシ）10g、含フッ素オリゴマー溶液B3（（B）成分、20質量％溶液）0.25g、GSID26-1（（C）成分、BAS F製光酸発生剤）0.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30gを混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤3を調整した。

30

【0108】

得られた下地処理剤3を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 48° だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、光照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が 10° 以下に低下した。

40

【0109】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を樹脂層に被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらに基板ごと 70°C で5分間加熱することで、ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターンングを行

50

った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタ I J 製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14 p l 吐出した。実施例 1 と同様に、親撥液パターニング（ライン／スペース＝30 μ m／30 μ m）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約30 μ mの赤いラインを形成した。

【0110】

<実施例 4>

j E R Y X-4000HK（（A）成分、三菱化学製固形エポキシ樹脂）10 g、含フッ素オリゴマー溶液 B 4（（B）成分、20 質量％溶液）0.25 g、G S I D 2 6-1（（C）成分、B A S F 製光酸発生剤）0.2 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30 gを混合した。次いで、2 μ mのポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤 4 を調整した。

10

【0111】

得られた下地処理剤 4 を、スピンコーターを用いて125 mm×125 mmのガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が2 μ mとなるように塗工し、ホットプレートを用いて70℃で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は47°だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（5000 mJ／cm²、i線基準）を行った後、70℃で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が10°以下に低下した。

20

【0112】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝30 μ m／30 μ m）を樹脂層に被せて露光（5000 mJ／cm²、i線基準）し、さらに基板ごと70℃で5分間加熱することで、ライン／スペース＝30 μ m／30 μ mの親撥液パターニングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタ I J 製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14 p l 吐出した。実施例 1 と同様に、親撥液パターニング（ライン／スペース＝30 μ m／30 μ m）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約30 μ mの赤いラインを形成した。

30

【0113】

<実施例 5>

S T-4000D（（A）成分、新日鉄住金化学製固形エポキシ樹脂：水添 B P A 型特殊エポキシ）10 g、含フッ素オリゴマー溶液 B 5（（B）成分、20 質量％溶液）0.25 g、C P I-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50 質量％溶液）0.4 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30 gを混合した。次いで、2 μ mのポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤 5 を調整した。

【0114】

得られた下地処理剤 2 を、スピンコーターを用いて125 mm×125 mmのガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が2 μ mとなるように塗工し、ホットプレートを用いて70℃で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は47°だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（5000 mJ／cm²、i線基準）を行った後、70℃で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が10°以下に低下した。

40

【0115】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝30 μ m／30 μ m）

50

を樹脂層に被せて露光 ($5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$, i線基準) し、さらに基板ごと 70°C で5分間加熱することで、ライン/スペース = $30\text{ }\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$ の親撥液パターンニングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタ I J 製インクジェットヘッド (ピエゾ素子駆動型、KM512M) を用いて、評価用インクジェットインクを14 p l 吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターンニング (ライン/スペース = $30\text{ }\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$) の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0116】

<実施例6>

ST-4000D ((A) 成分、新日鉄住金化学製固形エポキシ樹脂) 10 g、含フッ素オリゴマー溶液 B6 ((B) 成分、20質量%溶液) 0.25 g、CPI-100P ((C) 成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量%溶液) 0.4 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ((D) 成分、ダイセル化学製) 30 g を混合した。次いで、 $2\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤6を調整した。

【0117】

得られた下地処理剤6を、スピンコーターを用いて $125\text{ mm} \times 125\text{ mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 44° だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光 ($5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$, i線基準) を行った後、 70°C で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、光照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が 10° 以下に低下した。

【0118】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク (ライン/スペース = $30\text{ }\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$) を樹脂層に被せて露光 ($5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$, i線基準) し、さらに基板ごと 70°C で5分間加熱することで、ライン/スペース = $30\text{ }\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$ の親撥液パターンニングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタ I J 製インクジェットヘッド (ピエゾ素子駆動型、KM512M) を用いて、評価用インクジェットインクを14 p l 吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターンニング (ライン/スペース = $30\text{ }\mu\text{m}/30\text{ }\mu\text{m}$) の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0119】

