

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2008-525626

(P2008-525626A)

(43) 公表日 平成20年7月17日(2008.7.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 8 L 83/16 (2006.01)</b>	C O 8 L 83/16	4 J 0 0 2
<b>C O 8 G 77/60 (2006.01)</b>	C O 8 G 77/60	4 J 2 4 6
<b>C O 8 G 77/62 (2006.01)</b>	C O 8 G 77/62	
<b>C O 8 G 77/54 (2006.01)</b>	C O 8 G 77/54	
<b>C O 8 K 5/103 (2006.01)</b>	C O 8 K 5/103	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-549566 (P2007-549566)	(71) 出願人	599056437
(86) (22) 出願日	平成17年12月27日 (2005.12.27)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(85) 翻訳文提出日	平成19年8月20日 (2007.8.20)		ズ カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2005/047166		アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-
(87) 国際公開番号	W02006/071907		1000, セント ポール, スリーエム
(87) 国際公開日	平成18年7月6日 (2006.7.6)		センター
(31) 優先権主張番号	60/639, 904	(74) 代理人	100099759
(32) 優先日	平成16年12月29日 (2004.12.29)		弁理士 青木 篤
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多光子重合性プレセラミックポリマー組成物

## (57) 【要約】

多光子反応性組成物は、エチレン性不飽和液体ポリシラザン前駆物質、多官能性チオール添加剤、ポリシラザンと異なる多エチレン性不飽和添加剤、および多光子光硬化性組成物を含む。本発明を用いて、マイクロ燃焼器、マイクロ熱交換器、センサーおよびアクチュエーターシステム、マイクロ流体デバイス、および単独で使用する事ができるか、または他のシステムに組み込むことができるマイクロ光学素子システムなどのデバイスを含む、例えば耐熱性材料としてのセラミックベースの微細構造を提供することができる。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

- a) エチレン性不飽和液体ポリシラザン前駆物質と、
- b) 多官能性チオール添加剤と、
- c) 前記ポリシラザンと異なる多官能性エチレン性不飽和添加剤と、
- d) 多光子光硬化性組成物と、

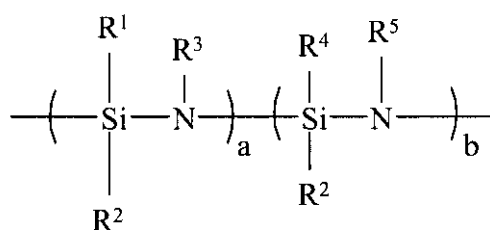
を含有する組成物。

## 【請求項 2】

前記液体ポリシラザン前駆物質が、式 I、II、および IV：

## 【化 1】

10



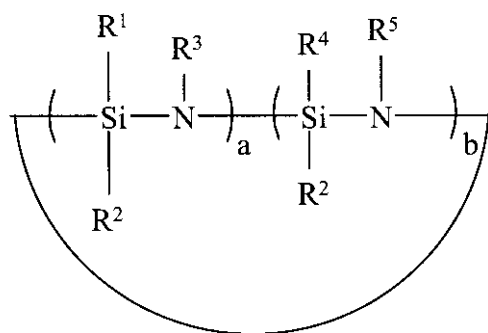
式 I

20

(式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が独立して、H、炭素原子 9 個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基、炭素原子 7 個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状ヘテロアルキル基、炭素原子 13 個未満を有するアリール基、エチレン性不飽和基であり、あるいは $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が一緒になって、炭素原子 8 個未満を有する環を形成することができ； $\text{R}^3$ および $\text{R}^5$ が独立して、H、炭素原子 7 個未満を有する直鎖状または分岐状アルキル基、または炭素原子 7 個未満を有する直鎖状または分岐状ヘテロアルキル基であり； $\text{R}^4$ が、エチレン性不飽和基であり；aおよびbは、aとbの合計が 1 であり、bがゼロを超えるようなモル分率を表す)

## 【化 2】

30

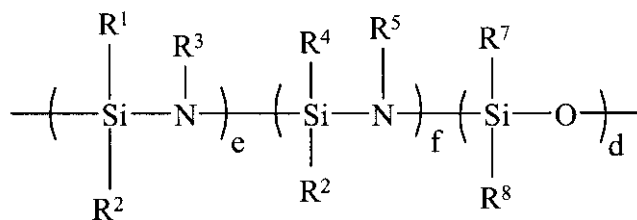


式 II

40

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、a、およびbは、式 I のポリシラザンについて記載のとおりである)

## 【化 3】



式 IV

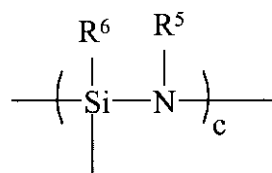
10

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^7$ 、および $\text{R}^8$ は独立して、H、炭素原子9個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基、炭素原子7個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状ヘテロアルキル基、炭素原子13個未満を有するアリール基、エチレン性不飽和基であり、あるいは $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 、または $\text{R}^7$ と $\text{R}^8$ の各対が、それぞれ独立して一緒になって、炭素原子8個未満を有する環を形成し； $\text{R}^3$ および $\text{R}^5$ が独立して、H、炭素原子7個未満を有する直鎖状または分岐状アルキル基、または炭素原子7個未満を有する直鎖状または分岐状ヘテロアルキル基であり； $\text{R}^4$ が、エチレン性不飽和基であり；e、f、およびdは、e、f、dの合計が1であり、fおよびdがそれぞれ、ゼロを超えるようなモル分率を表す)；

20

(さらに $\text{R}^1$ または $\text{R}^2$ またはその両方が必要に応じて、式 I I I

## 【化 4】



式 I I I

30

(式中、 $\text{R}^5$ は、式 I について記載のとおりであり、 $\text{R}^6$ は、H、炭素原子9個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基、炭素原子7個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状ヘテロアルキル基、炭素原子13個未満を有するアリール基、エチレン性不飽和基であり、cは、a、b、cの合計が1であり、かつcがゼロを超えるようなモル分率を表す)によって示される構造を有する)

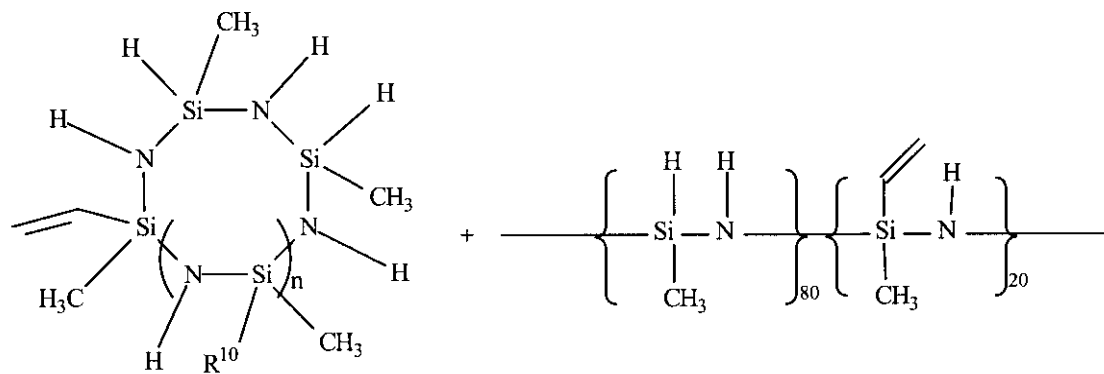
のうちの1つ以上を有する、1つ以上の単位を含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 3】

40

前記液体ポリシラザン前駆物質が、式：

## 【化 5】



10

式 V

(式中、 $n$ は、1～20の整数であり、 $R^{10}$ は、Hまたはビニル基である)  
を有する1つ以上の単位を含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項4】

前記多官能性チオール添加剤が、脂肪族、脂環式、芳香族、オリゴマー、およびポリマーの多官能性チオール添加剤のうちの1種以上を含む、請求項1に記載の組成物。

20

## 【請求項5】

前記多官能性チオールが、ペンタエリトリールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)および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)のうちの1つまたは両方を含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項6】

前記多官能性エチレン性不飽和添加剤が、ビニルシラン、ビニルエステル、二環式化合物、および(メタ)アクリレートの中の1つ以上を含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項7】

前記多官能性エチレン性不飽和添加剤が、テトラビニルシラン、ジシクロペンタジエン、ジアリルジグリコールカーボネート、トリメチロールプロパントリアクリレート、およびトリメチロールプロパントリメタクリレートのうちの1つ以上を含む、請求項1に記載の組成物。

30

## 【請求項8】

前記多光子光硬化性組成物が、多光子光増感剤と、必要に応じて電子受容体および電子供与体のうちの1つまたは両方と、を含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項9】

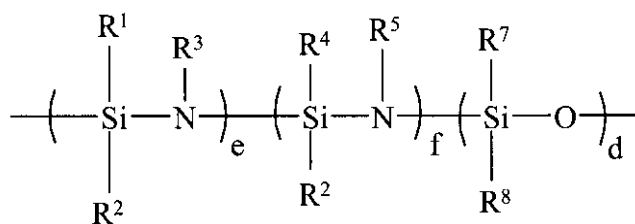
前記ポリシラザン前駆物質が、ポリシロキサザンを含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項10】

前記ポリシロキサザンが、式IV：

40

## 【化 6】



式 IV

10

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^7$ 、および $\text{R}^8$ は独立して、H、炭素原子9個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基、炭素原子7個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状ヘテロアルキル基、炭素原子13個未満を有する置換または非置換アリール基、エチレン性不飽和基であり、あるいは $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ 、または $\text{R}^7$ と $\text{R}^8$ の各対が、それぞれ独立して一緒になって、炭素原子8個未満を有する環を形成し； $\text{R}^3$ および $\text{R}^5$ が独立して、H、炭素原子7個未満を有する直鎖状または分岐状アルキル基、または炭素原子7個未満を有する直鎖状または分岐状ヘテロアルキル基であり； $\text{R}^4$ が、エチレン性不飽和基であり；e、f、およびdは、e、f、dの合計が1であり、fおよびdがそれぞれ、ゼロを超えるようなモル分率を表す)によって示される構造を有する、請求項9に記載の組成物。

