

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5737656号
(P5737656)

(45) 発行日 平成27年6月17日 (2015. 6. 17)

(24) 登録日 平成27年5月1日 (2015. 5. 1)

(51) Int. Cl.	F 1
C O 8 F 216/12 (2006. 01)	C O 8 F 216/12
C O 8 F 220/10 (2006. 01)	C O 8 F 220/10
G O 3 F 7/038 (2006. 01)	G O 3 F 7/038 5 O 3

請求項の数 10 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2011-527666 (P2011-527666)	(73) 特許権者	504203572
(86) (22) 出願日	平成22年8月16日 (2010. 8. 16)		国立大学法人茨城大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2010/063807		茨城県水戸市文京二丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02011/021598	(73) 特許権者	000003986
(87) 国際公開日	平成23年2月24日 (2011. 2. 24)		日産化学工業株式会社
審査請求日	平成25年8月8日 (2013. 8. 8)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(31) 優先権主張番号	特願2009-189882 (P2009-189882)	(74) 代理人	100079304
(32) 優先日	平成21年8月19日 (2009. 8. 19)		弁理士 小島 隆司
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100114513
			弁理士 重松 沙織
		(74) 代理人	100120721
			弁理士 小林 克成
		(74) 代理人	100124590
			弁理士 石川 武史

最終頁に続く

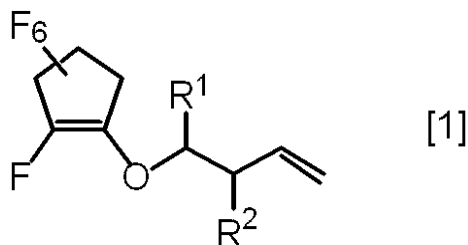
(54) 【発明の名称】 透明含フッ素重合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 [1] で表される 1, 6-ジエン型エーテル化合物と、(メタ) アクリル酸化合物とを重合して得られることを特徴とする含フッ素重合物。

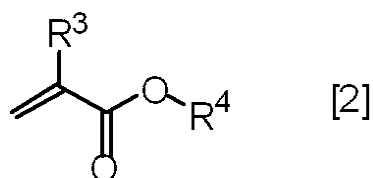
【化 1】

(式中、R¹および R²は、水素原子を表す。)

【請求項 2】

前記 (メタ) アクリル酸化合物が、式 [2] で表される請求項 1 記載の含フッ素重合物。

【化 2】

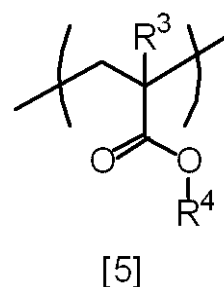
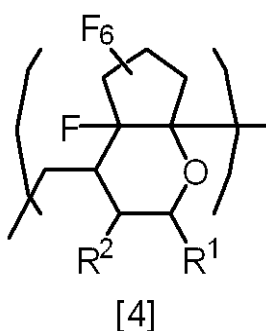
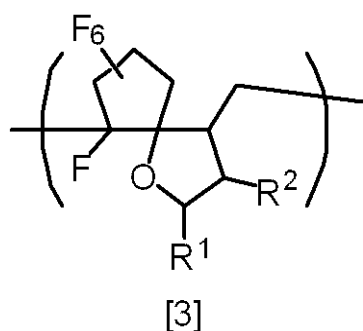


(式中、 R^3 は、水素原子、フッ素原子またはメチル基を表し、 R^4 は、水素原子、置換されていてもよい炭素原子数 1～12 のアルキル基または置換されていてもよい環員数 5～10 の芳香族基を表す。)

【請求項 3】

式 [3] および／または式 [4] および式 [5] で表される構造単位を含むことを特徴とする含フッ素重合体。

【化 3】



(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子を表し、 R^3 は、水素原子、フッ素原子またはメチル基を表し、 R^4 は、水素原子、置換されていてもよい炭素原子数 1～12 のアルキル基または置換されていてもよい環員数 5～10 の芳香族基を表す。)

【請求項 4】

前記 R^4 が、反応性置換基で置換された炭素原子数 1～12 のアルキル基である請求項 2 または 3 記載の含フッ素重合体。

【請求項 5】

請求項 4 記載の含フッ素重合体の架橋反応により得られる含フッ素重合体。

【請求項 6】

波長 633 nm における屈折率が、1.30～1.50 である請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の含フッ素重合体。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の含フッ素重合体を含むワニス。

【請求項 8】

請求項 1～6 のいずれか 1 項記載の含フッ素重合体を含む薄膜。

【請求項 9】

請求項 4 記載の含フッ素重合体を含む薄膜にパターン露光をして前記薄膜の露光部を溶媒に不溶化させた後、溶媒を用いて前記薄膜の未露光部を除去して得られる微細パターン。

【請求項 10】

式 [1] で表される 1, 6-ジエン型エーテル化合物と、式 [2] で表される (メタ) アクリル酸化合物とを、ラジカル発生剤の存在下で重合させることを特徴とする、式 [3] および／または式 [4] および式 [5] で表される構造単位を含む含フッ素重合体の製造方法。

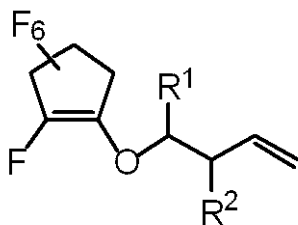
10

20

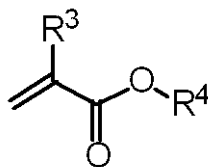
30

40

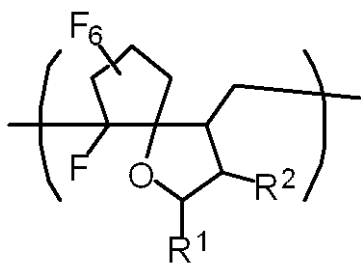
【化 4】



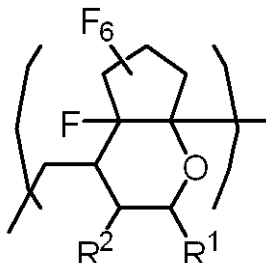
[1]



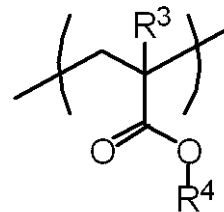
[2]



[3]



[4]



[5]

(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子を表し、 R^3 は、水素原子、フッ素原子またはメチル基を表し、 R^4 は、水素原子、置換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基または置換されていてもよい環員数5～10の芳香族基を表す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明含フッ素重合物に関し、さらに詳述すると、含フッ素1,6-ジエン型エーテル化合物と(メタ)アクリル酸誘導体との重合物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フッ素系ポリマーの代表例であるポリテトラフルオロエチレン(PTFE)は、高い耐熱性や耐薬品性を示すが、結晶性であるため不透明である。

また、サイトップ(登録商標)やテフロン(登録商標)AFは、非晶質、かつ、溶媒可溶の透明ポリマーで、低反射膜などに利用されているが、ガラス転移点が低く、その用途に制限を受ける。

【0003】

一方、オクタフルオロシクロペンテン(OFCP)は、工業的に製造されているシクロオレフィンであるが、重合性に乏しいため、モノマーとしての利用例は非常に少ない。

本出願人は、OFCPとホモアリルアルコールとを反応させて得られる1,6-ジエン型エーテル化合物を重合することで、高いガラス転移点を有する含フッ素重合体を得られることを既に報告している(特許文献1参照)。

しかし、屈折率、耐熱性およびガラス転移点の全ての特性を満足する材料は未だ得られていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-314586号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、低屈折率な含フッ素重合物およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

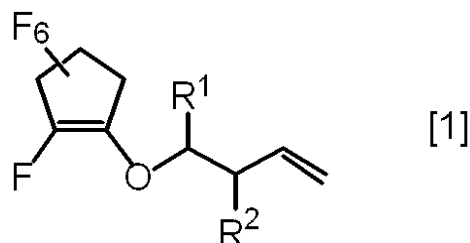
本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の含フッ素1,6-ジエン型エーテル化合物と(メタ)アクリル酸誘導体との共重合により、低屈折率な含フッ素重合物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0007】

すなわち、本発明は、

1. 式[1]で表される1,6-ジエン型エーテル化合物と、(メタ)アクリル酸化合物とを重合して得られることを特徴とする含フッ素重合物、

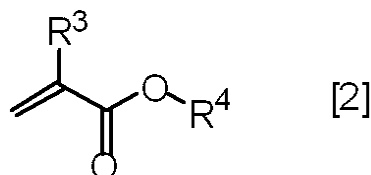
【化1】



(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子を表す。)

