

(19) 日本国特許庁(JP)

## 再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/129800

発行日 平成21年1月8日(2009.1.8)

(43) 国際公開日 平成18年12月7日(2006.12.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO3F 7/038 (2006.01)</b>	GO3F 7/038 601	2H025
<b>GO3F 7/039 (2006.01)</b>	GO3F 7/039 601	2H048
<b>HO1L 21/027 (2006.01)</b>	HO1L 21/30 563	5F046
<b>GO2B 5/20 (2006.01)</b>	GO2B 5/20 101	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 46 頁)

出願番号 特願2007-519089 (P2007-519089)	(71) 出願人 00002853 ダイキン工業株式会社
(21) 国際出願番号 PCT/JP2006/311111	大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル
(22) 国際出願日 平成18年6月2日(2006.6.2)	
(31) 優先権主張番号 特願2005-163709 (P2005-163709)	(74) 代理人 100100158 弁理士 鮫島 睦
(32) 優先日 平成17年6月3日(2005.6.3)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(74) 代理人 100068526 弁理士 田村 恭生
(31) 優先権主張番号 特願2005-326936 (P2005-326936)	(74) 代理人 100107180 弁理士 玄番 佐奈恵
(32) 優先日 平成17年11月11日(2005.11.11)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	(72) 発明者 森田 正道
(31) 優先権主張番号 特願2005-372795 (P2005-372795)	大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン 工業株式会社淀川製作所内
(32) 優先日 平成17年12月26日(2005.12.26)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターン形成用表面処理剤

## (57) 【要約】

以下のフッ素系モノマー(A)および該含フッ素系モノマーを含んでなるフッ素系ポリマー(B)の少なくとも一方を含有してなるフォトリソグラフィ用表面処理剤:

(A-1) 炭素数1~6のフルオロアルキル基を有する 位置換アクリレート、

(A-2) 炭素数1~6のフルオロアルキル基および重合性基を含有する含フッ素シルセスキオキサンモノマー

(A-3) パーフルオロポリエーテル基を有する重合性モノマー

(A-4) 炭素数1~6のフルオロアルキル基と重合性基が $-SO_2(CH_2)_n-$  (nは1~10)

(A-5) モノマー(A-1)~(A-4)の少なくとも1種を繰り返し単位とするポリマーの末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー

からなる群から選択された少なくとも1種のフッ素系モノマー

を提供する。該表面処理剤は、炭素数6以下の短鎖Rf基を有していても、撥液領域に十分に高い撥水撥油性を与える。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

以下のフッ素系モノマー（A）およびフッ素系ポリマー（B）からなる群から選択された少なくとも1種の含フッ素化合物を含有してなるフォトリソグラフィ用表面処理剤：  
（A）

（A-1）炭素数1~6のフルオロアルキル基を有する位置換アクリレートモノマー  
[位の置換基：フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $CFX^1X^2$ 基（但し、 $X^1$ および $X^2$ は、水素原子、フッ素原子または塩素原子）、シアノ基、炭素数1~20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、あるいは炭素数1~20の直鎖状または分岐状アルキル基]、

（A-2）炭素数1~6のフルオロアルキル基および重合性基を含有する含フッ素シルセスキオキサンモノマー

（A-3）パーフルオロポリエーテル基を有する重合性モノマー

（A-4）炭素数1~6のフルオロアルキル基と重合性基が $-SO_2(CH_2)_n-$ （ $n$ は1~10）により連結された重合性モノマー

（A-5）モノマー（A-1）~（A-4）の少なくとも1種を繰り返し単位とするポリマーの末端に（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー

からなる群から選択された少なくとも1種のフッ素系モノマー、ならびに

（B） フッ素系モノマー（A）と同様であるフッ素系モノマー（B-1）から誘導された繰り返し単位を有するフッ素系ポリマー。

## 【請求項 2】

表面処理剤が、フッ素系モノマー（A）、架橋剤（C）および光架橋触媒（D）を含有してなる請求項1に記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

## 【請求項 3】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー（B）および光架橋触媒（D）を含有してなり、フッ素系ポリマー（B）が架橋性官能基（E）を有する請求項1に記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

## 【請求項 4】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー（B）、架橋剤（C）、および光架橋触媒（D）を含有してなり、フッ素系ポリマー（B）が架橋性官能基（E）を有する請求項1に記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

## 【請求項 5】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー（B）、架橋剤（C）、および光架橋触媒（D）を含有してなり、フッ素系ポリマー（B）が架橋性官能基（E）と酸性基（F）を有する請求項1に記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

## 【請求項 6】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー（B）、架橋剤（C）、および光架橋触媒（D）を含有してなり、フッ素系ポリマー（B）が架橋性官能基（E）と酸性基（F）とシリコン鎖（G）を有する請求項1に記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

## 【請求項 7】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー（B）、架橋剤（C）、および光架橋触媒（D）を含有してなり、フッ素系ポリマー（B）が酸性基（F）を有する請求項1に記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

## 【請求項 8】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー（B）、架橋剤（C）、および光架橋触媒（D）を含有してなり、フッ素系ポリマー（B）が酸性基（F）とシリコン鎖（G）を有する請求項1に記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

## 【請求項 9】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー（B）、および光架橋触媒（D）を含有してなり、フッ素系ポリマー（B）が架橋性官能基（E）と酸性基（F）を有する請求項1に記載のフ

10

20

30

40

50

フトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 10】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー (B)、および光架橋触媒 (D) を含有してなり、フッ素系ポリマー (B) が架橋性官能基 (E) と酸性基 (F) とシリコン鎖 (G) を有する請求項 1 に記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 11】

架橋剤 (C) がラジカル重合性官能基、カチオン重合性官能基、酸と架橋可能な官能基のいずれかを有する請求項 2、4～8 のいずれかに記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 12】

架橋剤 (C) がシリコン(メタ)アクリレートである請求項 2、4～8 のいずれかに記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 13】

架橋性官能基 (E) がラジカル重合性基、カチオン重合性基、酸と架橋可能な官能基のいずれかである請求項 3～6、9、10 のいずれかに記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 14】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー (B)、および光酸発生剤 (I) を含有してなり、フッ素系ポリマー (B) が、酸の作用によって酸性基に変換する酸解離性官能基 (H) を有する請求項 1 に記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 15】

表面処理剤が、フッ素系ポリマー (B)、および光酸発生剤 (I) を含有してなり、フッ素系ポリマー (B) が、酸の作用によって酸性基に変換する酸解離性官能基 (H) とシリコン鎖 (G) を有する請求項 1 に記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 16】

フッ素系ポリマー (B) が、フッ素系モノマー (B-1) から誘導された繰り返し単位および不飽和有機酸 (B-2) から誘導された繰り返し単位を有するコポリマーである請求項 3～15 のいずれかに記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 17】

フッ素系ポリマー (B) において、フッ素系モノマー (B-1) と不飽和有機酸 (B-2) の重量比が 60 : 40～98 : 2 である請求項 16 に記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 18】

フッ素系ポリマー (B) が、さらに高軟化点モノマー (B-3) から誘導された繰り返し単位を有する請求項 16 に記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 19】

フッ素系ポリマー (B) が、  
フッ素系モノマー (B-1) 20～80 重量%、  
不飽和有機酸 (B-2) 5～30 重量%、  
高軟化点モノマー (B-3) 10～70 重量%

から構成される請求項 18 に記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 20】

不飽和有機酸 (B-2) が、(メタ)アクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、およびケイ皮酸からなる群から選択された少なくとも 1 種である請求項 16 に記載のフトリソグラフィー用表面処理剤。

【請求項 21】

高軟化点モノマー (B-3) が、メチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、およびアダマンチル(メタ)アクリレートからなる群から選択された少なくと

10

20

30

40

50

も 1 種である請求項 1 8 に記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

【請求項 2 2】

炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を有する 位置換アクリレート ( A - 1 ) において、 位の置換基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $CFX^1X^2$ 基 ( 但し、 $X^1$ および $X^2$ は、水素原子、フッ素原子または塩素原子 )、シアノ基、炭素数 1 ~ 2 0 の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基からなる群から選択されたものである請求項 1 ~ 2 1 のいずれかに記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

【請求項 2 3】

フッ素系モノマー ( A - 4 ) において $-SO_2(CH_2)_n-$ における $n$ が 3 ~ 6 である請求項 1 ~ 2 2 のいずれかに記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

10

【請求項 2 4】

フッ素系モノマー ( A - 1 )、( A - 2 )、( A - 4 ) および ( A - 5 ) において、フルオロアルキル基の炭素数が 4 である請求項 1 ~ 2 2 のいずれかに記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤。

【請求項 2 5】

請求項 1 ~ 2 4 のいずれかに記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤を用いて、フォトリソグラフィ法により、表面自由エネルギーが異なる複数の領域から構成されるパターンを基板上に形成することを特徴とするパターン基板の製造方法。

【請求項 2 6】

フォトリソグラフィに用いられる電磁波が、  
波長 10 ~ 400nm の光、  
波長 0.1 ~ 10nm の X 線、  
波長 0.001 ~ 0.01nm の電子線、または  
波長 10 ~ 300nm のレーザー光線  
のいずれかである請求項 2 5 に記載の方法。

20

【請求項 2 7】

請求項 2 5 または 2 6 の方法で製造されたパターン基板。

【請求項 2 8】

請求項 2 7 に記載のパターン基板上に機能性化合物の溶液または分散液を塗布し、溶媒を除去することを特徴とするデバイスの製造方法。

30

【請求項 2 9】

請求項 2 8 に記載の製法によって製造された電子、光学、医療または分析化学用途のデバイス。

【請求項 3 0】

デバイスが、集積回路、ディスプレイ用画素、レンズアレイ、バイオチップまたはマイクロ化学チップである請求項 2 9 に記載のデバイス。

【請求項 3 1】

請求項 1 ~ 2 4 のいずれかに記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤中に黒色の顔料を分散させたものを用いて、フォトリソグラフィ法により、親液性透明基板上に撥液化されたブラックマトリクスを形成することを特徴とするディスプレイ用カラーフィルタの製造方法。

40

【請求項 3 2】

親液性透明基板上に均一に形成された感光性樹脂ブラック層の上に、さらに請求項 1 ~ 2 4 のいずれかに記載のフォトリソグラフィ用表面処理剤を均一に塗布した後、フォトリソグラフィ法により、親液性透明基板上に撥液化されたブラックマトリクスを形成することを特徴とするディスプレイ用カラーフィルタの製造方法。

【請求項 3 3】

撥液化されたブラックマトリクスを有する透明基板上に、赤、黒、黄の顔料を分散した分散液を塗布し、溶媒を除去することを特徴とする請求項 3 1 または 3 2 に記載のディス

50

プレイ用カラーフィルタの製造方法。

【請求項 3 4】

請求項 3 3 の製造方法で製造されたディスプレイ用カラーフィルタ。

【請求項 3 5】

(A) フルオロアルキル基を含有するフッ素系モノマー、

(B) 架橋剤、および

(C) 光架橋触媒

を含んでなる電磁波硬化組成物を、非接触な微量液滴吐出法で基材に吐出して、基材上に電磁波硬化組成物の塗膜を形成し、塗膜に電磁波を照射して硬化させることにより、表面自由エネルギーが異なる少なくとも 2 つの領域から構成されるパターンを基材上に形成することを特徴とするパターン基板の製造方法。

10

【請求項 3 6】

電磁波硬化組成物のフッ素系モノマー (A) が

(A - 1) 炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基を有する 位置換アクリレートモノマー [ 位の置換基：フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $CFX^1X^2$ 基 (但し、 $X^1$ および $X^2$ は、水素原子、フッ素原子または塩素原子)、シアノ基、炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、あるいは炭素数 1 ~ 20 の直鎖状または分岐状アルキル基]、

(A - 2) 炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基および重合性基を含有する含フッ素シルセスキオキサンモノマー

20

(A - 3) パーフルオロポリエーテル基を有する重合性モノマー

(A - 4) 炭素数 1 ~ 6 のフルオロアルキル基と重合性基が  $-SO_2(CH_2)_n-$  (n は 1 ~ 10) により連結された重合性モノマー

(A - 5) モノマー (A - 1) ~ (A - 4) の少なくとも 1 種を繰り返し単位とするポリマーの末端に (メタ) アクリロイル基を有するマクロモノマーからなる群から選択された少なくとも 1 種のフッ素系モノマーである請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

架橋剤 (B) がラジカル重合性官能基またはカチオン重合性官能基を有する請求項 3 6 または 3 6 に記載の方法。

30

【請求項 3 8】

非接触な微量液滴吐出法がインクジェット法またはマイクロディスペンサー法である請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 9】

基材上に撥液性の膜が形成され、パターン化された少なくとも 1 つの撥液領域と少なくとも 1 つの親液領域が得られる請求項 3 5 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、親液領域および撥液領域からなるパターン表面をフォトリソグラフィー法により作製するための表面処理剤に関する。

【背景技術】

【0002】

50

フルオロアルキル基（以下、Rf基と省略）含有モノマー[J. Poly. Sci. Part A, 37, 7 (1999)]、または、Rf基含有モノマー 架橋性官能基含有モノマーの共重合体(特開2003-300323)を、架橋性モノマーおよび光重合開始剤とブレンドし、光重合する技術が開示されている。これらの技術は濡れ性の異なる撥液性と親液性の領域から構成されるパターン表面をフォトリソグラフィ法で作製するための表面処理剤として適用可能である。従来技術では、撥液性に有利な炭素数8以上の長鎖Rf基を有するRf基含有モノマーが用いられてきた。

【0003】

しかし、炭素数8以上の長鎖Rf基を有するRf基含有モノマー、あるいは、Rf基含有モノマーの共重合体が表面処理剤を構成する架橋性モノマー、光重合開始剤、溶媒などに相溶しにくい問題があった。

10

【0004】

一方、Rf基含有モノマーに炭素数8以上の長鎖Rf基を用いると環境、生体への蓄積性の問題が懸念される。従来、基材に高い撥水撥油性を付与するために表面処理剤として汎用されてきた炭素数8~12の長鎖Rf基を有するRf基含有化合物は、最近になって環境、生体への蓄積性の問題が指摘されている。最近の研究結果[EPAレポート"Draft Risk Assessment of the Potential Human Health Effects Associated With Exposure to Perfluorooctanoic Acid and Its Salts (PFOA)" (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoarisk.pdf>)]などから、長鎖Rf基含有化合物の一種であるPFOA(perfluorooctanoic acid)に対する人体への蓄積性の懸念が明らかとなっており、2003年4月14日にEPA(米国環境保護

20

【0005】

一方、Federal Register(FR Vol.68, No.73/April 16, 2003 [FRL - 2303 - 8], <http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafr.pdf>)やEPA Environmental News FOR RELEASE: MONDAY APRIL 14, 2003 EPA INTENSIFIES SCIENTIFIC INVESTIGATION OF A CHEMICAL PROCESSING AID (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoaprs.pdf>)やEPA OPPT FACT SHEET April 14, 2003 (<http://www.epa.gov/opptintr/pfoa/pfoafacts.pdf>)は、テロマーが分解または代謝によりPFOAを生成する可能性がある公表している(テロマーとは長鎖Rf基と同義である)。また、テロマーが、撥水撥油性、防汚性を付与された泡消火剤、ケア製品、洗浄製品、カーペット、テキスタイル、紙、皮革などの多くの製品に使用されていることをも公表している。

30

【0006】

このような環境問題のために、長鎖Rf基含有化合物の代替物質として、炭素数1~6の短鎖Rf基を有するRf基含有化合物を撥水撥油剤として利用する必要性が生じてきた。しかし、従来の骨格をそのまま短鎖Rf基に置換しても撥液領域の撥水撥油性が不十分であった。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の第1の要旨に関する目的は、炭素数6以下の短鎖Rf基を有していても、撥液領域に十分に高い撥水撥油性を与えるパターン形成用表面処理剤を提供することである。

