

(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  
2014 年 2 月 13 日(13.02.2014)



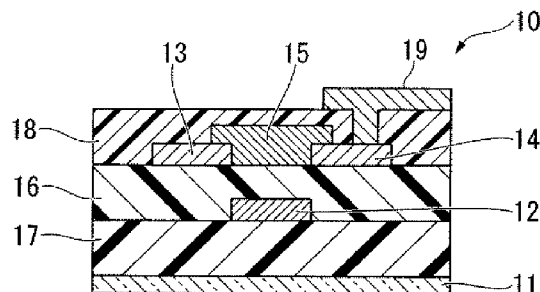
(10) 国際公開番号  
**WO 2014/024932 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 17/10* (2006.01) *C03C 17/32* (2006.01)  
*B32B 27/30* (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/071400
- (22) 国際出願日: 2013 年 8 月 7 日(07.08.2013)
- (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 2012-176972 2012 年 8 月 9 日(09.08.2012) JP  
特願 2012-233197 2012 年 10 月 22 日(22.10.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 伊藤 昌宏 (ITO, Masahiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, 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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: GLASS-SHEET LAMINATE AND METHOD FOR PRODUCING GLASS-SHEET LAMINATE

(54) 発明の名称: ガラスシート積層体およびガラスシート積層体の製造方法

〔図1〕



(57) Abstract: Provided are: a laminate which is thin and light, has excellent gas-barrier properties, flexibility and durability, and also exhibits superb evenness; a protective plate and a semiconductor device which have said laminate; and a method for producing the laminate. This glass-sheet laminate has: a glass sheet with a thickness of 10-500 $\mu$ m; and a curable film formed from a curable composition containing a fluorine-containing polyarylene prepolymer (A) having a cross-linking functional group.

(57) 要約: 薄くて軽量であり、ガスバリア性、屈曲性および耐久性に優れ、かつ平坦性に優れる積層体、該積層体を有する保護板および半導体装置、積層体の製造方法の提供。厚さが10～500 $\mu$ mであるガラスシートと、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー(A)を含む硬化性組成物から形成される硬化膜とを有する、ガラスシート積層体。



WO 2014/024932 A1

## 明 細 書

発明の名称：

ガラスシート積層体およびガラスシート積層体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明はガラスシート積層体およびガラスシート積層体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 液晶ディスプレイや携帯端末等の表示部材の表面には保護のためにカバーガラスが用いられている。また、太陽電池、LED等の光電変換素子の表面にも同様に保護のためにカバーガラスが用いられている。これらはガラスの持つ優れた耐久性、透明性等を利用した用途である。

[0003] 近年、表示部材や光電変換素子には著しい軽量化が求められている。このためガラスを薄くする技術が開発されている。しかし、ガラスを薄くすると割れやすくなるという問題がある。このため樹脂材料との複合体で、軽量化、耐衝撃性、耐久性、ガスバリア性、屈曲性等の課題を解決する技術が提案されている（特許文献1～4を参照。）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-42588号公報

特許文献2：特開2011-16708号公報

特許文献3：特開2011-51278号公報

特許文献4：国際公開第2008/149793号

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1～3に記載の技術においては、樹脂として炭化水素系樹脂を用いているため長期間の耐久性、耐光性が充分でなく、樹脂の変色や劣化が生じる場合があった。また特許文献4に記載の技術においては、フッ素樹脂を

用いて上記の樹脂の劣化の問題は抑制されている。しかし、当該技術においては、フッ素樹脂フィルムを熱圧着法により積層している。この場合に、積層体が平坦にならないという問題があった。具体的には、積層体の厚さの偏差を小さくすることは可能であるが、積層体全体における自立的な平坦性を確保することは困難であった。例えば、平面上に積層体を置いた場合に、所々で平面から浮き上がるような、いわゆる「うねり」が観察されることがあった。

[0006] 本発明においては、上記の問題を解決し、薄くて軽量であり、ガスバリア性、屈曲性および耐久性に優れ、かつ平坦性に優れる積層体を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、以下の〔1〕～〔15〕の構成を有するガラスシート積層体、保護板、半導体装置、ガラスシート積層体の製造方法を提供する。

〔1〕厚さが10～500 $\mu$ mであるガラスシートと、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）を含む硬化性組成物から形成される硬化膜とを有することを特徴とするガラスシート積層体。

[0008] 〔2〕前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）が、含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマーである、〔1〕のガラスシート積層体。

〔3〕前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）が、芳香環の炭素原子に結合したフッ素原子を有する含フッ素芳香族化合物と、フェノール性水酸基を2つ以上有するフェノール系化合物と、架橋性官能基と脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応しうる反応性基とを含有する芳香族化合物とを脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させて得られるプレポリマーである、〔2〕のガラスシート積層体。

〔4〕前記含フッ素芳香族化合物がペルフルオロ（1，3，5-トリフェニルベンゼン）またはペルフルオロビフェニルであり、前記フェノール系化合物が1，3，5-トリヒドロキシベンゼンまたは1，1，1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタンであり、前記芳香族化合物がペンタフルオロス

チレン、アセトキシスチレン、クロルメチルスチレンまたはペンタフルオロフェニルアセチレンである、〔３〕のガラスシート積層体。

[0009] 〔５〕前記硬化性組成物が、２つ以上の架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が１４０～３，０００の化合物（Ｂ）を含む、〔１〕～〔４〕のいずれかのガラスシート積層体。

〔６〕前記化合物（Ｂ）が、多価アルコールのポリアクリレートまたは多価アルコールのポリメタクリレートである、〔５〕のガラスシート積層体。

〔７〕前記硬化性組成物が、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が２０以下のフルオロアルキル基、または、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が６～２４のアルキル基と、架橋性官能基とを有する、数平均分子量が３，０００を超え５０，０００以下の化合物（Ｃ）を含む、〔１〕～〔６〕のいずれかのガラスシート積層体。

[0010] 〔８〕前記硬化膜の表面に、親液性領域と撥液性領域のパターンが形成されている、〔７〕のガラスシート積層体。

〔９〕前記硬化性組成物が、ラジカル重合開始剤（Ｄ）を含む、〔１〕～〔８〕のいずれかのガラスシート積層体。

〔１０〕前記架橋性官能基が、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基、エチニル基および（メタ）アクリロイル（オキシ）基からなる群から選ばれる、〔１〕～〔９〕のいずれかのガラスシート積層体。

[0011] 〔１１〕前記〔１〕～〔１０〕のいずれかのガラスシート積層体を有する保護板。

〔１２〕前記〔１〕～〔１０〕のいずれかのガラスシート積層体を基材として有する半導体装置。

〔１３〕厚さが１０～５００μmであるガラスシート上に、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）を含む硬化性組成物を含む液状の塗布用組成物の塗膜を形成し、前記塗膜を熱硬化または光硬化させて硬化膜を形成することを特徴とするガラスシート積層体の製造方法。

[0012] [14] 前記液状の塗布用組成物が溶剤を含む硬化性組成物であり、溶剤を含む硬化性組成物の塗膜を形成し、溶剤を除去した後、硬化性組成物の塗膜を硬化させる、[13]のガラスシート積層体の製造方法。

[15] 前記塗布用組成物の膜を形成した後に、加熱工程を1回以上有し、該加熱工程における加熱温度がすべて250℃以下である、[13]または[14]のガラスシート積層体の製造方法。

### 発明の効果

[0013] 本発明のガラスシート積層体は、薄くて軽量であり、ガスバリア性、屈曲性および耐久性に優れ、かつ平坦性に優れる。

本発明の保護板は、表示部材の表面や光電変換素子の表面の保護性能に優れ、耐久性に優れる。

本発明の光電変換素子は、効率的に製造でき、耐久性に優れる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の半導体装置の一実施形態である薄膜トランジスタの構成を概略的に示す断面図である。

[図2]本発明の半導体装置の他の一実施形態である薄膜トランジスタの構成を概略的に示す断面図である。

[図3]図1の薄膜トランジスタの製造方法を説明する断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 本明細書においては、式(m1)で表される化合物を化合物(m1)と記す場合がある。他の式で表される化合物も同様に記す場合がある。

本明細書における「撥液性」とは、撥水性および撥油性の総称である。

本明細書における「親液性」とは、親水性および親油性の総称である。

本明細書における「親液化」とは、撥液性が相対的に親液性に変化することであり、具体的には水または有機溶剤の少なくとも一方との接触角が小さくなることである。

[0016] 本明細書における重合体中の「単位」とは、単量体が重合することによって形成された該単量体1分子に由来する部分である。単位は、重合によって

単量体から直接形成された構造を有するものであってもよく、単量体から直接形成された構造が重合体を処理することによって別の構造に変換されてなるものであってもよい。

本明細書における「単量体」とは、ラジカルによって重合し得る官能基を有する化合物である。

[0017] 本明細書における「フルオロアルキル基」とは、アルキル基の水素原子の一部または全てがフッ素原子に置換された基であり、「ペルフルオロアルキル基」とは、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基である。

本明細書における「メタクリロイル（オキシ）基」とは、メタクリロイル基およびメタクリロイルオキシ基の総称である。「アクリロイル（オキシ）基」も同様である。

本明細書における「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基の総称である。「（メタ）アクリロイルオキシ基」も同様である。

本明細書における「（メタ）アクリロイル（オキシ）基」とは、「アクリロイル基」、「メタクリロイル基」、「アクリロイルオキシ基」および「メタクリロイルオキシ基」の総称である。

本明細書における「ビニル（オキシ）基」とは、ビニル基およびビニルオキシ基の総称である。「アリル（オキシ）基」も同様である。

[0018] 本発明における架橋性官能基としては、ラジカルにより重合しうる炭素－炭素不飽和二重結合、ラジカルにより重合しうる炭素－炭素不飽和三重結合、ラジカルにより開環する環、それらを含む基等が挙げられる。

不飽和二重結合および不飽和三重結合は、分子鎖の内部に存在してもよく、末端に存在（以下、「末端オレフィン型」ともいう。）してもよいが、反応性が高いことから末端に存在することが好ましい。分子鎖の内部に存在するとは、シクロオレフィン類のように脂肪族環の一部に存在することも含む。末端オレフィン型の架橋性官能基としては、炭素数4以下のアルケニル基

と炭素数4以下のアルキニル基が好ましい。

具体的には、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、（メタ）アクリロイル（オキシ）基、トリフルオロビニル（オキシ）基、エチニル基、1-オキソシクロペンタ-2,5-ジエン-3-イル基、シアノ基、ジアリールヒドロキシメチル基、シクロブタレン環、オキシラン環が挙げられる。

本発明における架橋性官能基としては、反応性が高く、高い架橋密度の硬化膜が得られやすい点で、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基、エチニル基および（メタ）アクリロイル（オキシ）基からなる群から選ばれる架橋性官能基が好ましく、後述の含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）、化合物（B）および化合物（C）は、それぞれ独立して、これらから選択される架橋性官能基を有することが好ましい。

[0019] 本明細書において、硬化性組成物の膜が硬化した膜を「硬化膜」という。なお、「硬化膜」には、硬化性組成物の硬化が完了した硬化膜だけでなく、例えば、硬化性組成物を硬化させる複数の工程のうち、一部の工程のみが終了した硬化膜も含まれる。

[0020] 本明細書における数平均分子量（ $M_n$ ）は、分子量既知の標準ポリスチレン試料を用いて作成した検量線を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィで測定することによって得られるポリスチレン換算分子量である。

[0021] [ガラスシート積層体]

本発明のガラスシート積層体（以下、「積層体」ともいう。）は、厚さが10～500 $\mu\text{m}$ であるガラスシートと、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）を含む硬化性組成物から形成される硬化膜とを有する。

[0022] (ガラスシート)

本発明の積層体に用いるガラスシート（以下、「ガラスシート」ともいう。）は、厚さが10～500 $\mu\text{m}$ である。当該厚さが10 $\mu\text{m}$ 未満では積層体にした場合でも耐衝撃性が不十分となり破損しやすくなる場合があり好ま

しくない。また、当該厚さが $500\mu\text{m}$ を超える場合、積層体の屈曲性が不足する場合があります。当該厚さは、 $20\sim300\mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0023] ガラスシートの厚さは均一であることが好ましい。具体的には厚さの偏差は、 $PV$  ( $P$  e a k t o  $V$  a l l e y) 値で $15\%$ 以下（例えば厚さが $100\mu\text{m}$ に対して、偏差が $15\mu\text{m}$ 以下）が好ましい。厚さが均一であれば外観が良好となり好ましい。

ガラスシートの光線透過率は、波長が $400\sim700\text{nm}$ の範囲において $90\%$ 以上が好ましい。

ガラスシートの誘電率は、 $10\text{kHz}$ において $5\sim7$ が好ましい。

ガラスシートのヤング率は、 $70\sim95\text{GPa}$ が好ましく、 $75\sim90\text{GPa}$ が特に好ましい。

ガラスシートの線膨張係数は、 $0\sim200^\circ\text{C}$ において、 $3\times10^{-6}\sim5\times10^{-6}/^\circ\text{C}$  ( $3\sim5\text{ppm}/^\circ\text{C}$ ) が好ましい。これらの特性を有していれば光電変換素子、表示部材等の保護板、半導体装置の基材等として優れるため好ましい。

[0024] 本発明に用いるガラスシートの表面は平坦であることが好ましい。特に表面の粗度は、 $JIS\ B0601$ で規定される算術平均粗さ ( $R_a$ ) で、 $30\text{nm}$ 以下が好ましく、 $1\text{nm}$ 以下が特に好ましい。平坦であれば光線透過率が高く、また、ガラス表面に透明導電膜等の電極を積層した場合であっても膜抵抗が均一となり欠陥が生じにくく好ましい。

[0025] ガラスシートの材質、組成は特に制限はない。例えばソーダライムガラス、アルカリ－ホウケイ酸ガラス、無アルカリ－ホウケイ酸ガラス、無アルカリ－アルミノシリケートガラス等が挙げられる。なかでも、耐久性が高く、弾性率が高く、線膨張係数が低い点から無アルカリ－ホウケイ酸ガラスまたは無アルカリ－アルミノシリケートガラスが好ましい。なお、無アルカリ－ホウケイ酸ガラスおよび無アルカリ－アルミノシリケートガラスを合わせて「無アルカリガラス」ということがある。無アルカリガラスであると、ガラ

スの上に半導体素子を形成する場合に、アルカリによる素子の不良が発生することがなく好ましい。なお、無アルカリガラスとは、ガラス組成を酸化物で表した場合に、アルカリ金属酸化物の含有割合が1モル%未満である（0モル%であってもよい。）ガラスをいう。

[0026] なお、ガラスシートは強化処理が施されたものであってもよい。強化処理としては化学強化が好ましい。化学強化であれば、薄いガラスシートに対しても有効な強化処理を施すことができる。この場合に薄く、軽量であっても積層体が破損しにくいという効果が得られる。

[0027] （硬化性組成物）

本発明における硬化性組成物は、積層体の硬化膜を形成するものであって、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）を含有する。該硬化性組成物は、2つ以上の架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が140～3,000の化合物（B）；炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が20以下のフルオロアルキル基、または、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基と、架橋性官能基とを有する、数平均分子量が3,000を超え50,000以下の化合物（C）；ラジカル重合開始剤（D）を含んでもよい。

[0028] ＜含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）＞

本発明における含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）（以下、「プレポリマー（A）」ともいう。）は、複数の芳香環が単結合または連結基を介して結合しているポリアリーレン構造を有するとともに、フッ素原子を有し、かつ架橋性官能基を有する。硬化性組成物がプレポリマー（A）を含有することにより、硬化膜に低誘電率を付与できる。

プレポリマー（A）の架橋性官能基は、プレポリマー（A）製造時には実質上反応を起こさず、好ましくは後述のラジカル重合開始剤（D）の存在下で、外部エネルギーを与えることによりラジカル重合反応を生じ、プレポリマー（A）分子間の架橋または鎖延長を引き起こす。また、必要に応じて硬

化性組成物に含まれる化合物（Ｂ）や化合物（Ｃ）に含まれる架橋性官能基とも反応し、これらと一体となって硬化膜を生成すると考えられる。プレポリマー（Ａ）における架橋性官能基としては、ビニル基とエチニル基が特に好ましい。

[0029] ポリアリレン構造における連結基は、例えばエーテル結合（－Ｏ－）、スルフィド結合（－Ｓ－）、カルボニル基（－ＣＯ－）、スルホニル基（－ＳＯ<sub>2</sub>－）等が挙げられる。プレポリマー（Ａ）のうち、特に、フッ素原子を含む芳香環同士、またはフッ素原子を含む芳香環とフッ素原子を含まない芳香環がエーテル結合（－Ｏ－）を含む連結基で結合されている構造を有するものを、含フッ素ポリアリレンエーテルプレポリマーという。本発明におけるプレポリマー（Ａ）は、含フッ素ポリアリレンエーテルプレポリマーを含むことが好ましく、プレポリマー（Ａ）としては、含フッ素ポリアリレンエーテルプレポリマーのみであることが特に好ましい。

該エーテル結合を含む連結基の具体例としては、エーテル性酸素原子のみからなるエーテル結合（－Ｏ－）、炭素鎖中にエーテル性酸素原子を含むアルキレン基等が例示される。

プレポリマー（Ａ）のうちでも、特に、含フッ素ポリアリレンエーテルプレポリマーは、エーテル性酸素原子を有するため、分子構造が柔軟性を有し、硬化膜の可撓性が良好である点で好ましい。

[0030] プレポリマー（Ａ）はフッ素原子を有する。フッ素原子を有すると、硬化膜の誘電率および誘電損失が低くなりやすいため、絶縁膜を形成する材料として好ましい。絶縁膜の誘電率および誘電損失が低いと、信号伝播速度の遅延を抑制でき、電気特性に優れた素子が得られる。

また、フッ素原子を有すると、硬化膜の吸水率が低くなるため、接合電極およびその周辺の配線部分等における接合状態の変化が抑制できる点、または金属の変質（錆等）が抑制できる点に優れる。素子の信頼性向上という点で効果大きい。

[0031] プレポリマー（Ａ）の好適な例としては、含フッ素芳香族化合物とフェノ

ール系化合物と架橋性官能基含有芳香族化合物とを炭酸カリウム等の脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させて得られる含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマーが挙げられる。含フッ素芳香族化合物、フェノール系化合物、架橋性官能基含有芳香族化合物はそれぞれ、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

該反応は公知の方法で実施できる。

[0032] 前記含フッ素芳香族化合物は芳香環の炭素原子に結合したフッ素原子を有する化合物であり、芳香環の炭素原子に結合した水素原子の全てがフッ素原子に置換されていることが好ましい。好ましい具体例としては、ペルフルオロ(1, 3, 5-トリフェニルベンゼン)、ペルフルオロビフェニル等が挙げられる。なお、この含フッ素芳香族化合物は、架橋性官能基を有しない化合物である。

前記フェノール系化合物はフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物であり、フェノール性水酸基を3つ以上有するフェノール系化合物が好ましい。また、フェノール系化合物としてフェノール性水酸基を3つ以上有する化合物と2つ有する化合物を併用することも好ましい。フェノール性水酸基は脱ハロゲン化水素反応しうるブロック化されたフェノール性水酸基であってもよい。好ましい具体例としては、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン等が挙げられる。なお、このフェノール系化合物は、架橋性官能基を有しない化合物である。

前記架橋性官能基含有芳香族化合物は、架橋性官能基以外に脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応しうる反応性基を有する芳香族化合物であり、その反応性基としてはフェノール性水酸基、ブロック化されたフェノール性水酸基(例えば、アセトキシ基)、フッ素原子が結合した芳香環の炭素原子、塩素原子または臭素原子が結合したアルキル基(例えば、クロルメチル基)の炭素原子等が挙げられる。架橋性官能基含有芳香族化合物の好ましい具体例としては、ペンタフルオロスチレン、アセトキシスチレン、クロルメチルスチレン、ペンタフルオロフェニルアセチレン等が挙げられる。

[0033] 脱塩化水素反応は溶剤中で行うことが好ましい。該溶剤としては、例えば N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン性の極性溶剤を含有する溶剤が好ましい。極性溶剤には、生成するプレポリマー (A) の溶解性を低下せず、縮合反応に悪影響を及ぼさない範囲で、トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラヒドロフラン、ベンゾトリフルオライド、キシレンヘキサフルオライド等が含有されてもよい。これらを含有することにより、溶剤の極性（誘電率）が変化し、反応速度を制御できる。溶剤は 1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

[0034] プレポリマー (A) の数平均分子量 ( $M_n$ ) は、1,000~100,000 が好ましく、5,000~50,000 が特に好ましい。数平均分子量 ( $M_n$ ) が上記範囲の下限値以上であると、硬化膜の可撓性が低下しにくく、上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物の精製が容易である。

[0035] <化合物 (B)>

本発明における化合物 (B) は、2 つ以上の架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が 140~3,000 の化合物である。硬化性組成物に化合物 (B) を含有させることで、より硬度の高い硬化膜が製造できる。化合物 (B) は通常常温で液状であり、その場合化合物 (B) が反応性希釈剤として働くことで、硬化前の硬化性組成物の膜のガラス転移温度が下がり、低い温度でもラジカル反応が可能となるため、より低温での硬化が可能になると考えられる。また、液状の化合物 (B) が溶剤として機能し、硬化性組成物を塗工可能にできる。化合物 (B) が低粘度の化合物であるほど、また化合物 (B) の配合量が多いほど、硬化性組成物の粘度は低くできる。

化合物 (B) の数平均分子量 ( $M_n$ ) は、200~3,000 が好ましく、220~2,500 がより好ましく、240~2,000 が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、加熱によって揮発がしにくい。上記範囲の上限値以下であると、化合物 (B) の粘度が低く抑えられ、プレポリマー

(A) と混合したときに均一な硬化性組成物が得られやすい。

化合物 (B) は架橋性官能基を 2 個以上有するため、分子間を架橋させることができる。化合物 (B) は架橋性官能基を 2 ～ 20 個有することが好ましく、2 ～ 8 個有することが特に好ましい。

