

(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3月27日(27.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/046210 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 77/24 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01) H05B 33/12 (2006.01)
G03F 7/075 (2006.01) H05B 33/22 (2006.01)
H01L 21/027 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/075366
- (22) 国際出願日: 2013年9月19日(19.09.2013)
- (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 2012-209085 2012年9月24日(24.09.2012) 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: 古川 豊(FURUKAWA, Yutaka); 〒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). 高橋 秀幸(TAKAHASHI, Hideyuki); 〒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). 川島正行(KAWASHIMA, Masayuki); 〒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). 山田 光太郎(YAMADA, Kotaro); 〒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17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: PARTIAL HYDROLYSIS-CONDENSATION PRODUCT AND INK REPELLENT AGENT USING SAME

(54) 発明の名称: 部分加水分解縮合物およびこれを用いた撥インク剤

(57) Abstract: Provided are: a partial hydrolysis-condensation product which is capable of producing a negative photosensitive resin composition that exhibits good alkali solubility and is capable of forming a partition wall which has an upper surface exhibiting good ink repellency and good UV/O₃ resistance; and an ink repellent agent. Provided is a negative photosensitive resin composition which is capable of forming a partition wall that has an upper surface exhibiting good ink repellency. Also provided are: a cured film and a partition wall which are capable of maintaining good ink repellency even after an UV/O₃ irradiation treatment; and an optical element wherein an ink can be uniformly applied within a dot. A partial hydrolysis-condensation product of a mixture which contains: a first hydrolyzable silane compound that has a hydrolyzable group and a fluoroalkylene group and/or a fluoroalkyl group, but does not have an acidic group; and a second hydrolyzable silane compound that has an acidic group and a hydrolyzable group.

(57) 要約: 上面の撥インク性およびその耐UV/O₃性が良好な隔壁を形成でき、ならびにアルカリ溶解性が良好な、ネガ型感光性樹脂組成物を製造できる部分加水分解性縮合物または撥インク剤の提供。上面に良好な撥インク性を有する隔壁を形成できるネガ型感光性樹脂組成物の提供。UV/O₃照射処理を経ても撥インク性が良好に保持できる硬化膜および隔壁の提供。ドット内にインクを均一塗布できる光学素子の提供。フルオロアルキレン基および/またはフルオロアルキル基と加水分解性基とを有し、酸性基を有しない第1の加水分解性シラン化合物と、酸性基と加水分解性基とを有する第2の加水分解性シラン化合物とを含む混合物の部分加水分解縮合物。

WO 2014/046210 A1

明 細 書

発明の名称：部分加水分解縮合物およびこれを用いた撥インク剤 技術分野

[0001] 本発明は、部分加水分解縮合物、並びに、これを用いた撥インク剤、ネガ型感光性樹脂組成物、硬化膜、隔壁および光学素子に関する。

背景技術

[0002] 有機EL (Electro-Luminescence) 素子においては、発光層等の有機層をインクジェット (IJ) 法にてパターン印刷する方法がある。かかる方法においては、ドットの輪郭に沿って隔壁を設け、その内部に、形成する層の材料を含むインクを注入し、これを乾燥および／または加熱等することにより所望のパターン膜を形成する。

上記方法においては、隣接するドット間におけるインクの混色防止とドット内におけるインクの均一塗布のため、隔壁上面は撥インク性を有する一方、隔壁側面は親インク性を有する必要がある。

[0003] 上記隔壁は例えば、感光性樹脂組成物を用いたフォトリソグラフィ法によりパターン形成される。

例えば、感光性樹脂組成物に表面自由エネルギーが小さい撥インク剤を含ませると、塗膜を乾燥させる際に溶媒が蒸発する過程で、撥インク剤がその他の固形成分との間に働く斥力によって空気側（塗膜の上面側）に移行することを利用して、得られる隔壁の上面に撥インク性を付与することができる。かかる方法では、撥インク剤の上面移行性が重要である。また、現像後にドット内に撥インク剤が残存しないことが重要である。

[0004] 有機EL素子においては、現像後にドット内に残る感光性樹脂組成物の残渣によって、発光層等の有機層が劣化しやすくなる。そこで、ドット内の現像残渣除去のため、インク注入前に基材の表面全体に対して通常、UV（紫外線）／O₃（オゾン）照射処理を行う。UV／O₃照射処理後も、隔壁上面の撥インク性が良好に保持されることが重要である。

[0005] 従来、撥インク剤としては、炭素－炭素結合を主とする主鎖と、フッ素原子を有する側鎖とを含むアクリル系重合体が知られている。しかしながら、アクリル系重合体からなる撥インク剤は撥インク性の耐UV/O₃性が低く、有機EL素子の隔壁用途としては不十分である。

[0006] 特許文献1には、表面自由エネルギーが十分に小さく、形成される隔壁は上面が良好な撥インク性を有し、かつ、UV/O₃照射処理を経てもその撥インク性が良好に保持される含フッ素加水分解性シラン化合物の加水分解縮合物からなるシリコン系の撥インク剤を含むネガ型感光性樹脂組成物が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第2010/013816号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 従来のシリコン系の撥インク剤は、アルカリ現像液への溶解性が不十分な傾向にある。アルカリ現像液はリサイクルされ、再使用される場合がある。撥インク剤のアルカリ溶解性が不十分であると、現像液のリサイクル過程で析出しやすい。そのため、撥インク剤の析出物が現像液の配管あるいはタンク等に徐々に付着し、リサイクル処理に支障を来す恐れがある。

[0009] 本発明は、上面の撥インク性およびその耐UV/O₃性が良好な隔壁を形成でき、かつアルカリ溶解性が良好な、ネガ型感光性樹脂組成物を製造できる、加水分解性シラン化合物の部分加水分解縮合物の提供を目的とする。

本発明は、上面の撥インク性およびその耐UV/O₃性が良好な隔壁が形成でき、かつアルカリ溶解性が良好なネガ型感光性樹脂組成物を製造できる、撥インク剤の提供を目的とする。

本発明は、隔壁上面に良好な撥インク性を付与する隔壁を形成できる、ネガ型感光性樹脂組成物の提供を目的とする。

本発明は、上面に良好な撥インク性を有し、UV/O₃照射処理を経てもその撥インク性が良好に保持される、硬化膜および隔壁の提供を目的とする。

本発明は、隔壁の上面に良好な撥インク性を有し、ドット内に撥インク剤が残存しにくい特性を有するため、ドット内にインクを均一塗布できる隔壁を有する、光学素子の提供を目的とする。

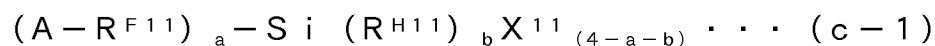
課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、以下を要旨とするものである。

[0011] [1] フルオロアルキレン基および／またはフルオロアルキル基と加水分解性基とを有し、酸性基を有しない第1の加水分解性シラン化合物と、酸性基と加水分解性基とを有する第2の加水分解性シラン化合物とを含む混合物の部分加水分解縮合物。

[2] 前記酸性基が、カルボキシ基、フェノール性水酸基またはスルホ基である、前記[1]の部分加水分解縮合物。

[3] 前記第1の加水分解性シラン化合物が下式(c-1)で表される化合物である、前記[1]または[2]の部分加水分解縮合物。

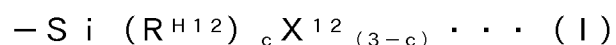


(R^{F11}は、少なくとも1つのフルオロアルキレン基を含む、炭素原子数1～16の2価の有機基またはエーテル性酸素原子を含む炭素原子数2～16の2価の有機基である。

R^{H11}は炭素原子数1～6の炭化水素基である。

aは1または2、bは0または1、a+bは1または2である。

Aはフッ素原子または下式(1)で表される基である。



R^{H12}は炭素原子数1～6の炭化水素基である。

cは0または1である。

X¹¹およびX¹²は加水分解性基である。

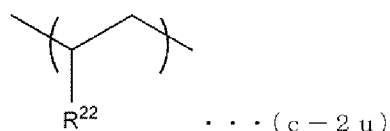
X¹¹が複数個存在する場合、これらは互いに異なっても同一であってもよい。

X^{12} が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。

$A-R^{F11}$ が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。）

〔４〕前記第２の加水分解性シラン化合物が、下式（ $c-2u$ ）で表される単位と加水分解性シリル基とを有する化合物Ａ、環状のカルボン酸無水物と、アミノ基を有する加水分解性シラン化合物との反応物Ｂ、または、エチレン性二重結合と、水酸基またはカルボキシ基およびその誘導体を有する化合物と、ヒドロシラン類との反応物Ｃである、前記〔１〕～〔３〕のいずれかの部分加水分解縮合物。

〔化１〕



（ R^{22} は、 $-R^{25}-COOH$ （ R^{25} は炭素原子数１～１０の２価の炭化水素基、単結合またはフェニレン基を示す。）で表される基である。）

〔５〕前記混合物がさらに下式（ $c-3$ ）で表される第３の加水分解性シラン化合物を含む、前記〔１〕～〔４〕のいずれかの部分加水分解縮合物。



（ X^3 は加水分解性基を示し、４個の X^3 は互いに異なっていても同一であってもよい。）

〔６〕フッ素原子の含有割合が１０～５５質量％である、前記〔１〕～〔５〕のいずれかの部分加水分解縮合物。

〔００１２〕〔７〕前記〔１〕～〔６〕のいずれかの部分加水分解縮合物を含む撥インク剤。

〔００１３〕〔８〕前記〔７〕の撥インク剤、光硬化性を有するアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性単量体（Ａ）、光重合開始剤（Ｂ）および溶媒（Ｄ）を含

む、ネガ型感光性樹脂組成物。

[9] さらに、1 分子中に2 つ以上のエチレン性二重結合を有し、酸性基を有しない架橋剤 (E) を含む、前記 [8] のネガ型感光性樹脂組成物。

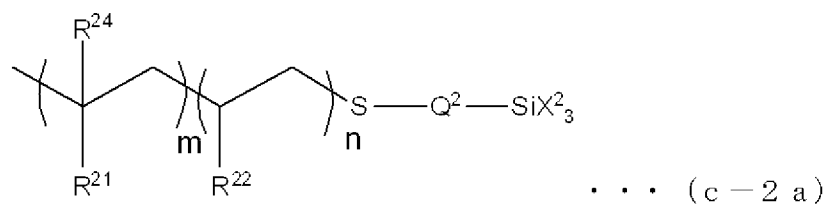
[0014] [1 0] 前記 [8] または [9] のネガ型感光性樹脂組成物を基板表面に塗布し、溶媒 (D) を除去し、露光してなる、硬化膜。

[1 1] 前記 [1 0] の硬化膜からなる、隔壁。

[1 2] 複数のドットと前記 [1 1] の隔壁とを備える、光学素子。

[0015] [1 3] 下式 (c - 2 a) で表される化合物。

[化2]



(R^{21} は、 $-\text{COOR}^{24}$ (R^{24} は、水素原子または炭素原子数 1 ~ 6 の炭化水素基である。) で表される基、または水素原子が炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基に置換されていてもよいフェニル基である。

R^{22} は、 $-\text{R}^{25}-\text{COOH}$ (R^{25} は、炭素原子数 1 ~ 10 の2 価の炭化水素基、単結合またはフェニレン基を示す。) で表される基である。

X^2 は加水分解性基であり、3 個の X^2 は互いに異なっても同一であってもよい。

Q^2 は炭素原子数 1 ~ 10 の炭化水素基である。

m は 1 以上の整数、 n は 1 以上の整数である。)

発明の効果

[0016] 本発明の部分加水分解縮合物は、上面の撥インク性およびその耐 UV/O_3 性が良好な隔壁が形成でき、ならびにアルカリ溶解性が良好な、ネガ型感光性樹脂組成物を製造できる。

本発明の撥インク剤は、上面の撥インク性およびその耐 UV/O_3 性が良好な隔壁が形成でき、アルカリ溶解性が良好なネガ型感光性樹脂組成物を製造

できる。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、上面に良好な撥インク性を有する隔壁を形成できる。

本発明の硬化膜および隔壁は、上面に良好な撥インク性を有し、UV/O₃照射処理を経てもその撥インク性が良好に保持される。

本発明の光学素子は、隔壁の上面に良好な撥インク性を有し、ドット内に撥インク剤が残存しにくい特性を有するため、ドット内にインクを均一塗布できる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1A]本発明に係る硬化膜からなる隔壁の製造方法を模式的に示す工程図である。

[図1B]本発明に係る硬化膜からなる隔壁の製造方法を模式的に示す工程図である。

[図1C]本発明に係る硬化膜からなる隔壁の製造方法を模式的に示す工程図である。

[図1D]本発明に係る硬化膜からなる隔壁の製造方法を模式的に示す工程図である。

[図1E]本発明に係る硬化膜からなる隔壁の製造方法を模式的に示す工程図である。

[図2A]本発明に係る硬化膜からなる隔壁を用いたパターン膜の製造方法を模式的に示す工程図である。

[図2B]本発明に係る硬化膜からなる隔壁を用いたパターン膜の製造方法を模式的に示す工程図である。

発明を実施するための形態

[0018] 本明細書において、「(メタ)アクリロイル基」は、「メタクリロイル基」と「アクリロイル基」の総称である。(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、および(メタ)アクリル樹脂もこれに準じる。

[0019] 本明細書において、式(x)で表される基を、単に基(x)と記載するこ

とがある。

本明細書において、式（ y ）で表される化合物を、単に化合物（ y ）と記載することがある。

ここで、式（ x ）、式（ y ）は、任意の式を示している。

[0020] 本明細書における「側鎖」とは、繰り返し単位が主鎖を構成する重合体において、主鎖を構成する炭素原子に結合する、水素原子またはハロゲン原子以外の基である。

[0021] 本明細書における「感光性樹脂組成物の全固形分」とは、感光性樹脂組成物が含有する成分のうち後述する硬化膜を形成する成分を指し、感光性樹脂組成物を 140℃で 24 時間加熱して溶媒を除去した残存物から求める。なお、全固形分量は仕込み量からも計算できる。

[0022] 本明細書においては、感光性樹脂組成物を塗布した膜を「塗膜」、それを乾燥させた膜を「乾燥膜」、さらにそれを硬化させて得られる膜を「硬化膜」という。

硬化膜は、パターン膜でもよいし、パターンが形成されていない膜でもよい。

本明細書において、隔壁の「上面」には、隔壁の側面は含まれない。

[0023] 本明細書における「インク」には、光学のおよび／または電氣的な機能を有する液体全般が含まれる。

本明細書における「インク」には、インクジェット（IJ）法によるパターン印刷に用いられるインク全般が含まれる。

有機EL素子、液晶素子のカラーフィルタおよび有機TFT（Thin Film Transistor）アレイ等の光学素子において、各種構成要素をIJ法によりパターン印刷できる。本明細書における「インク」には、かかる用途に用いられるインクが含まれる。

[0024] 本明細書における「撥インク性」とは、上記インクをはじく性質であり、撥水性と撥油性の両方を有する。撥インク性は例えば、インクを滴下したときの接触角により評価できる。

