

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 12 月 27 日(27.12.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/176816 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/031 (2006.01) *G03F 7/027* (2006.01)
G02B 5/20 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065774
- (22) 国際出願日: 2012 年 6 月 20 日(20.06.2012)
- (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 2011-137086 2011 年 6 月 21 日(21.06.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 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; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小尾 正樹 (OBI, Masaki) [JP/JP]; 〒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) [JP/JP]; 〒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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (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, 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: NEGATIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PARTITION WALL, BLACK MATRIX, COLOR FILTER, AND LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: ネガ型感光性樹脂組成物、隔壁、ブラックマトリックス、カラーフィルタおよび液晶表示素子

(57) Abstract: Provided are: a negative photosensitive resin composition that allows the formation of a partition wall (black matrix) having a fine line pattern and microscopic contact holes; a color filter that can be produced by low power consumption and bright black-matrix-on-array type liquid crystal display elements; and a liquid crystal display element. The negative photosensitive resin composition contains: a photopolymerization initiator (C1) comprising an alkali-soluble resin having an acidic group and an ethylenic double bond, a black colorant, and an O-acyl oxime compound having a carbazole skeleton; and a photopolymerization initiator (C2) comprising an O-acyl oxime compound having a 4-(phenylthio)benzoyl group. In the negative photosensitive resin composition and partition wall obtained using the negative photosensitive resin composition, the ratio of the total content of the photopolymerization initiator C1 and the photopolymerization initiator C2 with respect to the total solid content is 3.5 to 7.0 mass%, and the ratio of the photopolymerization initiator C1 with respect to said total content is 5 to 15 mass%.

(57) 要約: 微細なラインパターンと微小なコンタクトホールをともに有する隔壁 (ブラックマトリックス) の形成を可能とするネガ型感光性樹脂組成物、低消費電力で明るい B O A 型の液晶表示素子が製造可能なカラーフィルタおよび液晶表示素子の提供。 酸性基とエチレン性二重結合とを有するアルカリ可溶性樹脂、黒色着色剤、カルバゾール骨格を有する O-アシルオキシム系化合物からなる光重合開始剤 (C1)、4-(フェニルチオ)ベンゾイル基を有する O-アシルオキシム系化合物からなる光重合開始剤 (C2)、を含むネガ型感光性樹脂組成物であって、全固形分量に対する光重合開始剤 (C1) と光重合開始剤 (C2) との合計含有量の割合が 3.5 ~ 7.0 質量%であり、かつ、該合計含有量に対する光重合開始剤 (C1) の割合が 5 ~ 15 質量%であるネガ型感光性樹脂組成物およびこれを用いて得られる隔壁。

WO 2012/176816 A1

明 細 書

発明の名称：

ネガ型感光性樹脂組成物、隔壁、ブラックマトリックス、カラーフィルタ
および液晶表示素子

技術分野

[0001] 本発明は、ネガ型感光性樹脂組成物、これを用いた隔壁およびブラックマトリックス、ならびに該ブラックマトリックスを有するカラーフィルタおよび液晶表示素子に関する。

背景技術

[0002] 近年、カラーフィルタや有機EL（Electro-Luminescence）表示素子の画素部製造方法として、インクジェット法を利用した低コスト化プロセスが提案されている。

例えば、カラーフィルタの製造においては、ブラックマトリックスである隔壁をフォトリソグラフィにより形成した後に、隔壁で囲まれた開口部（ドット）にR（レッド）、G（グリーン）、およびB（ブルー）のインクをインクジェット法により噴射、塗布し、画素を形成する。

[0003] 有機EL表示素子の製造においては、ブラックマトリックスである隔壁をフォトリソグラフィにより形成した後に、隔壁で囲まれた開口部（ドット）に正孔輸送材料、発光材料の溶液をインクジェット法により噴射、塗布し、正孔輸送層、発光層等を有する画素が形成される。

[0004] 近年、液晶ディスプレイにおいて、カラーフィルタをTFT（Thin Film Transistor：薄膜トランジスタ）アレイ基板側に作製するブラックマトリックス・オン・アレイ型（以下、BOA型ともいう。）の技術が提案されている（特許文献1参照）。この場合、カラーフィルタ基板とTFTアレイ基板の2枚の基板の精密な位置合わせが必要とされる通常のカラーフィルタと比較して、位置合わせなしで精度が確保できるため、ブラックマトリックスを細線化でき開口率が向上し、低消費電力と高輝度を両

立した液晶表示デバイスとなる。

[0005] BOA型のカラーフィルタでは、通常に対向基板側に作製するカラーフィルタと異なり、TFT等のスイッチング素子と画素電極を接続するために、ブラックマトリックスにコンタクトホールと呼ばれる貫通孔を形成する必要がある。さらに、画素形成部すなわち表示部の面積を増やすために、ブラックマトリックスの細線化が求められており、該ブラックマトリックスに形成されるコンタクトホールのサイズも微小化が要求されている。

[0006] インクジェット法では、隣り合う画素間におけるインクの混色を防ぐ必要がある。したがって、隔壁（ブラックマトリックス）には、インクジェットの塗出液である水や有機溶剤を含むインクをはじく性質、いわゆる撥インク性が要求されている。一方、インクジェット法で画素に形成されるインク層には、高い膜厚均一性を有することが要求されているため、隔壁で囲まれた開口部（ドット）は吐出液に対して良好な濡れ性、いわゆる親インク性を有することが要求されている。

[0007] 特許文献2には、撥インク剤、黒色着色剤、光重合開始剤、感光性樹脂、ラジカル架橋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

[0008] 特許文献1：特開平9-105926号公報

特許文献2：国際公開第2008/146855号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明者らの知見によれば、微小なコンタクトホールを有するブラックマトリックスを製造するには、該製造に用いるネガ型感光性樹脂組成物の光硬化感度を低下させ、フォトマスク開口部からの漏れ光による光硬化を抑える必要がある。このために、ブラックマトリックス製造時の露光量を低減する、用いる組成物中の光重合開始剤の使用量を低減する、光硬化感度の低い光

重合開始剤を使用する等の方法が考えられる。

[0010] 光重合開始剤の使用量を低減する場合、露光時の硬化不足によって引き起こされる、現像によるブラックマトリックスパターンの消失、さらには、撥インク剤を含有する場合に得られるブラックマトリックスの撥インク性が不十分になるという問題があった。

露光量を低減する場合、上記撥インク性がより顕著に不十分となり、硬化促進のために露光量を増やすと、微小なコンタクトホール形成が困難になった。

光硬化感度の低い光重合開始剤として、例えば、後述の式(4)で表される化合物からなる光重合開始剤を多量に使用した場合、用いる組成物が含有する黒色着色剤等の顔料のアルカリ水溶液への分散性を悪化させ、アルカリ現像時に顔料が沈降し、フィルタの目詰まりを引き起こすといった不具合があり、量産性に課題があった。

[0011] つまり、隔壁特にブラックマトリックスの製造において、微小なコンタクトホール形成と、所望の形状の隔壁(ブラックマトリックス)パターンの形成、さらに、撥インク剤を含有する場合の隔壁(ブラックマトリックス)への十分な撥インク性の付与はトレードオフの関係にあり、両立が困難であった。

本発明者らの知見によれば、特許文献2に記載の組成物を用いて、上述の手段を試みたところ、微小なコンタクトホールを形成するのは困難であった。

[0012] 本発明は、微細なラインパターンの隔壁の形成と隔壁への微小なコンタクトホール形成の両立が可能なネガ型感光性樹脂組成物、およびこれを用いた隔壁およびブラックマトリックスの提供を目的とする。

また、本発明は、上記のブラックマトリックスを有する、低消費電力で明るいBOA型の液晶表示素子が製造可能なカラーフィルタおよびこれを有する液晶表示素子の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明は、以下の〔１〕～〔１１〕の構成を有するネガ型感光性樹脂組成物、隔壁、ブラックマトリックス、カラーフィルタおよび液晶表示素子である。

〔１〕 １分子中に酸性基とエチレン性二重結合とを有するアルカリ可溶性樹脂（Ａ）、

黒色着色剤（Ｂ）、

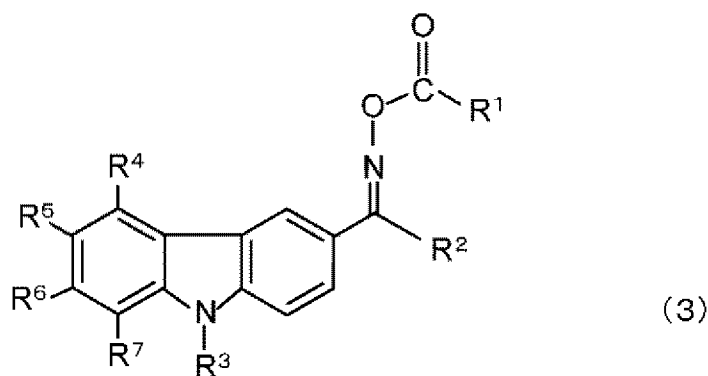
下式（３）で表される化合物からなる光重合開始剤（Ｃ１）、

および下式（４）で表される化合物からなる光重合開始剤（Ｃ２）、

を含むネガ型感光性樹脂組成物であって、

全固形分量に対する光重合開始剤（Ｃ１）と光重合開始剤（Ｃ２）との合計含有量の割合が３．５～７．０質量％であり、かつ、該合計含有量に対する光重合開始剤（Ｃ１）の割合が５～１５質量％であることを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

[化１]



式（３）中、 R^1 は、水素原子、炭素原子数１～１２のアルキル基、炭素原子数３～８のシクロアルキル基、炭素原子数２～５のアルケニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数６～２０のフェニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数６～２０のフェノキシ基を示し、

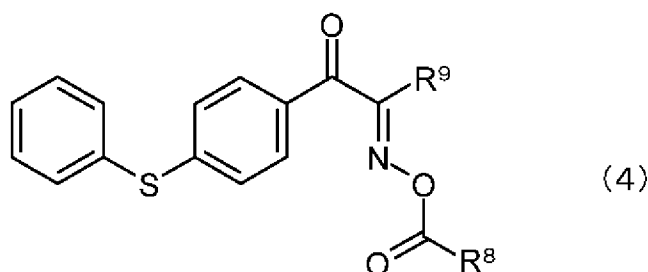
R^2 は、水素原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数３～８のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数６～２０のフェニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数６～２０のフェノキシ基を示し、

もよい炭素原子数 6～20 のフェニル基、炭素原子数 2～20 のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のベンゾイル基、炭素原子数 2～12 のアルコキシカルボニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のフェノキシカルボニル基を示し、

R^3 は、炭素原子数 1～12 のアルキル基を示し、

R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1～12 のアルキル基、シクロアルカン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 3～8 のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のフェニル基、炭素原子数 2～20 のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のベンゾイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のベンジルカルボニル基、炭素原子数 2～12 のアルコキシカルボニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のフェノキシカルボニル基、炭素原子数 1～20 のアミド基またはニトロ基を示す。

[化2]



式 (4) 中、 R^8 は、水素原子、炭素原子数 1～12 のアルキル基、炭素原子数 3～8 のシクロアルキル基、炭素原子数 2～5 のアルケニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のフェニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のフェノキシ基を示し、

R⁹は、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェニル基、炭素原子数2～20のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のベンゾイル基、炭素原子数2～12のアルコキシカルボニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のフェノキシカルボニル基を示す。

[2] 架橋剤(D)をさらに含み、該架橋剤(D)が1分子中に2つ以上のエチレン性二重結合を有し、酸性基を有しない化合物である、前記[1]のネガ型感光性樹脂組成物。

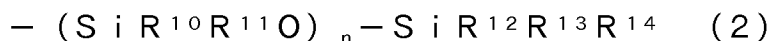
[3] 熱硬化剤(I)をさらに含み、該熱硬化剤(I)が1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物である、前記[1]または[2]のネガ型感光性樹脂組成物。

[4] 撥インク剤(E)をさらに含む、前記[1]～[3]のいずれかのネガ型感光性樹脂組成物。

[5] 前記撥インク剤(E)が、1分子中に下式(1)で表される基または下式(2)で表される基を有する側鎖と、エチレン性二重結合を有する側鎖とを有する化合物である前記[4]のネガ型感光性樹脂組成物。



式(1)中、Xは水素原子、フッ素原子、またはトリフルオロメチル基を示し、R^fはエーテル性酸素原子を有していてもよい水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された炭素原子数20以下のアルキル基、またはフッ素原子を示す。



式(2)中、R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を示し、R¹⁴は水素原子、またはエーテル性酸素原子もしくは窒素原子を含んでいてもよい炭素原子数1～10のアルキル基を示し、nは1～200の整数を示す。

〔６〕前記撥インク剤（Ｅ）が、側鎖に基（１）を有し、主鎖がオルガノポリシロキサン鎖の化合物である、前記〔４〕のネガ型感光性樹脂組成物。

〔７〕基板上に区画を設けるために形成される隔壁であって、前記〔１〕～〔６〕のいずれかのネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜からなる隔壁。

〔８〕前記〔７〕の隔壁からなるブラックマトリックス。

〔９〕前記隔壁と同時に形成される該隔壁の膜厚方向に貫通する貫通孔を有し、該貫通孔における水平方向の最大孔径が $20\mu\text{m}$ 以下であり、最小孔径が $1\mu\text{m}$ 以上である前記〔８〕のブラックマトリックス。

〔１０〕基板上に形成される、複数の画素と、隣接する画素間に位置する隔壁とを有するカラーフィルタであって、前記隔壁が前記〔８〕または〔９〕のブラックマトリックスからなるカラーフィルタ。

〔１１〕ＴＦＴアレイ基板上に前記〔１０〕のカラーフィルタを有する液晶表示素子。

発明の効果

〔００１４〕 本発明のネガ型感光性樹脂組成物によれば、微細なラインパターンと微小なコンタクトホールを有する隔壁およびブラックマトリックスを製造することが可能であり、該ブラックマトリックスを用いることにより、低消費電力で明るいＢＯＡ型の液晶表示素子の作製が可能なカラーフィルタおよびこれを有する液晶表示素子が提供できる。

発明を実施するための形態

〔００１５〕 本明細書における酸価とは、試料 1g 中の樹脂酸等を中和するのに必要な水酸化カリウムのミリグラム数をいい、ＪＩＳ Ｋ ００７０の測定方法に準じて測定することができる値である。単位は mg KOH/g である。

本明細書における「（メタ）アクリロイル…」とは、「メタアクリロイル…」と「アクリロイル…」の総称である。（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、（メタ）アリル…、（メタ）アクリル樹脂もこれと同様である。

〔００１６〕 本明細書における式（１）で表される基を、基（１）という。他の基も同

様である。

本明細書における式(11)で表される単量体を、単量体(11)という。他の単量体も同様である。

本明細書における全固形分とは、ネガ型感光性樹脂組成物が含有する成分のうち、隔壁形成成分をいい、溶媒(F)等の隔壁形成過程における加熱等により揮発する揮発性成分以外の全成分を示す。全固形分の量は仕込み量より計算できる。分析する場合には、ネガ型感光性樹脂組成物を160℃で10分間加熱して溶媒を除去する。溶媒除去後の残存物を全固形分とする。

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

[0017] 本明細書において、隔壁の「表面」は、隔壁の上面のみを示す用語として用いる。したがって、隔壁の「表面」には、隔壁の側面は含まれない。

本明細書におけるインクとは、乾燥硬化した後に、例えば光学的、電氣的に機能を有する液体を総称するものであり、従来から用いられている着色材料に限定されるものではない。また、上記インクを注入して形成される「画素」についても同様に、隔壁で仕切られたそれぞれに光学的、電氣的機能を有する区分を表すものとして用いられる。

本明細書における撥インク性とは、上記インクをはじくために、撥水性と撥油性の両方を適度に有する性質をいい、例えば、後述の方法で評価できる。

[0018] 本明細書においてコンタクトホールとは、隔壁またはブラックマトリックスの膜厚方向に素子と電極を接続するために設けられる貫通孔をいう。微小なコンタクトホールの、「微小」とは、該コンタクトホールを構成する貫通孔における水平方向の最大孔径が概ね20μm以下のサイズをいう。また、貫通孔における水平方向の最大孔径とは、貫通孔の水平断面のうちで最大面積を有する断面における長径をいい、最小孔径とは、貫通孔の水平断面のうちで最小面積を有する断面における短径をいう。

以下、本発明を詳細に説明する。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。

[0019] [アルカリ可溶性樹脂 (A)]

アルカリ可溶性樹脂 (A) 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である。アルカリ可溶性樹脂 (A) 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分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 (A) 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未露光部を選択的に除去することができる。その結果、隔壁を形成することができる。なお、アルカリ可溶性樹脂 (A) は実質的に、後述の撥インク剤 (E) を好ましく構成する化合物が有する基 (1) または基 (2) を含有しないことが好ましい。

[0020] 前記酸性基としては、特に制限されないが、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、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。

前記エチレン性二重結合としては、特に制限されないが、(メタ)アクリロイル基、アリル基、ビニル基、ビニルオキシ基、ビニルエーテル基等の付加重合性を有する二重結合が挙げられ、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。なお、該付加重合性を有する二重結合基が有する水素原子の一部または全てが、アルキル基、好ましくはメチル基で置換されていてもよい。

[0021] アルカリ可溶性樹脂 (A) としては、特に限定されないが、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 1-1)、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 (A 1-2)、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 1-3) 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。

[0022] 樹脂（A 1 - 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、エポキシ基等を有する単量体と、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溶媒に溶解させて反応させる。または、側鎖に酸性基、例えばカルボキシル基等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、溶媒に溶解させて反応させる。

（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溶媒に溶解させて反応させる。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。

これらのうちでも、本発明においては（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。

[0023] 水酸基を反応性基として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、3-ヒドロキシプロピル（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、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（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、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル、2

ーヒドロキシエチルアリルエーテル、Nーヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N，Nービス（ヒドロキシメチル）（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

[0024] 水酸基を反応性基として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、特に限定されないが、後述のカルボキシル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ー（メタ）アクリロイルオキシエタンリン酸等が挙げられる。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の共重合は、従来公知の方法で行うことができる。

[0025] 上記で得られた水酸基を有する側鎖と酸性基を有する側鎖を有する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、イソシアネ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ーノルボルネンー2，3ージカルボン酸無水物、3，4，5，6ーテトラヒドロフタル酸無水物、cisー1，2，3，6ーテトラヒドロフタル酸無水物、2ーブテンー1ーイルサクシニックアンハイドライド等が挙げられる。