20

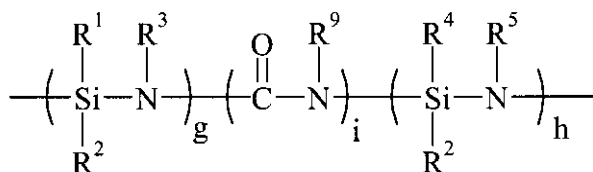
## 【請求項 11】

前記ポリシラザン前駆物質が、ポリ尿素シラザンを含む、請求項1に記載の組成物。

## 【請求項 12】

前記ポリ尿素シラザンが、式VIおよび式VII：

## 【化 7】



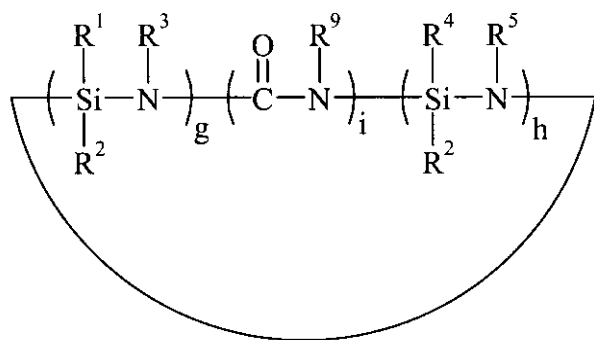
式 VI

30

(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、および $\text{R}^5$ は、式Iのポリシラザンについて記載のとおりであり、 $\text{R}^9$ は、H、または炭素原子7個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基であり、g、h、およびiは、g、h、iの合計が1であり、hとiの両方がゼロを超え、好ましくはgがhを超えるようなモル分率を表す)

40

【化 8】



式 VII

10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ は、式 I のポリシラザンについて記載のとおりであり、 $R^9$ および $g$ 、 $h$ 、 $i$ は、式 VI について上記で定義されるとおりである)のうちの少なくとも1つによって示される構造を有する、請求項 11 に記載の組成物。

【請求項 13】

20

前記多光子光増感剤が、十分な光を照射された場合に、少なくとも2つの光子を吸収し、かつフルオレセインの少なくとも1.5倍の2光子吸収断面積を有する、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 14】

前記多光子光増感剤が、(a) ローダミン B；(b) 2つの供与体が、共役 (パイ) - 電子架橋に連結している、分子；(c) 2つの供与体が、1つ以上の電子受容性基で置換された共役 (パイ) - 電子架橋に連結している、分子；(d) 2つの受容体が、共役 (パイ) - 電子架橋に連結している、分子；(e) 2つの受容体が、1つ以上の電子供与性基で置換された共役 (パイ) - 電子架橋に連結している、分子；からなる群から選択される、請求項 8 に記載の組成物。

30

【請求項 15】

前記多光子光増感剤が、フルオレセイン塩である、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 16】

前記多光子光増感剤が、1つ以上の半導体量子ドットを含む、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 17】

前記電子受容体が、クロロメチル化トリアジン、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、アジニウム塩、トリアリールイミダゾリル二量体、およびその混合物のうちの1つ以上を含む、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 18】

40

前記電子供与体が、アミン、アミド、エーテル、尿素、スルフィン酸およびその塩、フェロシアン化物塩、アスコルビン酸およびその塩、ジチオカルバミン酸およびその塩、キサントゲン酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩、(アルキル) $_p$ (アリール) $_q$ ホウ酸塩( $p$ および $q$ は整数であり、 $p$ と $q$ の合計が4である)、 $S_nR_4$ 化合物( $R$ がそれぞれ独立して、アルキル、アラルキル(特に、ベンジル)、アリール、およびアルカリール基の中から選択される)、フェロセン、およびその混合物のうちの1つ以上を含む、請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 19】

- a) i) エチレン性不飽和液体ポリシラザン、
- i i) 多官能性チオール添加剤、

50

i i i ) 前記ポリシラザンと異なる多エチレン性不飽和添加剤、および

i v ) 多光子光硬化性組成物、

を含有する多光子反応性組成物を提供する段階と；

b ) 組成物を少なくとも部分的に反応させるのに十分な光を組成物に画像的に照射する段階と；

c ) 必要に応じて、少なくとも部分的に反応した組成物の可溶性部分を除去する段階と；

d ) 必要に応じて、ポリシラザンを少なくとも部分的に熱分解するのに十分な時間、少なくとも部分的に反応した組成物の残りの部分を高温にさらす段階と；

を含む、方法。

10

#### 【請求項 20】

前記多光子硬化性組成物が、多光子光増感剤と、必要に応じて電子受容体および電子供与体のうちの 1 つまたは両方と、を含む、請求項 19 に記載の方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、例えば、高温電子機器、電気通信、および生物学的用途のためのセラミックベースの微細構造を提供するのに有用なポリシラザンまたはポリシロキサザン含有組成物に関する。

#### 【背景技術】

20

#### 【0002】

セラミック材料はよく知られており、高いモジュラス、硬度、高温安定性および耐薬品性などのその特性のいくつかが優れていることから、様々な用途に広く使用されている。しかしながら、セラミック材料はまた、重く、脆く、加工するのが難しい。一方、有機ポリマーは、靱性、可撓性、軽量であり、加工し易い；低いモジュラスおよび比較的低い分解温度がその主な欠点である。プレセラミックポリマー技術が、不利点を最小限にすると同時にポリマーとセラミック両方の利点を共有する材料を製造する、有望なプロセスとして現れている。

#### 【0003】

さらに、マイクロエレクトロニクスおよび微小電気機械システム (MEMS) などの用途のためのミクロンサイズ (またはさらに小さな) セラミック構造を作製する新しい方法が必要とされている。特に難しい分野は、三次元 (3D) セラミック構造の作製である。これらの用途分野は、従来のセラミック技術を使用した場合、非常に難しい。プレセラミックポリマーは、これらの条件に応じる独特な特性を有する。

30

#### 【0004】

ポリシラザンなどの多くのポリマーは、セラミック前駆物質として働くことが知られており、セラミック構造を製造するためのその使用が報告されている。深部 X 線リソグラフィ、電鍍法、およびプラスチック成形を含む LIGA (German Lithographie, Galvanoformung, and Abformung) プロセスを用いた、ポリ (ビニルシラザン) の熱分解による小型化セラミック構造の形成が行われている。注入可能なポリマー - 前駆物質技術が詳述されており；ポリシラザンを使用して高温 MEMS を作製するマイクロホージ成形法もまた開示されている。しかしながら、記載の技術すべてが、複雑かつ時間のかかる加工を要する。

40

#### 【0005】

光重合は、中実微細構造を構成する代替の経路を提供する。光重合技術は、直接的なパターン形成能力、自立構造、および対費用効果が高い加工を提供する。立体リソグラフィ、光重合技術などの層ごとのプロセスによっても、3次元構造を作製することが可能となる。液体ポリシラザンのラジカル開始光重合を用いてセラミック微細構造を作製する努力がなされているが、光重合速度が遅いことが確認されている。

#### 【0006】

50

ポリシラザンを含むチオール - エン化学を用いて、パターン化プレセラミックポリマー微細構造を形成するために、単光子重合技術が使用されている。3Dシリカ微細構造をパターン化するために、ポリマーナノ複合材の2光子重合が用いられている。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0007】

簡潔には、本発明は、

- a) エチレン性不飽和液体ポリシラザン前駆物質と、
- b) 多官能性チオール添加剤と、
- c) ポリシラザンと異なる多官能性エチレン性不飽和添加剤と、
- d) 多光子光硬化性組成物と、

を含む多光子反応性組成物を提供する。

【0008】

好ましい実施形態において、本発明は、

- a) エチレン性不飽和液体ポリシラザン前駆物質、
- b) 多官能性チオール添加剤、
- c) ポリシラザンと異なる多官能性エチレン性不飽和添加剤、および
- d) 少なくとも1種類の多光子光増感剤、必要に応じて電子受容体および電子供与体の1つまたは両方を含有する多光子光硬化性組成物、

を含む多光子反応性組成物を提供する。

【0009】

好ましくは、多光子光増感剤は、フルオレセインの少なくとも1.5倍の2光子吸収断面積を有する。

【0010】

本発明の他の態様において、本発明は、プレセラミックポリマーまたはセラミック（好ましくは、微細構造化されている）を製造する方法であって：

- a) i) エチレン性不飽和液体ポリシラザン前駆物質、
- ii) 多官能性チオール添加剤、
- iii) ポリシラザンと異なる多官能性エチレン性不飽和添加剤、および
- iv) 少なくとも1種類の多光子光増感剤、必要に応じて電子受容体および電子供与

体の1つまたは両方を含有する多光子光硬化性組成物、

を含有する多光子反応性組成物を提供する段階と；

b) 組成物を少なくとも部分的に反応させるのに十分な光を組成物に画像的に（image wise）照射する段階と；

c) 必要に応じて、少なくとも部分的に反応した組成物の可溶性部分を除去する（好ましくは、微細構造プレセラミックポリマーを提供するために）段階と；

d) 必要に応じて、ポリシラザンを少なくとも部分的に熱分解するのに十分な時間、少なくとも部分的に反応した組成物の残りの部分（除去が行われていない場合には、少なくとも部分的に反応した組成物全体である）を高温にさらす（好ましくは、微細構造セラミックを提供するために）段階と；

を含む方法を提供する。

【0011】

この方法は、単一照射段階でポリシラザン材料の三次元（3D）微細構造化を可能にするという点で有利である。さらに、この方法は、多官能性エチレン性不飽和添加剤を含有しない組成物と比較して、向上した多光子感光性ならびに高い架橋密度を有する組成物を提供する。多官能性エチレン性不飽和添加剤がシランである場合、向上したセラミック収量の実現されている。金型の必要なく製造されるセラミック微細構造がある。本発明は、複合トポロジーの構造に特に有用である。また、この方法によって、部分的に完成された物品にセラミック構造を加えることができる。

【0012】

10

20

30

40

50



本発明は、エチレン性不飽和ポリシラザン、多官能性チオール、および多官能性エチレン性不飽和添加剤を含有する光反応性組成物を多光子光増感する方法を提供する。多光子法は、少なくとも2光子の同時吸収を生じさせるのに十分な光を組成物に照射し（好ましくは、パルス照射し）、それによって、組成物に光を照射した場合に少なくとも1つのラジカル開始化学反応が生じることを含む。光反応性組成物は：（a）ラジカル開始化学反応を受けることができる反応性種としての、少なくとも1種類のエチレン性不飽和ポリシラザン、少なくとも1種類の多官能性チオール、ポリシラザンと異なる少なくとも1種類の多官能性エチレン性不飽和化合物；（b）少なくとも1種類の多光子光硬化性組成物；を含む。

#### 【0013】

本発明の方法は、重合開始種（ラジカル等）を効率的に形成するために、比較的大きな2光子吸収断面積（市販の多くの染料と比較して）を有する少なくとも1種類の多光子光増感剤を、必要に応じて電子受容体および電子供与体の一方または両方と合わせることによって（光化学的に有効な量で）、向上した多光子感光性を提供する。本発明の方法の向上した感光性は、例えば、三次元光パターンによる三次元構造の迅速な作製を可能にし、照射のために低いピーク強度のレーザー（例えば、ナノ秒およびピコ秒Nd：YAGレーザーなどの堅牢な工業用レーザーなど）を使用することを可能にすることによって、有用性の向上を提供する。