[0036] 化合物 (B) の架橋性官能基は、フッ素原子を含有せず、上記プレポリマー (A) の架橋性官能基がラジカル重合反応を生じる際に、同時に反応を生じる基が好ましい。

化合物 (B) の架橋性官能基は、少なくとも化合物 (B) と反応して架橋または鎖延長を引き起こす。また、プレポリマー (A) や必要に応じて硬化性組成物に含まれる化合物 (C) の架橋性官能基と反応し、これらと一体となって硬化膜を生成すると考えられる。

化合物 (B) の架橋性官能基としては、(メタ) アクリロイル (オキシ) 基、ビニル (オキシ) 基およびアリル (オキシ) 基が好ましく、(メタ) アクリロイル (オキシ) 基がより好ましい。(メタ) アクリロイル (オキシ) 基としては、(メタ) アクリロイルオキシ基がより好ましく、アクリロイルオキシ基が特に好ましい。

化合物 (B) としては多価アルコールのポリ (メタ) アクリレートが好ましい。多価アルコールとしては、アルカンポリオール、アルカンポリオールの多量体、ポリオキシアルキレンポリオール等のポリエーテルポリオール、二価アルコールと二塩基酸の縮合物であるポリエステルジオールや多価アルコールに環状エステルを開環付加して得られるポリエステルポリオール等のポリエステルポリオールが挙げられる。

[0037] 化合物 (B) の具体例としては、ジペンタエリスリトールトリアクリレートトリウンデシレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートモノウンデシレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変成エトキシ化イソシアヌル酸のトリアクリレート、9, 9-ビス [4-(2-アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート

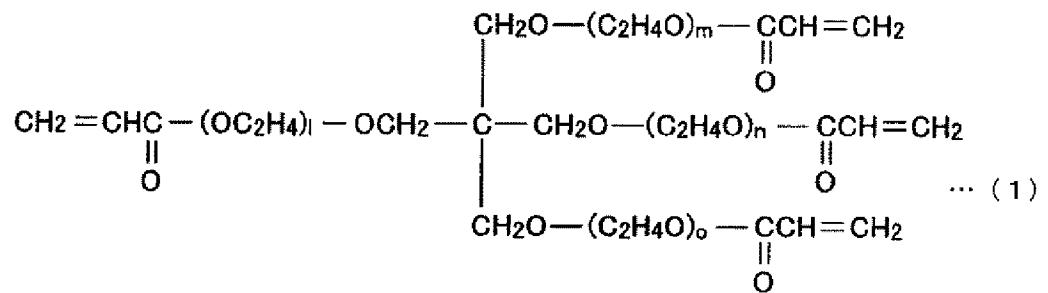
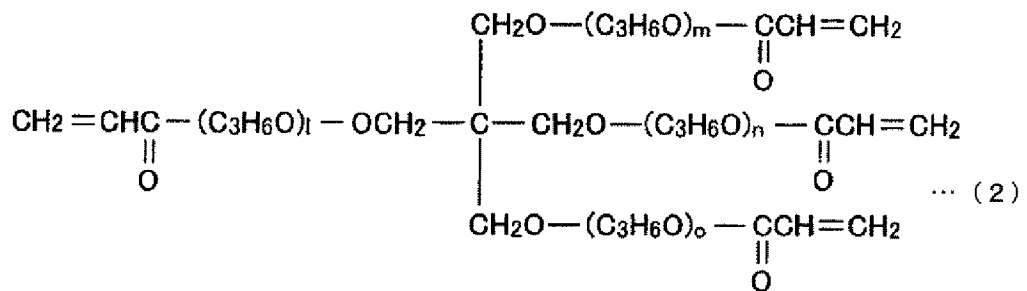
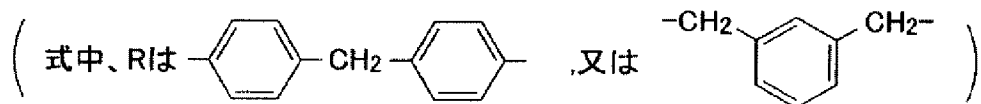
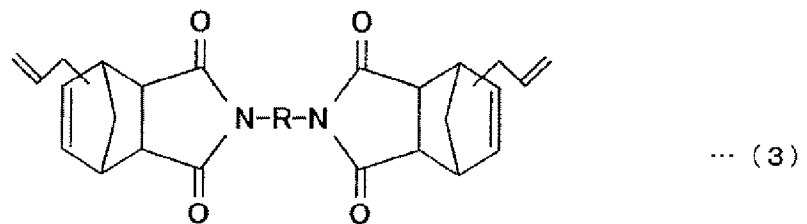
、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、1，10-デカンジオールジアクリレート、1，6-ヘキサジオールジアクリレート、1，6-ヘキサジオールジメタクリレート、1，4-ブタンジオールジメタクリレート、1，3-ブタンジオールジメタクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、1，9-ノナンジオールジアクリレート、1，9-ノナンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメタアリルイソシアヌレート、1，4-ブタンジオールジビニルエーテル、1，9-ノナンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジメタノ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、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、アクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル、メタクリル酸2-（2-ビニロキシエトキシ）エチル、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、下式（1）で表されるエトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、下式（2）で表されるプロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールメタクリレート、下式（3）で表される化合物等が挙げられる。

また、ポリエステルアクリレート（二価アルコールと二塩基酸との縮合物の両末端をアクリル酸で修飾した化合物：東亜合成社製、商品名アロニック

ス（M-6100、M-6200、M-6250、M-6500）；多価アルコールと多塩基酸との縮合物の水酸基末端をアクリル酸で修飾した化合物：東亜合成社製、商品名アロニックス（M-7100、M-7300K、M-8030、M-8060、M-8100、M-8530、M-8560、M-9050））も利用できる。これらは市販品から入手できる。化合物（B）は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0038]

[化1]

(式中、 $l + m + n + o$ は、4~35)(式中、 $l + m + n + o$ は、約4)

[0039] 化合物 (B) としては、入手容易性と反応性の点から、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、 $\epsilon$ -カプロラクトン変成エトキシ化イソシアヌル酸のトリアクリレート (新中村化学工業社製の「 $\epsilon$ -カプロラクトン変性

トリスー（２－アクリロキシエチル）イソシアヌレート」等）、１，１０－デカンジオールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジアクリレート、１，９－ノナンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレートおよびトリシクロデカンジメタノールジアクリレートが好ましい。

[0040] 硬化性組成物に化合物（Ｂ）を含有させる場合、その含有量は、プレポリマー（Ａ）と化合物（Ｂ）との合計量（１００質量部）に対して、１０～８０質量部が好ましく、１５～７０質量部がより好ましく、２０～６０質量部が特に好ましい。化合物（Ｂ）の含有量が上記範囲の下限值以上であると、低温でも十分に硬化でき、硬化膜が耐溶剤性に優れる。化合物（Ｂ）の含有量が上記範囲の上限値以下であると、硬化膜の誘電率が十分に低くなる。

[0041] ＜化合物（Ｃ）＞

本発明における化合物（Ｃ）は、下記の化合物（Ｃ－１）または化合物（Ｃ－２）のいずれかである。化合物（Ｃ－１）または化合物（Ｃ－２）は１種以上を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

化合物（Ｃ－１）：炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が２０以下のフルオロアルキル基（以下、「Ｃｆ基」ともいう。）と、架橋性官能基とを有する、数平均分子量が３，０００を超え５０，０００以下の化合物。なお、Ｃｆ基の炭素数は、フッ素原子またはトリフルオロメチル基が結合している炭素原子を全て含み、炭素原子数の合計数が最も小さくなるように決めるものとする。

化合物（Ｃ－２）：炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が６～２４のアルキル基（以下、「Ｒ<sub>n</sub>基」ともいう。）と、架橋性官能基とを有する、数平均分子量が３，０００を超え５０，０００以下の化合物。

[0042] 化合物（Ｃ－１）には、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、Ｃｆ基を有する分解生成基が脱離する化合物と、紫外線の照射により分子内で分解

が生じない化合物や分解が生じてもC f 基を有する分解生成基が脱離しない化合物とがある。後述するように、化合物(C-1)のうち、単量体(4a)、単量体(4b)および単量体(4c)のいずれかに基づく単位を単位(c1f)として有する化合物は、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、C f 基を有する分解生成基が脱離する化合物である。化合物(C-1)のうち、単量体(4d)に基づく単位を単位(c1f)として有する化合物は、紫外線の照射により分子内で分解が生じない。

[0043] 化合物(C)は架橋性官能基を有するため、該化合物(C)を硬化性組成物に含有させると、プレポリマー(A)の架橋性官能基や、硬化性組成物に必要なに応じて含まれる化合物(B)の架橋性官能基と反応し、これらと一体となって硬化膜を形成する。化合物(C)は上記範囲の分子量であり、かつ、上述のC f 基またはR n 基を有することから、ガラスシート上の硬化性組成物の膜において、化合物(C)がガラスシートと反対側の表面に移動する。硬化膜の形成時に、化合物(C)は該表面近くで硬化し、硬化膜の表面を改質できる。

具体的には、硬化性組成物に化合物(C-1)を含有させることにより、硬化膜の表面に撥液性を付与できる。硬化性組成物に化合物(C-2)を含有させることにより、硬化膜の表面に撥水性を付与しつつ、該表面を親油性にできる。また、化合物(C-1)のうち、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、C f 基を有する分解生成基が脱離する化合物を硬化性組成物に含有させることによって、硬化膜の表面に撥液性領域と親液性領域のパターンを形成することが可能となる。すなわち、紫外線の照射によってC f 基を有する分解生成基が脱離した表面領域は、C f 基を有する表面領域に比較して相対的に撥液性が低下し、親液性領域となる。

[0044] 化合物(C)における架橋性官能基としては、他の化合物の架橋性官能基との反応性が高い点で、(メタ)アクリロイル(オキシ)基が特に好ましい。

[0045] 化合物(C)の数平均分子量(Mn)は、3,000を超え50,000

以下であり、3, 500～45, 000が好ましく、4, 000～40, 000が特に好ましい。数平均分子量 ( $M_n$ ) が上記範囲の下限值以上であると、硬化膜の形成時において、化合物 (C) が硬化性組成物の膜の表面に充分に移行し、硬化膜の表面を効果的に改質できる。上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物中の溶解性が良好で、欠陥のない硬化性組成物の膜を形成できる。

[0046] 硬化性組成物に化合物 (C) を含有させる場合、その含有量は、プレポリマー (A) と化合物 (B) との合計 (100質量部) に対して、0.1～20質量部が好ましく、0.2～15質量部が特に好ましい。化合物 (C) の含有量が上記範囲の下限值以上であると、硬化膜の表面を充分に改質できる。上記範囲の上限値以下であると、均質な硬化膜が得られる。

次に、化合物 (C-1) および化合物 (C-2) のそれぞれについて説明する。

[0047] (I) 化合物 (C-1)

化合物 (C-1) の有する C f 基は直鎖状でもよく、分岐状でもよい。

C f 基は、硬化膜の表面の撥液性がより良好となる点から、フッ素原子と水素原子の合計数に対してフッ素原子の数が80%以上であることが好ましく、100%であることが特に好ましい。

[0048] フルオロアルキル基の具体例としては、 $CF_3$ 、 $CF_2CF_3$ 、 $CF(CF_3)_2$ 、 $CH(CF_3)_2$ 、 $CF_2CHF_2$ 、 $(CF_2)_2CF_3$ 、 $(CF_2)_3CF_3$ 、 $(CF_2)_4CF_3$ 、 $(CF_2)_5CF_3$ 、 $(CF_2)_6CF_3$ 、 $(CF_2)_7CF_3$ 、 $(CF_2)_8CF_3$ 、 $(CF_2)_9CF_3$ 、 $(CF_2)_{11}CF_3$ 、 $(CF_2)_{15}CF_3$  が挙げられる。

また、エーテル性酸素原子を有するフルオロアルキル基の具体例としては、 $CF(CF_3)O(CF_2)_5CF_3$ 、 $CF_2O(CF_2CF_2O)_pCF_3$  ( $p$  は1～8の整数。)、 $CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_qC_6F_{13}$  ( $q$  は1～4の整数。)、 $CF(CF_3)O(CF_2CF(CF_3)O)_rC_3F_7$  ( $r$  は0～5の整数。) が挙げられる。

[0049] C f 基は、硬化膜表面の撥液性がより優れる点で、ペルフルオロアルキル基であることが好ましい。C f 基の炭素数は2～20が好ましく、2～15がより好ましく、4～8が特に好ましい。これによって、撥液性に優れるとともに、後述するC f 基を有する単量体と、共重合させる他の単量体との相溶性が良好となる。また、C f 基の炭素数は、環境負荷が低くなる点からは、6以下が好ましく、2～6がより好ましく、4～6が特に好ましい。

[0050] 化合物(C-1)は、C f 基を有する単位(c1f)と、架橋性官能基を有する単位(c2)とを有する共重合体であることが好ましい。単位(c1f)は、架橋性官能基を有さず、単位(c2)はC f 基を有さない。該共重合体は、任意の単位(c3)を有していてもよい。

[0051] 「単位(c1f)」

単位(c1f)は、C f 基と重合性基(架橋性官能基と同種の基)とを有する単量体(c1fm)を重合させることにより形成されることが好ましい。または、反応性官能基を有する重合体に、C f 基を有する化合物を反応させる各種変性方法によって、C f 基を有する単位(c1f)とすることもできる。

単量体(c1fm)の重合により単位(c1f)を形成する場合、単量体(c1fm)の重合性基は重合により失われるため、単位(c1f)は架橋性官能基を有しない。

[0052] 単量体(c1fm)は、例えばC f 基を有するモノオール、C f 基を有するモノエポキシド、C f 基を有するモノカルボン酸およびC f 基を有するモノスルホン酸等の誘導体(重合性基を有する誘導体)等が挙げられ、C f 基を有するモノオールの誘導体が好ましい。

C f 基を有するモノオールとしては、 $\text{HO}-\text{R}^1-\text{C f}$ で表されるモノオールが好ましい。R<sup>1</sup>は単結合または2価の有機基であり、アルキレン基が好ましい。しかし、2価の有機基としてはアルキレン基に限られず、 $-\text{R}^2-\text{NR}^3-\text{CO}-$ や $-\text{R}^2-\text{NR}^3-\text{SO}_2-$ であってもよい。R<sup>2</sup>はアルキレン基、R<sup>3</sup>は水素原子またはアルキル基を表す。また、フルオロアルキル基の炭素原子

に直接水酸基が結合したモノオール（例えば、 $\text{HO}-\text{CH}(\text{CF}_3)_2$ ）が存在する場合は、 $\text{R}^1$ は単結合であってもよい。

[0053]  $\text{R}^1$ がアルキレン基の場合、その炭素数は1～10が好ましく、2～6がより好ましく、2～4が特に好ましい。 $\text{R}^2$ の炭素数も同様の炭素数であることが好ましく、 $\text{R}^3$ は水素原子または炭素数4以下のアルキル基であることが好ましい。

[0054]  $\text{R}^1$ が、炭素数1～10のアルキレン基の場合、 $\text{R}^1$ の具体例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 等が挙げられる。 $\text{R}^1$ としては直鎖状のアルキレン基が好ましく、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ が特に好ましい。

重合性基は、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基または（メタ）アクリロイル（オキシ）基であることが好ましく、ビニル基または（メタ）アクリロイルルオキシ基であることがより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基であることが特に好ましい。

[0055] 単量体（c1fm）は、下式（4）で表される化合物（以下、「単量体（4）」という場合がある。）が挙げられる。単量体（4）としては、例えばCf基を有するモノオールの残基等と上述の重合性基とを有する化合物が好ましい。



V：重合性基。

Q：単結合または2価の有機基。

Cf：Cf基。

$\text{R}^1$ ：単結合または2価の有機基。

単量体（4）において、 $\text{R}^1$ は例えば上述のモノオールの残基等であり、上述のとおり単結合またはアルキレン基であることが好ましく、好ましいアル

キレン基は、上述のとおりである。

[0056] 単量体（４）において、Vで表される重合性基の好ましい範囲は、上述した重合性基と同様である。

[0057] Qが単結合である場合、Vは結合手末端に酸素原子を有する重合性基であり、その酸素原子はエーテル結合の酸素原子やエステル結合のアルコール残基側の酸素原子等であり、C f 基を有するモノオールに由来する酸素原子であることが好ましい。Qが単結合である場合、Vは（メタ）アクリロイルオキシ基であることが特に好ましい。

[0058] Qが２価の有機基である場合、QはR<sup>1</sup>側の結合末端に酸素原子を有する２価の有機基であり、その酸素原子はエーテル結合の酸素原子やエステル結合のアルコール残基側の酸素原子等であり、C f 基を有するモノオールに由来する酸素原子であることが好ましい。なお、Qが２価の有機基である場合、その炭素数は２５以下が好ましく、下記芳香環を１個有する場合は１２以下、２個有する場合１８以下、芳香環を有しない場合は６以下が好ましい。

[0059] Qが２価の有機基の場合、Qは芳香環を含むことが好ましい。その場合、R<sup>1</sup>側は芳香環に結合した－CH<sub>2</sub>O－または－COO－であることが好ましい。V側は、芳香環の結合手または芳香環に結合したアルキレン基が好ましく、そのアルキレン基の炭素数が４以下が好ましく、１または２が特に好ましい。Vは、芳香環に直接結合した、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基または（メタ）アクリロイルオキシ基であるか、または上述のアルキレン基を介して芳香環に結合した（メタ）アクリロイルオキシ基であることが好ましい。特に、Vは、芳香環に直接結合したビニル基または（メタ）アクリロイルオキシ基であるか、メチレン基またはジメチレン基を介して芳香環に結合した（メタ）アクリロイルオキシ基であることが好ましい。

[0060] Qが芳香環を含む場合、芳香環は単核芳香環であっても縮合芳香環であっても連結多環芳香環であってもよい。芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、ベンゾフラン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾオキサゾール環、アントラセン環等が挙げられ、コストの点からベンゼン環が好ましい。なお

、芳香環上の水素原子の1個以上が、炭素数1～15のアルキル基またはハロゲン原子で置換されてもよい。置換基としてのアルキル基の炭素数は4以下が好ましく、ハロゲン原子としては、フッ素原子または塩素原子が好ましい。

[0061] Q中の芳香環は2価（すなわち、2つの結合手を有する）であることが好ましく、複数の芳香環を有する場合もそれぞれ2価の芳香環であることが好ましい。Q中の芳香環はフェニレン基またはフェニレン基が2個または3個連結したポリフェニレン基であることが好ましい。ポリフェニレン基の場合、複数のフェニレン基は直接結合していてもよく、連結基を介して結合していてもよい。連結基としては、炭素数1～4のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 等が好ましく、特に $-OCH_2-$ が好ましい。芳香環がポリフェニレン基の場合、VとR<sup>1</sup>は異なる芳香環に結合していることが好ましい。

[0062] Qが芳香環を含まない2価の有機基の場合、Qは $-R^4-O-$ または $-R^4-COO-$ であることが好ましい（R<sup>4</sup>は炭素数10以下の、アルキレン基またはシクロアルキレン基を表す。）が好ましい。

[0063] 単量体（4）の具体例としては、含有するQの種類により、以下に説明する単量体（4a）、単量体（4b）、単量体（4c）、単量体（4d）が挙げられる。

単量体（4a）、単量体（4b）および単量体（4c）は、Qが芳香環を含み、かつ、重合性基とCf基とが、 $-CH_2O-$ または $-COO-$ を有する連結基を介して結合している単量体である。単量体（4d）は、単量体（4a）、単量体（4b）および単量体（4c）には該当しない単量体である。

単量体（4a）、単量体（4b）、単量体（4c）に基づく単位を有する化合物（C-1）を含む硬化性組成物から形成された硬化膜に、紫外線を照射することにより、硬化膜の表面からCf基が脱離する。その結果、硬化膜の表面は撥液性が低下し、相対的に親液性となる。この特性を利用し、パターンを有するフォトリソマスクを介して紫外線を照射することにより、紫外線の

照射により撥液性が低下して親液化した親液性領域と、紫外線が照射されず撥液性を維持している撥液性領域とのパターンを硬化膜の表面に形成できる。このように形成された親液性領域には、後述のように、例えば電極形成用の導電インク等を選択的に付着させることができる。

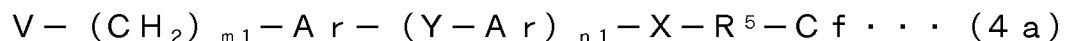
また、紫外線は硬化性組成物の膜に照射してもよく、その場合、紫外線照射後に硬化性組成物の膜を硬化させればよい。

[0064] 硬化膜の表面に紫外線を照射する場合には、該硬化膜は、熱硬化により硬化した硬化膜であることが好ましい。したがって、単量体 (4 a)、単量体 (4 b)、単量体 (4 c) に基づく単位を有する化合物 (C-1) は、熱硬化させる硬化性組成物に配合して使用することが好ましい。

次に、各単量体について、説明する。

[0065] (1) 単量体 (4 a)

単量体 (4 a) は、下式 (4 a) で表され、Q が  $-(CH_2)_{m1}-Ar-(Y-Ar)_{n1}-X-$  である化合物である。Q の炭素数は 25 以下が好ましく、芳香環を 1 個有する場合は 12 以下、2 個有する場合は 18 以下が好ましい。



V: 重合性基。

Ar: 炭素数 1~15 のアルキル基またはハロゲン原子を有していてもよい芳香環。

X:  $-CH_2O-$  または  $-COO-$ 。

Y: 単結合、 $-OCH_2-$ 、 $-CH_2O-$ 、炭素数 1~4 のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$  または  $-S-$ 。