本明細書における「耐UV/O₃性」とは、UV/O₃照射処理後も撥インク性が良好に保持される特性をいう。

[0025] 本明細書における「ドット」とは、光学素子における光変調可能な最小領域を示す。有機EL素子、液晶素子のカラーフィルタ、および有機TFTRレイ等の光学素子においては、白黒表示の場合に1ドット＝1画素であり、カラー表示の場合に、例えば3ドット（R（赤）、G（緑）、B（青）等）＝1画素である。

[0026] 以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、本明細書において特に説明のない場合、％は質量％を表す。

[0027] [部分加水分解縮合物]

本発明の部分加水分解縮合物は、フルオロアルキレン基および／またはフルオロアルキル基と加水分解性基とを有し、酸性基を有しない第1の加水分解性シラン化合物と、酸性基と加水分解性基とを有する第2の加水分解性シラン化合物とを含む混合物（以下、加水分解性シラン化合物混合物ともいう。）の部分加水分解縮合物である。

部分加水分解縮合物は、通常、分子量分布を有する組成物である。

[0028] 加水分解性シラン化合物混合物は、上記の第1の加水分解性シラン化合物と第2の加水分解性シラン化合物とを必須成分として含み、任意に、後述する第3～5の加水分解性シラン化合物を含むことが好ましい。さらに、第1～5の加水分解性シラン化合物以外の加水分解性シラン化合物を含んでもよい。

[0029] 本発明の部分加水分解縮合物は、ネガ型感光性樹脂組成物またはポジ型感光性樹脂組成物等に含ませる撥インク剤に適用できる。ネガ型感光性樹脂組成物に適用することが特に好ましい。該組成物は、光学素子の各種構成要素のIJ法によるパターン形成における隔壁形成用の組成物として好適である。隔壁の形成過程で撥インク剤が上面に移行し、隔壁上面に薄い撥インク層が形成され、隔壁上面に撥インク性が付与できる。UV/O₃照射処理を経てもその撥インク性が良好に保持される。また、ドット内に撥インク剤が残存

しにくい。本発明の部分加水分解縮合物は、アルカリ溶解性が良好である。
なお、本発明の撥インク剤は、他の用途にも使用可能である。

[0030] 本発明の部分加水分解縮合物におけるフッ素原子の含有割合（以下、フッ素原子含有率ともいう。）は、撥インク性、その耐UV/O₃性および加水分解性シラン化合物混合物における相溶性の点から、10～55質量%が好ましく、12～40質量%がより好ましく、15～30質量%が特に好ましい。

[0031] （第1の加水分解性シラン化合物）

本発明における第1の加水分解性シラン化合物は、フルオロアルキレン基および／またはフルオロアルキル基と、加水分解性基とを有し、酸性基を有しない化合物である。

加水分解性基としては、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、イソシアナート基、アミノ基およびアミノ基の少なくとも1つの水素がアルキル基で置換された基等が挙げられる。加水分解反応により水酸基（シラノール基）となり、さらに分子間で縮合反応してSi-O-Si結合を形成する反応が円滑に進みやすい点から、炭素原子数1～4のアルコキシ基またはハロゲン原子が好ましく、メトキシ基、エトキシ基または塩素原子がより好ましく、メトキシ基またはエトキシ基が特に好ましい。

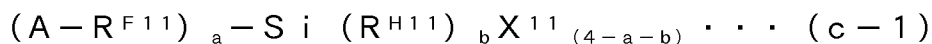
第1の加水分解性シラン化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0032] 第1の加水分解性シラン化合物を用いることで、部分加水分解縮合物はフルオロアルキレン基および／またはフルオロアルキル基を有する。部分加水分解縮合物を含むネガ型感光性樹脂組成物を用いると、隔壁の上面に良好な撥インク性を付与できる。さらに、良好な撥インク性はUV/O₃照射処理を経ても保持される。

なお、第1の加水分解性シラン化合物の上記効果をより発現するためには、第1の加水分解性シラン化合物がフルオロアルキル基、ペルフルオロアルキレン基またはペルフルオロアルキル基を有することがより好ましく、ペル

フルオロアルキル基を有することが特に好ましい。また、エーテル性酸素原子を含むペルフルオロアルキル基も好ましい。すなわち、第1の加水分解性シラン化合物として最も好ましくは、ペルフルオロアルキル基および／またはエーテル性酸素原子を含むペルフルオロアルキル基を有する化合物である。

[0033] 第1の加水分解性シラン化合物としては、下式(c-1)で表される化合物が好ましい。



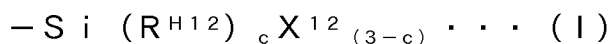
式(c-1)中、各記号は以下の通りである。

R^{F11} は、少なくとも1つのフルオロアルキレン基を含む、炭素原子数1～16の2価の有機基またはエーテル性酸素原子を含む炭素原子数2～16の2価の有機基である。

R^{H11} は炭素原子数1～6の炭化水素基である。

a は1または2、 b は0または1、 $a+b$ は1または2である。

A はフッ素原子または下式(1)で表される基である。



R^{H12} は炭素原子数1～6の炭化水素基である。

c は0または1である。

X^{11} および X^{12} は加水分解性基である。

X^{11} が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。

X^{12} が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。

$A-R^{F11}$ が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。

[0034] R^{H11} および R^{H12} は、炭素原子数1～3の炭化水素基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

式(c-1)中、 a が1であり、 b が0または1であることが特に好まし

い。

X^{11} および X^{12} の具体例および好ましい様態は上記の通りである。

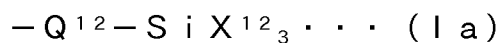
[0035] 第1の加水分解性シラン化合物としては、下式(c-1a)で表される化合物が特に好ましい。



式(c-1a)中、各記号は以下の通りである。

R^{F12} は炭素原子数2～15のエーテル性酸素原子を含んでいてもよいペルフルオロアルキレン基である。

Dはフッ素原子または下式(1a)で表される基である。



X^{11} および X^{12} は加水分解性基である。

3個の X^{11} は互いに異なっていても同一であってもよい。

3個の X^{12} は互いに異なっていても同一であってもよい。

Q^{11} および Q^{12} は炭素原子数1～10のフッ素原子を含まない2価の有機基を示す。

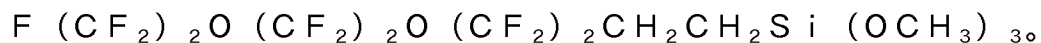
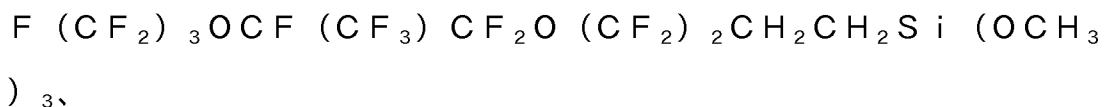
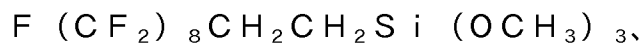
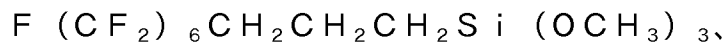
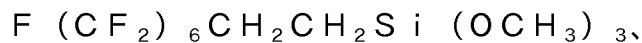
[0036] 式(c-1a)においてDがフッ素原子である場合、 R^{F12} は、炭素原子数4～8のペルフルオロアルキレン基、または炭素原子数4～10のエーテル性酸素原子を含むペルフルオロアルキレン基が好ましく、炭素原子数4～8のペルフルオロアルキレン基がより好ましく、炭素原子数6のペルフルオロアルキレン基が特に好ましい。

また、式(c-1a)においてDが基(1a)である場合、 R^{F12} は、炭素原子数3～15のペルフルオロアルキレン基、または炭素原子数3～15のエーテル性酸素原子を含むペルフルオロアルキレン基が好ましく、炭素原子数4～6のペルフルオロアルキレン基が特に好ましい。

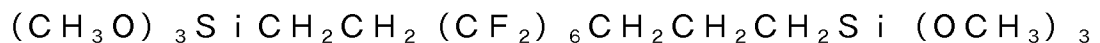
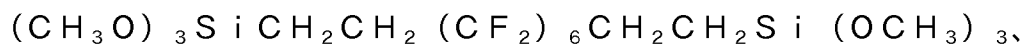
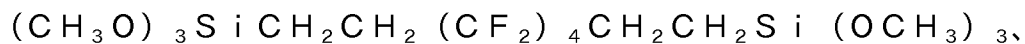
[0037] R^{F12} が上記例示した基であると、本発明の部分加水分解縮合物によって、上面の撥インク性とその耐UV/O₃性が良好な隔壁を形成できる、ネガ型感光性樹脂組成物が得られ、かつ、化合物(c-1a)は溶媒への溶解性に優れる。

$\text{SO}_2\text{NR}^{\times 1}-(\text{CH}_2)_{i3}-$ 、または $-(\text{C}=\text{O})-\text{NR}^{\times 1}-(\text{CH}_2)_{i4}-$ で表される基が好ましい。この場合においても、 $-(\text{CH}_2)_{i1}-$ がより好ましく、 $i1$ が2～4の整数がさらに好ましく、 $i1$ は2が特に好ましい。

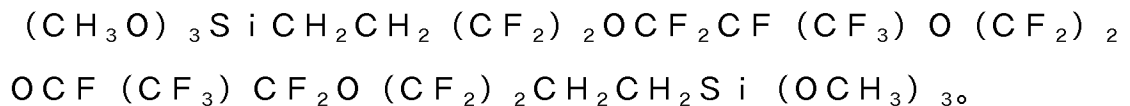
[0042] Dがフッ素原子の場合、化合物(c-1a)の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。



[0043] Dが基(Ia)である場合、化合物(c-1a)の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。



、



化合物(c-1a)としてはなかでも、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ または $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が特に好ましい。

[0044] 加水分解性シラン化合物混合物における第1の加水分解性シラン化合物の含有割合は、該混合物から得られる部分加水分解縮合物におけるフッ素原子含有率が10～55質量%、より好ましくは12～40質量%、特に好ましくは15～30質量%となる割合であることが好ましい。第1の加水分解性シラン化合物の含有割合が上記範囲の下限值以上であると、部分加水分解縮

合物の撥インク性が良好であり、上限値以下であると、該混合物中の他の加水分解性シラン化合物との相溶性が良好である。

[0045] (第2の加水分解性シラン化合物)

本発明における第2の加水分解性シラン化合物は、酸性基と加水分解性基とを有する化合物である。フルオロアルキレン基およびフルオロアルキル基は有しないことが好ましい。

酸性基は、カルボキシ基、フェノール性水酸基またはスルホ基が好ましい。

加水分解性基としては、第1の加水分解性シラン化合物の加水分解性基と同様のものを用いることができる。

第2の加水分解性シラン化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0046] 酸性基を含む第2の加水分解性シラン化合物を用いることで、本発明の部分加水分解縮合物はアルカリ溶解性が良好となる。

本発明の部分加水分解縮合物はアルカリ溶解性が良好であるため、該縮合物を撥インク剤として含むネガ型感光性樹脂組成物の露光および現像に用いたアルカリ現像液のリサイクルが効率的となる。具体的には、アルカリ現像液のリサイクル過程での配管あるいはタンク等への撥インク剤の析出が抑制される。

[0047] 本発明の部分加水分解縮合物のアルカリ溶解性が良好な点から、第2の加水分解性シラン化合物の酸解離定数 pK_a は11以下であることが好ましい。また、前記第2の加水分解性シラン化合物の酸価が750以下であることが好ましい。

[0048] 第2の加水分解性シラン化合物としては、

(1) 下式 ($c - 2u$) で表される単位と加水分解性シリル基とを有する化合物 (以下、化合物 (1) ともいう。)

(2) 環状のカルボン酸無水物と、アミノ基を有する加水分解性シラン化合物との反応物 (以下、化合物 (2) ともいう。)

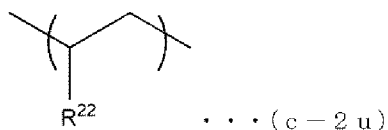
(3) エチレン性二重結合と、水酸基またはカルボキシ基およびその誘導体を有する化合物と、ヒドロシラン類との反応物（以下、化合物（3）ともいう。）

が挙げられる。

第2の加水分解性シラン化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0049] 化合物（1）は、下式（c-2u）で表される単位と加水分解性シリル基を有する化合物である。

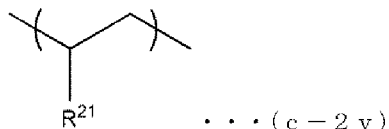
[化3]



式（c-2u）中、 R^{22} は式： $\text{---}R^{25}\text{---COOH}$ （ここで、 R^{25} は、炭素原子数1～10の2価の炭化水素基、単結合またはフェニレン基を示す。）で表される基である。

[0050] 化合物（1）は、加水分解性シラン化合物混合物中の他の加水分解性シラン化合物との相溶性が良好になる点で、下式（c-2v）で表される単位をさらに有していてもよい。

[化4]

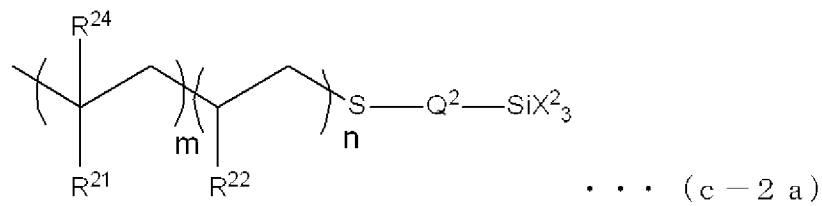


式（c-2v）中、 R^{21} は、 ---COOR^{24} （ここで、 R^{24} は、水素原子または炭素原子数1～6の炭化水素基を示す。）で表される基、または水素原子が炭素原子数1～10の炭化水素基に置換されていてもよいフェニル基である。

[0051] 化合物（1）としては、下式（c-2a）で表される化合物が挙げられる

。

[化5]



式 (c-2a) 中、各記号は以下の通りである。

R²¹、R²²およびR²⁴は上述の通りである。

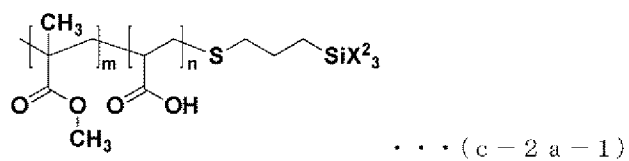
Q²は炭素原子数1～10の炭化水素基である。

X²は加水分解性基であり、3個のX²は互いに異なっても同一であってもよい。

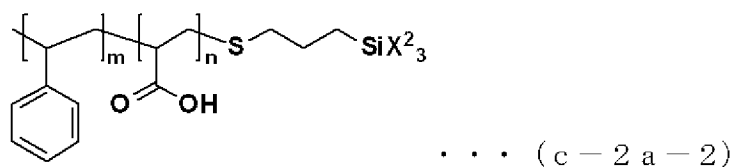
mは0以上の整数であり、nは1以上の整数である。

[0052] 化合物 (c-2a) としては、下式 (c-2a-1) で表される化合物、
下式 (c-2a-2) で表される化合物または下式 (c-2a-3) で表される化合物が好ましい。

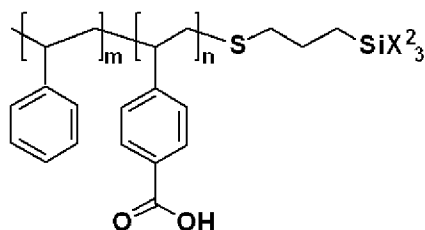
[化6]