#### 【0014】

ポリシラザンと異なる多官能性エチレン性不飽和添加剤を含有するポリシラザン/チオール-エン組成物の多光子重合を使用することによって、パターン化プレセラミック微細構造を製造することは当技術分野において新規であると考えられる。多光子技術によって、単一照射/現像サイクルにおいてサブミクロンの分解能で中空または中実三次元微細構造の作製が可能となる。成形または粉末成形プレスなどの他の方法によって形成することができない複合3D幾何構造を作製することができる。

#### 【0015】

本発明者らの知る限りでは、ポリシラザンと異なる多官能性エチレン性不飽和添加剤を伴うポリシラザン/チオール-エン重合の組み合わせのための、多光子光硬化性組成物は、全く開示されていない。

#### 【0016】

##### 定義

この特許出願で使用される：

「1つ（a）」、「1つ（an）」、および「その（the）」は、記載される要素の1つ以上を意味するために、「少なくとも1つの」と区別なく使用される；

「硬化」とは、重合を生じさせる、かつ/または架橋を生じさせることを意味する；

「電子励起状態」とは、電磁放射の吸収によって接近可能である、分子の基底状態よりもエネルギーが高く、かつ $10^{-13}$ 秒を超える寿命を有する、分子の電子状態を意味する；

「エチレン性不飽和基」とは、少なくとも1つの炭素間二重結合を有する部位を意味する；

「ヘテロアルキル」とは、少なくとも1つの非干渉（反応性種の反応に）ヘテロ原子を含有するアルキル基を意味し、そのヘテロ原子は好ましくは、酸素、窒素、および硫黄である；

「照射システム」とは、光学システムに加えて光源を意味する；

「多光子吸収」とは、同じエネルギーの単光子の吸収によってエネルギー的に近づきにくい電子励起状態に達する、2つ以上の光子の同時吸収を意味する；

「光学システム」とは、光を制御するシステムを意味し、そのシステムは、レンズなどの光学屈折要素、ミラーなどの光学反射要素、および格子などの光学回折要素から選択される少なくとも1種類の要素を含む；光学要素は、拡散体、導波管、および光学分野で公知の他の要素も含む；

10

20

30

40

50

「光化学的に有効な量」とは、選択された照射条件下で反応性種が所望の反応を受けることを可能にするのに十分な量を意味する（例えば、密度、粘度、色、pH、屈折率の変化、または他の物理的特性または化学的特性の変化によって証明される）；

「光増感剤」とは、活性化のために光反応性種によって必要とされるよりも低いエネルギーの光を吸収し、光反応性種または電子受容体と相互作用して、そこから光開始性種を生成することによって、光反応性種を活性化するのに必要なエネルギーを低くする分子を意味し、またはそれ自体が光を吸収することによって光重合を開始する分子である；

「ポリシラザン」とは、少なくとも1つのSi—N結合を含有する、直鎖状、分岐状または環状主鎖のうちの少なくとも1つを有する化合物を意味し；これらの化合物は、少なくとも1つのエチレン性不飽和基またはSi—H基を含む；

「ポリシロキサザン」とは、Si—N結合およびSi—O結合の両方を含有する直鎖状、分岐状または環状主鎖のうちの少なくとも1つを有する化合物を意味し；簡潔にするために、本出願では、「ポリシラザン」は、「ポリシロキサザン」および「ポリ尿素シラザン」も含む；

「ポリ尿素シラザン」とは、少なくとも1つのSi—N結合を含有する直鎖状、分岐状または環状主鎖の少なくとも1つを有し、かつ2つの窒素原子のそれぞれに結合する少なくとも1つのカルボニル基を有する、化合物を意味する；

「同時」とは、 $10^{-14}$ 秒以下の時間内に起こる2つの事象を意味する；

「置換アリール」基とは、1つ以上のハロゲンのような（反応性種の反応に）非干渉の原子、アルキル基、ヘテロアルキル基、エチレン性不飽和基によって置換されたアリール基を意味する；

「十分な光」とは、多光子吸収が起こるのに十分な強度および適切な波長の光を意味する；

「チオール-エン」とは、少なくとも1種類の多官能性チオール（HS）含有化合物と少なくとも1種類の多官能性エチレン性不飽和化合物との混合物、または反応生成物を意味し；多官能性チオール含有化合物は、多官能性エチレン性不飽和化合物と異なる；

「三次元光パターン」とは、光エネルギー分布が、体積で、または複数の面で存在し、単一面では存在しない、光学イメージを意味する；

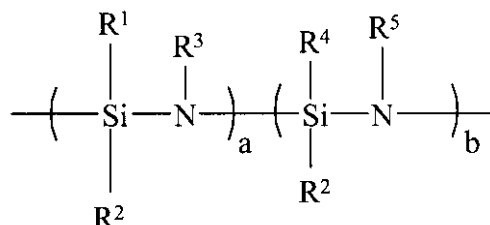
【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

ポリシラザン

そのすべてがランダム、交互、またはブロックポリマーであることができる、有用なポリシラザンは、式I

【化1】



式I

（式中、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が独立して、H、炭素原子9個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基、炭素原子7個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状ヘテロアルキル基、炭素原子13個未満を有する置換または非置換アリール基、エチレン性不飽和基であり、あるいは $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が一緒になって、炭素原子8個未満を有する環を形成することができ； $\text{R}^3$ および $\text{R}^5$ が独立して、H、炭素原子7個未満を有する直鎖状または分岐状

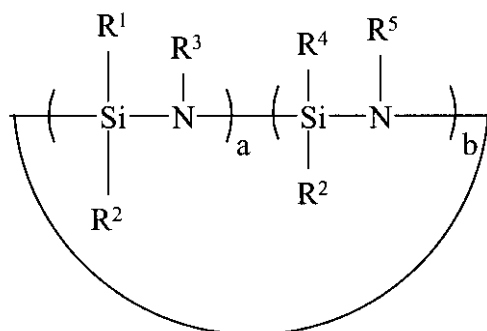
アルキル基、または炭素原子 7 個未満を有する直鎖状または分岐状ヘテロアルキル基であり； $R^4$ が、エチレン性不飽和基であり； $a$ および $b$ は、 $a$ と $b$ の合計が 1 であり、 $b$ がゼロを超え、好ましくは $a$ が $b$ を超えるようなモル分率を表す）によって一般に示される直鎖状ポリシラザンを含む。式 I のポリシラザンの数平均分子量は、約 160 g/mol ~ 約 10,000 g/mol、好ましくは約 300 g/mol ~ 約 7,000 g/mol、さらに好ましくは約 500 g/mol ~ 約 3,000 g/mol、最も好ましくは約 700 g/mol ~ 約 2,000 g/mol の範囲である。

【0018】

有用な環状ポリシラザンの例としては、式 II

【化 2】

10



式 II

20

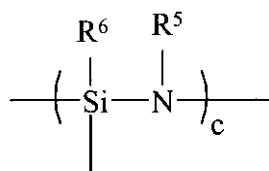
（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $a$ および $b$ が、式 I のポリシラザンについて記載のとおりである）によって一般に示されるポリシラザンが挙げられる。式 II の環状ポリシラザンの数平均分子量は、約 160 g/mol ~ 約 3,000 g/mol、好ましくは約 300 g/mol ~ 約 2000 g/mol、さらに好ましくは約 350 g/mol ~ 約 1500 g/mol の範囲である。他の有用な環状ポリシラザンの例としては、直鎖状および環状ポリシラザン部位の両方を含むポリシラザンが挙げられる。

30

【0019】

有用な分岐状ポリシラザンの例としても、式 I（分岐を有する直鎖状ポリシラザン）または式 II（分岐を有する環状ポリシラザン）によって一般に示されるポリシラザンが挙げられ、ポリシラザンの反復単位の一つ以上における $R^1$ および $R^2$ のいずれか、または両方が、式 III

【化 3】



式 III

40

（式中、 $R^5$ は、式 I について記載のとおりであり、 $R^6$ は、H、炭素原子 9 個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基、炭素原子 7 個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状ヘテロアルキル基、エチレン性不飽和基であり、 $c$ は、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ の合計が 1 であり、 $b$ がゼロを超え、好ましくは $b$ が $c$ を超え、 $c$ がゼロを超え、好ましくは $a$ が $b$

50

を超えるようなモル分率を表す)によって示される構造を有する。分岐状ポリシラザンの数平均分子量は、約160 g/mol ~ 約3,000 g/mol、好ましくは約300 g/mol ~ 約2000 g/mol、さらに好ましくは約350 g/mol ~ 約1500 g/molの範囲である。他の有用な分岐状ポリシラザンの例としては、複数の分岐を含むポリシラザンおよび環状ポリシラザン部位を含むポリシラザンが挙げられる。

【0020】

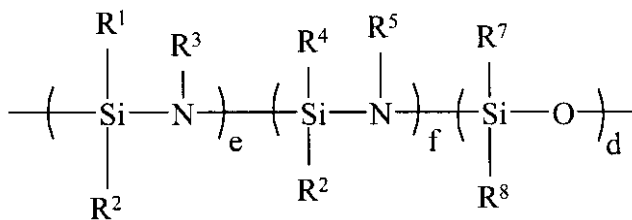
Si-N単位に加えてSi-O単位を含むポリシラザンはポリシロキサザンと呼ばれ、本発明において有用である。

【0021】

有用な直鎖状ポリシロキサザンとしては、式IV

【化4】

10



式IV

20

(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>7</sup>、およびR<sup>8</sup>は独立して、H、炭素原子9個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基、炭素原子7個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状ヘテロアルキル基、炭素原子13個未満を有する置換または非置換アリール基、エチレン性不飽和基であり、あるいはR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>、またはR<sup>7</sup>とR<sup>8</sup>の各対が、それぞれ一緒になって炭素原子8個未満を有する環を形成し；R<sup>3</sup>およびR<sup>5</sup>が独立して、H、炭素原子7個未満を有する直鎖状または分岐状アルキル基、または炭素原子7個未満を有する直鎖状または分岐状ヘテロアルキル基であり；R<sup>4</sup>が、エチレン性不飽和基であり；e、f、およびdは、e、f、dの合計が1であり、fおよびdがそれぞれ、ゼロを超え、好ましくはeがfとdの両方を超えるようなモル分率を表す)によって一般に示されるポリシロキサザンが挙げられる。式IVのポリシロキサザンの数平均分子量は、約160 g/mol ~ 約10,000 g/mol、好ましくは約300 g/mol ~ 約7,000 g/mol、さらに好ましくは約500 g/mol ~ 約3,000 g/mol、最も好ましくは約700 g/mol ~ 約2,000 g/molの範囲である。