イソシアネ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ー（メタ）アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1，1ービス（（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。

[0026] エポキシ基を反応性基として有する単量体としては、グリシジル（メタ）アクリレート、3，4ー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。

エポキシ基を反応性基として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。

[0027] 上記で得られたエポキシ基を有する側鎖と酸性基を有する側鎖を有する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、カルボキシル基とエチレン性二重結合を有する化合物が挙げられる。該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 - 1）中にカルボキシル基を導入してもよい。

[0028] カルボキシル基を反応性基として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。

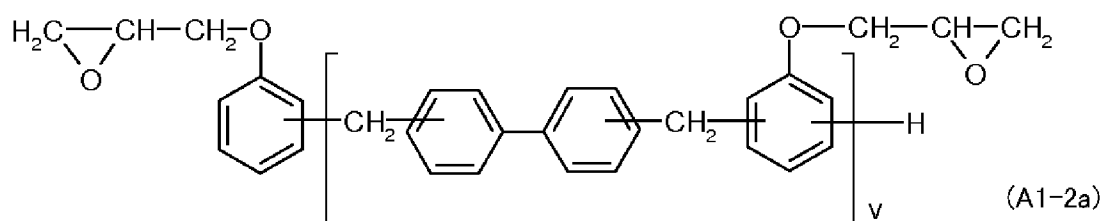
[0029] カルボキシル基を反応性基として有する単量体を用いる場合、上記と同様にこれを単独で共重合させる。得られたカルボキシル基を反応性基として有する共重合体と反応させる、カルボキシル基に対して結合し得る官能基およびエチレン性二重結合を有する化合物としてはエポキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物が挙げられる。該化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート等が挙げられる。なお、この場合、カルボキシル基を有する共重合体と反応させる、カルボキシル基に対して結合し得る官能基およびエチレン性二重結合を有する化合物の量は、反応後に共重合体においてカルボキシル基が酸性基として側鎖に残る量とする。

[0030] 樹脂（A 1 - 2）は、エポキシ樹脂と、後述するカルボキシル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、多塩基性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、カルボキシル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塩基性カルボン酸またはその無水物を反応させることにより、カルボキシル基を導入することができる。

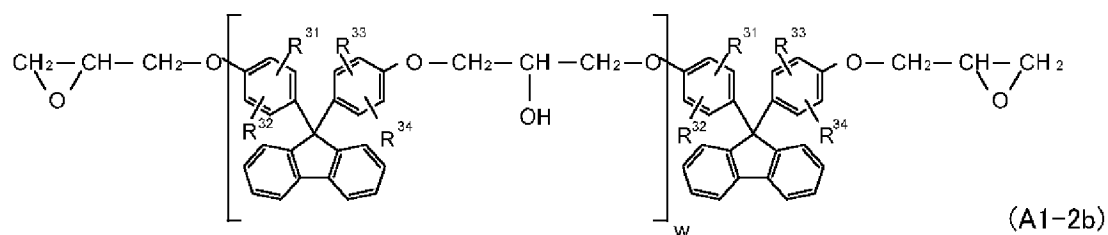
[0031] エポキシ樹脂としては、特に限定されないが、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂、下式（A 1－2 a）で表されるビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂、下式（A 1－2 b）で表されるエポキシ樹脂、下式（A 1－2 c）で表されるビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂等が挙げられる。

[0032] [化3]



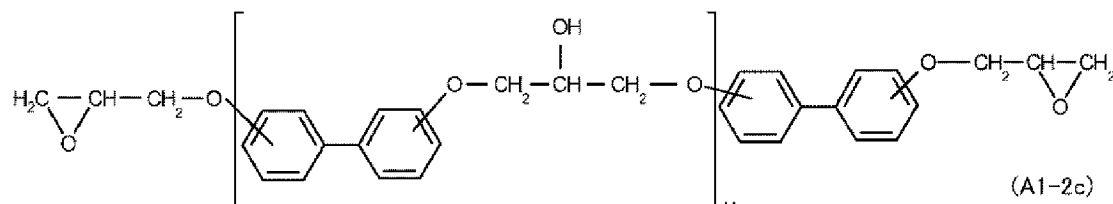
（式（A 1－2 a）中、 v は、1～50の整数であり、2～10が好ましい。またベンゼン環の水素原子はそれぞれ独立して、炭素原子数1～12のアルキル基、ハロゲン原子、または一部の水素原子が置換基で置換されていてもよいフェニル基、で置換されていてもよい。）

[0033] [化4]



(式 (A1-2b) 中、 R^{31} 、 R^{32} 、 R^{33} および R^{34} は、それぞれ独立して、水素原子、塩素原子または炭素原子数が 1～5 のアルキル基であり、 w は、0～10 の整数である。)

[0034] [化5]



(式 (A1-2c) 中、ベンゼン環の水素原子はそれぞれ独立して、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。 u は、0～10 の整数である。)

[0035] なお、式 (A1-2a) ～ (A1-2c) で表されるエポキシ樹脂と、カルボキシル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、多塩基性カルボン酸無水物を反応させる場合、多塩基性カルボン酸無水物としては、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。ジカルボン酸無水物とテトラカルボン酸二無水物の比率を変化させることにより、分子量を制御することができる。

[0036] カルボキ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、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が好ましく、アクリル酸またはメタクリル酸が特に好ましい。

[0037] 樹脂 (A1-2) は、市販品を使用することができる。市販品としては、いずれも商品名で、KAYARAD PCR-1069、K-48C、CCR-1105、CCR-1115、CCR-1159H、CCR-1235、TCR-1025、TCR-1064H、TCR-1286H、ZAR-1535H、ZAR-2002H、ZFR-1491H、ZFR-1492H、ZCR-1571H、ZCR-1569H、ZCR-1580H、ZC

R-1581H、ZCR-1588H、ZCR-1642H、ZCR-1664H（以上、日本化薬社製）、EX1010、ZAR-2001H（ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。

[0038] 単量体（A1-3）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（NKエステル CBX-1 新中村化学工業社製）等が挙げられる。

[0039] アルカリ可溶性樹脂（A）としては、現像時の塗膜剥離が抑制されて、高解像度のパターンを得ることができる点、ラインの直線性が良好である点、およびポストバーク工程後の外観が維持され、平滑な塗膜表面が得られやすい点で、樹脂（A1-2）を用いることが好ましい。

樹脂（A1-2）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、式（A1-2a）～（A1-2c）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。

[0040] アルカリ可溶性樹脂（A）が1分子中に有するエチレン性二重結合の数は、平均3個以上が好ましく、6個以上が特に好ましい。エチレン性二重結合の数が上記範囲の下限値以上であると、露光部分と未露光部分とのアルカリ溶解度に差がつきやすく、より少ない露光量での微細なパターン形成が可能となる。

[0041] アルカリ可溶性樹脂（A）の質量平均分子量（ M_w ）は、 $1.5 \times 10^3 \sim 30 \times 10^3$ が好ましく、 $2 \times 10^3 \sim 15 \times 10^3$ が特に好ましい。また、数平均分子量（ M_n ）は、 $500 \sim 20 \times 10^3$ が好ましく、 $1.0 \times 10^3 \sim 10 \times 10^3$ が特に好ましい。質量平均分子量（ M_w ）および数平均分子量（ M_n ）が上記範囲の下限値以上であると、露光時の硬化が充分であり、上記

範囲の上限値以下であると、現像性が良好である。

アルカリ可溶性樹脂（A）の酸価は、 $10 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ が好ましく、 $30 \sim 150 \text{ mg KOH/g}$ が特に好ましい。酸価が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物の現像性が良好になる。

[0042] 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（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感光性樹脂（A）の含有割合は、 $5 \sim 80$ 質量%が好ましく、 $10 \sim 60$ 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現像性が良好である。

[0043] [黒色着色剤（B）]

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は黒色着色剤（B）を含む。

黒色着色剤（B）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、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。

黒色着色剤（B）としては、赤色顔料、青色顔料、緑色顔料、黄色顔料等の有機顔料や無機顔料の混合物を用いることもできる。

有機顔料の具体例としては、C. I. ピグメントブルー 15 : 6、ピグメントレッド 254、ピグメントグリーン 36、ピグメントイエロー 150、アゾメチン系顔料等が挙げられる。

黒色着色剤（B）としては、電気特性の点から有機顔料が好ましく、価格および遮光性の点からはカーボンブラックが好ましい。カーボンブラックは樹脂等で表面処理されているのが好ましく、また、色調を調整するため、青色顔料や紫色顔料を併用することができる。

[0044] 有機顔料としては、ブラックマトリックスの形状の観点から、BET法による比表面積が $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ であるものが好ましい。比表面積が $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であると、ブラックマトリックス形状が劣化しにくい。 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であると、有機顔料に分散助剤が過度に吸着することなく、諸物性を発現させるために多量の分散助剤を配合する必要がなくなる。

[0045] また、有機顔料の透過型電子顕微鏡観察による平均1次粒子径は、20～150nmであることが好ましい。平均1次粒子径が20nm以上であると、ネガ型感光性樹脂組成物で高濃度に分散でき、経時安定性の良好なネガ型感光性樹脂組成物が得られやすい。150nm以下であると、ブラックマトリックス形状が劣化しにくい。また、透過型電子顕微鏡観察による平均2次粒子径としては、80～200nmが好ましい。

[0046] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中の黒色着色剤（B）の含有割合は、20～65質量%が好ましく、25～60質量%がより好ましく、30～55質量%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、得られる隔壁の光の遮光性を示す値である光学濃度が充分になる。上記範囲の上限値以下であると、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化性が良好になり、良好な外観の硬化膜が得られ、撥インク性も良好になる。

[0047] 黒色着色剤（B）のネガ型感光性樹脂組成物における分散性を向上するためには、高分子分散剤を含有させることが好ましい。該高分子分散剤は、黒色着色剤（B）への親和性の点から、塩基性官能基を有する化合物が好ましい。該塩基性官能基として、1級、2級もしくは3級アミノ基を有すると、特に分散性に優れる。

高分子分散剤としては、ウレタン系、ポリイミド系、アルキッド系、エポキシ系、不飽和ポリエステル系、メラミン系、フェノール系、アクリル系、塩化ビニル系、塩化ビニル酢酸ビニル系共重合体系、ポリアミド系、ポリカーボネート系等の化合物が挙げられる。中でも特にウレタン系、ポリエステルの化合物が好ましい。

高分子分散剤の使用量は、黒色着色剤（B）に対して5～30重量%が好ましく、10～25重量%が特に好ましい。使用量が上記範囲の下限値以上であると、黒色着色剤（B）の分散が良好になり、上記範囲の上限値以下であると、現像性が良好になる。

[0048] [光重合開始剤（C）]

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、光重合開始剤（C）として、下式（

3) で表される化合物からなる光重合開始剤 (C 1) と、下式 (4) で表される化合物からなる光重合開始剤 (C 2) とを含む。

ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分量に対する光重合開始剤 (C 1) と光重合開始剤 (C 2) の合計含有量の割合は 3.5 ~ 7.0 質量%である。該合計含有量の割合は、3.5 ~ 6.8 質量%が好ましく、3.6 ~ 6.0 質量%がより好ましく、3.7 ~ 5.5 質量%が特に好ましい。該合計含有量の割合が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化性が良好で、塗膜形成後、露光工程および現像工程を経て得られる隔壁やブラックマトリックスにおいてラインパターンや線幅を露光時のマスクパターンに近い形状に形成することができ、微小なコンタクトホールの形成も可能となる。また、該合計含有量の割合が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物が撥インク剤 (E) を含有する場合に、十分な撥インク性の付与も可能である。さらに、アルカリ水溶液への黒色着色剤 (B) 等の顔料の溶解性を阻害することがない。

[0049] ネガ型感光性樹脂組成物における光重合開始剤 (C 1) と光重合開始剤 (C 2) の合計含有量に対する光重合開始剤 (C 1) の割合は 5 ~ 15 質量%である。該合計含有量に対する光重合開始剤 (C 1) の割合は、6 ~ 13 質量%が好ましく、7 ~ 12 質量%が特に好ましい。該合計含有量に対する光重合開始剤 (C 1) の割合が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物の硬化性が良好で、塗膜形成後、露光工程および現像工程を経て得られる隔壁やブラックマトリックスにおいてラインパターンや線幅を露光時のマスクパターンに近い形状に形成することができ、微小なコンタクトホール of 形成も可能となる。また、該合計含有量に対する光重合開始剤 (C 1) の割合が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物が撥インク剤 (E) を含有する場合に、十分な撥インク性の付与も可能である。さらに、アルカリ水溶液への黒色着色剤 (B) 等の顔料の溶解性を阻害することがない。

[0050] 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 (C 1) の含有割合は、0.1 ~ 5 質量%が好ましく、0.3 ~ 0.5 質量%がより好ま

しく、0.35～0.45質量％が特に好ましい。また、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（C2）の含有割合は、3～7質量％が好ましく、3～6.5質量％が特に好ましい。

[0051] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いれば、隔壁（ブラックマトリックス）を製造する場合に、隔壁（ブラックマトリックス）をマスクパターンに近い微細ラインに形成しつつ、同時に、隔壁（ブラックマトリックス）への微小なコンタクトホール形成と、さらには、ネガ型感光性樹脂組成物が撥インク剤（E）を含有する場合に、十分な撥インク性の付与が達成できる。このような効果が得られる理由は定かではないが、上記効果は、光重合開始剤（C1）および光重合開始剤（C2）が光重合開始剤の中でも比較的感度が高く、光重合開始剤（C1）は光重合開始剤（C2）よりもより感度が高いという特徴によるものと考えられる。

ここで、ネガ型感光性樹脂組成物を塗膜とし、乾燥させた膜にマスクパターンをして露光し現像することで、上記ブラックマトリックスが製造される。その過程においてブラックマトリックスへのコンタクトホール形成と、任意に行われる撥インク性の付与が同時に行われるが、コンタクトホール形成については膜内部の光反応性、撥インク性の付与については膜表面の光反応性の影響を受ける。さらに、ブラックマトリックス製造用の膜では光透過性が低いために、膜側から露光した場合、膜表面付近よりも基板付近では光反応性が不十分となることがあり、その場合には、現像時にパターンが溶解し消失してしまう。

[0052] 膜表面の光反応性については、酸素による光反応阻害があるため、光重合開始剤（C1）および光重合開始剤（C2）ともに反応性の差は小さい。一方、膜内部の光反応性については、光重合開始剤（C1）は光重合開始剤（C2）よりも反応性（感度）が高いことから、光重合開始剤（C2）を使用した方が撥インク性の付与と微小なコンタクトホール形成には好ましい。しかしながら、光重合開始剤（C2）のみを使用した場合には、透過光量の不足による膜内部の反応性不足を要因として、現像時にパターンの消失が引

き起こされる。

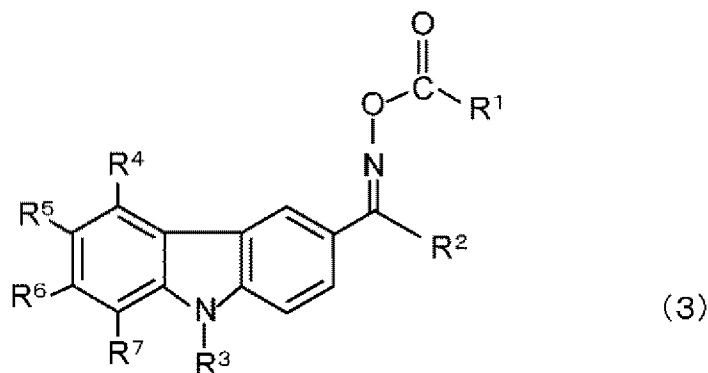
本発明においては、この現像時のパターン消失を防止する目的で、光重合開始剤（C 2）に光重合開始剤（C 1）を少量加えることにより、膜内部の反応性を補い、上記のような微細なラインパターンを有する隔壁の形成および隔壁への微小なコンタクトホールの形成、さらには、ネガ型感光性樹脂組成物が撥インク剤（E）を含有する場合に、十分な撥インク性の付与を同時に達成することを可能とした。

[0053] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物においては、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を光重合開始剤（C 1）および光重合開始剤（C 2）と共に用いてもよい。これにより増感効果を発現することがある。

[0054] （光重合開始剤（C 1））

光重合開始剤（C 1）は、下式（3）で表されるO-アシルオキシム系化合物からなる。

[0055] [化6]



[0056] 式（3）中、R¹は、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20

のフェニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェノキシ基である。

R²は、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェニル基、炭素原子数2～20のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のベンゾイル基、炭素原子数2～12のアルコキシカルボニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のフェノキシカルボニル基である。

R³は、炭素原子数1～12のアルキル基である。

R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、シクロアルカン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェニル基、炭素原子数2～20のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のベンゾイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のベンジルカルボニル基、炭素原子数2～12のアルコキシカルボニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のフェノキシカルボニル基、炭素原子数1～20のアミド基またはニトロ基である。

[0057] R¹としては、炭素原子数1～10のアルキル基、またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～12のフェニル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基等が挙げられる。炭素原子数1～4のアルキル基がより好ましく、炭素原子数1～2のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

R²としては、炭素原子数1～10のアルキル基、または炭素原子数2～5

のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等が挙げられる。炭素原子数 1～6 のアルキル基がより好ましく、炭素原子数 1～3 のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

[0058] R^3 としては、炭素原子数 1～8 のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基等が挙げられる。炭素原子数 2～6 のアルキル基がより好ましく、エチル基が特に好ましい。

R^4 、 R^6 および R^7 としては、水素原子が好ましい。

R^5 としては、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のベンゾイル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のベンジルカルボニル基が好ましく、ベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、2-メチル-4-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル基、2-メチル-5-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル基、2-メチル-5-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル基、ベンジルカルボニル基、1, 3, 5トリメチルベンジルカルボニル基が特に好ましい。

[0059] 光重合開始剤 (C 1) の具体例としては、式 (3) において、 $R^1 \sim R^7$ がそれぞれ以下の基である化合物 (3-1)～(3-10) 等を挙げることができる。

R^1 : フェニル基、 R^2 : オクチル基、 R^3 : エチル基、 R^4 、 R^6 、 R^7 : 水素原子、 R^5 : ベンゾイル基である化合物 (3-1)、

R^1 : メチル基、 R^2 : オクチル基、 R^3 : エチル基、 R^4 、 R^6 、 R^7 : 水素原子、 R^5 : ベンゾイル基である化合物 (3-2)、