$R^5$ : 単結合または炭素数 1~10 のアルキレン基。

Cf: Cf 基。

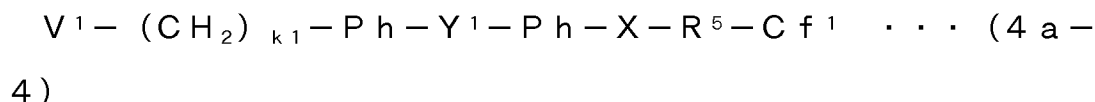
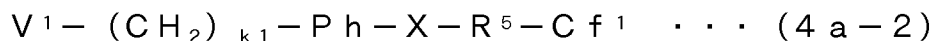
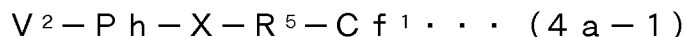
$m1$ : 0~4 の整数。

$n1$ : 0 または 1。

[0066] Ar としては、炭素数 1~4 のアルキル基またはハロゲン原子を有してい

てもよい、フェニレン基が好ましく、置換基のないフェニレン基が特に好ましい。Yは $-\text{OCH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{O}-$ であることが好ましい。

[0067] 単量体(4a)としては、式(4a-1)、式(4a-2)、式(4a-3)または式(4a-4)で表される化合物が好ましい。



Cf<sup>1</sup>: 炭素数2~15のペルフルオロアルキル基。

V<sup>1</sup>: (メタ)アクリロイルオキシ基。

V<sup>2</sup>: ビニル基または(メタ)アクリロイルオキシ基。

R<sup>5</sup>: 単結合または炭素数1~10のアルキレン基。

Ph: フェニレン基。

X:  $-\text{CH}_2\text{O}-$ または $-\text{COO}-$ 。

Y<sup>1</sup>:  $-\text{OCH}_2-$ または $-\text{CH}_2\text{O}-$

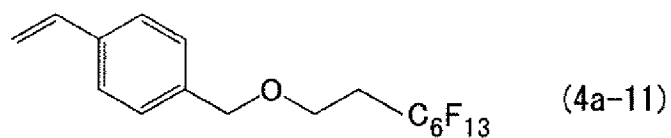
k<sub>1</sub>: 1または2。

[0068] 単量体(4a)に基づく単位を有する化合物(C-1)においては、化合物(C-1)の側鎖にCf基が存在し、該Cf基がXを有する連結基で主鎖に結合している。このような化合物(C-1)は、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、Cf基を有する分解生成基が脱離しやすい。XとともにさらにY<sup>1</sup>を有している場合も、連結基は紫外線の照射により分解反応を起こしやすく、その結果、化合物(C-1)の主鎖からCf基を含む分解生成基がより脱離しやすくなる。

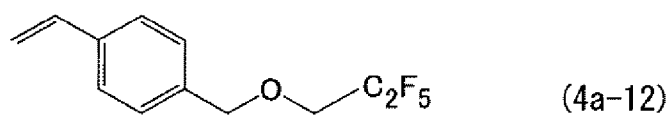
[0069] 式(4a-1)で表される化合物としては、下式(4a-11)で表される化合物、下式(4a-12)で表される化合物および下式(4a-13)で表される化合物等が挙げられる。

[0070]

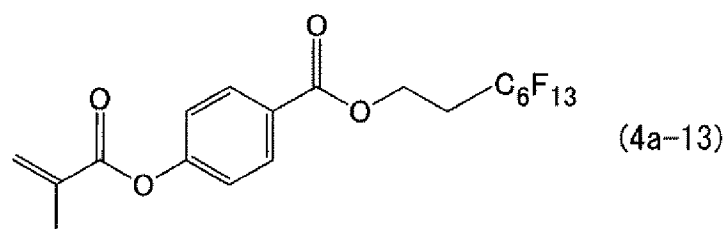
[化2]



[0071] [化3]

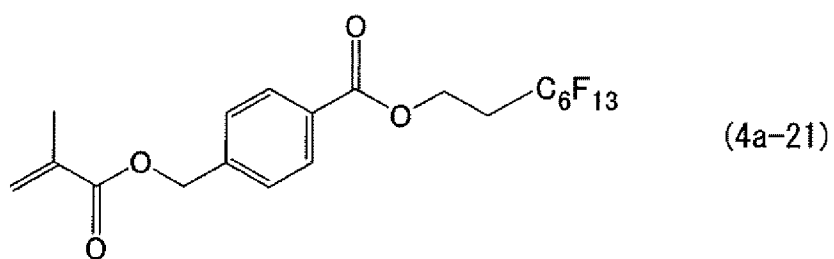


[0072] [化4]



[0073] 式(4a-2)で表される化合物としては、下式(4a-21)で表される化合物等が挙げられる。

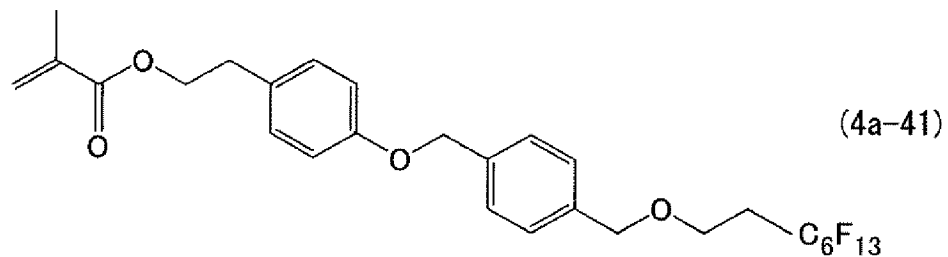
[0074] [化5]



[0075] 式(4a-4)で表される化合物としては、下式(4a-41)で表される化合物等が挙げられる。

[0076]

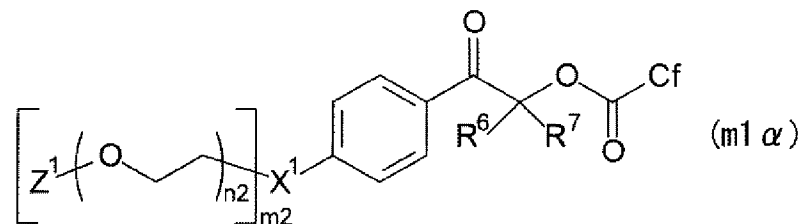
[化6]



[0077] (2) 単量体 (4 b)

単量体 (4 b) は、下式 (m1 α) で表される化合物である。

[0078] [化7]



[0079] C f : C f 基。

R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>：それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基。

X<sup>1</sup>：酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはNH。

n<sub>2</sub>：0～4の整数。

m<sub>2</sub>：X<sup>1</sup>が酸素原子、硫黄原子またはNHである場合には1であり、X<sup>1</sup>が窒素原子である場合には2。

Z<sup>1</sup>：R<sup>9</sup>R<sup>10</sup>C=CR<sup>8</sup>-CO-。

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>：それぞれ独立に水素原子またはメチル基。

[0080] R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>は、紫外線の照射によってC f 基を含む分解生成基が脱離しやすい点から、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>の少なくとも一方が水素原子以外であることが好ましく、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>の両方が水素原子以外であることがより好ましく、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>の両方がメチル基であることが特に好ましい。

[0081] X<sup>1</sup>は、重合により化合物 (C-1) を製造しやすい (化合物 (C-1) が

ゲル化しにくい) 点から、酸素原子、硫黄原子、NHが好ましく、原料を入手しやすい点から、酸素原子が特に好ましい。

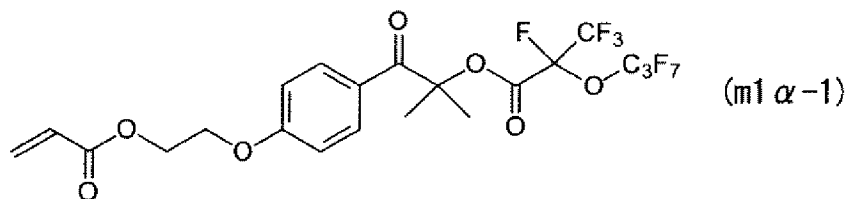
m 2 は、重合により化合物 (C-1) を製造しやすい (化合物 (C-1) がゲル化しにくい) 点から、1 が好ましい。

n 2 は、原料の入手性と合成の簡便さの点から、0~2の整数が好ましく、0~1の整数が特に好ましい。

R<sup>8</sup>、R<sup>9</sup>およびR<sup>10</sup>は、反応性が高い点から、水素原子が好ましい。すなわち、Z<sup>1</sup>としてはアクリロイル基が好ましい。

[0082] 単量体 (4 b) としては、下式 (m 1 α-1) で表される化合物が挙げられる。

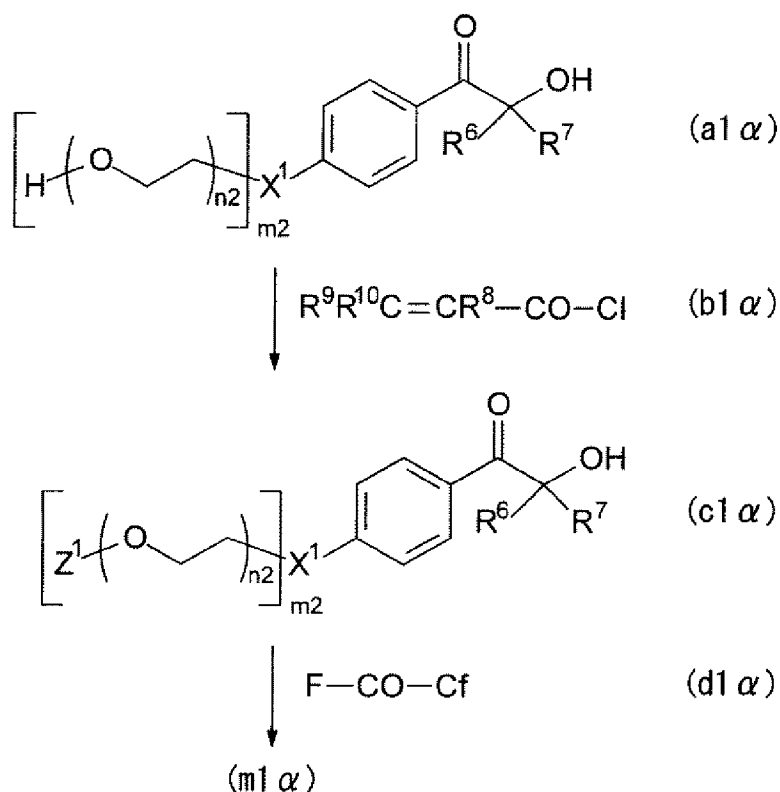
[0083] [化8]



[0084] 化合物 (m 1 α) の製造方法としては、下式で表される反応を行う方法が挙げられる。化合物 (a 1 α) の左側のHO-を、3級アミンの存在下に化合物 (b 1 α) を用いて選択的にエステル化して化合物 (c 1 α) を得た後、化合物 (c 1 α) の右側の-OHを、化合物 (d 1 α) を用いてエステル化して化合物 (m 1 α) を得る。

[0085]

[化9]



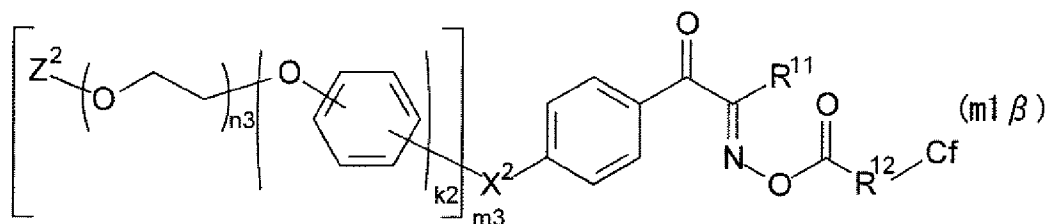
[0086] 化合物 (a1 α) は、R<sup>6</sup>およびR<sup>7</sup>がメチル基、X<sup>1</sup>が酸素原子、n2が1である化合物の場合、特開昭62-81345号公報に記載された「4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル2-ヒドロキシ-2-プロピルケトン」の製造方法によって製造できる。市販品としては、IRGACURE 2959 (製品名、チバスペシャルティケミカルズ社製) 等が挙げられる。

[0087] 単量体 (4 b) は、特開昭62-81345号公報に記載された「共重合性光開始剤」におけるR<sup>3</sup>をCf基に置き換えた化合物 (m1 α) であるため、該公報に記載された「共重合性光開始剤」同様、光触媒等が存在しなくても、波長350~370nmの紫外線の照射によって分子内において分解が起こり、Cf基を含む分解生成基が脱離できる。すなわち、単量体 (4 b) は、紫外線の照射によって側鎖に存在するCf基が脱離しやすい。

[0088] (3) 単量体 (4 c)

単量体 (4 c) は、下式 (m1 β) で表される化合物である。

[0089] [化10]

[0090]  $R^{11}$ : 水素原子、炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基。 $R^{12}$ : 単結合またはフッ素原子を有さない2価の有機基。 $X^2$ : 酸素原子、硫黄原子、窒素原子またはNH。 $m_3$ :  $X^2$ が酸素原子、硫黄原子またはNHである場合には1であり、 $X^2$ が窒素原子である場合には2。 $n_3$ : 0～4の整数。 $k_2$ : 0または1。 $Z^2$ :  $R^{14}R^{15}C=CR^{13}-CO-$ 。 $R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ : それぞれ独立に水素原子またはメチル基。[0091] 化合物 ( $m_1\beta$ ) には、オキシムの二重結合によるシス・トランス異性体が存在する。本発明における化合物 ( $m_1\beta$ ) は、上記式に示すものに限定はされず、シス体のみであってもよく、トランス体のみであってもよく、両方の混合物であってもよい。[0092]  $R^{11}$ は、化合物 ( $m_1\beta$ ) の溶解性が良好な点から、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。

$R^{12}$ は、単結合またはフッ素原子を有さない2価の有機基であり、2価の有機基としては、 $-C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4O(CH_2)_{w_1}-$ （ただし、 $w_1$ は0～10の整数である。）、 $-C_6H_4COO(CH_2)_{w_2}-$ （ただし、 $w_2$ は0～10の整数である。）、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_{w_3}COO(CH_2)_{w_4}-$ （ただし、 $w_3$ は1～10の整数であり、 $w_4$ は0～10の整数である。）、 $-CH_2O(CH_2)_{w_5}-$ （ただし、 $w_5$ は0～10の整数である。）、 $-CH(CH_3)O(CH_2)_{w_6}-$ （ただし、 $w_6$ は0～10の整数である。）が挙げられる。波長300nm以上の紫外線を吸収しやすい点からは、-

$C_6H_4-$ 、 $-C_6H_4O(CH_2)_{w1}-$ 、 $-C_6H_4COO(CH_2)_{w2}-$ が好ましい。また、 $Cf$ 基を含む分解生成基が除去しやすい点からは、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_{w3}COO(CH_2)_{w4}-$ 、 $-CH_2O(CH_2)_{w5}-$ 、 $-CH(CH_3)O(CH_2)_{w6}-$ が好ましい。なお、 $w1$ は0～4の整数が好ましく、製造しやすい点から0～2の整数が特に好ましい。 $w2$ は、0～4の整数が好ましく、製造しやすい点から0～2の整数が特に好ましい。 $w3$ は、0～6の整数が好ましく、製造しやすい点から1～3の整数が特に好ましい。 $w4$ は、0～4の整数が好ましく、製造しやすい点から0～2の整数が特に好ましい。 $w5$ は、0～4の整数が好ましく、製造しやすい点から0～2の整数が特に好ましい。 $w6$ は、0～4の整数が好ましく、製造しやすい点から0～2の整数が特に好ましい。

[0093]  $X^2$ は、重合により化合物(C-1)を製造しやすい(化合物(C-1)がゲル化しにくい)点から、酸素原子、硫黄原子、 $NH$ が好ましく、原料を入手しやすい点から、酸素原子、硫黄原子がより好ましく、重合により化合物(C-1)を製造しやすい点から、硫黄原子が特に好ましい。

$m3$ は、重合により化合物(C-1)を製造しやすい(化合物(C-1)がゲル化しにくい)点から、1が好ましい。

[0094]  $n3$ は、原料の入手性と合成の簡便さの点から、0～2の整数が好ましく、0または1が特に好ましい。

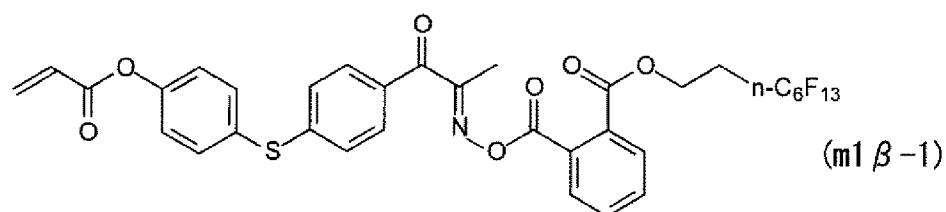
$k2$ は、原料の入手性と合成の簡便さの点から、1が特に好ましい。

$-O-Ph-X^2-$ (ただし、 $Ph$ はフェニレン基である。)における $X^2$ と $O$ との位置関係は、原料の入手容易性の点から、パラ位置関係が好ましい。

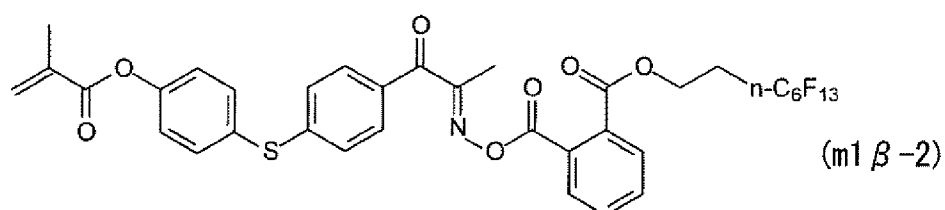
$R^{13}$ 、 $R^{14}$ および $R^{15}$ は、反応性が高い点から、 $R^{13}$ が水素原子またはメチル基で、 $R^{14}$ および $R^{15}$ が水素原子であることが好ましい。すなわち、 $Z^2$ としてはアクリロイル基またはメタクリロイル基が好ましい。

[0095] 単量体(4c)としては、下式( $m1\beta-1$ )～下式( $m1\beta-3$ )で表される化合物が挙げられる。

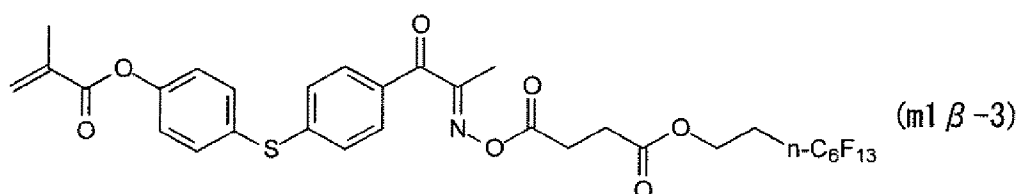
[0096] [化11]



[0097] [化12]



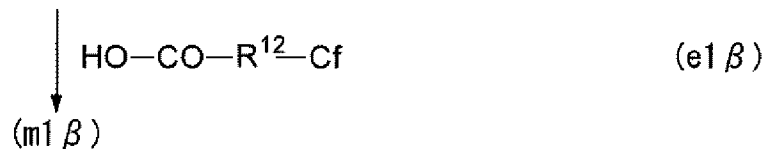
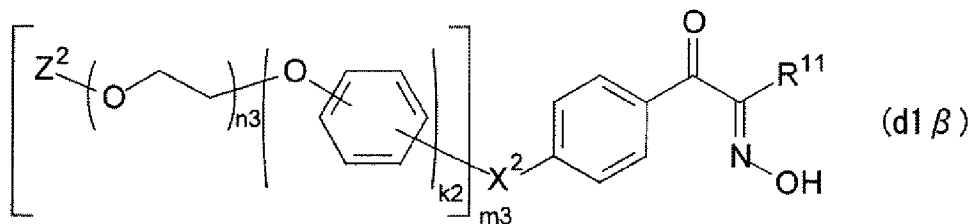
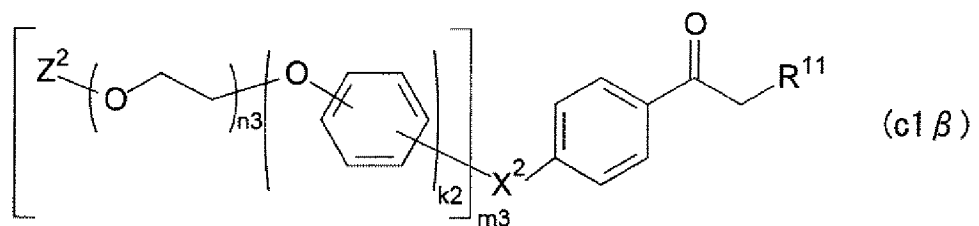
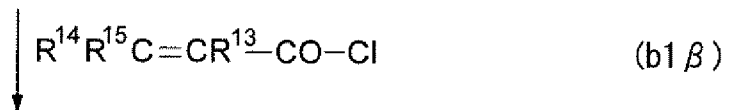
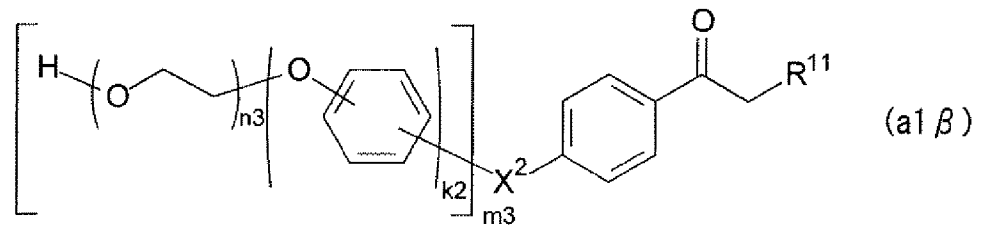
[0098] [化13]