30

【0022】

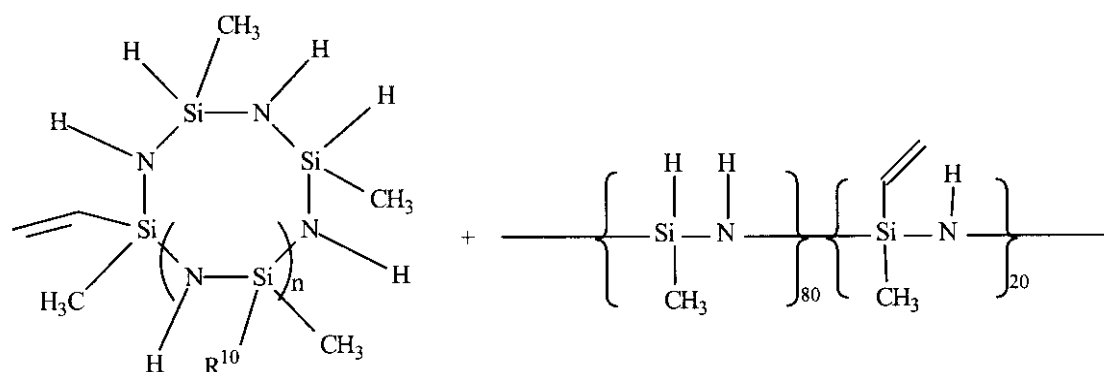
有用なポリシロキサザンは、環状または分岐状である。有用なポリシロキサザンとしては、Si-O結合を含有する環状部分を有するポリシロキサザン、およびSi-O結合が環状部分にないポリシロキサザンが挙げられる。有用な分岐状ポリシロキサザンとしては、Si-N結合またはSi-O結合のいずれか、または両方で分岐しているポリシロキサザンが挙げられる。

40

【0023】

特に有用な市販のポリシラザン、KION VL 20 (ペンシルバニア州ハンチントンバレイのキオン社 (KION Corp, Huntington Valley, PA)) は、構造：

【化 5】



10

式 V

(式中、 $n$ は、1～20の整数であり、 $R^{10}$ は、Hまたはビニル基である)を有する。

【0024】

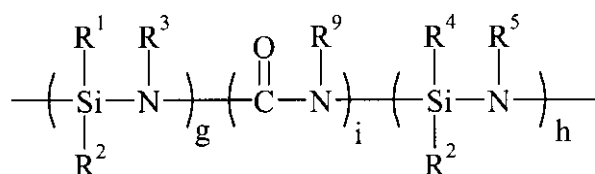
2つの窒素原子のそれぞれに結合したカルボニル基を含有するポリシラザンは、ポリ尿素シラザンと呼ばれ、本発明において有用である。

20

【0025】

有用な直鎖状ポリ尿素シラザンとしては、式 V I

【化 6】



式 VI

30

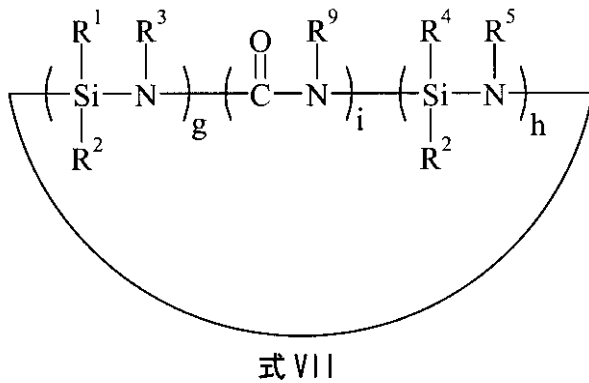
(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および  $R^5$ は、式 I のポリシラザンについて記載のとおりであり、 $R^9$ は、H、炭素原子 7 個未満を有する直鎖状、分岐状、または環状脂肪族基であり、 $g$ 、 $h$ 、および  $i$ は、 $g$ 、 $h$ 、および  $i$ の合計が 1 であり、 $h$ と  $i$ の両方がゼロを超え、好ましくは  $g$ が  $h$ を超えるようなモル分率を表す)によって一般に示されるポリ尿素シラザンが挙げられる。式 V I のポリ尿素シラザンの数平均分子量は、約 160 g/mol ~ 約 10,000 g/mol、好ましくは約 300 g/mol ~ 約 7,000 g/mol、さらに好ましくは約 500 g/mol ~ 約 3,000 g/mol、最も好ましくは約 700 g/mol ~ 約 2,000 g/mol である。

40

【0026】

有用な環状ポリ尿素シラザンとしては、式 V I I

## 【化 7】



10

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、および $R^5$ は、式 I のポリシラザンについて記載のとおりであり、 $R^9$ 、 $g$ 、 $h$ および $i$ は、式 V I について上記で定義されたとおりである)によって一般に示されるポリ尿素シラザンが挙げられる。式 V I I の環状ポリ尿素シラザンの数平均分子量は、約 160 g/mol ~ 約 3,000 g/mol、好ましくは約 300 g/mol ~ 約 2000 g/mol、さらに好ましくは約 350 g/mol ~ 約 1500 g/mol の範囲である。他の有用な環状ポリ尿素シラザンの例としては、直鎖状および環状ポリ尿素シラザン部位の両方を含有するポリ尿素シラザンが挙げられる。

20

## 【0027】

有用な分岐状ポリ尿素シラザンの例としては、式 V I (分岐を有する直鎖状ポリ尿素シラザン) または式 V I I (分岐を有する環状ポリ尿素シラザン) によって一般に示されるポリ尿素シラザンが挙げられ、ポリ尿素シラザンの反復単位の数少なくとも 1 つにおける $R^1$ および $R^2$ のいずれか、または両方が、上記の式 I I I によって示される構造を有する。

## 【0028】

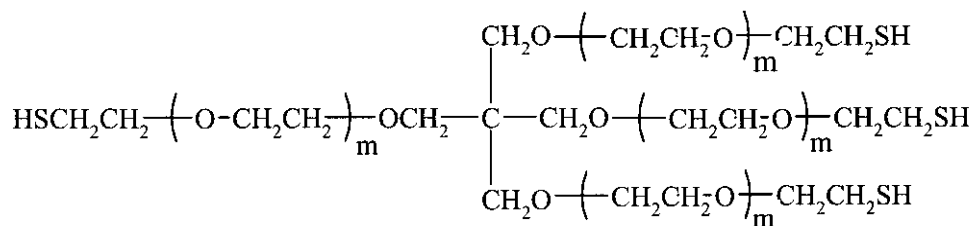
## 多官能性チオール添加剤

本発明は、少なくとも 1 種類の多官能性チオール添加剤を含む。多官能性チオール添加剤は、脂肪族、脂環式、芳香族、またはその組み合わせであることができ、酸素または窒素などの少なくとも 1 つの他のヘテロ原子を含有し得る。多官能性チオール添加剤は、オリゴマーまたはポリマーである。多官能性脂肪族チオール添加剤の例としては、1,2-エタンジチオールおよび 1,6-ヘキサンジチオールが挙げられる。多官能性芳香族チオール添加剤の例としては、1,2-ベンゼンジチオールおよび 1,3-ベンゼンジチオールが挙げられる。ヘテロ原子を含有する多官能性脂肪族チオール添加剤の例としては、2,2'-オキシジエタンジチオール、2,2'-(エチレンジオキシ)ジエタンチオール、エチレングリコールビスチオグリコレート、ペンタエリトリールテトラキス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリトリールテトラキス(2-メルカプトアセテート)、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)、およびトリメチロールプロパントリス(2-メルカプトアセテート)が挙げられる。オリゴマーおよびポリマー多官能性チオール添加剤の例としては、少なくとも 2 つのチオール基を有するエチレンオキシドの直鎖状および分岐状オリゴマーおよびポリマー、ならびに以下の構造

30

40

## 【化 8】



10

(式中、mがそれぞれ独立して、1～100、好ましくは1～60、さらに好ましくは1～40の整数である)

を有するオリゴマーおよびポリマーが挙げられる。

## 【0029】

多官能性エチレン性不飽和添加剤

本発明は、少なくとも1種類の多官能性エチレン性不飽和添加剤を含む。多官能性エチレン性不飽和添加剤の例としては、1,5-ヘキサジエンおよび1,9-デカジエンなどの非芳香族化合物、ジシクロペンタジエンなどの二環式化合物、ジビニルベンゼンなどの芳香族化合物、ビニルエステルなどのヘテロ原子含有化合物、例えば、ジアリルジグリコールカーボネート、エチレングリコールジビニルエーテルおよびエチレンオキシドのオリゴマーのジビニルエーテルが挙げられる。有用な多官能性エチレン性不飽和添加剤の例としては、少なくとも2つのエチレン性不飽和基を有するビニルシランが挙げられる。かかる化合物の例としては、テトラビニルシラン、テトラキス(ビニルジメチルシロキシ)シラン、1,1,3,3-テトラビニルジメチルジシロキサン、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシラザン、1,3,5,7-テトラビニル-1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタビニル-T8-シルセスキオキサン、ジビニルジメチルシラン、ジビニルテトラメチルジシラン、ジビニルテトラフェニルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシラザン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジビニル-1,3-ジフェニル-1,3-ジメチルジシラザン、1,3-ジビニル-1,3-ジフェニル-1,3-ジメチルジシロキサン、およびビス(ビシクロフェニル)テトラメチルジシロキサンが挙げられる。すべて、ペンシルバニア州モリスビルのゲレスト社(Gelest Inc., Morrisville, PA)から入手可能である。

20

30

## 【0030】

本発明は必要に応じて、少なくとも1種類の多官能性(メタ)アクリレートを含む。好ましい多官能性(メタ)アクリレートとしては一般に、硬化性種、例えば、付加重合性アクリレートまたはメタクリレート(以降、(メタ)アクリレートと呼ばれる場合が多い)モノマーおよびオリゴマーおよび付加架橋性アクリレートまたはメタクリレートポリマー、例えばラジカル重合性または架橋性アクリレートおよびメタクリレート、およびその混合物が挙げられる。

40

## 【0031】

適切な多官能性(メタ)アクリレートが、例えば、パラゾット(Palazzo)らによって米国特許第5,545,676号明細書の第1欄65行目から第2欄26行目に記載されており、ジおよびポリアクリレートおよびメタクリレート(例えば、グリセロールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、1,2,4-ブタントリオールトリメタ

50

クリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、ペンタエリトリトールトリアクリレート、ペンタエリトリトールテトラアクリレート、ペンタエリトリトールテトラメタクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、ビス[1-(2-アクリロキシ)]-p-エトキシフェニルジメチルメタン、ビス[1-(3-アクリロキシ-2-ヒドロキシ)]-p-プロポキシフェニルジメチルメタン、トリス(ヒドロキシエチル-イソシアヌレート)トリメタクリレート、分子量約200~500のポリエチレングリコールのビス-アクリレートおよびビス-メタクリレート、米国特許第4,652,274号明細書の混合物などのアクリレート化モノマーの共重合性混合物、および米国特許第4,642,126号明細書のものなどのアクリレート化オリゴマーが挙げられる。適切な反応性ポリマーとしては、例えば、ポリマー鎖1本につき(メタ)アクリレート基2~約50個を有するペンダント(メタ)アクリレート基を有するポリマーが挙げられる。例としては好ましくは、ペンタエリトリトールトリアクリレート(ペンシルバニア州エクストンのサートマー社(Sartomer Co., Inc., Exton, PA)から市販のPETA、サートマー(Sartomer)344)および多官能アクリレート添加剤として使用されるトリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)もまた挙げられる。所望の場合には、2種類以上のモノマー、オリゴマー、および/または反応性アクリレートポリマーの混合物を使用することができる。