2. 前記(メタ)アクリル酸化合物が、式[2]で表される1の含フッ素重合物、

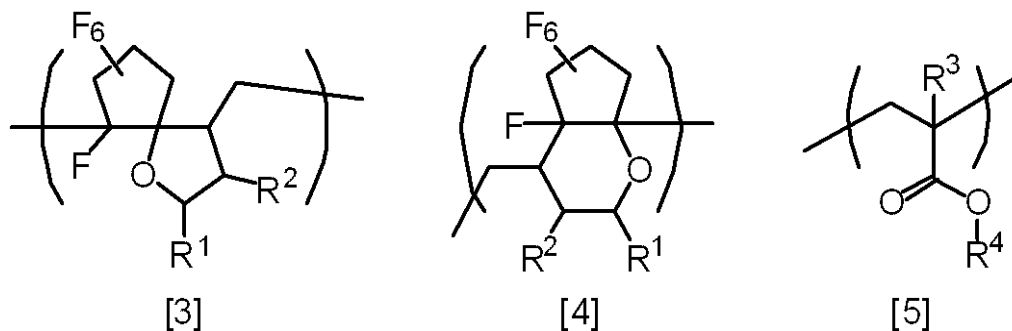
【化2】



(式中、 R^3 は、水素原子、フッ素原子またはメチル基を表し、 R^4 は、水素原子、置換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基または置換されていてもよい環員数5～10の芳香族基を表す。)

3. 式[3]および/または式[4]および式[5]で表される構造単位を含むことを特徴とする含フッ素重合物、

【化3】



(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子を表し、 R^3 は、水素原子、フッ素原子またはメチル基を表し、 R^4 は、水素原子、置換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基または置換されていてもよい環員数5～10の芳香族基を表す。)

4. 前記 R^4 が、反応性置換基で置換された炭素原子数1～12のアルキル基である2または3の含フッ素重合物、

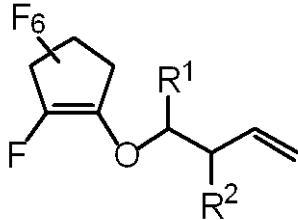
5. 4の含フッ素重合物の架橋反応により得られる含フッ素重合物、

6. 波長633nmにおける屈折率が、1.30～1.50である1～5のいずれかの含フッ素重合物、

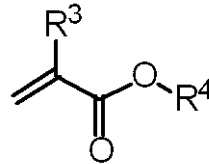
7. 1～6のいずれかの含フッ素重合物を含むワニス、

8. 1～6のいずれかの含フッ素重合物を含む薄膜、
 9. 4の含フッ素重合物を含む薄膜にパターン露光をして前記薄膜の露光部を溶媒に不溶化させた後、溶媒を用いて前記薄膜の未露光部を除去して得られる微細パターン、
 10. 式〔1〕で表される1, 6-ジエン型エーテル化合物と、式〔2〕で表される(メタ)アクリル酸化合物とを、ラジカル発生剤の存在下で重合させることを特徴とする、式〔3〕および/または式〔4〕および式〔5〕で表される構造単位を含む含フッ素重合物の製造方法

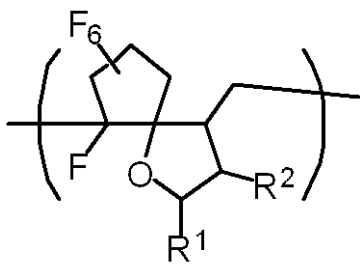
【化4】



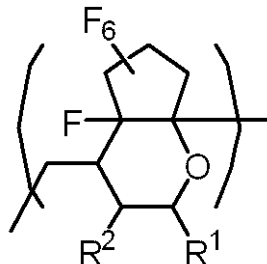
〔1〕



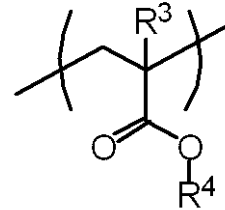
〔2〕



〔3〕



〔4〕



〔5〕

(式中、 R^1 および R^2 は、水素原子を表し、 R^3 は、水素原子、フッ素原子またはメチル基を表し、 R^4 は、水素原子、置換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基または置換されていてもよい環員数5～10の芳香族基を表す。)
 を提供する。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、透明性が高く、高いガラス転移点を有し、溶媒可溶で成形性を備え、かつ、(メタ)アクリルユニットが反応性置換基を有する場合には、その架橋反応を利用することで、高い溶媒耐性を有する薄膜の作製が可能な含フッ素重合物を得ることができる。

本発明の含フッ素重合物は、低屈折率、高ガラス転移点、高透明性、溶媒可溶性を示し、かつ、架橋反応により高い溶媒耐性の付与が可能な高機能ポリマーであり、これらの特性を利用して、コーティング材料やバルク材料として多くの用途が見込まれる。例えば、低反射膜や光導波路のクラッド等の光学材料、半導体リソグラフィにおけるペリクルやレジスト等の半導体材料、さらには、保護膜材料、絶縁膜材料、撥水材料などの先端技術分野の用途に有効である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

本発明の含フッ素重合物は、式〔1〕で表される1, 6-ジエン型エーテル化合物と、(メタ)アクリル酸化合物とを重合して得られるものである。

式〔1〕において、 R^1 および R^2 は、互いに独立して、水素原子または置換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基を表す。

R^1 および R^2 の具体例としては、水素原子、直鎖状アルキル基、直鎖状フルオロアルキル基、分岐状アルキル基、分岐状フルオロアルキル基、環状アルキル基、環状フルオロア

10

20

30

40

50

ルキル基等が挙げられる。

【0010】

これらの中でも、 R^1 としては、化合物の重合反応性の観点から、水素原子、直鎖状アルキル基、直鎖状フルオロアルキル基、分岐状アルキル基、分岐状フルオロアルキル基、環状アルキル基、環状フルオロアルキル基が好ましく、低屈折率の重合物を得る観点から直鎖状フルオロアルキル基、分岐状フルオロアルキル基、環状フルオロアルキル基がより好ましく、化合物の生体安全性の観点から、炭素原子数1～6のフルオロアルキル基が特に好ましい。

一方、 R^2 としては、化合物の重合反応性の観点から、水素原子、直鎖状アルキル基、直鎖状フルオロアルキル基、分岐状アルキル基、分岐状フルオロアルキル基、環状アルキル基、環状フルオロアルキル基が好ましく、中でも水素原子が好ましい。

【0011】

上記直鎖状、分岐状または環状アルキル基の代表的な例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロブチル基、1-メチルシクロプロピル基、2-メチルシクロプロピル基、 n -ペンチル基、1-メチル- n -ブチル基、2-メチル- n -ブチル基、3-メチル- n -ブチル基、1, 1-ジメチル- n -プロピル基、1, 2-ジメチル- n -プロピル基、2, 2-ジメチル- n -プロピル基、1-エチル- n -プロピル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロブチル基、2-メチルシクロブチル基、3-メチルシクロブチル基、1, 2-ジメチルシクロプロピル基、2, 3-ジメチルシクロプロピル基、1-エチルシクロプロピル基、2-エチルシクロプロピル基、 n -ヘキシル基、1-メチル- n -ペンチル基、2-メチル- n -ペンチル基、3-メチル- n -ペンチル基、4-メチル- n -ペンチル基、1, 1-ジメチル- n -ブチル基、1, 2-ジメチル- n -ブチル基、1, 3-ジメチル- n -ブチル基、2, 2-ジメチル- n -ブチル基、2, 3-ジメチル- n -ブチル基、3, 3-ジメチル- n -ブチル基、1-エチル- n -ブチル基、2-エチル- n -ブチル基、1, 1, 2-トリメチル- n -プロピル基、1, 2, 2-トリメチル- n -プロピル基、1-エチル-1-メチル- n -プロピル基、1-エチル-2-メチル- n -プロピル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロペンチル基、2-メチルシクロペンチル基、3-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロブチル基、2-エチルシクロブチル基、3-エチルシクロブチル基、1, 2-ジメチルシクロブチル基、1, 3-ジメチルシクロブチル基、2, 2-ジメチルシクロブチル基、2, 3-ジメチルシクロブチル基、2, 4-ジメチルシクロブチル基、3, 3-ジメチルシクロブチル基、1- n -プロピルシクロプロピル基、2- n -プロピルシクロプロピル基、1-イソプロピルシクロプロピル基、2-イソプロピルシクロプロピル基、1, 2, 2-トリメチルシクロプロピル基、1, 2, 3-トリメチルシクロプロピル基、2, 2, 3-トリメチルシクロプロピル基、1-エチル-2-メチルシクロプロピル基、2-エチル-1-メチルシクロプロピル基、2-エチル-2-メチルシクロプロピル基、2-エチル-3-メチルシクロプロピル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基等が挙げられる。