[化7]



[化8]



... (c-2a-3)

[0053] 化合物 (c-2a) は、例えば、エチレン性二重結合と基 R^{21} と R^{24} とを有する単量体と、エチレン性二重結合と基 R^{22} とを有する単量体と、式： $\text{H S}-\text{Q}^2-\text{Si X}^2_3$ で表される化合物とを、重合開始剤等の存在下で重合反応させることで、合成できる。 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{24} 、 X^2 および Q^2 は、前述の通りである。

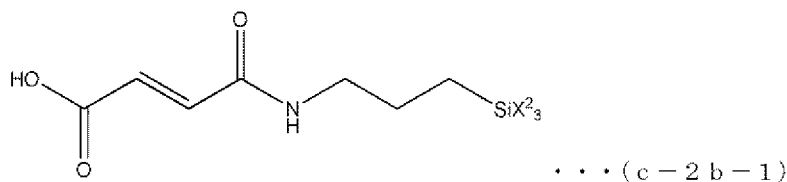
[0054] 化合物 (c-2a-1) は、例えば、メタクリル酸メチル (MMA)、アクリル酸 (AC) および 3-メルカトプロピルトリメトキシシランを、プロピレングルコールモノメチルエーテル (PGME) 等の溶媒存在下、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 等の重合開始剤の存在下で、重合して合成できる。

化合物 (c-2a-2) は、MMA をスチレン (St) に、化合物 (c-2a-3) は MMA を St に、AC を 4-ビニル安息香酸に変更することで、化合物 (c-2a-1) と同様にして合成できる。

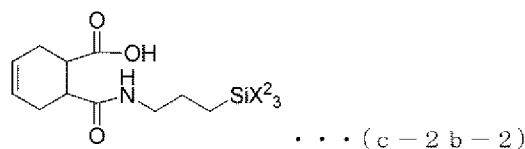
[0055] 化合物 (2) は、環状のカルボン酸無水物と、アミノ基を有する加水分解性シラン化合物との反応物である。環状のカルボン酸無水物としては、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等が挙げられる。環状のカルボン酸無水物は重合体の一部として含まれていてもよい。アミノ基を有する加水分解性シラン化合物としては、公知のアミノシランを使用できる。

[0056] 化合物 (2) としては、下式 (c-2b-1) で表される化合物、または下式 (c-2b-2) で表される化合物が好ましい。

[化9]



[化10]



[0057] 化合物 (c-2b-1) は例えば、無水マレイン酸と 3-アミノプロピルトリメトキシシランとをプロピレングルコールモノメチルエーテル (PGME) 等の溶媒存在下で、反応させることで、合成できる。

化合物 (c-2b-2) は、無水マレイン酸を無水フタル酸に変更することで、化合物 (c-2b-1) と同様にして合成できる。

[0058] 化合物 (3) は、エチレン性二重結合と、水酸基またはカルボキシ基およびその誘導体を有する化合物と、ヒドロシラン類との反応物である。

エチレン性二重結合としては、(メタ) アクリロイル基、アリル基、ビニル基、ビニルオキシ基、ビニルオキシアルキル基等の付加重合性を有する二重結合が挙げられる。

エチレン性二重結合と、水酸基とを有する化合物としては、炭素原子数 3 ～ 30 の化合物が好ましく、フッ素原子を含んでもよい。例えば、下式 (i) で表される化合物が挙げられる。



式 (i) 中、 R^{F} はエーテル性酸素原子を含んでもよい炭素原子数 1 ～ 6 のフルオロアルキル基、 R^{H} は水素原子または炭素原子数 1 ～ 6 の炭化水素基、 a は 1 または 2、 b は 1 ～ 4 の整数を示す。

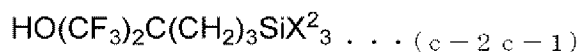
エチレン性二重結合と、カルボキシ基およびその誘導体を有する化合物としては、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水イタコン酸、無水シトラコン

酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、メチル-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、4,7-エポキシ-cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物等が挙げられる。

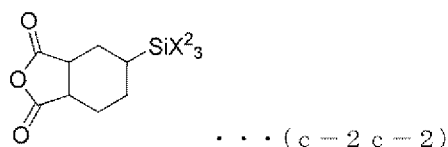
ヒドロシラン類としては、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、メトキシジエトキシシラン、ジメトキシエトキシシラン、トリクロロシラン等が挙げられる。

[0059] 化合物(3)としては、下式(c-2c-1)で表される化合物、または下式(c-2c-2)で表される化合物が好ましい。

[化11]



[化12]



[0060] 加水分解性シラン化合物混合物における第2の加水分解性シラン化合物の含有割合は、第1の加水分解性シラン化合物の1モルに対して、0.01~10モルが好ましく、0.1~7モルが特に好ましい。含有割合が上記範囲の下限値以上であると、部分加水分解縮合物のアルカリ溶解性が良好であり、上限値以下であると、硬化膜の上面に良好な撥インク性を付与できる。

[0061] (第3の加水分解性シラン化合物)

本発明における第3の加水分解性シラン化合物は、下式(c-3)で表される化合物である。



式(c-3)中、X³は加水分解性基を示し、4個のX³は互いに異なっても同一であってもよい。X³としては、前記X¹¹およびX¹²と同様の基が

用いられる。

第3の加水分解性シラン化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0062] 化合物(c-3)の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。また、化合物(c-3)として、必要に応じてその複数個を予め部分加水分解縮合して得た部分加水分解縮合物を用いてもよい。

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ 、

$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ の部分加水分解縮合物（例えば、コルコート社製のメチルシリケート51（商品名））、

$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ の部分加水分解縮合物（例えば、コルコート社製のエチルシリケート40、エチルシリケート48（いずれも商品名））。

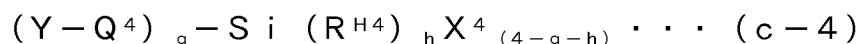
[0063] 加水分解性シラン化合物混合物に化合物(c-3)を含ませることで、本発明の部分加水分解縮合物を撥インク剤として含むネガ型感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜において、撥インク剤が上面移行した後の造膜性を高められる。化合物(c-3)中の加水分解性基の数が多いことから、上面移行した後に部分加水分解縮合物同士が良好に縮合し、上面全体に薄い膜を形成できる（造膜性に優れる）と考えられる。

また、加水分解性シラン化合物混合物に化合物(c-3)を含ませることで、部分加水分解縮合物は汎用の炭化水素系の溶媒に溶解しやすくなる。

[0064] 加水分解性シラン化合物混合物における化合物(c-3)を含有する場合の含有割合は、第1の加水分解性シラン化合物と第2の加水分解性シラン化合物との合計1モルに対して、0.05～5モルが好ましく、0.1～3モルが特に好ましい。含有割合が上記範囲の下限值以上であると部分加水分解縮合物の造膜性が良好であり、上限値以下であると、硬化膜の上面に良好な撥インク性を付与できる。

[0065] （第4の加水分解性シラン化合物）

本発明における第4の加水分解性シラン化合物は、下式(c-4)で表される加水分解性シラン化合物である。



式 (c-4) 中の記号は、以下の通りである。

Yはエチレン性二重結合を有する基である。

Q⁴は炭素原子数1～6のフッ素原子を含まない2価の有機基である。

R^{H⁴}は炭素原子数1～6の炭化水素基である。

X⁴は加水分解性基である。

gは1または2、hは0または1、g+hは1または2である。

Y-Q⁴が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。

X⁴が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。

[0066] R^{H⁴}としては、前記R^{H¹¹}およびR^{H¹²}と同様の基が用いられる。

X⁴としては、前記X¹¹およびX¹²と同様の基が用いられる。

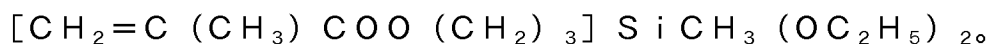
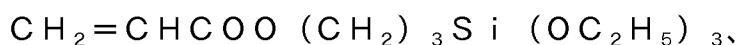
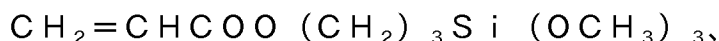
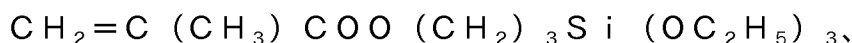
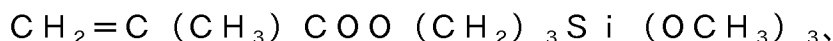
Yとしては、(メタ)アクリロイルオキシ基またはビニルフェニル基が好ましく、(メタ)アクリロイルオキシ基が特に好ましい。

Q⁴の具体例としては、炭素原子数2～6のアルキレン基およびフェニレン基等が挙げられる。なかでも、-(CH₂)₃-が好ましい。

gが1であり、hが0または1であることが好ましい。

第4の加水分解性シラン化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0067] 化合物(c-4)の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。



[0068] 加水分解性シラン化合物混合物に化合物(c-4)を含ませることで、本

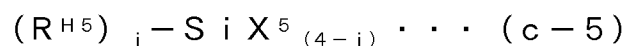
発明の部分加水分解縮合物を撥インク剤として含むネガ型感光性樹脂組成物を硬化してなる隔壁の製造において、撥インク剤の隔壁上面での定着性を向上できる。

[0069] 化合物（c-4）はエチレン性二重結合を有する基 Y を有するため、本発明の部分加水分解縮合物を撥インク剤として含むネガ型感光性樹脂組成物の露光時に、この基を介して撥インク剤同士あるいは撥インク剤とネガ型感光性樹脂組成物中のエチレン性二重結合を有する他成分とが共重合することができる。これらの作用効果によって、露光後に、撥インク剤が硬化膜上面に化学的に結合することから、定着性が向上すると考えられる。

[0070] 加水分解性シラン化合物混合物における化合物（c-4）を含有する場合の含有割合は、第 1 の加水分解性シラン化合物と第 2 の加水分解性シラン化合物との合計 1 モルに対して、0.01～5 モルが好ましく、0.05～3 モルが特に好ましい。含有割合が上記範囲の下限值以上であると、撥インク剤の上面移行性および定着性が良好であり、また、ネガ型感光性樹脂組成物の貯蔵安定性が良好である。上限値以下であると撥インク剤の撥インク性が良好である。

[0071] （第 5 の加水分解性シラン化合物）

本発明における第 5 の加水分解性シラン化合物は、下式（c-5）で表される化合物である。



式（c-5）中、各記号は以下の通りである。

R^{H5} は炭素原子数 1～6 の炭化水素基を示す。

X^5 は加水分解性基を示す。

j は 2 または 3 である。

R^{H5} が複数個存在する場合、これらは互いに異なっても同一であってもよい。

X^5 が複数個存在する場合、これらは互いに異なっても同一であってもよい。

[0072] R^{H5} としては、前記 R^{H11} および R^{H12} と同様の基が用いられる。

X^5 としては、前記 X^{11} および X^{12} と同様の基が用いられる。

第5の加水分解性シラン化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0073] 化合物(c-5)の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

$(CH_3)_3-Si-OCH_3$ 、 $(CH_3CH_2)_3-Si-OCH_2CH_3$ 、 $(CH_3)_3-Si-OCH_2CH_3$ 、 $(CH_3CH_2)_3-Si-OCH_3$ 、 $(CH_3)_2-Si-(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_2-Si-(OCH_2CH_3)_2$ 、 $(CH_3CH_2)_2-Si-(OCH_2CH_3)_2$ 、 $(CH_3CH_2)_2-Si-(OCH_3)_2$ 。

[0074] 加水分解性シラン化合物混合物において化合物(c-3)を用いる場合、ネガ型感光性樹脂組成物を硬化してなる隔壁において、その上面の端部に盛り上がり形成される場合がある。これは、走査型電子顕微鏡(SEM)等によって観察されるレベルの微小なものである。本発明者は、この盛り上がりにおいて、他の部分よりもFおよび/またはSiの含有量が多いことを確認した。

上記盛り上がりは隔壁等として特に支障を来すものではないが、本発明者は、化合物(c-3)の一部を加水分解基の数の少ない化合物(c-5)に置き換えることで、上記盛り上がりの発生が抑えられることを見出した。

加水分解基の数の多い化合物(c-3)によって生成されるシラノール基同士の反応により、撥インク剤の造膜性が増す。しかしながら、その反応性が高いが故に、上記盛り上がりが起こると考えられる。そして、化合物(c-3)の一部を加水分解基の数の少ない化合物(c-5)に置き換えることで、シラノール基同士の反応が抑えられ、上記盛り上がりの発生が抑えられると考えられる。

[0075] 加水分解性シラン化合物混合物における化合物(c-5)を含有する場合の含有割合は、第1の加水分解性シラン化合物と第2の加水分解性シラン化合物との合計1モルに対して、0.01~5モルが好ましく、0.05~3

モルが特に好ましい。含有割合が上記範囲の下限值以上であると、隔壁上面の端部の盛り上がりを抑制できる。上限値以下であると撥インク剤の撥インク性が良好である。

[0076] (その他の加水分解性シラン化合物)

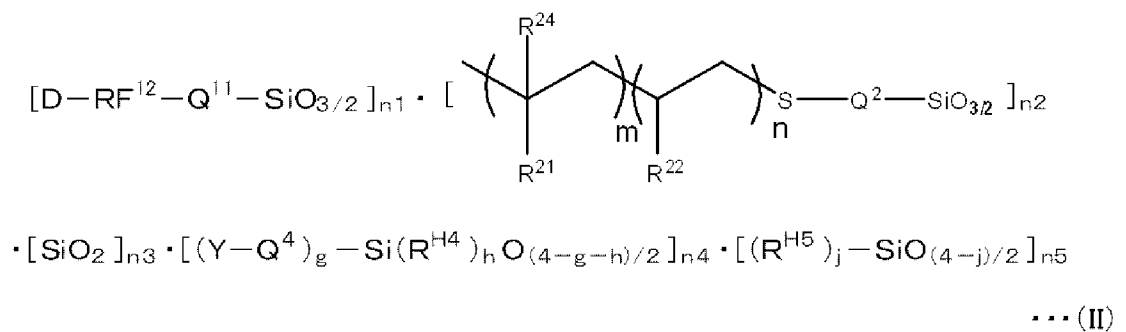
加水分解性シラン化合物混合物は、第 1 ～ 5 の加水分解性シラン化合物以外の任意の加水分解性シラン化合物を 1 種または 2 種以上含むことができる。

[0077] (好ましい加水分解性シラン化合物の組み合わせ)

本発明の部分加水分解縮合物は、化合物 (c-1 a) と化合物 (c-2 a) とを含む混合物の部分加水分解縮合物であることが好ましく、化合物 (c-1 a) と化合物 (c-2 a) と化合物 (c-3) とを含む混合物の部分加水分解縮合物であることがより好ましく、化合物 (c-1 a) と化合物 (c-2 a) と化合物 (c-3) と化合物 (c-4) とを含む混合物の部分加水分解縮合物であることがさらに好ましく、化合物 (c-1 a) と化合物 (c-2 a) と化合物 (c-3) と化合物 (c-4) と化合物 (c-5) とを含む混合物の部分加水分解縮合物であることが特に好ましい。