10

#### 【0032】

##### 多光子光増感剤

光反応性組成物の多光子光硬化性組成物において使用するのに適している多光子光増感剤は、十分な光を照射した場合に少なくとも2つの光子を同時に吸収することができ、かつ好ましくはフルオレセインの少なくとも約1.5倍の2光子吸収断面積を有する光増感剤である。

20

#### 【0033】

好ましくは、光増感剤は、反応性種に可溶性(反応性種が液体であれば)であるか、または反応性種と、および組成物中に含有される結合剤(以下に記載される)と相溶性である。最も好ましくは、光増感剤は、米国特許第3,729,313号明細書に記載の試験手順を用いて、光増感剤の単光子吸収スペクトル(単光子吸収条件)に重なる波長範囲での連続照射下にて2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジンを増感することもできる。現在市販されている材料を使用して、この試験を以下のように行うことができる。

30

#### 【0034】

以下の組成:分子量45,000~55,000、ヒドロキシル含有率9.0~13.0%のポリビニルブチラル(ビュ-ツバル(Butvar)(登録商標)B76,ミズーリ州セントルイスのソルシア社(Solutia, St. Louis, MO))のメタノール中の5%(体積質量)溶液5.0部;トリメチロールプロパントリメタクリレート0.3部;2-メチル-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン0.03部;を有する標準試験溶液を調製することができる(Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2924-2930(1969)参照)。この溶液に、光増感剤として試験する化合物0.01部を添加する。次いで、得られた溶液を0.05mm透明ポリエステルフィルム上に0.05mmのナイフオリフィスを用いてナイフ塗布し、コーティングを約30分間空気乾燥させる。空気の閉じ込めが最小限に抑えられるように、乾燥しているが、軟らかく、粘着性のコーティング上に0.05mm透明ポリエステルカバーフィルムを注意深く置く。次いで、可視範囲および紫外範囲の両方の光を提供するタングステン光源(FCH(登録商標)650ワット石英-ヨウ素ランプ,オハイオ州クリーブランドのジェネラル・エレクトリック・ライティング社(General Electric Lighting, Cleveland, OH))からの入射光161,000ルクスを得られたサンドイッチ構造に3分間照射する。構造物において照射および非照射領域が提供されるように、ステンシルを通して照射を行う。照射後、カバーフィルムを除去し、ゼログラフィーで従来から使用されている種類のカラートナー粉末など、着色微粉末でコー

40

50



ティングを処理する。試験される化合物が光増感剤である場合、2 - メチル - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジンからの光生成ラジカルによって光照射領域においてトリメチロールプロパントリメタクリレートモノマーが重合される。重合領域は本質的に指触乾燥であることから、着色粉末は、本質的にコーティングの粘着性、非照射領域のみに選択的に付着し、ステンシルの像に相当する視像 (visual image) が提供される。

#### 【0035】

多光子光硬化性組成物は好ましくは、光化学的に有効な量の (1) 少なくとも2つの光子を同時に吸収することができ、かつフルオレセインの少なくとも1.5倍の2光子吸収断面積 (C. XuおよびW. W. Webb (Webb) によってJ. Opt. Soc. Am. B, 13, 481 (1996) に記載されている方法によって測定されるように、一般に約  $75 \times 10^{-50} \text{ cm}^4 \text{ 秒} / \text{光子}$  を超える) を有する、少なくとも1種類の多光子光増感剤; (2) 必要に応じて、多光子光増感剤と異なり、かつ光増感剤の電子励起状態に電子を供与することができる、少なくとも1種類の電子供与体化合物 (好ましくは、ゼロを超え、かつp - ジメトキシベンゼンの酸化電位以下である酸化電位を有する電子供与体化合物); (3) 光増感剤の電子励起状態から電子を受容することによって光増感されることができ、その結果少なくとも1種類のラジカルが形成される、少なくとも1種類の電子受容体 (好ましくは、スルホニウム塩、ジアゾニウム塩、アジニウム塩、クロロメチル化トリアジン、およびトリアリールイミダゾリル二量体からなる基から選択される電子受容体); を含む。

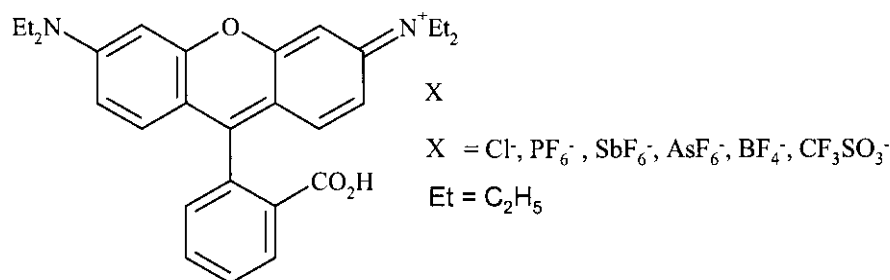
#### 【0036】

好ましくは、光増感剤は、ある程度は貯蔵性の問題に基づいて選択される。したがって、特定の光増感剤の選択は、使用される特定の反応性種に (ならびに、電子供与体化合物および / または光開始剤の選択に) ある程度まで依存する。

#### 【0037】

特に好ましい多光子光増感剤としては、以下の構造:

#### 【化9】



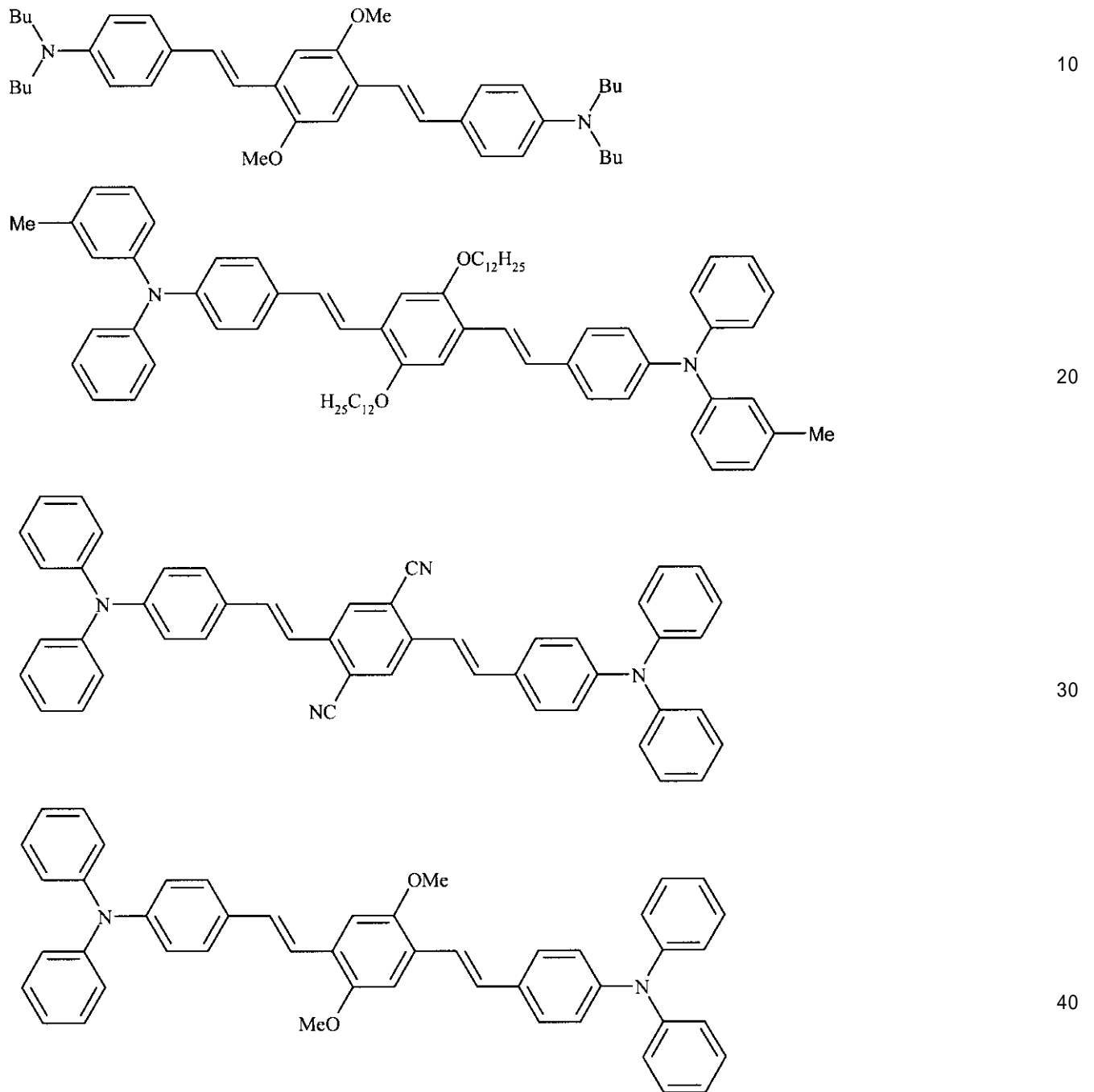
を有するローダミンB (つまり、N - [9 - (2 - カルボキシフェニル) - 6 - (ジエチルアミノ) - 3H - キサンテン - 3 - イリデン] - N - エチルエタンアミニウム塩) などの大きな多光子吸収断面積を示す光増感剤、および例えばマードー (Marder) およびペリー (Perry) らによって国際公開第98/21521号パンフレットおよび同第99/53242号パンフレットに記載されている4種類の光増感剤が挙げられる。その4種類は、以下のように説明することができる: (a) 2つの供与体が、共役 (パイ) - 電子架橋に連結している、分子; 2つの供与体が、1つ以上の電子受容性基で置換された共役 (パイ) - 電子架橋に連結している、分子; (c) 2つの受容体が、共役 (パイ) - 電子架橋に連結している、分子; (d) 2つの受容体が、1つ以上の電子供与性基で置換された共役 (パイ) - 電子架橋に連結している、分子 (ここで、「架橋」とは、2つ以上の化学基を連結する分子断片であり、「供与体」とは、共役 (パイ) - 電子

架橋に結合される、低いイオン化電位を有する原子または原子の群を意味し、「受容体」とは、共役（パイ）-電子架橋に結合される、高い電子親和性を有する原子または原子の群を意味する）。