40

本発明の第2の要旨に関する目的は、非接触な微量液滴吐出法により、基材に微小な撥液領域を形成させ、さらにその撥液領域は長鎖Rf基含有化合物を用いなくとも高い撥液性を有するパターン基板の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

第1の要旨によれば、本発明は、特定のフッ素系モノマーおよび/または特定のフッ素系ポリマーからなるフォトリソグラフィ用表面処理剤を提供する。

フッ素系モノマーとしては、例えば、

・炭素数1~6のRf基を有する 位置換アクリレートモノマー( 位の置換基は例えばF, Clである。 )、

50

- ・炭素数1~6のRf基を有する重合性シルセスキオキサンモノマー、
  - ・パーフルオロポリエーテル基を有する重合性モノマー、
  - ・炭素数1~6のフルオロアルキル基と重合性基が  $-SO_2(CH_2)_n-$  (nは1~10、特に3~6)により連結された重合性モノマー
  - ・これらモノマーの少なくとも1種を繰り返し単位とするポリマーの末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマー
- を適用する。

#### 【0009】

本発明は、以下のフッ素系モノマー(A)およびフッ素系ポリマー(B)からなる群から選択された少なくとも1種の含フッ素化合物を含有してなるフォトリソグラフィ用表面処理剤を提供する。

10

#### フッ素系モノマー(A)

(A-1)炭素数1~6のフルオロアルキル基を有する 位置換アクリレートモノマー ( 位の置換基：フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $CFX^1X^2$ 基(但し、 $X^1$ および $X^2$ は、水素原子、フッ素原子または塩素原子である。)、シアノ基、炭素数1~20の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、あるいは炭素数1~20の直鎖状または分岐状アルキル基)、

(A-2)炭素数1~6のフルオロアルキル基および重合性基を含有する含フッ素シルセスキオキサンモノマー、

20

(A-3)パーフルオロポリエーテル基を有する重合性モノマー、

(A-4)炭素数1~6のフルオロアルキル基と重合性基が  $-SO_2(CH_2)_n-$  (nは1~10、特に3~6)により連結された重合性モノマー

(A-5)モノマー(A-1)~(A-4)の少なくとも1種を繰り返し単位とするポリマーの末端に(メタ)アクリロイル基を有するマクロモノマーからなる群から選択された少なくとも1種のモノマー

フッ素系モノマーは、上記の2種の混合物(例えば、モノマー(A-1)とモノマー(A-4)の組合せ)であってもよい。

#### 【0010】

#### フッ素系ポリマー(B)

フッ素系モノマー(A)と同様である繰り返し単位(B-1)から誘導された繰り返し単位を有するフッ素系ポリマーであり、単独重合体であっても共重合体であっても良い。共重合体の場合はランダム、交互、ブロック、グラフトのいずれでも良い。

30

#### 【0011】

第2の要旨によれば、本発明は、フルオロアルキル基を含有するフッ素系モノマー(A)、架橋剤(B)、光架橋触媒(C)を含んでなる電磁波硬化組成物を、非接触な微量液滴吐出法で基材に吐出し、その微細な塗膜に電磁波を照射して硬化させることにより、表面自由エネルギーが異なる少なくとも2つの領域から構成されるパターンを基材上に形成するパターン基板の製造方法をも提供する。

40

#### 【発明の効果】

#### 【0012】

本発明の表面処理剤は、基材上に、パターン化された高い撥水撥油性を発現する膜を形成する。

#### 【発明を実施するための形態】

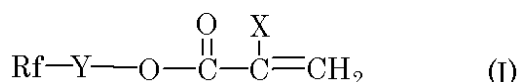
#### 【0013】

炭素数1~6のフルオロアルキル基を有する 位置換アクリレート(A-1)、パーフルオロポリエーテル基を有する重合性モノマー(A-3)、炭素数1~6のフルオロアルキル基と重合性基が  $-SO_2(CH_2)_n-$  (nは1~10、特に3~6)により連結された重合性モノマー(A-4)は、

(A)式：

50

## 【化1】



[式中、Xは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、 $\text{CFX}^1\text{X}^2$ 基（但し、 $\text{X}^1$ および $\text{X}^2$ は、水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。）、シアノ基、炭素数1～21の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、置換または非置換のベンジル基、置換または非置換のフェニル基、あるいは炭素数1～20の直鎖状または分岐状アルキル基

10

Yは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6～10の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2$ -基（但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4のアルキル基である。）、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OY}^1)\text{CH}_2$ -基（但し、 $\text{Y}^1$ は水素原子またはアセチル基である。）、または、 $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2$ -基（nは1～10）である。

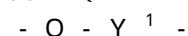
Rfは炭素数1～6の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、または、繰り返し単位： $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$ および $-\text{CF}_2\text{O}-$ からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が1～200のフルオロエーテル基である。]

で示されるフッ素含有基を有する含フッ素単量体であってよい。

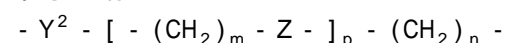
## 【0014】

20

上記式において、重合性基（例えば、炭素炭素二重結合基）とフルオロアルキル基との間に（すなわち、 $-\text{O}-\text{Y}-$ に代えて）、



（ここで、 $\text{Y}^1$ は、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1～10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6～10の芳香族基または環状脂肪族基または芳香脂肪族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R}^1)\text{SO}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_a$ -基（但し、 $\text{R}^1$ は炭素数1～4のアルキル基、aは0または1である。）、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OR}^{11})\text{CH}_2$ -基（但し、 $\text{R}^{11}$ は水素原子またはアセチル基である。）または、 $-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_2$ -基（nは1～10）である。）、あるいは



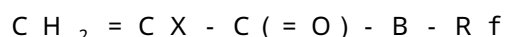
30

（ここで、 $\text{Y}^2$ は、 $-\text{O}-$ または $-\text{NH}-$ であり；Zは、 $-\text{S}-$ または $-\text{SO}_2-$ であり；mは1～10、nは0～10、pは0または1である。）

を有していてもよい。

## 【0015】

したがって、モノマー(A-1)、(A-3)、(A-4)は、式：



[式中、Bは、 $-\text{O}-\text{Y}^1-$ または $-\text{Y}^2-[-(\text{CH}_2)_m-\text{Z}-]_p-(\text{CH}_2)_n-$ （ここで、 $\text{Y}^1$ 、 $\text{Y}^2$ 、Z、m、n、およびpは上記と同意義である。）

XおよびRfは上記と同意義である。]

で示される化合物であってよい。

40

## 【0016】

パーフルオロポリエーテル基を有する重合性モノマー(A-3)、および炭素数1～6のフルオロアルキル基と重合性基が $-\text{SO}_2(\text{CH}_2)_n-$ （nは1～10、特に3～6）により連結された重合性モノマー(A-4)においては、Xの例は、上記原子および基に加えて、水素およびメチル基である。

## 【0017】

重合性モノマー(A-3)および重合性モノマー(A-4)は、重合性基を有するモノマーである。重合性基は、二重結合で結合された炭素-炭素基（例えば、エテニル基）であってよい。重合性モノマー(A-2)～(A-4)は、[モノマー(A-1)と同様に] 位が置換されている（すなわち、 位が水素またはアルキル基でない）アクリレート

50



であってもよい。あるいは、 位に水素原子またはメチル基を有するアクリレートであってもよい。

【0018】

上記式 (I) において、Rf基の炭素数は、1~6、例えば1~5、好ましくは4である。一般にRf基が長くなるほど撥液性が優れ、短くなるほど相溶性が優れる傾向があり、撥液性と相溶性が両立する炭素数は4である。生体蓄積性の観点でも炭素数6よりも4の方が好ましい。

Rf基の例は、 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-(CF_2)_4CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2C(CF_3)_3$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_5CF_3$ 、 $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ 等である。

10

【0019】

Yは、直接結合、酸素原子を有していてもよい炭素数1~10の脂肪族基、酸素原子を有していてもよい炭素数6~10の芳香族基、環状脂肪族基または芳香脂肪族基、 $-CH_2CH_2N(R^1)SO_2$ -基(但し、 $R^1$ は炭素数1~4のアルキル基である。)、 $-CH_2CH(OY^1)CH_2$ -基(但し、 $Y^1$ は水素原子またはアセチル基である。)、または、 $-(CH_2)_nSO_2$ -基( $n$ は1~10)である。脂肪族基はアルキレン基(特に炭素数1~4、例えば、1または2)であることが好ましい。芳香族基および環状脂肪族基は、置換されていてもあるいは置換されていなくてもどちらでもよい。 $-CH_2CH_2N(R^1)SO_2$ -基および $-(CH_2)_nSO_2$ -基においてRfに結合する原子は、メチレン基における炭素原子またはスルホン基における硫黄原子のどちらであってもよいが、一般に、スルホン基における硫黄原子であってもよい。

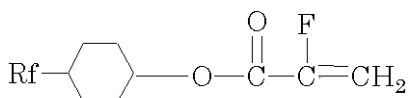
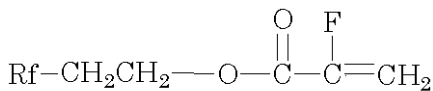
20

【0020】

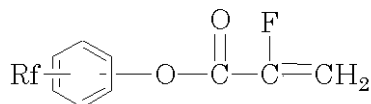
上記含フッ素単量体の例は、次のとおりである。

【0021】

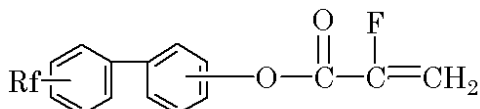
【化2】



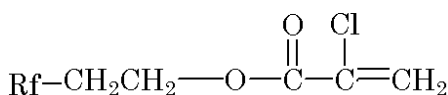
30



【化3】

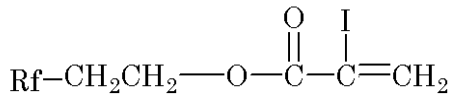
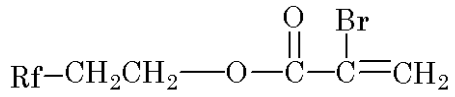


40



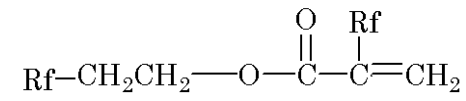
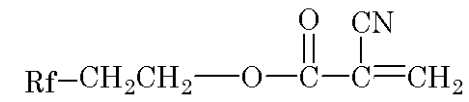
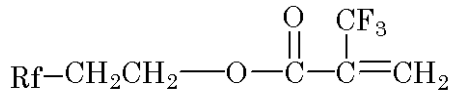
【0022】

【化 4】

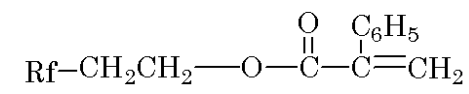
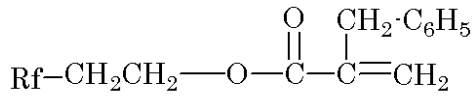


【 0 0 2 3 】

【化 5】



【化 6】



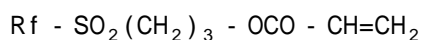
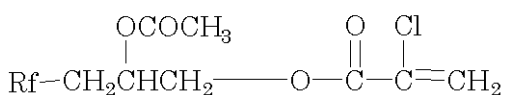
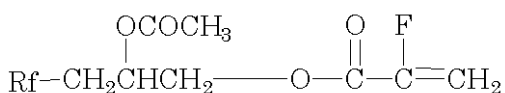
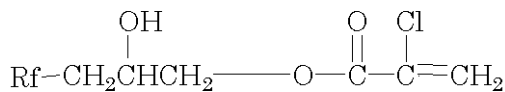
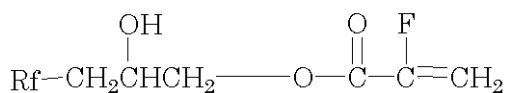
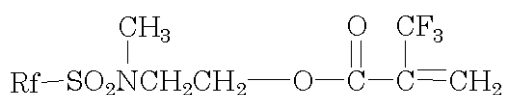
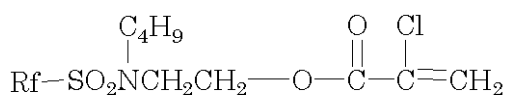
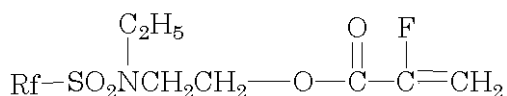
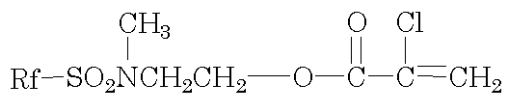
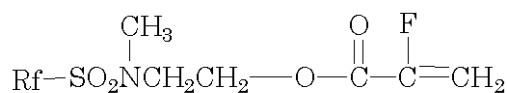
【 0 0 2 4 】

10

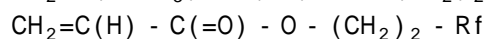
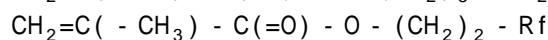
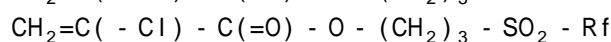
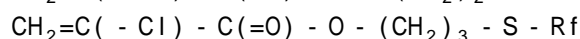
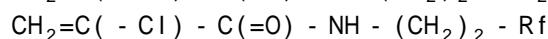
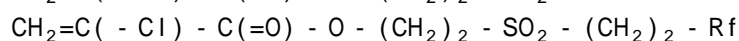
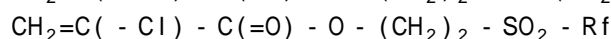
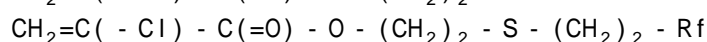
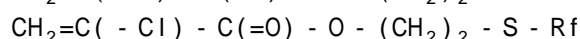
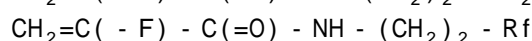
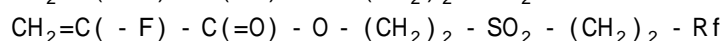
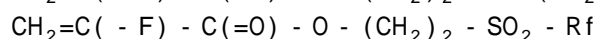
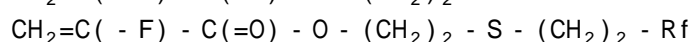
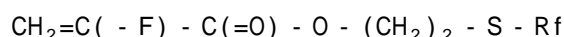
20

30

## 【化7】



## 【0025】



## 【0026】

[式中、Rfは炭素数1～6の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、または、繰り返し単位： $-\text{C}_3\text{F}_6\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{F}_4\text{O}-$ および $-\text{CF}_2\text{O}-$ からなる群から選択された少なくとも一種の繰り返し単位の合計数が1～200のパーフルオロポリエーテル基である。]

## 【0027】

10

20

30

40

50

炭素数1～6のフルオロアルキル基および重合性基を含有する含フッ素シルセスキオキサンモノマー（A-2）は、（i）含フッ素不完全縮合シルセスキオキサンと（ii）重合性官能基をもつ反応性シランとを反応することによって得られるものである。

含フッ素不完全縮合シルセスキオキサン（i）は、フルオロアルキル基を有する不完全縮合シルセスキオキサンである。

【0028】

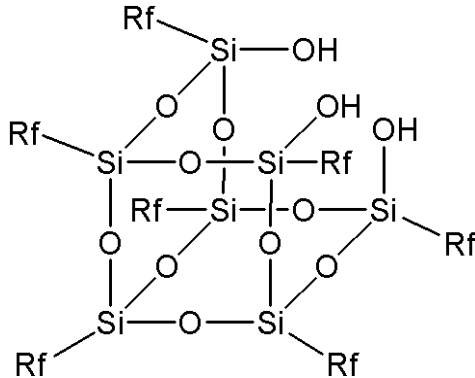
シルセスキオキサンはPOSS(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)とも呼ばれる。