これらのアルキル基はさらに置換されていてもよい。

【0012】

上記直鎖状、分岐状または環状フルオロアルキル基の代表的な例としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル基、2, 2, 2-トリフルオロ-1-（トリフルオロメチル）エチル基、ノナフルオロブチル基、4, 4, 4-トリフルオロブチル基、ウンデカフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 5-ノナフルオロペンチル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチル基、トリデカフルオロヘキシル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ウンデカフルオロヘキシル基、2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-デカフルオロヘキシル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6,

6, 6-ノナフルオロヘキシル基等が挙げられる。

なお、上記1, 6-ジエン型エーテル化合物は、25℃において液状であることが好ましい。

【0013】

式[1]で表される1, 6-ジエン型エーテル化合物の製造方法は特に限定されるものではない。その一例としては、上記特許文献1に記載されている、ホモアリルアルコール誘導体とOFCPとを塩基の存在下で反応させる方法が挙げられる。

この反応は、塩基を用いることによりホモアリルアルコール誘導体から当該アルコキシドを生成させ、生成したアルコキシドとOFCPとを反応させることにより1, 6-ジエン型エーテル化合物を製造するものである。

10

【0014】

この場合、OFCPの使用量は、ホモアリルアルコール誘導体に対して0.1~10モル倍が好ましく、0.2~5モル倍がより好ましい。

使用可能な塩基としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物；ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド等のアルカリ金属アルコキシド；水素化ナトリウム等のアルカリ金属水素化物などが挙げられるが、アルカリ金属水酸化物が好ましく、中でも水酸化カリウムが好ましい。

塩基の使用量は、基質のホモアリルアルコール誘導体に対して0.5~10モル倍が好ましく、1~5モル倍がより好ましい。

20

【0015】

この反応の際には、溶媒を使用してもしなくてもよい。溶媒を用いる場合、その種類は反応に悪影響を及ぼさない限り特に制限はなく、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類などが挙げられる。

溶媒の使用量は特に制限はないが、多量に使用することは経済性の面から好ましくない。

【0016】

反応温度は、通常、-100~200℃であるが、-20~20℃であることが好ましい。

30

反応時間は、通常、0.1~24時間であるが、1~5時間であることが好ましい。

反応終了後は、一般的な後処理をし、必要に応じて精製することで、目的物を得ることができる。

精製法としては、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる方法、蒸留による方法等が挙げられるが、操作が簡便であるため蒸留による方法が好ましい。

【0017】

一方、上記式[1]で表される1, 6-ジエン型エーテル化合物と共重合させる（メタ）アクリル酸化合物としては、特に限定されるものではないが、本発明においては、上記式[2]で表される（メタ）アクリル酸化合物が好適である。

40

なお、本明細書において「（メタ）アクリル」とは「メタクリルまたはアクリル」を表し、例えば（メタ）アクリル酸は、メタクリル酸またはアクリル酸を指す。

【0018】

上記式[2]において、R³は、水素原子、フッ素原子またはメチル基を表し、R⁴は、水素原子、置換されていてもよい炭素原子数1~12のアルキル基または置換されていてもよい環員数5~10の芳香族基を表す。

R⁴の具体例としては、水素原子、直鎖状アルキル基、直鎖状フルオロアルキル基、分岐状アルキル基、分岐状フルオロアルキル基、環状アルキル基、環状フルオロアルキル基、アリールアルキル基、フェニル基、ヘテロアリール基等が挙げられる。

50

これらの中でも、化合物の重合反応性の観点から水素原子、直鎖状アルキル基、直鎖状フルオロアルキル基、分岐状アルキル基、分岐状フルオロアルキル基、環状アルキル基、環状フルオロアルキル基、アリアルアルキル基が好ましく、低屈折率の重合物を得る観点から、直鎖状フルオロアルキル基、分岐状フルオロアルキル基、環状フルオロアルキル基がより好ましく、化合物の生体安全性の観点から、炭素原子数1～6のフルオロアルキル基が特に好ましい。

これら直鎖状、分岐状または環状のアルキル基およびフルオロアルキル基の代表的な例としては、上記R¹で例示したものと同様の置換基が挙げられる。

また、アリアルアルキル基の代表的な例としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等が挙げられる。ヘテロアリアル基の代表的な例としては、ピリジル基、フラニル基、チエニル基等が挙げられる。

【0019】

また、得られた含フッ素重合物を、さらに架橋反応させて溶媒不溶の薄膜を作製するという観点から、R⁴として、反応性置換基で置換された炭素原子数1～12のアルキル基を用いてもよい。

この反応性置換基の具体例としては、水酸基、メルカプト基、一級アミノ基、二級アミノ基、カルボキシル基、酸無水物、酸ハロゲン化物、イソシアネート基等の逐次重合性置換基；ビニル基、(メタ)アクリル基、スチリル基、ビニルエーテル基、N-ビニルアミノ基、エポキシ基、オキセタニル基、テトラヒドロフルフリル基等の連鎖重合性置換基；アルコキシシリル基、アルコキシゲルミル基、アルコキシスタニル基、アルコキシチタニル基、アルコキシジルコニル基等のゾルーゲル反応性置換基などが挙げられる。

これらの中でも、塗膜作製における拡張性の観点から、連鎖重合性置換基が好ましく、さらに、重合物合成時の反応制御の観点から、エポキシ基、オキセタニル基、テトラヒドロフルフリル基等のカチオン重合性置換基がより好ましい。

【0020】

なお、R⁴が置換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基、すなわち、エステル基(—COOR⁴)である場合、得られた含フッ素重合物を酸または塩基存在下で処理することで、上記エステル基が加水分解してカルボン酸(この場合、結果として、R⁴が水素原子のものとなる)に変換された含フッ素重合物を得ることができる。

【0021】

また、R⁴が置換されていてもよい炭素原子数1～12のアルキル基の場合、その置換基として、酸または塩基存在下で加水分解可能な基(以下、加水分解性置換基という)を導入し、さらに加水分解条件を調節することで、当該加水分解性置換基のみが加水分解された、水酸基を有する含フッ素重合物を得ることもできる。

かかる加水分解性置換基としては、tert-ブトキシ基、メトキシメトキシ基、テトラヒドロピラニルオキシ基、2-(トリメチルシリル)エトキシメトキシ基、トリフェニルメトキシ基等のアルコキシ基；トリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、tert-ブチルジメチルシロキシ基、トリイソプロピルシロキシ基等のトリアルキルシロキシ基；アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、ピバロイルオキシ基等のカルボニルオキシ基；tert-ブトキシカルボニルオキシ基等の炭酸エステル基などが挙げられる。

【0022】

また、R⁴が水酸基および／またはカルボキシル基で置換された炭素原子数1～12のアルキル基の場合、得られた含フッ素重合物と、この水酸基および／またはカルボキシル基と反応し得る置換基および重合性置換基を併せ持つ化合物とを反応させ、自己重合性を有する含フッ素重合物を得ることができる。上記水酸基と反応し得る置換基としては、水酸基、カルボキシル基、酸無水物、酸ハロゲン化物、イソシアネート基等が挙げられ、上記カルボキシル基と反応し得る置換基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、酸無水物、酸ハロゲン化物等が挙げられる。また、上記重合性置換基としては、(メタ)アクリル基、ビニルエーテル基、ビニルフェニル基、エポキシ基、オキセタニル基等が挙げられる。

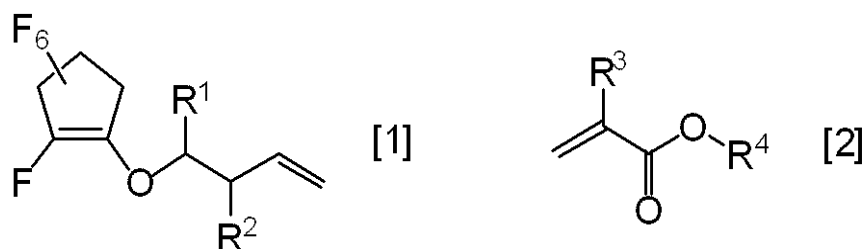
かかる水酸基および／またはカルボキシル基と反応し得る置換基および重合性置換基を併せ持つ化合物としては、例えば、(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、ヒドロキシエチル＝(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル＝(メタ)アクリレート、ヒドロキシメチルオキシラン、エチレングリコールモノグリシジルエーテル、2-ヒドロキシメチルオキセタン、3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸クロリド等が挙げられる。