R^1 : メチル基、 R^2 : ブチル基、 R^3 : エチル基、 R^4 、 R^6 、 R^7 : 水素原子、 R^5 : ベンゾイル基である化合物 (3-3)、

R¹ : メチル基、R² : ヘプチル基、R³ : エチル基、R⁴、R⁶、R⁷ : 水素原子、R⁵ : ベンゾイル基である化合物 (3-4)、

R¹ : フェニル基、R² : オクチル基、R³ : エチル基、R⁴、R⁶、R⁷ : 水素原子、R⁵ : 2-メチルベンゾイル基である化合物 (3-5)、

R¹ : メチル基、R² : オクチル基、R³ : エチル基、R⁴、R⁶、R⁷ : 水素原子、R⁵ : 2-メチルベンゾイル基である化合物 (3-6)、

R¹ : メチル基、R² : メチル基、R³ : エチル基、R⁴、R⁶、R⁷ : 水素原子、R⁵ : 2-メチルベンゾイル基である化合物 (3-7)、

R¹ : メチル基、R² : メチル基、R³ : エチル基、R⁴、R⁶、R⁷ : 水素原子、R⁵ : 2-メチル-4-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル基である化合物 (3-8)、

R¹ : メチル基、R² : メチル基、R³ : エチル基、R⁴、R⁶、R⁷ : 水素原子、R⁵ : 2-メチル-5-テトラヒドロフラニルメトキシベンゾイル基である化合物 (3-9)、

R¹ : メチル基、R² : メチル基、R³ : エチル基、R⁴、R⁶、R⁷ : 水素原子、R⁵ : 2-メチル-5-テトラヒドロピラニルメトキシベンゾイル基である化合物 (3-10)。

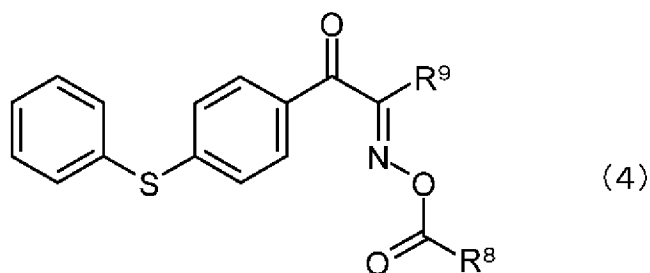
[0060] 光重合開始剤 (C1) は市販品を使用することができる。市販品としては、いずれも商品名で、IRGACURE OXE02 (BASF社製: 上記化合物 (3-7) に相当する。)、アデカオプトマー N-1919、アデカクルーズNCI-831、NCI-930 (以上、ADEKA社製) 等が挙げられる。

[0061] (光重合開始剤 (C2))

光重合開始剤 (C2) は、下式 (4) で表される化合物からなる。

[0062]

[化7]



[0063] 式(4)中、R⁸は、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェノキシ基である。

R⁹は、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェニル基、炭素原子数2～20のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のベンゾイル基、炭素原子数2～12のアルコキシカルボニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数7～20のフェノキシカルボニル基である。

[0064] R⁸としては、炭素原子数1～10のアルキル基、またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～12のフェニル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、フェニル基等が挙げられる。アルキル基としては炭素原子数1～4のアルキル基、フェニル基がより好ましく、炭素原子数1～2のアルキル基がさらに好ましく、メチル基が特に好ましい。

R⁹としては、炭素原子数1～10のアルキル基、または炭素原子数2～5のアルコキシカルボニル基が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノ

ニル基、デシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基等が挙げられる。炭素原子数 1～6 のアルキル基がより好ましく、ヘキシル基、メチル基が特に好ましい。

[0065] 光重合開始剤 (C 2) は市販品を使用することができる。市販品としては、IRGACURE OXE01 (商品名、BASF 社製：上式 (4) において R⁸ がフェニル基、R⁹ がヘキシル基である化合物) 等が挙げられる。

[0066] [架橋剤 (D)]

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ラジカル硬化を促進する任意成分として、架橋剤 (D) を含んでもよい。架橋剤 (D) としては、1 分子中に 2 つ以上のエチレン性二重結合を有し、酸性基を有しない化合物が好ましい。ネガ型感光性樹脂組成物が架橋剤 (D) 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。

[0067] 架橋剤 (D) としては、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (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- (2-アクリロキシエチル) イソシアヌレート、ビス {4- (アリルビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド) フェニル} メタン、N, N'-m-キシリレン-ビス (アリルビスクロ [2, 2, 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド)、ウレタンアクリレート等が挙げられる。光反応性の点から多数のエチレン性二重結合を有することが好ましい。なお、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。

[0068] 架橋剤 (D) としては、市販品を使用することができる。市販品としては、KAYARAD DPHA (商品名、日本化薬社製、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物)、NKエステル A-9530 (商品名、新中村化学工業社製、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物)、NKエステ A-9300 (商品名、新中村化学工業社製、エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート)、NKエステル A-9300-1CL (商品名、新中村化学工業社製、 ϵ -カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート)、BANIERM (商品名、丸善石油化学社製、ビス{4-(アリルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド)フェニル}メタン)、BANIERX (商品名、丸善石油化学社製、N,N'-m-キシリレン-ビス(アリルビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボキシイミド))等が挙げられる。

ウレタンアクリレートとしては、日本化薬社製のKAYARAD UXシリーズが挙げられ、具体的商品名としては、UX-3204、UX-6101、UX-0937、DPHA-40H、UX-5000、UX-5002D-P20等である。

[0069] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中の架橋剤 (D) の含有割合は、1~60質量%が好ましく、2~15質量%が特に好ましい。上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組成物のアルカリ現像性が良好となる。

[0070] [撥インク剤 (E)]

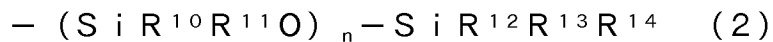
撥インク剤 (E) は、必要に応じて、本発明のネガ型感光性樹脂組成物に含有され、塗膜の表面に偏在し、硬化膜表面に撥インク性の機能を与える化合物である。

撥インク剤 (E) としては、1分子中に下式 (1) で表される基 (以下、基 (1) ともいう。) または下式 (2) で表される基 (以下、基 (2) とも

いう。)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化合物が好ましい。



式(1)中、Xは水素原子、フッ素原子、またはトリフルオロメチル基を示し、 R^f はエーテル性酸素原子を有していてもよい水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換された炭素原子数20以下のアルキル基、またはフッ素原子を示す。



式(2)中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を示し、 R^{14} は水素原子または炭素原子数1~10のエーテル性酸素原子または窒素原子を含んでもよいアルキル基を示し、 n は1~200の整数を示す。

[0071] 撥インク剤(E)は、基(1)または基(2)を有する側鎖を有するため表面移行性を有し、ネガ型感光性樹脂組成物の塗膜を加熱乾燥するときに塗膜表面近傍に移行する。よって、硬化膜からなる隔壁の表面は撥インク性を発現し、インクジェット法で注入されるインクはドット(画素となる箇所)からあふれ出ることがなく、隣接画素間での混色が起きにくい。

また、撥インク剤(E)はエチレン性二重結合を有する側鎖を有しているため、露光時に撥インク剤(E)の硬化反応が生じ、隔壁表面に固定化されやすい。そのため、露光・現像後のポストバーク時に未反応の残存分子がドットにマイグレート(移動、migrate)して、ドットを汚染することが起こりにくい。

なお、側鎖とは、低分子量体の重合によって得られる鎖状の高分子量体における枝分かれ部のことである。

[0072] 基(1)または基(2)を有する側鎖は、重合反応によって直接形成しても、重合反応後の化学変換によって形成してもよい。また、エチレン性二重結合を有する側鎖は重合反応後の化学変換によって形成できる。

[0073] 基(1)中の R^f が、エーテル性酸素原子を有していてもよい水素原子の少

なくとも1つがフッ素原子に置換された炭素原子数20以下のアルキル基である場合、前記アルキル基中の水素原子はフッ素原子以外の他のハロゲン原子に置換されていてもよく、他のハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。また、エーテル性酸素原子は、該アルキル基の炭素-炭素結合間に存在してもよく、該アルキル基の末端に存在してもよい。また該アルキル基の構造は、直鎖構造、分岐構造、環構造、または部分的に環を有する構造が挙げられ、直鎖構造が好ましい。

[0074] 基(1)としては、ペルフルオロアルキル基または水素原子1個を含むポリフルオロアルキル基であることが好ましく、ペルフルオロアルキル基が特に好ましい(ただし、前記アルキル基は、エーテル性酸素原子を有するものを含む。)。これによりネガ型感光性樹脂組成物から形成される隔壁は撥インク性が良好となる。また、基(1)の全炭素原子数は4~6が好ましい。これにより隔壁に十分な撥インク性が付与されるとともに、撥インク剤(E)とネガ型感光性樹脂組成物を構成する他の成分との相溶性が良好となり、ネガ型感光性樹脂組成物を塗布し塗膜を形成したときに、撥インク剤(E)同士が凝集することがなく、外観の良好な隔壁が形成できる。基(1)としては、全炭素原子数が4~6のペルフルオロアルキル基が特に好ましい。

[0075] 具体例としては、以下の基が挙げられる。

$-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_6\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_8\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_9\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_{11}\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_{15}\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_p\text{CF}_3$ (pは1~8の整数)、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_q\text{C}_6\text{F}_{13}$ (qは1~4の整数)、 $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_r\text{C}_3\text{F}_7$ (rは1~5の整数)。

[0076] 基(2)中の R^{10} および R^{11} はシロキサン単位毎に同一でも異なってもよい。ネガ型感光性樹脂組成物から形成される隔壁が優れた撥インク性を示すことから、 R^{10} および R^{11} はそれぞれ独立して、水素原子、炭素原子数

1～10のアルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基が好ましく、水素原子、メチル基、またはフェニル基がより好ましく、全てのシロキサン単位の R^{10} および R^{11} がメチル基であることが特に好ましい。

基(2)において、 R^{12} 、 R^{13} および R^{14} はシロキサン結合の末端のケイ素原子に結合する基であり、 R^{12} および R^{13} としては、 R^{10} および R^{11} と同様とすることができ、好ましい態様も同様である。また、 R^{14} がエーテル性酸素原子(—O—)または窒素原子(—NR⁴⁰—。R⁴⁰は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基である。)を含んでいてもよい炭素原子数1～10のアルキル基である場合、炭素原子数1～5のアルキル基、エーテル性酸素原子を1個含む炭素原子数1～5のアルキル基等が好ましい。 R^{14} は水素原子または炭素原子数1～5のアルキル基であることが特に好ましい。

nは1～200の整数が好ましく、2～100の整数が特に好ましい。

[0077] 具体例としては、以下の基が挙げられる。

—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂H、—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂CH₃、—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂C₂H₅、—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂C₃H₇、—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂C₄H₉、—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂C₅H₁₀、—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂OH、—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂OCH₃、—(Si(CH₃)₂O)_n—Si(CH₃)₂OC₂H₅、—(Si(C₂H₅)₂O)_n—Si(CH₃)₂H、—(Si(C₂H₅)₂O)_n—Si(C₂H₅)₂H、—(Si(C₂H₅)₂O)_n—Si(C₂H₅)₂H、—(Si(C₂H₅)₂O)_n—Si(C₂H₅)₃、—(Si(C₂H₅)(CH₃)O)_n—Si(C₂H₅)₂H。

[0078] 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、ビニルエーテル基等の付加重合性を有する二重結合が挙げられ、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。なお、該付加重合性基が有する水素原子の一部または全てが、アルキル基、好ましくはメチル基で置換されていてもよい。

[0079] 撥インク剤（E）は、さらに酸性基を有する側鎖を有する重合体であることが好ましい。露光工程で硬化反応しなかった撥インク剤（E）の一部の分子は、それらが酸性基を有する側鎖を有することにより、現像時に隔壁表面から洗い流され、隔壁内には固定化されなかった残存分子が残りにくい。したがって、ポストバーク工程の前段階でドットにマイグレートする可能性のある分子をより減らすことができ、ドットの親インク性をより高くすることができる。

[0080] 上記酸性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホ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。

酸性基を有する側鎖は、酸性基を有する単量体の重合反応によって形成してもよいし、重合反応後の化学変換によって形成してもよい。

[0081] 本発明に用いる、基（1）または基（2）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撥インク剤（E）は、主鎖が炭化水素鎖である化合物が好ましい。以下、主鎖が炭化水素鎖である撥インク剤（E）を「撥インク剤（E¹）」ともいう。

撥インク剤（E¹）は、後述する単量体（a¹）または単量体（a²）と反応性基を有する単量体（a³）とを含む2種以上の単量体を共重合し、次いで、得られた共重合体と前記反応性基と結合し得る官能基とエチレン性二重結合とを有する化合物（z¹）とを反応させることにより製造できる。

[0082] （単量体（a¹））

単量体（a¹）は基（1）を有する単量体であり、下式（1¹）で表される単量体（1¹）が好ましい。

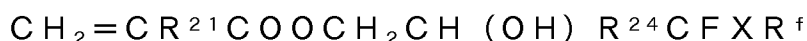
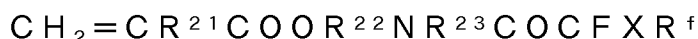
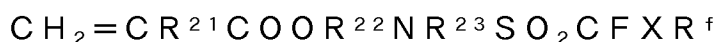


式（1¹）中、R²¹は水素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基を示し、Yは単結合または炭素原子数1～6のフッ素原子を含まない2価の有機基を示し、R^fはエーテル性酸素原子を有していてもよい炭素原子数20以下の水素原子の少なくとも1つがフッ素原子に置換されたアルキル基、ま

たはフッ素原子を示す。

単量体 (1 1) において、 $-CFXR^f$ の好ましい態様としては、基 (1) の好ましい態様と同様である。単量体 (1 1) において、Y は、入手の容易さから、炭素原子数 2～4 のアルキレン基であることが好ましい。

[0083] 単量体 (1 1) としては、以下の例が挙げられる。



ここで、 R^{21} は水素原子、メチル基、またはトリフルオロメチル基を示し、 R^{22} は炭素原子数 1～6 のアルキレン基を示し、 R^{23} は水素原子またはメチル基を示し、 R^{24} は単結合または炭素原子数 1～4 のアルキレン基を示し、 R^f は上記と同じ意味を示す。

[0084] R^{22} の具体例としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、
、
 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$ 、 $-CH_2(CH_2)_3CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH(CH_3)_2)-$ 、等が挙げられる。

[0085] R^{24} の具体例としては、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、
、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)-$ 、
 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)-$ 等が挙げられる。

[0086] 単量体 (1 1) の具体例としては、2-（ペルフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（ペルフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。単量体 (1 1) は 1 種を用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0087] （単量体 (a 2)）

単量体 (a 2) は基 (2) を有する単量体であり、下式 (2 1) で表される単量体 (2 1) が好ましい。



式(21)中、 R^{25} は水素原子またはメチル基を示し、Zは単結合または炭素原子数1～6の2価の有機基を示し、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を示し、 R^{14} は水素原子またはエーテル性酸素原子または窒素原子($-\text{NR}^{41}-$ 。 R^{41} は水素原子または炭素原子数が1～5のアルキル基である。)を含んでいてもよい炭素原子数1～10のアルキル基を示し、nは1～200の整数を示す。

単量体(21)において、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、およびnの好ましい態様としては、基(2)の好ましい態様と同様である。

[0088] Zは炭素原子数1～6の2価のアルキル基が好ましい。具体例としては下記の基が挙げられる。

$-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 。

上記単量体(21)は1種を用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0089] (単量体(a3))

単量体(a3)は反応性基を有する単量体であり、水酸基を有する単量体、エチレン性二重結合を有する酸無水物単量体、カルボキシル基を有する単量体、エポキシ基を有する単量体等が挙げられる。反応性基としては、水酸基、エチレン性二重結合、カルボキシル基、エポキシ基が挙げられる。なお、単量体(a3)は、基(1)および基(2)を実質的に含まないことが好ましい。

[0090] 水酸基を有する単量体の具体例としては、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、3-ヒドロキシプロピル(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、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル（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、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（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、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル、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。

[0091] さらに、水酸基を有する単量体としては、末端が水酸基であるポリオキシアルキレン鎖を有する単量体であってもよい。例えば、 $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_h\text{H}$ （ここで、 h は1～100の整数、以下同じ。）、 $\text{CH}_2=\text{CHOC}_4\text{H}_8\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_h\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_h\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_h\text{H}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_g\text{H}$ （ここで、 i は0～100の整数であり、 g は1～100の整数であり、 $m+j$ は1～100である。以下同じ。）、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_i(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_g\text{H}$ 等が挙げられる。

[0092] エチレン性二重結合を有する酸無水物単量体の具体例としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水メチルー5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、無水3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸、無水cis-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸、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。

カルボキシル基を有する単量体の具体例としては、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、ケイ皮酸およびそれらの塩が挙げられる。

エポキシ基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。

。

[0093] 単量体 (a 3) としては、末端に水酸基を有する化合物が好ましく、末端に水酸基を有する (メタ) アクリレートがより好ましく、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートが特に好ましい。

[0094] 化合物 (z 1) としては、単量体 (a 3) が有する反応性基に合わせて選択される。反応性基と化合物 (z 1) との組み合わせとしては、以下の (1) ~ (6) が挙げられる。

(1) 反応性基としての水酸基に対し、化合物 (z 1) としてのエチレン性二重結合を有する酸無水物、

(2) 反応性基としての水酸基に対し、化合物 (z 1) としてのイソシアネート基とエチレン性二重結合を有する化合物、

(3) 反応性基としての水酸基に対し、化合物 (z 1) としての塩化アシル基とエチレン性二重結合を有する化合物、

(4) 反応性基としての酸無水物に対し、化合物 (z 1) としての水酸基とエチレン性二重結合を有する化合物、

(5) 反応性基としてのカルボキシル基に対し、化合物 (z 1) としてのエポキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物、

(6) 反応性基としてのエポキシ基に対し、化合物 (z 1) としてのカルボキシル基とエチレン性二重結合を有する化合物。

[0095] 化合物 (z 1) としてのエチレン性二重結合を有する酸無水物の具体例としては、上記した例が挙げられる。

化合物 (z 1) としてのイソシアネート基とエチレン性二重結合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 ((メタ) アクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネートが挙げられる。

化合物 (z 1) としての塩化アシル基とエチレン性二重結合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が挙げられる。