【 0 0 3 8 】

かかる好ましい光増感剤の代表的な例としては、以下の光増感剤：

【 化 1 0 】



（式中、B u はブチルであり、M e はメチルである）が挙げられる。

【 0 0 3 9 】

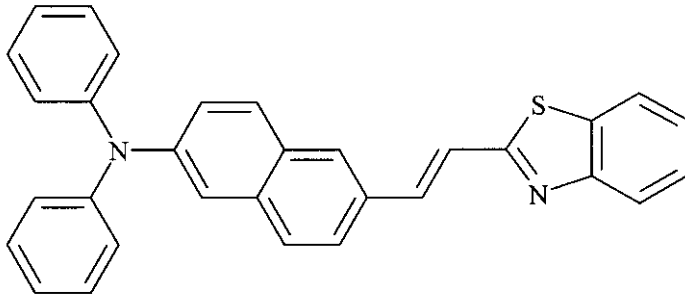
上述の４種類の光増感剤は、ウィッティヒ（W i t t i g）標準条件下でアルデヒドをイリドと反応させることによって、または国際公開第 9 8 / 2 1 5 2 1 号パンフレットに

記載のようにマクマリー (McMurray) 反応を用いることによって製造することができる。

【0040】

大きな多光子吸収断面積を有する他の化合物が、ラインハルト (Reinhardt) らによって (例えば、米国特許第 6,100,405 号明細書、米国特許第 5,859,251 号明細書、米国特許第 5,770,737 号明細書に) 記述されているが、これらの断面積は、上述の方法以外の方法によって決定されている。かかる化合物の代表的な例としては：

【化 11】



が挙げられる。

【0041】

有用な多光子光増感剤の他の種類は、米国特許第 2004/0067431 A1 に記載されている半導体ナノ粒子量子ドットである。これらは、2つ以上の光子の吸収によって接近可能な少なくとも1つの電子励起状態を有する、少なくとも1種類の半導体ナノ粒子を含む。さらに詳しくは、本発明の組成物中で多光子光増感剤として使用することができる半導体ナノ粒子量子ドットとしては、2つ以上の光子の吸収 (好ましくは、同時吸収) によって接近可能な少なくとも1つの電子励起状態を有するものが挙げられる。好ましくは、量子ドットは、反応性種に実質的に可溶性である (したがって、実質的に凝集しない)。好ましいナノ粒子量子ドットは一般に、光反応性組成物のすべての成分の全質量に対して、約 1.0 質量%を超える (好ましくは、約 2.0 %を超える ; さらに好ましくは約 5.0 %を超える) 反応性種への溶解性を示す。ナノ粒子量子ドットは好ましくは、肉眼で見た場合に、光反応性組成物が光学的に透明であるのに十分に、反応性種に可溶性である。

【0042】

適切なナノ粒子量子ドットは一般に、平均直径約 1 nm ~ 約 50 nm の範囲である。好ましくは、ナノ粒子量子ドットは、平均直径少なくとも約 1.5 nm ; さらに好ましくは、少なくとも約 2 nm を有する。ナノ粒子量子ドットは好ましくは、平均直径約 30 nm 以下、さらに好ましくは約 10 nm 以下である。競合の 1 光子吸収を避けるために、かなり狭い粒径分布を有するナノ粒子量子ドットが好ましい。

【0043】

ナノ粒子量子ドットは、1 種以上の半導体材料を含み得る。有用な半導体材料としては、例えば、第 II - VI 族半導体 (例えば、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、CdTe、HgS、HgSe、HgTe、MgTe 等)、第 III - V 族半導体 (例えば、GaN、GaP、GaAs、GaSb、InN、InP、InAs、InSb、AlAs、AlP、AlSb、AlS 等)、第 IV 族半導体 (例えば、Ge、Si 等)、第 I - VII 族半導体 (例えば、CuCl 等)、その合金、およびその混合物 (例えば、三元および四元混合物) が挙げられる。好ましい半導体ナノ粒子量子ドットは、第 IV 族または第 II - VI 族半導体 (さらに好ましくは、第 II - VI 族半導体 ; 最も好ましく

は、亜鉛またはカドミウムを含む第Ⅱ-Ⅵ族半導体)を含む。

【0044】

半導体ナノ粒子(例えば、シリコンまたはゲルマニウムなどの単元素半導体、およびGaAs、InP、CdSe、またはZnSなどの化合物半導体)は、標準コロイド化学に基づく化学プロセスを用いて合成することができる。一般的な合成法は、半導体の分子前駆物質(例えば、CdSeについてはジメチルカドミウムおよびトリオクチルホスフィンセレニド)を、ナノ粒子の成長を制御し、かつ凝集を防ぐ役割を果たす、熱い配位溶媒(例えば、アミンまたはホスフィン)に迅速に添加すること(例えば、注入によって)を含む(例えば、マレー(Murray)ら, J. Am. Chem. Soc. 115: 8706 (1993)参照)。前駆物質の高い反応性を考慮して、かつ/または成長中のナノ粒子の酸化を防ぐ、または最小限にするために、この合成は一般に、不活性雰囲気(例えば、窒素雰囲気)中で行われる。

10

【0045】

有用な半導体ナノ粒子量子ドットの選択肢、その製造の詳細、ならびに反応性種へのその相溶性および分散性を補助する望ましい表面処理は、米国特許出願公開第2004/0067431A1号明細書に記述されている。

【0046】

電子供与体化合物

光反応性組成物の多光子光硬化性組成物において有用な電子供与体化合物は、光増感剤の電子励起状態に電子を供与することができる化合物(光増感剤自体以外の)を含む。かかる化合物を使用して、必要に応じて光開始剤システムの多光子感光性を高めることができ、それによって、光反応性組成物の光反応を起こさせるのに必要な照射が低減される。電子供与体化合物は好ましくは、ゼロを超え、かつp-ジメトキシベンゼンの酸化電位以下である酸化電位を有する。好ましくは、酸化電位は、標準飽和カロメル電極(「S.C.E.」)に対して、約0.3~1ボルトである。

20

【0047】

電子供与体化合物はまた、好ましくは、反応性種に可溶性であり、ある程度は貯蔵性の問題に基づいて選択される(上述のように)。適切な供与体は一般に、所望の波長の光に照射すると、硬化速度または光反応性組成物の像密度を増加することができる。

30

【0048】

一般に、特定の光増感剤および電子受容体化合物と共に使用するのに適している電子供与体化合物は、3つの成分の酸化電位および還元電位を比較することによって選択される(例えば、米国特許第4,859,572号明細書(ファリド(Farid)ら)に記載のように)。かかる電位は、実験的に測定することができ(例えば、R.J. コックス(Cox), 「Photographic Sensitivity」, Chapter 15, Academic Press (1973年))に記載されている方法によって)あるいは、N.L. ウェインバーグ(Weinburg), Ed., 「Technique of Electroorganic Synthesis Part II Techniques of Chemistry」, Vol. V (1975年)、C.K. マン(Mann)およびK.K. バーンズ(Barnes), 「Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems」(1970年)などの参考文献から得ることができる。電位は、相対的なエネルギー関係を反映し、国際公開第01/96409号パンフレット(PCT/US01/19164)に記載のように使用することができる。

40

【0049】

適切な電子供与体化合物としては、例えば、D.F. イートン(Eaton)によって「Advances in Photochemistry」, edited by B. ボーマン(Voman)ら, 13巻, 427頁-488頁, ジョンウィリーアンドサンズ(John Wiley and Sons), ニューヨーク(New York) (1986年)に記載されている電子供与体化合物; オックスマン(Oxman)らによ

50

て米国特許第 6, 0 2 5, 4 0 6 号明細書の第 7 欄、4 2 ~ 6 1 行目に記載されている化合物；パラゾット (Palazzotto) らによって米国特許第 5, 5 4 5, 6 7 6 号明細書の第 4 欄 1 4 行目から第 5 欄 1 8 行目に記載されている化合物が挙げられる。かかる電子供与体化合物としては、アミン (トリエタノールアミン、ヒドラジン、1, 4 - ジアザピシクロ [2.2.2] オクタン、トリフェニルアミン (およびそのトリフェニルホスフィンおよびトリフェニルアルシン類似体)、アミノアルデヒド、およびアミノシランを含む)、アミド (ホスホルアミドを含む)、エーテル (チオエーテルを含む)、尿素 (チオ尿素を含む)、スルフィン酸塩、(アルキル)<sub>p</sub> (アリール)<sub>q</sub> ホウ酸塩 (p および q は整数であり、p と q の合計が 4 である) (テトラアルキルアンモニウム塩が好ましい)、種々の有機金属化合物、例えば SnR<sub>4</sub> 化合物 (R がそれぞれ独立して、アルキル、アラルキル (特に、ベンジル)、アリール、およびアルカリール基から選択される) (例えば、n - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、(アリル)Sn(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、および (ベンジル)Sn(n - C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> などの化合物)、フェロセン等、およびその混合物が挙げられる。電子供与体化合物は、非置換であるか、または 1 つ以上の非干渉 (反応性種の反応に) 置換基で置換することができる。特に好ましい電子供与体化合物は、電子供与体原子 (窒素、酸素、リン、または硫黄原子など) および電子供与体に対して 1 位の炭素またはケイ素原子に結合した引抜き可能な水素原子を含有する。有用な電子供与体化合物の多くの例が、国際公開第 0 1 / 9 6 4 0 9 号パンフレットに記載されている。

10

#### 【0050】

ラジカル誘導反応に好ましい電子供与体化合物としては、1 つ以上のジュロリジニル (julolidinyl) 部位を含有するアミン、アルキルアリールホウ酸塩、および芳香族スルフィン酸の塩が挙げられる。しかしながら、かかる反応については、所望の場合には、電子供与体化合物を省くこともできる (例えば、光反応性組成物の貯蔵性を改善するため、または解像度、コントラスト、および相反性 (reciprocity) を変更するために)。

20

#### 【0051】

##### 電子受容体

光反応性組成物の反応性種に適している電子受容体化合物は、多光子光増感剤の電子励起状態から電子を受容することによって光増感され、少なくとも 1 つのラジカルを形成することができる、化合物 (光増感剤自体以外) である。かかる電子受容体としては、クロロメチル化トリアジン (例えば、2 - メチル - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (トリクロロメチル) - s - トリアジン、および 2 - アリール - 4, 6 - ビス (トリクロロメチル) - s - トリアジン)、ジアゾニウム塩 (例えば、アルキル、アルコキシ、ハロ、またはニトロなどの基で必要に応じて置換されたフェニルジアゾニウム塩)、スルホニウム塩 (例えば、アルキルまたはアルコキシ基で必要に応じて置換され、かつ必要に応じて隣接アリール部位を架橋する 2, 2' - オキシ基を有するトリアリールスルホニウム塩)、アジニウム塩 (例えば、N - アルコキシピリジニウム塩)、およびトリアリールイミダゾリル二量体 (好ましくは、アルキル、アルコキシまたはハロで必要に応じて置換された、2, 2', 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル - 1, 1' - ビスイミダゾールなどの 2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾリル二量体) 等、およびその混合物が挙げられる。