[0078] 本発明の部分加水分解縮合物が、化合物 (c-1 a) と化合物 (c-2 a) とを含み、化合物 (c-3) と化合物 (c-4) と化合物 (c-5) とを任意で含み、化合物 (c-1 a) 中の基 D がフッ素原子である混合物の部分加水分解縮合物である場合の、平均組成式を下式 (I I) に示す。

[0079] [化13]



式 (I I) 中、 $n1 \sim n5$ は構成単位の合計モル量に対する各構成単位のモル分率を示す。 $n1 > 0$ 、 $n2 > 0$ 、 $n3 \geq 0$ 、 $n4 \geq 0$ 、 $n5 \geq 0$ 、 n

$1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 = 1$ である。その他の各符号は、上述の通りである。ただし、Dはフッ素原子である。

[0080] なお、実際は加水分解性基またはシラノール基が残存した生成物（部分加水分解縮合物）であるので、この生成物を化学式で表すことは困難である。式（11）で表される平均組成式は、本発明の部分加水分解縮合物において加水分解性基またはシラノール基の全てがシロキサン結合となったと仮定した場合の化学式である。また、式（11）において、化合物（c-1a）、（c-2a）、（c-3）～（c-5）にそれぞれ由来する単位は、ランダムに配列していると推測される。

[0081] 式（11）で表される平均組成式中の、 $n_1 : n_2 : n_3 : n_4 : n_5$ は、加水分解性シラン化合物混合物における化合物（c-1a）、（c-2a）、（c-3）～（c-5）の仕込み組成と一致する。

各成分のモル比は、各成分の効果のバランスから設計される。

n_1 は、0.05～0.4が好ましい。

n_2 は、0～0.2が好ましく、0.01～0.2が特に好ましい。

n_3 は、0～0.8好ましく、0.1～0.5が特に好ましい。

n_4 は、0.01～0.8が好ましく、0.1～0.65が特に好ましい。

。

n_5 は、0～0.2が好ましく、0～0.1が特に好ましい。

なお、上記各成分の好ましいモル比は、化合物（c-1a）中のDが基（1a）である場合も同様である。

[0082] 部分加水分解縮合物の数平均分子量（ M_n ）は、500以上が好ましく、1,000,000未満が好ましく、10,000未満が特に好ましい。数平均分子量（ M_n ）が下限値以上であると、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて硬化膜を形成する際に、撥インク剤としての部分加水分解縮合物が上面移行しにくい。上限値未満であると、本発明の部分加水分解縮合物の溶媒への溶解性が良好になる。

部分加水分解縮合物の数平均分子量（ M_n ）は、製造条件により調節でき

る。

[0083] (部分加水分解縮合物の製造)

本発明の部分加水分解縮合物は、上述した加水分解性シラン化合物混合物を、公知方法により加水分解および縮合反応させることで製造できる。

この反応には、通常用いられる塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸等の無機酸、あるいは、酢酸、シュウ酸およびマレイン酸等の有機酸を触媒として用いることが好ましい。

上記反応には公知の溶媒を用いることができる。

[0084] [ネガ型感光性樹脂組成物]

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、光硬化性を有するアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性単量体 (A)、光重合開始剤 (B)、上記の本発明の部分加水分解縮合物からなる撥インク剤 (C) および溶媒 (D) を含有する。必要に応じて、架橋剤 (E) および着色剤 (F) を含有してもよい。

以下、各成分について説明する。

[0085] (アルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性単量体 (A))

アルカリ可溶性樹脂には符号 (AP)、アルカリ可溶性単量体には符号 (AM) を付して、それぞれ説明する。

[0086] アルカリ可溶性樹脂 (AP) としては、1 分子中に酸性基とエチレン性二重結合とを有する感光性樹脂が好ましい。アルカリ可溶性樹脂 (AP) が分子中にエチレン性二重結合を有することで、ネガ型感光性樹脂組成物の露光部は、光重合開始剤 (B) から発生したラジカルにより重合して硬化する。このように硬化した露光部はアルカリ現像液にて除去されない。また、アルカリ可溶性樹脂 (AP) が分子中に酸性基を有することで、アルカリ現像液にて、硬化していないネガ型感光性樹脂組成物の非露光部を選択的に除去できる。その結果、所望のパターンの硬化膜、すなわち隔壁を形成できる。

[0087] 酸性基としては、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホ基およびリン酸基等が挙げられ、これらは 1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

エチレン性二重結合としては、（メタ）アクリロイル基、アリル基、ビニル基、ビニルオキシ基およびビニルオキシアルキル基等の付加重合性を有する二重結合が挙げられる。これらは１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。なお、エチレン性二重結合が有する水素原子の一部または全てが、メチル基等のアルキル基で置換されていてもよい。

[0088] アルカリ可溶性樹脂（ＡＰ）としては、酸性基を有する側鎖とエチレン性二重結合を有する側鎖とを有する樹脂（Ａ－１）、およびエポキシ樹脂に酸性基とエチレン性二重結合とが導入された樹脂（Ａ－２）等が挙げられる。これらは１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0089] 樹脂（Ａ－１）は、例えば、以下の（ｉ）または（ｉｉ）の方法で合成できる。

（ｉ）側鎖に酸性基以外の反応性基、例えば、水酸基、およびエポキシ基等の反応性基を有する単量体と、側鎖に酸性基を有する単量体とを共重合させ、反応性基を有する側鎖と、酸性基を有する側鎖とを有する共重合体を得る。次いで、この共重合体と、上記反応性基に対して結合し得る官能基およびエチレン性二重結合を有する化合物を反応させる。または、側鎖にカルボキシ基等の酸性基を有する単量体を共重合させた後、酸性基に対して結合し得る官能基およびエチレン性二重結合を有する化合物を反応後に酸性基が残る量、反応させる。

[0090] （ｉｉ）上記（ｉ）と同様の酸性基以外の反応性基を側鎖に有する単量体と、この反応性基に対して結合し得る官能基および保護されたエチレン性二重結合を有する化合物を反応させる。次いで、この単量体と側鎖に酸性基を有する単量体とを共重合させた後、エチレン性二重結合の保護を外す。または、側鎖に酸性基を有する単量体と、側鎖に保護されたエチレン性二重結合を有する単量体とを共重合させた後、エチレン性二重結合の保護を外す。

なお、（ｉ）および（ｉｉ）は溶媒中で実施することが好ましい。

[0091] 上記方法のうちでも、（ｉ）の方法が好ましく用いられる。以下、（ｉ）の方法について具体的に説明する。

[0092] 反応性基として水酸基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，N-ビス（ヒドロキシメチル）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0093] 反応性基として水酸基を有する単量体を用いる場合、共重合させる酸性基を有する単量体は、後述のカルボキシ基を有する単量体の他に、リン酸基を有する単量体として、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート等が挙げられる。水酸基を反応性基として有する単量体と酸性基を有する単量体との共重合は、従来公知の方法で行うことができる。

[0094] 得られた共重合体と反応させる、水酸基に対して結合し得る官能基およびエチレン性二重結合を有する化合物としては、エチレン性二重結合を有する酸無水物、イソシアナート基とエチレン性二重結合とを有する化合物、塩化アシル基とエチレン性二重結合とを有する化合物等が挙げられる。

エチレン性二重結合を有する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、メチルー5-ノルボルネン-2，3-ジカルボン酸無水物、3，4，5，6-テトラヒドロフタル酸無水物、cis-1，2，3，6-テトラヒドロフタル酸無水物、および2-ブテン-1-イルサクシニックアンハイドライド等が挙げられる。

イソシアナート基とエチレン性二重結合とを有する化合物としては、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、および1，1-ビス（（メタ）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。

塩化アシル基とエチレン性二重結合とを有する化合物としては、（メタ）アクリロイルクロライド等が挙げられる。

[0095] 反応性基としてエポキシ基を有する単量体としては、グリシジル（メタ）アクリレート、および3，4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート

等が挙げられる。

反応性基としてエポキシ基を有する単量体と共重合させる酸性基を有する単量体としては、上記水酸基を反応性基として有する単量体で説明したのと同様の単量体が使用でき、エポキシ基を反応性基として有する単量体と酸性基を有する単量体の共重合についても、従来公知の方法で行うことができる。

[0096] 得られた共重合体と反応させる、エポキシ基に対して結合し得る官能基およびエチレン性二重結合を有する化合物としては、カルボキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物等が挙げられる。かかる化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸およびこれらの塩、二塩基酸の場合はモノエステル等が挙げられる。なお、ここで生じた水酸基とカルボン酸の脱水縮合部分が環状構造の一部をなす酸無水物とを反応させ、樹脂（A-1）中にカルボキシ基を導入してもよい。

[0097] 反応性基としてカルボキシ基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸およびこれらの塩、二塩基酸の場合はモノエステル等が挙げられる。なお、これらの単量体は上述した酸性基を有する単量体としても用いられる。

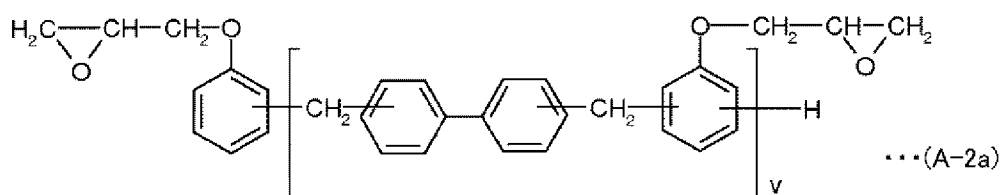
[0098] 反応性基としてカルボキシ基を有する単量体を用いる場合、上記の通り、この単量体を重合させる。得られた重合体と反応させる、カルボキシ基に対して結合し得る官能基およびエチレン性二重結合を有する化合物として、エポキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物が挙げられる。かかる化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート、および3,4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート等が挙げられる。なお、この場合、カルボキシ基を有する重合体と反応させる、カルボキシ基に対して結合し得る官能基およびエチレン性二重結合を有する化合物の量は、反応後に重合体においてカルボキシ基が酸性基として側鎖に残る量とする。

[0099] 樹脂（A-2）は、エポキシ樹脂と、後述するカルボキシ基とエチレン性二重結合とを有する化合物とを反応させた後に、多価カルボン酸またはその無水物とを反応させることにより合成することができる。

具体的には、エポキシ樹脂と、カルボキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物とを反応させることにより、エポキシ樹脂にエチレン性二重結合が導入される。次に、エチレン性二重結合が導入されたエポキシ樹脂に多価カルボン酸またはその無水物を反応させることにより、カルボキシ基を導入することができる。

[0100] エポキシ樹脂としては特に限定されず、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、下式（A-2a）で表されるビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、下式（A-2b）で表されるフルオレニル置換ビスフェノールA型エポキシ樹脂、および下式（A-2c）で表されるビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

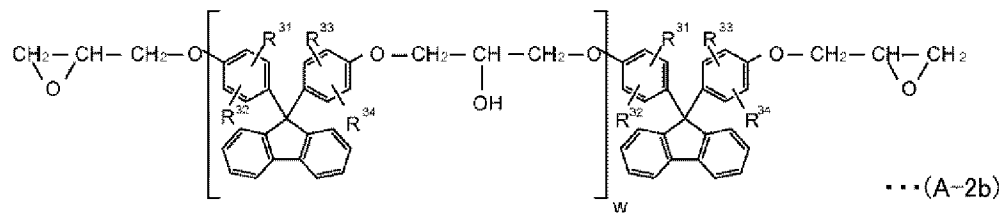
[0101] [化14]



（ v は1～50の整数であり、2～10の整数が好ましい。またベンゼン環の水素原子はそれぞれ独立に、炭素原子数1～12のアルキル基、ハロゲン原子、または、一部の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。）

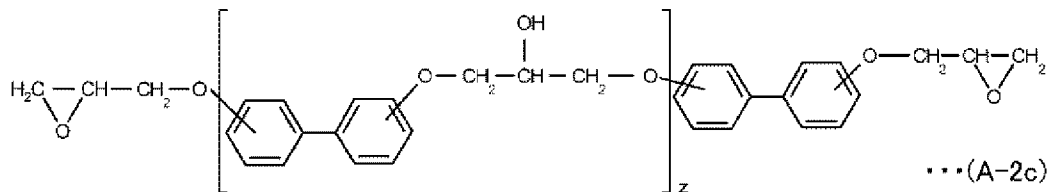
[0102]

[化15]



(R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、それぞれ独立に、水素原子、塩素原子または炭素原子数1～5のアルキル基であり、 w は0または1～10の整数である。)

[0103] [化16]



(ベンゼン環の水素原子はそれぞれ独立に炭素原子数1～12のアルキル基、ハロゲン原子、または、一部の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基で置換されていてもよい。 z は0または1～10の整数である。)

[0104] なお、式(A-2a)～(A-2c)で表されるエポキシ樹脂と、カルボキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物とを反応させた後に、多価カルボン酸無水物を反応させる場合、多価カルボン酸無水物として、ジカルボン酸無水物およびテトラカルボン酸二無水物の混合物を用いることが好ましい。

[0105] カルボキシ基とエチレン性二重結合とを有する化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸またはこれらの塩、もしくは二塩基酸の場合はモノエステルが好ましく、(メタ)アクリル酸が特に好ましい。

[0106] アルカリ可溶性樹脂(AP)としては、現像時の硬化膜の剥離が抑制されて、高解像度のパターンを得ることができる点、ラインパターンの直線性が

良好である点、平滑な硬化膜表面が得られやすい点で、樹脂（A-2）を用いることが好ましい。

樹脂（A-2）としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂に酸性基とエチレン性二重結合とを導入した樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂に酸性基とエチレン性二重結合とを導入した樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂に酸性基とエチレン性二重結合とを導入した樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂に酸性基とエチレン性二重結合とを導入した樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂に酸性基とエチレン性二重結合とを導入した樹脂、または式（A-2a）～（A-2c）で表されるエポキシ樹脂に酸性基とエチレン性二重結合とを導入した樹脂が特に好ましい。

[0107] アルカリ可溶性単量体（AM）としては、例えば、酸性基を有する側鎖とエチレン性二重結合を有する側鎖とを有する単量体（A-3）が好ましく用いられる。酸性基およびエチレン性二重結合は、アルカリ可溶性樹脂（AM）と同様である。

単量体（A-3）としては、2，2，2-トリアクリロイルオキシメチルエチルフタル酸等が挙げられる。

[0108] ネガ型感光性樹脂組成物に含まれるアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性単量体（A）は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中のアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性単量体（A）の含有割合は、5～80質量%が好ましく、10～60質量%が特に好ましい。含有割合が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物の光硬化性および現像性が良好である。

[0109] （光重合開始剤（B））

本発明における光重合開始剤（B）は、光重合開始剤としての機能を有する化合物であれば特に制限されず、光によりラジカルを発生する化合物が好ましい。

[0110] 光重合開始剤（B）としては、メチルフェニルグリオキシレート、9，10-フェナンスレンキノンの α -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン

類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類；ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4,4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、2-（4-トルエンスルホニルオキシ）-2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類；アントラキノン、2-エチルアントラキノン、カンファ-キノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類；2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸（n-ブトキシ）エチル等のアミノ安息香酸類；フェナシルクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン等のハロゲン化合物；アシルホスフィンオキシド類；ジ-tert-ブチルパーオキサイド等の過酸化物；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）、アセチルオキシム等のオキシムエステル類；トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチルメタクリレート等の脂肪族アミン類；2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、1,4-ブタノールビス（3-メルカプトブチレート）、トリス（2-メルカプトプロパノイルオキシエチル）イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）等のチオール化合物等が挙げられる。

[0111] 光重合開始剤（B）のなかでも、ベンゾフェノン類、アミノ安息香酸類、脂肪族アミン類およびチオール化合物は、その他のラジカル開始剤と共に用

いると、増感効果を発現することがあり好ましい。

光重合開始剤（Ｂ）としては、２－メチルー〔４－（メチルチオ）フェニル〕－２－モルフォリノー１－プロパノン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－ブタン－１－オン、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）、エタノン１－〔９－エチルー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）、または２，４－ジエチルチオキサントンが好ましい。さらに、これらとベンゾフェノン類、例えば、４，４’－ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンとの組み合わせが特に好ましい。

光重合開始剤（Ｂ）は、１種を単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0112] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中の光重合開始剤（Ｂ）の含有割合は、０．１～５０質量％が好ましく、０．５～３０質量％がより好ましく、５～１５質量％が特に好ましい。含有割合が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物の光硬化性および現像性が良好である。

[0113] （撥インク剤（Ｃ））

本発明のネガ型感光性樹脂組成物における撥インク剤（Ｃ）の含有割合は、０．０１～１０質量％が好ましく、０．１～６質量％がより好ましく、０．５～５質量％が特に好ましい。含有割合が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物の貯蔵安定性が良好になり、またネガ型感光性樹脂組成物からなる隔壁上面の撥インク性およびその耐ＵＶ／Ｏ₃性が良好となる。

[0114] （溶媒（Ｄ））

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、溶媒（Ｄ）を含有することで粘度が低減され、ネガ型感光性樹脂組成物の基材表面への塗布がしやすくなる。その結果、均一な膜厚のネガ型感光性樹脂組成物の塗膜が形成できる。

溶媒（Ｄ）としては公知の溶媒が用いられる。

[0115] ネガ型感光性樹脂組成物における溶媒（Ｄ）の含有割合は、５０～９９質

量％が好ましく、60～95質量％がより好ましく、65～90質量％が特に好ましい。

[0116] (架橋剤 (E))

本発明における架橋剤 (E) としては、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有し、酸性基を有しない化合物が好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物が架橋剤 (E) を含むことにより、露光時におけるネガ型感光性樹脂組成物の硬化性が向上し、低い露光量でも隔壁を形成することができる。

[0117] 架橋剤 (E) としては、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、 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、およびウレタンアクリレート等が挙げられる。

[0118] 光反応性の点からは、多数のエチレン性二重結合を有することが好ましい。例えば、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレートおよびウレタンアクリレート等が好ましい。

架橋剤 (E) は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0119] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中の架橋剤 (E) の含有割合は、10～60質量％が好ましく、20～55質量％が特に好ましい。

[0120] (着色剤 (F))

本発明における着色剤 (F) としては、カーボンブラック、アニリンブラック、アントラキノン系黒色顔料およびペリレン系黒色顔料、具体的には、C. I. ピグメントブラック1、6、7、12、20、31等が挙げられる。

。赤色顔料、青色顔料および緑色顔料等の有機顔料および／または無機顔料の混合物を用いることもできる。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中の着色剤（F）の含有割合は、15～65質量％が好ましく、20～50質量％が特に好ましい。上記範囲であると得られるネガ型感光性樹脂組成物は感度が良好であり、また、形成される隔壁は遮光性に優れる。

[0121] （その他の成分）

本発明のネガ型感光性樹脂組成物はさらに、必要に応じて、熱架橋剤、高分子分散剤、分散助剤、シランカップリング剤、微粒子、リン酸化合物、硬化促進剤、増粘剤、可塑剤、消泡剤、レベリング剤、ハジキ防止剤および紫外線吸収剤等の他の添加剤を1種または2種以上含有してもよい。

[0122] 本発明によれば、露光および現像後に得られる隔壁の上面に良好な撥インク性を付与することができ、かつ、UV/O₃照射処理を経てもその撥インク性が良好に保持され、ドット内に撥インク剤が残存しにくい特性を有するネガ型感光性樹脂組成物を提供できる。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物に含まれる撥インク剤（C）はアルカリ溶解性が良好であるので、ネガ型感光性樹脂組成物の露光および現像におけるアルカリ現像液のリサイクルが効率的である。

[0123] [隔壁]

本発明の隔壁は、上記の本発明のネガ型感光性樹脂組成物を基材表面に塗布し、露光および現像してなるパターンを有する硬化膜である。

以下、隔壁の製造方法の1例を、図1A～1Eを用いて説明するが、隔壁の製造方法は以下に限定されない。

[0124] 図1Aに示すように、基材10の表面全体にネガ型感光性樹脂組成物を塗布して、塗膜21を形成する。このとき、塗膜21中には撥インク剤（C）が全体的に溶解し、均一に分散している。なお、図中、撥インク剤（C）は模式的に示してあり、実際にこのような粒子形状で存在しているわけではない。

[0125] 次に図 1 B に示すように、塗膜 2 1 を乾燥させて、乾燥膜 2 2 とする。乾燥方法としては、加熱乾燥、減圧乾燥および減圧加熱乾燥等が挙げられる。

溶媒 (D) の種類にもよるが、加熱乾燥の場合、加熱温度は 50 ~ 120 °C が好ましい。

この乾燥過程において、撥インク剤 (C) は乾燥膜の上面およびその近傍に移行する。

[0126] 次に図 1 C に示すように、所定パターンの開口部 3 1 を有するフォトマスク 3 0 を介して、乾燥膜 2 2 に対して、光 L を照射し、露光する。乾燥膜 2 2 を露光した後の膜を露光膜 2 3 と称す。露光膜 2 3 において、符号 2 3 A は露光部、符号 2 3 B は非露光部である。この工程において、露光部 2 3 A が光硬化する。

[0127] 照射する光 L としては、可視光；紫外線；遠紫外線；KrF エキシマレーザ光、ArF エキシマレーザ光、F₂ エキシマレーザ光、Kr₂ エキシマレーザ光、KrAr エキシマレーザ光、Ar₂ エキシマレーザ光等のエキシマレーザ光；X 線；電子線等が挙げられる。

照射する光 L としては、波長 100 ~ 600 nm の光が好ましく、300 ~ 500 nm の光がより好ましく、i 線 (365 nm)、h 線 (405 nm) または g 線 (436 nm) を含む光が特に好ましい。

[0128] 露光方式としては、全面一括露光、スキャン露光等が挙げられる。同一箇所に対して複数回に分けて露光してもよい。この際、複数回の露光条件は同一でも同一でなくても構わない。

露光量は、上記いずれの露光方式においても、例えば、5 ~ 1,000 mJ / cm² が好ましく、5 ~ 500 mJ / cm² がより好ましく、5 ~ 300 mJ / cm² がさらに好ましく、5 ~ 200 mJ / cm² が特に好ましく、5 ~ 50 mJ / cm² が最も好ましい。なお、露光量は、照射する光の波長、ネガ型感光性樹脂組成物の組成および塗膜の厚さ等により、適宜好適化される。

[0129] 単位面積当たりの露光時間は特に制限されず、用いる露光装置の露光パワ

一および必要な露光量等から設計される。なお、スキャン露光の場合、光の走査速度から露光時間が求められる。

単位面積当たりの露光時間は通常 1 ～ 60 秒程度である。

[0130] 次に図 1 D に示すように、アルカリ現像液を用いた現像を行い、所望パターンを有する硬化膜 24 が形成される。硬化膜 24 においては、先の露光における露光部 23 A が凸部 24 A となり、非露光部 23 B がパターン開口部 24 B となる。

なお、この工程において、非露光部 23 B の撥インク剤 (C) はアルカリ現像液に良好に溶解し、パターン開口部 24 B には残存しない。

[0131] パターンを有する硬化膜 24 は、図 1 E に示すように、さらに加熱してもよい。加熱温度は 130 ～ 250℃ が好ましい。加熱により撥インク剤 (C) は硬化膜内に強固に結合し、より表面近くで薄い層を形成する。

[0132] 上記加熱後、有機 EL 素子の発光層等の有機層を I J 法にてパターン印刷するための隔壁等の用途では通常、パターン開口部 24 B 内に残るネガ型感光性樹脂組成物の現像残渣を除去するために、基材 10 に対して UV/O₃ 照射処理がなされる。

[0133] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物によれば、上面が良好な撥インク性を有し、かつ、UV/O₃ 照射処理を経てもその撥インク性を良好に保持され、ドット内に撥インク剤が残存しない特性を有する隔壁が形成される。

[0134] 本発明の隔壁は、I J 法にてパターン印刷を行う際に、インク注入領域を画定する隔壁として利用できる。

本発明の隔壁はその上面が良好な撥インク性を有するので、I J 法にてパターン印刷を行う際に、隔壁で囲まれた領域内に均一にインクを塗布できる。また、隔壁を超えて所望しない領域にインクが注入されることを抑制し、インクを所望パターンで良好に印刷することが可能となる。

図 2 A に示すように、硬化膜 24 を形成した後 (図 1 E)、インクジェットヘッド 40 からインク 51 を滴下して、硬化膜 24 のパターン開口部 24 B にインク 51 を注入する。次いで乾燥および／または加熱等して溶媒を除

去し、図 2 B に示すように、所望のパターン膜 5 2 が得られる。

[0135] [光学素子]

本発明の光学素子は、複数のドットと上記の本発明の隔壁とを備える。

光学素子としては、有機 E L 素子、液晶素子のカラーフィルタ、および有機 T F T アレイ素子等が挙げられる。

[0136] 有機 T F T アレイ素子とは、複数のドットが平面視マトリクス状に配置され、各ドットに画素電極とこれを駆動するためのスイッチング素子として T F T が設けられ、T F T のチャンネル層を含む半導体層として有機半導体層が用いられる素子である。

有機 T F T アレイ素子は、有機 E L 素子、あるいは液晶素子等に、T F T アレイ基板として備えられる。

[0137] 有機 E L 素子は例えば、以下のように製造できる。

ガラス等の透光性基板にスズドープ酸化インジウム (I T O) 等の透光性電極をスパッタ法等によって成膜する。この透光性電極は必要に応じてパターンニングされる。

次に、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用い、塗布、露光および現像を含むフォトリソグラフィ法により、各ドットの輪郭に沿って、平面視格子状に隔壁を形成する。

次に必要に応じて、公知方法により隔壁で囲まれたドットに対して親インク化処理を施す。

次に、ドット内に、I J 法により、正孔注入層、正孔輸送層、発光層、正孔阻止層および電子注入層の材料をそれぞれ塗布および乾燥して、これらの層を順次積層する。ドット内に形成される有機層の種類および数は適宜設計される。

最後に、アルミニウム等の反射電極を蒸着法等によって形成する。

実施例

[0138] 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。なお、例 1 ～ 1 6 が実施例、合成例 1 お

よび例 17 が比較例である。

[0139] 各測定は以下の方法で行った。

[数平均分子量 (M_n)、質量平均分子量 (M_w)]

分子量測定用の標準試料として市販されている重合度の異なる複数種の単分散ポリスチレン重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) を、市販の GPC 測定装置 (東ソー社製、装置名: HLC-8320GPC) を用いて測定した。ポリスチレンの分子量と保持時間 (リテンションタイム) との関係をもとに検量線を作成した。

各試料について、テトラヒドロフランで 1.0 質量%に希釈し、 $0.5\mu\text{m}$ のフィルタを通過させた後、上記装置を用いて GPC を測定した。上記検量線を用いて、GPC スペクトルをコンピュータ解析することにより、試料の数平均分子量 (M_n) および質量平均分子量 (M_w) を求めた。

[アルカリ溶解性]

撥インク剤の溶液に、等体積の 0.2% (CH_3)₄NOH 水溶液を添加して振とうした。

撥インク剤のアルカリ可溶性を下記基準に基づき、評価した。

○ (良好) : (CH_3)₄NOH 水溶液を添加後の溶液が透明である。

× (不可) : (CH_3)₄NOH 水溶液を添加後の溶液が不透明である。

[0140] 以下の例において用いた化合物の略号を以下に示す。

(部分加水分解縮合物の原料としての加水分解性シラン化合物)

化合物 (c-1a) に相当する化合物 (c-1a-1) : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン社製)、

化合物 (c-3) に相当する化合物 (c-3-1) : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (コルコート社製)、

化合物 (c-4) に相当する化合物 (c-4-1) : $(\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (東京化成工業社製)。

化合物 (c-5) に相当する化合物 (c-5-1) : $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$

₃)₂ (東京化成工業社製)。

[0141] (アルカリ可溶性樹脂 (A P))

CCR-1235: クレゾールノボラック型エポキシアクリレート、固形分 63%、日本化薬社製。

[0142] (光重合開始剤 (B))

IR907: 商品名; 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、チバ・ガイギー社製、商品名: IRGACURE 907。

[0143] (増感剤)

ジエチルジアミノベンゾフェノン: 東京化成工業社製。

[0144] (溶媒 (D))

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル。

[0145] (架橋剤 (E))

A9530: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合品、新中村化学工業社製。

[0146] [例1: 第2の加水分解性シラン化合物 (c-2a-1) の合成]

攪拌機と温度計を備えた50cm³の三口フラスコに、3-メルカトプロピルトリメトキシシラン (東京化成工業社製) の0.4g、メタクリル酸メチル (MMA) (東京化成工業社製) の1.0g、アクリル酸 (AC) (東京化成工業社製) の2.2g、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (関東化学社製) の30mg、PGME (関東化学社製) の31.5gを入れ、60℃で12時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより、原料の3-メルカトプロピルトリメトキシシラン、MMAおよびACのピーク消失を確認し、第2の加水分解性シラン化合物 (c-2a-1) のPGME溶液 (濃度: 10質量%) を得た。

得られた化合物 (c-2a-1) のpKaは、プロピオン酸のpKaから約4.89と推定される。

[0147] [例2: 撥インク剤 (C1) の製造]

攪拌機を備えた50 cm³の三口フラスコに、化合物(c-1a-1)の0.5 g、化合物(c-3-1)の0.8 g、および化合物(c-4-1)の0.9 g、例1で製造した化合物(c-2a-1)のPGME溶液の9.6 g(化合物(c-2a-1)は0.96 g)、さらに、PGMEの9.5 gを入れ、室温で攪拌しながら、1%硝酸水溶液の1.2 gを滴下した。滴下終了後、さらに5時間攪拌し、撥インク剤(C1)のPGME溶液(濃度: 10質量%)を得た。

数平均分子量(M_n)および質量平均分子量(M_w)、アルカリ溶解性の評価結果を表1に示す。

[0148] [例3: 第2の加水分解性シラン化合物(c-2b-1)の合成]

攪拌機と温度計を備えた50 cm³の三口フラスコに、無水マレイン酸(東京化成工業社製)の2.33 g、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(東京化成工業社製)の1.27 g、PGME(関東化学社製)の31.5 gを入れ、室温で12時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより、原料の無水マレイン酸および3-アミノプロピルトリメトキシシランのピーク消失を確認した。また¹H-NMRにより、無水マレイン酸由来のピーク位置がシフトしていることを確認した。第2の加水分解性シラン化合物(c-2b-1)のPGME溶液(濃度: 10質量%)を得た。

