

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年1月25日 (25.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/010919 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 8/14 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01) G03F 7/032 (2006.01)
C08F 299/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/314228
- (22) 国際出願日: 2006年7月19日 (19.07.2006)
- (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2005-209867 2005年7月20日 (20.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ADEKA (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35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): 都築 政秀 (TSUZUKI, Masahide) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 ADEKA 内 Tokyo (JP). 知場 亮太 (CHIBA, Ryota) [JP/JP]; 〒1168554 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 株式会社 ADEKA 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING COPOLYMER, ALKALI-DEVELOPABLE RESIN COMPOSITION, AND ALKALI-DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 含フッ素共重合体、アルカリ現像性樹脂組成物及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物

(57) Abstract: Disclosed is an alkali-developable resin composition containing a fluorine-containing copolymer (E) which is obtained by modifying a part or all of hydroxyl groups in a block copolymer (C) with a polybasic acid anhydride (D). The block copolymer (C) is composed of a segment A which is a fluorine-containing segment obtained from one or more fluorine monomers (A) and a segment B which is a fluorine-free segment obtained from one or more fluorine-free monomers (B), and the hydroxyl groups are contained in the segment A and/or the segment B. Also disclosed is an alkali-developable photosensitive resin composition containing such an alkali-developable resin composition containing a fluorine-containing copolymer. This alkali-developable photosensitive resin composition is excellent in ink repellency, alkali developability, sensitivity, resolution, transparency, adhesion and alkali resistance, and enables to form a fine pattern precisely.

(57) 要約: AセグメントとBセグメントとからなるブロック共重合体(C)であって、Aセグメントが1種類以上のフッ素系モノマー(A)から得られる含フッ素セグメントであり、Bセグメントが1種類以上の非フッ素系モノマー(B)から得られる非フッ素セグメントであり、Aセグメント及び/又はBセグメントが水酸基を有する該ブロック共重合体(C)の水酸基の一部又は全部を多塩基酸無水物(D)で変性させて得られる、含フッ素共重合体(E)を含有する、アルカリ現像性樹脂組成物及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物。本発明の含フッ素共重合体(E)を含有するアルカリ現像性樹脂組成物を用いたアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、撥インク性、アルカリ現像性、感度、解像度、透明性、密着性、耐アルカリ性に優れ、微細パターンを精度良く形成できる。

WO 2007/010919 A1

明 細 書

含フッ素共重合体、アルカリ現像性樹脂組成物及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素共重合体、該含フッ素共重合体及びエチレン性不飽和結合を有する特定の化合物を含有するアルカリ現像性樹脂組成物、及び該アルカリ現像性樹脂組成物に光重合開始剤を含有させてなるアルカリ現像性感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、エチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するアルカリ現像性樹脂組成物及び光重合開始剤を含有するものである。このアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、紫外線もしくは電子線を照射することによって重合硬化させることができるので、光硬化性インキ、感光性印刷版、プリント配線版、各種フォトレジスト、カラー液晶表示装置、イメージセンサー等に用いられるカラーフィルタ等に用いられている。最近、電子機器の軽薄短小化や高機能化の進展に伴い、微細パターンを精度良く形成することができるアルカリ現像性感光性樹脂組成物が望まれている。

[0003] 上記アルカリ現像性感光性組成物はカラー液晶ディスプレイ等のカラー表示装置に使用されるカラーフィルタ基板に用いられているが、近年、該カラーフィルタ基板の簡便な作製方法として、インクジェット方式が提案されている。

[0004] インクジェット方式を用いたカラーフィルタ基板の製造方法として、特許文献1には、含フッ素化合物を含有するブラックマトリクスを用いたカラーフィルタが開示されており、特許文献2には、含フッ素共重合体及び含フッ素有機化合物を含有するカラーフィルタ用樹脂組成物が開示されている。

[0005] 特許文献1:特許3470352号明細書

特許文献2:特許3644243号明細書

[0006] しかし、上記含フッ素化合物、含フッ素共重合体及び含フッ素有機化合物を含有

するアルカリ現像性樹脂組成物を用いたアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、インクジェット法を用いて画素パターンを形成したときに、撥インク性が悪く着色剤が着色目的領外に拡散したり、表示ムラが発生する等塗工性が悪いという問題があった。また、アルカリ現像性が悪い問題があった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 解決しようとする問題点は、上述したように、撥インク性とアルカリ現像性に優れ、感度、解像度、透明性、密着性、耐アルカリ性等の特性を保持したままで適切なパターン形状や微細パターンを効率よく得ることのできるアルカリ現像性樹脂組成物及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物がこれまでなかったということである。

[0008] 従って、本発明の目的は、上記課題を解決したアルカリ現像性樹脂組成物、及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、AセグメントとBセグメントとからなるブロック共重合体(C)であって、Aセグメントが1種類以上のフッ素系モノマー(A)から得られる含フッ素セグメントであり、Bセグメントが1種類以上の非フッ素系モノマー(B)から得られる非フッ素セグメントであり、Aセグメント及び／又はBセグメントが水酸基を有する該ブロック共重合体(C)の水酸基の一部又は全部を多塩基酸無水物(D)で変性させて得られる、含フッ素共重合体(E)を提供することにより、上記目的を達成したものである。

[0010] また、本発明は、多官能エポキシ樹脂(F)に不飽和一塩基酸(G)を付加させた構造を有するエポキシ付加物と、多塩基酸無水物(D')とをエステル化反応させて得られた反応生成物(H)、及び上記含フッ素共重合体(E)を含有するアルカリ現像性樹脂組成物を提供することにより、上記目的を達成したものである。

[0011] 更に、本発明は、上記アルカリ現像性樹脂組成物に光重合開始剤(J)を含有させてなるアルカリ現像性感光性樹脂組成物を提供することにより、上記目的を達成したものである。

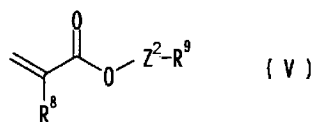
図面の簡単な説明

$(CF_2)_{10}(CH_2)_2$ 、 $H(CF_2)_8CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CH_2)_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_8(CH_2)_2$ 、 $F(CF_2)_6(CF_2)_2$ 、 $F(CF_2)_8(CF_2)_2$ 、 $F(CF_2)_{10}(CF_2)_2$ 、 $H(CF_2)_8CF_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_6(CF_2)_2$ 、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2$ 、 $F(CF_2)_8$ 、 $F(CF_2)_6CH(OH)CH_2$ 、 $F(CF_2)_8CH_2CH(OH)CH_2$ 、 $(CF_3)_2CF(CF_2)_2CH_2CH(OH)CH_2$ 等が挙げられ、これらの中でも、 $F(CF_2)_8(CH_2)_2$ 、 $F(CF_2)_8$ が好ましい。上記一般式(II)中、Rで表される炭素原子数1～30の水酸基を有してもよいアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル、ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、n-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、イソデシル、ウンデシル、ラウリル、ドデシル、ヘキサデシル、ステアリル、ベヘニル、グリシジル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル、2-ヒドロキシプロピル、等が挙げられる。また、R'で表される炭素原子数1～4のアルキレン基としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、メチルエチレン等が挙げられる。

[0019] 上記フッ素系モノマー(A)としては、上記一般式(I)又は一般式(II)で表されるフッ素系モノマーの他に、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィンビニルエーテル系共重合体、3フッ化エチレン-フッ化ビニリデン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、パーフルオロエチレンプロピレン、パーフルオロアルコキシ等が挙げられる。

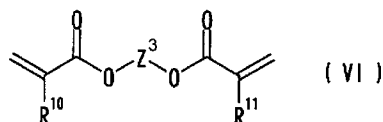
[0020] 上記非フッ素系モノマー(B)としては、(メタ)アクリル酸系モノマーが好ましく、下記一般式(V)又は(VI)で表される(メタ)アクリル酸系モノマーがより好ましい。

[化3]



(式中、 R^8 は水素原子又はメチル基を表し、 R^9 は、水酸基を有してもよい炭素原子数1～30のアルキル基、炭素原子数1～30の水酸基を有してもよいシクロアルキル基又は炭素原子数1～30の水酸基を有してもよいアリール基を表し、 Z^2 は、上記一般式(II)における Z^1 と同じである。)

[0021] [化4]



(式中、 R^{10} 及び R^{11} は上記一般式(V)における R^8 と同じであり、 Z^3 は炭素原子数2～8のアルキレン基を表す。)

[0022] 上記一般式(V)中、 R^9 で表される炭素原子数1～30の水酸基を有してもよいアルキル基としては、上記一般式(II)におけるRで例示した置換基が挙げられ、 R^9 で表される炭素原子数1～30の水酸基を有してもよいシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル、シクロノニル、シクロデシル、1-ヒドロキシシクロヘキシル、2-ヒドロキシシクロヘキシル、3-ヒドロキシシクロヘキシル、4-ヒドロキシシクロヘキシル等が挙げられ、 R^9 で表される炭素原子数1～30の水酸基を有してもよいアリール基としては、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、4-ステアシルフェニル、2, 3-ジメチルフェニル、2, 4-ジメチルフェニル、2, 5-ジメチルフェニル、2, 6-ジメチルフェニル、3, 4-ジメチルフェニル、3, 5-ジメチルフェニル、2, 4-ジ第三ブチルフェニル、2, 5-ジ第三ブチルフェニル、2, 6-ジ第三ブチルフェニル、2, 4-ジ第三ペンチルフェニル、2, 5-ジ第三アミルフェニル、2, 5-ジ第三オクチルフェニル、2, 4-ジクミルフェニル、シクロヘキシルフェニル、ビフェニル、2, 4, 5-トリメチルフェニル、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、2-ヒドロキシフェニル、3-ヒドロキシフェニル、4-ヒドロキシフェニル等が挙げられる。

[0023] 上記一般式(VI)中、 Z^3 で表される炭素原子数2～8のアルキレン基としては、エチレン、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、メチルエチレン、ペンチレン、ヘキレン、ヘプタレン、オクチレン等が挙げられる。