化合物 (z 1) としての水酸基とエチレン性二重結合を有する化合物の具

体例としては、上記した水酸基を有する単量体の例が挙げられる。

化合物（ z 1）としてのエポキシ基とエチレン性二重結合を有する化合物の具体例としては、上記したエポキシ基を有する単量体の例が挙げられる。

化合物（ z 1）としてのカルボキシル基とエチレン性二重結合を有する化合物の具体例としては、上記したカルボキシル基を有する単量体の例が挙げられる。

上記の組み合わせの中では、（2）の組み合わせが好ましく、化合物（ z 1）として1，1ービス（（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネートを用いることが特に好ましい。該組み合わせにすることで、撥インク剤（E¹）は側鎖1つにつきエチレン性二重結合を2つ以上有する側鎖を有することとなり、撥インク剤（E¹）の隔壁表面への固定化が優れ、撥インク性に優れた隔壁が得られる。

[0096] （単量体（a 4））

撥インク剤（E¹）が酸性基を有する側鎖を有する場合は、単量体（a 1）～（a 3）とともに酸性基を有する単量体（a 4）を共重合させることが好ましい。

酸性基を有する単量体（a 4）としては、カルボキシル基を有する単量体、フェノール性水酸基を有する単量体、スルホン酸基を有する単量体等が挙げられる。

カルボキシル基を有する単量体としては、上記単量体（a 3）において例示したのと同様の単量体が挙げられる。酸性基を有する単量体（a 4）としてカルボキシル基を有する単量体を用い、上記反応性基を有する単量体（a 3）としてもカルボキシル基を有する単量体を用いるときは、最終的にエチレン性二重結合が導入されず、カルボキシル基として残るものを単量体（a 4）とみなすこととする。

[0097] フェノール性水酸基を有する単量体としては、*o*ーヒドロキシスチレン、*m*ーヒドロキシスチレン、*p*ーヒドロキシスチレン等が挙げられる。また、これらのベンゼン環の1個以上の水素原子が、メチル基、エチル基、*n*ーブ

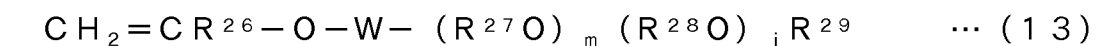
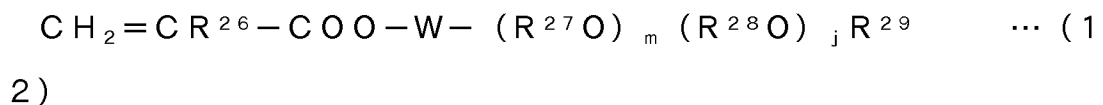
チル基等のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基等のアルコキシ基、ハロゲン原子、アルキル基の1個以上の水素原子がハロゲン原子に置換されたハロアルキル基、ニトロ基、シアノ基、アミド基に置換された化合物等が挙げられる。

[0098] スルホン酸基を有する単量体としては、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アリロキシプロパンスルホン酸、(メタ)アクリル酸-2-スルホエチル、(メタ)アクリル酸-2-スルホプロピル、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が挙げられる。

[0099] (単量体 (a 5))

本発明における重合に用いる単量体としては、単量体 (a 1) ~ (a 4) 以外のその他の単量体 (a 5) を用いてもよい。

[0100] その他の単量体 (a 5) としては、ポリオキシアルキレン基を有する下式 (1 2) で表される化合物 (1 2) または下式 (1 3) で表される化合物 (1 3) であることが好ましい。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。



。

[0101] 式 (1 2) および式 (1 3) 中、 R^{26} は、水素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、シアノ基、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数7~20のアリール基で置換されたアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、または炭素原子数3~20のシクロアルキル基である。Wは、単結合または炭素原子数が1~10のフッ素原子を有さない2価の有機基である。 R^{27} および R^{28} は、それぞれ独立して炭素原子数2~4のアルキレン基であり、 R^{29} は、水素原子、または一部の水素原子が置換基で置換されていても

よい炭素原子数 1～10 のアルキル基である。m は 0～100 の整数であり、j は 0～100 の整数であり、m + j は 4～100 の整数である。

[0102] 式 (12) および式 (13) において、 R^{27} および R^{28} は、それぞれ独立して炭素原子数 2～4 のアルキレン基であるが、アルキレン基の構造は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。 R^{27} および R^{28} は同一であっても、異なってもよい。このような R^{27} および R^{28} のうちでも、両者がそれぞれ独立して $-CH_2CH_2-$ または $-C_3H_6-$ である、もしくは $-CH_2CH_2-$ と $-C_4H_8-$ の組み合わせであることが好ましく、両者が $-CH_2CH_2-$ である、または、 $-CH_2CH_2-$ と $-CH_2CH(CH_3)-$ の組み合わせであることが特に好ましい。

[0103] 式 (12) および式 (13) 中、m は 0～100 の整数、j は 0～100 の整数であるが、m と j はそれぞれ 0～50 の整数であることが好ましく、0～30 の整数であることが特に好ましい。

また、m + j は、4～100 の整数であるが、6～50 の整数が好ましく、8～30 の整数が特に好ましい。m + j が上記範囲の下限値以上であると、現像工程の後に高圧水を使用したジェットリンス工程を行った場合、撥インク性が低下しにくい。さらに、残膜が発生しにくい。m + j が上記範囲の上限値以下であると、ポストベーク時に開口部に撥インク剤 (E^1) がマイグレートすることなく、隔壁間開口部の親インク性が充分になり、インクジェット法を用いてインクを塗布したとき、開口部にインクが充分に濡れ拡がる。

[0104] 式 (12) および式 (13) は化合物 (12) および化合物 (13) が、m 個の ($R^{27}O$) 単位と j 個の ($R^{28}O$) 単位を有することを示すものであって、($R^{27}O$) 単位と ($R^{28}O$) 単位の結合の順番については特に制限されるものではない。つまり、化合物 (12) および化合物 (13) において、m 個の ($R^{27}O$) 単位と j 個の ($R^{28}O$) 単位は、例えば、交互に、またはランダムに、もしくはブロックで結合していてもよい。

[0105] 式 (12) および式 (13) において、 R^{29} が、一部の水素原子が置換基

で置換されていてもよい炭素原子数 1 ～ 10 のアルキル基である場合、その構造は、直鎖構造、分岐構造、環構造、部分的に環を有する構造等であってもよい。また、置換基として具体的には、カルボキシル基、水酸基、炭素原子数 1 ～ 5 のアルコキシ基等が挙げられる。本発明においては、式 (12) および式 (13) 中の R^{29} として、炭素原子数 1 ～ 5 の直鎖、非置換のアルキル基が好ましく、メチル基およびエチル基が特に好ましい。

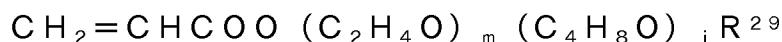
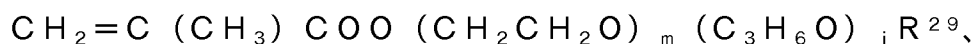
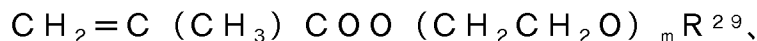
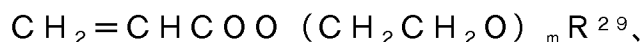
[0106] 式 (12) および式 (13) における、 $(R^{27}O)$ および $(R^{28}O)$ の具体例としては、 $-CH_2C_6H_{10}CH_2O-$ (式中 C_6H_{10} は、シクロヘキシレン基である。)、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH(CH_2CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 、 $-CH(CH_2CH_2CH_3)O-$ 、 $-CH_2(CH_2)_3CH_2O-$ 、 $-CH(CH_2CH(CH_3)_2)O-$ 等が挙げられる。 $-(R^{27}O)_m(R^{28}O)_jR^{29}$ の具体例としては、 $(R^{27}O)$ および $(R^{28}O)$ がともに、上に例示したオキシアルキレン基から選ばれ、 $m+j$ が 4 ～ 100 の整数であり、かつ R^{29} が CH_3 である基が挙げられる。

[0107] 上記式 (12) および式 (13) において、 W は、単結合、または炭素原子数が 1 ～ 10 のフッ素原子を有しない 2 価の有機基である。 W として炭素原子数が 1 ～ 10 のフッ素原子を有しない 2 価の有機基の場合、例えば、 $R^{27}O$ 、 $R^{28}O$ 以外の直鎖構造、分岐構造、環構造、部分的に環を有する構造の炭素原子数が 1 ～ 10 のオキシアルキレン基が挙げられる。オキシアルキレン基としては、具体的には、 $CH_2C_6H_{10}CH_2O$ (式中 C_6H_{10} は、シクロヘキシレン基である。)、 CH_2O 、 CH_2CH_2O 、 $CH(CH_3)O$ 、 $CH_2CH_2CH_2O$ 、 $C(CH_3)_2O$ 、 $CH(CH_2CH_3)O$ 、 $CH_2CH_2CH_2CH_2O$ 、 $CH(CH_2CH_2CH_3)O$ 、 $CH_2(CH_2)_3CH_2O$ 、 $CH(CH_2CH(CH_3)_2)O$ 等が挙げられる。これらのうちでも、化合物 (12) および (13) における W としては、入手の容易さから、炭素原子数が 2 ～ 4 のオキシアルキレン基が好ましい。

[0108] 化合物 (12) および化合物 (13) においては、上記 R^{26} が示す基のう

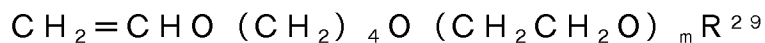
ちでも、水素原子、塩素原子、メチル基、フェニル基、ベンジル基等が好ましく、水素原子、塩素原子、メチル基がより好ましい。

[0109] 化合物(12)としては、



が好ましい。

また、化合物(13)としては、



が好ましい。

式中、mおよびjは上記と同じ意味を示し、好ましい範囲も同様である。

なお、 C_6H_{10} は、シクロヘキシレン基である。

C_2H_4 、 C_3H_6 、 C_4H_8 は直鎖構造、分岐構造のいずれでもよい。式中の R^{29} は、上記と同じ意味を示し、好ましい基としては、炭素原子数1～10の直鎖、非置換のアルキル基、または水素原子であり、具体的には、メチル基、水素原子である。

[0110] 化合物(12)としては、市販品を用いることができる。化合物(12)の市販品としては、以下のものが挙げられる。

ブレンマーPME-400(商品名、日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3$ ：式中のkは分子間の平均値を示し、kの値は約9である。以下、各市販品の分子式におけるk、m、およびjは全て分子間の平均値を示す。)、

ブレンマーPME-1000(商品名、日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3$ ：式中、kの値は約23である。)

NKエステルM-230G：(商品名、新中村化学社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3$

) $\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3$: 式中、 k は約 9 である。)、

ニューフロンティア NF バイソマー PEM6E (商品名、第一工業製薬社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$: 式中、 k は約 6 である。

)、

ライトエステル 130A (商品名、共栄社化学社製、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3$: 式中、 k は約 9 である。)、

ブレンマー AE-400 (商品名、日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{H}$: 式中、 k は約 10 である。)、

ブレンマー PP-800 (商品名、日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_k\text{H}$: 式中、 k は約 13 である。)、

ブレンマー AP-800 (商品名、日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_k\text{H}$: 式中、 k は約 13 である。)、

ブレンマー 70PEP-350B (商品名、日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_j\text{H}$: 式中、 m は約 5、 j は約 2 である。)、

ブレンマー 55PET-800 (商品名、日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_j\text{H}$: 式中、 m は約 10、 j は約 5 である。))。

[0111] (撥インク剤 (E¹) の製造)

撥インク剤 (E¹) は、例えば、以下の方法によって合成できる。まず、所望の共重合体を得るための単量体を溶媒に溶解して加熱し、重合開始剤を加えて共重合させ、共重合体を得る。共重合反応においては、必要に応じて連鎖移動剤を存在させるのが好ましい。単量体、重合開始剤、溶媒および連鎖移動剤は連続して添加してもよい。

[0112] 前記溶媒としては、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、2-ブタノン、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、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、シクロヘキサノールアセテート、乳酸ブチル、 γ -ブチロラクトン、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、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ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジブチルエーテル、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。

[0113] 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（酸化還元反応）系触媒として使用することもできる。

[0114] 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- α -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。また、アゾ系重合開始剤として、市販品のV-65(商品名、和光純薬工業社製)等を使用することも可能である。

[0115] 連鎖移動剤としては、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のメルカプタン類；クロロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化アルキルが挙げられる。

[0116] 撥インク剤(E¹)が、1分子中に基(1)または基(2)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化合物である場合、まず、上記の共重合反応により単量体(a₁)または単量体(a₂)と反応性基を有する単量体(a₃)を共重合させる。

次に、得られた共重合体と化合物(z₁)とを反応させる。

該反応には溶媒を用いるのが好ましい。溶媒は上述の共重合反応に用いる溶媒が用いられる。

また、重合禁止剤を配合することが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾールが挙げられる。

また、触媒や中和剤を加えてもよい。例えば、水酸基を有する共重合体と、イソシアネート基とエチレン性二重結合を有する化合物を反応させる場合、ジブチル錫ジラウレート等の錫化合物等を用いることができる。水酸基を有する共重合体と、塩化アシル基とエチレン性二重結合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。

[0117] この場合、共重合させる単量体全質量に対する各単量体の好ましい割合は以下のとおりである。

単量体(a₁)または単量体(a₂)の割合は20～80質量%が好ましく、30～60質量%が特に好ましい。該割合が上記範囲の下限值以上であると、硬化膜からなる隔壁の表面張力を低減でき、隔壁に高い撥インク性を

付与できる。上記範囲の上限値以下であると、隔壁と基材との密着性が良好になる。

単量体 (a 3) の割合は 20～70 質量%が好ましく、30～50 質量%が特に好ましい。該範囲であると、エチレン性二重結合の導入による撥インク剤 (E) の隔壁への固定化および現像性が良好となる。

[0118] 撥インク剤 (E¹) が酸性基を有する側鎖を有する場合は、単量体 (a 1) ～ (a 3) とともに酸性基を有する単量体 (a 4) を共重合させることで撥インク剤 (E¹) が得られる。

単量体 (a 4) の割合は 2～20 質量%が好ましく、4～12 質量%が特に好ましい。該範囲であると、露光工程で固定化されなかった残存分子が現像工程において隔壁から洗い流されやすい。

その他の単量体 (a 5) を用いる場合には、その割合は 70 質量%以下が好ましく、50 質量%以下が特に好ましい。該範囲であるとアルカリ溶解性、現像性が良好である。

[0119] 単量体の好ましい組み合わせは以下のとおりである。

単量体 (a 1) : 単量体 (a 3) : 単量体 (a 4) : 単量体 (a 5) = 40～50 質量% : 20～70 質量% : 1～10 質量% : 15～25 質量%。

[0120] 共重合体と化合物 (z 1) とは、[化合物 (z 1) の官能基] / [共重合体の反応性基] の当量比の値が 0.5～2 となるように仕込むことが好ましく、0.8～1.5 が特に好ましい。当量比が上記範囲の下限値以上であると、撥インク剤 (E¹) の隔壁への固定化が良好となる。上記範囲の上限値以下であると、未反応の化合物 (z 1) が不純物として存在する量を低く抑えることができ、塗膜外観を良好に維持できる。

なお、単量体 (a 3) と単量体 (a 4) のいずれにおいてもカルボキシル基を有する単量体を使用する場合は、撥インク剤 (E¹) の酸価が後述する範囲となるように、共重合体と化合物 (z 1) の仕込み量を調節すればよい。

[0121] 撥インク剤 (E¹) が基 (1) を有する場合、撥インク剤 (E¹) におけるフッ素原子の含有率は 5～35 質量%が好ましく、10～35 質量%が特に

好ましい。含有率が上記範囲の下限值以上であると、ネガ型用の化合物より形成される隔壁の表面張力を低減でき、撥インク性に優れた隔壁が得られる。上記範囲の上限値以下であると、隔壁と基材との密着性が良好になる。

[0122] 撥インク剤 (E¹) が基 (2) を有する場合、撥インク剤 (E¹) におけるケイ素原子の含有率は 0.1 ~ 25 質量% が好ましく、0.5 ~ 10 質量% が特に好ましい。含有率が上記範囲の下限值以上であると、ネガ型用の化合物より形成される隔壁の表面張力を低減でき、かつドット (表示部) へのインク転落性を向上させることができる。上記範囲の上限値以下であると、隔壁と基材との密着性が良好になる。

[0123] 撥インク剤 (E¹) がエチレン性二重結合を含む場合、その量は、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ が好ましく、 $1.5 \times 10^{-3} \sim 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ が特に好ましい。上記範囲であると、撥インク剤 (E) の隔壁への固定化および現像性が良好となる。

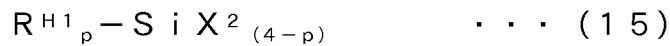
[0124] 撥インク剤 (E¹) が酸性基を有する場合、その酸価は 100 mg KOH/g 以下が好ましく、10 ~ 50 mg KOH/g が特に好ましい。上記範囲であると、露光工程で固定化されなかった残存分子が現像工程において隔壁から洗い流されやすい。

[0125] 撥インク剤 (E¹) の数平均分子量 (M_n) は、1,500 ~ 50,000 が好ましく、3,000 ~ 50,000 が特に好ましい。上記範囲であると、アルカリ溶解性および現像性が良好である。

[0126] また、撥インク剤 (E) としては、側鎖に基 (1) を有し、主鎖がオルガノポリシロキサン鎖である化合物も好ましい。以下、主鎖がオルガノポリシロキサン鎖である撥インク剤 (E) を「撥インク剤 (E²) 」ともいう。

該撥インク剤 (E²) としては、下式 (14) で表される加水分解性シラン化合物 (以下、「シラン化合物 (a7) 」ともいう。) またはその部分加水分解縮合物と、下式 (15) で表される加水分解性シラン化合物 (以下、「シラン化合物 (a8) 」ともいう。) またはその部分加水分解縮合物とを含む加水分解性シラン化合物混合物、または該混合物の部分加水分解縮合物か

らなることが好ましい。



(式(14)および(15)中、XおよびR^fは上述と同様であり、

Q¹は炭素原子数1～10のフッ素原子を含まない2価の有機基であり、

R^{H1}は炭素原子数1～6の炭化水素基であり、

X¹およびX²は加水分解性基であり、

pは0、1または2である。

ただし、式(14)中の3個のX¹、式(15)中の(4-p)個のX²、p個のR^{H1}は、それぞれ互いに異なっても同一であってもよい。)