[0149] [例4: 撥インク剤(C2)の製造]

攪拌機を備えた50 cm³の三口フラスコに、化合物(c-1a-1)の0.5 g、化合物(c-3-1)の0.27 g、および化合物(c-4-1)の0.37 g、例3で製造した化合物(c-2b-1)のPGME溶液の18.9 g(化合物(c-2b-1)は1.89 g)、さらに、PGMEの1.26 gを入れ、室温で攪拌しながら、1%硝酸水溶液の1.2 gを滴下した。滴下終了後、さらに5時間攪拌して、撥インク剤(C2)のPGME溶液(濃度: 14質量%)を得た。

M_n、M_wおよびアルカリ溶解性の評価結果を表1に示す。

[0150] [例5: 第2の加水分解性シラン化合物(c-2a-2)の合成]

攪拌機と温度計を備えた50 cm³の三口フラスコに、3-メルカトプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業社製）の0.4 g、スチレン（St）（東京化成工業社製）の0.42 g、AC（東京化成工業社製）の2.64 g、AIBN（関東化学社製）の30 mg、PGME（関東化学社製）の30.1 gを入れ、60℃で12時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより、原料の3-メルカトプロピルトリメトキシシラン、StおよびACのピーク消失を確認し、第2の加水分解性シラン化合物（c-2a-2）のPGME溶液（濃度：10質量%）を得た。

得られた化合物（c-2a-2）のpKaは、プロピオン酸のpKaから約4.89と推定される。

[0151] [例6：撥インク剤（C3）の製造]

攪拌機を備えた50 cm³の三口フラスコに、化合物（c-1a-1）の0.5 g、化合物（c-3-1）の0.83 g、化合物（c-4-1）の0.94 g、例5で製造した化合物（c-2a-2）のPGME溶液の9.2 g（化合物（c-2a-2）は0.92 g）を入れ、さらに、PGMEの9.5 gを入れ、室温で攪拌しながら、1%硝酸水溶液を1.2 g滴下した。滴下終了後、さらに5時間攪拌して、撥インク剤（C3）のPGME溶液（濃度：10質量%）を得た。

Mn、Mwおよびアルカリ溶解性の評価結果を表1に示す。

[0152] [例7：第2の加水分解性シラン化合物（c-2a-3）の合成]

攪拌機と温度計を備えた50 cm³の三口フラスコに、3-メルカトプロピルトリメトキシシラン（東京化成工業社製）の0.4 g、St（東京化成工業社製）の1.06 g、4-ビニル安息香酸（VBA）（東京化成工業社製）の4.53 g、AIBN（関東化学社製）の30 mg、PGME（関東化学社製）の52.8 gを入れ、60℃で12時間攪拌した。ガスクロマトグラフィにより、原料の3-メルカトプロピルトリメトキシシラン、StおよびVBAのピーク消失を確認し、第2の加水分解性シラン化合物（c-2a-3）のPGME溶液（濃度：10質量%）を得た。

得られた化合物 (c-2a-3) の pK_a は、安息香酸の pK_a から約 4.21 と推定される。

[0153] [例 8 : 撥インク剤 (C4) の製造]

攪拌機を備えた 50 cm³ の三口フラスコに、化合物 (c-1a-1) の 0.5 g、化合物 (c-3-1) の 0.83 g、化合物 (c-4-1) の 0.94 g、例 7 で製造した化合物 (c-2a-3) の PGME 溶液の 15.78 g (化合物 (c-2a-3) は 1.578 g)、さらに、PGME の 9.5 g を入れ、室温で攪拌しながら、1% 硝酸水溶液を 1.2 g 滴下した。滴下終了後、さらに 5 時間攪拌し、撥インク剤 (C4) の PGME 溶液 (濃度 : 10 質量%) を得た。

[例 9 : 撥インク剤 (C5) の製造]

攪拌機を備えた 50 cm³ の三口フラスコに、化合物 (c-1a-1) の 0.5 g、化合物 (c-3-1) の 0.8 g、(c-4-1) の 0.9 g、および化合物 (c-5-1) の 0.13 g、例 1 で製造した化合物 (c-2a-1) の PGME 溶液の 9.5 g (化合物 (c-2a-1) は 0.95 g)、さらに、PGME の 10.1 g を入れ、室温で攪拌しながら、1% 硝酸水溶液の 1.3 g を滴下した。滴下終了後、さらに 5 時間攪拌し、撥インク剤 (C5) の PGME 溶液 (濃度 : 10 質量%) を得た。

数平均分子量 (M_n) および質量平均分子量 (M_w)、アルカリ溶解性の評価結果を表 1 に示す。

[例 10 : 撥インク剤 (C6) の製造]

攪拌機を備えた 50 cm³ の三口フラスコに、化合物 (c-1a-1) の 0.5 g、および化合物 (c-4-1) の 0.9 g、例 1 で製造した化合物 (c-2a-1) の PGME 溶液の 9.5 g (化合物 (c-2a-1) は 0.95 g)、さらに、PGME の 8.5 g を入れ、室温で攪拌しながら、1% 硝酸水溶液の 0.6 g を滴下した。滴下終了後、さらに 5 時間攪拌し、撥インク剤 (C5) の PGME 溶液 (濃度 : 10 質量%) を得た。

数平均分子量 (M_n) および質量平均分子量 (M_w)、アルカリ溶解性の

評価結果を表 1 に示す。

M_n、M_wおよびアルカリ溶解性の評価結果を表 1 に示す。

[0154] [合成例 1 : 部分加水分解縮合物 (G 1) の製造]

攪拌機を備えた 50 cm³の三口フラスコに、化合物 (c-1 a-1) の 0.5 g、化合物 (c-3-1) の 0.8 g、化合物 (c-4-1) の 0.9 g、PGME の 9.9 g を入れ、1%硝酸水溶液を 1.1 g 滴下した。滴下終了後、さらに 5 時間攪拌して、撥インク剤 (G 1) の PGME 溶液 (濃度 : 10 質量%) を得た。

M_n、M_wおよびアルカリ溶解性の評価結果を表 1 に示す。

[0155]

[表1]

		機インク剤						
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	G1
仕込み量 (g)	化合物(c-1a-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	化合物(c-2a-1)	0.96	-	-	-	0.95	0.95	-
	化合物(c-2b-1)	-	1.89	-	-	-	-	-
	化合物(c-2a-2)	-	-	0.92	-	-	-	-
	化合物(c-2a-3)	-	-	-	1.58	-	-	-
	化合物(c-3-1)	0.8	0.27	0.83	0.83	0.8	-	0.8
	化合物(c-4-1)	0.9	0.37	0.94	0.94	0.9	0.9	0.9
	化合物(c-5-1)	-	-	-	-	0.13	-	-
加水分解 シラン化 化合物の仕 込みモル 比	PGME	18.1	18.3	17.8	23.7	10.1	8.5	9.9
	1%硝酸	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3	0.6	1.2
	第1の加水分解シラン化合物	0.11	0.11	0.11	0.11	0.10	0.19	0.12
	第2の加水分解シラン化合物	0.05	0.60	0.05	0.05	0.05	0.10	0.00
	第3の加水分解シラン化合物	0.42	0.13	0.42	0.42	0.38	0.00	0.44
	第4の加水分解シラン化合物	0.42	0.16	0.42	0.42	0.38	0.71	0.44
	第5の加水分解シラン化合物	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00
	数平均分子量(Mn)	1,130	1,050	2,262	2,670	1,250	1,050	840
機インク 剤の評価	質量平均分子量(Mw)	2,170	2,130	2,601	3,720	2,380	2,100	920
	アルカリ溶解性	○	○	○	○	○	○	×

[0156] [例1 1]

(ネガ型感光性樹脂組成物RE1の製造)

アルカリ可溶性樹脂(AP)であるCCR-1235の4.0g、架橋剤(E)であるA9530の5.0g(固形分として2.5g、残りは溶媒の

PGME)、光重合開始剤(B)であるIR907の1.4g(固形分として0.28g、残りは溶媒のPGME)、増感剤であるジエチルジアミノベンゾフェノンの2.0g(固形分として0.2g、残りは溶媒のPGME)、例2で製造した撥インク剤(C1)のPGME溶液の0.5g(固形分として0.05g、残りは溶媒のPGME)、PGMEの7.2gを攪拌用容器に入れ、30分間攪拌して、ネガ型感光性樹脂組成物RE1を製造した。

[0157] (硬化膜の製造)

10cm四方のガラス基板をエタノールで30秒間超音波洗浄し、次いで、5分間のUV/O₃処理を行った。UV/O₃処理には、UV/O₃発生装置としてPL2001N-58(センエンジニアリング社製)を使用した。254nm換算の光出力は10mW/cm²であった。なお、以下の全てのUV/O₃処理においても本装置を使用した。

上記洗浄後のガラス基板表面に、スピナを用い、上記ネガ型感光性樹脂組成物を毎分2,100回転の回転数で20秒間塗布した後、100℃で2分間ホットプレート上で乾燥させ、膜厚2.4μmの乾燥膜を形成した。得られた乾燥膜に対して、フォトマスクを介して、365nm換算の露光出力が20mW/cm²である超高圧水銀ランプのUV光を全面一括照射した。露光の際に、330nm以下の光はカットした。また、乾燥膜とフォトマスクとの離間距離は50μmとした。

フォトマスクとしては、有機EL素子のTFTアレイ基板において、各ドットの発光層IJ法で形成するための各ドットの輪郭に沿った隔壁パターンに応じた開口パターンを有するフォトマスク(パターン形成領域:10cm×5cm)を用いた。

次いで、上記露光処理後のガラス基板を0.2%テトラメチル水酸化アンモニウム水溶液に40秒間浸漬して現像し、非露光部を水により洗い流し、乾燥させた。次いで、これをホットプレート上、220℃で60分間加熱することにより、フォトマスクの開口パターンに対応した隔壁パターンを有する硬化膜を得た。

[0158] 得られたネガ型感光性樹脂組成物および硬化膜については、以下の評価を実施した。評価結果は表2に示す。

(評価)

＜ネガ型感光性樹脂組成物の貯蔵安定性＞

ネガ型感光性樹脂組成物を冷蔵庫（庫内温度：5℃）で30日間保存した後、組成物の外観を目視で観察し、下記基準に基づき評価した。

○（良好）：無色透明である。

△（可）：微白濁が見られる。

[0159] ＜隔壁上面のPGMEA接触角、ガラス基板の表面露出部の水接触角＞

隔壁上面（露光部）のPGMEA接触角と、ガラス基板の表面露出部（非露光部、現像により塗膜が除去された部分、ドット）の水接触角を下記の方法で測定した。

静滴法により、JIS R3257「基板ガラス表面のぬれ性試験方法」に準拠して、測定表面の3ヶ所にPGMEA滴／または水滴を載せ、その接触角を測定した。液滴は2μL／滴とし、測定は20℃で行った。接触角は、3測定値の平均値から求めた。なお、PGMEA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の略号である。

上記測定後、ガラス基板の硬化膜が形成された側の表面全体に、UV/O₃照射処理を3分間（光量は254nm換算で1,800mJ/cm²）行った。UV/O₃処理後、隔壁上面（露光部）のPGMEA接触角と、ガラス基板の表面露出部（非露光部）の水接触角を同様に測定した。

[0160] [例12～17]

表2に示すように撥インク剤を変更した以外は例11と同様にして、ネガ型感光性樹脂組成物と硬化膜を製造した。

[表2]

			例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17
			RE1	RE2	RE3	RE4	RE5	RE5	RE6
ネガ型感光性樹脂組成物の各組成物の配合量(質量%)	アルカリ可溶性樹脂(A)	CCR-1235	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	開始剤(B)	IR907のPGME溶液	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
	撥インク剤	(C1)のPGME溶液	0.5	-	-	-	-	-	-
		(C2)のPGME溶液	-	0.5	-	-	-	-	-
		(C3)のPGME溶液	-	-	1.0	-	-	-	-
		(C4)のPGME溶液	-	-	-	2.5	-	-	-
		(C5)のPGME溶液	-	-	-	-	0.5	-	-
		(C6)のPGME溶液	-	-	-	-	-	0.5	-
		(G1)のPGME溶液	-	-	-	-	-	-	0.3
	増感剤	ジエチルジアミノベンゾフェノンのPGME溶液	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	架橋剤(E)	A9530のPGMEのPGME溶液	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	追加の溶媒	PGME	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
ネガ型感光性樹脂組成物の評価	貯蔵安定性		○	○	○	○	○	○	○
	硬化膜	UV/O3処理前	42	41	43	42	41	43	44
		ガラス基板の表面露出部の水接触角(°)	47	49	58	50	47	47	51
		UV/O3処理後	37	36	39	39	36	38	33
		ガラス基板の表面露出部の水接触角(°)	≤5	≤5	≤5	≤5	≤5	≤5	≤5

[0161] 例 2、4、6、8、9 および 10 で製造した撥インク剤は、アルカリ溶解性が良好であった。例 11～16 で製造したネガ型感光性樹脂組成物は、例 2、4、6、8、9 および 10 で製造した撥インク剤を含むため、アルカリ現像液のリサイクルが効率的である。

一方、合成例 1 で製造した撥インク剤は、アルカリ溶解性が不十分であった。

例 17 で製造したネガ型感光性樹脂組成物は、合成例 1 で製造した撥インク剤を含むため、アルカリ現像液のリサイクルが効率的でない。

例 11～14 で得た硬化膜は、いずれも隔壁上面の撥インク性に優れ、UV/O₃照射を経ても該撥インク性が保持されることを確認した。

産業上の利用可能性

[0162] 本発明の部分加水分解縮合物は、有機 EL 素子、液晶素子のカラーフィルタ、および有機 TFT アレイ等の光学素子において、インクジェット法によるパターン印刷を行う際の隔壁形成用の感光性樹脂組成物等に含ませる撥インク剤等として好適に用いることができる。

本発明の隔壁は、有機 EL 素子において、発光層等の有機層を IJ 法にてパターン印刷するための隔壁（バンク）、あるいは液晶素子においてカラーフィルタを IJ 法にてパターン印刷するための隔壁（この隔壁はブラックマトリクス（BM）を兼ねることができる。）等として利用できる。

本発明の隔壁はまた、有機 TFT アレイにおいて導体パターンまたは半導体パターンを IJ 法にてパターン印刷するための隔壁等として利用できる。

本発明の隔壁は例えば、TFT のチャネル層をなす有機半導体層、ゲート電極、ソース電極、ドレイン電極、ゲート配線、およびソース配線等を IJ 法にてパターン印刷するための隔壁等として利用できる。

[0163] なお、2012 年 9 月 24 日に出願された日本特許出願 2012-209085 号の明細書、特許請求の範囲、図面及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

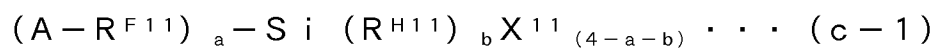
[0164] 10 : 基材、21 : 塗膜、22 : 乾燥膜、23 : 露光膜、23A : 露光部、
23B : 非露光部、24 : 硬化膜、24A : 凸部、24B : パターン開口部
、30 : フォトマスク、52 : パターン膜、L : 光。