[0024] 上記非フッ素系モノマー(B)としては、上記一般式(V)又は(VI)で表される(メタ)アクリル酸系モノマーの他に、フマル酸ジイソプロピル、フマル酸ジシクロヘキシル、フマル酸ジ ϵ -ブチル、フマル酸ジイソブチル、フマル酸ジベンジル等のフマル酸エステル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アリルアルコール等の水酸基含有ビニル単量体、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、安息香酸ビニル、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸等のカルボン酸基含有ビニル単量体、(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-(メタ)アクリロイルモルホリン等のアミド基含有ビニル単量体、(メタ)アクリル酸トリエチレングリコールエステル等の(メタ)アクリル酸のポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ジプロピレングリコールエステル等のポリプロピレングリコールのエステル、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のカルボン酸ビニルエステル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノプロピルエステル等の第三級アミノ基を有するアルコールの(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノエステル、2-ヒドロキシ-3-メタクリルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノエチルの塩酸塩、(メタ)アクリル酸N, N-ジメチルアミノプロピルエステルの塩酸塩等の(メタ)アクリル酸から誘導される第四級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0025] 本発明に係るブロック共重合体(C)は、Aセグメント及び／又はBセグメントに水酸基を有する。水酸基をAセグメントに導入するにはフッ素系モノマー(A)に水酸基を有するモノマーを1種類以上使用すればよく、水酸基をBセグメントに導入するには、非フッ素系モノマー(B)に水酸基を有するモノマーを1種類以上使用すればよい。水酸基はフッ素を有するAセグメントに存在すると、含フッ素共重合体(E)の撥インク性等のフッ素の効果を阻害する場合があるので、Bセグメントのみに導入したものが好ましい。Bセグメントに水酸基を導入する最も容易な方法は、非フッ素系モノマー(B)にエステル成分に水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルを使用する方法である。例えば、ジエチレングリコールと(メタ)アクリル酸のエステル、(メタ)アクリル酸グリシジ

ルエステルアルコール付加物から導入することができる。

[0026] 上記ブロック共重合体(C)は、例えばアニオン重合法及びポリメリックパーオキシドを重合開始剤とする重合法により製造することができる。

[0027] アニオン重合法においては、十分に乾燥させた容器に分子量分布調整剤、及び必要に応じてジフェニルエチレンを仕込み、窒素雰囲気下で溶剤及びアニオン重合開始剤を導入し、 $-120\sim 50^{\circ}\text{C}$ に昇温する。続いてフッ素系モノマー(A)の一種又は複数種を1秒～10分かけて滴下し、5分～10時間保持する。続いて、非フッ素系モノマー(B)の一種又は複数種を1秒～10分かけて滴下し、5分～24時間保持する。反応終了後、メタノール等の活性プロトンを含む化合物を添加し、アニオン種を失活させる。

[0028] 上記溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、ブチルベンゼン、キシレン、シクロペンタン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジペンチルエーテル、ジヘキシルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の活性プロトンを有さない溶剤が挙げられる。これらの溶剤は、単独または混合して使用することができる。

[0029] 上記アニオン重合開始剤としては、例えばエチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*s*-ブチルリチウム、*t*-ブチルリチウム等のアルキル金属、メチルマグネシウムクロライド、エチルマグネシウムクロライド、プロピルマグネシウムクロライド、ブチルマグネシウムクロライド、フェニルマグネシウムクロライド、4-メチルフェニルマグネシウムクロライド、メチルマグネシウムブロマイド、エチルマグネシウムブロマイド、プロピルマグネシウムブロマイド、ブチルマグネシウムブロマイド、フェニルマグネシウムブロマイド、4-メチルフェニルマグネシウムブロマイド等のグリニャール試薬、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムプロポキシド、リチウムブトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムプロポキシド、ナトリウムブトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、カリウムプロポキシド、カリウムブトキシド等の金属アルコラートが挙げられる。

[0030] また、アニオン重合開始剤としては、上記で例示したアニオン重合開始剤にジフェ

ニルエチレンを予め反応させてその反応物を用いることもできる。この場合、ジフェニルエチレンの使用量はアニオン重合開始剤1モルに対して0.5～3モル、好ましくは1～2モル用いるのが好ましい。

[0031] 上記分子量分布調整剤として、例えばリチウムクロライド、リチウムブロマイド、リチウムエトキシド、リチウム(2-メトキシエトキシド)、リチウム(2-エトキシエトキシド)、リチウム(2-プロポキシエトキシド)、リチウム(2-ブトキシエトキシド)、リチウム(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシド)、ナトリウムクロライド、ナトリウムブロマイド、ナトリウムエトキシド、ナトリウム(2-メトキシエトキシド)、ナトリウム(2-エトキシエトキシド)、ナトリウム(2-プロポキシエトキシド)、ナトリウム(2-ブトキシエトキシド)、ナトリウム(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシド)、カリウムクロライド、カリウムブロマイド、カリウムエトキシド、カリウム(2-メトキシエトキシド)、カリウム(2-エトキシエトキシド)、カリウム(2-プロポキシエトキシド)、カリウム(2-ブトキシエトキシド)、カリウム(2-(2-メトキシエトキシ)エトキシド)が挙げられる。これらの分子量分布調整剤は、単独若しくは複数種を混合して使用することができる。またその使用量としては、上記アニオン重合開始剤1モルに対して0.5～50モル、好ましくは1～20モルである。

[0032] ポリメリックパーオキシドを重合開始剤とする重合法においては、ポリメリックパーオキシドを用いて、通常の塊状重合法、懸濁重合法、溶液重合法、エマルジョン重合法によって製造することができる。溶液重合法の場合、例えば第一工程で非フッ素系モノマー(B)を、第二工程でフッ素系モノマー(A)を形成する方法を用いることができる。すなわち、ポリメリックパーオキシドを重合開始剤として用い、非フッ素系モノマー(B)を溶剤中で重合することにより、連鎖中にパーオキシド結合が導入されたパーオキシド結合含有の非フッ素系重合体を得られる。次に、第二工程において、第一工程で得られた溶液中にフッ素系モノマー(A)を加えて重合を行うと、パーオキシド結合含有の非フッ素系重合体中のパーオキシド結合が開裂し、ブロック共重合体(C)を得られる。なお、上記のような二段階重合において、第二工程のフッ素系モノマー(A)を第一工程に、そして第一工程の非フッ素系モノマー(B)を第二工程に用いても良い。第一工程で用いるポリメリックパーオキシドの量は、モノマー100質量部に対して通常0.5～20質量部であり、重合温度は、60～130℃、重合時間は2～10

時間である。また、第二工程での重合温度は通常、60～140℃、重合時間は3～15時間である。

[0033] 上記ポリメリックパーオキシドとは1分子中に2個以上のパーオキシ結合を持つ化合物である。ポリメリックパーオキシドとしては、特公平5-59942号公報に記載の各種ポリメリックパーオキシドの一種又は二種以上を使用することができる。

[0034] 上記溶剤は、得られるブロック共重合体(C)を溶解または分散できる溶剤であれば特に制限はないが、例えば水、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、2-プロピルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、シクロペンタノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、2-ブタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、2-メチル-3-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、4-メチル-2-ペンタノン、2, 4-ジメチル-3-ペンタノン、4, 4-ジメチル-2-ペンタノン、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、2-メチル-3-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、5-メチル-3-ヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、トリメチル酢酸メチル、酢酸イソブチル、酢酸s-ブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソアミル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸t-ブチル、プロピオン酸イソブチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、2-メチル-酪酸メチル、カプロン酸メチル、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン、フェノール、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、1, 1, 2, -トリフルオロ-1, 2, 2-トリクロロエタン、テトラクロルジフルオロエタン、メチルクロロホルム、ヘキサフルオロイソプロパノール、(メタ)パラキシレンヘキサフロライド、パーフルオロヘキサン、パーフルオロヘプタンが挙げられる。これらの溶剤は、単独ないし混合して使用することができる。

。

[0035] 上記多塩基酸無水物(D)としては、コハク酸無水物、マレイン酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、2, 2'-3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、3, 3'-4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビスアンヒドロトリメリテート、グリセロールトリスアンヒドロトリメリテート、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ナジック酸無水物、メチルナジック酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水メチルハイミック酸等が挙げられる。これらの中でも、コハク酸無水物、トリメリット酸無水物、テトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。

[0036] 上記含フッ素共重合体(E)の製造方法としては、公知の方法を用いることができ、特に制限はないが、例えば上記ブロック共重合体(C)を溶媒に溶解し、多塩基酸無水物(D)を上記ブロック共重合体(C)中の水酸基1モルに対して0.1~1モル、好ましくは0.8~1モルの割合で反応させることにより得ることができる。重合温度は、80~140℃、重合時間は2~10時間である。

[0037] 上記溶媒としては特に制限はないが、例えば、エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセルソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、イソ-又はn-プロパノール、イソ-又はn-ブタノール、アミルアルコール等のアルコール系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等のBTX系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒；クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒等を用いることができ、セルソルブ系溶媒が好まし

い。

[0038] 上記含フッ素共重合体(E)において、上記フッ素系モノマー(A)及び非フッ素系モノマー(B)の比は、質量比で10/90～80/20、好ましくは15/85～60/40である。上記フッ素系モノマー(A)が10質量%未満だと、撥インク性が低下する恐れがあり、60質量%より多い場合には、得られる含フッ素共重合体(E)の溶剤への溶解性が低下する恐れがある。

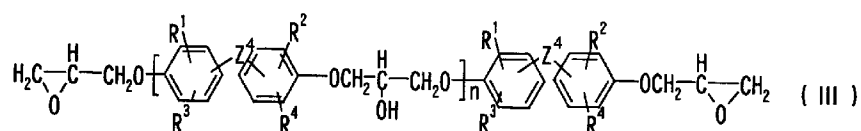
[0039] 上記含フッ素共重合体(E)において、質量平均分子量は、10000～100000、好ましくは20000～50000である。10000未満では、含フッ素共重合体(E)の製造効率が低下する恐れがあり、100000より大きいと、含フッ素共重合体(E)の溶剤への溶解性が悪く、製造することが難しい。ここで、質量平均分子量は、ポリスチレン換算の値である。

[0040] 上記含フッ素共重合体(E)において、酸価は20mgKOH/g以上、好ましくは30mgKOH/g以上である。20mgKOH/gより小さいと、これを含有したアルカリ現像性感光性樹脂組成物の現像性が悪化する恐れがある。

[0041] 本発明のアルカリ現像性樹脂組成物は、上記含フッ素共重合体(E)の他に、多官能エポキシ樹脂(F)に、不飽和一塩基酸(G)を付加させた構造を有するエポキシ付加物と、多塩基酸無水物(D')とをエステル化反応させた反応生成物(H)を含有する。

[0042] 上記多官能エポキシ樹脂(F)として好ましいものの1つは、下記一般式(III)で表されるアルキリデンスフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である。

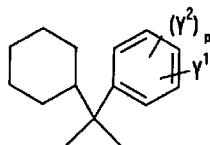
[0043] [化5]



(式中、Z⁴は直接結合、メチレン基、炭素原子数1～4のアルキリデン基、脂環式炭化水素基、O、S、SO₂、SS、SO、CO、OCO又は下記[化6]又は[化7]で表される置換基を表し、該アルキリデン基はハロゲン原子で置換されていてもよく、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～8

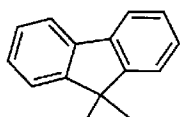
のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルケニル基又はハロゲン原子を表し、アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、nは0～10の整数を表す。)

[0044] [化6]



(式中、Y¹は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基又はアルコキシ基により置換されることもできるフェニル基又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、Y²は炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基又はハロゲン原子を示し、アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、pは0～4の数を示す。)