[0127] 撥インク剤(E²)のフッ素原子の含有率は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、フッ素原子の含有率が上記範囲であると、ネガ型感光性樹脂組物から得られる隔壁に、優れた撥インク性および撥インク性の耐紫外線／オゾン性を付与できる。

[0128] 撥インク剤(E²)は、シラノール基(すなわち、ケイ素原子に結合した水酸基)を有することが好ましい。シラノール基の数としては、ケイ素原子1個当たり、0.2～3.5個が好ましく、0.2～2個がより好ましく、0.5～1.5個が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であると、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて隔壁を形成する際に、基板表面からの撥インク剤(E²)の脱離を防止できる。上記範囲の上限値以下であると、撥インク剤(E²)が、ネガ型感光性樹脂組成物中で溶媒や他の成分との相溶性に優れる。

なお、撥インク剤(E²)中のシラノール基数は、²⁹Si-NMR(核磁気共鳴)により測定されるシラノール基を有するSi基と、シラノール基を有しないSi基とのピーク面積の比により算出される。

[0129] 前記加水分解性シラン化合物混合物は、シラン化合物(a7)またはその部分加水分解縮合物と、シラン化合物(a8)またはその部分加水分解縮合物とを含む。

加水分解性シラン化合物の部分加水分解縮合物とは、多官能性の加水分解性シラン化合物が加水分解し、次いで脱水縮合することによって生成するオリゴマー（多量体）のうちで、溶媒に溶解する程度の高分子量体をいう。また、加水分解性シラン化合物の2～4量体等の比較的低分子量の多量体も本発明における部分加水分解縮合物である。部分加水分解縮合物は、加水分解性基が加水分解して生じるシラノール基を有し、未反応の加水分解性基を有することもある。比較的高分子量の部分加水分解縮合物は主としてシラノール基を有し、比較的低分子量の部分加水分解縮合物はさらに加水分解性基を有することもある。

部分加水分解縮合物は、さらなる縮合や加水分解の結果、最終的に溶媒に溶解しない高分子量硬化物になる性質を有する。部分加水分解縮合物は、多量体化の程度の異なるオリゴマーの混合物であってもよい。

部分加水分解縮合物は、例えば、加水分解性シラン化合物を酸触媒と水の存在下、所定の反応温度条件下で所定の時間攪拌する等により製造することができる。得られる部分加水分解縮合物の多量体化の程度は、酸濃度、反応温度、反応時間等により適宜、調整可能である。

なお、下記加水分解性シラン化合物の割合を示すモル比は、下記加水分解性シラン化合物の少なくともいずれかが部分加水分解縮合物である場合には、上記モル比は、各加水分解性シラン化合物に由来するケイ素原子の数の比である。

[0130] （式（14）で表される加水分解性シラン化合物）

前記式（14）で表されるシラン化合物（a7）は、基（1）を有する加水分解性シラン化合物である。前記式（14）において、 Q^1 は、基（1）と加水分解性シリル基（ $-SiX^1_3$ ）とを連結する炭素原子数1～10のフッ素原子を含まない2価の有機基である。

Q^1 は、右側の結合手に Si が、左側の結合手に R^f-CF_X- がそれぞれ結合するとして表示した場合に、具体的には、 $-(CH_2)_{i_1}-$ （ i_1 は1～5の整数。）、 $-CH_2O(CH_2)_{i_2}-$ （ i_2 は1～4の整数。）、 $-SO_2$

$\text{NR}^1 - (\text{CH}_2)_{i_3} -$ (R^1 は水素原子、メチル基、またはエチル基、 i_3 は1以上であり、 R^1 の炭素原子数との合計で4以下の整数。)、 $-(\text{C}=\text{O}) - \text{NR}^1 - (\text{CH}_2)_{i_4} -$ (R^1 は上記同様であり、 i_4 は1以上であり、 R^1 の炭素原子数との合計で4以下の整数。)で表される基が好ましい。 Q^1 としては、 i_1 が2または3である $-(\text{CH}_2)_{i_1} -$ がより好ましく、 $-(\text{CH}_2)_2 -$ が特に好ましい。

[0131] 基(1)が炭素原子数1～6のペルフルオロアルキル基である場合、上記 Q^1 としては、 $-(\text{CH}_2)_{i_1} -$ (i_1 は上記と同様)で表される基が好ましい。 i_1 は2～4の整数が好ましく、 i_1 が2である $-(\text{CH}_2)_2 -$ が特に好ましい。

基(1)がエーテル性酸素原子を含む炭素原子数4～9のペルフルオロアルキル基である場合、上記 Q^1 としては、 $-(\text{CH}_2)_{i_1} -$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_{i_2} -$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^1 - (\text{CH}_2)_{i_3} -$ 、 $-(\text{C}=\text{O}) - \text{NR}^1 - (\text{CH}_2)_{i_4} -$ で表される基($i_1 \sim i_4$ および R^1 は上記と同様)が好ましい。この場合においても、 $-(\text{CH}_2)_2 -$ が特に好ましい。

[0132] 式(14)中、 X^1 は、ケイ素原子に結合する加水分解性基を示す。 X^1 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、アミノ基の水素がアルキル基で置換された基等が挙げられる。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、塩素原子が特に好ましい。該基は、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 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を形成する反応が円滑に進みやすい。

[0133] シラン化合物(a7)の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。

$\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 。

$\text{CF}_3\text{OCF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OC}$

$\text{F}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

$\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

$\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。

[0134] なかでも、シラン化合物 (a 7) としては、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{F}(\text{CF}_2)_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ が特に好ましい。

加水分解性シラン化合物混合物に含まれる加水分解性シラン化合物として、シラン化合物 (a 7) は、1 種を単独で用いても 2 種以上を併用してもよい。

また、前記加水分解性シラン化合物混合物は、シラン化合物 (a 7) の部分加水分解縮合物を含有していてもよい。しかし、部分加水分解縮合物であるよりもシラン化合物 (a 7) 単体であることが好ましい。

[0135] (式 (1 5) で表される加水分解性シラン化合物)

前記式 (1 5) で表されるシラン化合物 (a 8) は、上記シラン化合物 (a 7) と共に、加水分解性シラン化合物混合物に含まれる加水分解性シラン化合物として用いられる。

式 (1 5) において、 $\text{R}^{\text{H}1}$ は炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基が好ましく、メチル基またはエチル基がより好ましく、メチル基が特に好ましい。アルキル基以外の $\text{R}^{\text{H}1}$ としては、ビニル基やアリル基等のアルケニル基、フェニル基やシクロアルキル基等の環を有する炭化水素基が挙げられる。

X^2 は加水分解性基であり、上式 (1 5) 中の X^1 と好ましい態様を含めて同様である。 p は 0、1 または 2 である。ただし、 p が 2 の場合の 2 個の $\text{R}^{\text{H}1}$ 、および $(4 - p)$ 個の X^2 は、それぞれ互いに異なっても同一であってもよい。

シラン化合物（a 8）は、 p が0である4官能性化合物、または p が1である3官能性化合物が好ましい。

[0136] 撥インク剤（E²）において、シラン化合物（a 7）由来の基（1）およびシラン化合物（a 8）由来のR^{H1}によって撥水性が発現され、主に基（1）によって撥油性が発現される。また、撥インク剤（E²）の硬化物が十分な撥油性を発現するには、撥インク剤（E²）中の基（1）とR^{H1}との合計に対して、基（1）の割合が高いことが好ましい。 p が0の場合、撥インク剤（E²）における基（1）の割合が高くなり撥油性が向上し、また造膜性に優れる。 p が1または2の場合、R^{H1}がある程度存在することにより、撥インク剤（E²）は炭化水素系の溶媒に溶解しやすくなり、基板の表面にネガ型感光性樹脂組成物の塗膜を形成する際に比較的安価な溶媒を選択できる。

[0137] シラン化合物（a 8）としては、以下の化合物が好ましい。

Si(OCH₃)₄、Si(OCH₂CH₃)₄、CH₃Si(OCH₃)₃、
CH₃Si(OCH₂CH₃)₃、CH₃CH₂Si(OCH₃)₃、
CH₃CH₂Si(OCH₂CH₃)₃、(CH₃)₂Si(OCH₃)₂、
(CH₃)₂Si(OCH₂CH₃)₂、(C₆H₅)Si(OCH₂CH₃)₃。

また、シラン化合物（a 8）の代わりにシラン化合物（a 8）の部分加水分解縮合物を使用することができる。部分加水分解縮合物としては比較的分子量の化合物であることが好ましい。部分加水分解縮合物としては例えば下記の部分加水分解縮合物が挙げられる。

Si(OCH₃)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））、Si(OCH₂CH₃)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））。

[0138] 本発明の加水分解性シラン化合物混合物に含まれる加水分解性シラン化合物として、シラン化合物（a 8）は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合、4官能性化合物および／または3官能性化合物と共に2官能性化合物を併用することもできる。

加水分解性シラン化合物混合物中のシラン化合物（a 8）の含有量は、シラン化合物（a 7）の1モルに対してシラン化合物（a 8）の0.1～9モルが好ましく、0.5～9モルが特に好ましい。さらに、シラン化合物（a 7）およびシラン化合物（a 8）以外の加水分解性シラン化合物（以下、シラン化合物（a 9）ともいう。）やシラン化合物（a 9）の部分加水分解縮合物を含んでいてもよい。

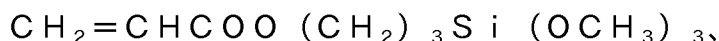
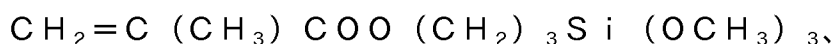
[0139]（シラン化合物（a 9））

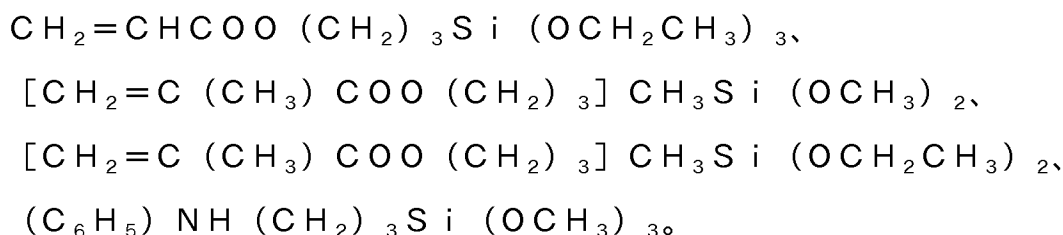
シラン化合物（a 9）としては、加水分解性基を有する2官能性または3官能性のシラン化合物であり、シラン化合物（a 7）およびシラン化合物（a 8）と共縮合する化合物であれば、公知のシラン化合物を使用できる。

シラン化合物（a 9）としては、前記式（15）において R^{H1} の代わりに炭素原子数7以上の炭化水素基や反応性基で置換された炭化水素基を有する構造のシラン化合物であることが好ましい。ただし、式（15）においてpが2である場合、2つの R^{H1} の1つは、シラン化合物（a 8）における R^{H1} と同じであってもよい。反応性基としては、（メタ）アクリロイルオキシ基、アミノ基、炭化水素基置換アミノ基、エポキシ基等が好ましい。特に（メタ）アクリロイルオキシ基等のエチレン性二重結合を有する反応性基が好ましい。

好ましいシラン化合物（a 9）はエチレン性二重結合を有する反応性基を有する加水分解性シラン化合物であり、（メタ）アクリロイルオキシ基置換アルキル基を有するトリアルコキシシランやジアルコキシシランが特に好ましい。エチレン性二重結合を有するシラン化合物（a 9）を使用することによりエチレン性二重結合を有する撥インク剤（E²）が得られる。

特に好ましい化合物シラン化合物（a 9）の具体例としては、以下が挙げられる。





本発明の加水分解性シラン化合物混合物に含まれる加水分解性シラン化合物として、シラン化合物（a 9）は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

本発明の加水分解性シラン化合物混合物中のシラン化合物（a 9）の配合量は、シラン化合物（a 7）およびシラン化合物（a 8）の合計量の1モルに対して5モル以下が好ましく、4モル以下が特に好ましい。

[0140] 加水分解性シラン化合物混合物には、加水分解性シラン化合物として、1官能性のシラン化合物を配合することができる。1官能性のシラン化合物は加水分解性シラン化合物混合物を加水分解縮合させて部分加水分解縮合物とする際に分子量調整剤として機能する。すなわち、比較的低分子量の部分加水分解縮合物を製造する目的や部分加水分解縮合物が高分子量化しすぎて溶媒不溶性となることを防止する目的等に使用される。部分加水分解縮合物の目的とする分子量により、その使用量を適宜調節することが好ましい。

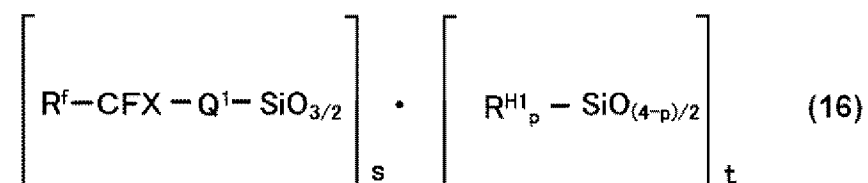
1官能性のシラン化合物としては、前記式（15）においてpが3である構造の化合物やヘキサアルキルジシロキサンが好ましい。これら化合物におけるアルキル基は炭素原子数4以下が好ましく、メチル基またはエチル基であることが特に好ましい。

[0141] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物に用いる撥インク剤（E²）は、上記原料の加水分解性シラン化合物混合物またはその部分加水分解縮合物であり、重合度等の異なる複数の縮合物で構成される部分加水分解縮合物の混合物であることが好ましい。すなわち、撥インク剤（E²）は、シラン化合物（a 7）およびシラン化合物（a 8）を必須成分として用い、任意にシラン化合物（a 9）を用いて製造された部分加水分解縮合物であることが好ましい。この部分加水分解縮合物は、好ましくは、シラン化合物（a 7）、シラン化合物

(a 8)、および任意にシラン化合物(a 9)を混合し、次いでその混合物を部分加水分解縮合させて製造される。なお、シラン化合物(a 7)、シラン化合物(a 8)、およびシラン化合物(a 9)の代わりにそれぞれその部分加水分解縮合物を用いてもよい。

[0142] シラン化合物(a 7)とシラン化合物(a 8)とを用いて製造された部分加水分解縮合物は、下式(16)で表される平均組成式の構造を有する。ただし、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)であり、この生成物を化学式で表すことは困難である。式(16)で表される平均組成式は、上記のように製造された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完全に加水分解し、縮合してシロキサン結合となった場合の化学式である。

[0143] [化8]



式(16)中、 R^f 、 R^{H1} 、 Q^1 および p の好ましい範囲は上述したものと同様である。 s 、および t は、重合度の異なる複数の部分加水分解縮合物における各単位の平均存在モル数である。

[0144] 式(16)で表される平均組成式の構造を有する部分加水分解縮合物においては、シラン化合物(a 7)およびシラン化合物(a 8)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。なお、シラン化合物(a 7)およびシラン化合物(a 8)を用いた場合の平均組成式(16)における s/t (モル比)は、撥インク剤(E^2)全体の平均値として、加水分解性シラン化合物混合物におけるシラン化合物(a 8)に対するシラン化合物(a 7)の含有量として上述した範囲、すなわち $10/1 \sim 90$ (モル比)が好ましく、 $10/5 \sim 90$ (モル比)が特に好ましい。

[0145] 撥インク剤(E^2)をシラン化合物(a 7)、シラン化合物(a 8)および

シラン化合物（a 9）を用いて製造した部分加水分解縮合物は、式（16）にシラン化合物（a 9）に由来する単位がさらに共縮合された平均組成式の構造を有するものとなる。

[0146] 撥インク剤（E²）としては、下記シラン化合物の混合物の部分加水分解縮合物が好ましい。

（組み合わせ1）

シラン化合物（a 7）：2－（ペルフルオロヘキシル）エチルトリメトキシシランおよび2－（ペルフルオロブチル）エチルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種、

シラン化合物（a 8）：テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランとメチルトリエトキシシラン。

（組み合わせ2）

シラン化合物（a 7）：2－（ペルフルオロヘキシル）エチルトリメトキシシランおよび2－（ペルフルオロブチル）エチルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種、

シラン化合物（a 8）：テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランとメチルトリエトキシシラン、

1官能性のシラン化合物：ヘキサメチルジシロキサンまたはトリメチルメトキシシラン。

（組み合わせ3）

シラン化合物（a 7）：2－（ペルフルオロヘキシル）エチルトリメトキシシランおよび2－（ペルフルオロブチル）エチルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種、

シラン化合物（a 8）：テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランとメチルトリエトキシシラン、

シラン化合物（a 9）：3－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランまたは3－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン。

（組み合わせ4）

シラン化合物（a 7）：2－（ペルフルオロヘキシル）エチルトリメトキシシランおよび2－（ペルフルオロブチル）エチルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種、

シラン化合物（a 8）：テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランとメチルトリエトキシシラン、

シラン化合物（a 9）：3－アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランまたは3－メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、

1官能性のシラン化合物：ヘキサメチルジシロキサンまたはトリメチルメトキシシラン。

（組み合わせ5）

シラン化合物（a 7）：2－（ペルフルオロヘキシル）エチルトリメトキシシランおよび2－（ペルフルオロブチル）エチルトリメトキシシランから選ばれる少なくとも1種、

シラン化合物（a 8）：テトラエトキシシランまたはテトラエトキシシランとメチルトリエトキシシラン、

シラン化合物（a 9）：3－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、

1官能性のシラン化合物：ヘキサメチルジシロキサンまたはトリメチルメトキシシラン。

[0147] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物における撥インク剤（E²）は、露光、硬化等の過程においては、含まれるシラノール基がさらに縮合し、紫外線／オゾン照射をしても優れた撥インク性を示す隔壁を形成するものと考えられる。

[0148] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物における撥インク剤（E²）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）が上記範囲の下限値以上であると、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて隔壁を形成する際に、基板表面からの脱離を防止できる。数平均分子量（M_n）が上記範囲の上限値