[0099] 化合物 (m 1 β) の製造方法としては、下式で表される反応を行う方法が挙げられる。化合物 (a 1 β) のH O-を、3級アミンの存在下に化合物 (b 1 β) を用いてエステル化し、化合物 (c 1 β) を得る。次いで、亜硝酸エステルを用いてオキシム化し、化合物 (d 1 β) を得る。次いで、化合物 (d 1 β) の-O Hを、カルボジイミドの存在下に化合物 (e 1 β) を用いてエステル化し、化合物 (m 1 β) を得る。

[0100]

[化14]



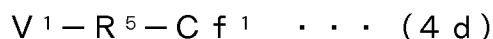
[0101] 化合物 (a1  $\beta$ ) は、公知の製造方法によって製造できる。たとえば、 $\text{X}^2$  が硫黄原子、 $n3$  が0、 $k2$  が1の場合、 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SH}$  と  $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}^{11}$  とを反応させることによって製造できる。

[0102] 単量体 (4c) は、特開2000-080068号公報に記載された「新規O-オキシム光開始剤」における式 (I) の $\text{R}^1$ を $\text{R}^{12}-\text{Cf}$ 基に置き換え、 $\text{R}^5$ を $[\text{Z}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{n3}-(\text{OC}_6\text{H}_4)_{k2}-]_{m3}\text{X}^2$ -基に置き

換えた化合物 (m 1 β) であるため、該公報に記載された「新規 O-オキシム光開始剤」同様、光触媒等が存在しなくても、波長 350~370 nm の紫外線の照射によって分子内において分解が起こり、C f 基を含む分解生成基が脱離できる。すなわち、単量体 (4 c) は、紫外線の照射によって側鎖に存在する C f 基が脱離しやすい。

[0103] (4) 単量体 (4 d)

単量体 (4 d) としては、下式 (4 d) で表される化合物が好ましい。



C f<sup>1</sup>: 炭素数 2~15 のペルフルオロアルキル基

V<sup>1</sup>: (メタ) アクリロイルオキシ基

R<sup>5</sup>: 単結合または炭素数 1~10 のアルキレン基

[0104] 式 (4 d) で表される化合物としては、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>11</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O(CF<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CF<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CCH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)

$\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_3$  ( $p$ は1～8)、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_3$  ( $p$ は1～8)、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q\text{C}_6\text{F}_{13}$  ( $q$ は1～4)、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q\text{C}_6\text{F}_{13}$  ( $q$ は1～4)、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_r\text{C}_3\text{F}_7$  ( $r$ は1～5の整数。)、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_r\text{C}_3\text{F}_7$  ( $r$ は1～5の整数。)が挙げられる。

これらのうち、入手容易の点から、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ および $\text{CH}_2=\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ が好ましい。

[0105] なお、単量体(4d)としては、Cf基を有するモノエポキシドと(メタ)アクリル酸との反応生成物、Cf基を有するモノカルボン酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物、Cf基を有するモノスルホン酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物等であってもよい。例えば、ペルフルオロアルキル基とグリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との反応により、ペルフルオロアルキル基が結合したヒドロキシアルキル基と(メタ)アクリロイルオキシ基が結合した化合物が得られる。

[0106] 化合物(C-1)における単位(c1f)の割合は、10～90質量%が好ましく、15～90質量%がより好ましく、20～90質量%が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、硬化膜の表面が撥水性に優れ、上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物が溶剤に溶けやすい。

なお、化合物(C)の合成に使用される化合物(100質量%)のうちの、単位(c1f)を与える単量体(c1fm)の割合(仕込み比)も、上記

割合と同様である。

[0107] 「単位 (c 2) および単位 (c 3)」

単位 (c 2) は架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない。単位 (c 2) における架橋性官能基の数は1個が好ましい。単位 (c 2) における架橋性官能基としては、特に (メタ) アクリロイル (オキシ) 基が好ましい。硬化性組成物に必要なに応じて含まれる、化合物 (B) の架橋性官能基と、化合物 (C-1) の架橋性官能基とは、互いに同じであってもよく異なってもよい。

単位 (c 2) は、通常、重合性基を有する単量体の重合と、これにより得られた重合体への架橋性官能基の導入により製造される。単量体が有していた重合性基は重合により失われるため、単位 (c 2) の架橋性官能基は、重合体の形成後に導入される。

[0108] 該方法は公知の方法を適宜用いることができる。具体的には、反応性官能基と重合性基とを有する単量体 (以下、「単量体 (c 4 m)」ともいう。) を共重合させて反応性官能基を有する共重合体を製造し、得られた共重合体の反応性官能基と反応して結合する第2の反応性官能基と、架橋性官能基を有する化合物 (以下、「化合物 (c 2 c)」ともいう。) とを反応させて化合物 (C-1) を製造する方法である。この場合、単位 (c 2) は、単量体 (c 4 m) の重合により形成された単位 (c 4) と化合物 (c 2 c) との結合によって生じる単位である。

[0109] 具体的には、例えば以下の方法が例示できる。

(i) 単量体 (c 4 m) として水酸基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物 (c 2 c) として架橋性官能基を有する酸無水物を反応させる方法。

(i i) 単量体 (c 4 m) として水酸基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物 (c 2 c) としてイソシアネート基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

(i i i) 単量体 (c 4 m) として水酸基と重合性基とを有する単量体を

用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物（c 2 c）として塩化アシル基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

（i v）単量体（c 4 m）として重合性基を有する酸無水物を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物（c 2 c）として水酸基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

（v）単量体（c 4 m）としてカルボキシ基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合させて得られた共重合体に、化合物（c 2 c）としてエポキシ基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

（v i）単量体（c 4 m）としてエポキシ基と重合性基とを有する単量体を用い、これを共重合して得られた共重合体に、化合物（c 2 c）としてカルボキシ基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる方法。

[0110] このように単位（c 4）を有する共重合体に化合物（c 2 c）を反応させる場合、共重合体の反応性官能基の実質的に全てに反応させてもよく、共重合体の反応性官能基の一部に反応させてもよい。後者の場合、得られた化合物（C-1）は、単量体（c 4 m）の重合により形成された単位（c 4）を有する。硬化性組成物に使用する化合物（C-1）は、この単位（c 4）を有していてもよい。また、単位（c 4）の反応性官能基が硬化性組成物に好ましくない影響を与えるおそれがある場合は、単位（c 4）の反応性官能基に、共重合体の反応性官能基と反応して結合する第2の反応性官能基を有しかつ架橋性官能基を有しない化合物を反応させて、反応性官能基を不活性化基に変換することもできる。

なお、この化合物（C-1）に残存した単位（c 4）およびそれに由来する上述の不活性化基を有する単位は、後述の任意の単位（c 3）とみなすものとする。

[0111] 前記（i）、（i i）、（i i i）の水酸基と重合性基とを有する単量体および（i v）の水酸基と架橋性官能基を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

前記 (i) の架橋性官能基を有する酸無水物および (iv) の重合性基を有する酸無水物の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水フタル酸等が挙げられる。

前記 (ii) のイソシアネート基と架橋性官能基を有する化合物の具体例としては、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等が挙げられる。

前記 (iii) の塩化アシル基と架橋性官能基を有する化合物の具体例としては、(メタ)アクリロイルクロライド、3-ブテノイルクロライドが挙げられる。

前記 (v) のカルボキシ基と重合性基とを有する単量体および (vi) のカルボキシ基と架橋性官能基を有する化合物の具体例としては、(メタ)アクリル酸等が挙げられる。

前記 (vi) のエポキシ基と架橋性官能基を有する化合物および (vii) のエポキシ基と重合性基とを有する単量体の具体例としては、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレートが挙げられる。

[0112] 単位 (c2) としては、上記 (ii) の方法で形成される単位および上記 (iii) の方法で形成される単位が好ましく、プレポリマー (A) との反応性が良好であることから、前記 (ii) の方法で形成される単位がより好ましい。なかでも、水酸基と重合性基とを有する単量体として、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを共重合させて得られた共重合体に、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートを反応させて形成された単位が特に好ましい。

[0113] 化合物 (C-1) における単位 (c2) の割合は、1~90質量%が好ましく、1~80質量%がより好ましく、5~80質量%が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、プレポリマー (A) や化合物 (B) との反応が良好になり、上記範囲の上限値以下であると、硬化膜の表面が撥液性に優

れる。

なお、化合物（C-1）の合成に使用される化合物（100質量%）のうちの、単位（c2）を与える単量体（c4m）および化合物（c2c）の合計の割合（仕込み比）も上記割合と同様である。

[0114] 化合物（C-1）が共重合体である場合、撥水性の向上効果を損なわない範囲で、必要に応じて、単位（c1f）および単位（c2）以外の他の単位（c3）を有していてもよい。上述のように、化合物（C-1）が単位（c4）、または単位（c4）に由来し、かつ架橋性官能基を有しない単位を有する場合は、それらの単位は単位（c3）である。

[0115] 単位（c3）は、単量体（c3m）を重合させることにより化合物（C-1）に導入することが好ましい。また、反応性官能基を有する化合物（C-1）に適宜化合物を反応させる各種変性方法によって、重合体に導入することも好ましい。

単量体（c3m）としては、上記単量体（c4m）以外に、炭化水素系オレフィン類、ビニルエーテル類、イソプロペニルエーテル類、アリルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエステル類、（メタ）アクリル酸エステル類、（メタ）アクリルアミド類、芳香族ビニル化合物、クロロオレフィン類、共役ジエン類が挙げられる。これらの化合物には、官能基が含まれていてもよく、官能基としては、例えば、水酸基、カルボニル基、アルコキシ基等が挙げられる。これらは1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0116] 単量体（c3m）の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*sec*-ブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、*n*-ペンチル（メタ）アクリレート、3-メチルブチル（メタ）アクリレート、*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチル-*n*-ヘキシル（メタ）アクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソ

ボルニル（メタ）アクリレート、（１，１－ジメチル－３－オキソブチル）（メタ）アクリレート、２－アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、２－エトキシエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－（１，１－ジメチル－３－オキソブチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ビス（メトキシメチル）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。入手容易の点から、アクリル酸、メタクリル酸、シクロヘキシル（メタ）アクリレートおよびイソボルニル（メタ）アクリレートが好ましい。

[0117] 化合物（Ｃ－１）における単位（ｃ３）の割合は７０質量％以下が好ましく、５０質量％以下がより好ましく、２０質量％以下が特に好ましい。下限は０質量％が好ましい。単位（ｃ３）の割合が上記であると、硬化膜の表面における撥液性や硬化性組成物の硬化性が良好である。

なお、化合物（Ｃ－１）の合成に使用される全単量体（１００質量％）のうちの、単位（ｃ３）を与える単量体（ｃ３）の割合（仕込み比）も上記割合と同様である。

[0118] 化合物（Ｃ－１）における単位の好ましい質量比率は、単位（ｃ１ｆ）：単位（ｃ２）：単位（ｃ３）＝１０～９０：１～９０：０～７０が好ましく、１５～９０：１～８０：０～５０がより好ましく、２０～９０：５～８０：０～２０が特に好ましい。

[0119] 「化合物（Ｃ－１）の製造方法」

化合物（Ｃ－１）の合成は溶剤中で行うことが好ましい。溶剤としては、例えばエタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、エチレングリコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；２－メトキシエタノール、２－エトキシエタノール、２－ブトキシエタノール等のセルソルブ類；２－（２－メトキシエトキシ）エタノール、２－（２－エトキシエトキシ）エタノール、２－（２－ブトキシエトキシ）エタノール等のカルビト

ール類；メチルアセテート、エチルアセテート、*n*-ブチルアセテート、エチルラクテート、*n*-ブチルラクテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、グリセリントリアセテート等のエステル類；ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル等のエーテル類；が挙げられる。これらは1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0120] また、重合開始剤を用いることが好ましい。重合開始剤としては公知の有機過酸化物、無機過酸化物、アゾ化合物等が挙げられる。有機過酸化物、無機過酸化物は、還元剤と組み合わせて、レドックス系触媒として使用することもできる。これらの重合開始剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

有機過酸化物としては、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-ブチルー $\alpha$ -クミルペルオキシド等が挙げられる。

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

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

[0121] 必要に応じて、メルカプタン類、ハロゲン化アルキル類等の連鎖移動剤を用いることが好ましい。

メルカプタン類としては、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メルカプトエタノール等が挙げられる。ハロゲン化アルキル類としては、クロロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素等が挙

げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

必要に応じて公知の重合禁止剤を配合してもよい。重合禁止剤の例としては、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが挙げられる。

[0122] 得られた共重合体を変性する場合も上記と同様の溶剤を使用できる。ただし、化合物(c 2 c)と反応する溶剤は使用できない。上記共重合体の製造を溶剤中で行い、引き続き化合物(c 2 c)を添加して反応させ、化合物(C-1)を得ることができる。

また、触媒や中和剤の存在下に変性を行うこともできる。例えば、水酸基を有する共重合体に、イソシアネート基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる場合、触媒として錫化合物等を用いることができる。錫化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジ(マレイン酸モノエステル)、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジ(マレイン酸モノエステル)、ジブチル錫ジアセテート等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0123] 水酸基を有する共重合体に、塩化アシル基と架橋性官能基を有する化合物を反応させる場合、塩基性触媒を用いることができる。塩基性触媒としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、テトラメチル尿素等が挙げられる。これらは1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0124] (I I) 化合物(C-2)

硬化性組成物に化合物(C-2)を含有させることにより、硬化膜の表面に撥水性を付与しつつ、該表面を親油性にできる。そのため、該硬化膜の表面に、空気中の水分等が付着することを抑制しつつ、例えば有機半導体層を形成するための有機溶剤系の塗布液等を良好に塗布できる。

[0125] 化合物(C-2)のR<sub>n</sub>基は直鎖状でも、分岐状でも、環状でもよく、硬化膜の表面に高い撥水性を付与しやすいことから、直鎖状が好ましい。R<sub>n</sub>基は、炭素原子間にエーテル性酸素原子を含んでもよい。

炭素数が6～24のアルキル基のうち、直鎖状のアルキル基の具体例とし

ては、 $-(CH_2)_5CH_3$ 、 $-(CH_2)_6CH_3$ 、 $-(CH_2)_7CH_3$ 、 $-(CH_2)_8CH_3$ 、 $-(CH_2)_9CH_3$ 、 $-(CH_2)_{10}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{11}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{12}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{13}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{14}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{15}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{16}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{17}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{18}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{19}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{20}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{21}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{22}CH_3$ 、 $-(CH_2)_{23}CH_3$ 等が挙げられる。

[0126] 分岐状のアルキル基の具体例としては、 $-CH_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)(CH_2)_3CH_3$ 、 $-C(CH_3)_2(CH_2)_3CH_3$ 、 $-C(CH_3)_2(CH_2)_4CH_3$ 、 $-C(CH_3)(CH_2CH_3)(CH_2)_3CH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_3CH(CH_3)_2$ 、 $-CH_2CH(CH_2CH_3)(CH_2)_3CH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$ 、 $-CH_2CH(CH(CH_3)_2)(CH_2)_2CH(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_2CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$ 、 $-(CH_2)_5CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$ 、 $-(CH_2)_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_3$ 、 $-CH(CH_3)(CH_2)_4CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)(CH_2)_3CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)(CH_2)_6CH_3$ 、 $-CH(CH_3)(CH_2)_7CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)(CH_2)_5CH_3$ 、 $-CH((CH_2)_3CH_3)(CH_2)_4CH_3$ 、 $-C(CH_3)_2CH(CH_3)(CH_2)_2CH_3$ 、 $-C(CH_3)_2CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)(CH_2)_7CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)(CH_2)_5CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)(CH_2)_4CH_3$ 、 $-CH((CH_2)_3CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)(CH_2)_5CH_3$ 、 $-CH(CH_2CH_3)(CH_2)_4CH_3$ 、 $-CH((CH_2)_2CH_3)(CH_2)_3CH_3$ 、 $-CH(CH_3)(CH_2)_9CH_3$ 、 $-CH(CH(CH_3)_2)(CH_2)_4CH_3$ 、 $-CH(CH_3)(CH_2)_{11}CH_3$ 、 $-$

$\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3$   
 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}((\text{CH}_3)_5\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}((\text{CH}_2)_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}((\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}((\text{CH}_2)_4\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ 等が挙げられる。

[0127] 環状のアルキル基の具体例としては、シクロヘキシル、2, 3-ジメチルシクロヘキシル、2, 5-ジメチルシクロヘキシル、2, 6-ジメチルシクロヘキシル、3, 4-ジメチルシクロヘキシル、3, 5-ジメチルシクロヘキシル、2-エチルシクロヘキシル、4-エチルシクロヘキシル、4-イソプロピルシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、2-メチルシクロヘキシル、3-メチルシクロヘキシル、4-メチルシクロヘキシル、2-イソプロピル-5-メチルシクロヘキシル、2-プロピルシクロヘキシル、4-プロピルシクロヘキシル、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシル、4-tert-ブチルシクロヘキシル、4-ブチルシクロヘキシル、4-ペンチルシクロヘキシル、2-シクロヘキシルシクロヘキシル、4-シクロヘキシルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチルシクロドデシル、シクロペンタデシル等が挙げられる。

[0128] エーテル性酸素原子を有するアルキル基の具体例としては、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{CH}_3$  ( $\alpha = 3 \sim 11$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{CH}_2\text{CH}_3$  ( $\alpha = 2 \sim 11$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha\text{C}(\text{CH}_3)_3$  ( $\alpha = 1 \sim 10$ の整数)

、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ( $\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  ( $\alpha = 1 \sim 10$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 9$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 9$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 8$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 8$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 7$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 7$ )、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 6$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 6$ )、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 5$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 5$ )、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 4$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 4$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 3$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 3$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{18}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 2$ の整数)、 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_\alpha (\text{CH}_2)_{19}\text{CH}_3$  ( $\alpha = 1 \sim 2$ の整数)、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{20}\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{21}\text{CH}_3$ 等が挙げられる。

[0129]  $\text{R}_n$ 基の炭素数は6～24であり、7～20が好ましく、8～18が特に好ましい。 $\text{R}_n$ 基の炭素数が上記範囲の下限值以上であると、硬化膜の表面に十分な撥水性を付与できる。上記範囲の上限値以下であると、後述する $\text{R}_n$ 基を有する単量体(c1rm)と他の単量体とを共重合させて、化合物(C-2)を製造する際に、 $\text{R}_n$ 基を有する単量体(c1rm)と他の単量体との相溶性が良好となる。

[0130] 化合物(C-2)は、 $\text{R}_n$ 基を有し、フッ素原子および架橋性官能基を有しない単位(c1r)と、単位(c2)とを有する共重合体であることが好ましい。化合物(C-2)は、任意の単位(c3)を有していてもよい。

[0131] 「単位(c1r)」

単位 (c 1 r) は、R n 基と重合性基（架橋性官能基と同種の基）とを有する単量体 (c 1 r m) を重合させることにより形成されることが好ましい。または、反応性官能基を有する重合体に、R n 基を有する化合物を反応させる各種変性方法によって、R n 基を有する単位 (c 1 r) とすることもできる。

単量体 (c 1 r m) の重合により単位 (c 1 r) を形成する場合、単量体 (c 1 r m) の重合性基は重合により失われるため、単位 (c 1 r) は架橋性官能基を有しない。

[0132] 重合性基は、ビニル（オキシ）基、アリル（オキシ）基および（メタ）アクリロイル（オキシ）基が好ましく、ビニル基または（メタ）アクリロイルオキシ基であることがより好ましく、（メタ）アクリロイルオキシ基であることが特に好ましい。

[0133] 単量体 (c 1 r m) は、R n 基を有するモノオール、R n 基を有するモノエポキシド、R n 基を有するモノカルボン酸およびR n 基を有するモノスルホン酸等の誘導体（重合性基を有する誘導体）が好ましく、R n 基を有するモノオールの誘導体が特に好ましい。

R n 基を有するモノオールとしては、H O - R n で表されるモノオールが好ましい。

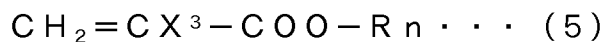
[0134] 単量体 (c 1 r m) としては、R n 基と上記重合性基とが単結合または2価の有機基で連結された化合物が特に好ましい。

R n 基と重合性基とが単結合で連結されている場合、重合性基は、結合末端に酸素原子を有する重合性基であり、その酸素原子はエーテル結合の酸素原子やエステル結合のアルコール残基側の酸素原子等である。この酸素原子は、R n 基を有するモノオールに由来する酸素原子である。R n 基と重合性基とが単結合で連結されている場合、重合性基は（メタ）アクリロイルオキシ基であることが特に好ましい。

[0135] R n 基と重合性基とが2価の有機基で連結されている場合、有機基は、R n 基側の結合末端に酸素原子を有する2価の有機基である。その酸素原子は

エーテル結合の酸素原子やエステル結合のアルコール残基側の酸素原子等である。この酸素原子はR<sub>n</sub>基を有するモノオールに由来する酸素原子である。2価の有機基である場合、その炭素数は25以下が好ましく、芳香環を1個有する場合は12以下、2個有する場合は18以下、芳香環を有しない場合は6以下が好ましい。

- [0136] 単量体 (c 1 r m) としては、R<sub>n</sub>基と重合性基である(メタ)アクリロイルオキシ基とが単結合で連結された下式(5)で表される単量体(以下、「単量体(5)」ともいう。)が特に好ましい。



X<sup>3</sup>: 水素原子またはメチル基。

R<sub>n</sub>: 炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基。

- [0137] 単量体(5)の具体例としては、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COO(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CH-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>17</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO-(CH<sub>2</sub>)<sub>23</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)-COO-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub>=CH-COO-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>等が挙げられる。

- [0138] 上記以外の単量体 (c 1 r m) としては、R<sub>n</sub>基を有するモノエポキシドと(メタ)アクリル酸との反応生成物、R<sub>n</sub>基を有するモノカルボン酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物、R<sub>n</sub>基を有するモノスルホン酸とヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとの反応生成物等であってもよい。例えば、アルキル基とグリシジル基を有する化合物と(メタ)アクリル酸との反応により、ヒドロキシアルキル基と(メタ)アクリロイルオキシ基が結合した化合物が得られる。