[0045] [化7]



[0046] 上記一般式(III)中、Z⁴で表される炭素原子数1～4のアルキリデン基としては、メチレン、エチレン、プロピリデン、イソプロピリデン、ブチリデン、イソブチリデン等が挙げられ、Z⁴で表される脂環式炭化水素基としては、シクロプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、4-クロロシクロヘキシリデン等が挙げられる。

R¹、R²、R³又はR⁴で表される炭素原子数1～5のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、ペンチル、イソアミル、第三アミル等が挙げられ、R¹、R²、R³又はR⁴で表される炭素原子数1～8のアルコキシ基としては、メチルオキシ、エチルオキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ブチルオキシ、第二ブチルオキシ、第三ブチルオキシ、イソブチルオキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、第三アミルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、第三ヘプチルオキシ、n-オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、第三オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ等が

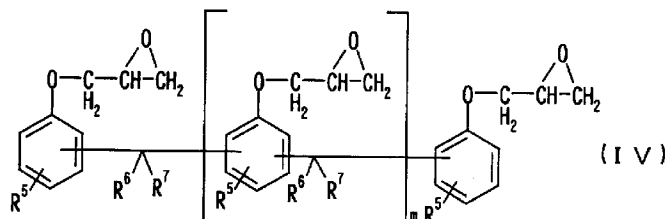
挙げられ、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 で表される炭素原子数2～5のアルケニル基としては、ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、2-プロペニル、1-メチル-3-プロペニル、3-ブテニル、1-メチル-3-ブテニル、イソブテニル、3-ペンテニル等が挙げられる。 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。また、上記アルキリデン基を置換してもよいハロゲン原子、上記アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基を置換してもよいハロゲン原子は、 R^1 、 R^2 、 R^3 又は R^4 で表されるハロゲン原子として例示したものが挙げられる。

[0047] 上記〔化6〕の Y^1 で表されるフェニル基を置換することもできる炭素原子数1～10のアルキル基及び Y^2 で表される炭素原子数1～10のアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、シクロプロピル、ブチル、第二ブチル、第三ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、シクロペンチル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、シクロヘキシル、ビスシクロヘキシル、1-メチルシクロヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、第三ヘプチル、*n*-オクチル、イソオクチル、第三オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル等が挙げられ、 Y^1 で表されるフェニル基を置換することもできる炭素原子数1～10のアルコキシ基及び Y^2 で表される炭素原子数1～10のアルコキシ基としては、メチルオキシ、エチルオキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ブチルオキシ、第二ブチルオキシ、第三ブチルオキシ、イソブチルオキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、第三アミルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、第三ヘプチルオキシ、*n*-オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、第三オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ等が挙げられ、 Y^1 で表される炭素原子数3～10のシクロアルキル基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、2-メチルシクロペンチル、シクロヘキシル、4-クロロシクロヘキシル等が挙げられ、 Y^2 で表される炭素原子数2～10のアルケニル基としては、ビニル、1-メチルエテニル、2-メチルエテニル、2-プロペニル、1-メチル-3-プロペニル、3-ブテニル、1-メチル-3-ブテニル、イソブテニル、3-ペンテニル、4-ヘキセニル、ヘプテニル、オクテニル、デセニル等が挙げられ、 Y^2 で表されるハロゲン原子、上記アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基を置換してもよいハロゲン原

子は、上記例示したものが挙げられる。

[0048] 上記多官能エポキシ樹脂(F)として好ましいものの1つは、下記一般式(IV)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂である。

[0049] [化8]



(式中、 R^5 は、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルケニル基、ハロゲン原子又は(4-グリシジルオキシフェニル)-2, 2-ジメチルメチリデン基を表し、アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に、水素原子又はグリシジルオキシフェニル基を表し、 m は0～10の整数を表す。)

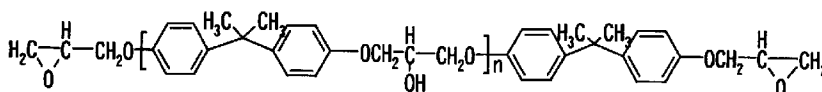
[0050] 上記[化8]の R^5 で表される炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルケニル基及びハロゲン原子、並びに前記アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基を置換してもよいハロゲン原子としては、上記例示したものが挙げられる。

[0051] 上記多官能エポキシ樹脂(F)としては、多官能エポキシ基を有するポリフェニルメタン型エポキシ樹脂を用いることもできる。

[0052] 上記一般式(III)及び(IV)で表されるエポキシ化合物等のエポキシ化合物並びに多官能エポキシ基を有するポリフェニルメタン型エポキシ樹脂としては、下記化合物No. 1～No. 20が挙げられる。

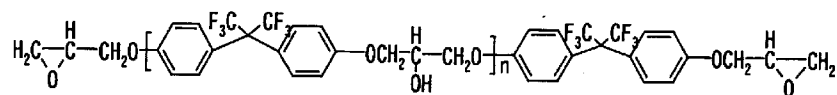
[0053] [化9]

化合物No. 1



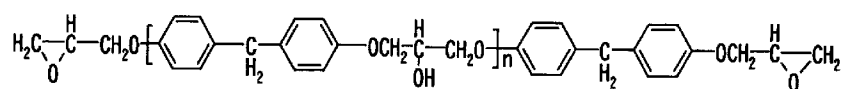
[0054] [化10]

化合物No. 2



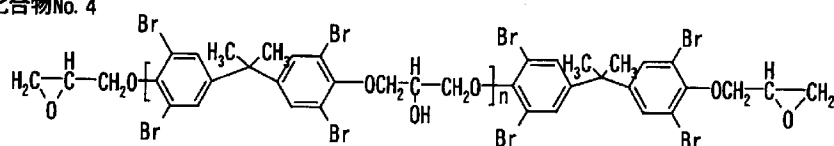
[0055] [化11]

化合物No. 3



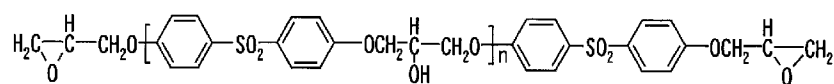
[0056] [化12]

化合物No. 4



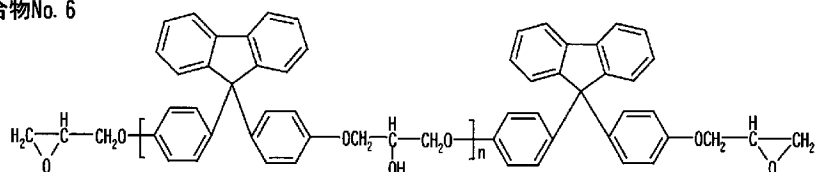
[0057] [化13]

化合物No. 5



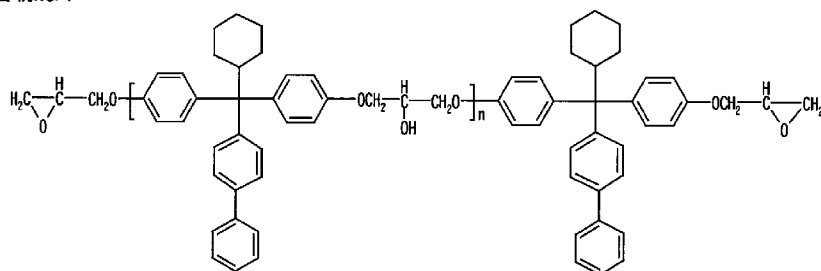
[0058] [化14]

化合物No. 6



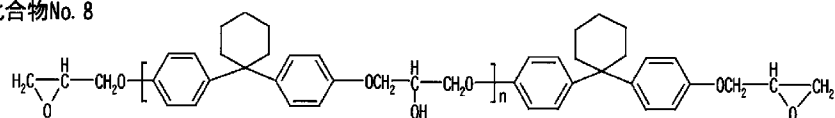
[0059] [化15]

化合物No. 7



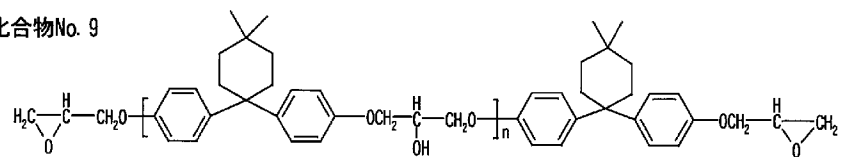
[0060] [化16]

化合物No. 8



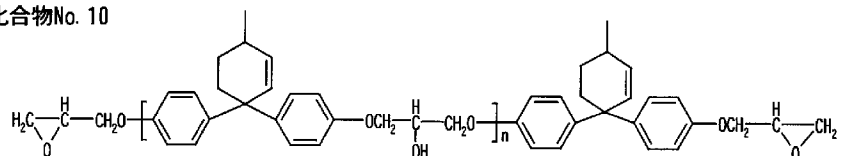
[0061] [化17]

化合物No. 9



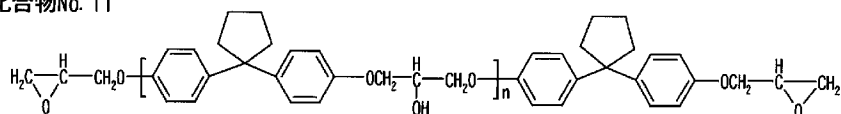
[0062] [化18]

化合物No. 10



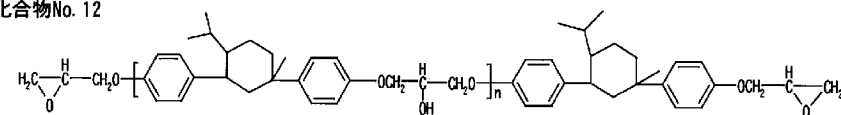
[0063] [化19]

化合物No. 11



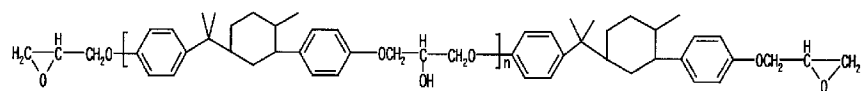
[0064] [化20]

化合物No. 12



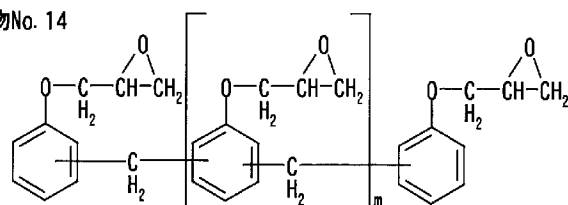
[0065] [化21]

化合物No. 13



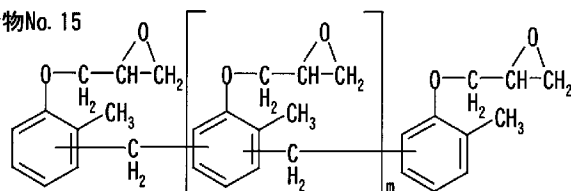
[0066] [化22]