不完全縮合シルセスキオキサン（i）のシラノール基は反応性が高く、一般に、分子中に1～3個存在する。

【0029】

不完全縮合シルセスキオキサン（i）の具体例は、例えば次のもの（構造式I）などである。

【化8】



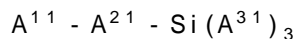
（構造式I）

【0030】

重合性官能基をもつ反応性シラン（ii）は、重合性官能基および反応性基を有する。反応性シラン（ii）において、重合性官能基の例は、（メタ）アクリル基、アルファ置換アクリル基、エポキシ基、ビニル基などである。反応性シラン（ii）において、反応性基の例は、トリクロロシリル基およびトリアルコキシシリル基（アルコキシ基の炭素数は1～5である。）である。

【0031】

反応性シラン（ii）は、例えば、一般式：



[式中、 $A^{11}$ は、重合性官能基であり、

$A^{21}$ は、直接結合または炭素数1～20（例えば、1～10）のアルキル基であり、

$A^{31}$ は、ハロゲン原子（例えば、塩素原子および臭素原子）またはアルコキシ基（アルコキシ基の炭素数は1～5である。）である。]

で示される化合物である。

【0032】

含フッ素シルセスキオキサン単量体（a）の例は、次のとおりである。

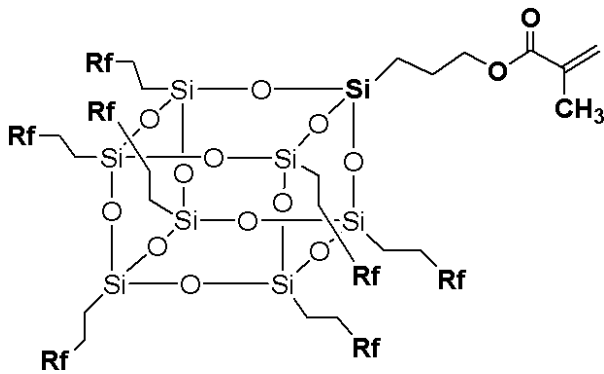
10

20

30

40

## 【化 9】



10

## 【0033】

フッ素系ポリマー（B）が共重合体である場合には、フッ素系モノマー（B-1）（すなわち、フッ素系モノマー（A）と同様のもの）と共重合させる共重合モノマーとして、不飽和有機酸（B-2）および高軟化点モノマー（B-3）が挙げられる。

フッ素系ポリマー（B）は、例えば、

（B1）フッ素系モノマー（B-1）の単独重合体、

（B2）フッ素系モノマー（B-1）と不飽和有機酸（B-2）の共重合体、または

（B3）フッ素系モノマー（B-1）と不飽和有機酸（B-2）と高軟化点モノマー（B-3）の共重合体

20

であってよい。

## 【0034】

不飽和有機酸（B-2）は、少なくとも1つの炭素-炭素二重結合、および少なくとも1つの酸基〔例えば、カルボキシル基（COOH基）〕を有するモノマーである。不飽和有機酸の特に好ましい例は、不飽和カルボン酸、例えば、遊離の不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物である。不飽和有機酸（B-2）の例は、（メタ）アクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、およびケイ皮酸である。不飽和有機酸（B-2）は、電磁波照射領域における架橋剤との架橋性、および、電磁波非照射領域におけるアルカリ現像液との溶解性をフッ素系ポリマー（B）に付与する。

30

## 【0035】

高軟化点モノマー（B-3）は、

・ホモポリマーの状態ではガラス転移点または融点が100以上、特に120以上のモノマー、

または、

・ $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{COOR}^2$  [R<sup>1</sup>:HまたはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>:炭素数4~20で水素原子に対する炭素原子の比率が0.58以上の飽和アルキル基]である。

R<sup>2</sup>の例は、イソボルニル、ボルニル、フェニル(以上はいずれもC<sub>10</sub>H<sub>17</sub>、炭素原子/水素原子=0.58)、アダマンチル(C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>、炭素原子/水素原子=0.66)、ノルボルニル(C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>、炭素原子/水素原子=0.58)などの架橋炭化水素環が挙げられる。これらの架橋炭化水素環に水酸基やアルキル基が付いていても良い。

40

## 【0036】

高軟化点モノマー（B-3）の例は、メチルメタクリレート、フェニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、およびアダマンチル(メタ)アクリレートである。ノルボルニル(メタ)アクリレートの例は、3-メチル-ノルボルニルメチル(メタ)アクリレート、ノルボルニルメチル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、1,3,3-トリメチル-ノルボルニル(メタ)アクリレート、ミルタニルメチル(メタ)アクリレート、イソピノカンファニル(メタ)アクリレート、2-〔5-(1',1',1'-トリフルオロ-2'-トリフルオロメチル-2'-ヒドロキシ)プロピル〕ノルボルニル(メタ)アクリレ

50

ートである。アダマンチル(メタ)アクリレートの例は、2-メチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル(メタ)アクリレート、1-アダマンチル-トリフルオロメチル(メタ)アクリレートである。

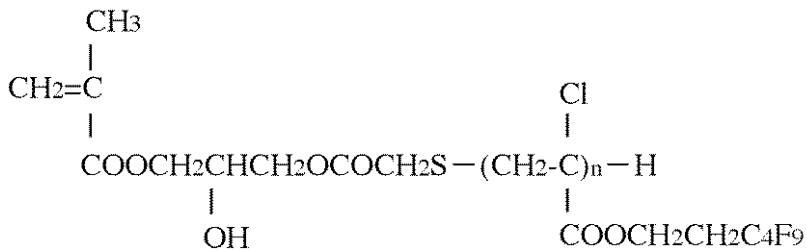
【0037】

ガラス転移点、融点は、それぞれ「I S K 7 1 2 1 - 1 9 8 7 「プラスチックの転移温度測定方法」で規定される補外ガラス転移終了温度( $T_{eg}$ )、融解ピーク温度( $T_{pm}$ )とする。フッ素系ポリマー(B)の繰り返し単位に、ホモポリマーの状態ではガラス転移点あるいは融点が100以上の高軟化点モノマー(B-3)を用いると、基板にを熱処理したときの寸法安定性が優れる効果に加え、フッ素系モノマー(B-1)の撥液性を向上させる効果もある。

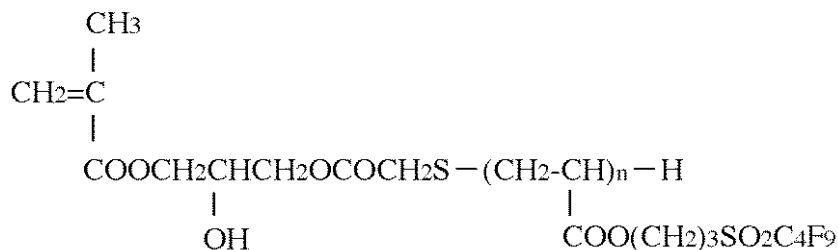
10

【0038】

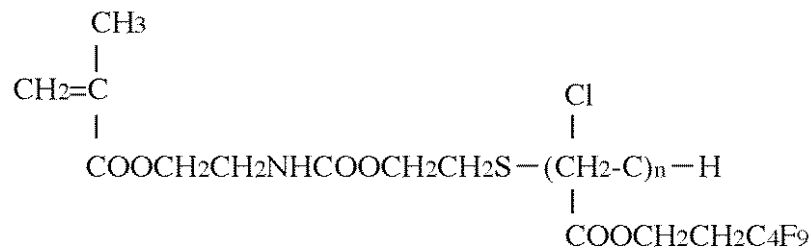
マクロモノマー(A-5)をフッ素系モノマー(B-1)として不飽和有機酸モノマー(B-2)および高軟化点モノマー(B-3)と共重合すると、フッ素系モノマー(B-1)、不飽和有機酸(B-2)、高軟化点モノマー(B-3)それぞれの効果が高まる。マクロモノマーの例として、



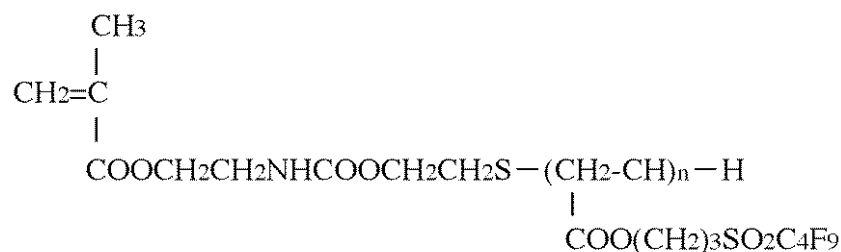
20



30



40



が例示される。マクロモノマー中のフッ素系モノマーの重合度nは好ましくは5~20、

50

特に好ましくは 5 ~ 10 である。

【0039】

上記の二元または三元の共重合体であるフッ素系ポリマー (B) は、架橋剤 (C)、光架橋触媒 (D)、および希釈剤 (J) から成る組成物とすることが格段に好ましい。

【0040】

共重合体において、フッ素系モノマー (B-1) と不飽和有機酸 (B-2) の重量比は、60 : 40 ~ 98 : 2、特に 80 : 20 ~ 95 : 5 であってよい。

共重合体において、高軟化点モノマー (B-3) の量は、共重合体に対して、0 ~ 90 重量%、例えば 1 ~ 80 重量%、特に 10 ~ 70 重量%であってよい。

フッ素系ポリマー (B) は、例えば、  
フッ素系モノマー (B-1) 20 ~ 80 重量%、  
不飽和有機酸 (B-2) 5 ~ 30 重量%、および  
高軟化点モノマー (B-3) 10 ~ 70 重量%  
からなっていてよい。

10

【0041】

フッ素系モノマー (B-1) が 20 ~ 80 重量%であると、撥液性が高く、かつフォトリソグラフィ用表面処理剤を構成するその他の成分との相溶性が良好である。不飽和有機酸モノマー (B-2) が 5 ~ 30 重量%であると、電磁波照射領域における架橋剤との架橋性が良好であり、および、電磁波非照射領域におけるアルカリ現像液との溶解性が良好であり、撥液性が良好である。高軟化点モノマー (B-3) が 10 ~ 70 重量%であると、寸法安定性の効果が良好であり、撥液性が良好である。

20

【0042】

不飽和有機酸モノマー (B-2) に加えて、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)アクリレートのような水酸基を有するモノマーを(例えば 0.1 ~ 30 重量%、特に、0.5 ~ 25 重量%の範囲で)共重合すると、モノマー (B-2) の電磁波照射領域における架橋剤との架橋性、および、電磁波非照射領域におけるアルカリ現像液との溶解性が増強される効果がある。

フッ素系ポリマー (B) の共重合体には、必要に応じて -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに代表されるシラン基含有モノマー(例えば、0.1 ~ 30 重量%)を共重合しても良い。シラン基含有モノマーを共重合することにより、例えば、基板との密着性が改善される。

30

【0043】

パターン基板の作製方法

第1の要旨によれば、本発明においては、フッ素系モノマー (A) またはフッ素系ポリマー (B) を用いて、例えば、次の方法により、表面自由エネルギーが異なる複数の領域から構成されるパターン基板、言い換えると、パターン化された複数の撥液領域と親液領域から成るパターン基板(以下、単に「パターン基板」と省略する)を作製する。

【0044】

方法(1)： フッ素系ポリマー (B) を希釈剤 (J) に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して均一な撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波(例えば、波長172nmの真空紫外光)を照射すると、電磁波エネルギーと電磁波により発生するオゾンの酸化作用により、照射領域のみが光分解して親液性となり、パターン基板が得られる。光触媒技術を併用して、撥液膜の光分解を促進しても良い。

40

方法(2)： フッ素系モノマー (A)、架橋剤 (C)、光架橋触媒 (D) を含有する組成物(必要に応じて希釈剤 (J) を加えても良い)を基板上に塗布して膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化して撥液膜となる。照射領域には不溶で非照射領域のみを溶解する希釈剤 (J) を用いて、非照射領域の膜を除去する(現像)することにより、パターン基板が得られる。

【0045】

方法(3)： 架橋性官能基 (E) を有するフッ素系ポリマー (B) と光架橋触媒 (D)

50

)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化する。非照射領域のみを溶解する溶媒で現像することにより、パターン基板が得られる。

方法(4)： 架橋性官能基(E)を有するフッ素系ポリマー(B)と架橋剤(C)、光架橋触媒(D)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化する。非照射領域のみを溶解する溶媒で現像することにより、パターン基板が得られる。

【0046】

方法(5)： 酸性基(F)と架橋性官能基(E)を有するフッ素系ポリマー(B)と架橋剤(C)、光架橋触媒(D)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化する。非照射領域のみを溶解する溶媒で現像することにより、パターン基板が得られる。

10

方法(6)： 酸性基(F)と架橋性官能基(E)とシリコーン鎖(G)を有するフッ素系ポリマー(B)と架橋剤(C)、光架橋触媒(D)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化する。非照射領域のみを溶解する溶媒で現像することにより、パターン基板が得られる。

【0047】

方法(7)： 酸性基(F)を有するフッ素系ポリマー(B)と架橋剤(C)、光架橋触媒(D)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化する。非照射領域のみを溶解する溶媒で現像することにより、パターン基板が得られる。

20

方法(8)： 酸性基(F)とシリコーン鎖(G)を有するフッ素系ポリマー(B)と架橋剤(C)、光架橋触媒(D)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化する。非照射領域のみを溶解する溶媒で現像することにより、パターン基板が得られる。

【0048】

方法(9)： 酸性基(F)と架橋性官能基(E)を有するフッ素系ポリマー(B)と光架橋触媒(D)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化する。非照射領域のみを溶解する溶媒で現像することにより、パターン基板が得られる。

30

方法(10)： 酸性基(F)と架橋性官能基(E)とシリコーン鎖(G)を有するフッ素系ポリマー(B)と光架橋触媒(D)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが硬化する。非照射領域のみを溶解する溶媒で現像することにより、パターン基板が得られる。

【0049】

方法(11)： 酸の作用によって酸性基に変換する酸解離基(H)を有するフッ素系ポリマー(B)、光酸発生剤(I)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが酸に解離して親液性となり、パターン基板が得られる。

40

方法(12)： 酸の作用によって酸性基に変換する酸解離基(H)とシリコーン鎖(G)を有するフッ素系ポリマー(B)、光酸発生剤(I)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが酸に解離して親液性となり、パターン基板が得られる。

【0050】

方法(13)： 酸の作用によって酸性基に変換する酸解離基(H)を有するフッ素系ポリマー(B)、光酸発生剤(I)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶

50



液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが酸に解離し、アルカリ水溶液に可溶となる。アルカリ水溶液で現像することにより、パターン基板が得られる。

方法(14)：酸の作用によって酸性基に変換する酸解離基(H)とシリコン鎖(G)を有するフッ素系ポリマー(B)、光酸発生剤(I)を希釈剤(J)に溶解する。このフッ素系ポリマー溶液を基板上に塗布して撥液膜を形成し、フォトマスクを介して電磁波を照射すると、照射領域のみが酸に解離し、アルカリ水溶液に可溶となる。アルカリ水溶液で現像することにより、パターン基板が得られる。

【0051】

(1)～(14)のいずれの方法においても電磁波を照射する前(プリバーク)や後(ポストバーク)に50～250程度の熱処理を行っても良い。光酸発生剤を用いるときは同じ温度範囲でPEB(Post Exposure Bake)処理を行っても良い。

10

【0052】

架橋剤(C)