- [0139] 化合物(C-2)における単位(c 1 r m)の割合は、10～90質量%が好ましく、15～90質量%がより好ましく、20～90質量%が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、硬化膜の表面が撥水性に優れ、上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物が溶剤に溶けやすい。

なお、化合物(C-2)の合成に使用される化合物(100質量%)のう

ちの、単位 (c 1 r) を与える単量体 (c 1 r m) の割合 (仕込み比) も、上記割合と同様である。

[0140] 「単位 (c 2) および単位 (c 3)」

単位 (c 2) および単位 (c 3) の種類、これらの単位の化合物 (C-2) への導入方法等は、化合物 (C-1) について説明した単位 (c 2) および単位 (c 3) の種類、化合物 (C-1) への導入方法等と同様の種類、方法を採用できる。

[0141] 化合物 (C-2) における単位 (c 2) の割合は、1~90質量%が好ましく、1~80質量%がより好ましく、5~80質量%が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、プレポリマー (A) や化合物 (B) との反応が良好になり、上記範囲の上限値以下であると、硬化膜の表面が撥液性に優れる。

なお、化合物 (C-2) の合成に使用される化合物 (100質量%) のうちの、単位 (c 2) を与える単量体 (c 4 m) および化合物 (c 2 c) の合計の割合 (仕込み比) も上記割合と同様である。

[0142] 化合物 (C-2) における単位 (c 3) の割合は70質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましく、20質量%以下が特に好ましい。下限は0質量%が好ましい。単位 (c 3) の割合が上記であると、硬化膜の表面における撥液性や硬化性組成物の硬化性が良好である。

なお、化合物 (C-2) の合成に使用される全単量体 (100質量%) のうちの、単位 (c 3) を与える単量体 (c 3) の割合 (仕込み比) も上記割合と同様である。

[0143] 化合物 (C-2) における単位の好ましい質量比率は、単位 (c 1 r) : 単位 (c 2) : 単位 (c 3) = 10~90 : 1~90 : 0~70が好ましく、15~90 : 1~80 : 0~50がより好ましく、20~90 : 5~80 : 0~20が特に好ましい。

[0144] 「化合物 (C-2) の製造方法」

化合物 (C-2) の製造は、化合物 (C-1) について説明した製造方法

と同様の方法で行える。

[0145] <ラジカル重合開始剤 (D)>

本発明における硬化性組成物は、ラジカル重合開始剤 (D) を含有することにより、より低温で硬化が進行できる。ラジカル重合開始剤 (D) としては、熱重合開始剤 (D1) または光重合開始剤 (D2) が好ましい。

[0146] (1) 熱重合開始剤 (D1)

熱重合開始剤 (D1) は、公知のものを使用できる。具体例としては、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ジ-tert-ブチル、過酸化ジクミル等が挙げられる。分解温度の点で、アゾビスイソブチロニトリルおよび過酸化ベンゾイルが好ましい。

熱重合開始剤 (D1) は、1 種単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

硬化性組成物における熱重合開始剤 (D1) の含有量は、プレポリマー (A) と必要に応じて配合される化合物 (B) との合計量 (100 質量部) に対して、1~20 質量部が好ましく、5~15 質量部が特に好ましい。上記範囲の下限値以上であると、低温でも十分に硬化でき、硬化膜が耐溶剤性に優れる。上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物の貯蔵安定性が良好になる。

[0147] (2) 光重合開始剤 (D2)

光重合開始剤 (D2) は、光硬化性組成物において公知のものを使用できる。具体例としては、1, 2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)] (例えば、製品名: IRGACURE OXE01)、エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-1-(o-アセチルオキシム) (例えば、製品名: IRGACURE OXE02) 等のオキシムエステル誘導体; IRGACURE 369 (製品名)、IRGACURE 907 (製品名) 等の $\alpha$ -アミノアルキルフェノン系化合物; DAROCUR

TPO（製品名）等（いずれもチバスペシャリティーケミカルズ社製）のアシルホスフィンオキサイド系化合物等が挙げられる。発生するラジカルの反応性の点で、IRGACURE OXE01およびIRGACURE OXE02が好ましい。

光重合開始剤（D2）は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

硬化性組成物における光重合開始剤（D2）の含有量は、プレポリマー（A）と必要に応じて配合される化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、1～20質量部が好ましく、3～15質量部が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であると、低温でも十分に硬化でき、硬化膜が耐溶剤性に優れる。上記範囲の上限値以下であると、硬化性組成物の貯蔵安定性が良好になる。

[0148] <添加剤>

本発明における硬化性組成物は、必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合防止剤等の安定剤類；レベリング剤、消泡剤、沈殿防止剤、分散剤等の界面活性剤類；可塑剤；増粘剤等のコーティング分野で周知の各種添加剤の中から選択される添加剤を、本発明の効果を損なわない範囲で含んでもよい。

また硬化膜が、例えば層間絶縁膜等、製造工程途中で除去されずに最終製品において機能する部材として残る材料（以下、「直材」ともいう。）である場合に、硬化性組成物に、シランカップリング剤等の接着性向上剤を添加してもよい。硬化性組成物に接着性向上剤を含有させると、該硬化性組成物の硬化膜と、これに隣接する層との接着性が向上するため好ましい。なお、該隣接する層に予め接着性向上剤を塗布する方法でも接着性を向上させることができる。

[0149] 硬化性組成物における添加剤の含有量は、プレポリマー（A）と必要に応じて配合される化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、0.0001～30質量部が好ましく、0.0001～20質量部がより好ましく

、0.0001～10質量部が特に好ましい。

[0150] (塗布用組成物)

本発明のガラスシート積層体における硬化膜は、均一な厚さの表面が平滑な硬化膜であることが好ましい。均一な厚さの表面が平滑な硬化膜を形成するためには、液状の硬化性組成物をガラスシート表面に塗工し流延して、均一な厚さの表面が平滑な液状の硬化性組成物の膜を形成し、その硬化性組成物の膜を硬化させて硬化膜とすることが好ましい。場合により、平滑な剥離性表面を有する担持シート表面上で上記のような方法で均一な厚さの表面が平滑な硬化膜を製造し、その後担持シート表面から硬化膜を剥離し、剥離した硬化膜とガラスシートとを積層して、本発明のガラスシート積層体を製造することもできる。

本発明における硬化性組成物の粘度が高い場合や本発明における硬化性組成物が非流動性の組成物である場合は、溶剤を含む硬化性組成物を使用することが好ましい。組成物の粘度が低いほど均一な厚さの表面が平滑な膜を形成しやすいことより、本発明における硬化性組成物が塗工しうる粘度を有している場合にも溶剤を加えてより低粘度の組成物とすることもできる。溶剤を含む硬化性樹脂組成物を使用する場合は、それを塗工、流延した後溶剤を除去して硬化性組成物の膜とする。

以下、溶剤を含むか否かにかかわらず、塗工しうる粘度を有する液状の硬化性組成物を塗布用組成物という。塗布用組成物を塗布することにより形成される膜を以下塗膜という。また、溶剤を含む塗布用組成物の塗膜から溶剤を除去して得られる膜を乾燥塗膜ともいう。乾燥塗膜は固体状の硬化性組成物からなる場合もある。

[0151] 本発明における塗布用組成物は、上述の硬化性組成物と溶剤とを含む組成物であることが好ましい。溶剤を含ませることで、ガラスシートへの塗工がより容易になり、均一な厚さの表面が平滑な薄い硬化膜を製造しやすくなる。

溶剤を含む塗布用組成物をガラスシート上に塗布し、溶剤を除去すること

により、硬化性組成物の塗膜（乾燥塗膜）が形成される。通常、溶剤の除去は塗布用組成物の塗膜から溶剤を蒸発させることによって行う。したがって、溶剤の沸点は、硬化性組成物を構成する各成分よりも低沸点であることが好ましい。硬化性組成物に化合物（B）が含まれる場合、硬化性組成物を構成する各成分のうち、最も低沸点の成分は、通常、化合物（B）である。そのため、溶剤としては、化合物（B）よりも低沸点の溶剤を使用することが好ましい。溶剤の沸点は50～300℃が好ましく、100～250℃が特に好ましい。逆に、化合物（B）としては、常用される溶剤よりも十分に高い沸点を有する化合物を使用することが好ましい。

[0152] 溶剤は公知のものを使用できる。具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」ともいう。）、メシチレン、N，N－ジメチルアセトアミド、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。なかでも、PGMEAおよびシクロヘキサノンからなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。

溶剤は、1種単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0153] 溶剤を含む塗布用組成物における溶剤の含有量は、プレポリマー（A）と必要に応じて配合される化合物（B）との合計量（100質量部）に対して、100～5,000質量部が好ましく、100～3,000質量部が特に好ましい。

また、溶剤を含む塗布用組成物の固形分は、0.1～70質量％が好ましく、1～15質量％が好ましい。ただし固形分とは、塗布用組成物から溶剤を除去して得られる固形分が塗布用組成物に含まれる割合をいう。例えば、1gの塗布用組成物をアルミカップに入れ、100℃のオーブンで10分間乾燥させて測定することができる。

[0154] （積層体）

本発明の積層体はガラスシートと硬化膜との積層体である。積層体の構成としては、典型的には以下の4例が挙げられる。

（1）ガラスシートの単層と硬化膜の単層との組み合わせの構成。すなわ

ち、ガラスシートの片面に硬化膜を設けた構成。

(2) ガラスシートの単層と硬化膜の二層との組み合わせの構成。すなわち、ガラスシートの両面に硬化膜を設けた構成。

(3) ガラスシートの二層と硬化膜の単層との組み合わせの構成。すなわち、2層のガラスシートで硬化膜を挟んだ構成。

(4) ガラスシートの複層と硬化膜の複層との組み合わせの構成。すなわち、ガラスシートと硬化膜を交互に多層に設けた構成。

これらの構成の中では薄くて軽量であり、かつ、ガラスシート表面の平坦性が活かせる点で(1)の構成が好ましい。

[0155] 本発明の積層体において、硬化膜の厚さは1～1,000 $\mu\text{m}$ が好ましく、5～500 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。厚さを上記範囲にすることにより、ガラスシートに傷が付くことを抑制でき、破損が抑制でき、また割れた場合であっても飛散防止が可能となる等、硬化膜を設けたことによる各種効果を充分に発揮できる。

[0156] 上述の(1)の構成において、積層体の厚さは11～1,500 $\mu\text{m}$ が好ましく、30～800 $\mu\text{m}$ が特に好ましい。

本発明の積層体の厚さは均一であることが好ましい。具体的には、厚さの標準偏差は50%以下が好ましく、35%以下が特に好ましい。厚さが均一であれば外観が良好となり好ましい。

[0157] 本発明の積層体において、ガラスシートと硬化膜との厚さの比率に関して、ガラスシートの厚さを1とした場合の硬化膜の厚さは0.1～1.0であることが好ましく、0.5～5であることが特に好ましい。なお、複数の層がある場合にはそれらの合計で考慮する。

[0158] 本発明の積層体は、波長が400～700nmにおける透過率が80%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましく、93%以上であることが特に好ましい。上記波長範囲、すなわち可視光の範囲において透明であることが好ましい。透明であれば、後述のように、表示部材の前面に配置される保護板に好適に用いられる。また、光電変換素子の基材とし

て用いた場合に、光電変換素子が発光素子であった場合には、発光効率を下げるのがなく、また、発電素子であった場合には、発電効率を下げるのがなく好ましい。

[0159] 本発明の積層体は、上述のプレポリマー（A）を含む硬化性組成物の硬化膜を有する。したがって、本発明の積層体は、薄くて軽量で、屈曲性に優れ、ガラスシートに基づくガスバリア性を備え、硬化膜に基づく耐久性に優れる。また、硬化性組成物の塗膜を硬化させた硬化膜の場合は、平坦性に優れる。

本発明の硬化性組成物は、低温での硬化が可能である。そのため、ガラスシート上に硬化膜を形成する工程を低温で行うことができ、ガラスシートは熱のダメージを受けにくい。そのため、本発明の積層体は、非常に薄いガラスシートを備えたものでありながら、熱による反り、歪みが抑制される。

また、プレポリマー（A）を含む硬化性組成物の硬化膜は、耐熱性に優れる。そのため、該硬化膜の上には、高温下で、有機半導体、酸化物半導体等の塗布型半導体、低温ポリシリコン等を形成できる。また、該硬化膜は、低誘電率で絶縁性に優れる。よって、本発明の積層体は、後述のように、半導体装置の基材として好適に用いられる。

[0160] 硬化性組成物が、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、C f 基を有する分解生成基が脱離する化合物（C-1）を含む場合、その硬化膜にパターン状に紫外線を照射することにより、硬化膜の表面に、上述のとおり、撥液性領域と親液性領域とのパターンを形成することができる。親液性領域には、後述のように、導電インク等を選択的に付着させ、ゲート電極等の電極や、半導体層、導体層、トランジスタ材料、電気配線等も選択的に形成できる。よって、本発明の積層体は、半導体装置の基材の他、ICカード、タッチパネルの基材、フレキシブルプリント基板、RFIDの基材等にも好適に用いられる。

[0161] [保護板]

本発明の保護板は、ガラスシート積層体により構成される。本発明の積層

体は透明性、耐久性に優れることから、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等の表示部材、光電変換素子等の前面に配置される保護板に好適である。保護板として用いる際には、上述の（１）～（４）のいずれの構成の積層体でも適用できるが、なかでも、少なくとも一方の表面に硬化膜が位置する構成の積層体が好ましい。該構成の積層体を保護板として表示部材、光電変換素子等の対象物の表面に貼合すると、少なくとも外面側に硬化膜を位置させることができ、保護板による保護効果が高まる。

[0162] 保護板は、接着性樹脂等で対象物に貼合してもよく、硬化膜側を表示部材に接触させて熱圧着することにより、対象物に直接貼合してもよい。また、硬化性組成物を硬化させる複数の工程のうち、一部の工程のみが終了した硬化膜を該硬化膜の粘着性により対象物に貼合し、貼合した後に残りの工程を行い、完全に硬化させてもよい。

本発明の積層体は、硬化膜がプレポリマー（Ａ）を含む硬化性組成物の硬化膜であるため耐久性、透明性が高い。そのため、表示部材の前面に配置される保護板として用いた場合、表示の色調を長期間にわたって維持可能である。また、太陽電池等の屋外で使用する装置等の保護板としても、軽量で耐久性（耐光性・耐候性）が高い点で好適である。

[0163] [半導体装置]

本発明の半導体装置は、本発明のガラスシート積層体を基材として有する。本発明のガラスシート積層体の硬化膜は、プレポリマー（Ａ）を含む硬化性組成物の硬化膜であるため、低誘電率で絶縁性に優れる。また、耐熱性が高く、該硬化膜の上には、高温下で、有機半導体、酸化物半導体等の塗布型半導体、低温ポリシリコン等を形成できる。よって、本発明の積層体は、半導体装置の基材として好ましい。

また、本発明のガラスシート積層体の硬化膜が、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、C f 基を有する分解生成基が脱離する化合物（C－１）を含む硬化性組成物の硬化膜である場合、硬化膜の表面に撥液性領域と親液性領域とのパターンを形成できる。親液性領域には、例えば電極形成用の導電

インク等を選択的に付着させ、電極を形成できる。よって、このような硬化膜を備えた本発明のガラスシート積層体は、半導体装置の基材として好ましい。

[0164] (薄膜トランジスタ)

図1は、本発明の半導体装置の一実施形態である薄膜トランジスタの構成を概略的に示す断面図である。図示例の薄膜トランジスタは例えばスイッチング素子として使用され、該薄膜トランジスタと、液晶素子、有機EL素子等の表示素子とを組み合わせることで、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等の表示部材が提供される。

また、該表示部材の前面に、本発明の積層体を保護板として設けることにより、基材および保護板が本発明の積層体からなる、屈曲性を備えたフレキシブルディスプレイとすることができる。

[0165] 該半導体装置10は、ガラスシート11および硬化膜17を有するガラスシート積層体からなる基材と、硬化膜17上に形成されたゲート電極12と、ソース電極13と、ドレイン電極14と、塗布型半導体15とを有する。また、該半導体装置10は、ゲート電極12とソース電極13およびドレイン電極14との間に形成されたゲート絶縁膜16と、ソース電極13、ドレイン電極14および塗布型半導体15を外部環境から保護したり、他のトランジスタ構成を積層したりするための層間絶縁膜18を有する。

また、この例の半導体装置10は、層間絶縁膜18に孔部をレーザアブレーション法等で形成し、ドレイン電極14と接続するように画素電極19を形成したものであり、液晶ディスプレイ等に好適に用いられる。

[0166] ゲート電極12、ソース電極13、ドレイン電極14、画素電極19は、導電体によって形成される。導電体としては、シリコン、ドーピングを行ったシリコン、白金、金、銀、銅、クロム、アルミニウム、カルシウム、バリウム、酸化インジウムスズ、酸化インジウム亜鉛、酸化亜鉛、カーボンブラック、フラーレン類、カーボンナノチューブ、ポリチオフェン、ポリエチレンジオキシチオフェン、ポリスチレンスルホン酸、ポリアニリン、ポリピロ

ール、ポリフルオレン等が挙げられる。導電体は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。各電極の材料は、それぞれ同じであってもよく、異なってもよい。

[0167] 塗布型半導体15としては、公知の塗布型半導体が挙げられ、例えば、酸化物半導体、有機半導体等が挙げられる。

[0168] 酸化物半導体としては、熱酸化等の変換処理によって金属酸化物からなる半導体材料に変換される材料を使用できる。

酸化物半導体を形成する前駆体組成物が含有する金属塩の金属は、例えば、Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Cd、In、Ir、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Hf、Ta、W、Tl、Pb、Bi、Ce、Pr、Nd、Pm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luからなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0169] 酸化物半導体を形成する前駆体組成物が含有する金属塩としては、金属の硝酸塩、金属のハロゲン化物、アルコキシド類が好ましい。具体例としては、硝酸インジウム、硝酸亜鉛、硝酸ガリウム、硝酸スズ、硝酸アルミニウム、塩化インジウム、塩化亜鉛、塩化スズ（2価）、塩化スズ（4価）、塩化ガリウム、塩化アルミニウム、トリ－i－プロポキシインジウム、ジエトキシ亜鉛、ビス（ジピバロイルメタナト）亜鉛、テトラエトキシスズ、テトラ－i－プロポキシスズ、トリ－i－プロポキシガリウム、トリ－i－プロポキシアルミニウム等が挙げられる。

酸化物半導体を形成する前駆体組成物により得られる酸化物半導体としては、酸化インジウムガリウム亜鉛、酸化インジウムガリウム、酸化インジウムスズ亜鉛、酸化ガリウム亜鉛、酸化インジウムスズ、酸化インジウム亜鉛、酸化スズ亜鉛、酸化亜鉛、酸化スズ、例えば、 $\text{InGaZnO}_x$ 、 $\text{InGaO}_x$ 、 $\text{InSnZnO}_x$ 、 $\text{GaZnO}_x$ 、 $\text{InSnO}_x$ 、 $\text{InZnO}_x$ 、 $\text{SnZnO}_x$ （いずれも $x>0$ ）、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$ 等が挙げられる。

[0170] 有機半導体としては、例えば、ポリピロールおよびポリピロール置換体、ポリチオフェンおよびポリチオフェン置換体、ポリイソチアナフテン等のイソチアナフテン類、ポリチェニレンビニレン等のチェニレンビニレン類、ポリ（*p*-フェニレンビニレン）等のポリ（*p*-フェニレンビニレン）類、ポリアニリンおよびポリアニリン置換体、ポリアセチレン類、ポリジアセチレン類、ポリアズレン類、ポリピレン類、ポリカルバゾール類、ポリセレノフェン類、ポリフラン類、ポリ（*p*-フェニレン）類、ポリインドール類、ポリピリダジン類、ポリビニルカルバゾール、ポリフェニレンスルフィド、ポリビニレンスルフィド等のポリマーおよび多環縮合体；上述した材料中のポリマーと同じ繰返し単位を有するオリゴマー類、ナフタセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、ジベンゾペンタセン、テトラベンゾペンタセン、ピレン、ジベンゾピレン、クリセン、ペリレン、コロネン、テリレン、オバレン、クオテリレン、サーカムアントラセン等のアセン類およびアセン類の炭素の一部をN、S、O等の原子、カルボニル基等の官能基に置換した誘導体（トリフェノジオキサジン、トリフェノジチアジン、ヘキサセン-6，15-キノン等）；金属フタロシアニン類；テトラチアフルバレンおよびテトラチアフルバレン誘導体；テトラチアペンタレンおよびテトラチアペンタレン誘導体；ナフタレン1，4，5，8-テトラカルボン酸ジイミド、N，N'-ビス（4-トリフルオロメチルベンジル）ナフタレン1，4，5，8-テトラカルボン酸ジイミドとともに、N，N'-ビス（1H，1H-ペルフルオロオクチル）、N，N'-ビス（1H，1H-ペルフルオロブチル）およびN，N'-ジオクチルナフタレン1，4，5，8-テトラカルボン酸ジイミド誘導体；ナフタレン2，3，6，7-テトラカルボン酸ジイミド等のナフタレンテトラカルボン酸ジイミド類；アントラセン2，3，6，7-テトラカルボン酸ジイミド等のアントラセンテトラカルボン酸ジイミド類等の縮合環テトラカルボン酸ジイミド類；C<sub>6</sub>O、C<sub>7</sub>O、C<sub>7</sub>6、C<sub>7</sub>8、C<sub>8</sub>4等フラレン類；SWNT等のカーボンナノチューブ；メロシアニン色素類、ヘミシアニン色素類等の色素等が挙げられる。

[0171] ゲート絶縁膜 16 および層間絶縁膜 18 は、例えば、上述の硬化性組成物の硬化膜等の低誘電率の硬化膜により形成される。ゲート絶縁膜 16 を上述の硬化性組成物の硬化膜で形成すると、リーク電流が低減される。また、ゲート絶縁膜 16 の薄膜化が可能となるため、素子の小型化が実現でき、また、トランジスタの駆動電圧を下げることができる。