化合物No. 14



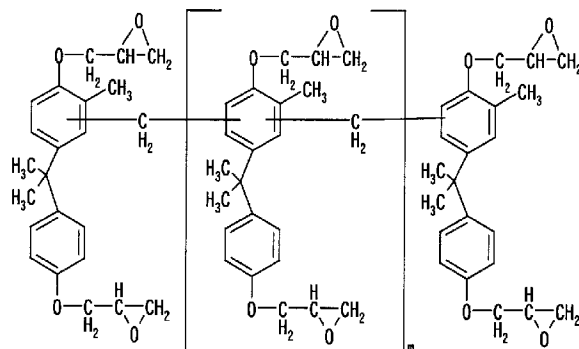
[0067] [化23]

化合物No. 15



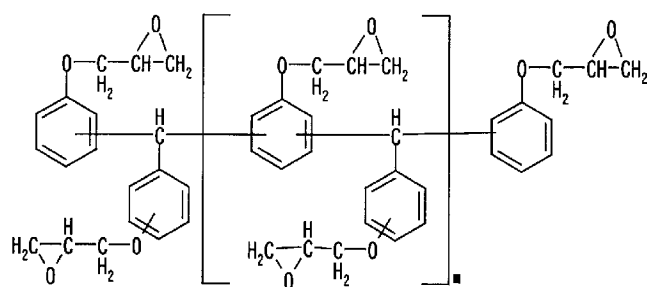
[0068] [化24]

化合物No. 16



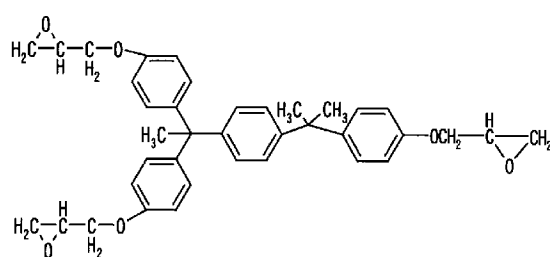
[0069] [化25]

化合物No. 17



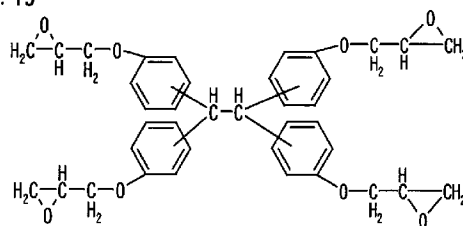
[0070] [化26]

化合物No. 18



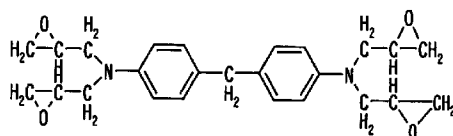
[0071] [化27]

化合物No. 19



[0072] [化28]

化合物No. 20



[0073] 上記反応生成物(H)を得るために使用される不飽和一塩基酸(G)としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、ソルビン酸、ヒドロキシエチルメタクリレート・マレート、ヒドロキシエチルアクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート・マレート、ヒドロキシプロピルアクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート等が挙げられる。これらの中でも、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。また、多塩基酸無水物(D')としては、前記の多塩基酸無水物(D)で例示した化合物が挙げられる。

[0074] 本発明において、上記反応生成物(H)には、さらに多官能エポキシ化合物(K)を反応させてもよい。該多官能エポキシ化合物は、酸価を調整して本発明のアルカリ現像性樹脂組成物の現像性をより向上させるために用いることができるものである。該多官能エポキシ化合物としては、グリシジルメタクリレート、メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、t-ブチルグリシジルエーテル、ペンチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ヘプチルグリシジルエーテル、オクチルグリシジルエーテル、ノニルグリシジルエーテル、デシルグリシジルエーテル、ウンデシルグリシジルエーテル、ドデシルグリシジルエーテル、トリデシルグリシジルエーテル、テトラデシルグリシジルエーテル、ペンタデシルグリシジルエーテル、ヘキサデシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、プロパルギルグリシジルエーテル、p-メトキ

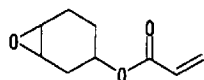
シエチルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、p-メトキシグリシジルエーテル、p-ブチルフェノールグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、2-メチルクレジルグリシジルエーテル、4-ノニルフェニルグリシジルエーテル、ベンジルグリシジルエーテル、p-クミルフェニルグリシジルエーテル、トリチルグリシジルエーテル、2, 3-エポキシプロピルメタクリレート、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油、グリシジルブチレート、ビニルシクロヘキサンモノオキシド、1, 2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、スチレンオキシド、ピネンオキシド、メチルスチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、プロピレンオキシド、下記化合物No. 21、No. 22等のモノエポキシ化合物；上記多官能エポキシ樹脂(F)、水添ビスフェノール型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂；エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、1, 8-オクタンジオールジグリシジルエーテル、1, 10-デカンジオールジグリシジルエーテル、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサエチレングリコールジグリシジルエーテル、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、1, 1, 1-トリ(グリシジルオキシメチル)プロパン、1, 1, 1-トリ(グリシジルオキシメチル)エタン、1, 1, 1-トリ(グリシジルオキシメチル)メタン、1, 1, 1, 1-テトラ(グリシジルオキシメチル)メタン等のグリシジルエーテル類；3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1-エポキシエチル-3, 4-エポキシシクロヘキサン等の脂環式エポキシ樹脂；フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルp-アミノフェノール、N, N-ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミン類；1, 3-ジグリシジル-5, 5-ジメチルヒダントイン、トリグリシジルイソシアヌレート等の複素環式エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンジオキシド等のジオキシド化合物；ナフタレン型エポキシ樹脂、トリフ

エニルメタン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

上記反応生成物(H)の固形分の酸価は、20～120mgKOH/gの範囲であることが好ましく、上記多官能エポキシ化合物(K)の使用量は、上記酸価を満たすように選択するのが好ましい。

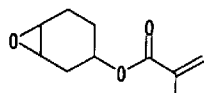
[0075] [化29]

化合物No.21



[0076] [化30]

化合物No.22



[0077] 本発明のアルカリ現像性樹脂組成物は、さらに光重合開始剤(J)を加えてアルカリ現像性感光性樹脂組成物とすることができる。

[0078] 本発明のアルカリ現像性樹脂組成物及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、通常、必要に応じて、前記の各成分を溶解又は分散しうる溶媒を加えた溶液状組成物として用いられる。該溶媒としては特に制限はないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、ジエチルケトン、アセトン、メチルイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶媒；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のセルソルブ系溶媒；メタノール、エタノール、イソ-又はn-プロパノール、イソ-又はn-ブタノール、アミルアルコール等のアルコール系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等のBTX系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素系溶媒；テレピン油、D-リモネン、ピネン等のテルペン系炭化水素油；ミネラルスピリット、スワゾール # 310(コスモ松山石油(株))、ソ

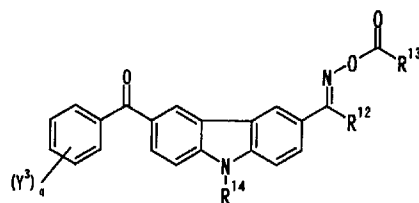
ルベツソ #100 (エクソン化学(株)) 等のパラフィン系溶媒; 四塩化炭素、クロロホルム、トリクロロエチレン、塩化メチレン等のハロゲン化脂肪族炭化水素系溶媒; クロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素系溶媒; カルビトール系溶媒、アニリン、トリエチルアミン、ピリジン、酢酸、アセトニトリル、二硫化炭素、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、中でも、ケトン類あるいはセロソルブ系溶媒が好ましい。これらの溶媒は一種又は二種以上の混合溶媒として使用することができる。

[0079] (F) 成分に (G) 成分を付加させた構造を有するエポキシ付加物に対し、(D') 成分でエステル化させ、さらに必要に応じて (K) 成分を反応させて得られた反応生成物 (H) の含有量は、上記溶液状組成物中、溶媒の含有量は、30~90質量%、特に40~70質量%が好ましい。

[0080] 本発明のアルカリ現像性感光性樹脂組成物に用いる上記光重合開始剤 (J) としては、従来既知の化合物を用いることが可能であり、例えば、ベンゾフェノン、フェニルビフェニルケトン、1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルシクロヘキサン、ベンジル、ベンジジメチルケタール、1-ベンジル-1-ジメチルアミノ-1-(4'-モルホリノベンゾイル)プロパン、2-モルホリル-2-(4'-メチルメルカプト)ベンゾイルプロパン、チオキサントン、1-クロル-4-プロポキシチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントン、エチルアントラキノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド、ベンゾインブチルエーテル、2-ヒドロキシ-2-ベンゾイルプロパン、2-ヒドロキシ-2-(4'-イソプロピル)ベンゾイルプロパン、4-ブチルベンゾイルトリクロロメタン、4-フェノキシベンゾイルジクロロメタン、ベンゾイル蟻酸メチル、1,7-ビス(9'-アクリジニル)ヘプタン、9-n-ブチル-3,6-ビス(2'-モルホリノイソブチロイル)カルバゾール、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-ナフチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、下記化合物No. 23、No. 24等が挙げられる。これらの中でも、ベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンが好ましい。

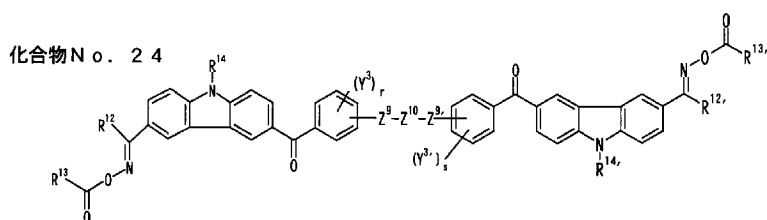
[0081] [化31]

化合物No. 23



(式中、 Y^3 はハロゲン原子又はアルキル基を表し、 R^{12} は、 R^a 、 OR^a 、 COR^a 、 SR^a 、 $C(=O)NR^aR^b$ 又は CN を表し、 R^{13} は、 R^a 、 OR^a 、 COR^a 、 SR^a 又は NR^aR^b を表し、 R^{14} は、 R^a 、 OR^a 、 COR^a 、 SR^a 又は NR^aR^b を表し、 R^a 及び R^b は、アルキル基、アリール基、アラールキル基又は複素環基を表し、これらはハロゲン原子及び／又は複素環基で置換されていてもよく、これらのうちアルキル基及びアラールキル基のアルキレン部分は、不飽和結合、エーテル結合、チオエーテル結合、エステル結合により中断されていてもよく、また、 R^a 及び R^b は一緒になって環を形成していてもよく、 q は0～4である。)

[0082] [化32]