【0023】

本発明の含フッ素重合物は、式〔1〕で表される1,6-ジエン型エーテル化合物と、例えば、式〔2〕で表されるような(メタ)アクリル酸誘導体とを、ラジカル発生剤の存在下で重合させて得ることができる。

【0024】

【化5】



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同じ。)

【0025】

この場合、式〔1〕または式〔2〕で表される化合物は、それぞれ1種類で用いても2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

すなわち、本発明の含フッ素重合物には、1種類の式〔1〕で表される化合物と1種類の式〔2〕で表される化合物とを重合させてなる共重合物、2種類以上の式〔1〕で表される化合物と1種類の式〔2〕で表される化合物とを重合させてなる共重合物、1種類の式〔1〕で表される化合物と2種類以上の式〔2〕で表される化合物とを重合させてなる共重合物、および2種類以上の式〔1〕で表される化合物と2種類以上の式〔2〕で表される化合物とを重合させてなる共重合物が含まれる。

【0026】

ラジカル発生剤存在下での重合方法としては、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等を用いることができるが、本発明においては、塊状重合を用いることが好ましい。

上記ラジカル発生剤としては、特に限定されるものではなく、熱または光ラジカル発生剤のどちらでもよい。

熱ラジカル発生剤としては、例えば、アセチルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、過酸化水素、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシアセテート、tert-ブチルペルオキシピバラート等の過酸化物類；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、(1-フェニルエチル)アゾジフェニルメタン、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'-アゾビスイソブチラート、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパン)等のアゾ系化合物類；過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩類などが挙げられる。

【0027】

光ラジカル発生剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ミヒラー

10

20

30

40

50

のベンゾイルベンゾエート、アミルオキシムエステル、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類等が挙げられる。

特に、光開裂型の光ラジカル発生剤が好ましい。このような光開裂型の光ラジカル発生剤については、最新UV硬化技術（159頁、発行人：高薄一弘、発行所：（株）技術情報協会、1991年発行）に記載されているものが挙げられる。

市販の光ラジカル発生剤としては、例えば、商品名：イルガキュア 184、同369、同651、同500、同819、同907、同784、同2959、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、商品名：ダロキュア 1116、同1173、同4265、同TPO、商品名：ルシリン TPO（以上、BASF社製）、商品名：ユベクリル P36（UCB社製）、商品名：エザキュアー KIP150、同KIP65LT、同KIP100F、同KT37、同KT55、同KTO46、同KIP75/B（以上、フラテツリ・ランベルティ社製）等が挙げられる。

【0028】

上記ラジカル発生剤の使用量は、使用するラジカル発生剤の種類に応じて適宜選択することができるが、通常、上記式〔1〕で表される1, 6-ジエン型エーテル化合物に対して0.001～5モル%が好ましく、0.1～1モル%がより好ましい。

【0029】

熱重合反応の温度は、使用するラジカル発生剤の種類に応じて適宜選択することができるが、60～120℃が好ましい。

熱重合時間は、4～48時間が好ましい。

光重合反応の照射光としては、組成物に含まれている重合開始剤が感度を有するものが用いられる。具体的にはX線、電子線、紫外線、可視光線等が挙げられる。これらの中でも紫外線が好ましい。

光重合反応は、通常、常温（5～35℃）で行われ、重合時間は、使用するラジカル発生剤の種類、添加量、照射光の強度等に応じて適宜選択することができるが、通常、0.01～48時間である。

また、上記式〔1〕で表される1, 6-ジエン型エーテル化合物と、上記式〔2〕で表される（メタ）アクリル酸誘導体の重合比率は任意であるが、通常、モル比で0.1：99.9～99.9：0.1で重合させることが好ましく、より好ましくは50：50～95：5である。

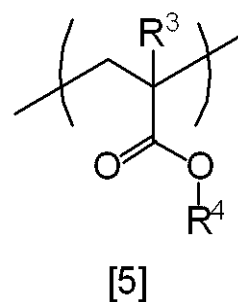
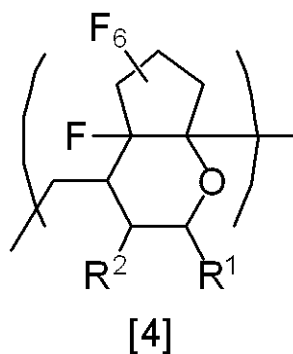
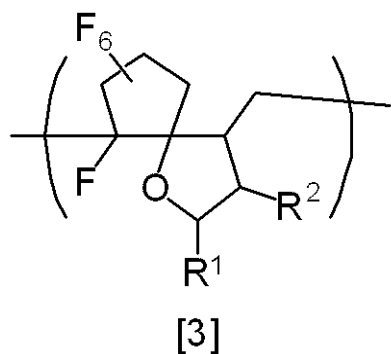
【0030】

以上のような重合反応によって、式〔3〕および／または式〔4〕および式〔5〕で表される構造単位を含むと推測される、含フッ素重合物を得ることができる。

この場合、含フッ素重合物において、式〔3〕および式〔4〕で表される構造単位の含有量の合計は、重合物中0.1質量部～99.9質量部であり、式〔5〕で表される構造単位の含有量は、重合物中0.1質量部～99.9質量部であることが好ましい。

【0031】

【化6】



（式中、 $R^1 \sim R^4$ は、上記と同じ。）

【0032】

本発明の含フッ素重合物は、上述とおり、低屈折率を示すものであるが、波長633nmにおける屈折率は1.30～1.50であることが好ましい。

【0033】

以上説明した本発明の含フッ素重合物は、溶媒可溶性であるためワニスとして用いることができる。

ワニスの調製に用いられる溶媒は、含フッ素重合物および必要に応じて添加する添加剤が、均一に溶解または分散するものであれば特に制限はないが、特に含フッ素重合物を均一に溶解するものが好ましい。

【0034】

このような溶媒としては、例えば、ジエチルオキサラート、エチルアセトアセタート、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酪酸エチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル等のエステル系溶媒；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘキサノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；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タート等のプロピレングリコール系溶媒；メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセタート等のセロソルブ系溶媒；ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン等のエーテル系溶媒；エタノール、イソプロパノール、イソペンチルアルコール等のアルコール系溶媒；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン等の塩素化炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上の混合溶媒として用いてもよい。

【0035】

ワニス中の固形分（含フッ素重合物）濃度は、含フッ素重合物が均一に溶解または分散する範囲であれば特に限定されるものではないが、固形分濃度0.1～50質量%が好ましく、より好ましくは0.1～20質量%である。

なお、本発明のワニスには、必要に応じ、目的とする特性を発揮する各種添加剤を加えてもよい。

添加剤としては、例えば、含フッ素重合物が有する反応性置換基と反応または共重合し得る架橋剤、光や熱などのエネルギーにより分解して架橋反応を開始させる重合開始剤等が挙げられる。

【0036】

架橋剤としては、反応性置換基（上記、重合性置換基も含む）と反応または共重合するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、エポキシ基、オキセタニル基等の架橋形成置換基含有化合物；メチロール基、メトキシメチル基等の架橋形成置換基含有メラミン系化合物；置換尿素系化合物；フェノプラスチック化合物；ブロックイソシアネート含有化合物；酸無水物；（メタ）アクリル酸化合物などが挙げられる。

【0037】

エポキシ基、オキセタニル基等の架橋形成置換基含有化合物としては、例えば、1,2-エポキシヘキサデカン、2-エチルヘキシルジグリコールグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ノボラック型エポキシ樹脂類、トリスフェノールメタントリグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル等の末端エポキシ化合物；1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサン、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、2,4-エポキシシクロヘキシルメチル=3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、ビス（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、ビス（2,3-エポキシシクロペンチル）エーテル等の内部エポキシ化合物；3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-エチル-3-（2-エチルヘキシルオキシメチル）オキセタン、3-エチル-3-（シクロヘキシルオキシメチル）オキセタン、1,4-ビス〔（3-エチル-3-オキセタニルメトキシ）メチル〕ベンゼン、1,3-ビス〔（3-エチル

ー３－オキシタニルメトキシ）メチル〕プロパン、エチレングリコールビス（３－エチルー３－オキシタニルメチル）エーテル、トリメチロールプロパントリス（３－エチルー３－オキシタニルメチル）エーテル、ペンタエリスリトールテトラキス（３－エチルー３－オキシタニルメチル）エーテル、ジペンタエリスリトールヘキサキス（３－エチルー３－オキシタニルメチル）エーテル、エチレンオキシド変性ビスフェノールＡビス（３－エチルー３－オキシタニルメチル）エーテル等のオキシタニル化合物などが挙げられる。