<実施例7>

ST-4000D ((A) 成分、新日鉄住金化学製固形エポキシ樹脂) 10 g、含フッ素オリゴマー溶液 B6 ((B) 成分、20質量%溶液) 0.25 g、CPI-100P ((C) 成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量%溶液) 0.4 g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート ((D) 成分、ダイセル化学製) 30 g を混合した。次いで、 $2\text{ }\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤7を調整した。

【0120】

得られた下地処理剤7を、スピンコーターを用いて $125\text{ mm} \times 125\text{ mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\text{ }\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 44° だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光 ($5000\text{ mJ}/\text{cm}^2$, i線基準) を行った後、 70°C で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、光照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が 10° 以下に低下した。

【0121】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を樹脂層に被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらに基板ごと 70°C で5分間加熱することで、ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターンニングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14p1吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターンニング（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0122】

<実施例8>

ST-4000D（（A）成分、新日鉄住金化学製固形エポキシ樹脂）10g、含フッ素オリゴマー溶液B8（（B）成分、20質量％溶液）0.25g、CPI-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量％溶液）0.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30gを混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤8を調整した。

【0123】

得られた下地処理剤8を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 44° だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、光照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角が 10° 以下に低下した。

【0124】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を樹脂層に被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらに基板ごと 70°C で5分間加熱することで、ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターンニングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14p1吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターンニング（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0125】

<実施例9>

EHPE-3150（（A）成分、ダイセル化学製固形エポキシ樹脂）10g、含フッ素オリゴマー溶液B10（（B）成分、20質量％溶液）0.25g、CPI-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量％溶液）0.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30gを混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤9を調整した。

【0126】

得られた下地処理剤9を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行った。プレバーク後のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する基板上的接触角は 48° だった。この基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱すると、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する基板上的接触角は 12° に

10

20

30

40

50

低下した。

【0127】

露光の際、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらにこの基板を 70°C で5分間加熱することでライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターニングを行った。この基板に対してコニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14p1吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターニング（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0128】

<実施例10>

EHP E-3150（（A）成分、ダイセル化学製固形エポキシ樹脂）10g、含フッ素オリゴマー溶液B11（（B）成分、20質量％溶液）0.25g、CPI-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量％溶液）0.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30gを混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤10を調整した。

【0129】

得られた下地処理剤10を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行った。プレバーク後のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する基板上的接触角は 48° だった。この基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱すると、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する基板上的接触角は 11° に低下した。

【0130】

露光の際、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらにこの基板を 70°C で5分間加熱することでライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターニングを行った。この基板に対してコニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14p1吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターニング（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0131】

<実施例11>

合成例12で合成した可溶性ポリイミドA-P I（（A）成分、35質量％溶液）28.57g、含フッ素オリゴマー溶液B1（（B）成分、20質量％溶液）0.5g、CPI-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量％溶液）0.4g、N-メチルピロリドン（（D）成分）11.43gを混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤11を調整した。

【0132】

得られた下地処理剤11を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行った。プレバーク後のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する基板上的接触角は 44° だった。この基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱すると、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する基板上的接触角は 12° に低下した。

【0133】

露光の際、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらにこの基板を 70°C で5分間加熱することでライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターニングを行った。この基板に対してコニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14pl吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターニング（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0134】

<実施例12>

V-259ME（（A）成分、新日鉄住金化学製 ラジカル反応性固形樹脂の56質量%溶液）12.5g、含フッ素オリゴマー溶液B2（（B）成分、20質量%溶液）0.5g、CPI-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量%溶液）0.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）24.5g、ライトアクリレートBP-4EA（その他の成分、共栄社化学製）3g、Irgacure OXE01（その他の成分、BASFジャパン製）0.2g、を混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤12を調整した。

【0135】

得られた下地処理剤12を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times 125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行った。プレバーク後のジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する基板上的接触角は 48° だった。この基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱すると、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する基板上的接触角は 11° に低下した。