(式中、 Y^3 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^a 及び R^b は上記化合物No. 23と同じであり、 $Y^{3'}$ は Y^3 と同じであり、 Z^9 及び $Z^{9'}$ は酸素原子又は硫黄原子を表し、 r 及び s はそれぞれ独立に1～4の数を表し、 $R^{12'}$ は R^{12} と同じであり、 $R^{13'}$ は R^{13} と同じであり、 $R^{14'}$ は R^{14} と同じであり、 Z^{10} はジオール残基又はジチオール残基を表す。)

[0083] 本発明のアルカリ現像性感光性樹脂組成物において、上記光重合開始剤(J)の含有量は、本発明のアルカリ現像性樹脂組成物に溶媒を加えた上記溶液状組成物に対して、0.1～30質量%、特に0.5～5質量%が好ましい。

[0084] 本発明のアルカリ現像性樹脂組成物及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物には、さらに不飽和結合を有するモノマー、連鎖移動剤、界面活性剤等を併用することができる。

[0085] 上記不飽和結合を有するモノマーとしては、アクリル酸－2－ヒドロキシエチル、アクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸N－オクチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸メキシエチル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸亜鉛、1,6－ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、メタクリル酸－2－ヒドロキシエチル、メタクリル酸－2－ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリシクロデカンジメチロールジアクリレート等が挙げられる。

[0086] 上記連鎖移動剤としては、チオグリコール酸、チオリンゴ酸、チオサリチル酸、2－メルカプトプロピオン酸、3－メルカプトプロピオン酸、3－メルカプト酪酸、N－(2－メルカプトプロピオニル)グリシン、2－メルカプトニコチン酸、3－[N－(2－メルカプトエチル)カルバモイル]プロピオン酸、3－[N－(2－メルカプトエチル)アミノ]プロピオン酸、N－(3－メルカプトプロピオニル)アラニン、2－メルカプトエタンスルホン酸、3－メルカプトプロパンスルホン酸、4－メルカプトブタンスルホン酸、ドデシル(4－メチルチオ)フェニルエーテル、2－メルカプトエタノール、3－メルカプト－1, 2－プロパンジオール、1－メルカプト－2－プロパノール、3－メルカプト－2－ブタノール、メルカプトフェノール、2－メルカプトエチルアミン、2－メルカプトイミダゾール、2－メルカプト－3－ピリジノール、2－メルカプトベンゾチアゾール、メルカプト酢酸、トリメチロールプロパントリス(3－メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3－メルカプトプロピオネート)等のメルカプト化合物、該メルカプト化合物を酸化して得られるジスルフィド化合物、ヨード酢酸、ヨードプロピオン酸、2－ヨードエタノール、2－ヨードエタンスルホン酸、3－ヨードプロパンスルホン酸等のヨード化アルキル化合物が挙げられる。

[0087] 上記界面活性剤としては、パーフルオロアルキルリン酸エステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等のフッ素界面活性剤、高級脂肪酸アルカリ塩、アルキルスルホン酸塩、アルキル硫酸塩等のアニオン系界面活性剤、高級アミンハロゲン酸塩、第

四級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコールアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド等の非イオン界面活性剤、両性界面活性剤、シリコーン系界面活性剤等の界面活性剤を用いることができ、これらは組み合わせて用いてもよい。

[0088] 本発明のアルカリ現像性樹脂組成物及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物には、さらに熱可塑性有機重合体を用いることによって、硬化物の特性を改善することもできる。該熱可塑性有機重合体としては、例えば、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート－エチルアクリレート共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸、スチレン－(メタ)アクリル酸共重合体、(メタ)アクリル酸－メチルメタクリレート共重合体、ポリビニルブチラール、セルロースエステル、ポリアクリルアミド、飽和ポリエステル等が挙げられる。

[0089] また、本発明のアルカリ現像性樹脂組成物及びアルカリ現像性感光性樹脂組成物には、必要に応じて、アニソール、ハイドロキノン、ピロカテコール、第三ブチルカテコール、フェノチアジン等の熱重合抑制剤；可塑剤；接着促進剤；充填剤；消泡剤；レベリング剤等の慣用の添加物を加えることができる。

[0090] 本発明のアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、ロールコーター、カーテンコーター、各種の印刷、浸漬等の公知の手段で、金属、紙、プラスチック等の支持基体上に適用される。また、一旦フィルム等の支持基体上に施した後、他の支持基体上に転写することもでき、その適用方法に制限はない。

[0091] 本発明のアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、主として、前記溶媒及び前記光重合開始剤と混合され、アルカリ現像性感光性樹脂組成物として用いられるもので、該アルカリ現像性感光性樹脂組成物は、光硬化性塗料、光硬化性接着剤、印刷版、印刷配線板用フォトレジスト等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はない。

[0092] また、本発明のアルカリ現像性感光性樹脂組成物を硬化させる際に用いられる活性光の光源としては、波長300～450nmの光を発光するものを用いることができ、例えば、超高圧水銀、水銀蒸気アーク、カーボンアーク、キセノンアーク等を用いることができる。

実施例

[0093] 以下、実施例等を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0094] [実施例1]含フッ素共重合体No. 1の製造

ブロック共重合体(C)であるモディパーF-600(含フッ素共重合体;日本油脂社製)100g、多塩基酸無水物(D)である1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物16.4g及び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400gを仕込み、120℃で酸無水物のピークが消失するまで攪拌し、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 1を得た。これについて各種分析を行った。質量平均分子量33000、酸価57.9mgKOH/g、フッ素含有量12.0質量%(EDX分析)、炭素含有量64.1質量%(EDX分析)、酸素24.0質量%(EDX分析)、IRスペクトル:図1。

[0095] [実施例2]含フッ素共重合体No. 2の製造

多塩基酸無水物(D)をトリメリット酸無水物20.7gに変えた以外は実施例1と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 2を得た。これについて、各種分析を行った。質量平均分子量33000、酸価116mgKOH/g、フッ素含有量11.5質量%、炭素含有量62.8質量%、酸素25.3質量%(EDX分析)、IRスペクトル:図2。

[0096] [実施例3]含フッ素共重合体No. 3の製造

多塩基酸酸無水物(D)をマレイン酸無水物9.9gに変えた以外は実施例1と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 3を得た(質量平均分子量35000、酸価52.1mgKOH/g)。

[0097] [実施例4]含フッ素共重合体No. 4の製造

多塩基酸酸無水物(D)をフタル酸無水物15.6gに変えた以外は実施例1と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 4を得た(質量平均分子量29000

、酸価56. 3mgKOH/g)。

[0098] [実施例5]含フッ素共重合体No. 5の製造

ブロック共重合体(C)をモディパーF-220(含フッ素共重合体;日本油脂社製)100gに変え、多塩基酸酸無水物(D)をコハク酸無水物9. 9gに変えた以外は実施例1と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 5を得た(質量平均分子量36000、酸価31. 3mgKOH/g)。

[0099] [実施例6]含フッ素共重合体No. 6の製造

多塩基酸酸無水物(D)をトリメリット酸無水物19. 7gに変えた以外は実施例5と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 6を得た(質量平均分子量36000、酸価64. 5mgKOH/g)。

[0100] [実施例7]含フッ素共重合体No. 7の製造

多塩基酸酸無水物(D)をイタコン酸無水物11. 4gに変えた以外は実施例5と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 7を得た(質量平均分子量35000、酸価30. 4mgKOH/g)。

[0101] [実施例8]含フッ素共重合体No. 8の製造

多塩基酸酸無水物(D)をヘキサヒドロフタル酸無水物15. 6gに変えた以外は実施例5と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 8を得た(質量平均分子量37000、酸価32. 6mgKOH/g)。

[0102] [実施例9]含フッ素共重合体No. 9の製造

ブロック共重合体(C)をディフェンサMCF-350SF(含フッ素共重合体;大日本インキ化学工業社製)100gに変えた以外は実施例5と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 9を得た(質量平均分子量38000、酸価56. 4mgKOH/g)。

[0103] [実施例10]含フッ素共重合体No. 10の製造

多塩基酸酸無水物(D)をマレイン酸無水物9.9gに変えた以外は実施例9と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 10を得た(質量平均分子量42000、酸価58.3mgKOH/g)。

[0104] [実施例11]含フッ素共重合体No. 11の製造

多塩基酸酸無水物(D)をフタル酸無水物15.6gに変えた以外は実施例9と同様にして、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 11を得た(質量平均分子量40000、酸価52.4mgKOH/g)。

[0105] [実施例12] アルカリ現像性樹脂組成物No. 1の製造

<ステップ1> 1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタンの製造

ビフェニルシクロヘキシルケトン70.5g、フェノール200.7g及びチオ酢酸10.15gを仕込み、トリフルオロメタンスルホン酸40.0gを18℃で20分かけて滴下した。17～19℃で18時間反応後、水500gを加えて反応を停止させ、トルエン500gを加え、有機層をpH3～4になるまで水洗して有機層を分離した。トルエン、水及び過剰のフェノールを留去した。残さにトルエンを加えて析出した固体をろ別し、トルエンで分散洗浄して淡黄色結晶59.2g(収率51%)を得た。該淡黄色結晶の融点は239.5℃であり、該淡黄色結晶は目的物であることを確認した。

[0106] <ステップ2> 1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタンの製造

ステップ1で得られた1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン57.5g及びエピクロルヒドリン195.8gを仕込み、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.602gを加えて64℃で18時間攪拌した。続いて54℃まで降温し、24質量%水酸化ナトリウム水溶液43.0gを滴下し、30分攪拌した。エピクロルヒドリン及び水を留去し、メチルイソブチルケトン216gを加えて水洗後、24質量%水酸化ナトリウム2.2gを滴下した。80℃で2時間攪拌後、室温まで冷却し、3

質量%モノリン酸ナトリウム水溶液で中和し、水洗を行った。溶媒を留去して、黄色固体57g(収率79%)を得た。(融点64. 2℃、エポキシ当量282、 $n=0.04$)。該黄色結晶は目的物であることを確認した。

[0107] <ステップ3>アルカリ現像性樹脂組成物No. 1の製造

ステップ2で得られた多官能エポキシ樹脂(F)である1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン169. 5g、不飽和一塩基酸(G)であるアクリル酸44. 3g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0. 6g、テトラブチルアンモニウムアセテート1. 1g及び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142. 5gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、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71. 8g、多塩基酸無水物(D')である無水コハク酸48. 2g及びテトラブチルアンモニウムアセテート2. 5gを加えて100℃で5時間攪拌した。更に、ステップ2で得られた多官能エポキシ化合物(K)である1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン50. 8g及び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21. 8gを加えて120℃で12時間、80℃で2時間、40℃で2時間攪拌後、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146. 3g及び実施例1で得られた含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 1のプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液4. 24gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 1を得た。