30

40

#### 【0052】

電子受容体は好ましくは、反応性種に可溶性であり、好ましくは貯蔵安定性である (つまり、光増感剤および電子供与体化合物の存在下でそれに溶解された場合に、反応性種の反応を自発的に促進しない)。したがって、特定の電子受容体の選択は、上述のように、選択される特定の反応性種、光増感剤、および電子供与体化合物にある程度まで依存する。

#### 【0053】

好ましい電子受容体としては、クロロメチル化トリアジン、トリアリールイミダゾリル二量体 (さらに好ましくは、2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾリル二量体)、スルホニ

50

ウム塩、およびジアゾニウム塩が挙げられる。クロロメチル化トリアジンおよび 2, 4, 5 - トリフェニルイミダゾリル二量体がさらに好ましい。

#### 【0054】

##### 光反応性組成物の製造

本発明において有用な反応性種（つまり、ポリシラザン、チオール、およびエチレン性不飽和添加剤）、多光子光増感剤、電子供与体化合物および電子受容体化合物は、上記および記載の参考文献に記述される方法によって、または当技術分野で公知の他の方法によって調製することができ、多くは市販されている。本発明の成分は、あらゆる順序および方法の組み合わせを用いて、「安全光」条件下にて合わせることができるが（必要に応じて、攪拌またはかき混ぜながら）、時として（貯蔵寿命および熱安定性の観点から）最後に（および、他の成分の溶解を促進するために必要に応じて用いられる加熱段階後に）光開始剤（電子受容体）を添加することが好ましい。組成物の成分と認め得るほどに反応しないような溶媒が選択されるという条件で、所望であれば、溶媒を使用することができる。適切な溶媒としては、例えば、アセトン、ジクロロメタン、およびアセトニトリルが挙げられる。反応性種自体は時として、他の成分の溶媒としての役割も果たし得る。

10

#### 【0055】

光硬化性組成物の成分は、光化学的に有効な量（上記で定義される）で存在する。一般に、組成物は、固形分の全質量（つまり、溶媒以外の成分の全質量）に対して、1 種以上の反応性種（エチレン性不飽和ポリシラザン前駆物質、多官能性チオール添加剤、多官能性エチレン性不飽和添加剤）を少なくとも約 5 質量%（好ましくは、少なくとも約 10 質量%；さらに好ましくは、少なくとも約 20 質量%）から約 99.79 質量%まで（好ましくは、約 95 質量%まで；さらに好ましくは、約 80 質量%まで）；1 種以上の光増感剤を少なくとも約 0.01 質量%（好ましくは、少なくとも約 0.1 質量%；さらに好ましくは、少なくとも約 0.2 質量%）から約 10 質量%（好ましくは、約 5 質量%まで；さらに好ましくは、約 2 質量%まで）；必要に応じて、1 種以上の電子供与体化合物を約 10 質量%（好ましくは、約 5 質量%まで）（好ましくは、少なくとも約 0.1 質量%；さらに好ましくは、約 0.1 質量%～約 5 質量%）；必要に応じて、1 種以上の電子受容体化合物を約 10 質量%まで（好ましくは、約 0.1 質量%～約 5 質量%）含有する。

20

#### 【0056】

多官能性チオールは、チオール基とエチレン性不飽和基との比 4 : 1 ~ 1 : 4、好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 2、さらに好ましくは 1 : 1.3 ~ 1.3 : 1 が得られるように反応性組成物中に存在する。

30

#### 【0057】

熱分解中の構造完全性を維持するのに助けるために、有機過酸化物、ヒドロペルオキシド、アシルペルオキシド、アゾ化合物などの熱ラジカル開始剤を組成物の全固形物に対して範囲 0.001 ~ 5.0 質量%の量で添加することが望ましい。好ましい例としては、過酸化ベンゾイル、ジクミルペルオキシド、t - ブチルヒドロペルオキシドが挙げられる。

#### 【0058】

目的の最終用途に応じて、多種多様な補助剤が光反応性組成物に含有される。適切な補助剤としては、溶媒、希釈剤、樹脂、結合剤、可塑剤、顔料、染料、無機または有機補強剤または増量充填剤、チキソトロップ剤、指示薬、抑制剤、安定剤、紫外線吸収剤、薬物（例えば、浸出可能な（leachable）フッ化物）等（組成物の全質量に対して約 10 ~ 90 質量%の好ましい量での）が挙げられる。かかる補助剤の量および種類、ならびに組成物へのその添加方法は、当業者にはよく知られているだろう。

40

#### 【0059】

照射前に、所望の場合には、当業者に公知の様々なコーティング法（例えば、ナイフ塗布およびスピンコーティングなど）のいずれかによって、得られた光反応性組成物は基材上にコーティングされる。基材は、例えば、特定の用途および用いられる照射方法に応じて、フィルム、シート、または他の表面であることができる。好ましい基材は一般に、均

50

一な厚さを有する光反応性組成物の層を作製することを可能にするのに十分に平らである。コーティングがあまり望ましくない用途については、代替方法として、光反応性組成物はバルク状で照射される。コーティングした後、反応性組成物を必要に応じてソフトベキングし（例えば、ホットプレート上で、またはオープン内で）、残留溶媒の一部またはすべてを除去することができる。基材は、適切な材料（例えば、ガラス、石英ガラス、シリコン、フッ化カルシウム）で製造することができ、特定の用途および用いられる照射方法に応じて、多種多様なフィルム、シート、ウエハーから選択される。必要に応じて、基材をプライマー（例えば、シランカップリング剤）で前処理し、基材への光反応性組成物の付着を高めることができる。

#### 【0060】

##### 多光子照射システムおよびその使用

多光子硬化に有用な照射システムは、少なくとも1つの光源（通常、パルスレーザー）と少なくとも1つの光学要素とを備える。適切な光源としては、例えば、アルゴンイオンレーザー（例えば、Coherent Innova）によってポンピングされるフェムト秒近赤外チタンサファイア発振器（例えば、Coherent Mira Optima 900-F, カリフォルニア州サンタクララ（Santa Clara, CA））が挙げられる。76 MHzで動作するこのレーザーは、200フェムト秒未満のパルス幅を有し、700~980 nmに同調可能であり、1.4ワットまでの平均出力を有する。しかしながら、実際には、光増感剤（光反応性組成物に使用される）に適した波長で十分な強度（多光子吸収を起こすのに）を提供する光源を使用することができる（かかる波長は一般に、約300~約1500 nm；好ましくは、約600~約1100 nm；さらに好ましくは、約750~約850 nmの範囲である。パルスフルエンスの上限は一般に、光反応性組成物の絶対閾値によって示される）。例えば、Q-スイッチNd:YAGレーザー（例えば、Spectra-Physics Quanta-Ray PRO, カリフォルニア州マウンテンビュー（Mountain View, CA））、可視波長色素レーザー（例えば、Spectra-Physics Quanta-Ray PROによってポンピングされるSpectra-Physics Sirah）、およびQ-スイッチダイオードポンピングレーザー（例えば、Spectra-Physics FCbar（登録商標））も使用することができる。好ましい光源は、パルス長約 $10^{-8}$ 秒未満（さらに好ましくは、約 $10^{-9}$ 秒未満；最も好ましくは、約 $10^{-11}$ 秒未満）を有する近赤外パルスレーザーである。上記で詳述されるピーク強度およびパルスフルエンスの基準が満たされている条件で、他のパルス長を使用することができる。

#### 【0061】

本発明の方法を実施するのに有用な光学要素としては、屈折光学要素（例えば、レンズおよびプリズム）、反射光学要素（例えば、逆反射体または集束ミラー）、回折光学要素（例えば、格子、相マスク、およびホログラム）、偏光光学要素（例えば、直線偏光子および波長板）、拡散体、ポッケルスセル、導波管、波長板、および複屈折性液晶等が挙げられる。かかる光学要素は、集束、ビーム送達、ビーム/モード整形、パルス整形、およびパルスタイミングに有用である。一般に、光学要素の組み合わせを用いることができ、他の適切な組み合わせは当業者には理解されよう。高集束光を提供するために大きな開口数を有する光学装置を使用することが望ましい場合が多い。しかしながら、所望の強度プロファイル（およびその空間配置）を提供する光学要素の組み合わせを用いることができる。例えば、照射システムは、0.75 NA対物レンズ（Zeiss 20X Fluor, ニューヨーク州ソーンウッドのカールツァイスマイクロイメージング社（Carl Zeiss Micro Imaging Inc., Thornwood, NY））を備えた走査型共焦点顕微鏡（バイオラド（BioRad）MRC600, ニューヨーク州ソーンウッド（Thornwood, NY））を含み得る。

#### 【0062】

一般に、光反応性組成物の多光子照射は、組成物内の光の強度の三次元空間分布を制御する手段としての光学システムと共に、光源（上述される）を使用して行われる。例えば

10

20

30

40

50

、パルスレーザーからの光は、焦点が組成物の体積内にあるように、集束レンズを通り抜ける。焦点は、所望の形に相当する三次元パターンでスキャンまたは変換され、それによって、所望の形の三次元像が形成される。組成物の照射または照射された体積は、組成物自体を移動することによって、または光源を移動することによって（例えば、ガルボ (galvo) ミラーを使用してレーザービームを移動することによって）走査することができる。

#### 【0063】

光が例えば、反応性種と異なる溶解特性を有する材料を生成する、反応性種の反応を誘導する場合、例えば、適切な溶媒を使用することによって、または他の当技術分野で公知の手段によって、照射または非照射領域のいずれかを除去することによって、得られた像を必要に応じて、現像することができる。硬化され、複合の、三次元対象物をこのように製造することができる。

10

#### 【0064】

照射時間は一般に、像の形成を生じさせるのに使用される照射システムの種類（および開口数、光強度空間分布の幾何学的形状、レーザーパルス中のピーク光強度（より高い強度およびより短いパルス持続時間はおおよそ、ピーク光強度に相当する）などのそれに付随する変数）、ならびに照射される組成物の性質（および光増感剤、光開始剤、電子供与体化合物の濃度）に応じて異なる。一般に、他がすべて等しければ、焦点の領域におけるピーク光強度が高いほど、照射時間が短くなる。直線イメージングまたは「書き込み」速度は一般に、レーザーパルス持続時間約  $10^{-8} \sim 10^{-15}$  秒（好ましくは、約  $10^{-11} \sim 10^{-14}$  秒）および約  $10^2 \sim 10^9$  パルス/秒（好ましくは、約  $10^3 \sim 10^8$  パルス/秒）を用いて、約  $5 \sim 100,000$  ミクロン/秒である。