架橋剤は単官能、または、好ましくは二個以上の官能基を有する化合物であり、ラジカル重合反応により硬化するタイプか、あるいは、カチオン重合反応により硬化するタイプであって良い。前者は不飽和二重結合基であるアクリロイル基やビニル基が官能基であり、後者はエポキシ基、ビニルエーテル基、オキセタン基が官能基となり、

- (a) ウレタン(メタ)アクリレート
- (b) エポキシ(メタ)アクリレート
- (c) ポリエステル(メタ)アクリレート
- (d) ポリエーテル(メタ)アクリレート
- (e) シリコン(メタ)アクリレート
- (f) (メタ)アクリレートモノマー
- (g) エポキシ系モノマー
- (h) ビニルエーテル系モノマー
- (i) オキセタン系モノマー

20

に分類される。(a)～(f)がラジカル重合反応で硬化するタイプであり、(g)～(i)はカチオン重合反応により硬化するタイプである。

【0053】

(a)～(e)は樹脂に(メタ)アクリロイル基を付加したものであり、オリゴマー、ベースレジジン、プレポリマーなどと表現されることが多い。

30

【0054】

(a) ウレタン(メタ)アクリレートは分子中にウレタン結合と(メタ)アクリロイル基を有するものであり、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレートに代表されるポリ[(メタ)アクリロイルオキシアルキル]イソシアヌレートなどが例示される。

【0055】

(b) エポキシ(メタ)アクリレートはエポキシ基に(メタ)アクリロイル基を付加したものであり、出発原料としてビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック、脂環化合物を用いたものが一般的である。

40

【0056】

(c) ポリエステル(メタ)アクリレートは多価アルコールと多塩基酸からなるエステル樹脂に(メタ)アクリレートを付加したものである。多価アルコールは、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、トリメチロールプロパン、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどであり、多塩基酸は、フタル酸、アジピン酸、マレイン酸、トリメリット酸、イタコン酸、コハク酸、テレフタル酸、アルケニルコハク酸などである。

【0057】

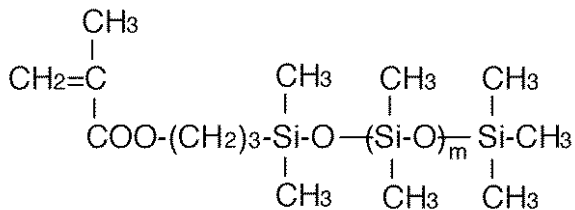
50

(d) ポリエーテル(メタ)アクリレートはジオールのポリエーテル樹脂に(メタ)アクリレートを付加したものであり、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートなどが例示される。

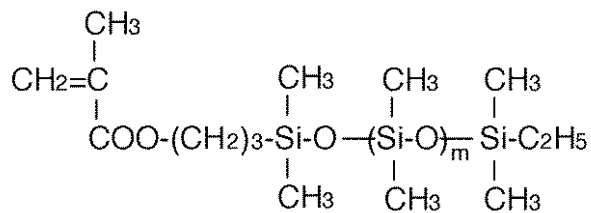
【 0 0 5 8 】

(e) シリコーン(メタ)アクリレートは、分子量1,000~10,000のジメチルポリシロキサンの片末端、あるいは、両末端を(メタ)アクリロイル基で変性したものであり、例えば、以下のものが例示される。

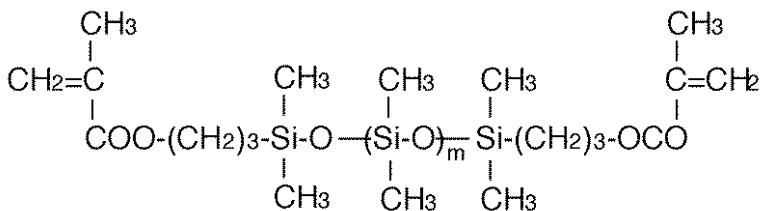
【 0 0 5 9 】



10



20



【 0 0 6 0 】

(f) (メタ)アクリレートモノマーは、単官能あるいは多官能のアルキル(メタ)アクリレートや、500mPa s (25 ) 以下の低粘度ポリエーテル(メタ)アクリレートであり、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、sec-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、n-ペンチル(メタ)アクリレート、3-メチルブチル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチル-n-ヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、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、(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)(メタ)アクリレート、2-アセトアセトキシエチル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレート、2-エトキシエチル(メタ)アクリレート、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、エチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカ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、ペンタエリスリ

30

40

50

トールテトラアクリレートなどが例示される。

【 0 0 6 1 】

(g) エポキシ系モノマーは、ビスフェノールA、ビスフェノールF、レゾルシノール、フェノールノボラック、クレゾールノボラックなどのフェノール類のグリシジルエーテル；ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール類のグリシジルエーテル；フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸などのカルボン酸のグリシジルエステル等のエポキシモノマーやこれらのオリゴマーもしくは脂環型エポキシドを挙げることができる。中でも、ビスフェノールAグリシジルエーテルモノマーもしくはオリゴマーを好ましく使用できる。具体的には、油化シェル社製造のエピコート828（分子量380）、エピコート834（分子量470）、エピコート1001（分子量900）、エピコート1002（分子量1,060）、エピコート1055（分子量1,350）、エピコート1007（分子量2,900）などが例示される。

10

【 0 0 6 2 】

(h) ビニルエーテル系モノマーは、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、シス-1,1,3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、トランス-1,1,3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、1-イソプロピル-4-メチル-2-ビニルオキシシクロヘキサン、2-ビニルオキシ-7-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-6-オン、2-メチル-2-ビニルオキシアダマンタン、2-エチル-2-ビニルオキシアダマンタン、1,3-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、1-ビニルオキシアダマンタノール、3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1,3,5-トリス(ビニルオキシ)アダマンタン、3,5-ビス(ビニルオキシ)-1-アダマンタノール、5-ビニルオキシ-1,3-アダマンタンジオール、1,3,5,7-テトラキス(ビニルオキシ)アダマンタン、3,5,7-トリス(ビニルオキシ)-1-アダマンタノール、5,7-ビス(ビニルオキシ)-1,3-アダマンタンジオール、7-ビニルオキシ-1,3,5-アダマンタントリオール、1,3-ジメチル-5-ビニルオキシアダマンタン、1,3-ジメチル-5,7-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、3,5-ジメチル-7-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1-カルボキシ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-アミノ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-ニトロ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-スルホ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-t-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン、4-オキソ-1-ビニルオキシアダマンタン、1-ビニルオキシ-3-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(ビニルオキシメチル)アダマンタン、1-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-エチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1,3-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、2,5-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、2,3-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、5-メトキシカルボニル-2-ビニルオキシノルボルナン、2-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(ビニルオキシメチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシペンチル)ノルボルナン、3-ヒドロキシ-4-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3,4-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-ヒドロキシ-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3,8-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-メトキシカルボニル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-メトキシカルボニル-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-ヒドロキシメチル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,5.17,10]ドデカン、3-ヒドロキシメチル-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.12,

20

30

40

50

5 . 1 7 , 1 0 ] ドデカン、 8 - ヒドロキシ - 3 - ( ビニルオキシメチル ) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 ] ドデカン、 9 - ヒドロキシ - 3 - ( ビニルオキシメチル ) テトラシクロ [ 4 . 4 . 0 . 1 2 , 5 . 1 7 , 1 0 ] ドデカン、 8 - ビニルオキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 2 , 6 ] デカン - 3 , 5 - ジオン、 4 - ビニルオキシ - 1 1 - オキサペンタシクロ [ 6 . 5 . 1 . 1 3 , 6 . 0 2 , 7 . 0 9 , 1 3 ] ペンタデカン - 1 0 , 1 2 - ジオン、 - ビニルオキシ - , - ジメチル - - ブチロラクトン、 , - トリメチル - - ビニルオキシ - - ブチロラクトン、 , - ジメチル - - メトキシカルボニル - - ビニルオキシ - - ブチロラクトン、 8 - ビニルオキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 2 , 6 ] デカン - 3 - オン、 9 - ビニルオキシ - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 2 , 6 ] デカン - 3 - オン、 8 , 9 - 10  
 ビス ( ビニルオキシ ) - 4 - オキサトリシクロ [ 5 . 2 . 1 . 0 2 , 6 ] デカン - 3 - オン、 4 - ビニルオキシ - 2 , 7 - ジオキサビシクロ [ 3 . 3 . 0 ] オクタン - 3 , 6 - ジオン、 5 - ビニルオキシ - 3 - オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 4 , 8 ] ノナン - 2 - オン、 5 - メチル - 5 - ビニルオキシ - 3 - オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 4 , 8 ] ノナン - 2 - オン、 9 - メチル - 5 - ビニルオキシ - 3 - オキサトリシクロ [ 4 . 2 . 1 . 0 4 , 8 ] ノナン - 2 - オン、 6 - ビニルオキシ - 3 - オキサトリシクロ [ 4 . 3 . 1 . 1 4 , 8 ] ウンデカン - 2 - オン、 6 , 8 - 20  
 ビス ( ビニルオキシ ) - 3 - オキサトリシクロ [ 4 . 3 . 1 . 1 4 , 8 ] ウンデカン - 2 - オン、 8 - ヒドロキシ - 6 - ビニルオキシ - 3 - オキサトリシクロ [ 4 . 3 . 1 . 1 4 , 8 ] ウンデカン - 2 - オン、 及びこれらに対応するイソプロペニルエーテル類などが例示される。

【 0 0 6 3 】

( i ) オキセタン系モノマーは、 1,4 - ビス { [( 3 - エチル - 3 - オキセタニル ) メトキシ ] エチル } ベンゼン ( 東亜合成製アロンオキセタンOXT - 121 )、 3 - エチル - 3 - ヒドロキシメチルオキセタン ( 東亜合成製アロンオキセタンOXT - 101 ) などが例示される。

【 0 0 6 4 】

また、フッ素系ポリマー中に酸が含まれる場合は、架橋剤に酸架橋剤を用いても良い。酸架橋剤は、一分子中に酸性基と架橋する複数 ( 例えば 2 ~ 1 0 ) の反応基 ( 例えば、カルボン酸、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、N - メチロール基、アルキルエーテル化したN - メチロール基、エポキシ基など ) を有する化合物、あるいは、酢酸の多価金属塩であり、アミノ樹脂、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、酢酸アルミニウムなどが例示される。

【 0 0 6 5 】

アミノ樹脂としては、メラミン系化合物、グアナミン系化合物、尿素系化合物等のアミノ基の一部もしくはすべてをヒドロキシメチル化した化合物、または該ヒドロキシメチル化した化合物の水酸基の一部もしくはすべてをメタノール、エタノール、n - ブチルアルコール、2 - メチル - 1 - プロパノール等でエーテル化した化合物、例えば、ヘキサメトキシメチルメチロールメラミンであり、日本サイテックインダストリーズ製のアルキル型、メチロール型、イミノ型の各種アミノ樹脂などが挙げられる。

【 0 0 6 6 】

エポキシ化合物としては、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、臭素化エポキシ樹脂等のグリシジルエーテル類、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カルボキシレート、ビス ( 2 , 3 - エポキシシクロペンチル ) エーテルなどの脂環式エポキシ樹脂、ジグリシジルヘキサヒドロフタレート、ジグリシジルテトラヒドロフタレート、ジグリシジルフタレート等のグリシジルエステル類、テトラグリシジリアミノジフェニルメタン、トリグリシジルパラアミノフェノール等のグリシジリアミン類、トリグリシジリアイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

オキサゾリン化合物としては、2 - ビニル - 2 - オキサゾリン、2 - ビニル - 4 - メチ

10

20

30

40

50

ル - 2 - オキサゾリン、2 - ビニル - 5 - メチル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 2 - オキサゾリン、2 - イソプロペニル - 4 - メチル - 2 - オキサゾリン等の重合性単量体の共重合体を挙げる事ができる。

本発明の架橋剤に1,4 - ビス(3 -メルカプトブチリルオキシ)ブタン、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)のような多感能チオールを併用すると、硬化速度が向上する。多感能チオールの量は、たとえば、架橋剤100重量部に対して0.1 ~ 20重量部、例えば1 ~ 10重量部であってよい。

#### 【0067】

架橋剤は、フッ素系モノマーと併用する場合はフッ素系モノマー100重量部に対して、1 ~ 100, 000重量部、特に10 ~ 100, 000重量部である。また、フッ素系ポリマーと併用する場合はフッ素系ポリマー100重量部に対して、1 ~ 100重量部、特に1 ~ 20重量部である。

10

#### 【0068】

##### 光架橋触媒(D)

光架橋触媒はラジカル光重合開始剤と光酸発生剤が例示される。ラジカル光重合開始剤は、光によりラジカルを発生する化合物であり、例えば、ベンジル、ジアセチル等のジケトン類、ベンゾイン等のアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類、チオキサントン、2,4 - ジエチルチオキサントン、チオキサントン - 4 - スルホン酸等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、4,4' - ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、アセトフェノン、2 - (4 - トルエンスルホニルオキシ) - 2 - フェニルアセトフェノン、p - ジメチルアミノアセトフェノン、2,2' - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、p - メトキシアセトフェノン、2 - メチル[4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノ - 1 - プロパノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オン等のアセトフェノン類、アントラキノン、1,4 - ナフトキノン等のキノン類、2 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸(n - ブトキシ)エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4 - ジメチルアミノ安息香酸2 - エチルヘキシル等のアミノ安息香酸類、フェナシルクロライド、トリハロメチルフェニルスルホン等のハロゲン化合物、アシルホスフィンオキシド類、ジ - t - ブチルパーオキシド等の過酸化物等が挙げられる。市販品としては、IRGACURE - 184、同261、同369、同500、同651、同907(以上、チバ - ガイギー製)、Darocur - 1173、同1116、同2959、同1664、同4043(以上、メルクジャパン製)などが挙げられる。

20

30

#### 【0069】

光酸発生剤[Photochemical acid generator(PAG)]は光をあてることによって反応し酸を発生する材料である。PAGは、光を吸収する発色団と分解後に酸となる酸前駆体より構成されており、このような構造のPAGに特定波長の光を照射することで、PAGが励起し酸前駆体部分から酸を発生する。PAGは、例えば、ジアゾニウム塩、ホスホニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、 $CF_3SO_3$ 、 $p - CH_3PhSO_3$ 、 $p - NO_2PhSO_3$ (ただし、phはフェニル基)等の塩、有機ハロゲン化合物、オルトキノ - ジアジドスルホニルクロリド、またはスルホン酸エステル等を挙げる事ができる。

40

#### 【0070】

前記有機ハロゲン化合物は、ハロゲン化水素酸を形成する化合物であり、かかる化合物は、米国特許第3,515,551号、米国特許第3,536,489号、米国特許第3,779,778号および西ドイツ特許公開公報第2,243,621号等に関示されたものが挙げられる(これらの開示を本明細書の一部とする)。

前記記載の他の光の照射により酸を発生する化合物は、特開昭54 - 74728号、特開昭55 - 24113号、特開昭55 - 77742号、特開昭60 - 3626号、特開昭60 - 138539号、特開昭56 - 17345号および特開昭56 - 36209号に関示されている(これらの開示を本明細書の一部とする)

50

)。

【 0 0 7 1 】

PAGの市販品として、和光純薬製のWPAG - 145[Bis(cyclohexylsulfonyl)diazomethane]、WPAG - 170[Bis(t-butylsulfonyl)diazomethane]、WPAG - 199[Bis(p-toluenesulfonyl)diazomethane]、WPAG - 281[Triphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate]、WPAG - 336[Diphenyl - 4 - methylphenylsulfonium trifluoromethanesulfonate]、WPAG - 367[Diphenyl - 2,4,6 - trimethylphenylsulfonium p-toluenesulfonate]、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製のCGI - 1397[(5-プロピルスルフォニルオキシイミノ - 5H - チオフェン - 2 - イリデン) - (2 - メチルフェニル)アセトニトリル]、三和ケミカル製のTFE - トリアジン[2 - [2 - (Furan - 2 - yl)ethenyl] - 4,6 - bis(trichloromethyl) - s - triazine]、TME - トリアジン[2 - [2 - (5 - Methylfuran - 2 - yl)ethenyl] - 4,6 - bis(trichloromethyl) - s - triazine]MP - トリアジン[2 - (Methoxyphenyl) - 4,6 - bis(trichloromethyl) - s - triazine]、ジメトキシトリアジン[2 - [2 - (3,4 - Dimethoxyphenyl)ethenyl] - 4,6 - bis(trichloromethyl) - s - triazine]などを使用することができる。