未満であると、溶媒への溶解性が良好で、作業性に優れる。撥インク剤（E²）の数平均分子量（M_n）は反応条件等を選択することにより調節できる。

[0149] （撥インク剤（E²）の製造）

本発明のネガ型感光性樹脂組成物における撥インク剤（E²）は、それが部分加水分解縮合物である場合、上述した加水分解性シラン化合物混合物を加水分解し、部分縮合させる（以下、「反応工程」ともいう。）ことで製造できる。加水分解および部分縮合は、上述の通り加水分解性基の加水分解反応によるシラノール基の生成と、シラノール基同士の脱水縮合反応によるシロキサン結合を生成する反応である。反応工程には、加水分解性シラン化合物を加水分解縮合させる反応に通常用いる反応条件を特に制限なく適用することができ、例えば、水、触媒、有機溶媒等を用いることができる。

[0150] 反応工程において水を用いる場合、その量は、加水分解性シラン化合物混合物の100質量部に対して、25～9,900質量部が好ましく、100～1,900質量部が特に好ましい。水の量を上記範囲とすることで、加水分解および縮合反応の制御がし易くなる。

反応工程に用いる触媒としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸、酢酸、シュウ酸、マレイン酸等の有機酸を用いることが好ましい。

用いる触媒の量は、加水分解性シラン化合物混合物の100質量部に対して0.01～10質量部が好ましく、0.1～1質量部が特に好ましい。

[0151] 上記反応工程には有機溶媒を用いてもよい。該有機溶媒としては、加水分解性シラン化合物を加水分解、縮合反応する際に、通常、用いる有機溶媒、具体的には、（撥インク剤（E¹）の製造）で挙げた有機溶媒を使用できる。有機溶媒は1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

反応工程において、有機溶媒の量は、加水分解性シラン化合物混合物の100質量部に対して、25～9,900質量部が好ましく、100～1,900質量部が特に好ましい。

[0152] 得られる部分加水分解縮合物は、反応工程で用いた溶媒と共にネガ型感光性樹脂組成物に配合される。したがって、反応工程に用いる溶媒としては、

撥インク剤（E²）中のシラノール基を安定化する溶媒を用いることが好ましい。シラノール基を安定化する溶媒としては、水酸基を有し、25℃における比誘電率（ ϵ ）が5～20の範囲の化合物が挙げられる。

[0153] 具体的には、炭素原子数2～8個のグリコール系のモノアルキルエーテルアセテート溶媒、グリコール系のモノアルキルエーテル溶媒、グライム系溶媒、炭素原子数2～4個の炭化水素系アルコール等が挙げられる。より具体的には、グリコール系のモノアルキルエーテルアセテート溶媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ ϵ ：8.3）、グリコール系のモノアルキルエーテル溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル（ ϵ ：12.3）、炭化水素系アルコールとして、2-プロパノール（ ϵ ：19.92）等が挙げられる。プロピレングリコールモノメチルエーテルは、シラノール基の安定化効果が高い点で特に好ましい。

[0154] 反応工程は、室温から溶媒の沸点までの温度で、適当な攪拌条件の下で実施することが好ましい。反応時間は、用いる原料成分の量、反応温度、攪拌条件等にもよるが、概ね0.5～24時間、好ましくは1～10時間である。

反応終了後、得られた撥インク剤（E²）を、有機溶媒を除去することなく、本発明のネガ型感光性樹脂組成物中に含ませることもできる。通常の方法により有機溶媒を除去してから撥インク剤（E²）を単離した後、ネガ型感光性樹脂組成物中に含ませてもよい。

[0155] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中の撥インク剤（E）の含有割合は、0.01～30質量%が好ましく、0.05～20質量%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、ネガ型用の化合物より形成される隔壁の表面張力を低減でき、撥インク性に優れた隔壁が得られる。上記範囲の上限値以下であると、隔壁と基材との密着性が良好になる。

撥インク剤（E）として撥インク剤（E¹）を用いる場合には、その含有量は、0.1～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。撥インク剤（E）の含有割合を上記範囲の下限值以上であると、形成され

る隔壁の表面張力を下げる効果に優れ、撥インク性に優れた隔壁が得られる。上記範囲の上限値以下であると、隔壁と基材との密着性が良好になる。

撥インク剤 (E) として撥インク剤 (E²) を用いる場合には、その含有量は、0.1～10質量%がより好ましく、0.1～5質量%が特に好ましい。撥インク剤 (E²) の含有量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に優れ、また該ネガ型感光性樹脂組成物から得られる光学素子の隔壁は撥インク性に優れ、滑らかな表面を有する。

[0156] 本発明における撥インク剤 (E) は、基 (1) を有する側鎖と基 (2) を有する側鎖の両方を1分子中に有していてもよい。また本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、基 (1) を有する側鎖を有する撥インク剤 (E) と、基 (2) を有する側鎖を有する撥インク剤 (E) の両方を含んでいてもよい。これらの場合、ネガ型感光性樹脂組成物から得られる隔壁は、高い撥インク性とドット (表示部) へのインク転落性を発現できる。

[0157] [溶媒 (F)]

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて溶媒 (F) を含有する。ネガ型感光性樹脂組成物が溶媒 (F) を含むと、ネガ型感光性樹脂組成物の粘度が低減するため、ネガ型感光性樹脂組成物の基材上への塗布がしやすい。よって、均一なネガ型感光性樹脂組成物の塗膜が形成できる。なお、ネガ型感光性樹脂組成物が溶媒 (F) を含まない場合には、ネガ型感光性樹脂組成物の塗膜が、ネガ型感光性樹脂組成物の膜と同じものとなる。

[0158] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物が含有する溶媒 (F) は、ネガ型感光性樹脂組成物が含有する上記アルカリ可溶性樹脂 (A)、黒色着色剤 (B)、光重合開始剤 (C1) および光重合開始剤 (C2)、必要に応じて架橋剤 (D)、撥インク剤 (E)、後述の熱硬化剤 (I)、さらには後述する任意成分を均一に溶解または分散させて、隔壁が形成される基材へのネガ型感光性樹脂組成物の塗布を均一で簡便にする機能を有し、かつこれら成分との反応性を有しないものであれば特に制限されない。例えば、撥インク剤 (E¹) および撥インク剤 (E²) の合成時に使用した溶媒と同様の溶媒が使用できる。

その他には、*n*-ブタン、*n*-ヘキサン等の鎖式炭化水素、シクロヘキサン等の環式飽和炭化水素、トルエン、キシレン、ベンジルアルコール等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらは1種を用いても2種以上を併用してもよい。

[0159] ネガ型感光性樹脂組成物に含まれる溶媒（F）の含有割合は、ネガ型感光性樹脂組成物の組成や用途等により異なるが、ネガ型感光性樹脂組成物中、50～99質量%で配合されるのが好ましく、60～95質量%がより好ましく、65～90質量%が特に好ましい。

[0160] [微粒子（G）]

ネガ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、微粒子（G）を含んでいてもよい。ネガ型感光性樹脂組成物が微粒子（G）を含むことにより、ネガ型感光性樹脂組成物から得られる隔壁は、熱垂れが防止された、耐熱性に優れた隔壁となる。

微粒子（G）としては、各種の無機系、有機系の微粒子が使用可能であるが、塩基性高分子分散剤の吸着能の点から、マイナスに帯電しているものが好ましく用いられる。

[0161] 無機系としては、シリカ、ジルコニア、フッ化マグネシウム、スズドープ酸化インジウム（ITO）、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）等が挙げられる。

有機系としては、ポリエチレン、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等が挙げられる。耐熱性を考慮すると、無機系微粒子が好ましく、入手容易性や分散安定性を考慮すると、シリカ、またはジルコニアが特に好ましい。さらに、ネガ型感光性樹脂組成物の露光感度を考慮すると、微粒子（G）は、露光時に照射される光を吸収しないことが好ましく、超高圧水銀灯の主な発光波長であるi線（365nm）、h線（405nm）、およびg線（436nm）を吸収しないことが特に好ましい。

微粒子（G）の粒子径は、隔壁の表面平滑性が良好となることから、平均粒子径が1μm以下であることが好ましく、200nm以下が特に好ましい

。

[0162] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中の微粒子（G）の含有割合は、3～20質量%が好ましく、5～15質量%がより好ましく、7～10質量%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、ポストベークによる撥インク性の低下抑制効果があり、上記範囲の上限値以下であると、ネガ型感光性樹脂組成物の液の安定性が良好になる。

[0163] [シランカップリング剤（H）]

ネガ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、シランカップリング剤（H）を含んでいてもよい。ネガ型感光性樹脂組成物がシランカップリング剤（H）を含むことで、ネガ型感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の基材密着性を向上させることができる。

シランカップリング剤（H）の具体例としては、テトラエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロオクチルエチルトリメトキシシラン、ポリオキシアルキレン鎖含有トリエトキシシラン、イミダゾールシラン等が挙げられる。これらは1種を用いても2種以上を併用してもよい。

[0164] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中のシランカップリング剤（H）の含有割合は、0.1～20質量%が好ましく、1～10質量%が特に好ましい。上記範囲の下限值以上であると、ネガ型感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の基材密着性が向上し、上記範囲の上限値以下であると、撥インク性が良好である。

[0165] [熱硬化剤（I）]

ネガ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、熱硬化剤（I）を含んでいてもよい。ネガ型感光性樹脂組成物が熱硬化剤（I）を含むことで、隔壁の耐熱性および耐透水性を向上させることができる。

熱硬化剤（I）としては、アミノ樹脂、2個以上のエポキシ基を有する化

合物、2個以上のヒドラジノ基を有する化合物、ポリカルボジイミド化合物、2個以上のオキサゾリン基を有する化合物、2個以上のアジリジン基を有する化合物、多価金属類、2個以上のメルカプト基を有する化合物、ポリイソシアネート化合物等が挙げられる。中でも、形成された隔壁の耐薬品性が向上する点から、アミノ樹脂、2個以上のエポキシ基を有する化合物または2個以上のオキサゾリン基を有する化合物が特に好ましい。

[0166] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中の熱硬化剤（I）の含有割合は、1～50質量%が好ましく、1～30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の現像性が良好となる。

[0167] [リン酸化合物（J）]

ネガ型感光性樹脂組成物は、必要に応じて、リン酸化合物（J）を含んでもよい。ネガ型感光性樹脂組成物がリン酸化合物（J）を含むことで、基材との密着性を向上させることができる。

リン酸化合物としては、モノ（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、ジ（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、トリス（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。

[0168] ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中のリン酸化合物（J）の含有割合は、0.1～10質量%が好ましく、0.3～1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から形成される硬化膜の基材との密着性が良好となる。

[0169] [その他の添加剤]

ネガ型感光性樹脂組成物は、さらに必要に応じて、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、紫外線吸収剤等を使用することができる。

[0170] [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、アルカリ可溶性樹脂（A）、黒色着色剤（B）、光重合開始剤（C1）および光重合開始剤（C2）を含有する。さらに、必要に応じて、架橋剤（D）、撥インク剤（E）、溶媒（F）お

よび熱硬化剤（I）を含有する。さらに、上記の微粒子（G）、シランカップリング剤（H）、リン酸化合物（J）およびその他の添加剤を含有してもよい。

ネガ型感光性樹脂組成物は、通常のネガ型感光性樹脂組成物と同様にフォトリソグラフィ等の材料として用いられ、得られた硬化膜は、通常のネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜が用いられる光学素子の部材として、使用することが可能である。

[0171] （ネガ型感光性樹脂組成物の好ましい組み合わせ）

本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、用途や要求特性に合わせて組成と配合比を選択することが好ましい。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物における各種配合成分の好ましい組成を以下に示す。

アルカリ可溶性樹脂（A）：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、および上記式（A 1－2 a）～（A 1－2 c）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からなる群から選ばれる少なくとも1つの樹脂であって、ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中に10～60質量%、

[0172] 黒色着色剤（B）：カーボンブラック、および有機顔料からなる群から選ばれる少なくとも1つの着色剤であって、ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中に20～65質量%、

光重合開始剤（C 1）：式（3）で表されるO－アシルオキシム系化合物であって、ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中に0.1～5質量%、

光重合開始剤（C 2）：式（4）で表されるO-アシルオキシム系化合物であって、ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中に3～7質量%（全固形分量に対する光重合開始剤（C 1）と光重合開始剤（C 2）の合計含有量の割合が3.5～7.0質量%であり、かつ、該合計含有量に対する光重合開始剤（C 1）の割合が5～15質量%）、

架橋剤（D）：1分子中に2つ以上のエチレン性二重結合を有し、酸性基を有しない化合物であって、ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中に2～15質量%、

撥インク剤（E）：1分子中に式（1）で表される基を有する側鎖と、エチレン性二重結合を有する側鎖とを有する化合物から選ばれる少なくとも1つの撥インク剤であって、ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中に0.01～30質量%、

[0173] 溶媒（F）：水、2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ブチルアセテート、4-ブチロラクトン、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つの溶媒であって、ネガ型感光性樹脂組成物中、50～99質量%、

熱硬化剤（I）：1分子中に2つ以上のエポキシ基を有する化合物であって、ネガ型感光性樹脂組成物における全固形分中に1～30質量%。

[0174] [光学素子用隔壁およびその製造方法]

本発明の隔壁は、基板上に区画を設けるために形成される隔壁であって、上記のネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜からなる。

本発明の隔壁は、光学素子の用途に好適に用いられ、上記のネガ型感光性樹脂組成物が黒色着色剤（B）を含有することから、得られる隔壁はブラックマトリックスとしての適用が可能である。

本発明の隔壁は、例えば、基板上に複数の画素と隣接する画素間に位置する隔壁とを有する光学素子用の隔壁に適用される。

[0175] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いれば、マスクパターンに近い微細ラインに隔壁を形成することができ、同時に、隔壁にコンタクトホールが必要な場合には、微小なコンタクトホールの形成が可能である。さらに、ネガ型感光性樹脂組成物が撥インク剤（E）を含有する場合には、十分な撥インク性の付与も同時に達成できる。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いて光学素子用の隔壁（ブラックマトリックス）を製造する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

[0176] 本発明の光学素子用の隔壁（ブラックマトリックス）は、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布して塗膜を形成し（塗膜形成工程）、次いで、該塗膜を乾燥して膜とし（乾燥工程）、次いで、該膜の隔壁となる部分のみを露光して光硬化させ（露光工程）、次いで、該光硬化した部分以外の塗膜を除去して上記塗膜の光硬化部分からなる隔壁を形成させ（現像工程）、次いで、必要に応じて上記形成された隔壁等をさらに熱硬化させる（ポストバーク工程）ことにより製造できる。また、現像工程とポストバーク工程の間に、形成された隔壁等をさらに光硬化させる工程（ポスト露光工程）を入れてもよい。

[0177] 本発明で用いる基板の材質は特に限定されるものではないが、各種ガラス板；ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート等）、ポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ポリスルホン、ポリイミド、ポリ（メタ）アクリル樹脂等の熱可塑性プラスチックシート；エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル等の熱硬化性樹脂の硬化シート等を使用できる。特に、耐熱性の点からガラス板、ポリイミド等の耐熱性プラスチックが好ましい。また、ポスト露光を、隔壁が形成されていない裏面（基板側）から行うこともあるため、透明基板であることが好ましい。

基板のネガ型感光性樹脂組成物の塗布面は、塗布前に予めアルコール洗浄、紫外線／オゾン洗浄等で洗浄することが好ましい。

また、BOA型のカラーフィルタのように隔壁（ブラックマトリックス）

をＴＦＴアレイ基板上に形成する場合には、基板上に予めＴＦＴアレイ等の所定の部材が形成されたものを準備してもよい。

[0178] (塗膜形成工程)

塗布方法としては、膜厚が均一な塗膜が形成される方法であれば特に制限されず、スピコート法、スプレー法、スリットコート法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法等、通常の塗膜形成に用いられる方法が挙げられる。

塗膜の膜厚は、最終的に得られる隔壁の高さとネガ型感光性樹脂組成物の固形分濃度を勘案して決められる。塗膜の膜厚は、最終的に得られる隔壁の高さの５００～２，０００％が好ましく、５５０～１，０００％が特に好ましい。塗膜の膜厚は０．３～１００μｍが好ましく、１～５０μｍが特に好ましい。

[0179] (乾燥工程)

上記塗膜形成工程で基板上に形成された塗膜を乾燥し、膜を得る。乾燥によって、塗膜を構成するネガ型感光性樹脂組成物に含まれる溶媒を含む揮発成分が揮発、除去され、粘着性のない膜が得られる。また、ネガ型感光性樹脂組成物が撥インク剤（Ｅ）を含有する場合には、該撥インク剤（Ｅ）が塗膜表面近傍に移行する。

乾燥は、真空乾燥や加熱乾燥（プリベーク）による方法が好ましい。また、塗膜外観のムラを発生させず、効率よく乾燥させるために、真空乾燥と加熱乾燥を併用することがより好ましい。

真空乾燥の条件は、各成分の種類、配合割合等によっても異なるが、５００～１０Ｐａで１０～３００秒間行うことが好ましい。

加熱乾燥は、基板とともに塗膜をホットプレート、オーブン等の加熱装置により、５０～１２０℃で１０～２，０００秒間行うことが好ましい。

[0180] (露光工程)

得られた膜の一部に所定パターンのマスクを介して露光を行う。露光部のネガ型感光性樹脂組成物は硬化し、未露光部のネガ型感光性樹脂組成物は硬

化しない。照射する光としては、可視光、紫外線、遠紫外線、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、F₂エキシマレーザ、Kr₂エキシマレーザ、KrArエキシマレーザ、Ar₂エキシマレーザ等のエキシマレーザ、X線、電子線等が挙げられる。波長100～600nmの光線が好ましく、300～500nmの範囲に分布を有する電磁波がより好ましく、i線（365nm）、h線（405nm）およびg線（436nm）が特に好ましい。

照射装置としては、公知の超高压水銀灯等を用いることができる。露光量は、5～1,000mJ/cm²が好ましく、50～400mJ/cm²が特に好ましい。露光量が上記範囲の下限值以上であると、隔壁の硬化が充分になされ、好ましい。上記範囲の上限値以下であると、高い解像度が得られる。

[0181]（現像工程）

現像液により現像し、未露光部分のネガ型感光性樹脂組成物を除去する。現像液としては、無機アルカリ類、アミン類、アルコールアミン類、第4級アンモニウム塩等のアルカリ類を含むアルカリ水溶液を用いることができる。また現像液には、溶解性の向上や残渣除去のために、界面活性剤やアルコール等の有機溶媒を添加することができる。

現像時間（現像液に接触させる時間）は、5～180秒間が好ましい。また現像方法は液盛り法、ディッピング法、シャワー法等が挙げられる。現像後、高压水洗や流水洗浄を行い、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、基板上の水分を除去できる。