また、硬化性組成物が化合物 (C) を含有する場合、ゲート絶縁膜 16 の表面が良好な撥水性を有するため、該ゲート絶縁膜 16 の上に設けられた塗布型半導体 15 中の分子が配向しやすい、キャリアのトップサイトとなる極性基が表面に存在しにくい、空気中の水分等が吸着されにくい等の効果が得られる。したがって、薄膜トランジスタにおける電子移動度が高くなり、安定性および信頼性が向上する。

[0172] 図 2 は、本発明の半導体装置の他の一実施形態である薄膜トランジスタの概略構成図である。

該半導体装置 20 は、ガラスシート 21 および硬化膜 27 を有する積層体からなる基材と、ゲート電極 22 と、ソース電極 23 と、ドレイン電極 24 と、塗布型半導体 25 とを有し、ゲート電極 22 と、ソース電極 23 およびドレイン電極 24 との間には、ゲート絶縁膜 26 が設けられている。また、ゲート電極 22 を外部環境から保護したり、他のトランジスタ構成を積層したりするための層間絶縁膜 28 を有している。

図 2 の半導体装置 20 は、図 1 の半導体装置 10 とは、基材上に形成される半導体装置構成の上下が逆転している点のみが異なり、その基本的な構造および製造方法は図 1 の半導体装置 10 と同様である。

[0173] (光電変換素子)

本発明の半導体装置としては、光電変換素子も挙げられる。本発明の積層体は透明性、耐久性に優れ、低誘電率で絶縁性に優れることから、光電変換素子の基材に好適である。なお、光電変換素子としては、有機薄膜太陽電池のような光エネルギーを電気エネルギーに変換する素子、有機 LED のような電気エネルギーを光エネルギーに変換する素子の双方を合わせていう。

[0174] 本発明の積層体を基材として用いた光電変換素子は、さらに以下の点で好適である。

ガラスシートの特性を活かしガスバリア性が高いため、有機半導体材料を用いた光電変換素子における有機半導体材料の劣化（酸素、水分等による）を抑制できる。

積層体全体としての特性を活かし、基材自体がフレキシブルであり屈曲性に優れる。このため光電変換素子自体の屈曲性を高くすることができる。

硬化膜がプレポリマー（A）を含む硬化性組成物の硬化膜であるため、高温における劣化が少ない。そのため、比較的高温となる光電変換素子の製造プロセス温度に耐えられる。また、硬化膜は耐光性に優れる。

また、硬化膜が材料の塗布を経て形成されるものであるため、積層体の平坦性が高い。樹脂フィルムをガラスシートに貼合した場合は、フィルムの凹凸や、残留応力等の影響により積層体が平坦になりにくい場合があった。特にガラスシートが薄い場合には、その影響が顕著であった。これに対して、本発明では、塗布用組成物の塗布というプロセスを経るため、厚さが均一であるばかりでなく、硬化膜の形成がガラスシートに与える影響も少なく、積層体の平坦性が高くなる。例えば、平坦な金属鏡面に積層体を載せて干渉縞を観察すると、積層体のうねりに基づく光学干渉が見られることがあるが、本発明の積層体ではこの干渉がほとんど見られない。

[0175] 〔ガラスシート積層体の製造方法〕

本発明のガラスシート積層体の製造方法は、厚さが10～500 $\mu$ mであるガラスシート上に、液状硬化性組成物からなる塗布用組成物または硬化性組成物と溶剤とを含む塗布用組成物の塗膜を形成し、溶剤が存在する場合は溶剤を除去して乾燥塗膜とし、塗膜を熱硬化または光硬化させて硬化膜を形成する法である。なお、乾燥塗膜には少量の溶剤を含んでいてもよく、溶剤の含有量は乾燥塗膜中の10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

塗布用組成物の塗膜を形成した後に、加熱工程を1回以上有する場合、加

熱工程における加熱温度はすべて250℃以下であることが好ましい。

[0176] 塗布用組成物の塗膜は、塗布用組成物をガラスシートに直接塗布しても、別の基材に塗布して形成した塗膜をガラスシートに転写してもよい。硬化膜の表面が平坦になりやすいことから直接塗布することが好ましい。

[0177] ガラスシートに塗布用組成物を塗布する際には、ガラスシートの表面適性向上化処理を行ってもよい。具体的な表面適性向上化処理としては、洗浄処理、接着性向上処理等が挙げられる。洗浄処理としては、水洗浄、水蒸気洗浄、溶剤洗浄、UV／オゾン洗浄等が挙げられる。接着性向上処理としては、コロナ処理、プライマ処理等が挙げられる。プライマ処理に用いるプライマとしては、アミノシラン類、エポキシシラン類が挙げられる。

[0178] 塗布用組成物の塗布方法は特に制限されない。具体例としては、スピコート法、ディップコート法、ダイコート法、スリットコート法、スプレーコート法、インクジェットコート法、フレキシコート法、グラビアコート法等が挙げられる。塗布は1回のみで行っても複数回に分けて塗布を行ってもよい。

[0179] 硬化を熱硬化で行う場合は、ガラスシート上に塗膜を形成し、加熱（キュア工程）を行うことによって硬化膜を得る。キュア工程の前に加熱（プリベーク）を行ってもよい。

硬化を光硬化で行う場合は、ガラスシート上に塗膜を形成し、必要に応じて加熱（プリベーク）を行い、光を照射（露光）した後、必要に応じて加熱（キュア工程）を行うことによって硬化膜を得る。生産性の点から、ガラスシート上に塗膜を形成し、光を照射（露光）することによって硬化膜を得る方法が好ましい。ガラスシート上に溶剤を含む塗布用組成物の塗膜を形成し、次に、加熱（プリベーク）により溶剤を除去して乾燥塗膜を形成し、次に光を照射（露光）することによって硬化膜を得る方法が好ましい。なお、該露光時にフォトマスクを用いてもよい。

照射する光は、硬化性組成物に含まれる光重合開始剤（D2）が感度を有する波長の光であればよく、特に限定されない。通常、硬化に使用する光は

紫外線であるが、これに限定されない。

フォトリソグラフィによる微細加工を行う場合は、光を選択的に照射（露光）することにより、照射した部分（露光部）が硬化する。したがって、露光後に現像（未露光部を溶剤に溶解ないし分散させて除去する工程）を行って、未露光部を除去し、硬化部の残存溶剤を取り除くことによって微細加工された硬化膜が得られる。必要に応じて現像後に加熱（キュア工程）を行ってもよい。この場合は該加熱（キュア工程）で残存溶剤を取り除くこともできる。また、露光後かつ現像前に必要に応じて加熱工程（露光後ベーク）を行ってもよい。

[0180] 本発明では、加熱温度が250℃以下の低温で硬化を行うことができる。この場合、例えばプリベークおよび／または露光後ベークと、キュア工程とを行う場合等、2回以上加熱を行う場合は、それぞれの加熱温度をいずれも250℃以下とする。

本発明において、加熱温度が250℃以下とは、加熱に供される物品の温度が250℃を超えないことを意味する。実質的には、ホットプレートやオーブン等の加熱装置の設定温度を250℃以下とすればよい。

[0181] 本発明において、プリベークは、主に、溶剤を含む塗布用組成物を使用した場合に溶剤を除去する目的で行われ、比較的低い加熱温度で行われる。プリベークにおける加熱温度は、例えば40～100℃が好ましい。

キュア工程および露光後ベークは、さらに膜を硬化させる目的で行われ、比較的高い加熱温度で行われる。キュア工程および露光後ベークにおける加熱温度は80℃以上が好ましく、100℃以上が特に好ましい。これより低温であると、キュア工程または露光後ベークを行うことによる効果が不十分となりやすい。加熱温度が低いほどガラスシートのダメージが少なく、反り、歪みがより抑制される点で好ましい。また、加熱温度が低いほど、その後の冷却工程の負荷も低減できる。

したがって、本発明のガラスシート積層体の製造方法における加熱は、加熱温度が200℃以下がより好ましい。2回以上加熱を行う場合は、それぞ

れの加熱温度をいずれも200℃以下とする。実質的には、ホットプレートやオーブン等の加熱装置の設定温度を200℃以下とすればよい。

[0182] 本発明の硬化膜の製造は、塗布用組成物を用い、硬化膜を形成する全ての加熱における温度を250℃以下とすることが好ましい。また、光硬化させる場合であっても、溶剤除去等のために加熱が必要である場合があり、その場合の加熱温度が250℃以下であることが好ましい。したがって、硬化膜の製造方法は、基材上に塗布用組成物の膜を形成した後、1回以上の加熱により硬化性組成物を熱硬化または光硬化させて硬化膜を製造する方法が好ましく、加熱温度がすべて250℃以下であることが好ましい。

[0183] 本発明のガラスシート積層体の製造方法は、ガラスシートの形態により、様々な製造方法を採用できる。ガラスシートが連続した長いシート状である場合には、連続法が好適である。連続法は、必要に応じて表面適性向上化処理を行った後、塗布用組成物の塗布と、その後の工程を連続で行い、得られたガラスシート積層体をロール状に巻き取る方法である。特に上述の(1)の構成(ガラスシートの片面に硬化膜を設けた構成)である場合には、この製造方法が好適である。またガラスシートが裁断され一定の大きさ・形状で扱われる場合には、毎葉法が好適である。特に上述の(2)～(4)の構成である場合には、この製造方法が好適である。

[0184] [半導体装置の製造方法]

次に本発明の半導体装置を製造する方法について、図1の薄膜トランジスタを例示し、図面を参照して説明する。

[0185] まず、上述した[ガラスシート積層体の製造方法]に記載の方法により、ガラスシート11上に硬化膜17を形成し、ガラスシート積層体を製造する。ここで硬化膜17の形成には、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、Cf基を有する分解生成基が脱離する化合物(C-1)を含む硬化性組成物を用いることが好ましい。

[0186] 次に、得られた硬化膜17の表面の所望の箇所に部分的に紫外線を照射し、硬化膜17の表面のうち紫外線が照射された部分のみを親液化させ、図3

に示すように、ゲート電極を形成するためのゲート電極用の親液性領域 17 a を形成する。一方、紫外線が照射されなかった部分は撥液性を維持した撥液性領域 17 b となる。これにより、硬化膜 17 の表面を含む表層部分に、親液性領域 17 a と撥液性領域 17 b とのパターンを形成する。

親液性領域 17 a と撥液性領域 17 b とからなるパターンを形成する方法としては、硬化膜 17 に対して部分的に紫外線を照射する方法の他、硬化膜 17 に対して部分的にレーザを照射する方法、塗膜に対して部分的に紫外線を照射し、塗膜において親液性領域と撥液性領域とからなるパターンを形成した後、加熱または光照射により塗膜を硬化させて、親液性領域と撥液性領域とからなるパターンを有する硬化膜を製造する方法、塗膜に対して部分的にレーザを照射し、塗膜において親液性領域と撥液性領域とからなるパターンを形成した後、加熱または光照射により塗膜を硬化させて、親液性領域と撥液性領域とからなるパターンを有する硬化膜を製造する方法も挙げられる。なお、部分的に紫外線を照射する方法としては、パターンを有するフォトマスクを介して紫外線を照射する方法等が挙げられる。

[0187] 図中、符号 17 c は、硬化膜 17 の表層以外の内部領域を示す。硬化膜 17 において、親液性領域 17 a と撥液性領域 17 b は、それぞれの表面特性を示す表層の下に内部領域 17 c と明確に層が分かれているのではなく、厚さ方向に沿って連続的に C f 基の濃度が変化していると推測される。

[0188] 紫外線の光源としては、高圧水銀灯（i 線 365 nm）、YAG レーザ（3 倍波 355 nm）等の波長 300 nm 以上の紫外線を照射し得る光源を使用できる。なお、硬化膜 17 の表面は波長 300 nm 未満の紫外線によっても親液化できるため、波長 300 nm 未満の紫外線を照射し得る光源を用いても構わない。

[0189] 紫外線照射後、必要に応じて、C f 基を含む分解生成基の除去を促進するために、加熱または減圧してもよい。

[0190] 次に、硬化膜 17 の親液性領域 17 a 上に、導電インク等のゲート電極形成用の液を塗工し、加熱してゲート電極 12 を形成する。

液を塗布する方法としては、例えば、ダイコート法、スピンコート法、キャップコート法、ディップコート法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、ナイフコーター法、スクイズコーター法、リバーロールコーター法、トランスファーロールコーター法、グラビアコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、スリットオリフィスコーター法、カレンダーコーター法等の各種塗工法や、スクリーン印刷、インクジェット印刷、オフセット印刷等の印刷法等が挙げられ、用いる液や硬化性組成物の種類に応じて適宜選択することが好ましい。

[0191] 加熱条件は、液の種類等に応じて適宜設定できる。また、加熱は、形成するゲート電極を構成する導電体の酸化を抑制しやすい点から、窒素雰囲気等の不活性雰囲気下または真空中で行うことが好ましい。加熱方法はオーブンおよびホットプレートによる加熱、IR加熱、フラッシュランプ加熱、レーザ加熱、 $\mu$ 波プラズマ加熱等の方法を使用できる。

[0192] 次に、図1に示すように、硬化膜17およびゲート電極12の上に、ゲート絶縁膜16を形成する。ゲート絶縁膜16の形成には、公知の硬化性組成物を使用でき、プレポリマー(A)を含む上述の硬化性組成物を用いてもよい。硬化性組成物の膜を熱硬化または光硬化させることにより、ゲート絶縁膜16を形成できる。

ゲート絶縁膜16は、ゲート電極12が他の部材と電氣的に接続しないように、硬化膜17およびゲート電極12の上を覆うように形成される。

[0193] 次に、得られたゲート絶縁膜16の上に、ソース電極13およびドレイン電極14を形成する。ゲート絶縁膜16の形成に、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、Cf基を有する分解生成基が脱離する化合物(C-1)を含む硬化性組成物が用いられている場合には、ゲート絶縁膜16の所望の箇所に紫外線を照射し、ソース電極用およびドレイン電極用の親液性領域をそれぞれ形成する。この工程における親液性領域の形成は、ゲート電極用の親液性領域17aの形成と同様の操作によって行える。なお、塗膜の所望の箇所に紫外線を照射し、撥液性領域とソース電極用およびドレイン電極用の親

液性領域とのパターンを形成してから、その後、加熱または光照射により硬化させて親液性領域を有するゲート絶縁膜 16 とできる点も、同様である。

[0194] 次に、ゲート絶縁膜 16 上に形成されたソース電極用およびドレイン電極用の親液性領域の上に、ソース電極 13 およびドレイン電極 14 を形成する。この工程では、ゲート電極 12 の形成と同様の操作により、ソース電極 13 およびドレイン電極 14 を形成すればよい。

[0195] また、ゲート絶縁膜 16 の形成に、紫外線の照射により分子内で分解が生じ、C f 基を有する分解生成基が脱離する化合物（C-1）を含む硬化性組成物が用いられている場合には、ゲート絶縁膜 16 上の、ソース電極 13 およびドレイン電極 14 の間の所望の箇所に紫外線を照射し、塗布型半導体用の親液性領域のパターンを形成する。この工程における親液性領域の形成は、ゲート電極 16 の形成、ソース電極 13 およびドレイン電極 14 の形成と同様の操作によって行える。

[0196] 次に、形成された塗布型半導体用の親液性領域の上に、塗布型半導体組成物を塗工し、加熱して塗布型半導体 15 を形成する。

塗布型半導体組成物を塗布する方法としては、例えば、ダイコート法、スピコート法、キャップコート法、ディップコート法、エアドクタコーター法、ブレードコーター法、ロッドコーター法、ナイフコーター法、スクイズコーター法、リバースロールコーター法、トランスファーロールコーター法、グラビアコーター法、キスコーター法、キャストコーター法、スプレーコーター法、スリットオリフィスコーター法、カレンダーコーター法等の各種塗工法や、スクリーン印刷、インクジェット印刷等の印刷法等が挙げられるが、用いる塗布型半導体組成物によって適宜選択するのがよい。

[0197] 加熱温度は、酸化物半導体前駆体材料が、熱酸化等の変換処理によって金属酸化物からなる半導体に変換される温度を適宜選択できる。加熱温度は、100～500℃が好ましく、150～400℃がより好ましく、200～300℃がさらに好ましく、220～275℃が特に好ましい。加熱時間は特に限定されないが、例えば、3分～24時間であればよい。

半導体装置 10 の基材は、本発明の積層体からなり、該積層体の硬化膜 17 は耐熱性を有するため、このような高温下での塗布型半導体 15 の形成を何ら問題なく行える。

[0198] 次に、ゲート絶縁膜 16、ソース電極 13、ドレイン電極 14 および塗布型半導体 15 上に、層間絶縁膜 18 を形成する。層間絶縁膜 18 の形成には、公知の硬化性組成物を使用でき、プレポリマー (A) を含む上述の硬化性組成物を用いてもよい。硬化性組成物の膜を加熱、光照射等で硬化させることにより、層間絶縁膜 18 を形成する。

[0199] 図 1 に示すように、層間絶縁膜 18 に、ドレイン電極 14 と接続する画素電極 19 を設けるためのビア穴をレーザアブレーション法で形成する場合には、層間絶縁膜 18 を形成する硬化性組成物には、照射されるレーザ光を吸収する色素を含有させることが好ましい。色素を含有させることにより、硬化膜における照射エネルギーの吸収率が向上し、より低い照射エネルギーで硬化膜のレーザ加工が可能となる。

色素としては、レーザ光の吸収能を有する化合物であればよく、例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾエート系化合物、トリアジン系化合物等が挙げられる。

[0200] 層間絶縁膜 18 は、ソース電極 13 およびドレイン電極 14 が他の部材と電氣的に接続しないように、かつ、ソース電極 13、ドレイン電極 14 および塗布型半導体 15 が外部環境に直接晒されないようにこれらを保護するものとして形成される。

[0201] 次に、層間絶縁膜 18 にビア穴を形成し、該ビア穴に電極材料を満たし、さらに層間絶縁膜 18 表面に電極パターンを形成し、画素電極 19 とする。ビア穴は、レーザアブレーション法その他、ドライエッチング法、ウェットエッチング法、フォトリソグラフィ法等の方法で形成できる。画素電極 19 は、ゲート電極 12、ソース電極 13、ドレイン電極 15 等と同様の方法で形成できる。

[0202] 図 2 の半導体装置 20 は、図 1 の半導体装置 10 とは、硬化膜 17, 27

上に形成される半導体装置構成の上下が逆転している点が異なるのみである。そのため、基本的には、図1の半導体装置10について説明した半導体装置の製造方法の各工程の順序を、図2の半導体装置20に対応する順序に変えて行うことで製造できる。

## 実施例

[0203] 以下に実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。評価方法は以下の通りである。

[0204] [評価]

(屈曲性)

積層体の対向する2辺を両手で保持し、非常に容易に曲げられる場合を◎(優秀)、容易に曲げられる場合を○(良好)、曲げにくく、無理に曲げようとすると破損した場合を×(不良)とした。

(平坦性)

研磨された金属鏡面上に、積層体を静かに置いた。その際、積層体のガラスシート側が金属鏡面に接するようにした。干渉縞を目視で観測することによって平坦性を評価した。ほとんど観測されないものを○(良好)、観測されたものを×(不良)とした。

(透明性)

積層体の400～700nmの範囲の透過光スペクトルを測定した。400～700nmの範囲における最も低い透過率が80%以上である場合を○(良好)、80%未満である場合を×(不良)とした。

(誘電率)

比誘電率の測定は、水銀プローバー(SSM社製、製品名:SSM-495)を用いて、CV測定を行うことにより、1MHzの比誘電率を求めた。

(接触角)

硬化膜の表面における接触角の測定は、接触角計(協和界面科学社製、製品名:CA-A)を用い、25℃の条件下、液滴法で行った。撥水性評価の場合には、硬化膜上に、約1μLの水を滴下して接触角を測定し、撥油性評

価の場合には約 1  $\mu$ L の P G M E A を滴下して接触角を測定した。

[0205] [含フッ素ポリアリーレンプレポリマー (A) の合成]

略号は以下の化合物を指す。

D M A c : N , N - ジメチルアセトアミド。

P F B : ペルフルオロビフェニル。

[0206] (合成例 1 : プレポリマー (A - 1) の合成)

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、メカニカルスターラの付いた 10 L ガラス製 4 つ口フラスコに、P F B (650 g)、1, 3, 5 - トリヒドロキシベンゼン (117 g)、D M A c (6,202 g) を仕込んだ。攪拌しながらオイルバス上で加温し、液温が 60℃ となった時点で炭酸ナトリウム (575 g) を素早く添加した。攪拌を継続しながら 60℃ で 24 時間加熱した。次いで、攪拌をしながら 0℃ に冷却し、4 - アセトキシスチレン (200 g)、水酸化カリウム (532 g) を添加し、さらに 0℃ で 24 時間反応した。その後、反応液を室温に冷却し、激しく攪拌した 0.5 N 塩酸水約 10 L に徐々に滴下し、再沈殿を行った。沈殿をろ過後、さらに純水で 2 回洗浄した。その後、60℃ で 12 時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー (A - 1) (800 g) を得た。プレポリマー (A - 1) の数平均分子量 ( $M_n$ ) は 10,000 であった。

[0207] (合成例 2 : プレポリマー (A - 2) の合成)

D M A c (492 g) 溶媒中で、ペンタフルオロスチレン (22 g) と 1, 1, 1 - トリス (4 - ヒドロキシフェニル) エタン (33 g) とを炭酸ナトリウム (51 g) の存在下に、60℃ で 24 時間反応させた後、続けて P F B (40 g) を D M A c (360 g) に溶かした溶液を添加し、さらに 60℃ で 17 時間反応させた。その後、反応液を室温に冷却し、激しく攪拌した 0.5 N 塩酸水約 2 L に徐々に滴下し、再沈殿を行った。沈殿をろ過後、さらに純水で 2 回洗浄した。その後、60℃ で 12 時間真空乾燥を行って白色粉末状のプレポリマー (A - 2) (75 g) を得た。プレポリマー (A - 2) の数平均分子量 ( $M_n$ ) は 10,000 であった。