[0108] [実施例13]アルカリ現像性樹脂組成物No. 2の製造

多官能エポキシ樹脂(F)である1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン43g、不飽和一塩基酸(G)であるアクリル酸33. 6g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0. 04g、テトラブチルアンモニウムアセテート0. 21g及び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18gを仕込み、120℃で13時間攪拌した。室温まで冷却し、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24g及び多塩基酸無水物(D')である無水コハク酸10gを加えて100℃で3時間攪拌した。更に多官能エポキシ

化合物(K)であるビスフェノールZグリシジルエーテル8gを加えて120℃で4時間、90℃で3時間、60℃で2時間、40℃で5時間攪拌後、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29g及び実施例1で得られた含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 1のプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液1.28gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 2を得た。

[0109] [実施例14] アルカリ現像性樹脂組成物No. 3の製造

多官能エポキシ樹脂(F)である1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)-1-シクロヘキシルメタン169.5g、不飽和一塩基酸(G)であるアクリル酸44.3g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.6g、テトラブチルアンモニウムアセテート1.1g及び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142.5gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、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93.1g、多塩基酸無水物(D')であるヘキサヒドロ無水フタル酸74.1g及びテトラ-n-ブチルアンモニウムアセテート2.5gを加えて70℃で4時間攪拌した。更に多官能エポキシ化合物(K)であるエチレングリコールジグリシジルエーテル31.3g及び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146.3g及び実施例1で得られた含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 1のプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液4.31gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 3を得た。

[0110] [実施例15] アルカリ現像性樹脂組成物No. 4の製造

<ステップ1>ビスフェノールZグリシジルエーテルの製造

ビスフェノールZ(4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール)の137g及びエピクロルヒドリン406.67gを仕込み、74℃まで昇温した。48%NaOHaq. 25.52gを滴下し、3時間攪拌した。更に50~60℃、620~630mmHgで48%NaOHaq. 59.56gを滴下し、30分攪拌した。そのまま73℃まで昇温し、エピクロルヒドリンを留去した。続いてメチルイソブチルケトン583gを加え、48%NaOHaq. 3.04g、イオン交換水

13. 66g、テトラブチルアンモニウムブロミド0. 16gを加えて80℃まで昇温し、2時間保持した。更にイオン交換水233gを加えて80℃で30分攪拌し、3%モノリン酸ナトリウム水溶液100gで有機層を中和し、水洗を行った後、140℃で有機層を留去して目的物であるシクロヘキシデリン基を有する多官能エポキシ樹脂(F)を得た。

[0111] <ステップ2>アルカリ現像性樹脂組成物No. 4の製造

ステップ1で得られた多官能エポキシ樹脂(F)であるビスフェノールZグリシジルエーテル94. 78g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0. 13g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド1. 28g及びメキシプロピルアセテート128. 11gを仕込み、90℃まで昇温した。続いて不飽和一塩基酸(G)であるアクリル酸33. 33gを加えて120℃まで昇温し、15時間保持した。更に多塩基酸無水物(D')であるビフタル酸二無水物39. 41g、テトラブチルアンモニウムブロミド0. 13gを加えて120℃で3時間保持した。その後80℃まで冷却し、10時間保持した。続いて90℃まで昇温し、多官能エポキシ化合物(K)であるグリシジルメタクリレート26. 33gを加えて120℃まで昇温し、10時間保持した。その後50℃まで冷却し、メキシプロピルアセテート156g及び実施例1で得られた含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 1のプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液2. 62gを加えて目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 4(光重合性不飽和化合物)のメキシプロピルアセテート35%溶液を得た。

[0112] [実施例16]アルカリ現像性樹脂組成物No. 5の製造

多官能エポキシ樹脂(F)であるビスフェノールフルオレン型エポキシ樹脂(エポキシ当量231)184g、不飽和一塩基酸(G)であるアクリル酸58g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0. 26g、テトラブチルアンモニウムアセテート0. 11g及び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23gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、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35g、多塩基酸無水物(D')であるビフタル酸二無水物59g及びテトラブチルアンモニウムブロミド0. 24gを加えて120℃で4時間攪拌した。更に多塩基酸無水物(D)であるテトラヒドロ無水フタル酸20gを加え、120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、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90g及び実施例1で得られた含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 1のプロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート溶液4.33gを加えて目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 5をプロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート溶液として得た。

[0113] [実施例17]アルカリ現像性樹脂組成物No. 6の製造

多官能エポキシ樹脂(F)であるビスフェノールA型エポキシ樹脂(エポキシ当量190)154g、不飽和一塩基酸(G)であるアクリル酸59g、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0.26g、テトラブチルアンモニウムアセテート0.11g及び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23gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、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365g、多塩基酸無水物(D')であるビフタル酸二無水物67g及びテトラ-n-ブチルアンモニウムブロミド0.24gを加えて120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、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90g及び実施例1で得られた含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 1のプロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート溶液3.78gを加えて目的物であるアルカリ現像性樹脂組成物No. 6をプロピレングリコールー1ーモノメチルエーテルー2ーアセテート溶液として得た。

[0114] [実施例18]アルカリ現像性樹脂組成物No. 7の製造

<ステップ1>1,1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)エタンの製造

フェノール75g及び4-アセチルビフェニル50gを60℃で加熱溶融させ、3-メルカプトプロピオン酸5gを加えて攪拌しながら塩化水素ガスを24時間吹き込み、その後72時間反応させた。70℃の温水で洗浄した後、減圧下で180℃まで加熱して蒸発物を留去した。残渣にキシレンを加えて冷却し、析出した結晶をろ取、減圧乾燥して淡黄色結晶65g(収率68%)を得た。該淡黄色結晶の融点は184℃であり、該淡黄色結晶は目的物であることを確認した。

[0115] <ステップ2> 1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)エタンの製造

ステップ1で得られた1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)エタン37g及びエピクロルヒドリン149. 5gを仕込み、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0. 45gを加えて64℃で18時間攪拌した。続いて54℃まで降温し、24質量%水酸化ナトリウム水溶液32. 6gを滴下し、30分攪拌した。エピクロルヒドリン及び水を留去し、メチルイソブチルケトン140gを加えて水洗後、24質量%水酸化ナトリウム1. 7gを滴下した。80℃で2時間攪拌後、室温まで冷却し、3質量%モノリン酸ナトリウム水溶液で中和し、水洗を行った。溶媒を留去して、黄色粘性液体38. 7g(収率80%)を得た。(エポキシ当量248、 $n=0.04$)。該黄色粘性液体は目的物であることを確認した。

[0116] <ステップ3> アルカリ現像性樹脂組成物No. 7の製造

ステップ2で得られた多官能エポキシ樹脂(F)である1, 1-ビス(4'-エポキシプロピルオキシフェニル)-1-(1''-ビフェニル)エタン49. 6g、不飽和一塩基酸(G)であるアクリル酸14. 4g、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール0. 05g、テトラブチルアンモニウムアセテート0. 14g及び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27. 4gを仕込み、120℃で16時間攪拌した。室温まで冷却し、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41. 5g及び多塩基酸無水物(D)であるビフェニルテトラカルボン酸二無水物12. 4gを加えて120℃で8時間攪拌した。更に多塩基酸無水物(D')であるテトラヒドロ無水フタル酸7. 9gを加えて120℃で4時間、100℃で3時間、80℃で4時間、60℃で6時間、40℃で11時間攪拌後、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34g及び実施例1で得られた含フッ素共重合体(E)である含フッ素共重合体No. 1のプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液1. 14gを加えて、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート溶液として目的物のアルカリ現像性樹脂組成物No. 7を得た。

[0117] [実施例19] アルカリ現像性樹脂組成物No. 8の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例2で得られた含フッ素共重合体No. 2のプロピレン

グリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液4. 10gに変えた以外は、実施例12と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 8を得た。

[0118] [実施例20] アルカリ現像性樹脂組成物No. 9の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例3で得られた含フッ素共重合体No. 3のプロピレングリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液1. 28gに変えた以外は、実施例13と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 9を得た。

[0119] [実施例21] アルカリ現像性樹脂組成物No. 10の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例4で得られた含フッ素共重合体No. 4のプロピレングリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液3. 91gに変えた以外は、実施例14と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 10を得た。

[0120] [実施例22] アルカリ現像性樹脂組成物No. 11の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例5で得られた含フッ素共重合体No. 5のプロピレングリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液3. 84gに変えた以外は、実施例12と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 11を得た。

[0121] [実施例23] アルカリ現像性樹脂組成物No. 12の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例6で得られた含フッ素共重合体No. 6のプロピレングリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液3. 93gに変えた以外は、実施例16と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 12を得た。

[0122] [実施例24] アルカリ現像性樹脂組成物No. 13の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例7で得られた含フッ素共重合体No. 7のプロピレングリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液2. 22gに変えた以外は、実施例15と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 13を得た。

[0123] [実施例25] アルカリ現像性樹脂組成物No. 14の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例8で得られた含フッ素共重合体No. 8のプロピレングリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液3. 38gに変えた以外は、実施例18と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 14を得た。

[0124] [実施例26] アルカリ現像性樹脂組成物No. 15の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例9で得られた含フッ素共重合体No. 9のプロピレン

グリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液3.84gに変えた以外は、実施例12と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 15を得た。

[0125] [実施例27] アルカリ現像性樹脂組成物No. 16の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例10で得られた含フッ素共重合体No. 10のプロピレングリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液1.28gに変えた以外は、実施例13と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 16を得た。

[0126] [実施例28] アルカリ現像性樹脂組成物No. 17の製造

含フッ素共重合体(E)を実施例11で得られた含フッ素共重合体No. 11のプロピレングリコールー１－モノメチルエーテルー２－アセテート溶液3.93gに変えた以外は、実施例16と同様にして、アルカリ現像性樹脂組成物No. 17を得た。

[0127] [実施例29] アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1の製造

実施例12で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 1の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1を得た。

[0128] [実施例30] アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 2の製造

実施例13で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 2の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 2を得た。

[0129] [実施例31] アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 3の製造

実施例14で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 3の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 3を得た。

[0130] [実施例32] アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 4の製造

実施例15で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 4の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 4を得た。

[0131] [実施例33] アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 5の製造

実施例16で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 5の14gに対し、トリメチロー

ルプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 5を得た。

[0132] [実施例34]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 6の製造

実施例17で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 6の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 6を得た。

[0133] [実施例35]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 7の製造

実施例18で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 7の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 7を得た。

[0134] [実施例36]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 8の製造

実施例19で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 8の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 8を得た。

[0135] [実施例37]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 9の製造

実施例20で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 9の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 9を得た。

[0136] [実施例38]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 10の製造

実施例21で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 10の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 10を得た。

[0137] [実施例39]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 11の製造

実施例22で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 11の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 11を得た。

[0138] [実施例40]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 12の製造

実施例23で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 12の14gに対し、トリメチロー

ルプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 12を得た。

[0139] [実施例41]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 13の製造

実施例24で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 13の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 13を得た。