請求の範囲

[請求項1] フルオロアルキレン基および／またはフルオロアルキル基と加水分解性基とを有し、酸性基を有しない第1の加水分解性シラン化合物と、酸性基と加水分解性基とを有する第2の加水分解性シラン化合物とを含む混合物の部分加水分解縮合物。

[請求項2] 前記酸性基が、カルボキシ基、フェノール性水酸基またはスルホ基である、請求項1に記載の部分加水分解縮合物。

[請求項3] 前記第1の加水分解性シラン化合物が下式（c-1）で表される化合物である、請求項1または2に記載の部分加水分解縮合物。

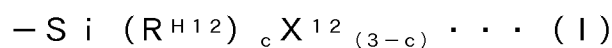


(R^{F11} は、少なくとも1つのフルオロアルキレン基を含む、炭素原子数1～16の2価の有機基またはエーテル性酸素原子を含む炭素原子数2～16の2価の有機基である。

R^{H11} は炭素原子数1～6の炭化水素基である。

aは1または2、bは0または1、a+bは1または2である。

Aはフッ素原子または式（I）で表される基である。



R^{H12} は炭素原子数1～6の炭化水素基である。

cは0または1である。

X^{11} および X^{12} は加水分解性基である。

X^{11} が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。

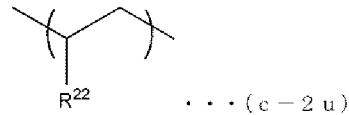
X^{12} が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。

$A-R^{F11}$ が複数個存在する場合、これらは互いに異なっていても同一であってもよい。）

[請求項4] 前記第2の加水分解性シラン化合物が、下式（c-2u）で表される単位と加水分解性シリル基とを有する化合物、環状のカルボン酸無

水物と、アミノ基を有する加水分解性シラン化合物との反応物、または、エチレン性二重結合と、水酸基またはカルボキシ基およびその誘導体を有する化合物と、ヒドロシラン類との反応物である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の部分加水分解縮合物。

[化1]



(R^{22} は、 $\text{---} \text{R}^{25} \text{---} \text{COOH}$ (R^{25} は炭素原子数 1 ～ 10 の 2 価の炭化水素基、単結合またはフェニレン基を示す。) で表される基である。)

[請求項5] 前記混合物がさらに下式 (c-3) で表される第 3 の加水分解性シラン化合物を含む、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の部分加水分解縮合物。



(X^3 は加水分解性基を示し、4 個の X^3 は互いに異なっても同一であってもよい。)

[請求項6] フッ素原子の含有割合が 10 ～ 55 質量%である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の部分加水分解縮合物。

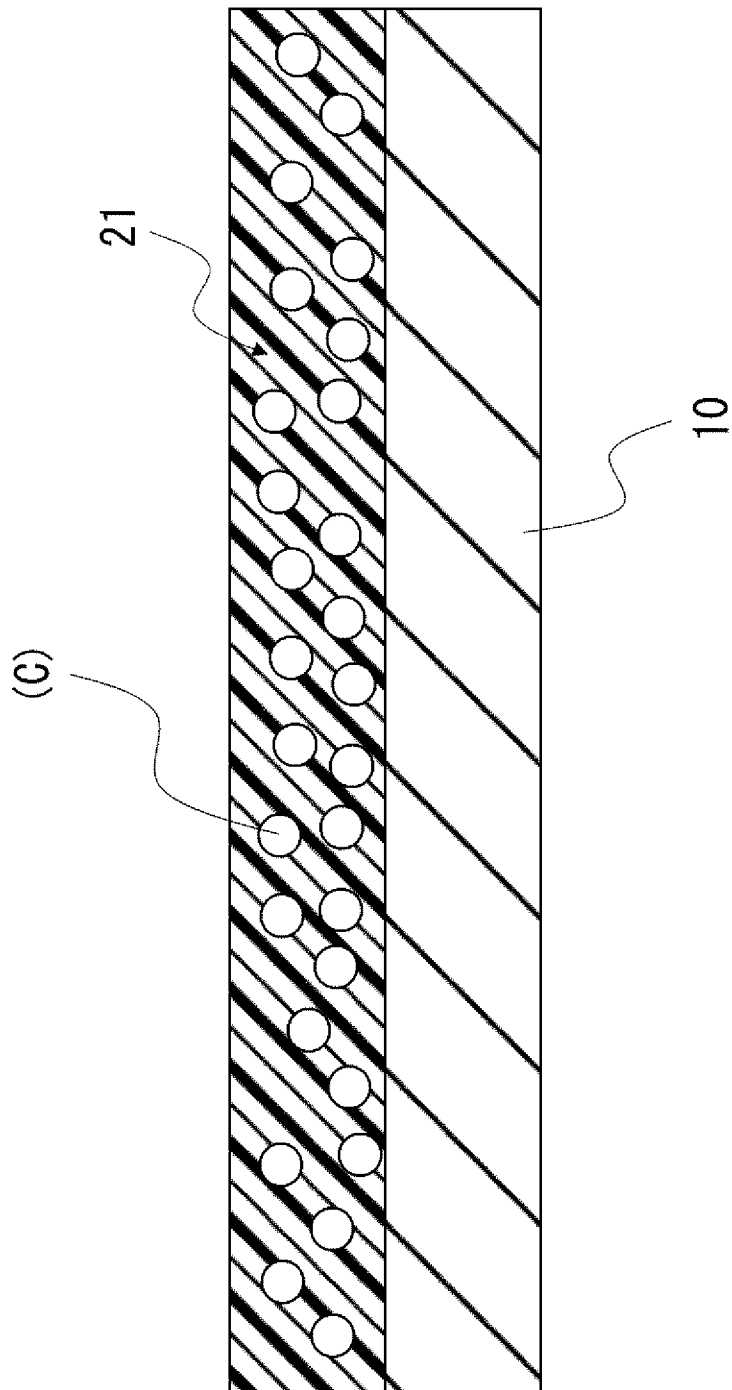
[請求項7] 請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の部分加水分解縮合物を含む撥インク剤。

[請求項8] 請求項 7 に記載の撥インク剤、光硬化性を有するアルカリ可溶性樹脂またはアルカリ可溶性単量体 (A)、光重合開始剤 (B) および溶媒 (D) を含む、ネガ型感光性樹脂組成物。

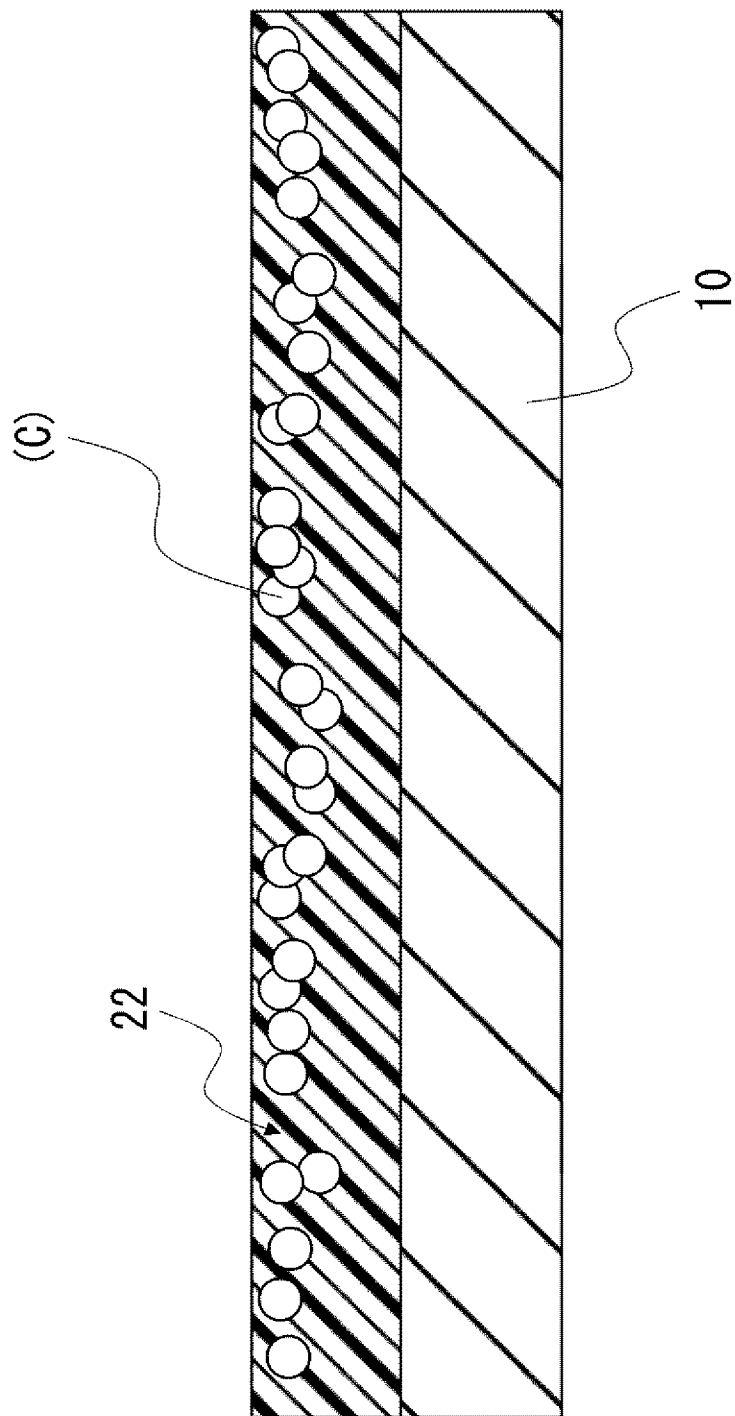
[請求項9] さらに、1 分子中に 2 つ以上のエチレン性二重結合を有し、酸性基を有しない架橋剤 (E) を含む、請求項 8 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項10] 請求項 8 または 9 に記載のネガ型感光性樹脂組成物を基板表面に塗

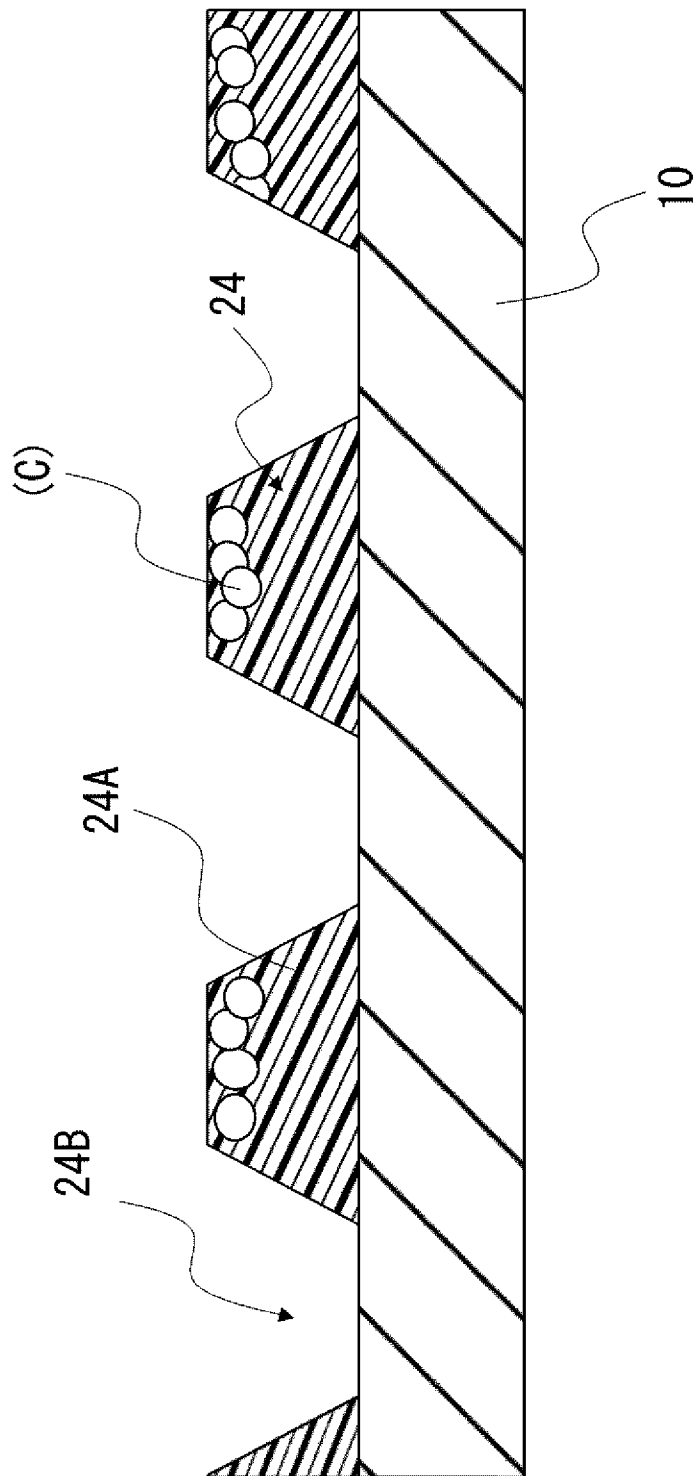
[図1A]



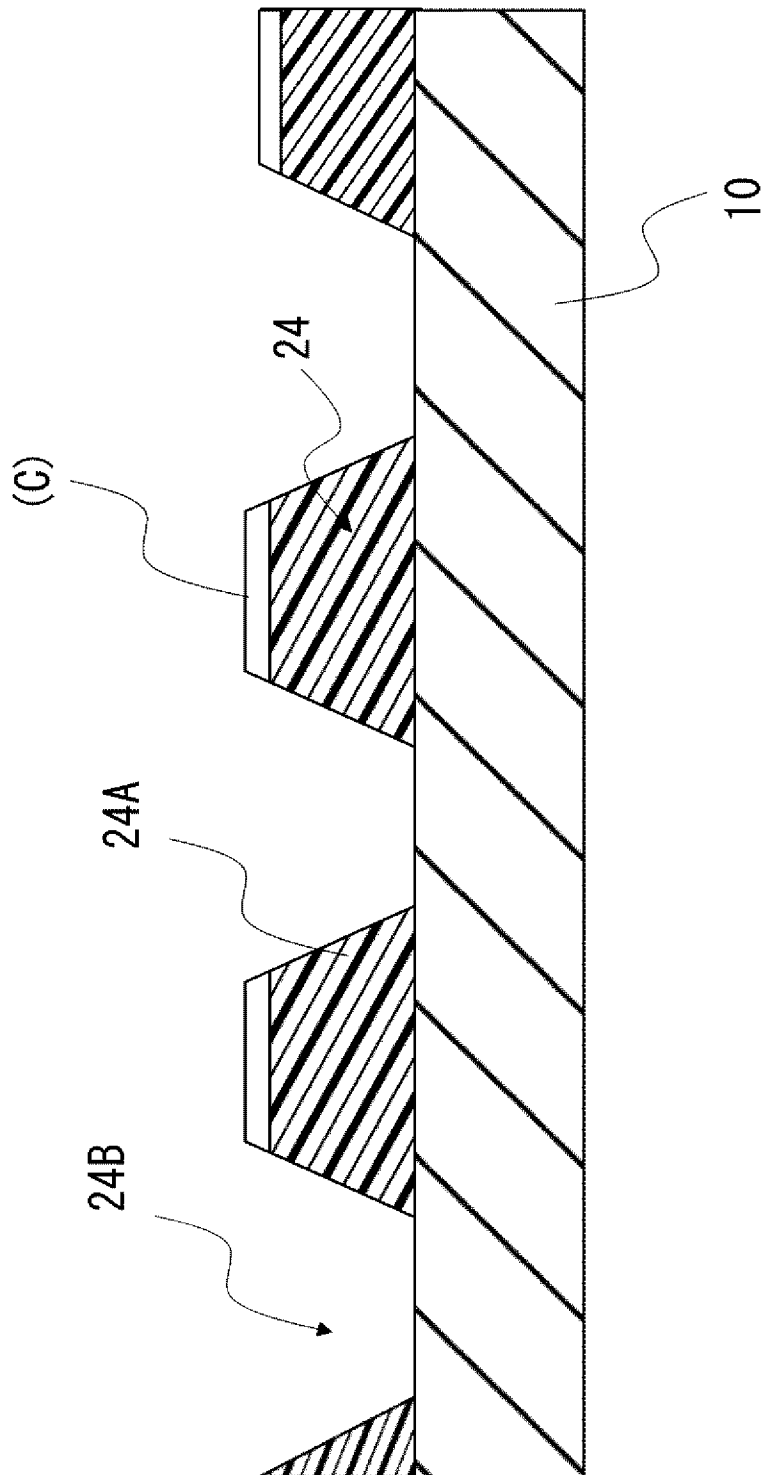
[図1B]