## [0208] [化合物 (C) の合成]

略号は以下の化合物を指す。

(R<sub>n</sub>基を有する単量体 (c 1 r) )

C 1 8 M A :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$ 。

(C<sub>f</sub>基を有する単量体 (c 1 f) )

C 6 F M A :  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 。

(カルボキシ基を有する単量体 (c 4 m) )

M A A : メタクリル酸。

(水酸基を有する単量体 (c 4 m) )

H E M A : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート。

(イソシアネート基と架橋性官能基を有する単量体 (c 2 c) )

A O I : 2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工社製)。

M O I : 2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート (昭和電工社製)

。

(連鎖移動剤)

D S H : n-ドデシルメルカプタン。

V-65 : 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製、製品名 : V-65)。V-70 : 2, 2'-アゾビス (4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製、製品名 : V-70)。

(触媒)

D B T D L : ジブチル錫ジラウレート。

(重合禁止剤)

B H T : 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール。

## [0209] (合成例 3 : 化合物 (m 1 α-1) の合成)

化合物 (a 1 α-1) (チバススペシャルティケミカルズ社製、製品名 : I R G A C U R E 2959) の 2.5 g とトリエチルアミンの 2.3 g をジクロロメタンの 62 mL に混合して溶解させて、溶液を得た。該溶液を 0℃

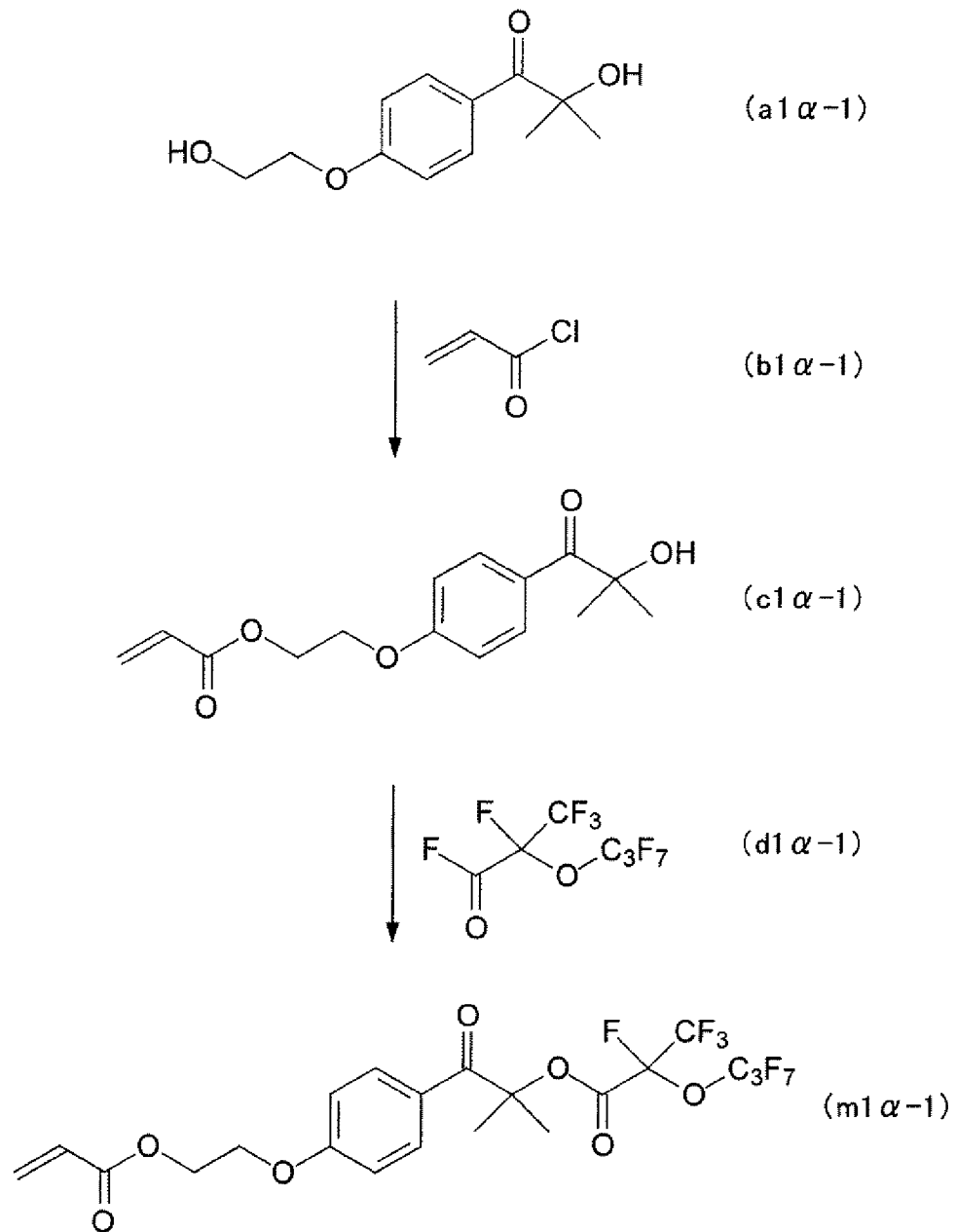
で攪拌しながら、該溶液に、アクリル酸クロリド（化合物（b 1  $\alpha$  - 1））の 1. 0 g をジクロロメタンの 8 mL に溶解した溶液を、滴下して加えた。滴下が終了した後、0℃で 1 時間攪拌し、化合物（c 1  $\alpha$  - 1）を含む溶液を得た。

化合物（c 1  $\alpha$  - 1）を含む溶液を 0℃で攪拌しながら、トリエチルアミンの 1. 7 g を加えた。次いで、2-(ヘプタフルオロプロポキシ)-2, 3, 3-テトラフルオロプロピオン酸フルオリド（化合物（d 1  $\alpha$  - 1））の 4. 4 g を滴下して加えた。滴下が終了した後、室温で 1 時間攪拌し、化合物（m 1  $\alpha$  - 1）を含む溶液を得た。

化合物（m 1  $\alpha$  - 1）を含む溶液を氷水に注ぎ入れ、酢酸エチルを用いて 3 回抽出し、有機相を乾燥し、シリカゲルカラムクロマトグラムで精製を行うことで、化合物（m 1  $\alpha$  - 1）の 2. 0 g を得た。

[0210]

[化15]

[0211] (合成例4：化合物(m1 $\beta$ -3)の合成)

4-ヒドロキシベンゼンチオール17.7gと4'-ブロモプロピオフェノンの20.0gをDMAcの151gに溶解し、溶液を得た。該溶液を80℃で攪拌しながら、該溶液に炭酸カリウムの25.9gを添加した。80℃で12時間攪拌し、化合物(a1 $\beta$ -1)の溶液を得た。次いで、得ら

れた化合物 (a 1  $\beta$  - 1) の溶液を水に投入し、沈殿物を真空乾燥して化合物 (a 1  $\beta$  - 1) の 24.0 g を得た。

化合物 (a 1  $\beta$  - 1) の 20.2 g とトリエチルアミンの 9.7 g を THF の 89 g に溶解し、溶液を得た。該溶液を 0℃ で攪拌しながら、該溶液に化合物 (b 1  $\beta$  - 2) の 9.0 g を滴下して加えた。さらに 0℃ で 1 時間攪拌した後、室温で 3.5 時間攪拌し、化合物 (c 1  $\beta$  - 2) の溶液を得た。次いで、得られた化合物 (c 1  $\beta$  - 2) の溶液を水に投入し、酢酸エチルで 3 回抽出した。有機相を真空乾燥して化合物 (c 1  $\beta$  - 2) の 26.6 g を得た。

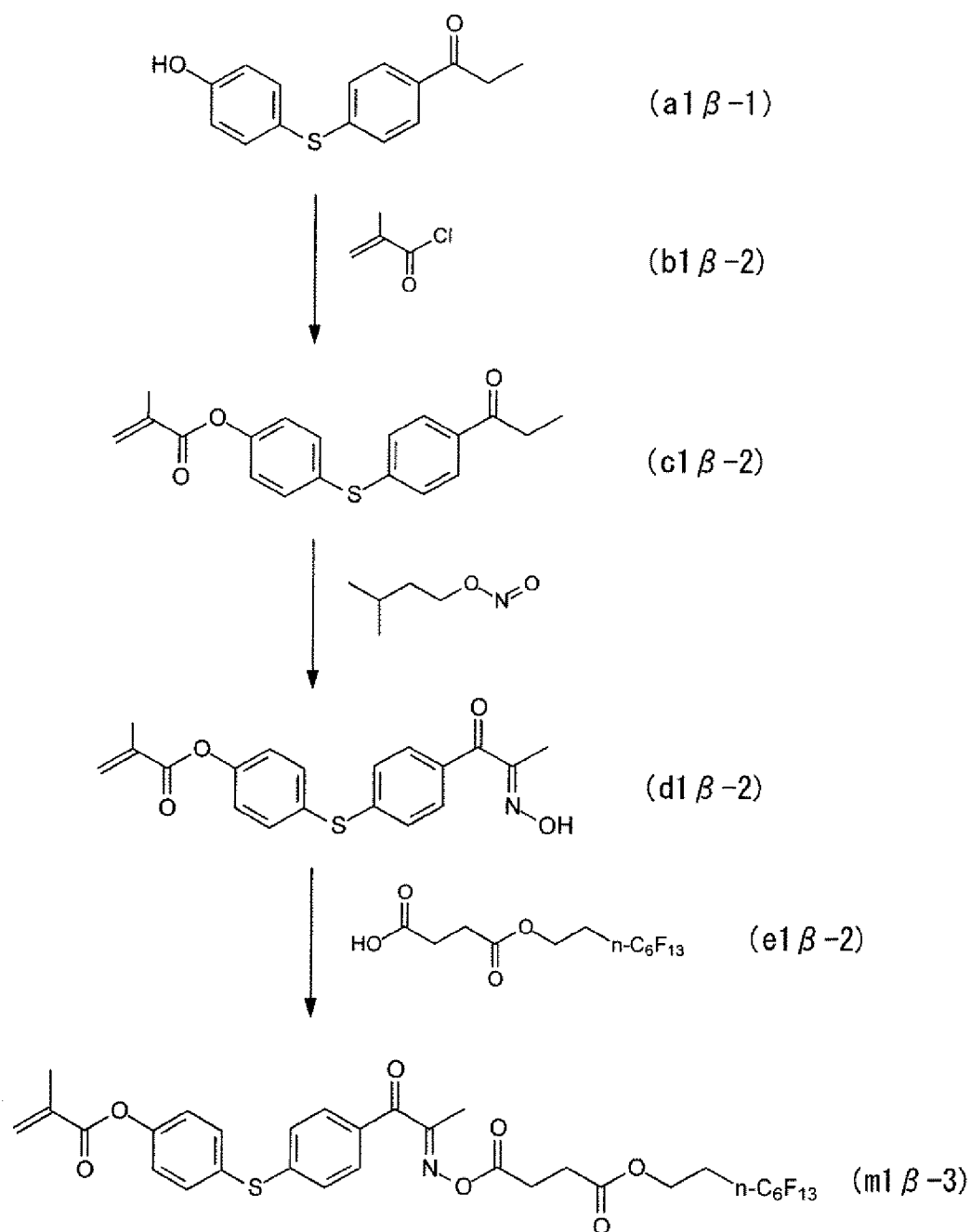
化合物 (c 1  $\beta$  - 2) の 20.0 g と亜硝酸イソアミルの 10.9 g と 35 質量% 塩酸水溶液の 5.0 g を THF の 107 g に溶解し、溶液を得た。該溶液を室温で 1 日間攪拌し、化合物 (d 1  $\beta$  - 2) の溶液を得た。次いで、得られた化合物 (d 1  $\beta$  - 2) の溶液を水に投入し、酢酸エチルで 3 回抽出した。有機相を真空乾燥して化合物 (d 1  $\beta$  - 2) の 14.2 g を得た。

[0212] 一方、無水コハク酸の 3.5 g、1 H, 1 H, 2 H, 2 H-ペルフルオロオクタノールの 13.7 g、4-ジメチルアミノピリジンの 1.1 g、トリエチルアミンの 5.4 g を、ジクロロメタンの 106 g に溶解し、溶液を得た。該溶液を室温で 17 時間攪拌し、化合物 (e 1  $\beta$  - 2) の溶液を得た。次いで、得られた化合物 (e 1  $\beta$  - 2) の溶液を 1 N 塩酸で 3 回、水で 1 回洗浄した。有機相を真空乾燥して化合物 (e 1  $\beta$  - 2) の 15.7 g を得た。

[0213] 化合物 (d 1  $\beta$  - 2) の 5.1 g とジイソプロピルカルボジイミドの 2.7 g を THF の 30 g に溶解し、溶液を得た。該溶液を 0℃ で攪拌しながら、化合物 (e 1  $\beta$  - 2) の 9.7 g を THF の 10 g に溶解した溶液を滴下して加えた。さらに 0℃ で 1 時間攪拌した後、室温で 19 時間攪拌し、化合物 (m 1  $\beta$  - 3) の溶液を得た。該溶液からエバポレータで溶媒を除去した後、真空乾燥して化合物 (m 1  $\beta$  - 3) の 9.7 g を得た。

[0214]

[化16]



[0215] (合成例5：化合物(C-1-1)の合成)

アセトン(555g)溶媒中で、C6FMA(96g)、MAA(72g)とHEMA(72g)とをDSH(9.7g)およびV-70(5g)の存在下に、40℃で18時間反応させて重合体1の溶液を得た。得られた重

合体1のアセトン溶液を水に投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状の重合体1を230g得た。

続いて、アセトン(100g)溶媒中で、重合体1(100g)、MOI(36g)、DBTDL(0.2g)とBHT(1.8g)とを、30℃で18時間反応させて共重合体(C-1-1)を135g得た。共重合体(C-1-1)におけるフッ素含有量は22質量%、数平均分子量(Mn)は7,000であった。

[0216] (合成例6：化合物(C-2-1)の合成)

メチルエチルケトン(27.6g)溶剤中で、C18MA(8.0g)とHEMA(3.1g)とをDSH(0.68g)およびV-65(0.094g)の存在下に、50℃で24時間反応させた後、70℃で2時間反応させた。

続いて、AOI(3.3g)、DBTDL(0.013g)とBHT(0.17g)とを、40℃で24時間反応させて共重合体である化合物(C-2-1)を合成した。得られた化合物(C-2-1)のメチルエチルケトン溶液をメタノールに投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状の化合物(C-2-1)の11gを得た。化合物(C-2-1)の数平均分子量(Mn)は8,000であった。

[0217] (合成例7：化合物(C-1-2)の合成)

2-ブタノン(197g)溶液中で、化合物(4a-21)(50g)とHEMA(34g)とを連鎖移動剤DSH(5.1g)および重合開始剤V-70(0.7g)の存在下に、50℃で24時間反応させ、続いて70℃で2時間反応させた。

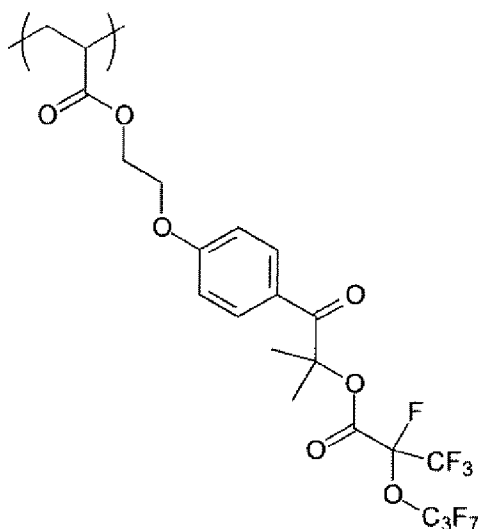
室温(20~25℃)に冷却後、AOI(37g)、DBTDL(0.1g)とBHT(1.9g)を仕込み、40℃で24時間反応させて化合物(C-1-2)を合成した。得られた共重合体(C-1-2)の2-ブタノン溶液をヘキサンに投入することで再沈精製し、真空乾燥して粉末状の共重合体(C-1-2)を115g得た。共重合体(C-1-2)におけるフッ素

含有量は1.8質量%、数平均分子量 ( $M_n$ ) は6,000であった。

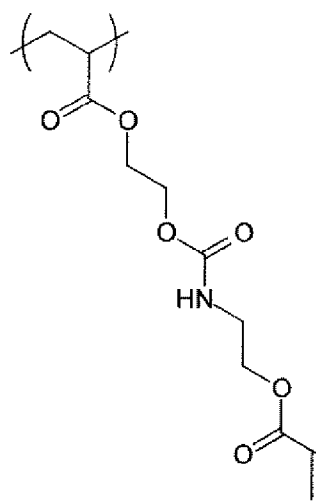
[0218] (合成例8：化合物 (C-1-3) の合成)

2-ブタノンの2.0 g 中にて、合成例3で得た化合物 ( $m1\alpha-1$ ) の0.70 g および2-ヒドロキシエチルメタクリレートの0.15 g を、 $n$ -ドデシルメルカプタンの0.034 g および2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル) (和光純薬社製、製品名：V-70) の0.005 g の存在下に、50℃で24時間反応させた。室温 (20~25℃) に冷却した後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの0.17 g、ジブチル錫ジラウレートの0.0007 g および2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールの0.0084 g を加え、40℃で24時間反応させて下式の単位 (c1f-1) および単位 (c2-1) を有する化合物 (C-1-3) の2-ブタノン溶液を得た。得られた化合物 (C-1-3) の2-ブタノン溶液をヘキサンに投入することによって沈殿させ、真空乾燥して粉末状の化合物 (C-1-3) の0.75 g を得た。化合物 (C-1-3) におけるフッ素含有量は24.2質量%、数平均分子量 ( $M_n$ ) は8,000であった。

[0219] [化17]



(c1f-1)

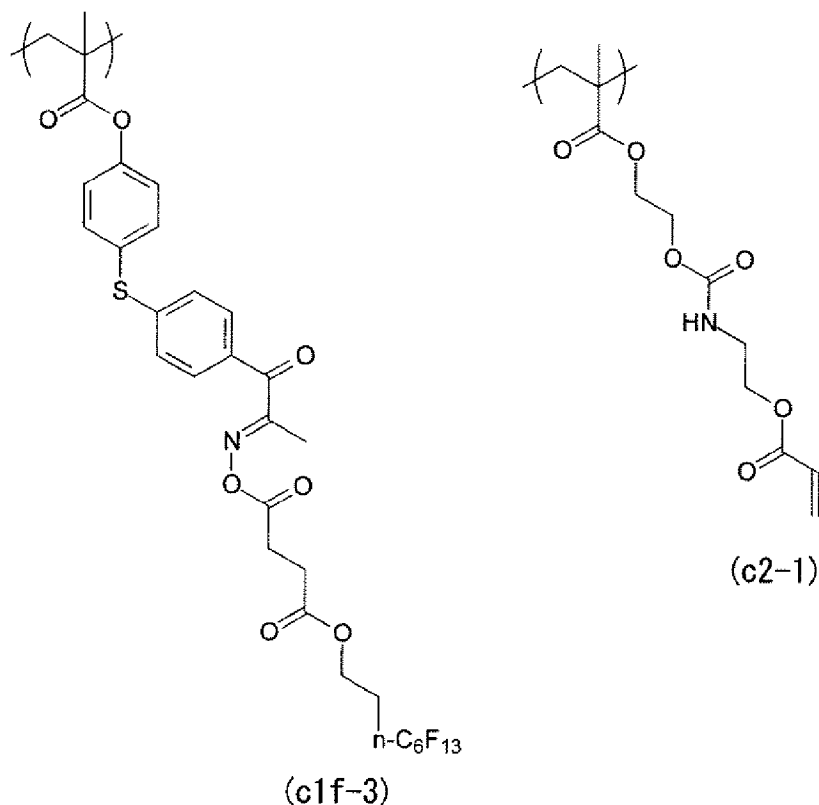


(c2-1)

## [0220] (合成例9：化合物(C-1-4)の合成)

2-ブタノンの2.2 g 中にて、合成例4で得た化合物(m1β-3)の0.8 g および2-ヒドロキシエチルメタクリレートの0.13 g を、n-オクタデシルメルカプタンの0.03 g および2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(和光純薬社製、製品名：V-65)の0.004 g の存在下に、50℃で24時間反応させた。室温(20~25℃)に冷却した後、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネートの0.14 g、ジブチル錫ジラウレート(0.0006 g)および2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールの0.007 g を加え、40℃で24時間反応させて下式の単位(c1f-3)および単位(c2-1)を有する化合物(C-1-4)の2-ブタノン溶液を得た。得られた化合物(C-1-4)の2-ブタノン溶液をヘキサンに投入し、沈殿物を真空乾燥して粉末状の化合物(C-1-4)の0.89 g を得た。撥液性重合体(C-1-4)におけるフッ素含有量は23.0質量%、数平均分子量(Mn)は8,000であった。

## [0221] [化18]



## [0222] [塗布用組成物]

(化合物 (B))

A D P H : 製品名、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (新中村化学工業社製)。

M 4 0 8 : ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート (東亜合成社製、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) : 4 6 6)。

A 9 3 0 0 - 1 C L : ε - カプロラクトン変成エトキシ化イソシアヌル酸のトリアクリレート (新中村化学工業社製「ε - カプロラクトン変性トリスー (2 - アクリロキシエチル) イソシアヌレート」、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) : 5 3 7)。

A T M P T : トリメチロールプロパントリアクリレート (新中村化学工業社製、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) : 2 9 6)。

A D C P : トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業社製、数平均分子量 (M<sub>n</sub>) : 3 0 4)。

## [0223] (熱重合開始剤 (D 1))

B P O : 過酸化ベンゾイル。

(光重合開始剤 (D 2))