【００３８】

メチロール基、メトキシメチル基等の架橋形成置換基含有メラミン系化合物としては、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン（商品名：ＣＹＭＥＬ（登録商標）３０３）、テトラブトキシメチルグリコールウリル（同１１７０）、テトラメトキシメチルベンゾグアナミン（同１１２３）（以上、日本サイテックインダストリーズ（株）製）等のサイメルシリーズ；メチル化メラミン樹脂である商品名：ニカラック（登録商標）ＭＷ－３０ＨＭ、同ＭＷ－３９０、同ＭＷ－１００ＬＭ、同ＭＸ－７５０ＬＭ、メチル化尿素樹脂である同ＭＸ－２７０、同ＭＸ－２８０、同ＭＸ－２９０（以上、（株）三和ケミカル製）等のニカラックシリーズなどが挙げられる。

【００３９】

フェノプラスト系化合物としては、例えば、２，６－ビス（ヒドロキシメチル）－４－メチルフェノール、２，４－ビス（ヒドロキシメチル）－６－メチルフェノール、ビス（２－ヒドロキシ－３－ヒドロキシメチル－５－メチルフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－３－ヒドロキシメチル－５－メチルフェニル）メタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ビス（ヒドロキシメチル）フェニル）プロパン、ビス（３－ホルミル－４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）ホルミルメタン、α，α－ビス（４－ヒドロキシ－２，５－ジメチルフェニル）－４－ホルミルトルエン等が挙げられる。

上記化合物は、市販品として入手が可能であり、その具体例としては、商品名：２６ＤＭＰＣ、４６ＤＭＯＣ、ＤＭ－ＢＩＰＣ－Ｆ、ＤＭ－ＢＩＯＣ－Ｆ、ＴＭ－ＢＩＰ－Ａ、ＢＩＳＡ－Ｆ、ＢＩ２５Ｘ－ＤＦ、ＢＩ２５Ｘ－ＴＰＡ（以上、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。

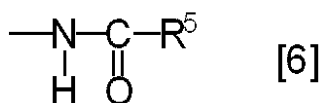
【００４０】

ブロックイソシアネート含有化合物は、イソシアネート基（－ＮＣＯ）が適当な保護基によりブロックされたブロックイソシアネート基を、同一分子内に２個以上有する化合物であれば特に限定されるものではない。具体的には、ブロックイソシアネート基として、例えば式〔６〕で表される置換基を同一分子内に２個以上（同一であってもそれぞれ異なってもよい）有する化合物が挙げられる。

このブロックイソシアネート含有化合物は、高温に曝されると、保護基（ブロック部分）が熱解離して外れ、生じたイソシアネート基と含フッ素重合体の水酸基との間で架橋反応が進行する。なお、これらのブロックイソシアネート含有化合物は、例えば、同一分子内に２個以上のイソシアネート基を有する化合物に対して、適当なブロック剤を作用させることにより得ることができる。

【００４１】

【化７】



（式中、 R^5 はブロック部の有機基を表す。）

【００４２】

上記同一分子内に２個以上のイソシアネート基を有する化合物としては、例えば、イソホロンジイソシアネート、１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート、メチレンビス（４－シクロヘキシルイソシアネート）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等や、それらの二量体、三量体、または、それらとジオール類、トリオール類、ジアミン類、ト

リアミン類との反応物が挙げられる。

また、上記ブロック剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、2-エトキシヘキサノール、2-N, N-ジメチルアミノエタノール、2-エトキシエタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類；フェノール、*o*-ニトロフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-, *m*-または*p*-クレゾール等のフェノール類； ϵ -カプロラクタム等のラクタム類；アセトンオキシム、メチルエチルケトンオキシム、メチルイソブチルケトンオキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシム等のオキシム類；ピラゾール、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチルピラゾール等のピラゾール類；ドデカンチオール、ベンゼンチオール等のチオール類などが挙げられる。

10

上記ブロックイソシアネート含有化合物は、市販品として入手が可能であり、その具体例としては、商品名：B-830、B-815N、B-842N、B-870N、B-874N、B-882N、B-7005、B-7030、B-7075、B-5010（以上、三井化学ポリウレタン（株）製）、商品名：デュラネート（登録商標）17B-60PX、同TPA-B80E、同MF-B60X、同MF-K60X、同E402-B80T（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）、商品名：カレンズMOI-BM（登録商標）（昭和電工（株）製）等が挙げられる。

【0043】

酸無水物としては、例えば、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、オクチル無水コハク酸、ドデセニル無水コハク酸等の分子内に1個の酸無水物基を有する化合物；1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸無水物、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸二無水物、ビスクロ[3.3.0]オクタン-2, 4, 6, 8-テトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロ-3-フラニル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物等の分子内に2個の酸無水物基を有する化合物などが挙げられる。

20

30

【0044】

(メタ)アクリル酸化合物としては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化グリセリントリ(メタ)アクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、エトキシ化ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ポリグリセリンモノエチレンオキシドポリ(メタ)アクリレート、ポリグリセリンポリエチレングリコールポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

40

上記化合物は、市販品として入手が可能であり、その具体例としては、商品名：NKエステルA-200、同A-400、同A-600、同A-1000、同A-DCP、同DCP、同A-DPH、同A-GLY-3E、同A-GLY-9E、同A-GLY-20E、同A-HD-N、同HD-N、同A-TMPT、同A-TMPT-3EO、同A-TMPT-9EO、同TMPT、同ATM-4E、同ATM-35E、同UA-53H、同1G、同2G、同3G、同4G、同9G、同14G、同23G、同ABE-300、同A-BPE-4、同A-BPE-6、同A-BPE-10、同A-BPE-20、同A-BP

50

E-30、同BPE-80N、同BPE-100N、同BPE-200、同BPE-500、同BPE-900、同BPE-1300N、同NPG（以上、新中村化学工業（株）製）、KAYARAD（登録商標）DPEA-12、同PEG400DA、同THE-330、同RP-1040、同DPHA、同NPGDA、同PET30（以上、日本化薬（株）製）、M-210、M-350（以上、東亜合成（株）製）等が挙げられる。

【0045】

これら架橋剤の添加量は、ワニスに含まれる含フッ素重合物の質量に対して、通常0.01～100質量%の範囲から選択されるが、1～20質量%が好ましい。

【0046】

また、上記重合開始剤としては、特に限定されるものではないが、光照射により酸を発生する光酸発生剤、加熱により酸を発生する熱酸発生剤、光照射によりラジカルを発生する光ラジカル発生剤、加熱によりラジカルを発生する熱ラジカル発生剤等が挙げられる。

光・熱酸発生剤の具体例としては、慣用の化合物が挙げられ、好ましくは、例えば、オニウム塩、メタロセン錯体等が挙げられる。

オニウム塩としては、例えば、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、セレニウム塩等が挙げられ、これらの対イオンとしては、 CF_3SO_3^- 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^-$ 、カンファースルホン酸、トシル酸、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等のアニオンが挙げられ、例えば、特開平8-143806号公報、特開平8-283320号公報などに記載のものから適宜選択して使用することができる。

また、光・熱ラジカル発生剤の具体例としては、上記含フッ素重合物を重合する際に用いられるラジカル発生剤と同じものが挙げられる。

【0047】

光酸発生剤のより具体的な例としては、商品名：CI-1370、CI-2064、CI-2397、CI-2624、CI-2639、CI-2734、CI-2758、CI-2823、CI-2855、CI-5102（以上、日本曹達（株）製）、商品名：PHOTOINITIATOR 2074（ローディアジャパン（株）製）、商品名：UVI-6974、UVI-6990（以上、ダウ・ケミカル社製）、商品名：アデカオプトマーSP-150、同SP-152、同SP-170、同SP-172（以上、（株）ADEKA製）、商品名：イルガキュア 250（BASF社製）等が挙げられる。

熱酸発生剤のより具体的な例としては、商品名：サンエイドSI-60L、同SI-80L、同SI-100L、同SI-150L（以上、三新化学工業（株）製）、商品名：アデカオプトンCP-66、同CP-77（以上、（株）ADEKA製）等が挙げられる。

【0048】

これら重合開始剤の添加量は、ワニスに含まれる含フッ素重合物の質量に対して、通常0.01～20質量%の範囲から選択されるが、0.1～10質量%が好ましい。

【0049】

上述したワニスを、基材等に塗布し、その後、必要に応じて加熱することで薄膜を形成することができる。

塗布方法は任意であり、例えば、ロールコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、フローコート法、バーコート法、スプレーコート法、ダイコート法、スピンコート法、ディップコート法、ドクターブレード法等が挙げられ、これらの方法の中から、生産性、膜厚コントロール性、歩留まり等のバランスを考慮して、最適な塗布法を決定することができる。