[0140] [実施例42]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 14の製造

実施例25で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 14の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 14を得た。

[0141] [実施例43]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 15の製造

実施例26で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 15の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 15を得た。

[0142] [実施例44]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 16の製造

実施例27で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 16の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 16を得た。

[0143] [実施例45]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 17の製造

実施例28で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 17の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 17を得た。

[0144] [実施例46]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 18の製造

実施例12で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 1の12gに対し、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート8.1g、ベンゾフェノン1.9g、エチルセロソルブ47g及びシクロヘキサノン31gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 18を得た。

[0145] [実施例47]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 19の製造

実施例12で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 1の7. 2gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート4. 3g、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン1. 5g及びエチルセロソルブ87gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性着色組成物No. 19を得た。

[0146] [実施例48]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 20の製造

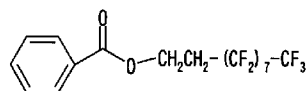
実施例12で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 1の20gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート8.7g、アクリル系共重合体4.6g、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン1.7g及びエチルセロソルブ65gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性着色組成物No. 20を得た。

尚、上記アクリル系共重合体は、メタクリル酸20質量部、ヒドロキシエチルメタクリレート15質量部、メチルメタクリレート10質量部及びブチルメタクリレート55質量部をエチルセロソルブ300質量部に溶解し、窒素雰囲気下でアゾビスイソブチルニトリル0.75質量部を加えて70℃で5時間反応させることにより得られたものである。

[0147] [比較例1] アルカリ現像性樹脂組成物No. 18の製造

含フッ素共重合体を、下記[化33]で示される化合物0.95gに変えた以外は、実施例12と同様にしてアルカリ現像性樹脂組成物No. 18を得た。

[0148] [化33]



[0149] [比較例2]アルカリ現像性樹脂組成物No. 19の製造

含フッ素共重合体を加えない以外は、実施例12と同様にしてアルカリ現像性樹脂組成物No. 19を得た。

[0150] [比較例3]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 21の製造

比較例1で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 18の14gに対し、トリメチロールプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 21を得た。

[0151] [比較例4]アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 22の製造

比較例2で得られたアルカリ現像性樹脂組成物No. 19の14gに対し、トリメチロー

ルプロパントリアクリレート5.9g、ベンゾフェノン2.1g及びエチルセロソルブ78gを加えてよく攪拌し、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 22を得た。

[0152] 得られたアルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1～22の評価を以下のようにして行った。

すなわち、ガラス基板上に γ -グリシドキシプロピルメチルエトキシシランをスピコートして良くスピン乾燥させた後、上記アルカリ現像性感光性樹脂組成物をスピコート(1300r. p. m、50秒間)し乾燥させた。70℃で20分間プリベークを行った後、ポリビニルアルコール5質量%溶液をコートして酸素遮断膜とした。70℃20分間の乾燥後、光源として超高圧水銀ランプを用いて露光後、2.5質量%炭酸ナトリウム溶液に25℃で30秒間浸漬して現像し、良く水洗した。水洗乾燥後、230℃で1時間ベークして試験用基板を得た。得られた試験用基板について、接触角の測定を行った。結果を表1に示す。

[0153] [表1]

アルカリ現像性感光性樹脂組成物	接触角
No. 1 (実施例 29)	41°
No. 2 (実施例 30)	42°
No. 3 (実施例 31)	41°
No. 4 (実施例 32)	43°
No. 5 (実施例 33)	39°
No. 6 (実施例 34)	36°
No. 7 (実施例 35)	38°
No. 8 (実施例 36)	39°
No. 9 (実施例 37)	41°
No. 10 (実施例 38)	43°
No. 11 (実施例 39)	39°
No. 12 (実施例 40)	37°
No. 13 (実施例 41)	38°
No. 14 (実施例 42)	34°
No. 15 (実施例 43)	37°
No. 16 (実施例 44)	35°
No. 17 (実施例 45)	36°
No. 18 (実施例 46)	44°
No. 19 (実施例 47)	42°
No. 20 (実施例 48)	43°
No. 21 (比較例 3)	10° 以下
No. 22 (比較例 4)	10° 以下

[0154] 実施例29～48のアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、接触角が30° 以上と高く、撥インク性に優れるものであった。また、得られた塗膜は、基板との密着性及び耐アルカリ性に優れるものであった。

それに対して、比較例3～4のアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、接触角が10° 以下と低く、撥インク性が劣っていた。

[0155] [比較例5] アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 23の製造

含フッ素共重合体(E)を同質量のモディパーF-600(含フッ素共重合体;日本油脂社製)に変えた以外は、実施例12と同様にしてアルカリ現像性樹脂組成物を得た。

アルカリ現像性樹脂組成物No. 1を得られたアルカリ現像性樹脂組成物に変えた以外は、実施例29と同様にしてアルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 23を得た。

[0156] アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1及びNo. 23の評価を以下のようにして行った。

ガラス基板上に γ -グリシドキシプロピルメチルエトキシシランをスピコートしてよくスピン乾燥させた後、上記アルカリ現像性感光性樹脂組成物をスピコート(1300r . p. m、50秒間)し乾燥させた。70℃で20分間プリベークを行った後、2. 5質量%炭酸ナトリウム溶液に25℃で30秒間浸漬して現像し、よく水洗した。水洗乾燥後、230℃で1時間ベークして試験用基板を得た。得られた試験用基板について、目視で残膜のチェックを行った。アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1を用いた基板は、残膜が観察されなかったが、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 23を用いた基板は、残膜が観察された。このことは、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 1は、アルカリ現像性が良好であり、アルカリ現像性感光性樹脂組成物No. 23はアルカリ現像され難かったことを示す。

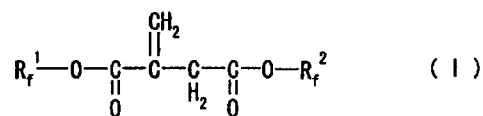
産業上の利用可能性

[0157] 本発明の含フッ素共重合体を含有するアルカリ現像性樹脂組成物を用いたアルカリ現像性感光性樹脂組成物は、撥インク性、アルカリ現像性、感度、解像度、透明性、密着性、耐アルカリ性に優れ、微細パターンを精度良く形成できる。

請求の範囲

- [1] AセグメントとBセグメントとからなるブロック共重合体(C)であって、Aセグメントが1種類以上のフッ素系モノマー(A)から得られる含フッ素セグメントであり、Bセグメントが1種類以上の非フッ素系モノマー(B)から得られる非フッ素セグメントであり、Aセグメント及び／又はBセグメントが水酸基を有する該ブロック共重合体(C)の水酸基の一部又は全部を多塩基酸無水物(D)で変性させて得られる、含フッ素共重合体(E)。
- [2] 上記フッ素系モノマー(A)が、下記一般式(I)で表される請求の範囲第1記載の含フッ素共重合体(E)。

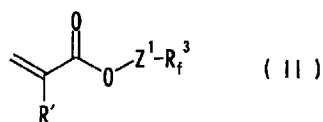
[化1]



(式中、 R_f^1 及び R_f^2 は炭素原子数1～30の水酸基を有してもよいパーフルオロアルキル基を表す。)

- [3] 上記フッ素系モノマー(A)が、下記一般式(II)で表される請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体(E)。

[化2]



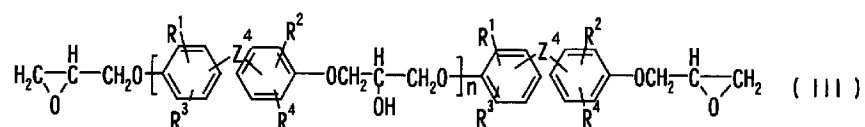
(式中、 R' は水素原子又はメチル基を表し、 Z^1 は、直接結合、 $-\text{R}''-\text{NR}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{R}''-\text{NR}-\text{CO}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-$ から選ばれる基を表し、 R'' は、炭素原子数1～4のアルキレン基を表し、 R_f^3 は、上記一般式(I)の R_f^2 と同じである。 R は水素原子又は炭素原子数1～30の水酸基を有してもよいアルキル基を表す。)

- [4] 上記非フッ素系モノマー(B)が、(メタ)アクリル酸系モノマーである請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の含フッ素共重合体(E)。
- [5] 上記フッ素系モノマー(A)と上記非フッ素系モノマー(B)の質量比が10/90～80

／20である請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の含フッ素重合体(E)。

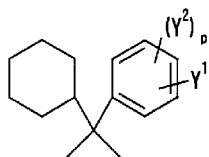
- [6] 質量平均分子量が10000～100000である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の含フッ素共重合体(E)。
- [7] 酸価が20mgKOH／g以上である請求の範囲第1～6項のいずれかに記載の含フッ素共重合体(E)。
- [8] 上記ブロック共重合体(C)の水酸基を多塩基酸無水物(D)で変性させることを特徴とする請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の含フッ素共重合体(E)の製造方法。
- [9] 多官能エポキシ樹脂(F)に不飽和一塩基酸(G)を付加させた構造を有するエポキシ付加物と、多塩基酸無水物(D')とをエステル化反応させて得られた反応生成物(H)、及び請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の含フッ素共重合体(E)を含有するアルカリ現像性樹脂組成物。
- [10] 上記多官能エポキシ樹脂(F)が、下記一般式(III)で示されるアルキリデンビスフェノールポリグリシジルエーテル型エポキシ樹脂である請求の範囲第9項記載のアルカリ現像性樹脂組成物。

[化3]



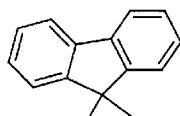
(式中、Z⁴は直接結合、メチレン基、炭素原子数1～4のアルキリデン基、脂環式炭化水素基、O、S、SO₂、SS、SO、CO、OCO又は下記[化6]又は[化7]で表される置換基を表し、該アルキリデン基はハロゲン原子で置換されていてもよく、R¹、R²、R³及びR⁴はそれぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルケニル基又はハロゲン原子を表し、アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、nは0～10の整数を表す。)

[化4]



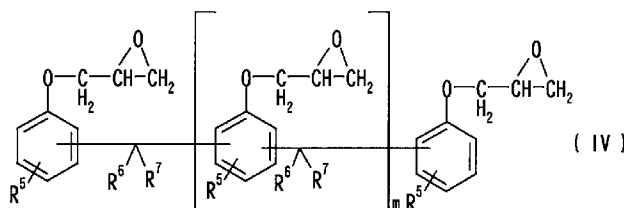
(式中、 Y^1 は水素原子、炭素原子数1～10のアルキル基又はアルコキシ基により置換されることもできるフェニル基又は炭素原子数3～10のシクロアルキル基を示し、 Y^2 は炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数1～10のアルコキシ基、炭素原子数2～10のアルケニル基又はハロゲン原子を示し、アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、 p は0～4の数を示す。)