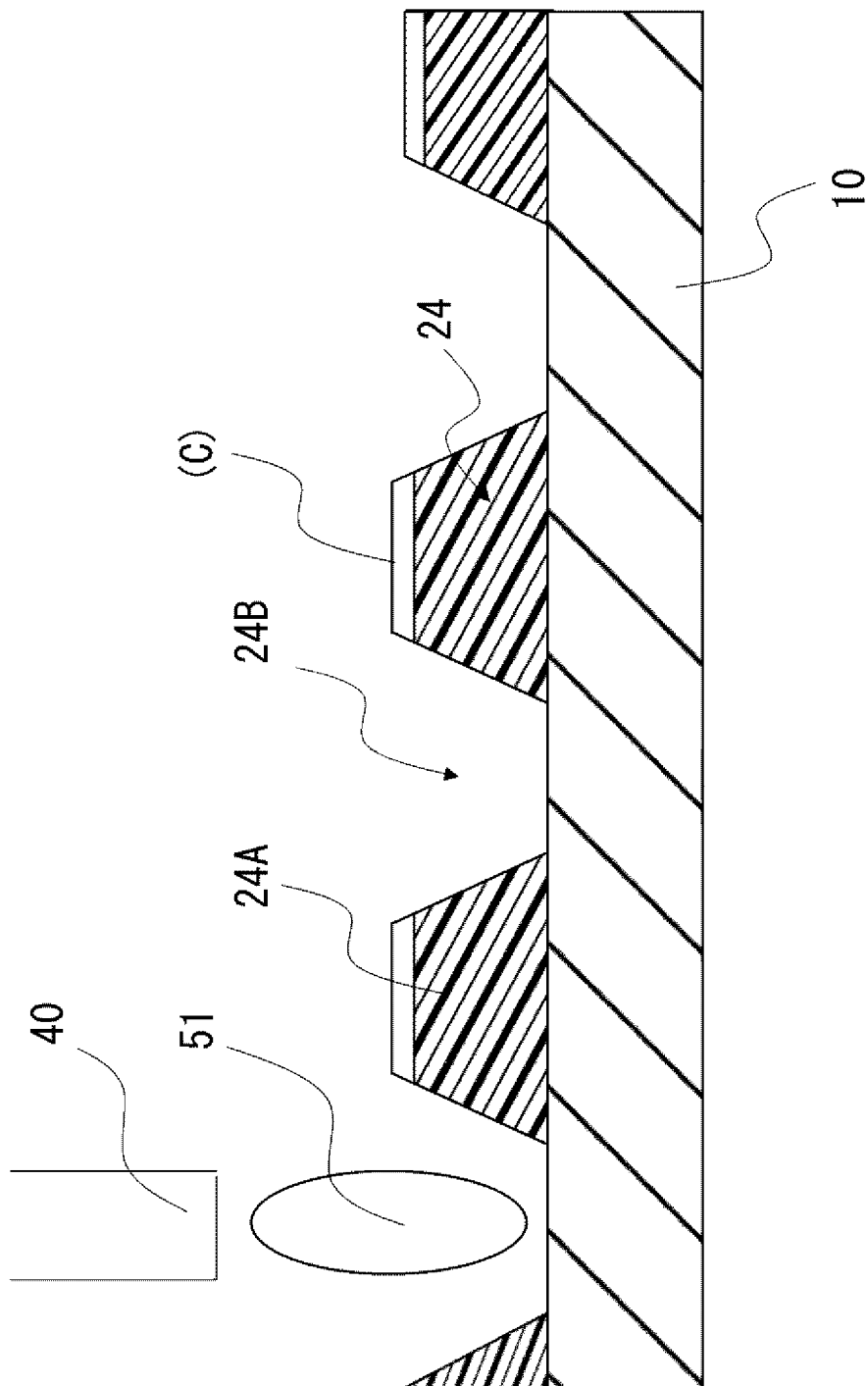
[図1D]



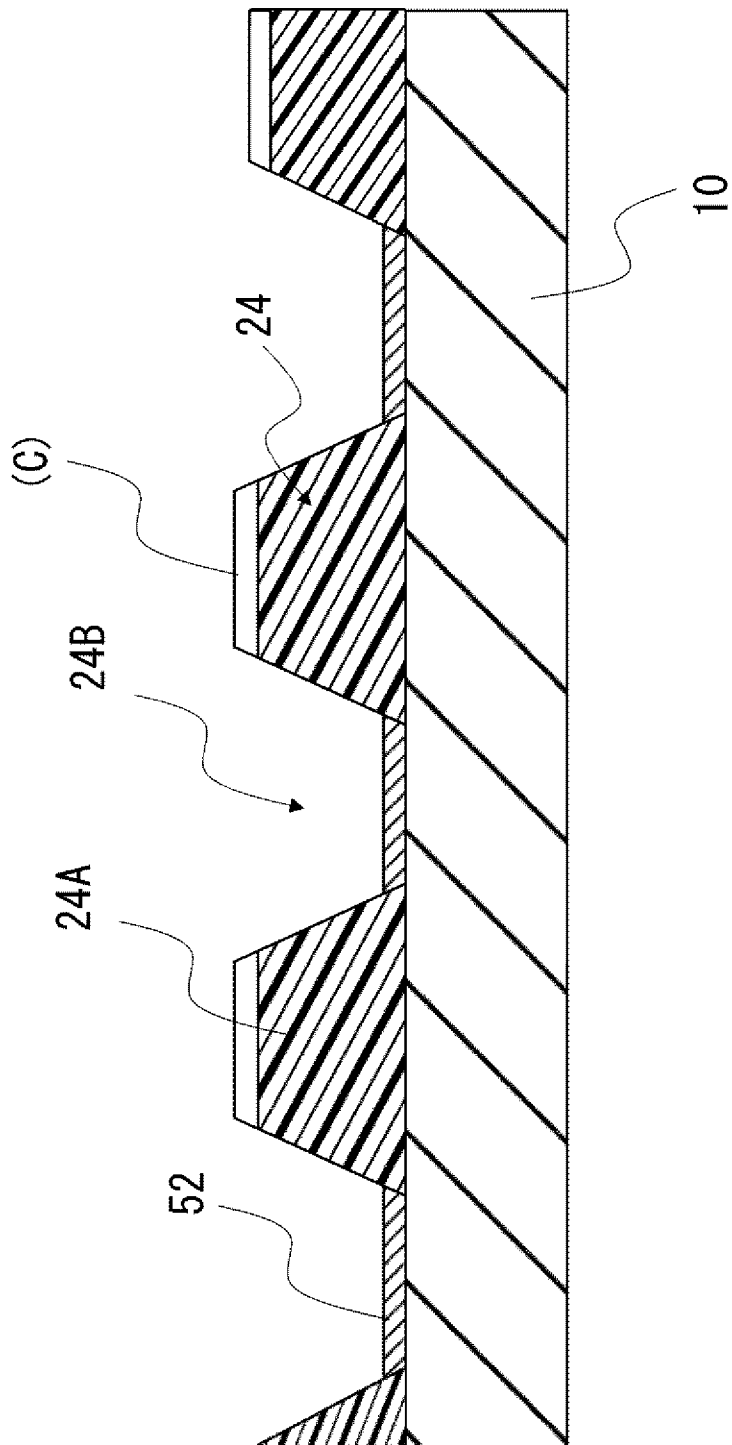
[図1E]



[図2A]



[図2B]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G77/24(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/22(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)

C08G77/24, G03F7/027, G03F7/075, H01L21/027, H01L51/50, H05B33/12, H05B33/22

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.
X	JP 4-311782 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 November 1992 (04.11.1992), claims; examples (Family: none)	1-6
X	WO 2010/125618 A1 (Panasonic Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010), claims; examples & JP 2010-277993 A & US 2010/0279199 A1 & US 2012/0082918 A1 & WO 2010/125618 A1 & CN 101983450 A	1-6
X	JP 64-040677 A (Nippon Mektron, Ltd.), 10 February 1989 (10.02.1989), claims; examples (Family: none)	1-6



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

"I"

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

"X"

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

"Y"

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

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 November, 2013 (28.11.13)

Date of mailing of the international search report
10 December, 2013 (10.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075366

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-293824 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 09 October 2002 (09.10.2002), polymer compound 8 & US 2002/0134266 A1 & EP 1226976 A1	13
X	JP 2009-079889 A (Fujifilm Corp.), 16 April 2009 (16.04.2009), compound C (Family: none)	13
X	JP 2009-007572 A (Rohm and Haas Co.), 15 January 2009 (15.01.2009), examples & US 2009/0005501 A1 & EP 2009034 A2	13
X	JP 2000-095822 A (Elf Atochem Italia S.r.l.), 04 April 2000 (04.04.2000), example 20 & US 6103789 A & EP 976769 A2	13
X	JP 2-196880 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 August 1990 (03.08.1990), examples (Family: none)	13
A	JP 2005-036160 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 February 2005 (10.02.2005), (Family: none)	1-13
A	JP 2004-277494 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 October 2004 (07.10.2004), (Family: none)	1-13
A	WO 2010/013816 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 February 2010 (04.02.2010), & JP 5093352 B & US 2011/0117333 A1 & EP 2312394 A1 & CN 102112923 A & KR 10-2011-0044193 A & TW 201013316 A	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075366

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/075366

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Documents 1-3 set forth "a partial hydrolysis product of a mixture that contains a first hydrolyzable silane compound and a second hydrolyzable silane compound". Consequently, claim 1 of this international application is not novel over documents 1-3, and thus does not have a special technical feature.

Claims are classified into two inventions each of which has a special technical feature indicated below.

(Invention 1) claims 1-12

A partial hydrolysis product of a mixture that contains a first hydrolyzable silane compound and a second hydrolyzable silane compound.

(Invention 2) claim 13

A compound represented by formula (c-2a).

Meanwhile, claim 13 is not relevant to an invention which involves all of the matters to define the invention in claim 1 and which has a same category.

Further, as a result of the search which has been carried out with respect to claims classified into invention 1, claim 13 is not relevant to an invention on which it is substantially possible to carry out a search without an additional prior-art search and judgment, and there is no other reason for that it can be considered that it is efficient to carry out a search on claim 13 together with claim 1, and consequently, it is impossible to classify claim 13 into invention 1.

Document 1: JP 4-311782 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 04 November 1992 (04.11.1992)

Document 2: WO 2010/125618 A1 (Panasonic Corp.), 04 November 2010 (04.11.2010)

Document 3: JP 64-040677 A (Nippon Mektron, Ltd.), 10 February 1989 (10.02.1989)

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G77/24(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/12(2006.01)i, H05B33/22(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G77/24, G03F7/027, G03F7/075, H01L21/027, H01L51/50, H05B33/12, H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 4-311782 A（信越化学工業株式会社）1992. 11. 04, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1 - 6
X	WO 2010/125618 A1（パナソニック株式会社）2010. 11. 04, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2010-277993 A & US 2010/0279199 A1 & US 2012/0082918 A1 & WO 2010/125618 A1 & CN 101983450 A	1 - 6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 1 1 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 0 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 周史

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

4 J

3 4 4 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 64-040677 A (日本メクトロン株式会社) 1989. 02. 10, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1 - 6
X	JP 2002-293824 A (富士写真フイルム株式会社) 2002. 10. 09, 高分子化合物 8 & US 2002/0134266 A1 & EP 1226976 A1	1 3
X	JP 2009-079889 A (富士フイルム株式会社) 2009. 04. 16, 化合物 C (ファミリーなし)	1 3
X	JP 2009-007572 A (ローマ アントハース カンパニー) 2009. 01. 15, 実施例 & US 2009/0005501 A1 & EP 2009034 A2	1 3
X	JP 2000-095822 A (エルフ アトケム イタリア エス.アール.エル.) 2000. 04. 04, 実施例 2 O & US 6103789 A & EP 976769 A2	1 3
X	JP 2-196880 A (積水化学工業株式会社) 1990. 08. 03, 実施例 (ファミリーなし)	1 3
A	JP 2005-036160 A (旭硝子株式会社) 2005. 02. 10, (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	JP 2004-277494 A (旭硝子株式会社) 2004. 10. 07, (ファミリーなし)	1 - 1 3
A	WO 2010/013816 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 02. 04, & JP 5093352 B & US 2011/0117333 A1 & EP 2312394 A1 & CN 102112923 A & KR 10-2011-0044193 A & TW 201013316 A	1 - 1 3

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1－3 には「第 1 の加水分解性シラン化合物と、第 2 の加水分解性シラン化合物とを含む混合物の部分加水分解縮合物」が記載されており、請求項 1 は、文献 1－3 により新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。

そして、請求の範囲は、各々下記の特別な技術的特徴を有する 2 の発明に区分される。

(発明 1) 請求項 1 ～ 1 2

「第 1 の加水分解性シラン化合物と、第 2 の加水分解性シラン化合物とを含む混合物の部分加水分解縮合物」。

(発明 2) 請求項 1 3

「式 (c－2 a) で表される化合物」。

なお、請求項 1 3 は、請求項 1 の発明特定事項を全て含む同一カテゴリーの発明ではない。そして、請求項 1 3 は、発明 1 に区分された請求項について調査した結果、実質的に追加的な先行技術調査や判断を必要とすることなく調査を行うことが可能である発明ではなく、請求項 1 とまとめて調査を行うことが効率的であるといえる他の事情もないから、請求項 1 3 を発明 1 に区分することはできない。

文献 1 : JP 4-311782 A (信越化学工業株式会社) 1992. 11. 04

文献 2 : WO 2010/125618 A1 (パナソニック株式会社) 2010. 11. 04

文献 3 : JP 64-040677 A (日本メクトロン株式会社) 1989. 02. 10