なお、薄膜の製造方法は、上記塗布法に限定されるものではなく、蒸着法等のその他の方法を用いてもよい。

【0050】

また、上記R⁴に反応性置換基を有する含フッ素重合物からなる薄膜は、当該反応性置換基を架橋反応させることで、溶媒に不溶化させることができる。架橋反応を促進させる方法としては、特に限定されるものではないが、必要に応じて光やエネルギー線の照射、

加熱等の操作を行う方法が挙げられる。

【0051】

さらに、上記R⁴に反応性置換基を有する含フッ素重合体からなる薄膜は、パターン露光して露光部を溶媒に不溶化させた後、溶媒を用いて薄膜の未露光部を除去することによって、微細パターンを形成することもできる。

この場合、パターン露光の方法としては、特に限定されるものではないが、パターンニングマスク、フェードマスクを用いる方法、干渉露光による方法等が挙げられる。これらの方法から、生産性、パターン形状、パターンサイズ等を考慮して、最適なパターン露光の方法を決定することができる。

照射光としては、組成物に含まれている重合開始剤が感度を有するものが用いられる。具体的にはX線、電子線、紫外線、可視光線等が挙げられる。これらの中でも紫外線が好ましい。

10

【0052】

なお、現像方法としては、特に限定されるものではないが、溶媒を用いたスプレー法、パドル法、浸漬法、超音波法等が挙げられる。

現像に用いる溶媒は、露光部の塗膜が不溶または極僅かだけ可溶であり、未露光部の塗膜は可溶性溶媒を使用することが好ましい。現像液の具体例としては、上記ワニスにおいて例示した溶媒と同様の、エステル系溶媒、ケトン系溶媒、プロピレングリコール系溶媒、セロソルブ系溶媒、エーテル系溶媒、アルコール系溶媒、芳香族炭化水素系溶媒、塩素化炭化水素系溶媒等が挙げられる。これらの溶媒は単独で用いても、必要に応じて2種以上の混合溶媒として用いてもよい。

20

【実施例】

【0053】

以下、合成例および実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。なお、実施例にて使用した分析装置および条件は、下記のとおりである。

[1] ¹H NMR

機種：日本電子（株）製 JNM-ECX300

測定溶媒：CDCl₃、CD₃C(=O)CD₃

基準物質：テトラメチルシラン（0 ppm）

30

[2] ¹⁹F NMR

機種：バリアン・テクノロジー・ジャパン・リミテッド製 INOVA-400

測定溶媒：CDCl₃

基準物質：トリフルオロ酢酸（-76.5 ppm）

[3] ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）

機種：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

カラム：SHODEX GPC-8051×2本 + SHODEX GPC KF-G（ガードカラム）

リファレンスカラム：SHODEX GPC KF-800RH×2本

カラム温度：40℃

40

検出器：RI

溶離液：THF

カラム流速：1.0 mL/分

リファレンスカラム流速：0.2 mL/分

[4] 屈折率

機種：ジェー・エー・ウーラム・ジャパン（株）製 高速分光エリプソメトリー M2000-VI

[5] 接触角

機種：AST PRODUCTS社製 VCA Optima

測定溶媒：水、ジヨードメタン

50

測定温度：23℃

〔6〕 光照射

機種：アイグラフィックス（株）製 2kW×1灯用バッチ炉型紫外線硬化装置

ランプ：アイグラフィックス（株）製 水銀ランプ H02-L41 2.0kW

【0054】

また、略記号は以下の意味を表す。

OFCP：オクタフルオロシクロペンテン

BHFC：1-（3-ブテン-1-イルオキシ）-2,3,3,4,4,5,5-ヘptaフルオロシクロペンテン

THF：テトラヒドロフラン

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

GBL：γ-ブチロラクトン

MEK：メチルエチルケトン

【0055】

〔合成例1〕 BHFCの合成

アルゴン雰囲気下、OFCP 13.78g（65.0mmol）に、水酸化カリウム 3.65g（65.0mmol）を加え、0℃に冷却し、3-ブテン-1-オール 4.69g（65.0mmol）を滴下した。20℃に昇温して24時間攪拌した。水 23.4gを加えた後、水層を分離して有機層を得た。得られた有機層を減圧蒸留（83℃、103mmHg）にて精製し、BHFC 8.99g（収率：52%）を得た。得られた目的物の

^1H NMR、 ^{19}F NMRの結果を以下に示す。

^1H NMR（300MHz, CDCl_3 ）：2.54（2H, dt, $J=6.9\text{Hz}$, $J=6.6\text{Hz}$ ）, 4.43（2H, dt, $J=2.8\text{Hz}$, $J=6.6\text{Hz}$ ）, 5.14～5.23（2H, m）ppm.

^{19}F NMR（376MHz, CDCl_3 ）：-163.0～-162.8（1F, m）, -130.6～-130.5（2F, m）, -117.1～-116.9（2F, m）, -115.7～-115.6（2F, m）ppm.

【0056】

〔実施例1〕 BHFCとメタクリル酸メチルとの共重合1

ジムロート冷却管を取り付けたガラス製反応器に、合成例1で得られたBHFC 1.32g（5.0mmol）、メタクリル酸メチル 0.13g（1.3mmol）、およびベンゾイルペルオキシド（アルドリッチ社製、30%含水） 9mg（0.025mmol）を入れ、（1）-78℃冷却下脱気、および（2）室温融解を3回繰り返し、反応器内を窒素で置換した。80℃で24時間重合後、得られたポリマーを少量のTHFに溶かし、メタノール中に滴下して再沈殿させた。これを、デカンテーションの後、含有溶媒を減圧留去し、BHFC／メタクリル酸メチル共重合体1（モル比58：42） 0.42g（得率：29%）を得た。得られた重合体のGPCによる重量平均分子量Mw、 ^1H NMRを以下に示す。

Mw（GPC）：15,000

^1H NMR（300MHz, CDCl_3 ）：0.72～1.26（2.5H, m）, 1.26～2.85（8.1H, m）, 3.13（1H, br）, 3.60（2.2H, br）, 3.71～4.57（2H, m）ppm.

重合体中の各モノマーに由来する成分比は、 ^1H NMRにおけるBHFCに由来する3.71～4.57ppmのピークと、メタクリル酸メチルに由来する3.60ppmのピークの積分比から算出した。

【0057】

〔実施例2〕 BHFCとメタクリル酸メチルとの共重合2

実施例1において、メタクリル酸メチルの使用量を0.34g（3.3mmol）に、ベンゾイルペルオキシドの使用量を14mgにそれぞれ変更した以外は同様の操作を行い、BHFC／メタクリル酸メチル共重合体2（モル比44：56） 0.69g（得率42

10

20

30

40

50

%)を得た。得られた重合物のGPCによる重量平均分子量Mw、¹H NMRを以下に示す。

Mw (GPC) : 28,000

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) : 0.69~1.30 (3.9H, m), 1.30~2.88 (8.8H, m), 3.04 (1.1H, br), 3.60 (3.8H, br), 3.75~4.57 (2H, m) ppm.

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、¹H NMRにおけるBHFCに由来する3.75~4.57 ppmのピークと、メタクリル酸メチルに由来する3.60 ppmのピークの積分比から算出した。

【0058】

[実施例3] BHFC/メタクリル酸メチル共重合物の屈折率および接触角測定

実施例1および実施例2で得られた重合物3質量部を、それぞれ酢酸エチル97質量部に溶解させ、固形分濃度3質量%のワニス調製した。このワニスをガラス基板上にスピコート法(300rpm×5秒間、引き続いて回転数1500rpm×30秒間)によって塗布した。得られた塗膜を、ホットプレート上で60℃にて30分間加熱処理して薄膜中の溶媒を除去し、実施例1および実施例2で得られた重合物の薄膜をそれぞれ得た。得られたそれぞれの薄膜について、屈折率および接触角を測定した。結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

共重合物	組成モル比 BHFC : MMA	屈折率 (@633nm)	接触角 [°]	
			水	ジエトキサン
BHFC/MMA共重合物1	58 : 42	1.41	92.2	65.3
BHFC/MMA共重合物2	44 : 56	1.44	98.2	63.3

MMA : メタクリル酸メチル

【0060】

[実施例4] BHFCとアクリル酸nブチルとの共重合

実施例1において、メタクリル酸メチル0.13gをアクリル酸nブチル0.16g(1.3mmol)に変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/アクリル酸nブチル共重合物(モル比50 : 50)0.31g(得率 : 21%)を得た。得られた重合物のGPCによる重量平均分子量Mw、¹H NMRを以下に示す。

Mw (GPC) : 28,000

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) : 0.92 (3H, br), 1.08~2.84 (13.2H, m), 3.02 (1H, br), 3.61~4.60 (4.8H, m) ppm.