[0182]（ポスト露光工程）

次に、必要に応じてポスト露光を行ってもよい。ポスト露光は隔壁が形成されている表面、または隔壁が形成されていない裏面（基板側）のいずれかから行ってもよい。また、表裏両面から露光してもよい。好ましい露光量としては、50mJ/cm²以上であり、200mJ/cm²以上がより好ましく、1,000mJ/cm²以上がさらに好ましく、2,000mJ/cm²以上が特に好ましい。また、露光量の上限値は10,000mJ/cm²が好ま

しい。

[0183] 照射する光としては、紫外線が好ましく、光源として、公知の超高圧水銀灯または高圧水銀灯等を用いることができる。これらの光源は隔壁の硬化に寄与する600nm以下の光を発光し、かつ、隔壁の酸化分解の原因となる200nm以下の光の発光が少ないため、好ましく用いられる。さらに、水銀灯に用いられている石英管ガラスが200nm以下の光をカットする光学フィルタ機能を有することで、光源として水銀灯が好ましく用いられる。

[0184] 光源としては、低圧水銀灯を用いることもできる。ただし、低圧水銀灯は200nm以下の波長の発光強度も高く、オゾンの生成により隔壁の酸化分解が起こり易いため、多量の露光を行うことは好ましくない。露光量は500mJ/cm²以下であることが好ましく、300mJ/cm²以下が特に好ましい。

[0185] (ポストバーク工程)

さらに、隔壁を加熱することが好ましい。ホットプレート、オーブンなどの加熱装置により、5～90分間加熱処理をすることによって、隔壁および隔壁で区分された領域(ドット)とからなるパターンが形成される。

加熱温度は150～250℃が好ましく、180～250℃が特に好ましい。加熱温度が上記範囲の下限値以上であると、隔壁の硬化が充分であり、充分な耐薬品性が得られ、その後のインクジェット塗布工程でインクを塗布した場合に、そのインクに含まれる溶媒により隔壁が膨潤したり、インクが滲んでしまうことがない。上記範囲の上限値以下であると、隔壁の熱分解が生じにくい。

[0186] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物から形成されるパターンは、隔壁の幅の平均が、100μm以下であることが好ましく、20μm以下であることが特に好ましい。また、隣接する隔壁間の距離(ドットの幅)の平均が、300μm以下であることが好ましく、100μm以下であることが特に好ましい。また、隔壁の高さの平均が、0.05～50μmであることが好ましく、0.2～10μmであることが特に好ましい。

[0187] 本発明の隔壁（ブラックマトリックス）を、カラーフィルタがTFTアレイ基板上に配置された、いわゆるBOA型のカラーフィルタに適用する場合、TFT等のスイッチング素子と画素電極を接続するために、隔壁（ブラックマトリックス）に、その膜厚方向に貫通した貫通孔をコンタクトホールとして形成する必要がある。コンタクトホールの形成は、上記露光工程で用いる所定パターンのマスクをコンタクトホールが形成可能なパターンに作製することで、行われる。コンタクトホールの大きさは、用いる光学素子の種類や設計によるが、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いれば、コンタクトホールとなる貫通孔において水平断面積が最大である断面の長径、すなわち最大孔径が $20\mu\text{m}$ 以下という微小なコンタクトホールの形成が可能である。したがって、本発明の隔壁（ブラックマトリックス）は、このような微小なコンタクトホールを必要とする光学素子用の隔壁（ブラックマトリックス）として好適である。

[0188] ここで、膜厚方向の貫通孔がコンタクトホールとして機能するために該貫通孔における水平方向の最小孔径は $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。また、コンタクトホールを十分に微小なサイズとするためには、貫通孔の水平方向の最大孔径は $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

[0189] なお、ネガ型感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の撥インク性は、PGMEA（プロピレングリコールー１ーモノメチルエーテルー２ーアセテート）の接触角で見積もることができる。PGMEAの接触角は 30 度以上が好ましく、 35 度以上が特に好ましい。上記範囲であると、インクジェット塗布液が隣接画素内に溢れ出ることによる混色を防ぐのに十分な撥インク性となる。

[0190] 本発明の隔壁（ブラックマトリックス）が適用される光学素子としては、カラーフィルタ、有機EL表示素子等が挙げられる。特に、用いるマスクパターンに近い微細なラインパターンに隔壁を形成することができ、同時に、この微細な隔壁に微小なコンタクトホールを形成することが可能であること

から、本発明のブラックマトリックスは、B O A型のカラーフィルタに好適に用いられる。

さらに、本発明はT F Tアレイ基板上に本発明のカラーフィルタが形成された液晶表示素子を提供する。本発明のカラーフィルタは微細なラインパターンに微小なコンタクトホールが形成されたブラックマトリックスを採用していることから、このカラーフィルタをT F Tアレイ基板上に有する液晶表示素子を用いれば、低消費電力と高輝度を両立した液晶表示装置が得られる。

[0191] [カラーフィルタの製造方法]

上記のように隔壁（ブラックマトリックス）を形成した後、隔壁で区分された領域内に、インクジェット装置を用いてインクを注入（インクジェット法）して画素を形成することで、カラーフィルタを製造できる。

[0192] なお、本発明のカラーフィルタをT F Tアレイ基板上に形成する場合には、上記の通り、基板上に予め形成されたT F Tアレイを具備する基板を用い、該基板上の所定位置に本発明の方法によってブラックマトリックスを形成した後、該基板上のブラックマトリックスで仕切られた領域にインクジェット法によりインクを注入して画素を形成すればよい。

[0193] また、上記ブラックマトリックスが形成されたT F Tアレイを有する、または有しない基板においては、該ブラックマトリックスで仕切られた領域（ドット）内にインクを投入する前に、ドット内に露出した基板表面に、例えば、アルカリ水溶液による洗浄処理、U V洗浄処理、U Vオゾン洗浄処理、エキシマ洗浄処理、コロナ放電処理、酸素プラズマ処理等の方法で親インク化処理が施されてもよい。

[0194] インクジェット装置としては、特に限定されるものではないが、帯電したインクを連続的に噴射し磁場によって制御する方法、圧電素子を用いて間欠的にインクを噴射する方法、インクを加熱しその発泡を利用して間欠的にインクを噴射する方法等の各種の方法を用いた装置を用いることができる。

画素の形状は、ストライプ型、モザイク型、トライアングル型、4画素配

置型等の公知のいずれの配列とすることも可能である。なお、本発明のカラーフィルタをＴＦＴアレイ基板上に形成する場合には、上記ブラックマトリックスは、この画素の形状とＴＦＴアレイ基材上のＴＦＴアレイの位置関係を考慮して設定された所定の位置に、所定の形状で形成される。

[0195] インクは、主に着色成分とバインダー樹脂成分と溶剤とを含む。着色成分としては、耐熱性、耐光性等に優れた顔料および染料を用いることが好ましい。

バインダー樹脂成分としては、透明で耐熱性に優れた樹脂が好ましく、アクリル樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられる。水性のインクは、溶剤として水および必要に応じて水溶性有機溶媒を含み、バインダー樹脂成分として水溶性樹脂または水分散性樹脂を含み、必要に応じて各種助剤を含む。また、油性のインクは、溶剤として有機溶剤を含み、バインダー樹脂成分として有機溶剤に可溶な樹脂を含み、さらに必要に応じて各種助剤を含む。

なお、インクジェット法においては、上記インクジェット装置でドットにインクを注入した後、ドット内に形成されたインク層に対して、必要に応じて、乾燥、加熱硬化、紫外線硬化等の処理を行うことで画素が形成される。

[0196] 画素形成後、必要に応じて、保護膜層を形成する。保護膜層は表面平坦性を上げる目的と隔壁や画素部のインクからの溶出物が液晶層に到達するのを遮断する目的で形成することが好ましい。

保護膜層を形成する場合は、事前に隔壁の撥インク性を除去することが好ましい。撥インク性を除去しない場合、オーバーコート用塗布液をはじき、均一な膜厚が得られないため好ましくない。隔壁の撥インク性を除去する方法としては、プラズマアッシング処理や光アッシング処理等が挙げられる。

さらに必要に応じて、カラーフィルタを用いて製造される液晶パネル等の高品位化のためにフォトスペーサを隔壁上に形成することが好ましい。

[0197] [有機ＥＬ表示素子の製造方法]

隔壁を形成する前に、ガラス等の透明基板にスズドープ酸化インジウム（

I T O)等の透明電極をスパッタ法等によって製膜し、必要に応じて所望のパターンに透明電極をエッチングする。次に、本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いて隔壁を形成し、ドットの親インク化処理後、インクジェット法を用いてドットに正孔輸送材料、発光材料の溶液を順次塗布、乾燥して、正孔輸送層、発光層を形成する。その後アルミニウム等の電極を蒸着法等によって形成することによって、有機E L表示素子の画素が得られる。

実施例

[0198] 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して解釈されるものではない。なお、例1～7および21～23は実施例、例11～17が比較例である。

[0199] 各測定は以下の方法で行った。

[数平均分子量 (M_n)]

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により、ポリスチレンを標準物質として測定した。

[撥インク剤 (E) 中のフッ素原子の含有率、エチレン性二重結合の量および酸価]

撥インク剤 (E) 中のフッ素原子の含有率は、1, 4-ジトリフルオロメチルベンゼンを標準物質として、¹⁹F NMR測定により算出した。

撥インク剤 (E) 中のエチレン性二重結合の量は、1, 4-ジトリフルオロメチルベンゼンを標準物質として、¹H NMR測定により算出した。

撥インク剤 (E) 中の酸価 (mg KOH/g) および1分子中のエチレン性二重結合の数は、原料である単量体の配合割合から算出した理論値である。

[0200] 合成例および実施例で用いた化合物の略語は以下の通りである。

(アルカリ可溶性樹脂 (A))

EX1010 : 上式 (A1-2b) で表されるエポキシ樹脂にエチレン性二重結合と酸性基とを導入した樹脂 (ナガセケムテックス社製、商品名 : EX-1010、質量平均分子量 (M_w) : 3,300、酸価 : 60 mg KO

H/g、固形分：70質量%）。

ZCR1642：上式（A1-2a）で表されるビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂にエチレン性二重結合と酸性基とを導入した樹脂（日本化薬社製、商品名：ZCR-1642H、質量平均分子量（Mw）：5,800、酸価：100mg KOH/g、固形分：70質量%）。

ZAR-2001H：商品名；KAYARAD ZAR-2001H、日本化薬社製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂にカルボキシル基とエチレン性二重結合を導入した樹脂、固形分70%、酸価100mg KOH/g、PGMEA：30質量%。

（黒色着色材（B））

DINA：有機顔料のPGMEA分散液（DIC社製、商品名：DINA混色BM、固形分：19.5質量%）。

[0201]（光重合開始剤（C1））

OXE02：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)（式（3）で表される化合物において、R¹：メチル基、R²：メチル基、R³：エチル基、R⁴、R⁶、R⁷：水素原子、R⁵：2-メチルベンゾイル基で示される。BASF社製、商品名：OXE02。）。

（光重合開始剤（C2））

OXE01：1,2-オクタジオン, 1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-, 2-(O-ベンゾイルオキシム)（式（4）で表される化合物において、R⁸：フェニル基、R⁹：ヘキシル基で示される。BASF社製、商品名：OXE01）。

（架橋剤（D））

UX5002：多官能ウレタンアクリレートオリゴマー（日本化薬社製、商品名：KAYARAD UX-5002D-P20）。

[0202]（撥インク剤（E¹）の合成に用いた化合物）

MEK：2-ブタノン。

C6FMA : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ (単量体 (a 1) に該当する。)。

MAA : メタクリル酸 (単量体 (a 4) に該当する。)。

PME400 : ブレンマーPME-400 (日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3$ 、式中のkは分子間の平均値を示し、kの値は約9である。) (単量体 (a 5) の化合物 (12) に該当する。)。

PME1000 : ブレンマーPME-1000 (日本油脂社製、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_k\text{CH}_3$: 式中のkは分子間の平均値を示し、kの値は約23である。) (単量体 (a 5) の化合物 (12) に該当する。)。

2-HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート (単量体 (a 3) に該当する。)。

V-65 : アゾ系重合開始剤 (和光純薬工業社製、商品名 : V-65)。

AOI : 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、商品名 : カレンズAOI) (化合物 (z 1) に該当する。)。

DBTDL : ジブチル錫ジラウレート。

BHT : 2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール。

[0203] (撥インク剤 (E²) の合成に用いた化合物)

化合物 (a 7-1) : $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (旭硝子社製)。

化合物 (a 8-1) : $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (コルコート社製)。

化合物 (a 9-1) : $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (東京化成工業社製)。

TMMS : トリメチルメトキシシラン [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)$] (東京化成工業社製)。

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル。

PGMEA : プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート。

[0204] (溶媒 (F))

PGMEA: プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート。

PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル。

(熱硬化剤 (I))

XD1000: 多官能エポキシ樹脂 (日本化薬社製、商品名: XD1000)

[0205] [合成例 1: 撥インク剤 (E¹-1) の合成]

攪拌機を備えた内容積 2 L (リットル) のオートクレーブに、MEK (700 g)、C6FMA (140 g)、MAA (15 g)、PME400 (60 g)、2-HEMA (85 g) および重合開始剤 V-65 (2 g) を仕込み、窒素ガス中で攪拌しながら、50℃で24時間重合させ、粗共重合体を合成した。得られた粗共重合体の溶液をヘキサンに加えて再沈精製した後、真空乾燥し、共重合体 1 (242 g) を得た。

該共重合体 1 は、数平均分子量 (M_n) が 35,000、質量平均分子量 (M_w) が 91,000 であった。

[0206] (エチレン性二重結合の導入)

温度計、攪拌機および加熱装置を備えた内容量 300 mL のガラス製フラスコに、共重合体 1 (40 g)、AOI (12 g)、DBTDL (0.05 g)、BHT (0.2 g) および MEK (130 g) を仕込み、攪拌しながら、40℃で24時間反応させ、撥インク剤 (E¹-1) の溶液を得た。得られた撥インク剤 (E¹-1) の MEK 溶液をヘプタンに加え再沈精製し、真空乾燥し、撥インク剤 (E¹-1) (65.6 g) を得た。数平均分子量 (M_n) は 38,000 であった。撥インク剤 (E¹-1) の赤外分光分析を行ったところ、アクリロイル基の C=C 伸縮振動に由来する吸収帯 (1,635 cm^{-1})、アクリロイル基の CH₂ 面内変角振動に由来する吸収帯 (1,409 cm^{-1})、およびアクリロイル基の CH₂ 面外変角振動に由来する吸収帯 (810 cm^{-1}) が存在すること、また AOI の NCO 伸縮振動に由来する吸収

帯 ($2, 274 \text{ cm}^{-1}$) が消失していたことから、撥インク剤 (E¹-1) 中にアクリロイル基が存在することが確認された。

得られた撥インク剤 (E¹-1) の数平均分子量 (M_n)、フッ素原子の含有率、エチレン性二重結合の量 ($\text{C}=\text{C}$ 量、 $\times 10^{-3} \text{ mol/g}$) および酸価 (mg KOH/g) を表 1 に示した。

[0207] [合成例 2：撥インク剤 (E¹-2) の合成]

共重合体 1 の合成において、原料の配合を表 1 のように変更した以外は同様の共重合反応により、共重合体 2 を得た。次に、撥インク剤 (E¹-1) の合成において、原料の配合を表 1 のように変更した以外は同様の反応により、撥インク剤 (E¹-2) を得た。得られた撥インク剤 (E¹-2) の数平均分子量 (M_n)、フッ素原子の含有率、エチレン性二重結合の量 ($\text{C}=\text{C}$ 量、 $\times 10^{-3} \text{ mol/g}$) および酸価 (mg KOH/g) を表 1 に示した。

[0208] [表 1]

撥インク剤				(E ¹ -1)	(E ¹ -2)
原料(g)	共重合体の合成	C6FMA		140	140
		MAA		15	15
		PME400		60	—
		PME1000		—	60
		2-HEMA		85	85
		V-65		2	2
		MEK		700	700
	エチレン性二重結合の導入	共重合体	共重合体1	40	—
			共重合体2	—	40
		AOI		12	12
		DBTDL		0.05	0.05
		BHT		0.2	0.2
		MEK		130	130
撥インク剤の諸物性		収量(g)		41	40
	数平均分子量(Mn)		38,000	41,700	
	フッ素原子の含有率(質量%)		20.5	17.1	
	酸価(mgKOH/g)		23	25	
	C=C量(×10 ⁻³ mol/g)		1.9	1.7	

[0209] [合成例3：撥インク剤（E²-1）の合成]

攪拌機を備えた1,000cm³の三口フラスコに、化合物（a7-1）の11.8g、化合物（a8-1）の29.4g、化合物（a9-1）の29.4g、およびTMMSの29.4gを仕込み、加水分解性シラン化合物混合物を得た。次いで、該混合物にPGMEAの564.7gを入れて、溶液（原料溶液）とした。

得られた原料溶液に、40℃で、攪拌しながら、1.0質量%塩酸水溶液を52.0g滴下した。滴下終了後、40℃で5時間攪拌して、撥インク剤（E²-1）をPGMEA溶液（撥インク剤（E²-1）濃度：10質量%。以下、「（E²-1）液」という。）として得た。なお、反応液中の各化合物の組成をガスクロマトグラフィを使用して測定し、原料としての各化合物が検出限界以下になったことを確認した。

得られた撥インク剤（E²-1）の数平均分子量（M_n）、質量平均分子量（M_w）、およびフッ素原子の含有率を、撥インク剤（E²-1）の仕込み組成（モル%）とともに表2に示す。

[0210] [合成例4：撥インク剤（E²-2）の合成]

攪拌機を備えた1,000cm³の三口フラスコに、化合物（a7-1）の16.7g、化合物（a8-1）の41.7g、および化合物（a9-1）の41.7gを仕込み、加水分解性シラン化合物混合物を得た。次いで、該混合物にPGMEの564.7gを入れて、溶液（原料溶液）とした。

得られた原料溶液に、40℃で、攪拌しながら、1.0質量%硝酸水溶液を65.7g滴下した。滴下終了後、40℃で5時間攪拌して、撥インク剤（E²-2）をPGME溶液（撥インク剤（E²-2）濃度：10質量%。以下、「（E²-2）液」という。）として得た。なお、反応液中の各化合物の組成をガスクロマトグラフィを使用して測定し、原料としての各化合物が検出限界以下になったことを確認した。