10

【 0 0 7 2 】

光架橋触媒の量は、フッ素系モノマーと架橋剤、または、フッ素系ポリマー、または、フッ素系ポリマーと架橋剤の合計100重量部に対して、0.1 ~ 20重量部、特に1 ~ 10重量部である。

【 0 0 7 3 】

光架橋触媒と併用するときのフッ素系ポリマー(B)は、架橋性官能基(E)、酸性基(F)、酸の作用によって酸性基に変換する酸解離性官能基(H)からなる群から選択された少なくとも一つの基を有することが好ましい。フッ素系ポリマー(B)は、さらにシリコン鎖(G)を有していてもよい。

20

【 0 0 7 4 】

架橋性官能基(E)

フッ素系ポリマーに付与する架橋性官能基は、ラジカル重合反応により硬化するタイプとしては、アクリロイル基やビニル基などの不飽和二重結合基であり、カチオン重合反応により硬化するタイプとしてはエポキシ基、オキサタン基などが例示される。また、酸性基と架橋する反応基、例えば、カルボン酸、水酸基、アミノ基、イソシアネート基、N-メチロール基、アルキルエーテル化したN-メチロール基などであっても良い。

30

【 0 0 7 5 】

フッ素系ポリマーに架橋性官能基を付与する方法は、

(1) 架橋性官能基を有するモノマーを予め合成し、それをフッ素系モノマーと共重合する方法

(2) 一旦、他の官能基を有するフッ素系ポリマーを合成してから、その官能基を架橋性官能基に変換する方法

のいずれであっても良い。

【 0 0 7 6 】

フッ素系ポリマー中の架橋性官能基の量は、ポリマー中の繰り返し単位の合計に対して、架橋性官能基含有繰り返し単位の量が、一般に0.1 ~ 20 mol%、特に1 ~ 10 mol%である。

40

【 0 0 7 7 】

酸性基(F)

酸性基の例は、カルボキシル基、水酸基(特に、フェノール性水酸基)、およびスルホン酸基などである。

【 0 0 7 8 】

フッ素系ポリマーに酸性基を付与する方法は、

(1) 酸性基を有するモノマーを予め合成し、それをフッ素系モノマーと共重合する方法

(2) 一旦、他の官能基を有するフッ素系ポリマーを合成してから、その官能基を酸性基に変換する方法

50

のいずれであっても良い。

【0079】

(1)の場合、酸性基を有するモノマーとして以下のものが例示される。カルボキシル基を有するモノマーとしては、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。水酸基を有するモノマーとしては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、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)アクリレートなどが挙げられる。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、エチル、*n*-ブチル等のアルキル基、メトキシ、エトキシ、*n*-ブトキシ等のアルコキシ基、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などが挙げられる。スルホン酸基を有するモノマーとしては、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)アリルオ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、およびそれらの塩が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

10

【0080】

(1)の場合、フッ素系モノマーと酸性基を有するモノマーの反応性の違いから共重合体に組成分布が生じ、それがパターンングに悪影響を及ぼすことがある。これが問題となる場合は、フッ素系モノマーのビニル基の構造と、酸性基を有するモノマーのビニル基の構造が同じものを用いることが好ましい。例えば、Rf基を含有する-CIアクリレートをフッ素系モノマーに用いる場合は、-CIアクリル酸を、酸性基を有するモノマーとして用いることが好ましい。

20

フッ素系ポリマー中の酸性基の量は、ポリマー中の繰り返し単位の合計に対して、酸性基含有繰り返し単位の量が、一般に0.1~20mol%、特に1~10mol%である。

【0081】

シリコーン鎖(G)

シリコーン鎖(G)は分子量1,000~10,000のジメチルポリシロキサンである。

フッ素系ポリマーにシリコーン鎖を付与する方法は、

30

(1)シリコーン鎖を有するモノマーあるいは重合開始剤を予め合成し、それをフッ素系モノマーと共重合する方法

(2)一旦、他の官能基を有するフッ素系ポリマーを合成してから、その官能基にシリコーン鎖を結合させる方法

のいずれであっても良い。方法(1)の場合、架橋剤(C)に記述したシリコーン(メタ)アクリレートをを用いても良い。

フッ素系ポリマー中のシリコーン鎖の量は、ポリマー中の繰り返し単位の合計に対して、シリコーン鎖含有繰り返し単位の量が、一般に0.1~50mol%、特に1~10mol%である。

40

【0082】

酸の作用によって酸性基に変換する酸解離性官能基(H)

酸の作用によって酸性基に変換する酸解離性官能基は、*t*-ブトキシカルボニル基(*t*-BOC)、イソプロポキシカルボニル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基、*t*-ブトキシカルボニルメチル基、あるいは、これらの酸解離性官能基で保護されたフェノール性水酸基が例示される。

【0083】

フッ素系ポリマーに酸解離性官能基を付与する方法は、

(1)酸解離性官能基を有するモノマーを予め合成し、それをフッ素系モノマーと共重合する方法

(2)一旦、他の官能基を有するフッ素系ポリマーを合成してから、その官能基を酸解離

50

性官能基に変換させる方法

のいずれであっても良い。方法(1)の場合、*t*-ブチル(メタ)アクリレートを用いても良い。

フッ素系ポリマー中の酸解離性官能基の量は、ポリマー中の繰り返し単位の合計に対して、酸解離性官能基含有繰り返し単位の量が、一般に0.1~50mol%、特に1~10mol%である。

#### 【0084】

##### 光酸発生剤(I)

光架橋触媒(D)で説明した光酸発生剤と同じものである。酸解離性官能基(H)を有するフッ素系ポリマー(B)の膜に光酸発生剤存在下で電磁波を照射すると、酸性基が生成し、膜の照射領域が親液性になる。また、この酸性基はアルカリ水溶液に溶解性があるために、膜の照射領域をアルカリ水溶液で現像することが可能となる。

10

#### 【0085】

##### 希釈剤(J)

本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤には必要に応じて希釈剤(J)として溶媒(特に、水溶性有機溶媒、有機溶媒(特に、油溶性有機溶媒)、水)を加えても良い。希釈剤は、フッ素系ポリマーを製造するために用いるものと同様である。希釈剤は、フッ素系モノマー(A)またはフッ素系ポリマー(B)に不活性でこれらを溶解するものである。希釈剤の例は、水溶性有機溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、3-メトキシブチルアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート、乳酸エチル、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノールなどが、有機溶媒としては、クロロホルム、HFC141b、HCHC225、ヒドロフルオロエーテル、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、石油エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルイソブチルケトン、酢酸ブチル、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、テトラクロロジフルオロエタン、トリクロロトリフルオロエタンなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で使用しても2種以上を混合しても良い。希釈剤はフッ素系モノマー(A)またはフッ素系ポリマー(B)の合計100重量部に対して、50~2000重量部、例えば、50~1000重量部の範囲で用いられる。

20

30

#### 【0086】

##### フッ素系ポリマーの製造

フッ素系ポリマーは、以下のようにして製造することができる。単量体および必要な成分を溶媒に溶解させ、窒素置換後、重合触媒を加えて20~120の範囲で1~20時間、攪拌する方法が採用される。

#### 【0087】

溶媒は有機溶媒、水溶性有機溶媒、水などが使用でき、希釈剤(J)と同様である。溶媒は単量体の合計100重量部に対して、50~2000重量部、例えば、50~1000重量部の範囲で用いられる。

40

#### 【0088】

フッ素系ポリマーの分子量を調整するためにメルカプタン類、ハロゲン化アルキル類などの連鎖移動剤を添加しても良い。メルカプタン類としては、*n*-ブチルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*t*-ブチルメルカプタン、チオグリコール酸エチル、チオグリコール酸2-エチルヘキシル、2-メルカプトエタノール、メルカプト酸イソオクチル、チオグリコール酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸メトキシブチル、シリコーンメルカプタン(信越化学製 KF-2001)などが、ハロゲン化アルキル類

50



としては、クロロホルム、四塩化炭素、四臭化炭素等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0089】

フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、例えば1,000~500,000、特に2,000~100,000、特別に3,000~20,000であってよい。フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により求めたものである（標準ポリスチレン換算）。

【0090】

炭素数8~12のフルオロアルキル基を有するモノマー、および、ポリマー

本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤には必要に応じて炭素数8~12のフルオロアルキル基を有するモノマー（例えば、パーフルオロオクチルエチルアクリレート）、および、このモノマーを繰り返し単位とするポリマーを配合しても良い。

10

【0091】

非フッ素系ポリマー

本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤には必要に応じて非フッ素系ポリマーを併用しても良い。非フッ素系ポリマーは、例えば、アルカリ可溶性樹脂であり、特許第2505033号、特開平3-170554号、特開平6-118646のノボラック型フェノール樹脂、特開平7-311463号、特開平8-292559号の分子量分布を狭めたポリビニルフェノール樹脂、特開平3-87746号、特開平8-44061号の水素添加により一部環状アルコール構造に変換したフェノール樹脂、特開平7-295200号、特開平8-152717号のポリビニルフェノールのOH基の一部をアルキル基で保護した樹脂、特開平8-339086号のアシル基等の酸に不活性な保護基を有するポリビニルフェノール樹脂、特開平6-67431号、特開平10-10733号のスチレンと共重合したポリビニルフェノール樹脂、特開平9-166870号の（メタ）アクリレートモノマー類と共重合したポリビニルフェノール樹脂、更に特開平8-240911号のカルボキシ基を有する樹脂などである（これら公報の開示を本明細書の一部とする。）

20

【0092】

顔料

本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤には必要に応じて各種顔料を添加しても良い。例えば、黒色顔料としてはカーボンブラック、グラファイト、チタンブラック、酸化鉄、硫化ビスマス、ペリレンブラックなどである。

30

【0093】

酸捕捉剤

本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤には必要に応じて酸捕捉剤を添加することにより、膜中で酸発生剤から発生した酸の拡散を制御しても良い。酸捕捉剤としては、有機アミン、塩基性のアンモニウム塩、塩基性のスルホニウム塩などが用いられ、昇華やレジスト性能を劣化させないものであればよい。これらの酸捕捉剤の中でも、有機アミンが画像性能が優れる点で好ましい。例えば特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127369号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-317902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110638号、特開平8-123030号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特表平7-508840号、USP5525453号、USP5629134号、USP5667938号等に記載の塩基性化合物を用いることができる（これら開示を本明細書の一部とする。）。酸捕捉剤としては、好ましくは、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサ

40

50

メチレントトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウム p - トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルピリジニウム p - トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム p - トルエンスルホナート、及びテトラブチルアンモニウムラクテート、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。これらの中でも、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレントトラミン、イミダゾール類、ヒドロキシピリジン類、ピリジン類、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の有機アミンが好ましい。

10

#### 【0094】

##### その他の添加剤

本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤には必要に応じてその他の各種添加剤が用いられる。例えば、膜の平滑性を向上させるためのフッ素系、シリコン系、炭化水素系界面活性剤や、膜の密着性を向上させるためのシランカップリング剤やチタネートカップリング剤、その他、暗反応抑制のための熱重合禁止剤や紫外線吸収剤、酸化防止剤、消泡剤などが挙げられる。

#### 【0095】

##### 基材

本発明の基板に用いる基材は、シリコン、合成樹脂、ガラス、金属、セラミックスなどである。

20

#### 【0096】

合成樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでもよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プレピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)等のポリオレフィン、環状ポリオレフィン、変性ポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリ-(4-メチルペンテン-1)、アイオノマー、アクリル系樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリル-スチレン共重合体(AS樹脂)、ブタジエン-スチレン共重合体、ポリオ共重合体(EVOH)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリシクロヘキサントレフタレート(PCPT)等のポリエステル、ポリエーテル、ポリエーテルケトン(PEK)、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、ポリエーテルイミド、ポリアセタール(POM)、ポリフェニレンオキシド、変性ポリフェニレンオキシド、ポリアリレート、芳香族ポリエステル(液晶ポリマー)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、その他フッ素系樹脂、スチレン系、ポリオレフィン系、ポリ塩化ビニル系、ポリウレタン系、フッ素ゴム系、塩素化ポリエチレン系等の各種熱可塑性エラストマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル、シリコン樹脂、ポリウレタン等、またはこれらを主とする共重合体、ブレンド体、ポリマーアロイ等が挙げられ、これらのうちの1種または2種以上を組み合わせ(例えば2層以上の積層体として)用いることができる。合成樹脂製の基板を用いれば、軽量、透明、安価、曲げられるなどの特徴を基板に付与できる。

30

40

#### 【0097】

ガラスとしては、例えば、ケイ酸ガラス(石英ガラス)、ケイ酸アルカリガラス、ソーダ石灰ガラス、カリ石灰ガラス、鉛(アルカリ)ガラス、バリウムガラス、ホウケイ酸ガラス等が挙げられる。

金属としては、金、銀、銅、鉄、ニッケル、アルミニウム、白金等が挙げられる。

セラミックとしては、酸化物(例えば、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ケイ素、ジルコニア、チタン酸バリウム)、窒化物(例えば、窒化ケイ素、窒化ホウ素)、硫化物(例えば、硫化カドミウム)、炭化物(例えば、炭化ケイ素)等が挙げられ、これらの混合物を使用して良い。

50

## 【0098】

いずれの基板を用いる場合でも、プラズマ処理やUVオゾン処理などの前処理を行っても良い。これらの前処理により、基板表面に親液性の官能基（例えば、OH基、COOH基、NH基）を導入できる。

パターン表面の形状は、最終的に製造する素子の目的に応じて適当なものを選択すれば良く、円、四角形、三角形、直線、曲線などが例示される。互いのパターンは接していても離れていても良い。例えば、ライン&スペースの場合、ライン幅およびライン間隔は、 $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、例えば、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であって良い。ライン幅は等間隔であって良いし、幅が変化しても良い。ラインの形状は直線でも曲線でも良い。

## 【0099】

これら基材の表面に、表面処理剤（含フッ素化合物）を液相または気相中で均一に処理する。液相での処理は、膜厚を制御できるものであれば公知の塗布法を採用することができる。例えば、ロールコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、フローコート法、パーコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スピコート法、ディップコート法などが採用でき、基材の種類、形状、生産性、膜厚の制御性を考慮して選択できる。例えば、基板を含フッ素化合物溶液にスピコート法で塗布した後、 $70 \sim 150$  で1秒間～10分間（例えば110 で1分間）加熱して含フッ素化合物の膜から溶媒を乾燥することによって行える。この簡便なプロセスで基材の表面に、含フッ素化合物の膜が形成される。含フッ素化合物の膜の厚さは、一般に $0.5\text{nm} \sim 1000 \mu\text{m}$ 、例えば $10\text{nm} \sim 200 \mu\text{m}$ 、特に $50\text{nm} \sim 100 \mu\text{m}$ であって良い。パターン基板の作製方法(1)、(11)～(14)においては、光を照射することなしで、対水接触角 $60^\circ$ 以上、特に $80^\circ$ 以上の均一な撥液性表面が得られる。一方、パターン基板の作製方法(2)～(10)においては光を照射することにより、照射領域に対水接触角 $60^\circ$ 以上、特に $80^\circ$ 以上の撥液性表面が形成される。