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、¹H NMRにおけるBHFCに由来する3.02 ppmのピークと、アクリル酸nブチルに由来する0.92 ppmのピークの積分比から算出した。

【0061】

[実施例5] BHFCとメタクリル酸イソボロニルとの共重合

実施例1において、メタクリル酸メチル0.13gをメタクリル酸イソボロニル0.28g(1.3mmol)に変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/メタクリル酸イソボロニル共重合物(モル比50 : 50)0.31g(得率 : 36%)を得た。得られた重合物のGPCによる重量平均分子量Mw、¹H NMRを以下に示す。

Mw (GPC) : 29,000

¹H NMR (300MHz, CDCl₃) : 0.59~1.40 (13.7H, m), 1.40~2.87 (11H, m), 3.04 (1H, br), 3.60~5.70 (3H

, m) ppm.

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、¹H NMRにおけるBHFCのみに由来する3.04 ppmのピークと、BHFCとメタクリル酸イソボロニルの両方に由来する3.60~5.70 ppmのピークの積分比から算出した。

【0062】

【実施例6】BHFCとメタクリル酸tert-ブチルとの共重合

実施例1において、メタクリル酸メチル0.13g (1.3mmol)をメタクリル酸tert-ブチル0.18g (1.3mmol)に変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/メタクリル酸tert-ブチル共重合物(モル比48:52)0.26g(得率:17%)を得た。得られた重合物のGPCによる重量平均分子量Mw、¹H NMRを

10

Mw (GPC): 17,000

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 0.78~1.28 (3.5H, m), 1.42 (9.6H, br), 1.50~2.83 (6.3H, m), 3.05 (0.7H, br), 3.58~4.52 (2H, m) ppm.

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、¹H NMRにおけるBHFCに由来する3.58~4.52 ppmのピークと、メタクリル酸tert-ブチルに由来する1.42 ppmのピークの積分比から算出した。

【0063】

【実施例7】BHFC/メタクリル酸tert-ブチル共重合物の加水分解によるカルボン酸含有含フッ素重合物の合成

20

空気下、実施例6で得られた含フッ素重合物0.10gをジクロロメタン1.00gに溶解させた溶液に、トリフルオロ酢酸1.00gとジクロロメタン1.00gとの混合溶液を滴下した。室温にて19時間攪拌後、反応溶液の低沸点化合物を留去した。得られたポリマーを少量のTHFに溶かし、ヘキサン中に滴下して再沈殿させた。これを、デカンテーションの後、含有溶媒を減圧留去し、カルボン酸含有含フッ素重合物0.08g(得率:93%)を得た。得られた重合物の¹H NMRを示す。

¹H NMR (300MHz, CD₃C(=O)CD₃): 0.79~1.51 (2.2H, m), 1.51~3.97 (7.5H, m), 3.15 (0.9H, br), 3.70~4.88 (2H, m) ppm.

30

【0064】

【実施例8】BHFCとメタクリル酸メチルとメタクリル酸tert-ブチルとの共重合

実施例1において、メタクリル酸メチル0.13g (1.3mmol)をメタクリル酸メチル0.10g (1.0mmol)およびメタクリル酸tert-ブチル0.036g (0.25mmol)に変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/メタクリル酸メチル/メタクリル酸tert-ブチル共重合物(モル比56:32:12)0.28g(得率:19%)を得た。得られた重合物のGPCによる重量平均分子量Mw、¹H NMRを以下に示す。

Mw (GPC): 20,000

¹H NMR (300MHz, CDCl₃): 0.70~1.19 (2H, m), 1.40 (1.9H, br), 1.50~2.88 (5.6H, m), 3.02 (0.8H, br), 3.60 (1.7H, br), 3.73~4.60 (2H, m) ppm.

40

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、¹H NMRにおけるBHFCに由来する3.73~4.60 ppmのピークと、メタクリル酸メチルに由来する3.60 ppmのピークと、メタクリル酸tert-ブチルに由来する1.40 ppmのピークの積分比から算出した。

【0065】

【実施例9】BHFC/メタクリル酸メチル/メタクリル酸tert-ブチル共重合物の加水分解によるカルボン酸含有含フッ素重合物の合成

空気下、実施例8で得られた含フッ素重合物0.20gをジクロロメタン2.00gに

50

溶解させた溶液に、トリフルオロ酢酸 1.00 g とジクロロメタン 2.00 g との混合溶液を滴下した。室温にて 19 時間攪拌後、反応溶液の低沸点化合物を留去した。得られたポリマーを少量の THF に溶かし、ヘキサン中に滴下し、再沈殿させた。これを、デカンテーションの後、含有溶媒を減圧留去し、カルボン酸含有含フッ素重合体 0.18 g (得率: 93%) を得た。得られた重合体の ^1H NMR を示す。

^1H NMR (300 MHz, $\text{CD}_3\text{C}(=\text{O})\text{CD}_3$): 0.78~1.50 (2.3 H, m), 1.50~3.00 (8.8 H, m), 3.16 (1 H, br), 3.60 (1.8 H, br), 3.86~4.85 (2 H, m) ppm.

【0066】

[実施例 10] BHFC とメタクリル酸 2-tert-ブトキシエチルとの共重合

10

実施例 1 において、メタクリル酸メチル 0.13 g をメタクリル酸 2-tert-ブトキシエチル 0.70 g (3.8 mmol) に、BHFC の使用量を 3.96 g (15.0 mmol) に、ベンゾイルペルオキシドの使用量を 32 mg にそれぞれ変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/メタクリル酸 2-tert-ブトキシエチル共重合体 (モル比 68:32) 2.08 g (得率: 45%) を得た。得られた重合体の GPC による重量平均分子量 Mw、 ^1H NMR を以下に示す。

Mw (GPC): 34,000

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 0.72~1.30 (5.9 H, m), 1.30~2.83 (5.5 H, m), 3.03 (1 H, br), 3.60 (0.9 H, br), 3.86~4.85 (2.9 H, m) ppm.

20

重合体中の各モノマーに由来する成分比は、 ^1H NMR における BHFC に由来する 3.03 ppm のピークと、メタクリル酸 2-tert-ブトキシエチルに由来する 3.60 ppm のピークの積分比から算出した。

【0067】

[実施例 11] BHFC/メタクリル酸 2-tert-ブトキシエチル共重合体の加水分解による水酸基含有含フッ素重合体の合成

空気下、実施例 10 で得られた含フッ素重合体 1.00 g をジクロロメタン 5.00 g に溶解した溶液に、トリフルオロ酢酸 5.00 g とジクロロメタン 5.00 g との混合溶液を滴下した。室温にて 19 時間攪拌後、反応溶液の低沸点化合物を留去した。得られたポリマーを少量のジクロロメタンに溶かし、ヘキサン中に滴下し、再沈殿させた。これを、デカンテーションの後、含有溶媒を減圧留去し、水酸基含有含フッ素重合体 (モル比 71:29) 0.70 g (得率: 75%) を得た。得られた重合体の ^1H NMR を示す。

30

^1H NMR (300 MHz, $\text{CD}_3\text{C}(=\text{O})\text{CD}_3$): 0.80~1.58 (1.5 H, m), 1.58~2.98 (6.1 H, m), 3.15 (1 H, br), 3.70~4.91 (3.7 H, m) ppm.

重合体中の各モノマーに由来する成分比は、 ^1H NMR における BHFC のみに由来する 3.15 ppm のピークと、BHFC とメタクリル酸 2-tert-ブトキシエチルの両方に由来する 3.70~4.91 ppm のピークの積分比から算出した。

【0068】

[実施例 12] BHFC とメタクリル酸 2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)エチルとの共重合

40

実施例 1 において、メタクリル酸メチル 0.13 g をメタクリル酸 2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)エチル 0.31 g (1.3 mmol) に変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/メタクリル酸 2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)エチル共重合体 (モル比 54:46) 0.34 g (得率: 21%) を得た。得られた重合体の GPC による重量平均分子量 Mw、 ^1H NMR を以下に示す。

Mw (GPC): 35,000

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 0.07 (6 H, br), 0.72~0.97 (10.8 H, m), 0.97~2.76 (9.9 H, m), 3.03 (0.92 H, br), 3.58~4.50 (6.4 H, m) ppm.