O X E 0 1 : 1, 2 - オクタンジオン, 1 - [4 - (フェニルチオ) -, 2 - (o - ベンゾイルオキシム)] (B A S F 社製)。

## [0224] (溶剤)

P G M E A : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート。

## [0225] [ガラスシート]

無アルカリガラス (旭硝子社製、商品名 : A N 1 0 0) のガラスシート (1 0 c m × 1 0 c m)。厚さが 5 0 μ m または 1 0 0 μ m のものを使用。

## [0226] [硬化性組成物の調製]

表 1 に示す配合割合で各成分を室温で混合し、調製例 1 0 ~ 2 2 の塗布用組成物を得た。

また、調製例 2 3 (比較例) の塗布用組成物として、メタクリル酸メチル

ポリマー（シグマアルドリッチ社製、質量平均分子量（M<sub>w</sub>）：120,000）をPGMEAに溶解し、炭化水素系樹脂溶液（固形分：10質量%）を得た。

[0227]

[表1]

|               |                                | 調製例       |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------|--------------------------------|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|               |                                | 10        | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  | 22  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 配合割合<br>(質量部) | ブレポリマー<br>(A)                  | (A-1)     | 100 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | (A-2)     |     | 100 | 60  |     | 60  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               | 化合物<br>(B)                     | ADPH      |     |     | 40  | 40  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | M408      |     |     |     |     | 40  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | A9300-1CL |     |     |     |     |     | 30  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | ATMPT     |     |     |     |     |     | 10  | 40  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               | 化合物<br>(C)                     | ADCP      |     |     |     |     |     |     |     | 40  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | C-1-1     |     |     |     |     |     |     |     |     | 1   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | C-2-1     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 1   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | C-1-2     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 1   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | C-1-3     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 1   |     |     |     |
|               | 熱重合開始剤(D1)<br>光重合開始剤(D2)<br>溶剤 | C-1-4     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | BPO       |     |     |     |     | 6   | 6   |     |     |     |     |     |     |     |     | 6   | 6   | 6   | 6   | 6   | 6   | 6   | 6   |
|               |                                | OXE01     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     | 10  | 10  |     |     |     |     |     |     |
|               |                                | PGMEA     | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 | 250 |

[0228] 以下の例のうち、例1～26は実施例で、例27～28は比較例である。

[例1～8：200℃熱硬化]

表2に示す塗布用組成物をガラスシート上に毎分1,000回転で30秒間スピンコートし、ホットプレートで加熱した（プリベーク）。加熱条件は100℃、90秒間とした。続いて、オーブンにより、200℃で2時間加熱（キュア工程）して、膜厚1 $\mu$ mの硬化膜を形成し、ガラスシート積層体を得た。

得られたガラスシート積層体の屈曲性、平坦性、透明性を評価し、誘電率を測定した。結果を表2に示す。

[0229] [例9～12、例17～28：150℃熱硬化]

表2に示す塗布用組成物をガラスシート上に毎分1,000回転で30秒間スピンコートし、ホットプレートで加熱した（プリベーク）。加熱条件は150℃、2分間とした。続いて、オーブンにより、150℃で10分間加熱（キュア工程）して、膜厚1 $\mu$ mの硬化膜を形成し、ガラスシート積層体を得た。

得られたガラスシート積層体の屈曲性、平坦性、透明性を評価し、誘電率を測定した。結果を表2に示す。

[0230] [例13～16：光硬化]

表2に示す塗布用組成物をガラスシート上に毎分1,000回転で30秒間スピンコートし、ホットプレートで加熱した（プリベーク）。加熱条件は60℃、90秒間とした。次いで、照射エネルギーが200mJ/cm<sup>2</sup>の露光を行った。露光は、紫外線露光装置（SUSS社製、製品名：MA-6）を用い、高圧水銀灯を光源として照射した。続いてホットプレートにより、100℃で5分間加熱（キュア工程）して、膜厚1 $\mu$ mの硬化膜を形成し、ガラスシート積層体を得た。

得られたガラスシート積層体の屈曲性、平坦性、透明性を評価し、誘電率を測定した。結果を表2に示す。

[0231]

[表2]

| 例  | ガラスシートの<br>厚さ<br>( $\mu\text{m}$ ) | 塗布用組成物 | 屈曲性 | 平坦性 | 透明性 | 誘電率 |
|----|------------------------------------|--------|-----|-----|-----|-----|
| 1  | 50                                 | 調製例10  | ◎   | ○   | ○   | 2.5 |
| 2  | 100                                | 調製例10  | ○   | ○   | ○   | 2.5 |
| 3  | 50                                 | 調製例11  | ◎   | ○   | ○   | 2.5 |
| 4  | 100                                | 調製例11  | ○   | ○   | ○   | 2.5 |
| 5  | 50                                 | 調製例12  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 6  | 100                                | 調製例12  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 7  | 50                                 | 調製例13  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 8  | 100                                | 調製例13  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 9  | 50                                 | 調製例14  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 10 | 100                                | 調製例14  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 11 | 50                                 | 調製例15  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 12 | 100                                | 調製例15  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 13 | 50                                 | 調製例16  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 14 | 100                                | 調製例16  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 15 | 50                                 | 調製例17  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 16 | 100                                | 調製例17  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 17 | 50                                 | 調製例18  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 18 | 100                                | 調製例18  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 19 | 50                                 | 調製例19  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 20 | 100                                | 調製例19  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 21 | 50                                 | 調製例20  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 22 | 100                                | 調製例20  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 23 | 50                                 | 調製例21  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 24 | 100                                | 調製例21  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 25 | 50                                 | 調製例22  | ◎   | ○   | ○   | 2.9 |
| 26 | 100                                | 調製例22  | ○   | ○   | ○   | 2.9 |
| 27 | 50                                 | 調製例23  | ◎   | ○   | ○   | 4.0 |
| 28 | 100                                | 調製例23  | ○   | ○   | ○   | 4.0 |

[0232] 表2の結果に示されるように、例1～26のガラスシート積層体は、いずれも、屈曲性、平坦性、透明性に優れることに加え、比誘電率が低く、十分な絶縁性も有していた。

一方、例27および28のガラスシート積層体は、屈曲性、平坦性、透明性に優れるものの、比誘電率が高く、絶縁性が不十分であった。

この結果から、例1～26のガラスシート積層体は、半導体装置の基材として好適に使用できることが示唆された。

[0233] [例29]

化合物(C-1-1)を含む硬化性組成物の硬化膜を有する例17のガラ

スシート積層体の該硬化膜について、接触角を測定したところ、水接触角が  $110^{\circ}$ 、PGMEA 接触角が  $56^{\circ}$  であり、該硬化膜は撥液性に優れていた。

[0234] [例 30]

化合物 (C-2-1) を含む硬化性組成物の硬化膜を有する例 19 のガラスシート積層体の該硬化膜について、接触角を測定したところ、水の接触角が  $95^{\circ}$ 、PGMEA 接触角が  $10^{\circ}$  以下であり、撥水性と親油性とを有していた。

[0235] [例 31]

化合物 (C-1-2) を含む硬化性組成物の硬化膜を有する例 21 のガラスシート積層体の該硬化膜の表面に、パターンを有するフォトリソマスクを介して紫外線を選択的に照射した。紫外線の照射は、スポットキュア SP-7 (ウシオ電気社製) を用い、照射条件は  $50 \text{ J/cm}^2$  とした。この条件では波長  $200 \text{ nm}$  以下の光は照射されない。

紫外線が照射された部分の水接触角は  $76^{\circ}$ 、PGMEA 接触角は  $10^{\circ}$  以下であった。紫外線が照射されなかった部分の水接触角は  $103^{\circ}$ 、PGMEA 接触角は  $58^{\circ}$  であった。

このように紫外線の照射により、硬化膜の表面の撥液性を選択的に低下させることができ、紫外線の照射により撥液性が低下して親液化した親液性領域と、紫外線が照射されず撥液性を維持している撥液性領域とのパターンを形成できた。

[0236] [例 32]

化合物 (C-1-3) を含む硬化性組成物の硬化膜を有する例 23 のガラスシート積層体の該硬化膜の表面に、パターンを有するフォトリソマスクを介して紫外線 (i 線  $365 \text{ nm}$ ) を部分的に照射した。紫外線の照射は、SUSS 社製の製品名: MA-8 を用い、照射条件は  $100 \text{ J/cm}^2$  とした。該装置および条件では、波長  $350 \text{ nm}$  以下の紫外線は照射されない。

紫外線が照射された部分の PGMEA 接触角は  $10^{\circ}$  以下であり、紫外線

が照射されなかった部分のPGMEA接触角は $53^{\circ}$ であった。

このように紫外線の照射により、硬化膜の表面の撥油性を選択的に低下させることができ、紫外線の照射により撥油性が低下して親液化した親液性領域と、紫外線が照射されず撥油性を維持している撥液性領域とのパターンを形成できた。

[0237] [例33]

化合物(C-1-4)を含む硬化性組成物の硬化膜を有する例25で得られたガラスシート積層体の該硬化膜の表面に、パターンを有するフォトリソマスクを介して紫外線(i線365nm)を部分的に照射した。紫外線の照射は、SUSS社製の製品名:MA-8を用い、照射条件は $1\text{ J/cm}^2$ とした。該装置および条件では、波長350nm以下の紫外線は照射されない。

紫外線が照射された部分のPGMEA接触角は $10^{\circ}$ 以下であり、紫外線が照射されなかった部分のPGMEA接触角は $51^{\circ}$ であった。

このように紫外線の照射により、硬化膜の表面の撥油性を選択的に低下させることができ、紫外線の照射により撥油性が低下して親液化した親液性領域と、紫外線が照射されず撥油性を維持している撥液性領域とのパターンを形成できた。

## 産業上の利用可能性

[0238] 本発明の積層体は、表示装置の保護板、半導体装置の基材、ICカード、タッチパネルの基材、フレキシブルプリント基板、RFIDの基材として、好適に使用される。

なお、2012年8月9日出願された日本特許出願2012-176972号および2012年10月22日出願された日本特許出願2012-233197号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

## 符号の説明

[0239] 10, 20…半導体装置

11, 21…ガラスシート

- 1 2, 2 2 …ゲート電極
- 1 3, 2 3 …ソース電極
- 1 4, 2 4 …ドレイン電極
- 1 5, 2 5 …塗布型半導体
- 1 6, 2 6 …ゲート絶縁膜
- 1 7, 2 7 …硬化膜
- 1 7 a …親液性領域
- 1 7 b …撥液性領域
- 1 7 c …内部領域
- 1 8, 2 8 …層間絶縁膜
- 1 9 …画素電極

## 請求の範囲

- [請求項1] 厚さが10～500  $\mu\text{m}$ であるガラスシートと、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）を含む硬化性組成物から形成される硬化膜とを有することを特徴とするガラスシート積層体。
- [請求項2] 前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）が、含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマーである、請求項1に記載のガラスシート積層体。
- [請求項3] 前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（A）が、芳香環の炭素原子に結合したフッ素原子を有する含フッ素芳香族化合物と、フェノール性水酸基を2つ以上有するフェノール系化合物と、架橋性官能基と脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応しうる反応性基とを含有する芳香族化合物とを脱ハロゲン化水素剤の存在下で反応させて得られるプレポリマーである、請求項2に記載のガラスシート積層体。
- [請求項4] 前記含フッ素芳香族化合物がペルフルオロ（1，3，5-トリフェニルベンゼン）またはペルフルオロビフェニルであり、前記フェノール系化合物が1，3，5-トリヒドロキシベンゼンまたは1，1，1-トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタンであり、前記芳香族化合物がペンタフルオロスチレン、アセトキシスチレン、クロルメチルスチレンまたはペンタフルオロフェニルアセチレンである、請求項3に記載のガラスシート積層体。
- [請求項5] 前記硬化性組成物が、2つ以上の架橋性官能基を有し、フッ素原子を有しない数平均分子量が140～3,000の化合物（B）を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のガラスシート積層体。
- [請求項6] 前記化合物（B）が、多価アルコールのポリアクリレートまたは多価アルコールのポリメタクリレートである、請求項5に記載のガラスシート積層体。
- [請求項7] 前記硬化性組成物が、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有してい

てもよい、炭素数が20以下のフルオロアルキル基、または、炭素原子間にエーテル性酸素原子を有していてもよい、炭素数が6～24のアルキル基と、架橋性官能基とを有する、数平均分子量が3,000を超え50,000以下の化合物(C)を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載のガラスシート積層体。

[請求項8] 前記硬化膜の表面に、親液性領域と撥液性領域のパターンが形成されている、請求項7に記載のガラスシート積層体。

[請求項9] 前記硬化性組成物が、ラジカル重合開始剤(D)を含む、請求項1～8のいずれか一項に記載のガラスシート積層体。

[請求項10] 前記架橋性官能基が、ビニル(オキシ)基、アリル(オキシ)基、エチニル基および(メタ)アクリロイル(オキシ)基からなる群から選ばれる、請求項1～9のいずれか一項に記載のガラスシート積層体。

[請求項11] 請求項1～10のいずれか一項に記載のガラスシート積層体を有する保護板。

[請求項12] 請求項1～10のいずれか一項に記載のガラスシート積層体を基材として有する半導体装置。

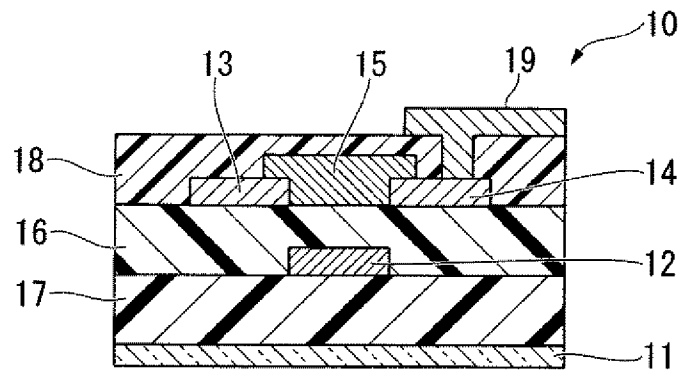
[請求項13] 厚さが10～500 $\mu$ mであるガラスシート上に、架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー(A)を含む硬化性組成物を含む液状の塗布用組成物の塗膜を形成し、前記塗膜を熱硬化または光硬化させて硬化膜を形成することを特徴とするガラスシート積層体の製造方法。

[請求項14] 前記液状の塗布用組成物が溶剤を含む硬化性組成物であり、溶剤を含む硬化性組成物の塗膜を形成し、溶剤を除去した後、硬化性組成物の塗膜を硬化させる、請求項13に記載のガラスシート積層体の製造方法。

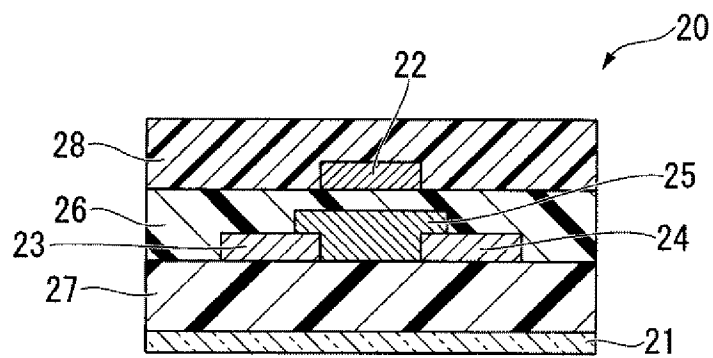
[請求項15] 前記塗布用組成物の膜を形成した後に、加熱工程を1回以上有し、該加熱工程における加熱温度がすべて250℃以下である、請求項1

3 または 1 4 に記載のガラスシート積層体の製造方法。

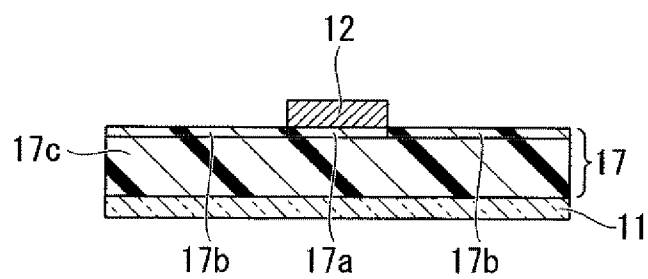
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071400

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B17/10(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)i, H01L31/042(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)

B32B1/00-43/00, C03C17/32, H01L31/042

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 | 1996-2013 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2013 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2013 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                         | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 11-329715 A (Cambridge Display Technology Ltd.),<br>30 November 1999 (30.11.1999),<br>claims 1 to 3; paragraphs [0026] to [0031]<br>& US 2003/0124341 A1 & EP 949850 A1 | 1-15                  |
| Y         | JP 2002-521234 A (Koninklijke Philips Electronics N.V.),<br>16 July 2002 (16.07.2002),<br>claim 1; paragraph [0015]; fig. 1<br>& US 2001/0050372 A1 & EP 1037862 A         | 1-15                  |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 October, 2013 (21.10.13)

Date of mailing of the international search report

29 October, 2013 (29.10.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/071400

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                          | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 61-018925 A (Epson Corp.),<br>27 January 1986 (27.01.1986),<br>claims; page 1, lower right column to page 2,<br>upper right column; page 3, lower right column;<br>examples<br>(Family: none)                                                                            | 1-15                  |
| Y         | JP 08-279394 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),<br>22 October 1996 (22.10.1996),<br>claims 1, 3, 6; paragraphs [0011], [0014],<br>[0045], [0049], [0051]; examples<br>& US 5909081 A & EP 809420 A1<br>& WO 1996/025020 A1                                                       | 1-15                  |
| Y         | WO 2011/162001 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>29 December 2011 (29.12.2011),<br>claims; paragraphs [0024], [0026], [0028],<br>[0030], [0032], [0075], [0085], [0089] to<br>[0096], [0156]<br>& US 2013/0123382 A1 & EP 2586805 A<br>& CN 102947359 A & KR 10-2013-0089580 A | 1-15                  |
| Y         | JP 2009-132820 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>18 June 2009 (18.06.2009),<br>claims; paragraphs [0001], [0002], [0021],<br>[0022], [0026], [0048], [0049], [0054], [0064],<br>[0071], [0073], [0087], [0101] to [0105]<br>(Family: none)                                      | 11                    |
| Y         | WO 2009/154254 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>23 December 2009 (23.12.2009),<br>claims; paragraphs [0007], [0019], [0027];<br>examples<br>& US 2011/0086939 A1 & EP 2289958 A1<br>& CN 102066443 A & KR 10-2011-0041433 A                                                   | 12                    |
| A         | JP 2012-063620 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br>29 March 2012 (29.03.2012),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                                                                                   | 1-15                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                         |                                                                   |             |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. B32B17/10(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                         |                                                                   |             |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. B32B1/00-43/00, C03C17/32, H01L31/042                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                         |                                                                   |             |
| 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<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案公報</div> <div>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国公開実用新案公報</div> <div>1 9 7 1 - 2 0 1 3 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案登録公報</div> <div>1 9 9 6 - 2 0 1 3 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国登録実用新案公報</div> <div>1 9 9 4 - 2 0 1 3 年</div> </div> |                                                                                                                         |                                                                   |             |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                         |                                                                   |             |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                         |                                                                   |             |
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号                                                    |             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 11-329715 A（ケンブリッジ ディスプレイ テクノロジー リミテッド）1999.11.30<br>請求項 1-3, 【0026】 - 【0031】<br>& US 2003/0124341 A1 & EP 949850 A1 | 1-15                                                              |             |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | JP 2002-521234 A（コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス エヌ ヴィ）2002.07.16<br>請求項 1, 【0015】, 図 1<br>& US 2001/0050372 A1 & EP 1037862 A | 1-15                                                              |             |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                         |                                                                   |             |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「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<br>「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<br>「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）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「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<br>「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<br>「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<br>「&」 同一パテントファミリー文献                                                                               |                                                                                                                         |                                                                   |             |
| 国際調査を完了した日<br>2 1 . 1 0 . 2 0 1 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                         | 国際調査報告の発送日<br>2 9 . 1 0 . 2 0 1 3                                 |             |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>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）<br>岸 進<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4 | 4 S 3 5 4 9 |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 61-018925 A (エプソン株式会社) 1986.01.27<br>特許請求の範囲, 第 1 頁右下欄-第 2 頁右上欄, 第 3 頁右下欄, 実施例<br>(ファミリーなし)                                                                                                                        | 1-15           |
| Y                     | JP 08-279394 A (出光興産株式会社) 1996.10.22<br>請求項 1, 3, 6, 【0011】, 【0014】, 【0045】, 【0049】, 【0051】, 実施例<br>& US 5909081 A & EP 809420 A1 & WO 1996/025020 A1                                                                 | 1-15           |
| Y                     | WO 2011/162001 A1 (旭硝子株式会社) 2011.12.29<br>請求の範囲, 【0024】, 【0026】, 【0028】, 【0030】, 【0032】, 【0075】, 【0085】,<br>【0089】 - 【0096】, 【0156】<br>& US 2013/0123382 A1 & EP 2586805 A & CN 102947359 A<br>& KR 10-2013-0089580 A | 1-15           |
| Y                     | JP 2009-132820 A (旭硝子株式会社) 2009.06.18<br>特許請求の範囲, 【0001】, 【0002】, 【0021】, 【0022】, 【0026】, 【0048】,<br>【0049】, 【0054】, 【0064】, 【0071】, 【0073】, 【0087】, 【0101】 - 【0105】<br>(ファミリーなし)                                     | 11             |
| Y                     | WO 2009/154254 A1 (旭硝子株式会社) 2009.12.23<br>請求の範囲, 【0007】, 【0019】, 【0027】, 実施例<br>& US 2011/0086939 A1 & EP 2289958 A1 & CN 102066443 A<br>& KR 10-2011-0041433 A                                                       | 12             |
| A                     | JP 2012-063620 A (旭硝子株式会社) 2012.03.29<br>全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                              | 1-15           |