## 【0100】

次にフォトリソグラフィ法を用いて、親液領域の対水接触角が $50^\circ$ 以下となるようにパターンニングを行う。表面自由エネルギーが異なる複数の領域〔(1)対水接触角 $60^\circ$ 以上の領域、特に対水接触角 $80^\circ$ 以上の領域と、(2)対水接触角 $50^\circ$ 以下の領域、特に対水接触角 $30^\circ$ 以下の領域〕から構成されるパターン基板を調製する。領域(1)と領域(2)は隣接する。

含フッ素化合物の膜をフォトリソグラフィ法でパターンニングするためには、電磁波を照射する。

## 【0101】

電磁波

本発明で膜に照射する電磁波は、波長 $10 \sim 400\text{nm}$ の光であり、紫外線(UV,  $200 \sim 400\text{nm}$ )、真空紫外光(VUV,  $150 \sim 200\text{nm}$ )、極端紫外線(EUV,  $10 \sim 120\text{nm}$ )などが例示される。VUVを用いる場合、光源は波長 $172\text{nm}$ のVUVを発光できる市販のキセノンエキシマランプが使用できる。またUVを用いる場合、光源は水銀キセノンランプ、水銀ランプ、キセノンランプ、キセノンエキシマランプが使用できる。さらに、 $248\text{nm}$ のKrFエキシマレーザー、 $193\text{nm}$ のArFエキシマレーザー、 $157\text{nm}$ のF2エキシマレーザーを使用しても良い。露光量は $1 \sim 10,000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 、特に $1 \sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ であってよい。

また、光以外に、波長 $0.1 \sim 10\text{nm}$ のX線、波長 $0.001 \sim 0.01\text{nm}$ の電子線、波長 $10 \sim 300\text{nm}$ のレーザー光線の電磁波を用いても良い。

## 【0102】

光やX線でフォトリソグラフィ法を行う場合は、フォトマスクを介して膜に光を照射しても良いし、米国テキサス・インスツルメンツ社が開発したDMD(デジタル・マイクロミラー・デバイス)のような半導体を使用して、マスクレスでパターン状に光を照射しても良い。DMDは、ミクロンサイズの超微小な鏡(マイクロミラー)を48万～131万個敷き詰め、ミラーにランプ光を反射させて膜にパターン状に光を照射する。

## 【0103】

一方、電子線、レーザー光線では、市販の描画装置を用いてフォトマスクなしで直接、

均一に表面処理された基板にパターンを描画する。電子線の露光量はラスタ描画では10~10,000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、特に100~1,000  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、ショット描画では100~100,000 fC/dot、特に1,000~10,000 fC/dotであってよい。

#### 【0104】

##### 現像

本発明では、上記の電磁波を照射後に溶媒に対する溶解性のコントラストを利用して、溶媒可溶性領域を除去、いわゆる「現像」を行っても良い。現像に使用される溶媒（現像液）は、フッ素系ポリマーの製造に用いたものやアルカリ水溶液を用いる。アルカリ水溶液は、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水などの無機アルカリ水溶液や、エチルアミン、*n*-プロピルアミンなどの第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミンなどの第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、*N*-メチルピロリドンなどの第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリンなどの第四級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン等の環状アミン類のアルカリ類からなる有機アルカリ水溶液を用いる。これらは単独で用いても良いし二種類以上を混合しても良い。また、界面活性剤を添加しても良い。

10

現像方法は、浸漬法、液盛り法などで10秒~10分の範囲で行って良い。

#### 【0105】

第2の要旨によれば、本発明においては、次のようなパターン基板の作製方法を用いることができる。

20

##### パターン基板の作製方法

本発明では、フルオロアルキル基を含有するフッ素系モノマー（A）、架橋剤（B）、光架橋触媒（C）を含んでなる電磁波硬化組成物を非接触な微量液滴吐出法により、基板上に吐出して微小構造を有する膜を形成し、電磁波を照射して膜を硬化させる。非接触な微量液滴吐出法の例としては、例えばインクジェット法、マイクロディスペンサー法などが挙げられる。

#### 【0106】

インクジェット法として、ピエゾ方式を用いることができる。ピエゾ方式は、液滴の制御性に優れインク選択の自由度の高いことからインクジェットプリンターでも利用されている。なお、ピエゾ方式には、MLP（Multi Layer Piezo）タイプとMLChip（Multi Layer Ceramic Hyper Integrated Piezo Segments）タイプがある。発熱体を発熱させ気泡を生じさせインク液体を押し出す、サーマル方式を用いたインクジェット法でもよい。インクジェット法で吐出される液滴の一滴当たりの容量は0.1pL~1nLである。本発明で、インクジェット法に適した電磁波硬化組成物（インク）の25における物性は、粘度1~50mPa·s、表面張力19~30mN/m、沸点100~250である。

30

#### 【0107】

マイクロディスペンサー法としては、チューピング方式、エアー圧縮方式を用いることができる。マイクロディスペンサー法で吐出される液滴の一滴当たりの容量は、一般に1nL~1 $\mu$ Lである。

40

#### 【0108】

電磁波を照射する前（プリベーク）や後（ポストベーク）に、撥液性の膜に対して50~250程度の熱処理を行っても良い。酸素により硬化が阻害される場合は、窒素、アルゴンのような不活性ガスの雰囲気中で電磁波を照射しても良い。

この簡便なプロセスで基板の表面に、撥液性の膜が形成され、表面自由エネルギーが異なる複数（少なくとも2つ）の領域から構成されるパターン基板、言い換えると、パターン化された少なくとも1つの撥液領域と少なくとも1つの親液領域から成るパターン基板（以下、単に「パターン基板」と省略する）が作製できる。

#### 【0109】

50

撥液性の膜の厚さは、一般に1nm~1000 $\mu$ m、例えば10nm~200 $\mu$ m、特に50nm~100 $\mu$ mであって良い。撥液領域は例えば、対水接触角70°以上、特に80°以上の撥液性を示す。撥液領域のパターンの形状は、最終的に製造する素子の目的に応じて適当なものを選択すれば良く、直線、曲線、円、四角形、三角形などが例示される。互いのパターンは接していても離れていても良い。例えば、ライン&スペースの場合、ライン(撥液性の領域)の幅は、10~1000 $\mu$ m、例えば、100~500 $\mu$ mであって良い。ラインとスペースの比率は任意であり、例えば、1/10~10/1である。ラインの形状は直線でも曲線でも良い。

#### 【0110】

##### パターンを形成した基板に対する機能性化合物溶液の塗布

本発明では、パターンを形成した基板に機能性化合物の溶液または分散液を塗布する。機能性化合物溶液を塗布する方法は、スピンコート法、ディップコート法、キャスト法、ロールコート法、印刷法、転写法、インクジェット法 [P.Calvert, Chem.Mater., 13, 3299(2001)]、バーコード法、キャピラリー法などが挙げられる。

#### 【0111】

パターン化された含フッ素化合物の膜の上に、機能性化合物の層が形成される。

機能性化合物の層は、パターン表面の上に、機能性化合物を溶媒に溶解した溶液を塗布し、溶媒を除去することによって形成することができる。表面自由エネルギーが異なる複数の領域に機能性化合物溶液を塗布すると、機能性化合物溶液は、対水接触角60°以上、特に80°以上の領域を避けて、対水接触角50°以下、特に30°以下の領域のみに付着する。こうして、機能性化合物の層が基板にパターン化された親液領域上に形成される。

#### 【0112】

機能性化合物の例は、半導体化合物、導電性化合物、ディスプレイ用画素を形成するための色素または顔料、フォトクロミック化合物、サーモクロミック化合物、レンズ材料、生命科学薬剤などである。

半導体化合物としては、有機系が好ましく、例えば、ペンタセン誘導体、ポリチオフェン誘導体、フタロシアニン誘導体、ポリフルオレン誘導体、ポリp-フェニレンビニレン、層状ヘロブスカイト化合物などが挙げられる。

導電性化合物としては、室温で10<sup>2</sup> S/cm以上の導電性を有するものである。例えば、有機系ではポリアセチレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリピロール、ポリp-フェニレンビニレン、ポリアニリンなどが挙げられる。これらの化合物をドーピングすることにより導電性を向上しても良い。金属系では金、銀、銅などのナノ粒子を液体に分散したものが挙げられる。

#### 【0113】

フォトクロミック化合物としては、有機系が好ましく、例えば、アゾベンゼン誘導体、スピロピラン誘導体、フルギド誘導体、ジアリールエテン誘導体などが挙げられる。

サーモクロミック化合物とは、温度変化に伴って物質の色が可逆的に変化する化合物の総称であり、例えば、サリチリデンアニリン類、ポリチオフェン誘導体、テトラハロゲノ錯体、エチレンジアミン誘導体錯体、ジニトロジアンミン銅錯体、1,4-ジアザシクロオクタン(daco)錯体、ヘキサメチレンテトラミン(hmta)錯体、サルチルアルデヒド(salen)類錯体などが挙げられる。

機能性化合物の層の厚さは、0.1nm~100 $\mu$ m、例えば、1nm~1 $\mu$ mであって良い。

#### 【0114】

機能性化合物を溶解する溶媒の例は、有機溶媒(特に油溶性有機溶媒)、水溶性有機溶媒、および水である。機能性化合物が水に難溶性の場合、有機溶媒(特に、油溶性有機溶媒)または水溶性有機溶媒に溶解させる必要がある。

本発明において、機能性化合物を溶解する溶媒は、表面張力40mN/m以下、例えば30mN/m以下である有機溶媒であることが好ましい。表面張力が40mN/m以下である

10

20

30

40

50

ことによって、溶液がパターン形状にそって容易に濡れ拡がることことができる。

【0115】

有機溶媒としては、アルコール、エステル、ケトン、エーテル、炭化水素（例えば、脂肪族炭化水素および芳香族炭化水素）等が挙げられ、有機溶媒はフッ素化されていてもされていなくてもどちらでも良い。有機溶媒の具体例は、パーフルオロデカリン、ヒドロフルオロエーテル、HCFC225、クロロホルム、1,1,2,2-テトラクロロエタン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、酢酸ブチル、ヘキサン、イソペンタン、トルエン、キシレン、テトラヒドロフランなどが挙げられる。また、水溶性有機溶媒の具体例は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミルケトン、酢酸エチル、プロピレングリコール、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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルカルビトール、カルビトールアセテート、乳酸エチル、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノールなどが挙げられる。

水を用いる場合は、界面活性剤や上記の水溶性有機溶媒などを添加して、表面張力を低下させても良い。

【0116】

機能性化合物の溶液における機能性化合物の濃度は、0.1～20重量%、例えば、1～10重量%であって良い。

溶媒の除去は、蒸発などによって行える。溶媒の除去は、基材を、加熱（例えば、60～200）することによって、行える。溶媒除去は、減圧（例えば、0.01～100 Pa）下で行っても良い。

【0117】

本発明の基板は、電子、光学、医療、化学分析などの幅広い用途のデバイスに用いることが可能である。例えば、電子デバイスとしては、トランジスタ、メモリ、発光ダイオード（EL）、レーザー、太陽電池などの集積回路に利用できる。これらのデバイスからフレキシブルディスプレイ、無線タグ、ウェアラブルなコンピュータなどが製造される。また、光学デバイスとしては、ディスプレイ用画素、光メモリ、光変調素子、光シャッター、第二次高調波（SHG）素子、偏光素子、フォトニッククリスタル、レンズアレイなどに、医療デバイスとしては、DNAアレイ、タンパク質アレイなどのバイオチップなどに利用できる。化学分析デバイスとしては、微小化学プラント、微小化学分析システムなどのマイクロ化学チップに利用できる。

【0118】

本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤は、ディスプレイ用カラーフィルタをインクジェット法で製造する際に必要となるブラックマトリクスを撥液化に極めて有用である。インクジェット法はカラーフィルタを低コストで製造するための技術として期待されているが、インクジェット技術単独ではブラックマトリクス内（画素部）に赤、緑、青のインクを正確に印刷するだけの着弾精度が不足している。そのため、ブラックマトリクスの上部を撥液化して、誤って外れたインク液滴を画素内に引き戻す必要がある。また、画素の膜厚を稼ぐために赤、緑、青のインクがブラックマトリクスの高さを超える量まで注入される場合には、ブラックマトリクスの上部の撥液化が必須である。前者の撥液性はインク溶液の転落角が、後者の撥液性は静的接触角が指標となる。

従来、ブラックマトリクスの撥液化のためには、大気圧プラズマ法により $CF_4$ 、 $SF_6$ 、 $CHF_3$ などのフッ素ガスをブラックマトリクスに吸着させていた（特開2000-353594）。しかし、この方法ではプラズマに由来する欠陥のために均一な撥液領域が形成されないことや、ブラックマトリクスの上部のみならず側面も撥液化される問題があった。これらの欠点を改善するために、フッ素系ポリマータイプの感光性撥液処理剤が考案された。

例えば、

10

20

30

40

50

特開平11 - 281815  
 特開2004 - 151618  
 特開2005 - 315984  
 を参照できる。

しかし、これらの文献で開示されているフッ素系ポリマーには、撥液性と、感光性組成物を形成する他素材との相溶性を両立できるものではなかった。これに対し、本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤は極めて高い撥液性と相溶性を両立している。

【0119】

以下に、本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤を用いてブラックマトリクスを撥液化するための二つの方法について説明する。

一番目の方法は、本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤中に黒色の顔料を分散させたものを用いて、フォトリソグラフィ法により、親液性透明基板上に撥液化されたブラックマトリクスを形成する方法である。このときのフォトリソグラフィ用表面処理剤の例としては、例えば、

架橋性官能基 (E) と酸性基 (F) を有するフッ素系ポリマー (B)	5 - 10 重量%	
架橋剤 (C)	1 - 5 重量%	
光架橋触媒 (D)	1 - 5 重量%	
20 重量% カーボンブラック分散液	10 - 20 重量%	
溶媒	残部 (合計 100 重量% とする)	20

が挙げられる。

【0120】

二番目の方法は、親液性透明基板上に均一に形成された感光性樹脂ブラック層の上に、本発明のフォトリソグラフィ用表面処理剤を均一に塗布した後、フォトリソグラフィ法により、親液性透明基板上に撥液化されたブラックマトリクスを形成する方法である。このときのフォトリソグラフィ用表面処理剤の例としては、例えば、

酸性基 (F) を有するフッ素系ポリマー (B)	5 - 10 重量%	
架橋剤 (C)	1 - 5 重量%	
光架橋触媒 (D)	1 - 5 重量%	
溶媒	残部 (合計 100 重量% とする)	30

が挙げられる。

【0121】

これらのいずれかで撥液化されたブラックマトリクスを有する透明基板上に、カラーフィルタ用の赤、黒、黄の顔料分散液をインクジェット法により塗布し、溶媒を除去することでカラーフィルタが極めて低コストで製造できる。

【実施例】

【0122】

以下に実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0123】

静的接触角と転落角は次の方法で測定した。

静的接触角と転落角の測定

静的接触角は、水平に置いた基板にマイクロシリンジから水、または、n-ヘキサデカンを2 $\mu$ L滴下し、滴下1秒後の静止画をビデオマイクロスコープで撮影することにより求めた。

また、転落角は以下の方法で求めた。水平に置いた基板にマイクロシリンジから、水の場合は20 $\mu$ L、n-ヘキサデカンとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) の場合は5 $\mu$ L滴下し、基板を毎秒2°の速度で傾斜させ、液滴が転落し始めるまでを、ビデオマイクロスコープで動画として記録した。その動画を再生し、液滴が転落し始める角度を転落角とした。