【0136】

露光の際、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらにこの基板を 70°C で5分間加熱することでライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターニングを行った。この基板に対してコニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14pl吐出した。実施例1と同様に、親撥液パターニング（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）の親液部分ではインクがぬれ広がり、さらに撥液部分ではインクを弾くことで約 $30\mu\text{m}$ の赤いラインを形成した。

【0137】

<比較例1>

EHPE-3150（（A）成分、ダイセル化学製固形エポキシ樹脂）10g、含フッ素オリゴマー溶液B9（（B）成分、20質量%溶液）0.25g、CPI-100P（（C）成分、サンアプロ製光酸発生剤、50質量%溶液）0.4g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30gを混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤9を調整した。

【0138】

得られた下地処理剤9を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times 125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 49° だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、光照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 46° とほとんど低下しなかった。

【0139】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を樹脂層に被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらに基板ごと 70°C で5分間加熱することで、ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターンニングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14pl吐出した。実施例の場合とは異なり、親撥液パターンニングの親液部分と撥液部分との区別なく、インクは円状にぬれ広がるのみだった。

【0140】

<比較例2>

YX-4000HK（（A）成分、三菱化学製固形エポキシ樹脂）10g、含フッ素オリゴマー溶液B9（（B）成分、20質量%溶液）0.25g、GSID26-1（（C）成分、BASF製光酸発生剤）0.2g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（（D）成分、ダイセル化学製）30gを混合した。次いで、 $2\mu\text{m}$ のポリプロピレン製メンブレンフィルターを用いてろ過することで、インクジェット用下地処理剤10を調整した。

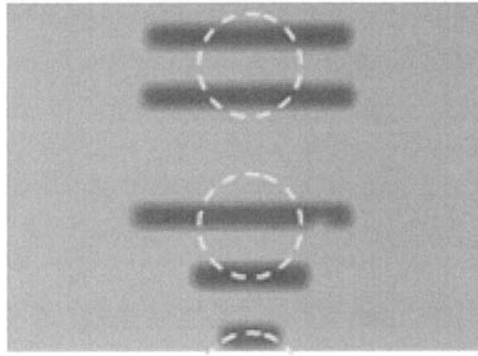
【0141】

得られた下地処理剤10を、スピンコーターを用いて $125\text{mm}\times125\text{mm}$ のガラス基板の上にプレバーク後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗工し、ホットプレートを用いて 70°C で3分間プレバークを行い、ガラス基板上に樹脂層を形成した。プレバーク後の樹脂層について、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 49° だった。次いで、樹脂層を備えたこの基板に対して、超高圧水銀ランプで露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）を行った後、 70°C で5分間加熱した。加熱後の樹脂層について、光照射と加熱が施された部分はジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテートに対する接触角は 44° とほとんど低下しなかった。

【0142】

上記露光の際には、石英製のフォトマスク（ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ ）を樹脂層に被せて露光（ $5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、i線基準）し、さらに基板ごと 70°C で5分間加熱することで、ライン／スペース＝ $30\mu\text{m}/30\mu\text{m}$ の親撥液パターンニングを行った。そして、樹脂層を備えたこの基板に対して、コニカミノルタIJ製インクジェットヘッド（ピエゾ素子駆動型、KM512M）を用いて、評価用インクジェットインクを14pl吐出した。実施例の場合とは異なり、親撥液パターンニングの親液部分と撥液部分との区別なく、インクは円状にぬれ広がるのみだった。

【図 1】



(破線は推定インク着弾位置を表す。)

フロントページの続き

(72)発明者 藤城 光一

千葉県木更津市築地 1 番地 新日鉄住金化学株式会社内

(72)発明者 今野 高志

千葉県木更津市築地 1 番地 新日鉄住金化学株式会社内

F ターム(参考) 2H186 AA17 AB02 AB04 AB05 AB06 AB48 AB51 AB58 AB63 BA08
DA18 FB03 FB11 FB15 FB36 FB38 FB44 FB46 FB48 FB54
4G059 AA01 AA08 AB09 AC24 FA21 FA29 FB08