50

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、 ^1H NMRにおけるメタクリル酸2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)エチルのみに由来する0.07 ppmのピークと、BHFCとメタクリル酸2-(tert-ブチルジメチルシロキシ)エチルの両方に由来する3.58~4.50 ppmのピークの積分比から算出した。

【0069】

[実施例13] BHFCとメタクリル酸2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチルとの共重合

実施例1において、メタクリル酸メチル0.13 gをメタクリル酸2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル0.86 g (3.8 mmol)に、BHFCの使用量を3.96 g (15.0 mmol)に、ベンゾイルペルオキシドの使用量を26 mgに変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/メタクリル酸2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル共重合物(モル比53:47)2.03 g (得率:42%)を得た。得られた重合物のGPCによる重量平均分子量Mw、 ^1H NMRを以下に示す。

Mw (GPC): 58,000

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 0.75 (2.2 H, m), 1.49 (7.4 H, br), 1.51~2.90 (6.6 H, m), 3.05 (1 H, br), 3.68~4.55 (5.1 H, m) ppm.

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、 ^1H NMRにおけるBHFCに由来する3.05 ppmのピークと、メタクリル酸2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチルに由来する1.49 ppmのピークの積分比から算出した。

【0070】

[実施例14] BHFCと3-エチル-3-メタクリルオキシメチルオキシセタンとの共重合

実施例1において、メタクリル酸メチル0.13 gを3-エチル-3-メタクリルオキシメチルオキシセタン0.90 g (5.0 mmol)に、BHFCの使用量を5.28 g (20.0 mmol)に、ベンゾイルペルオキシドの使用量を35 mgにそれぞれ変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/3-エチル-3-メタクリルオキシメチルオキシセタン共重合物(モル比52:48)1.73 g (得率:28%)を得た。得られた重合物のGPCによる重量平均分子量Mw、 ^1H NMRを以下に示す。

Mw (GPC): 32,000

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): 0.58~1.47 (6 H, m), 1.47~2.85 (7.1 H, m), 2.85~3.25 (1 H, br), 3.63~4.70 (7.6 H, m) ppm.

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、 ^1H NMRにおけるBHFCに由来する2.85~3.25 ppmのピークと、3-エチル-3-メタクリルオキシメチルオキシセタンに由来する0.58~1.47 ppmのピークの積分比から算出した。

【0071】

[実施例15] 屈折率の測定

実施例4, 6, 8, 9, 10, 12および14で得られた重合物を用いて、それぞれ表2に示す濃度、溶媒のワニスを調製した。このワニスをガラス基板上にスピコート法(300 rpm×5秒間、引き続いて1,500 rpm×30秒間)によって塗布した。得られた塗膜を、ホットプレート上で加熱処理して薄膜中の溶媒を除去し、それぞれの重合物の薄膜を得た。

得られた薄膜について、波長633 nmにおける屈折率を測定した。結果を表2に併せて示す。

【0072】

【表 2】

共重合物	ワニス組成		加熱処理条件		屈折率 (@633nm)
	溶媒	濃度	温度	時間	
実施例4	酢酸エチル	3 wt%	80 °C	10 分	1.44
実施例6	酢酸エチル	3 wt%	60 °C	30 分	1.43
実施例8	酢酸エチル	3 wt%	80 °C	10 分	1.43
実施例9	酢酸エチル	5 wt%	60 °C	45 分	1.40
実施例10	PGMEA	5 wt%	80 °C	30 分	1.42
実施例12	酢酸エチル	5 wt%	60 °C	30 分	1.44
実施例14	PGMEA	10 wt%	80 °C	30 分	1.47

【0073】

〔実施例16〕 架橋反応による溶媒不溶性薄膜の作製

実施例14で得られた重合物9質量部を、PGMEA91質量部に溶解させた後、重合物に対して5質量%の光重合開始剤RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074（ローディアジャパン（株）商品名）を加え、ワニスを調製した。このワニスをガラス基板上にドクターブレード法（スペーサー：25 μm）によって塗布した。得られた塗膜を、ホットプレート上で80 °Cにて30分間加熱処理して薄膜中の溶媒を除去し、実施例14で得られた重合物の薄膜を得た。この薄膜に対し、20 mW/cm²で10分間光照射を行い、薄膜中で架橋反応を進行させた。光照射前後の薄膜を、各種有機溶媒に浸漬させ溶媒耐性を評価した（○：不溶、×溶解）。結果を表3に示す。

【0074】

【表 3】

溶媒	PGMEA	GBL	MEK
光照射前	×	×	×
光照射後	○	○	○

【0075】

〔実施例17〕 BHFCとメタクリル酸2-tert-ブトキシエチルとの共重合2

実施例1において、メタクリル酸メチル0.13 gをメタクリル酸2-tert-ブトキシエチル0.31 g（1.7 mmol）に、BHFCの使用量を3.96 g（15.0 mmol）に、ベンゾイルペルオキシドの使用量を27 mgにそれぞれ変更した以外は同様の操作を行い、BHFC/メタクリル酸2-tert-ブトキシエチル共重合物（モル比85：15）1.69 g（得率：40%）を得た。得られた重合物のGPCによる重量平均分子量Mw、¹H NMRを以下に示す。

Mw（GPC）：29,000

¹H NMR（300 MHz, CD₃C(=O)CD₃）：0.81～1.40（2.2 H, m）, 1.40～2.93（4.4 H, m）, 3.19（1 H, br）, 3.59（0.4 H, br）, 3.82～4.80（2.4 H, m） ppm.

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、¹H NMRにおけるBHFCに由来する3.19 ppmのピークと、メタクリル酸2-tert-ブトキシエチルに由来する3.59 ppmのピークの積分比から算出した。

【0076】

〔実施例 18〕BHFC／メタクリル酸 2-tert-ブトキシエチル共重合物の加水分解による水酸基含有含フッ素重合物の合成 2

空気下、実施例 17 で得られた含フッ素重合物 1.24 g をジクロロメタン 12.4 g に溶解した溶液に、トリフルオロ酢酸 1.24 g とジクロロメタン 1.24 g との混合溶液を滴下した。室温にて 24 時間攪拌後、反応溶液の低沸点化合物を留去した。得られたポリマーを少量のジクロロメタンに溶かし、メタノール中に滴下し、再沈殿させた。これを、デカンテーションの後、含有溶媒を減圧留去し、水酸基含有含フッ素重合物（モル比 82：18）1.02 g（得率：82%）を得た。得られた重合物の¹H NMRを示す。

¹H NMR (300 MHz, CD₃C(=O)CD₃): 0.85~1.60 (0.6 H, m), 1.60~3.00 (4.6 H, m), 3.19 (1H, br), 3.73~4.93 (2.9 H, m) ppm.

重合物中の各モノマーに由来する成分比は、¹H NMRにおけるBHFCのみに由来する 3.19 ppm のピークと、BHFCとメタクリル酸 2-tert-ブトキシエチルの両方に由来する 3.73~4.93 ppm のピークの積分比から算出した。

【0077】

〔実施例 19〕架橋反応による溶媒不溶性薄膜の作製 2

実施例 18 で得られた重合物 9 質量部を、酢酸エチル 9 1 質量部に溶解させた後、水酸基と反応し得る置換基および重合性置換基を併せ持つ化合物として重合物に対して 5 質量%のメタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工（株）製、商品名：カレンズ MOI）を加えた。この混合物を室温（およそ 25℃）で 10 分間攪拌し反応させることで、メタクリル基を有する自己重合性含フッ素重合物のワニス（ワニス）を調製した。このワニスをガラス基板上にスピコート法（1500 rpm、30 秒間）によって塗布した。得られた塗膜を、ホットプレート上で 200℃にて 10 分間加熱処理することで架橋反応を進行させ、熱硬化薄膜を得た。熱硬化前後の薄膜を、それぞれアセトンに浸漬させ溶媒耐性を評価した。その結果、熱硬化前の薄膜はアセトンに溶解したのに対し、熱硬化後の薄膜はアセトンに不溶であることが確認された。

10

20

フロントページの続き

(72)発明者 久保田 俊夫

茨城県日立市中成沢町四丁目12番1号 国立大学法人茨城大学 工学部内

(72)発明者 長澤 偉大

千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内

(72)発明者 広岡 明

千葉県船橋市坪井西二丁目10番1号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内

審査官 小森 勇

(56)参考文献 特開2007-314586 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 216/12

C08F 220/10

G03F 7/038