【0124】

10

20

30

40

50

## 製造例 1

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中にフッ素系モノマー  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{F})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$  (略称 -F) 100 g、 $\text{HCFC 225 400 g}$  を入れ、50 に加熱後、30 分間窒素気流下で攪拌した。これに 2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル 0.5 g を添加し、18 時間重合した。反応液中の残存モノマーをガスクロマトグラフィーで分析することより、重合率が 95% 以上であることを確認した。得られた反応液をメタノールで沈殿、真空乾燥して、フッ素系ポリマーを単離した。得られたフッ素系ポリマーの分子量を GPC で測定すると、重量平均分子量は 21,000 (ポリスチレン換算) であった。

【0125】

## 製造例 2, 3, 比較製造例 1

製造例 1 のフッ素系モノマーを、それぞれ、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Cl})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$  (略称 -Cl)、 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{H})\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$  (略称  $\text{SO}_2\text{Pr}$ )、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$  (略称 -H) に置き換えたものを製造例 2, 3, 比較製造例 1 とした。重量平均分子量は、それぞれ、16,000、9,000、15,000 であった。

【0126】

## 実施例 1 ~ 3、比較例 1

基板のシリコンウエハはアセトンで洗浄後、真空紫外光を照射することにより、表面を超親水化した。この基板に、製造例 1 ~ 3, 比較製造例 1 のフッ素系ポリマーを  $\text{HCFC 225}$  で希釈して調製した 1 重量% 溶液を、2000 rpm、1 分間の条件でスピンコートして、膜厚 (溶媒を除いた膜厚) 100 nm の膜を作製した。この膜の静的接触角と転落角を測定した。結果を表 1 に示す。併記したガラス転移点はバルクのポリマーについて測定したものである。静的接触角は実施例と比較例でほとんど差がないが、転落角は実施例の方が比較例よりもはるかに小さく、液体が転がりやすい。

【0127】

表 1. 各種フルオロアクリレートホモポリマー薄膜の動的濡れ性

液体	実施例No.	製造例No.	ポリマー薄膜	ガラス転移点 (°C)	静的接触角 (°)	転落角 (°)
水 (20 $\mu\text{L}$ ) $\gamma = 72 \text{ mN/m}$	実施例1	製造例1	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{F})\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9]_n$	91	115	27
	実施例2	製造例2	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9]_n$	88	112	24
	実施例3	製造例3	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{COO}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9]_n$	55, 87 (mp)	114	44
	比較例1	比較製造例1	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9]_n$	-12	111	90
n-ヘキサデカン (5 $\mu\text{L}$ ) $\gamma = 27 \text{ mN/m}$	実施例1	製造例1	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{F})\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9]_n$	91	71	14
	実施例2	製造例2	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{Cl})\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9]_n$	88	69	12
	実施例3	製造例3	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{COO}-(\text{CH}_2)_3\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9]_n$	55, 87 (mp)	74	16
	比較例1	比較製造例1	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{H})\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9]_n$	-12	67	90

【0128】

これらの膜にライン/スペース = 10  $\mu\text{m}$  / 10  $\mu\text{m}$  のフォトマスクを密着させ、10 分間、真空紫外光を照射することにより、照射領域を親液化し、撥液領域と親液領域から成るパターン基板を作製した。

これらのパターン基板にポリ(9, 9-ジオクチルフルオレン) [American Dye Source 社製 ADS129BE] の 1 重量% トルエン溶液をインクジェット法により塗布した。インクジェットは、ノズル径を 50  $\mu\text{m}$  とし、オンデマンド法で行った。トルエン乾燥後の薄膜を光学顕微鏡で観察したところ実施例 1 ~ 3 ではライン幅 10  $\mu\text{m}$  の親液領域に沿って明瞭に分裂したポリマー薄膜が形成された。一方、比較例 1 では不明瞭にしか分裂しなかった。

【0129】

## 実施例 4, 5、比較例 2

基板は実施例 1 と同じものを使用した。実施例 4 では、ビスフェノール A - ジヒドロキシエチルエーテルジアクリレート (架橋剤) 45 重量%、-F (フッ素系モノマー) 25 重量%、両末端をメタクリロイル基で変性した分子量 5,000 のジメチルポリシロキ

10

20

30

40

50



サン（架橋剤）25重量%、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン（光重合開始剤）5重量%となるように混合溶解させ、この溶液をドクターブレードを用いて基板上に膜厚（溶媒を除いた膜厚）が100 $\mu\text{m}$ となるように塗布した。実施例5、比較例2では、それぞれ、-Fを-C1、-Hに置き換えた。

#### 【0130】

窒素雰囲気下で、ライン/スペース=10 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$ のフォトマスクを介して、処理基板に波長365nmの紫外線を積算照度1000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で照射した。この操作で照射領域は架橋し溶媒に不溶となる。次にメタノールに基板を浸漬することにより未照射領域のフッ素系ポリマーを溶解、除去することにより、撥液領域と親液領域から成るパターン基板を作製した。

これらのパターン化基板にポリ（9,9-ジオクチルフルオレン）の1重量%トルエン溶液をインクジェット法により塗布した。トルエン乾燥後の薄膜を光学顕微鏡で観察したところ実施例4,5ではライン幅10 $\mu\text{m}$ の親液領域に沿って明瞭に分裂したポリマー薄膜が形成された。一方、比較例2では不明瞭にしか分裂しなかった。

#### 【0131】

##### 製造例4

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中に-C1 50g、メタクリル酸50g、イソプロピルアルコール400gを入れ、70 $^{\circ}\text{C}$ に加熱後、30分間窒素気流下で攪拌した。これに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1gを添加し、18時間重合した。反応液中の残存モノマーをガスクロマトグラフィーで分析することより、重合率が95%以上であることを確認した。得られた反応液をヘキサンで沈殿、真空乾燥して、フッ素系ポリマーを単離した。得られたフッ素系ポリマーの分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は35,000（ポリスチレン換算）であった。

#### 【0132】

##### 比較製造例2

製造例4のフッ素系モノマーを-Hに置き換えたものを比較製造例2とした。重量平均分子量は、32,000であった。

#### 【0133】

##### 実施例6、比較例3

製造例4または比較製造例2のフッ素系ポリマー10重量%、酸発生剤WPA G-199（和光純薬）1重量%、酸架橋剤サイメル303（日本サイテックインダストリーズ）5重量%、プロピレングリコールモノメチルエーテル84重量%の溶液を、実施例1と同様の基板にスピンコートして基板上に膜厚（溶媒を除いた膜厚）5 $\mu\text{m}$ の膜を作製した。110 $^{\circ}\text{C}$ で3分間加熱後、この膜にライン/スペース=10 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$ のフォトマスクを介して、365nmの紫外線を積算照度1000 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で照射し、さらに110 $^{\circ}\text{C}$ で3分間加熱した。この操作で照射領域は架橋して溶媒に不溶となる。次に、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に1分間浸漬することにより現像した後、水洗して、撥液領域と親液領域から成るパターン基板を作製した。

これらのパターン化基板にポリ（9,9-ジオクチルフルオレン）の1重量%トルエン溶液をインクジェット法により塗布した。トルエン乾燥後の薄膜を光学顕微鏡で観察したところ実施例6ではライン幅10 $\mu\text{m}$ の親液領域に沿って明瞭に分裂したポリマー薄膜が形成された。一方、比較例3では不明瞭にしか分裂しなかった。

#### 【0134】

##### 製造例5

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中に-C1 50g、t-ブチルメタクリレート50g、酢酸ブチル400gを入れ、70 $^{\circ}\text{C}$ に加熱後、30分間窒素気流下で攪拌した。これに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1gを添加し、18時間重合した。反応液中の残存モノマーをガスクロマトグラフィーで分析することより、重合率が95%以上であることを確認した。得られた反応液をヘキサンで沈殿、真空乾燥して、フッ素系ポリマーを単離した。得られたフッ素系ポリマーの分子量をGPC

10

20

30

40

50

Cで測定すると、重量平均分子量は36,000(ポリスチレン換算)であった。

【0135】

比較製造例3

製造例5のフッ素系モノマーを - Hに置き換えたものを比較製造例3とした。重量平均分子量は、33,000であった。

【0136】

実施例7、比較例4

製造例5または比較製造例3のフッ素系ポリマー10重量%、光酸発生剤WPA G-199(和光純薬)1重量%、酢酸ブチル89重量%の溶液を、実施例1と同様の基板にスピンコートして基板上に膜厚(溶媒を除いた膜厚)3 $\mu$ mの膜を作製した。110 $^{\circ}$ で3分間加熱後、この膜にライン/スペース=10 $\mu$ m/10 $\mu$ mのフォトマスクを介して、365nmの紫外線を積算照度100mJ/cm<sup>2</sup>の条件で照射し、さらにPEB処理として110 $^{\circ}$ で3分間加熱した。この操作で、酸発生剤から発生した強酸の作用により、照射領域のt-ブチルメタクリレートのt-ブチル基が脱離し、カルボン酸となる。次に、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液に1分間浸漬することにより現像した後、水洗、乾燥、200 $^{\circ}$ で30分間熱処理して、撥液領域と親液領域から成るパターン基板を作製した。

これらのパターン化基板にポリ(9,9-ジオクチルフルオレン)の1重量%トルエン溶液をインクジェット法により塗布した。トルエン乾燥後の薄膜を光学顕微鏡で観察したところ実施例7ではライン幅10 $\mu$ mの親液領域に沿って明瞭に分裂したポリマー薄膜が形成された。一方、比較例4では不明瞭にしか分裂しなかった。

【0137】

製造例6

還流冷却管、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた四つ口フラスコ中にフルオロアクリレートCH<sub>2</sub>=C(Cl)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(略称 - Cl)50g、メタクリル酸20g、2-エチル-2-アダマンチルメタクリレート(略称AdEMA)30g、ラウリルメルカプタン5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート300gを入れ、70 $^{\circ}$ に加熱後、30分間窒素気流下で攪拌した。これに2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1gを添加し、18時間重合した。反応液中の残存モノマーをガスクロマトグラフィーで分析することより、重合率が95%以上であることを確認した。得られた反応液をヘキサンで沈殿、真空乾燥して、フッ素系ポリマーを単離した。得られたフッ素系ポリマーの分子量をGPCで測定すると、重量平均分子量は11,000(ポリスチレン換算)であった。また、DSCで測定したガラス転移点は135 $^{\circ}$ であった。DSCの温度範囲と昇温速度は、1st RUN:-50-200(10 $^{\circ}$ /min)、2nd RUN:-50-200(10 $^{\circ}$ /min)であり、ガラス転移点をは2nd RUNの補外ガラス転移終了温度とした。

【0138】

製造例7,8,比較製造例3

製造例6のフルオロアクリレートを、それぞれ、CH<sub>2</sub>=C(H)COO(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(略称SO2Pr)、CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)COOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(略称 - CH3)、CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>(略称 - H)に置き換えたものを製造例7,8,比較製造例3とした。重量平均分子量は、それぞれ、9,000、12,000、10,000であった。ガラス転移点はそれぞれ115 $^{\circ}$ 、87 $^{\circ}$ 、71 $^{\circ}$ であった。

【0139】

実施例8~10,比較例5

製造例6(実施例8に相当)、製造例7(実施例9に相当)、製造例8(実施例10に相当)、製造比較例3(比較例5に相当)のフッ素系ポリマー10重量%、酸架橋剤サイメル300[ヘキサメトキシメチルメラミン](日本サイテックインダストリーズ社製)4重量%、酸発生剤CGI-1397[(5-プロピルスルフォニルオキシイミノ)-5H

-チオフェン-2-イリデン)-(2-メチルフェニル)アセトニトリル] (チバ・スペシヤリティ・ケミカルズ社製) 0.5重量%、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 85.5重量%の溶液を、実施例1と同様の方法で超親水化したガラス基板にスピコートして基板上に膜厚(溶媒を除いた膜厚)3 $\mu\text{m}$ の膜を作製した。110 $^{\circ}\text{C}$ で3分間加熱後、この膜にライン/スペース=10 $\mu\text{m}$ /10 $\mu\text{m}$ のフォトマスクを介して、キャノン製マスクアライナPLA-501から365nmの紫外線を積算照度30mJ/cm<sup>2</sup>の条件で照射し、さらにPEB処理として110 $^{\circ}\text{C}$ で3分間加熱した。この操作で照射領域は架橋して溶媒に不溶となる。次に、アルカリ現像液P3 disperse M (ヘンケルジャパン社製)の15%水溶液に1分間浸漬することにより現像した後、水洗、乾燥、200 $^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱して、撥液領域と親液領域から成るパターン基板を作製した。パターンを電界効果型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)で観察したところ、実施例8~10では線幅10 $\mu\text{m}$ の明瞭なラインパターンが形成された。一方、比較例5ではラインの形状に乱れが観察された。

10

20

30

40

50

#### 【0140】

これらのパターン基板に液晶ディスプレイカラーフィルタ用着色剤をインクジェット法により塗布した。インクジェット装置はLitrex 70(Litrex社製)を用いて、一滴当たりの容量15 $\mu\text{L}$ で、ドット密度80 $\mu\text{m}$ の間隔でパターン基板に吐出した。均一に親水化した基板を用いた場合、溶媒乾燥後に約200 $\mu\text{m}$ の直径の薄膜が形成されることが光学顕微鏡で観察された。一方、パターン基板を用いた場合、実施例8~10では線幅10 $\mu\text{m}$ の親液領域に沿って明瞭に分裂したカラー薄膜が形成された。これに対し、比較例5では親液領域のみならず撥液領域にも薄膜が形成される箇所が存在し、カラー薄膜の分裂は不完全であった。

#### 【0141】

上記の電磁波硬化組成物をスピコートした膜に、フォトマスクを介さずに全面に紫外線を照射して調製した均一撥液領域の転落角を測定した。実施例8~10, 比較例5のn-ヘキサデカンに対する転落角はそれぞれ15 $^{\circ}$ 、17 $^{\circ}$ 、20 $^{\circ}$ 、55 $^{\circ}$ 、PGMEAに対する転落角はそれぞれ17 $^{\circ}$ 、20 $^{\circ}$ 、21 $^{\circ}$ 、62 $^{\circ}$ であり、実施例の撥液領域は極めて液体が転落しやすかった。転落角においては、液滴に対して斜面方向に $mg \cdot \sin \theta$  [ここで、m:液滴の質量、g:重力加速度、 $\theta$ :転落角]の力が加わる。すなわち、転落角は撥液領域で液滴を移動させるための最小の力を示す。実施例8~10でカラーフィルタ用着色剤の分裂性が良好であった原因は撥液領域で液滴が移動しやすいことであると推定される。

#### 【0142】

製造例9~20, 比較製造例4

製造例6のフルオロアクリレートと高軟化点モノマーを表2に示すものに置き換えた場合を製造例9~20, 比較製造例4とした。化合物名と略称の関係は以下の通りである。CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>8</sub>F<sub>17</sub>(略称C8-H)、2-メチル-2-アダマンチルメタクリレート(略称AdMMA)、メチルメタクリレート(略称MMA)、イソボルニルメタクリレート(略称iBMA)、フェニルメタクリレート(略称PhMA)、ノルボルニルメチルメタクリレート(略称NBMA)、シクロヘキシルメタクリレート(略称CHMA)。重量平均分子量は、いずれも、5,000~12,000の範囲であった。ガラス転移点を表2に示す。

#### 【0143】

実施例11~22, 比較例6

実施例8のフッ素系ポリマー(製造例6)を製造例7~20, 比較製造例4に置き換えた場合を実施例11~22, 比較例6とした。パターンをFE-SEMで観察したところ、実施例11~22では線幅10 $\mu\text{m}$ の明瞭なラインパターンが形成された。一方、比較例6ではラインの形状に乱れが観察された。これらのパターン化基板にカラーフィルタ用着色剤をインクジェット法により塗布した。溶媒乾燥後の薄膜を光学顕微鏡で観察したところ実施例11~22では線幅10 $\mu\text{m}$ の親液領域に沿って明瞭に分裂したカラー薄膜が