[化5]



- [11] 上記多官能エポキシ樹脂(F)が、下記一般式(IV)で示されるフェノールノボラック型エポキシ樹脂である請求の範囲第9項記載のアルカリ現像性樹脂組成物。

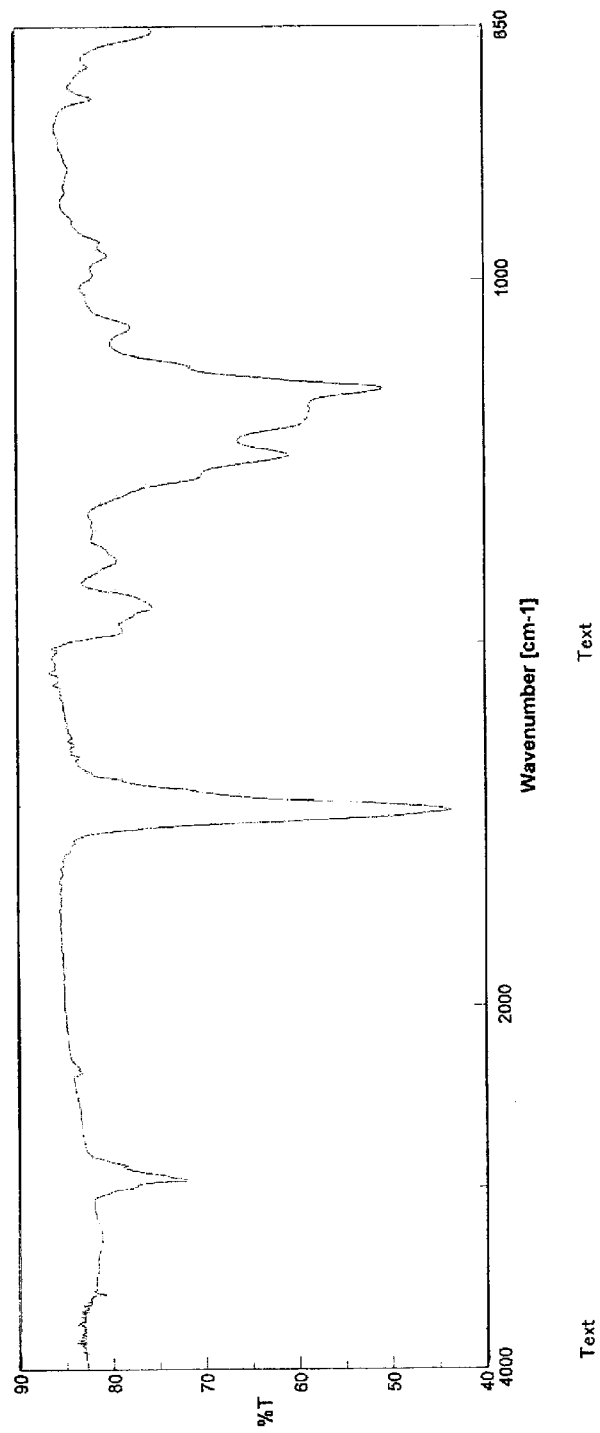
[化6]



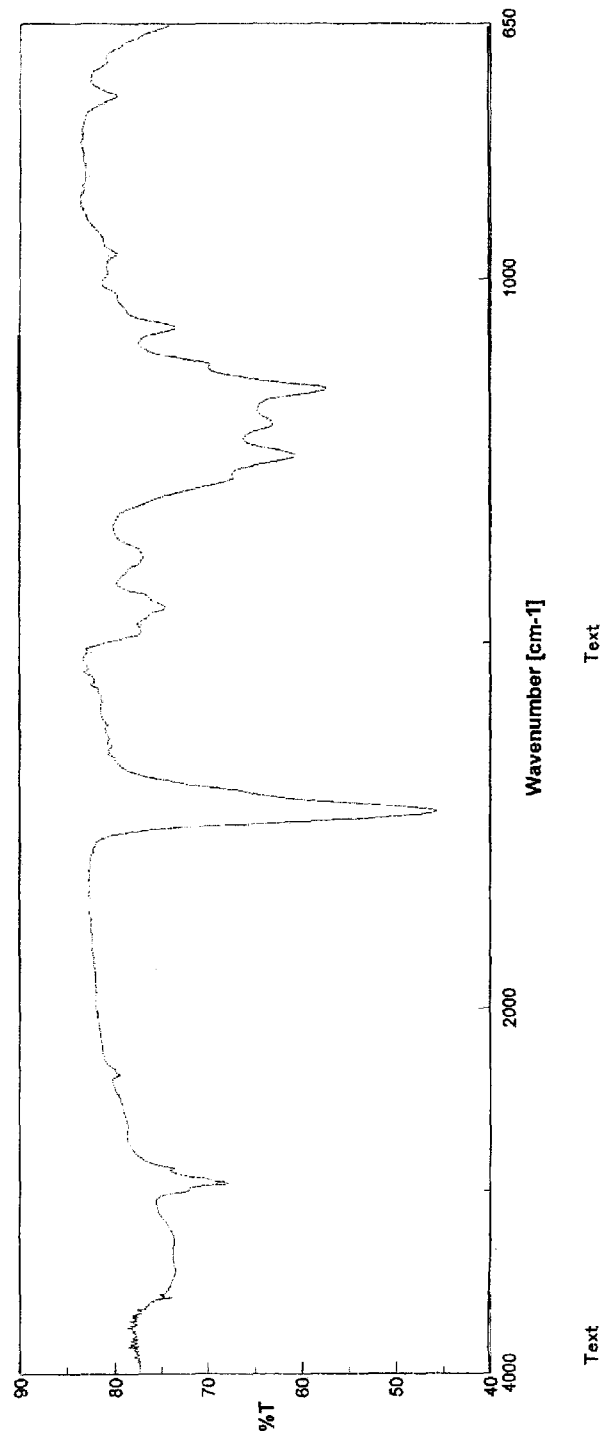
(式中、 R^5 は、水素原子、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～8のアルコキシ基、炭素原子数2～5のアルケニル基、ハロゲン原子又は(4-グリシジルオキシフェニル)-2,2-ジメチルメチリデン基を表し、アルキル基、アルコキシ基及びアルケニル基はハロゲン原子で置換されていてもよく、 R^6 及び R^7 はそれぞれ独立に、水素原子又はグリシジルオキシフェニル基を表し、 m は0～10の整数を表す。)

- [12] 請求の範囲第9～11項のいずれかに記載のアルカリ現像性樹脂組成物に光重合開始剤(J)を含有させてなるアルカリ現像性感光性樹脂組成物。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314228

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F8/14(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/032(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)

C08F8/00-8/50, C08F299/00-08, G03F7/027, G03F7/032

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-105152 A (NOF Corp.), 10 April, 2002 (10.04.02), Claims 1, 3, 4; Par. Nos. [0027], [0061] to [0072] (Family: none)	1-8
Y	JP 58-136605 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 13 August, 1983 (13.08.83), Claims (1), (2), (5) & US 4487893 A & GB 2114575 A & DE 3303472 A & FR 2521149 A	1-8
Y	JP 63-54469 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 08 March, 1988 (08.03.88), Claim (1) (Family: none)	1-8

☒ 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
19 September, 2006 (19.09.06)

Date of mailing of the international search report
26 September, 2006 (26.09.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/314228

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-253928 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 18 September, 2001 (18.09.01), Claims 1, 2 (Family: none)	1-12
A	JP 7-157703 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 20 June, 1995 (20.06.95), Claim 1 (Family: none)	9-12
A	JP 8-134390 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 28 May, 1996 (28.05.96), Claim 1 (Family: none)	9-12
A	JP 10-114852 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98), Claim 1 (Family: none)	9-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08F8/14(2006.01)i, C08F299/00(2006.01)i, C08F299/02(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/032(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. C08F8/00-8/50, C08F299/00-08, G03F7/027, G03F7/032															
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 0 6 年</td> </tr> </table>				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 0 6 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年				
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 0 6 年														
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年														
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2002-105152 A（日本油脂株式会社）2002.04.10, 請求項 1, 3, 4, [0027], [0061]-[0072]（ファミリーなし）</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 58-136605 A（旭硝子株式会社）1983.08.13, 特許請求の範囲(1), (2), (5) & US 4487893 A & GB 2114575 A & DE 3303472 A & FR 2521149 A</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 63-54469 A（旭硝子株式会社）1988.03.08, 特許請求の範囲(1)（ファミリーなし）</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>				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 請求の範囲の番号	Y	JP 2002-105152 A（日本油脂株式会社）2002.04.10, 請求項 1, 3, 4, [0027], [0061]-[0072]（ファミリーなし）	1-8	Y	JP 58-136605 A（旭硝子株式会社）1983.08.13, 特許請求の範囲(1), (2), (5) & US 4487893 A & GB 2114575 A & DE 3303472 A & FR 2521149 A	1-8	Y	JP 63-54469 A（旭硝子株式会社）1988.03.08, 特許請求の範囲(1)（ファミリーなし）	1-8
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 請求の範囲の番号													
Y	JP 2002-105152 A（日本油脂株式会社）2002.04.10, 請求項 1, 3, 4, [0027], [0061]-[0072]（ファミリーなし）	1-8													
Y	JP 58-136605 A（旭硝子株式会社）1983.08.13, 特許請求の範囲(1), (2), (5) & US 4487893 A & GB 2114575 A & DE 3303472 A & FR 2521149 A	1-8													
Y	JP 63-54469 A（旭硝子株式会社）1988.03.08, 特許請求の範囲(1)（ファミリーなし）	1-8													
☒ 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 <table border="0"> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>				「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
「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	「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														
「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	「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														
「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）	「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														
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献														
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願															
国際調査を完了した日 1 9 . 0 9 . 2 0 0 6		国際調査報告の発送日 2 6 . 0 9 . 2 0 0 6													
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		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官（権限のある職員）</td> <td>4 J</td> <td>3 1 3 0</td> </tr> <tr> <td colspan="3">吉宗 亜弓</td> </tr> <tr> <td colspan="3">電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7</td> </tr> </table>		特許庁審査官（権限のある職員）	4 J	3 1 3 0	吉宗 亜弓			電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7					
特許庁審査官（権限のある職員）	4 J	3 1 3 0													
吉宗 亜弓															
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7															

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 請求の範囲の番号
A	JP 2001-253928 A (日本化薬株式会社) 2001. 09. 18, 請求項 1, 2 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 7-157703 A (日本化薬株式会社) 1995. 06. 20, 請求項 1 (ファミリーなし)	9-12
A	JP 8-134390 A (日本化薬株式会社) 1996. 05. 28, 請求項 1 (ファミリーなし)	9-12
A	JP 10-114852 A (日本化薬株式会社) 1998. 05. 06, 請求項 1 (ファミリーなし)	9-12