得られた撥インク剤（E²-2）の数平均分子量（M_n）、質量平均分子量（M_w）およびフッ素原子含有率を、撥インク剤（E²-2）の仕込み組成（

モル%)とともに表2に示す。

[0211] [表2]

撥インク剤	仕込み組成(モル%)				溶媒	分子量		フッ素原子の含有率(%)
	(a7-1)	(a8-1)	(a9-1)	TMMS		数平均分子量(Mn)	質量平均分子量(Mw)	
E ² -1	12	29	29	29	PGMEA	780	850	21
E ² -2	17	42	42	—	PGME	805	860	26

[0212] [例1～7、11～17および21～23：ネガ型感光性樹脂組成物の調製、隔壁の形成と評価]

表3～5に示す割合で、アルカリ可溶性樹脂(A)(溶媒としてPGMEAを40質量%含む。)、黒色着色剤(B)(溶媒としてPGMEAを80質量%含む。)、光重合開始剤(C1)、光重合開始剤(C2)、架橋剤(D)(溶媒としてPGMEAを20質量%含む。)、撥インク剤(E)(溶媒としてPGMEAを90質量%含む。)、熱硬化剤(I)および溶媒(F)としてPGMEAを配合して、ネガ型感光性樹脂組成物を得た。

ガラス基板上にスピンナーを用いてネガ型感光性樹脂組成物を塗布し、塗膜を形成した(塗膜形成工程)。次に、100℃で2分間ホットプレート上にて乾燥し、膜厚3μmの膜を形成したガラス基板(1)を得た(乾燥工程)。次に、10μm×10mmの線状の開口部、および50μm×50μmの開口部の中央に直径20μmの遮光部を持つフォトマスクを通して、超高圧水銀灯を用いて、露光量がi線(365nm)基準で50mJ/cm²の光を照射した(露光工程)。

[0213] 次いで、未露光部分を無機アルカリタイプ現像液(横浜油脂工業社製、商品名：セミクリーンDL-A4の10倍希釈水溶液)に浸漬して現像し、未露光部を水により洗い流し、乾燥させた(現像工程)。

次いで、ホットプレート上、220℃で1時間加熱することにより、パターンが形成されたガラス基板(2)を得た(ポストバーク工程)。表3～5に示す例について、パターン形成性、現像性および撥インク性を以下に示す

方法で測定し、評価した。評価結果を表 3～5 に示す。

[0214] (ライン解像度)

上記ガラス基板 (2) について、幅 $10\ \mu\text{m}$ 、長さ $10\ \text{mm}$ の線状のパターンが残ったものを○ (良好)、残らなかったものを× (不良) としてパターンの有無を評価した。

(コンタクトホール解像度)

上記ガラス基板 (2) について、隔壁上部における直径が $20\ \mu\text{m}$ の円形の空孔が、現像により底部において残渣等残らずに直径 $1\ \mu\text{m}$ 以上で貫通したものを○ (良好)、貫通しなかったものを× (不良) としてパターンの有無を評価した。

(現像液への溶解性)

上記ガラス基板 (1) について、塗工したネガ型感光性樹脂組成物を現像液に溶解し、目視で沈殿物の有無を観察した。沈殿物が観察されなかったものを○ (良好)、観察されたものを× (不良) と記載した。

[0215] (撥インク性)

撥インク性は、上記ガラス基板 (2) 上の硬化膜の PGMEA の接触角 (度) により評価した。接触角とは、固体と液体が接触する点における液体表面に対する接線と固体表面がなす角で、液体を含む方の角度で定義した。この角度が大きいほど硬化膜の撥インク性が優れることを意味する。PGMEA の接触角 35 度以上を○ (良好)、 35 度未満を× (不良) と表記した。

[0216]

[表3]

例		1	2	3	4	5	6	7
ネガ型感光性樹脂組成物	アルカリ可溶性樹脂(A)	EX1010	—	—	—	—	—	30.1
		ZCR1642	30.5	30.1	29.7	30.6	30.1	—
	黒色着色剤(B)	D1NA	54.9	54.3	53.4	55.1	54.3	54.3
	光重合開始剤(C1)	OXE02	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	光重合開始剤(C2)	OXE01	3.7	4.8	4.8	3.3	4.8	4.8
	架橋剤(D)	UX5002	6.9	6.8	—	—	—	—
	攪イソク剤(E)	種類	(E ¹ -1)	(E ¹ -1)	(E ¹ -1)	(E ¹ -1)	(E ¹ -2)	(E ¹ -1)
		使用量	0.35	0.35	0.34	0.34	0.34	0.34
	熱硬化剤(I)	XD1000	3.3	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2
	溶媒(F)	PGMEA	85	85	85	85	85	85
	全固形分量に対する光重合開始剤(C1)と光重合開始剤(C2)との合計含有量の割合(質量%)		4.1	5.2	5.2	6.7	5.2	5.2
	光重合開始剤(C1)/光重合開始剤(C1)+光重合開始剤(C2)) (質量%)		9.8	7.7	7.7	6.0	10.8	7.7
評価結果	ライン解像度		○	○	○	○	○	○
	コンタクトホール解像度		○	○	○	○	○	○
	ネガ型感光性樹脂組成物の現像液への溶解性		○	○	○	○	○	○
	攪イソク性		○	○	○	○	○	○

[0217] [表4]

例		11	12	13	14	15	16	17
ネガ型感光性樹脂組成物	アルカリ可溶性樹脂 (A)	EX1010	—	—	—	—	—	—
		ZCR1642	31.5	30.3	31.0	29.6	29.6	29.2
	黒色着色剤 (B)	DINA	56.8	53.8	55.7	53.2	53.2	52.6
	光重合開始剤 (C1)	OXE02	0.8	—	0.2	0.8	5.1	0.3
	光重合開始剤 (C2)	OXE01	—	6.0	2.5	6.3	2.0	7.8
	架橋剤 (D)	UX5002	7.1	6.8	7.0	6.7	6.7	6.6
	撥インク剤 (E)	種類	(E ¹ -1)	(E ¹ -1)	(E ¹ -1)	(E ¹ -1)	(E ¹ -1)	(E ¹ -1)
		使用量	0.36	0.34	0.35	0.34	0.34	0.33
	熱硬化剤 (I)	XD1000	3.4	3.2	3.3	3.2	3.2	3.1
	溶媒 (F)	PGMEA	85	85	85	85	85	85
	全固形分量に対する光重合開始剤 (C1) と光重合開始剤 (C2) との合計含有量の割合 (質量%)		0.8	6.0	2.7	3.7	7.1	8.1
	光重合開始剤 (C1) / (光重合開始剤 (C1) + 光重合開始剤 (C2)) (質量%)		100	0.0	7.7	66.7	11.1	72.2
	光重合開始剤 (C1) / (光重合開始剤 (C1) + 光重合開始剤 (C2)) (質量%)		100	0.0	7.7	66.7	11.1	72.2
評価結果		ライン解像度	×	×	×	×	×	×
		コンタクトホール解像度	○	○	○	×	×	×
		ネガ型感光性樹脂組成物の現像液への溶解性	○	×	○	×	○	×
		撥インク性	×	○	×	○	○	○

[0218] [表5]

例				21	22	23
ネガ型感光性樹脂組成物	固形分中の質量%	アルカリ可溶性樹脂(A)	ZAR2001H	30.5	30.5	30.5
		黒色着色剤(B)	DINA	54.9	54.9	54.9
		光重合開始剤(C1)	OXE02	0.4	0.4	0.4
		光重合開始剤(C2)	OXE01	3.7	3.7	3.7
		架橋剤 (D)	UX5002	6.9	6.9	6.9
		撥インク剤(E)	種類	(E ² -1)	(E ² -2)	(E ² -2)
			使用量	0.35	0.35	0.35
		熱硬化剤 (I)	XD1000	3.3	3.3	3.3
	組成物中の質量%	溶媒(F)	PGMEA	-	-	85
			PGME	85	85	-
全固形分量に対する光重合開始剤(C1)と光重合開始剤(C2)との合計含有量の割合(質量%)				4.1	4.1	4.1
光重合開始剤(C1)/(光重合開始剤(C1)+光重合開始剤(C2)) (質量%)				9.8	9.8	9.8
評価結果	ライン解像度			○	○	○
	コンタクトホール解像度			○	○	○
	ネガ型感光性樹脂組成物の現像液への溶解性			○	○	○
	撥インク性			○	○	○

[0219] 表3および表5より、本発明のネガ型感光性樹脂組成物の現像液への溶解性は良好であり、該ネガ型感光性樹脂組成物から微細な線幅のパターンが形成でき、特に微小なコンタクトホールの形成も可能であった。また、該ネガ型感光性樹脂組成物から形成された硬化膜の撥インク性も良好であった。

一方、表4において、全固形分中の光重合開始剤(C1)の含有量と光重合開始剤(C2)の含有量との合計割合が3.5質量%以下であるネガ型感光性樹脂組成物を用いた例11および13では、ライン解像度および撥インク性が不充分であった。ブラックマトリックス内部の光硬化性が不充分で、現像時にパターン下部が溶解したため、ライン解像度が不良であった。また

、光重合開始剤の使用量が不十分であったために構造体表面の撥インク剤が十分に光反応せず、現像時に溶出し、撥インク性が不十分となった。

表4において、全固形分中の光重合開始剤（C1）の含有量と光重合開始剤（C2）の含有量との合計割合が7質量%以上であるネガ型感光性樹脂組成物を用いた例15、16および17では、コンタクトホール解像度が不十分であった。これは、光重合開始剤の使用量が過剰なため未露光部の光硬化が生じたためである。

[0220] 光重合開始剤（C1）の含有量と光重合開始剤（C2）の含有量との合計に対する光重合開始剤（C1）の含有量の割合が5質量%以下のネガ型感光性樹脂組成物を用いた例12では、ライン解像度が不十分であった。また、ネガ型感光性樹脂組成物の現像液への溶解性が不十分であった。これは、光重合開始剤（C2）を多量に含むことにより、顔料分散剤に吸着しアルカリ水溶液中での顔料の分散性を悪化させたためと推定している。

光重合開始剤（C1）の含有量と光重合開始剤（C2）の含有量との合計に対する光重合開始剤（C1）の含有量の割合が15質量%以上のネガ型感光性樹脂組成物を用いた例14では、コンタクトホールの解像度が不十分であった。これは、開始剤全量に対する光重合開始剤（C1）量が過剰なために遮光部での光硬化が生じたためである。

産業上の利用可能性

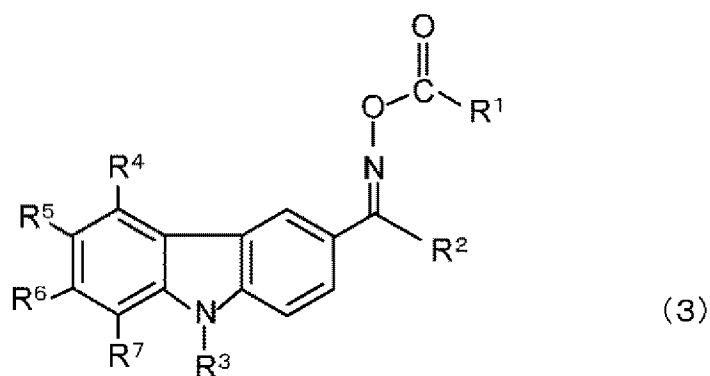
[0221] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物によれば、微細なラインパターンと微小なコンタクトホールを有する隔壁およびブラックマトリックスを製造することができる。このようなブラックマトリックスは、カラーフィルタ、特に、低消費電力で高輝度画像が得られるBOA型のカラーフィルタに好適に用いられる。

なお、2011年6月21日に出願された日本特許出願2011-137086号の明細書、特許請求の範囲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。

請求の範囲

[請求項1] 1 分子中に酸性基とエチレン性二重結合とを有するアルカリ可溶性樹脂（A）、
 黒色着色剤（B）、
 下式（3）で表される化合物からなる光重合開始剤（C1）、
 および下式（4）で表される化合物からなる光重合開始剤（C2）
 、
 を含むネガ型感光性樹脂組成物であって、
 全固形分量に対する光重合開始剤（C1）と光重合開始剤（C2）
 との合計含有量の割合が3．5～7．0質量％であり、かつ、該合計
 含有量に対する光重合開始剤（C1）の割合が5～15質量％である
 ことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

[化1]



式（3）中、 R^1 は、水素原子、炭素原子数1～12のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、炭素原子数2～5のアルケニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数6～20のフェノキシ基を示し、

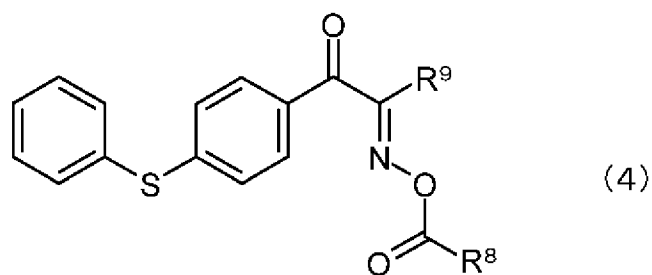
R^2 は、水素原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数3～8のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に

置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のフェニル基、炭素原子数 2～20 のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のベンゾイル基、炭素原子数 2～12 のアルコキシカルボニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のフェノキシカルボニル基を示し、

R^3 は、炭素原子数 1～12 のアルキル基を示し、

R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1～12 のアルキル基、シクロアルカン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 3～8 のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 6～20 のフェニル基、炭素原子数 2～20 のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のベンゾイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のベンジルカルボニル基、炭素原子数 2～12 のアルコキシカルボニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7～20 のフェノキシカルボニル基、炭素原子数 1～20 のアミド基またはニトロ基を示す。

[化2]



式 (4) 中、 R^8 は、水素原子、炭素原子数 1～12 のアルキル基、炭素原子数 3～8 のシクロアルキル基、炭素原子数 2～5 のアルケニル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよ

い炭素原子数 6 ～ 20 のフェニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のフェノキシ基を示し、

R^gは、水素原子、炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、炭素原子数 3 ～ 8 のシクロアルキル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 6 ～ 20 のフェニル基、炭素原子数 2 ～ 20 のアルカノイル基、ベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のベンゾイル基、炭素原子数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニル基またはベンゼン環中の水素原子がアルキル基に置換されていてもよい炭素原子数 7 ～ 20 のフェノキシカルボニル基を示す。

[請求項2] 架橋剤 (D) をさらに含み、該架橋剤 (D) が 1 分子中に 2 つ以上のエチレン性二重結合を有し、酸性基を有しない化合物である、請求項 1 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

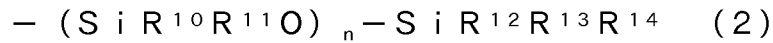
[請求項3] 熱硬化剤 (I) をさらに含み、該熱硬化剤 (I) が 1 分子中に 2 つ以上のエポキシ基を有する化合物である、請求項 1 または 2 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項4] 撥インク剤 (E) をさらに含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項5] 前記撥インク剤 (E) が、1 分子中に下式 (1) で表される基または下式 (2) で表される基を有する側鎖と、エチレン性二重結合を有する側鎖とを有する化合物である請求項 4 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。



式 (1) 中、X は水素原子、フッ素原子、またはトリフルオロメチル基を示し、R^f はエーテル性酸素原子を有していてもよい水素原子の少なくとも 1 つがフッ素原子に置換された炭素原子数 20 以下のアルキル基、またはフッ素原子を示す。



式(2)中、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} はそれぞれ独立して、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、またはアリール基を示し、 R^{14} は水素原子、またはエーテル性酸素原子もしくは窒素原子を含んでいてもよい炭素原子数1～10のアルキル基を示し、 n は1～200の整数を示す。

[請求項6] 前記撥インク剤(E)が、側鎖に基(1)を有し、主鎖がオルガノポリシロキサン鎖の化合物である、請求項4に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

[請求項7] 基板上に区画を設けるために形成される隔壁であって、請求項1～6のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物の硬化膜からなる隔壁。

[請求項8] 請求項7に記載の隔壁からなるブラックマトリックス。

[請求項9] 前記隔壁と同時に形成される該隔壁の膜厚方向に貫通する貫通孔を有し、該貫通孔における水平方向の最大孔径が20 μm 以下であり、最小孔径が1 μm 以上である請求項8に記載のブラックマトリックス。

[請求項10] 基板上に形成される、複数の画素と、隣接する画素間に位置する隔壁とを有するカラーフィルタであって、前記隔壁が請求項8または9に記載のブラックマトリックスからなるカラーフィルタ。

[請求項11] TFTアレイ基板上に請求項10に記載のカラーフィルタを有する液晶表示素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065774

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/031(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027
(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/075(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)

G03F7/031, G02B5/20, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/038, G03F7/075

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-244414 A (Fujifilm Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), entire text & US 2009/0246651 A1	1-11
A	WO 2009/131189 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 29 October 2009 (29.10.2009), entire text & CN 102015633 A & KR 10-2011-0005233 A & TW 201000448 A	1-11
A	JP 2010-224282 A (Fujifilm Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), entire text (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 July, 2012 (18.07.12)

Date of mailing of the international search report
31 July, 2012 (31.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065774

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/069703 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), entire text & US 2008/0254388 A1 & US 2010/0273967 A1 & EP 1961775 A1 & CN 101331157 A & KR 10-2008-0078645 A	1-11
A	JP 2006-195410 A (Kibi Jitsugyo Kofun Yugen Koshi), 27 July 2006 (27.07.2006), entire text & TWB 300515	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/031 (2006.01)i, G02B5/20 (2006.01)i, G03F7/004 (2006.01)i, G03F7/027 (2006.01)i,
G03F7/038 (2006.01)i, G03F7/075 (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. G03F7/031, G02B5/20, G03F7/004, G03F7/027, G03F7/038, G03F7/075

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-244414 A (富士フイルム株式会社) 2009. 10. 22, 全文 & US 2009/0246651 A1	1-11
A	WO 2009/131189 A1 (三菱化学株式会社) 2009. 10. 29, 全文 & CN 102015633 A & KR 10-2011-0005233 A & TW 201000448 A	1-11
A	JP 2010-224282 A (富士フイルム株式会社) 2010. 10. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-11

☒ 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

1 8 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

3 1 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉本 勝利

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

4 4 6 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/069703 A1 (旭硝子株式会社) 2007.06.21, 全文 & US 2008/0254388 A1 & US 2010/0273967 A1 & EP 1961775 A1 & CN 101331157 A & KR 10-2008-0078645 A	1-11
A	JP 2006-195410 A (奇美実業股▲分▼有限公司) 2006.07.27, 全文 & TWB 300515	1-11