20

#### 【0065】

2002年10月2日出願の譲受人の米国特許出願公開第2004/0068023号明細書に開示されているように、単光子または多光子反応性の照射によって、非照射反応性組成物と異なる溶解特性を有する材料を生成する、反応性組成物における反応が誘導される。次いで、適切な溶媒で照射および非照射領域のいずれかを除去することによって、照射および非照射材料の得られたパターンを現像することができる。照射後であるが、現像前である、任意の照射後ベーキングは、特定の光反応性組成物に必要とされる。反応した、複合の、継ぎ目なしの三次元構造をこのようにして製造することができる。

30

#### 【0066】

得られた構造は、あらゆる適切なサイズおよび形状を有することができるが、本発明の方法は特に、物品の微細構造面に微細構造を加えるのに非常に適している。その構造は、物品の表面上に、または表面の形態 (feature) 内もしくは表面の形態上に形成することができる。

#### 【0067】

光パターン化構造を熱処理（熱分解）して、プレセラミックポリマーをセラミック材料に変換することができる。重合反応に続いて、得られたポリマー材料を通常熱分解して、セラミック材料が形成される。例えば、熱処理に用いられる条件に応じて、非晶質または結晶質構造が得られる。非晶質構造は一般に、特に熱分解が、温度範囲約  $700 \sim 1200$ 、好ましくは  $900 \sim 1200$  で行われた場合に得られる。熱処理がそれより高温で、例えば  $1200 \sim 2000$ 、好ましくは  $1500 \sim 2000$  で行われた場合には、少なくとも一部結晶質の構造が通常得られる。熱分解は通常、保護ガスカバーまたは反応性ガスカバー（例えば、ヘリウム、アルゴン、窒素、アンモニア等）下で、または真空中で行われる。さらに、熱分解は通常、ポリマー材料をセラミック材料に変換するために約  $0.5 \sim 2$  時間行われる。必要に応じて、セラミック材料は、熱分解に続いて、更なる処理にかけられる。例えば、安定な本体は通常、温度  $900 \sim 2000$ 、好ましくは  $1600 \sim 2000$  で  $0.5 \sim 2$  時間以上の焼結手順後に得られる。

40

#### 【0068】

焼結後、構造は、実質的に無機の組成を有し、かつ焼結段階前よりも小さい寸法を有す

50



る。

#### 【0069】

##### 有用性

これらの耐熱性材料の代表的な用途としては、パターン化セラミックデバイス、例えばマイクロ燃焼器、マイクロ熱交換器、センサーおよびアクチュエーターシステム、マイクロ流体デバイス、および微小電気機械システムなどの、単独で 사용할 ことができるか、または他のシステムに組み込むことができるマイクロ光学素子システムが挙げられる。高温に耐えることができるセラミックは、その優れた熱的性質、耐腐食性および耐薬品性、高いモジュラス、および硬度のため、従来のポリマー材料の良い代替物である。

#### 【実施例】

#### 【0070】

本発明の目的および利点は、以下の実施例によってさらに説明されているが、これらの実施例に記載の特定の材料およびその量、ならびに他の条件および詳細は、本発明を過度に制限するものと解釈すべきではない。

#### 【0071】

##### 用語解説

別段の指定がない限り、すべての手順は、無水および脱酸素溶媒および試薬を使用して乾燥窒素雰囲気下で行われた。別段の指定がない限り、すべての溶媒および試薬は、ウィスコンシン州ミルウォーキーのアルドリッチ・ケミカル社 (Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI) から入手した、または入手可能である。

#### 【0072】

本明細書で使用される、

「VL20」とは、ペンシルバニア州ハンチントンバレイのキオン社 (KION Corporation, Huntingdon Valley, PA) から入手された VL20 硬化性ポリシラザンを意味し；

「染料1」とは、多光子増感性染料ビス-[4-(ジフェニルアミノ)スチリル]-1-(2-エチルヘキシルオキシ)、4-(メトキシ)ベンゼンを意味する。

#### 【0073】

染料1、ビス-[4-(ジフェニルアミノ)スチリル]-1-(2-エチルヘキシルオキシ)、4-(メトキシ)ベンゼンの製造

米国特許第5,189,136号明細書(Wudlら)の手順に本質的に従って製造された2,5-ビス(クロロメチル)-1-メトキシ-4-(2-エチルヘキシルオキシ)ベンゼン(28.26g)と、亜リン酸トリエチル(37.4g)との混合物を加熱して、6時間還流した。冷却した後、生成物を高真空下で加熱し、残りの亜リン酸トリエチルを除去した。数日後にゆっくりと結晶化する濃厚な油が得られ、それをさらに精製することなく以下の段階に使用した。その濃厚な油(11.60g)、4-ジフェニルアミノベンズアルデヒド(12.34g)、および無水テトラヒドロフラン(400mL)の混合物に、カリウムt-ブトキシド(テトラヒドロフラン中で1.0M, 44mL)を一滴ずつ添加した。その混合物を室温で3時間攪拌し、溶媒を真空下で除去した。水(100mL)を残留物に添加し、混合物を塩化メチレンで数回抽出した。合わせた有機層をブラインで洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を真空下で除去した。30/70塩化メチレン/ヘキサンを使用して、シリカゲル上のカラムクロマトグラフィーによって粗生成物を精製し、若草色の固体として、染料1、ビス-[4-(ジフェニルアミノ)スチリル]-1-(2-エチルヘキシルオキシ)、4-(メトキシ)ベンゼンを得た。

#### 【0074】

##### 実施例1

##### チオール-エンブレセラミック組成物の硬化

茶色の瓶(10mL)においてジクロロメタン(0.54g)にビストリクロロメチルトリアジン(BTCMT)(0.040g)、染料1(0.019g)を溶解し、続いて、VL20(42.00g)、テトラビニルシラン(0.075g)、およびペンタエリ

10

20

30

40

50

トリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート(PETMP))(1.0g)を添加することによって、組成物を調製する。次いで、混合物を軌道振盪機(VWR,モデルDS-500)に10分間置き、溶液が得られる。約1cm離して各スライドに接着された接着テープ(ミネソタ州セントポールの3M社(3M Company, St. Paul, MN)から市販されているスコッチ810マジックテープ(登録商標)(SCOTCH 810 MAGIC TAPE)の2つのストリップの間の清潔なガラス顕微鏡スライド上に、この混合物を数滴落とす。次いで、カバーガラスを混合物上に置く。波長800nm、公称パルス幅45fs、パルス繰返し数80MHz、およびビーム直径約1.5mmで動作するダイオードポンピングTi:サファイアレーザー(カリフォルニア州マウンテンビューのスペクトラ・フィジックス社(Spectra-Physics, Mount Intr. View, CA))を使用して、2光子重合を行う。光学縦列は、低分散反射鏡、ビーム拡大器、光出力を制御するための光減衰器、シャッターとしての音響光学変調器、および垂直なz軸ステージに取り付けられたコンピューター制御2軸(x-y軸)galvoミラー走査型システムからなる。100倍油浸Plan Fluorite顕微鏡対物レンズ(開口数1.4, ニューヨーク州メルヴィルのニコン・インスツルメンツ社(Nikon Instruments, Inc., Melville, NY)から市販されている)を使用して、試料にレーザー光を集束させる。顕微鏡対物レンズの位置を調節して、ポリマー組成物とガラススライドの界面に焦点を設定する。コンピューター制御下で、集束されたレーザーをラスタ(raster)して、幅約100ミクロンの一連の棒を形成する。レーザーの走査速度は、0.67mm/秒~43mm/秒と様々であり、レーザーの平均出力は、平均出力の関数として閾値書き込み速度を決定するために、約7mW~約12mWと様々である。閾値書き込み速度は、以下に記述される現像段階後に完全な状態のままである重合構造を提供する、所定の平均出力での最大走査速度である。試料にレーザーを照射した後、試料を現像する。ガラススライドをアセトンで洗浄し、未重合ポリ(ビニルシラザン)を除去する。ガラススライドを空気中にて室温で乾燥させた後、光学顕微鏡を使用して、それを調べる。0.5~3.0ミリメートルの範囲の書き込み速度が実現される。

10

20

30

#### 【0075】

本発明の範囲および精神から逸脱することなく、本発明に種々の予測不可能な修正および変更を加えることができることは、当業者には明らかであるだろう。本発明は、本明細書に記載の例示となる実施形態および実施例によって過度に制限されることが意図されるものではなく、かかる実施例および実施形態は、一例として示されており、本発明の範囲は、以下のように本発明において記載の特許請求の範囲によってのみ制限されることが意図される。

## 【 国際調査報告 】

<b>INTERNATIONAL SEARCH REPORT</b>		application No <b>PCT/US2005/047166</b>
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C09D183/16 C08K5/3492 G03F7/00		
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) <b>C09D C08K G03F</b>		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) <b>EPO-Internal, PAJ, WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2004/068023 A1 (LEATHERDALE CATHERINE A ET AL) 8 April 2004 (2004-04-08) the whole document	1-20
A	EP 1 239 332 A (CLARIANT INTERNATIONAL LTD; CLARIANT FINANCE LIMITED) 11 September 2002 (2002-09-11) claims; examples	1-20
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) & JP 2003 275671 A (ASAHI GLASS CO LTD), 30 September 2003 (2003-09-30) abstract	1-20
----- -/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" 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 document 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 <b>8 May 2006</b>		Date of mailing of the international search report <b>12/05/2006</b>
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Kolitz, R</b>

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

application No

PCT/US2005/047166

G(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2003, no. 12, 5 December 2003 (2003-12-05) &amp; JP 2004 209344 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP), 29 July 2004 (2004-07-29) abstract</p> <p>-----</p>	1-20

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

application No

PCT/US2005/047166

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004068023 A1	08-04-2004	AU 2003279024 A1 BR 0314958 A CA 2499868 A1 CN 1688937 A EP 1546805 A1 JP 2006501521 T WO 2004031862 A1	23-04-2004 02-08-2005 15-04-2004 26-10-2005 29-06-2005 12-01-2006 15-04-2004
EP 1239332 A	11-09-2002	CN 1388920 A WO 0219037 A1 US 2003113657 A1	01-01-2003 07-03-2002 19-06-2003
JP 2003275671 A	30-09-2003	NONE	
JP 2004209344 A	29-07-2004	NONE	

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード(参考)
<b>C 0 8 K 5/37 (2006.01)</b>		C 0 8 K 5/37	
<b>C 0 8 L 83/14 (2006.01)</b>		C 0 8 L 83/14	

(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 アーネイ, デイビッド エス.  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

(72)発明者 バイ, フェン  
アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 3 3 - 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエム センター

F ターム(参考) 4J002 CP191 CP211 EH107 EV026 FD200

4J246 AA09 AA10 AA11 AB01 AB05 BA020 BB020 BB08X BB080 BB120  
BB26X BB260 BB262 BB330 BB331 BB36X BB360 BB362 CA010 CA24X  
CA240 CA33X CA330 FA231 HA61