形成された。一方、比較例 6 では親液領域のみならず撥液領域にも薄膜が形成される箇所が存在した。

一方、上記の電磁波硬化組成物をスピコートした膜に、フォトマスクを介さずに全面に紫外線を照射して調製した均一撥液領域の静的接触角と転落角を測定した結果を表 2 に示す。

【 0 1 4 4 】

表 2、フルオロアクリレート共重合体のガラス転移点と架橋膜の転落角

実施例No.	製造例No.	フルオロアクリレート (B-1)	高軟化点モノマー (B-3)	ガラス転移点 (°C)	n-ヘキサデカン		PGMEA	
					静的接触角 (°)	転落角 (°)	静的接触角 (°)	転落角 (°)
実施例8	製造例6	$\alpha$ -Cl	AdEMA	135	61	15	47	17
実施例9	製造例7	S02Pr		115	59	17	43	20
実施例10	製造例8	$\alpha$ -CH <sub>3</sub>		87	56	20	45	21
比較例5	比較製造例3	$\alpha$ -H		71	42	55	28	62
実施例11	製造例9	$\alpha$ -Cl	AdMMA	130	60	14	46	19
実施例12	製造例10	S02Pr		108	58	19	42	24
実施例13	製造例11	$\alpha$ -Cl	MMA	112	59	13	46	16
実施例14	製造例12	S02Pr		77	57	19	43	23
実施例15	製造例13	$\alpha$ -Cl	iBMA	135	60	14	48	16
実施例16	製造例14	S02Pr		111	58	18	45	21
実施例17	製造例15	$\alpha$ -Cl	PhMA	123	59	12	47	14
実施例18	製造例16	S02Pr		102	58	17	44	22
実施例19	製造例17	$\alpha$ -Cl	NBMA	123	62	14	46	17
実施例20	製造例18	S02Pr		105	59	15	42	22
実施例21	製造例19	$\alpha$ -Cl	CHMA	127	61	13	47	16
実施例22	製造例20	S02Pr		105	59	17	42	22
比較例6	比較製造例4	C8 $\alpha$ -H	AdEMA	77	41	35	30	43

共重合体組成：フルオロアクリレート (B-1) / メタクリル酸 (B-2) / 高軟化点モノマー (B-3)  
=50/20/30重量%

架橋剤：ヘキサメトキシメチルメラミン

【 0 1 4 5 】

実施例 2 3

製造例 7 のフッ素系ポリマー 8 重量%、ペンタエリスリトールテトラアクリレート 4 重量%、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパノン-1(チバ・スペシャリティール・ケミカルズ(株)製イルガキュア 907) 1 重量%、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 82 重量%の溶液を、実施例 1 と同様の方法で超親水化したガラス基板にスピコートして基板の上に膜厚(溶媒を除いた膜厚) 2  $\mu$ mの膜を作製した。以下は実施例 8 と同様の方法で撥液領域と親液領域から成るパターン基板を作製した。パターンを FE-SEM で観察したところ、線幅 10  $\mu$ m の明瞭なラインパターンが形成された。

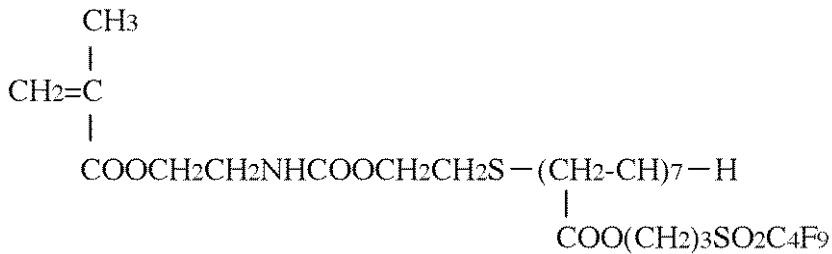
【 0 1 4 6 】

これらのパターン基板に実施例 8 と同様の方法でカラーフィルタ用着色剤をインクジェット法により塗布した結果、線幅 10  $\mu$ m の親液領域に沿って明瞭に分裂したカラー薄膜が形成された。

【 0 1 4 7 】

製造例 2 1

製造例 1 4 のフルオロアクリレートを



に置き換えたグラフト共重合体を製造例 2 1 とした。重量平均分子量は 13,000、ガラス転移点 125 であった。

【0148】

#### 実施例 2 4

実施例 1 6 のフッ素系ポリマー（ランダム共重合体）を製造例 2 1 のグラフト共重合体に置き換えた場合を実施例 2 4 とする。パターンを FE-SEM で観察したところ、線幅 10 μm の明瞭なラインパターンが形成された。これらのパターン基板に実施例 8 と同様の方法でカラーフィルタ用着色剤をインクジェット法により塗布した結果、線幅 10 μm の親液領域に沿って明瞭に分裂したカラー薄膜が形成された。

上記の電磁波硬化組成物をスピンコートした膜に、フォトマスクを介さずに全面に紫外線を照射して調製した均一撥液領域の転落角を測定した結果、n-ヘキサデカンに対する転落角は 10°、PGMEA に対する転落角は 14° であり、ランダム共重合体を用いた実施例 1 6 よりもさらに性能が向上した。

【0149】

#### 撥液領域における接触角の測定方法 -

本発明の撥液領域は微小な面積であるので、そのままでは接触角を測定することができない。そこで、接触角を測定するために次の方法で大面積の撥液領域を作製した。本発明の電磁波硬化組成物を 3 cm × 3 cm の基材にスピンコート法（2000 rpm、30 秒）により均一に塗布し、窒素雰囲気下で積算照度 1000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射することにより塗膜を硬化させた。接触角は、水平に置いた基板にマイクロシリンジから水、または、n-ヘキサデカンを 2 μL 滴下して、全自動接触角計で測定した。

【0150】

#### 実施例 2 5

CH<sub>2</sub>=C(Cl)COO-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>F<sub>9</sub> [Rf(C4) - Cl アクリレートと省略する] 90 重量%、1,6-ヘキサジオールジアクリレート (HX-2A と省略する) 10 重量% を混合溶解し、この混合物に対し、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モンフォリノプロパノン-1 (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)から市販されているイルガキュア 907) を 5 重量% 添加して溶解した。この電磁波硬化組成物の接触角を表 1 に示す。水、n-ヘキサデカンのいずれの液滴でも高い撥液性を示した。

実施例 2 5 の電磁波硬化組成物をノズル径 50 μm のインクジェット装置から吐出し、ライン/スペース=100 μm/100 μm の撥液領域を基板のシリコンウエハ上に描画した。シリコンウエハはアセトンで洗浄後、真空紫外光を照射することにより、表面を超親水化したものを用いた。この基板に、窒素雰囲気下で、積算照度 1000 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射することにより、電磁波硬化組成物の膜を硬化させた。

このパターン基板にポリ(9,9-ジオクチルフルオレン) [F8 と省略する] の 1 重量% トルエン溶液をスピンコート法（2000 rpm、30 秒）により塗布した。トルエン乾燥後の薄膜を光学顕微鏡で観察したところ、ライン幅 100 μm の親液領域に沿って明瞭に分裂したポリマー薄膜が形成された。

10

20

30

40

表 3. 均一塗膜の接触角

	単官能アクリレート	多官能アクリレート	イルガキ キュア907 (重量%)	$\theta_s(^{\circ})$	
				水	n-ヘキサ デカン
実施例25	Rf(C4) $\alpha$ -Clアクリレート	HX-2A	5	110	78
実施例26		TMP-3A	5	113	80
実施例27		PEN-4A	5	115	80
実施例28	Rf(C6)アクリレート	HX-2A	1	115	87
比較例7		TMP-3A	1	電磁波硬化組成物が均一 に溶解しない	
比較例8		PEN-4A	1		
比較例9	ラウリルアクリレート	HX-2A	5	105	8
比較例10		TMP-3A	5	106	10
比較例11		PEN-4A	5	108	10

モノマー組成：単官能アクリレート/多官能アクリレート=90/10重量比

## 【 0 1 5 1 】

## 実施例 2 6、2 7

実施例 2 5 のHX - 2Aの代わりにトリメチロールプロパントリアクリレート (TMP - 3Aと省略する) を用いた場合を実施例 2 6 , ペンタエリスリトールテトラアクリレート (PEN - 4Aと省略する) を用いた場合を実施例 2 7 とした。いずれの場合も、高い撥液性を示し、さらにパターン基板に対するF8薄膜の分裂性も良好であった。

## 【 0 1 5 2 】

## 実施例 2 8

実施例 2 5 のRf(C4) - Clアクリレートの代わりに、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{H})\text{COO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$  [ Rf (C6)アクリレートと省略する ] を用い、イルガキュア 9 0 7 を 1 重量%とした場合を実施例 2 8 とした。この系ではイルガキュア 9 0 7 を 2 重量%以上配合すると、電磁波硬化組成物が均一に溶解しなかった。この電磁波硬化組成物は高い撥液性を示し、さらにパターン基板に対するF8薄膜の分裂性も良好であった。

## 【 0 1 5 3 】

## 比較例 7、8

実施例 2 8 のHX - 2Aの代わりにTMP - 3Aを用いた場合を比較例 7 , PEN - 4Aを用いた場合を比較例 8 とした。この系ではTMP - 3A、PEN - 4Aを配合すると、電磁波硬化組成物が均一に溶解しなかった。

## 【 0 1 5 4 】

## 比較例 9 ~ 1 1

実施例 2 5 のRf(C4) - Clアクリレートの代わりにラウリルアクリレートを、多官能アクリレートとして、HX - 2A、TMP - 3A、PEN - 4Aを用いた場合を、それぞれ比較例 9 , 1 0 , 1 1 とした。この電磁波硬化組成物はn - ヘキサデカンに対する撥液性がほとんどなく、さらにパターン基板に対するF8薄膜の分裂性も不良であった。

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		International application No. PCT/JP2006/311111
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004, G03F7/027, G03F7/033, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/075, G02B5/20, H01L21/027 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)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2005-23234 A (JSR Corp.), 27 January, 2005 (27.01.05), Full text (Family: none)	1, 14, 23-30
X	JP 2004-4227 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 January, 2004 (08.01.04), Full text & EP 1367440 A2 & US 2004/5512 A1	1, 14, 22-30
X	JP 2004-272227 A (JSR Corp.), 30 September, 2004 (30.09.04), Full text & WO 2004/074936 A1	1, 3, 4, 23-30
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 28 August, 2006 (28.08.06)		Date of mailing of the international search report 05 September, 2006 (05.09.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311111

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004-277494 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Full text (Family: none)	1, 3-11, 13, 16-21, 23-30
X	JP 2004-151618 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), (Family: none)	1, 3-5, 7, 9, 11, 13, 16-21, 23-30
X	JP 2003-228164 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 15 August, 2003 (15.08.03), Full text & US 2003/207202 A1	1, 23-30
X	JP 9-54432 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 25 February, 1997 (25.02.97), Full text (Family: none)	1, 23-30
A	JP 5-255496 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 October, 1993 (05.10.93), Full text (Family: none)	1-39
A	JP 2005-43876 A (JSR Corp.), 17 February, 2005 (17.02.05), Full text & WO 2005/006077 A1	1-39
A	JP 2004-109887 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 08 April, 2004 (08.04.04), Full text (Family: none)	1-39
A	JP 2002-40650 A (Fujifurumu Achi Kabushiki Kaisha), 06 February, 2002 (06.02.02), Full text (Family: none)	1-39
A	JP 2004-16922 A (Konica Minolta Holdings Kabushiki Kaisha), 22 January, 2004 (22.01.04), Full text (Family: none)	35-39
A	JP 2003-188073 A (Seiko Epson Corp.), 04 July, 2003 (04.07.03), Full text (Family: none)	35-39



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/311111

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

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

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
  
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is related to a surface treating agent for photolithography containing a specific fluorine-containing compound.

The invention of claim 35 is related to a method for producing a pattern substrate comprising a step wherein an electromagnetic radiation curable composition having a specific chemical composition is discharged onto a base by a specific technique.

Since containing a specific fluorine-containing compound defined in claim 1 in a surface treating agent for photolithography and producing a pattern substrate by a specific step using a specific electromagnetic radiation curable composition defined in claim 35 is not (continued to extra sheet)

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**  
the

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2006/311111

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

a same or similar concept, there is no technical relationship between the invention of claim 1 and the invention of claim 35 involving a same or corresponding special technical feature.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/311111	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, G03F7/033(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, G02B5/20(2006.01)i, H01L21/027(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 (IPC)) Int.Cl. G03F7/004, G03F7/027, G03F7/033, G03F7/038, G03F7/039, G03F7/075, G02B5/20, H01L21/027			
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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号	
X	JP 2005-23234 A (JSR株式会社) 2005.01.27, 全文 (ファミリーなし)	1, 14, 23-30	
X	JP 2004-4227 A (富士写真フイルム株式会社) 2004.01.08, 全文 & EP 1367440 A2 & US 2004/5512 A1	1, 14, 22-30	
X	JP 2004-272227 A (JSR株式会社) 2004.09.30, 全文 & WO 2004/074936 A1	1, 3, 4, 23-30	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「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 28.08.2006		国際調査報告の発送日 05.09.2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 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) 中澤 俊彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3231	2H 9221

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2006/311111
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
X	JP 2004-277494 A (旭硝子株式会社) 2004. 10. 07, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-11, 13, 16-21, 23-30
X	JP 2004-151618 A (旭硝子株式会社) 2004. 05. 27, 全文 (ファミリーなし)	1, 3-5, 7, 9, 11, 13, 16-21, 23-30
X	JP 2003-228164 A (富士写真フイルム株式会社) 2003. 08. 15, 全文 & US 2003/207202 A1	1, 23-30
X	JP 9-54432 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1997. 02. 25, 全文 (ファミリーなし)	1, 23-30
A	JP 5-255496 A (住友電気工業株式会社) 1993. 10. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-39
A	JP 2005-43876 A (JSR株式会社) 2005. 02. 17, 全文 & WO 2005/006077 A1	1-39
A	JP 2004-109887 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 04. 08, 全文 (ファミリーなし)	1-39
A	JP 2002-40650 A (富士フイルムアーチ株式会社) 2002. 02. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-39
A	JP 2004-16922 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2004. 01. 22, 全文 (ファミリーなし)	35-39
A	JP 2003-188073 A (セイコーエプソン株式会社) 2003. 07. 04, 全文 (ファミリーなし)	35-39

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 6 / 3 1 1 1 1 1

## 第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

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

## 第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

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

請求の範囲1に係る発明は、特定の含フッ素化合物を含有させてなるフォトリソグラフィ用表面処理剤に関するものである。

請求の範囲35に係る発明は、特定の組成からなる電磁波硬化組成物を、特定の手法により基材に吐出する工程を有した、パターン基板の製造方法に関するものである。

そして、フォトリソグラフィ用表面処理剤中に請求の範囲1に示される特定の含フッ素化合物を含有させることと、請求の範囲35に示される特定の電磁波硬化組成物を用い、特定の工程によりパターン基板を製造することとは同一又は類似の概念ではないため、請求の範囲1に係る発明と請求の範囲35に係る発明との間に、同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係を見いだすことはできない。

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

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

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

様式PCT/ISA/210 (第1ページの続葉(2)) (2005年4月)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, 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, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 石川 卓司

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 山下 恒雄

大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内

Fターム(参考) 2H025 AB13 AB16 AB17 AB20 AC01 AC04 AC05 AC06 AC08 AD01  
AD03 BE00 BG00 CB41 CC17 CC20 FA17 FA39  
2H048 BA02 BA11 BA47 BA64 BB02 BB12 BB22 BB42  
5F046 HA07

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。